

**Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur  
energetischen Charakterisierung von Zeolithen  
mittels Adsorptionskalorimetrie**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften,  
Abteilung Maschinenbau und Verfahrenstechnik der  
Universität Duisburg-Essen  
zur Erlangung des akademischen Grades  
eines  
Doktors der Ingenieurwissenschaften  
Dr.-Ing.  
genehmigte Dissertation

von  
Volker Mauer  
aus  
Schweinfurt

Gutachter:  
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dieter Bathen  
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Tobias Fieback  
Tag der mündlichen Prüfung: 02.06.2023

## I Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der Universität Duisburg-Essen. Ein besonderer Dank gilt dem Lehrstuhlinhaber Herrn Prof. Dr.-Ing. Dieter Bathen für die Möglichkeit, diese interessante Thematik bearbeiten zu dürfen, für das entgegengebrachte Vertrauen, sowie für die kontinuierliche Unterstützung und Förderung während meiner Zeit am Lehrstuhl.

Den akademischen Oberräten Herrn Dr.-Ing. Christian Bläker, Herrn Dr. rer. nat. Christoph Pasel und Herrn PD Dr.-Ing. Michael Luckas danke ich für die herausragende fachliche Unterstützung. Insbesondere Christian Bläker hat durch die vielen tiefgehenden Diskussionen, Anregungen und Hilfestellungen erheblich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen. Den technischen Angestellten Frau Anja Elsner und Herrn Guido Schraven danke ich für die stetige Hilfe beim Umbau der Versuchsanlage, sowie für die Unterstützung im Labor und bei den Praktika. Bei unserer Sekretärin Frau Iris Di Nisio möchte ich mich für die organisatorische Unterstützung bedanken.

Bei meinen Arbeitskollegen Jonas Moritz Ambrosy, Johanna Muthmann, Sonja Schmittmann, Annika Starke, Jan Hojak, Julian Steinhaus, Mats Roehnert, Laura Gehrke, Nils van Kessel und Sebastian Pfeifer bedanke ich mich für die nette Arbeitsatmosphäre, die regen fachlichen Diskussionen und besonders die Freundschaften, die aus der Promotionszeit entstanden sind. Meinen Abschlussarbeitern und wissenschaftlichen Hilfskräften Felicitas Wagner, Sebastian Pfeifer, Kaan Özer, Jonas Bogatz, Tim Strobl, Christopher Wilk, Laurens Lübbert und Eric Grothe danke ich für die Unterstützung im Labor, sowie für die wertvollen fachlichen Anregungen zu dieser Arbeit.

Den Fachleuten aus der Industrie, insbesondere Herrn Dr. Jens Zimmermann und Frau Dr. Kristin Gleichmann von der Chemiewerk Bad Köstritz GmbH, sowie allen weiteren Projektpartnern danke ich für die Bereitstellung der Materialien, den fachlichen Austausch sowie die Unterstützung in allen Projekten.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich für die großartige Unterstützung in jeglicher Hinsicht sowie das entgegengebrachte Verständnis während meiner gesamten Ausbildungszeit. Ohne Euren bedingungslosen Rückhalt hätte ich diese Aufgabe nicht in dieser Weise bewältigen können.

## II Inhaltsverzeichnis

I	Danksagung .....	II
II	Inhaltsverzeichnis .....	III
III	Abbildungsverzeichnis .....	VI
IV	Tabellenverzeichnis .....	XI
V	Symbolverzeichnis.....	XIII
1	Einleitung und Motivation .....	1
1.1	Aufbau von Zeolithen .....	1
1.2	Zeolithstrukturen und deren Eigenschaften .....	4
1.3	Stand der Forschung.....	14
1.4	Aufgabenstellung .....	18
2	Theoretischer Hintergrund .....	20
2.1	Grundlagen der Adsorption .....	20
2.2	Adsorptionsgleichgewicht.....	21
2.2.1	Isothermenmodelle zur Beschreibung homogener Oberflächen .....	22
2.2.2	Isothermenmodelle zur Beschreibung heterogener Oberflächen .....	23
2.3	Wechselwirkungen bei der Adsorption .....	25
2.3.1	Wechselwirkungsmechanismen .....	26
2.3.2	Wechselwirkungspotentiale .....	28
2.4	Adsorptionswärme .....	30
2.4.1	Beladungs- und Temperaturabhängigkeit der Adsorptionswärme .....	31
2.4.2	Methoden zur Bestimmung der Adsorptionswärme .....	33
3	Modell zur Beschreibung der Adsorptionswärme .....	36
3.1	Physikalisches Modell .....	37
3.2	Anfangs- und Randbedingungen.....	40
3.3	Methodik der Modellierung .....	41
4	Experimentelles und Methoden.....	43
4.1	Modifizierte Zeolithen .....	43
4.1.1	Linde Typ A Zeolithe .....	46

---

4.1.2	Faujasit Typ X Zeolithe.....	50
4.1.3	Charakterisierung der Materialien.....	54
4.2	Stoffeigenschaften der Adsorptive.....	65
4.3	Versuchsanlage .....	69
4.3.1	Volumetrisches Messsystem.....	69
4.3.2	Sensorgaskalorimeter .....	72
4.4	Konditionierungsstudie .....	77
4.5	Versuchsdurchführung .....	81
4.6	Versuchsauswertung.....	87
4.6.1	Ermittlung der Gleichgewichtsbeladung .....	87
4.6.2	Bestimmung der beladungsabhängigen Adsorptionswärme .....	90
4.6.3	Berechnung der Adsorptionsentropie und Freien Adsorptionsenergie .....	92
4.7	Fehlerdiskussion .....	95
4.7.1	Mathematische Berechnung der Unsicherheiten .....	95
4.7.2	Experimentelle Reproduzierbarkeit.....	99
5	Ergebnisse und Diskussion.....	100
5.1	Linde Typ A Zeolithe .....	101
5.1.1	Identifizierung der Bindungsstellen.....	101
5.1.2	Aufklärung der vorliegenden Wechselwirkungen.....	109
5.1.3	Energetische Wertigkeit der Reaktionspartner .....	122
5.1.4	Beurteilung der Kationenarten und Kationenverteilungen.....	129
5.1.5	Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse.....	133
5.2	Faujasit Typ X Zeolithe.....	135
5.2.1	Identifizierung der Bindungsstellen.....	135
5.2.2	Aufklärung der vorliegenden Wechselwirkungen.....	141
5.2.3	Energetische Wertigkeit der Reaktionspartner .....	152
5.2.4	Beurteilung der Kationenarten und Kationenverteilungen .....	154
5.2.5	Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse.....	158
5.3	Mathematische Modellierung der Adsorptionswärme .....	159
6	Zusammenfassung und Ausblick .....	164

6.1	Zusammenfassung der Ergebnisse .....	164
6.2	Kritische Diskussion der Arbeit .....	167
6.3	Ausblick.....	168
VI	Literaturverzeichnis.....	CLXX
VII	Anhang .....	CLXXXV

### III Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Primäre, sekundäre und tertiäre Baueinheiten in Anlehnung an [8].....	2
Abbildung 2: Schematische Darstellung der Oberfläche eines Zeolithen [11] .....	3
Abbildung 3: Struktur eines LTA-Zeolithen (links) und schematische Darstellung der Kationenpositionen (rechts) in Anlehnung an [9,14].....	5
Abbildung 4: Struktur eines FAU-Zeolithen (links) und schematische Darstellung der Kationenpositionen (rechts) in Anlehnung an [9,20,22,25].....	7
Abbildung 5: Begrifflichkeiten der Ad- und Desorption [77] .....	20
Abbildung 6: Darstellungsformen des thermodynamischen Gleichgewichts der Adsorption in Anlehnung an [3].....	22
Abbildung 7: Vergleich der Heterogenitätsparameter der Freundlich-Isotherme (links) und Sips-Isotherme (rechts) .....	25
Abbildung 8: Schematische Darstellung eines s- und p-Orbitals (links) und einer $\sigma$ - und $\pi$ -Bindung (rechts) .....	26
Abbildung 9: Schematische Darstellung von Dispersionswechselwirkungen .....	27
Abbildung 10: Schematische Darstellung von Induktionswechselwirkungen.....	27
Abbildung 11: Schematische Darstellung von Wechselwirkungen zwischen permanenten Multipolen .....	28
Abbildung 12: Schematische Darstellung von Ion-Dipol- (links) und Ion-Quadrupol- Wechselwirkungen (rechts).....	28
Abbildung 13: Idealisierte Verläufe ausgewählter Adsorptionsisothermen (links) und beladungsabhängiger Adsorptionswärmen (rechts) .....	32
Abbildung 14: Schematische Darstellung des Sensorgaskalimeters nach Bläker et al. [118].....	35
Abbildung 15: Prinzip der mathematischen Modellierung .....	36
Abbildung 16: Fermi-Dirac-Verteilung bei unterschiedlichen Temperaturen.....	38
Abbildung 17: Oberfläche des Excel-Solvers.....	42
Abbildung 18: Schematische Darstellung einer Hydrathülle (links) [127] und allgemeine Form von Ionenaustausch-Isothermen (rechts) [18].....	44
Abbildung 19: Ionenaustausch-Isothermen von divalenten Kationen an LTA- Zeolithen in Anlehnung an [18] .....	46
Abbildung 20: Vergleich der Kationenpositionen I und I' in LTA-Zeolithen .....	47
Abbildung 21: Position der $\text{Na}^+$ - und $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen in einem Sechser-Einfachring eines LTA-Zeolithen.....	48
Abbildung 22: Ionenaustausch-Isothermen von divalenten Kationen an FAU Typ- X Zeolithen in Anlehnung an [136] .....	51

Abbildung 23: REM-Bilder des NaA-Zeolithen (links) und des NaX-Zeolithen (rechts) .....	55
Abbildung 24: Porengrößenverteilungen der CaNaA-Zeolithe (links) und CaNaX-Zeolithe (rechts).....	57
Abbildung 25: Adsorptionsisothermen von Wasser an LTA-Zeolithen (oben) und FAU-Zeolithen (unten) .....	61
Abbildung 26: Massenänderungskurven der modifizierten LTA-Zeolithe .....	63
Abbildung 27: Massenänderungskurven der modifizierten FAU-Zeolithe .....	64
Abbildung 28: Molekülstrukturen der verwendeten Kohlenwasserstoffe [158].....	66
Abbildung 29: Mechanischer Aufbau (links) und schematisches Fließbild (rechts) des autosorb iQ3 [165] .....	69
Abbildung 30: Volumetrisches Messprinzip (links) und Dosiermodi (rechts) .....	72
Abbildung 31: Schematisches Sensorgaskalorimeter nach Bläker et al. [118] (links) und Kopplung mit dem autosorb iQ3 (rechts).....	73
Abbildung 32: Temperaturverläufe in der Messzelle des Sensorgaskalorimeters .....	74
Abbildung 33: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmen (rechts) von Methan am Zeolith CaNaX 67,2 in Abhängigkeit der Konditionierungstemperatur.....	79
Abbildung 34: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmen (rechts) von Methan am Zeolith CaNaX 22,5 in Abhängigkeit der Konditionierungstemperatur.....	80
Abbildung 35: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmen (rechts) von Methan am Zeolith CaNaX 67,2 in Abhängigkeit der Aufheizrate und Haltezeit .....	81
Abbildung 36: Konditionierungseinstellungen (links) und Temperaturprofil (rechts) .....	82
Abbildung 37: Messeinstellungen (links) und Dosiervolumina aller Adsorptive (rechts) .....	84
Abbildung 38: Masse einer Einheitszelle in Abhängigkeit des Austauschgrades für LTA-Zeolithe (links) und FAU-Zeolithe (rechts) .....	89
Abbildung 39: Volumetrisches Messsignal (links) und exemplarischer Verlauf einer Adsorptionsisotherme (rechts) .....	89
Abbildung 40: Kalorimetrisches Messsignal (links) und exemplarischer Verlauf einer beladungsabhängigen Adsorptionswärme (rechts) .....	91
Abbildung 41: Exemplarischer Verlauf der Adsorptionswärme (oben, links), Änderung der Entropie in der Adsorbatphase (oben, rechts) und Freien Adsorptionsenergie (unten, links).....	94
Abbildung 42: Statistischer Messfehler in den Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmen (rechts) .....	98

Abbildung 43: Experimentelle Reproduzierbarkeit von Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmen (rechts).....	99
Abbildung 44: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmen (rechts) von Methan an CaNaA-Zeolithen .....	101
Abbildung 45: Differenz-Fourier-Map (links) und Rietveld-Verfeinerungsdiagramm (rechts) des Zeolithen CaNaA 17,6.....	103
Abbildung 46: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmen (rechts) von Methan an MgNaA-Zeolithen .....	106
Abbildung 47: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmen (rechts) von Methan an SrNaA-Zeolithen .....	107
Abbildung 48: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmen (rechts) von Methan an BaNaA-Zeolithen.....	108
Abbildung 49: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmen (rechts) von Ethan an CaNaA-Zeolithen.....	109
Abbildung 50: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmen (rechts) von Ethen an CaNaA-Zeolithen.....	112
Abbildung 51: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmen (rechts) von Ethin an CaNaA-Zeolithen .....	114
Abbildung 52: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmen (rechts) von Ethan (oben), Ethen (Mitte) und Ethin (unten) an MgNaA-Zeolithen .....	117
Abbildung 53: Initiale Adsorptionswärme von Ethan, Ethen und Ethin als Funktion des Austauschgrades für MgNaA- und CaNaA-Zeolithe (links) und SrNaA- und BaNaA-Zeolithe (rechts).....	119
Abbildung 54: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmen (rechts) von Propan an CaNaA- (oben) und MgNaA-Zeolithen (unten).....	120
Abbildung 55: Initiale Adsorptionswärme als Funktion der Anzahl an C-Atomen für ausgewählte CaNaA- und MgNaA-Zeolithe .....	121
Abbildung 56: Potentialkurven der Wechselwirkungen von Methan mit dem Zeolithgerüst (links) und mit Na <sup>+</sup> -Kationen (rechts) .....	123
Abbildung 57: Potentialkurven der Wechselwirkungen von Methan mit Mg <sup>2+</sup> - (oben, links), Ca <sup>2+</sup> - (oben, rechts), Sr <sup>2+</sup> - (unten, links) und Ba <sup>2+</sup> -Kationen (unten, rechts) .....	127
Abbildung 58: Potentialkurven der Wechselwirkungen von Ethan (links) und Ethen (rechts) mit Ca <sup>2+</sup> -Kationen .....	129
Abbildung 59: Maximale Kapazität bei 100 kPa (links) und initiale Adsorptionswärme (rechts) von Ethan an den modifizierten LTA- Zeolithen.....	130

Abbildung 60: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmen (rechts) von Methan an CaNaX-Zeolithen .....	135
Abbildung 61: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmen (rechts) von Methan an MgNaX-Zeolithen .....	137
Abbildung 62: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmen (rechts) von Methan an SrNaX-Zeolithen .....	138
Abbildung 63: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmen (rechts) von Methan an BaNaX-Zeolithen.....	140
Abbildung 64: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmen (rechts) von Ethan an CaNaX-Zeolithen.....	141
Abbildung 65: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmen (rechts) von Ethen an CaNaX-Zeolithen .....	143
Abbildung 66: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmen (rechts) von Ethin an CaNaX-Zeolithen .....	144
Abbildung 67: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmen (rechts) von Ethan (oben), Ethen (Mitte) und Ethin (unten) an MgNaX-Zeolithen .....	146
Abbildung 68: Initiale Adsorptionswärme von Ethan, Ethen und Ethin als Funktion des Austauschgrades für MgNaX- und CaNaX-Zeolithe (links) und SrNaX- und BaNaX-Zeolithe (rechts).....	148
Abbildung 69: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmen (rechts) von Propan an CaNaX- (oben) und MgNaX-Zeolithen (unten).....	149
Abbildung 70: Änderung der Entropie der Adsorbatphase (links) und Gesamtübersicht aller thermodynamischen Kenngrößen (rechts) von Propan am NaX-Zeolithen.....	151
Abbildung 71: Potentialkurven der Wechselwirkungen von Methan mit Na <sup>+</sup> - (oben, links), Ca <sup>2+</sup> - (oben, rechts), Sr <sup>2+</sup> - (unten, links) und Ba <sup>2+</sup> -Kationen (unten, rechts) .....	153
Abbildung 72: Maximale Kapazität bei 100 kPa (links) und initiale Adsorptionswärme (rechts) von Ethan an den modifizierten FAU-Zeolithen.....	155
Abbildung 73: Modellierte Verläufe der beladungsabhängigen Adsorptionswärme von Methan am NaX- und an CaNaX-Zeolithen .....	159
Abbildung 74: Modellierte Verläufe der beladungsabhängigen Adsorptionswärme von Ethan am NaX- und an CaNaX-Zeolithen .....	161
Abbildung 75: Modellierte Verläufe der beladungsabhängigen Adsorptionswärme von Ethen am NaX- und an CaNaX-Zeolithen .....	163
Abbildung 76: Porengrößenverteilungen der MgNaA-Zeolithe (links) und SrNaA-Zeolithe (rechts).....	CLXXXVIII

Abbildung 77: Porengrößenverteilungen der MgNaX- (oben, links), SrNaX- (oben, rechts) und BaNaX-Zeolithe (unten, links) .....	CLXXXIX
Abbildung 78: Adsorptionsisothermen von Kohlenstoffdioxid an LTA-Zeolithen (oben) und FAU-Zeolithen (unten) .....	CXC
Abbildung 79: Thermogravimetrische Analyseeinheit STA 449 F3 Jupiter [184] .....	CXCI
Abbildung 80: Temperaturprofil bei den thermogravimetrischen Analysen.....	CXCII
Abbildung 81: TGA-Messsignal (links) und exemplarischer Verlauf einer Massenänderungskurve (rechts) .....	CXCIII
Abbildung 82: Adsorptionsisothermen (links) und beladungsabhängige Adsorptionswärmen (rechts) in Abhängigkeit der Dosiermenge.....	CXCV
Abbildung 83: Differenz-Fourier-Maps (links) und Rietveld-Verfeinerungsdiagramme (rechts).....	CCIX
Abbildung 84: Differenz-Fourier-Analysen .....	CCIX
Abbildung 85: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmen (rechts) von Ethan (oben), Ethen (Mitte) und Ethin (unten) an SrNaA-Zeolithen.....	CCX
Abbildung 86: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmen (rechts) von Ethan (oben), Ethen (Mitte) und Ethin (unten) an BaNaA-Zeolithen.....	CCXI
Abbildung 87: Potentialkurven der Wechselwirkungen von Ethan (links) und Ethen (rechts) mit dem Zeolithgerüst .....	CCXIII
Abbildung 88: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmen (rechts) von Ethan (oben), Ethen (Mitte) und Ethin (unten) an SrNaX-Zeolithen.....	CCXIV
Abbildung 89: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmen (rechts) von Ethan (oben), Ethen (Mitte) und Ethin (unten) an BaNaX-Zeolithen.....	CCXV
Abbildung 90: Hochdruckisothermen von Methan an CaNaX-Zeolithen.....	CCXVI
Abbildung 91: Initiale Adsorptionswärme als Funktion der Anzahl an C-Atomen für ausgewählte CaNaX- und MgNaX-Zeolithe .....	CCXVII
Abbildung 92: Potentialkurven der Wechselwirkungen von Ethan (links) und Ethen (rechts) mit $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen .....	CCXVIII

## IV Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Kationenverteilung in FAU Typ-X Zeolithen mit Na <sup>+</sup> -Kationen .....	11
Tabelle 2: Berechnungsvorschriften für potentielle Wechselwirkungsenergien [9,92] .....	29
Tabelle 3: Eigenschaften der untersuchten divalenten Kationen.....	45
Tabelle 4: Kationenverteilung in LTA-Zeolithen mit Mg <sup>2+</sup> -Kationen .....	48
Tabelle 5: Kationenverteilung in LTA-Zeolithen mit Ca <sup>2+</sup> -Kationen .....	49
Tabelle 6: Kationenverteilung in LTA-Zeolithen mit Sr <sup>2+</sup> - und Ba <sup>2+</sup> -Kationen.....	50
Tabelle 7: Kationenverteilung in FAU Typ-X Zeolithen mit Mg <sup>2+</sup> -Kationen .....	51
Tabelle 8: Kationenverteilung in FAU Typ-X Zeolithen mit Ca <sup>2+</sup> -Kationen.....	52
Tabelle 9: Kationenverteilung in FAU Typ-X Zeolithen mit Sr <sup>2+</sup> -Kationen.....	53
Tabelle 10: Kationenverteilung in FAU Typ-X Zeolithen mit Ba <sup>2+</sup> -Kationen .....	53
Tabelle 11: Übersicht über die verwendeten Zeolithe .....	56
Tabelle 12: Strukturelle Eigenschaften von CaNaA- und CaNaX-Zeolithen .....	58
Tabelle 13: Mikroporenvolumina der modifizierten LTA- und FAU-Zeolithe .....	59
Tabelle 14: Chemisch-physikalische und strukturelle Eigenschaften der Adsorptive .....	68
Tabelle 15: Maximale Temperaturdifferenzen in der Fluiden Phase, auf der Adsorbensoberfläche und in der Adsorbentenschüttung.....	75
Tabelle 16: Druckkriterien für das Toleranzkriterium 0 [165] .....	84
Tabelle 17: Messunsicherheiten der eingesetzten Apparaturen.....	95
Tabelle 18: Kationenverteilung der Na <sup>+</sup> - und Ca <sup>2+</sup> -Kationen in LTA-Zeolithen bestimmt durch XRPD-Messungen vom Max-Planck-Institut für Kohlenforschung .....	104
Tabelle 19: Energetische Beiträge bei Wechselwirkungen von Methan, Ethan und Ethen mit dem Zeolithgerüst.....	124
Tabelle 20: Energetische Beiträge bei Wechselwirkungen von Methan mit divalenten Kationen in LTA-Zeolithen .....	126
Tabelle 21: Energetische Beiträge bei Wechselwirkungen von Ethan und Ethen mit Ca <sup>2+</sup> -Kationen in LTA-Zeolithen.....	128
Tabelle 22: Abgeschätzte Kationenverteilung von Mg <sup>2+</sup> -Kationen in LTA-Zeolithen.....	132
Tabelle 23: Abgeschätzte Kationenverteilung von Sr <sup>2+</sup> -Kationen in LTA-Zeolithen .....	133
Tabelle 24: Energetische Beiträge bei Wechselwirkungen von Methan mit divalenten Kationen in FAU-Zeolithen .....	153
Tabelle 25: Abgeschätzte Kationenverteilung von Ca <sup>2+</sup> -Kationen in FAU-Zeolithen.....	156
Tabelle 26: Abgeschätzte Kationenverteilung von Ba <sup>2+</sup> -Kationen in FAU-Zeolithen.....	157
Tabelle 27: Fittingparameter zur Modellierung der Adsorptionswärme von Methan .....	160
Tabelle 28: Fittingparameter zur Modellierung der Adsorptionswärme von Ethan.....	162
Tabelle 29: Fittingparameter zur Modellierung der Adsorptionswärme von Ethen.....	163

Tabelle 30: LTA-Zeolithe mit Magnesiumkationen .....	CLXXXV
Tabelle 31: LTA-Zeolithe mit Calciumkationen .....	CLXXXV
Tabelle 32: LTA-Zeolithe mit Strontiumkationen* .....	CLXXXV
Tabelle 33: LTA-Zeolithe mit Bariumkationen .....	CLXXXVI
Tabelle 34: FAU Typ-X Zeolithe mit Magnesiumkationen .....	CLXXXVI
Tabelle 35: FAU Typ-X Zeolithe mit Calciumkationen .....	CLXXXVI
Tabelle 36: FAU Typ-X Zeolithe mit Strontiumkationen* .....	CLXXXVII
Tabelle 37: FAU Typ-X Zeolithe mit Bariumkationen* .....	CLXXXVII
Tabelle 38: Strukturelle Eigenschaften von MgNaA- und SrNaA-Zeolithen .....	CLXXXVIII
Tabelle 39: Strukturelle Eigenschaften von MgNaX-, SrNaX- und BaNaX-Zeolithen .....	CLXXXIX
Tabelle 40: Mögliche Fremdgasanteile in den eingesetzten Adsorptiven .....	CXCIV
Tabelle 41: Isothermenparameter der Adsorption von Methan an modifizierten LTA-Zeolithen .....	CXCVIII
Tabelle 42: Isothermenparameter der Adsorption von Ethan an modifizierten LTA-Zeolithen .....	CXCIX
Tabelle 43: Isothermenparameter der Adsorption von Ethen an modifizierten LTA-Zeolithen .....	CC
Tabelle 44: Isothermenparameter der Adsorption von Ethin an modifizierten LTA-Zeolithen .....	CCI
Tabelle 45: Isothermenparameter der Adsorption von Propan an modifizierten LTA-Zeolithen .....	CCII
Tabelle 46: Isothermenparameter der Adsorption von Methan an modifizierten FAU Typ-X Zeolithen .....	CCIII
Tabelle 47: Isothermenparameter der Adsorption von Ethan an modifizierten FAU Typ-X Zeolithen .....	CCIV
Tabelle 48: Isothermenparameter der Adsorption von Ethen an modifizierten FAU Typ-X Zeolithen .....	CCV
Tabelle 49: Isothermenparameter der Adsorption von Ethin an modifizierten FAU Typ-X Zeolithen .....	CCVI
Tabelle 50: Isothermenparameter der Adsorption von Propan an modifizierten FAU Typ-X Zeolithen .....	CCVII
Tabelle 51: Stoffeigenschaften der Kationen .....	CCXII
Tabelle 52: Stoffeigenschaften der Gerüstatome und Adsorptive .....	CCXII
Tabelle 53: Energetische Beiträge bei Wechselwirkungen von Ethan und Ethen mit Ca <sup>2+</sup> -Kationen in FAU-Zeolithen .....	CCXVIII

# V Symbolverzeichnis

## Lateinische Buchstaben

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
$A$	$\text{kJ}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-1}$	Konstante der Dispersionswechselwirkungen
$A_{Ads}(n)$	$\text{Pa}\cdot\text{s}$	Fläche unterhalb der Druckdifferenzkurve in Abhängigkeit der dosierten Stoffmenge n
$A_{BET}$	$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	Innere Oberfläche
$A_i$	$\text{u}\cdot\text{MK}^{-1}$	Atomare Masse des Atoms i
$b_L(T)$	$\text{Pa}^{-1}$	Affinitätsparameter der Langmuir-Isotherme
$b_S(T)$	$\text{Pa}^{-1}$	Affinitätsparameter der Sips-Isotherme
$B$	$\text{kJ}\cdot\text{m}^{12}\cdot\text{mol}^{-1}$	Konstante der Repulsionswechselwirkungen
$B'$	Pa	Zweite Virialkoeffizient
$c$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	Lichtgeschwindigkeit ( $299\ 792\ 458\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )
$d_{eff,i}$	nm	Fensterdurchmesser
$d_{Min1}$	$10^{-10}\ \text{m}$	1. kritische Moleküldimension
$d_{Min2}$	$10^{-10}\ \text{m}$	2. kritische Moleküldimension
$E$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Energie eines Systems
$EZ$	-	Einheitszelle
$f$	-	Wahrscheinlichkeit
$f^\alpha(T, n)$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Freie Energie der Adsorbatphase
$f^{g,R}(T)$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Freie Energie im Referenzzustand der Gasphase
$F$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Freie Energie
$h^{g,R}(T)$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Enthalpie im Referenzzustand der Gasphase
$H$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Enthalpie
$j$	-	Vorfaktor
$k_B$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	Boltzmann-Konstante ( $1,380\cdot 10^{-23}\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ )
$k_F(T)$	$\text{mol}\cdot(\text{kg}\cdot\text{Pa})^{-1}$	Freundlich-Koeffizient
$k_H(T)$	$\text{mol}\cdot(\text{kg}\cdot\text{Pa})^{-1}$	Henry-Koeffizient
$K_f$	$\text{J}\cdot(\text{kPa}\cdot\text{s})^{-1}$	Kalibrierfaktor
$l_{C-C}$	$10^{-10}\ \text{m}$	C-C Bindungslänge
$l_{C-H}$	$10^{-10}\ \text{m}$	C-H Bindungslänge
$m$	$\text{g}\cdot\text{u}^{-1}$	Atomare Masseneinheit ( $1,661\cdot 10^{-24}\ \text{g}\cdot\text{u}^{-1}$ )
$m_{el}$	kg	Masse eines Elektrons ( $9,109\cdot 10^{-31}\ \text{kg}$ )
$m_{Ads}$	g	Masse des Adsorbens
$m_{EZ}$	$\text{g}\cdot\text{EZ}^{-1}$	Masse einer Einheitszelle

$M$	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Molare Masse
$M_{x/n}^{n+}$	-	Kationentyp M der Valenz n und der Anzahl x/n im Zeolithen
$n_D$	mol	Dosierte Stoffmenge
$n_F(T)$	-	Heterogenitätsparameter der Freundlich-Isotherme
$n_{Gl}(k)$	mol	Adsorbierte Stoffmenge im k-ten Gleichgewichtsschritt
$n_S(T)$	-	Heterogenitätsparameter der Sips-Isotherme
$N_A$	$\text{mol}^{-1}$	Avogadro-Konstante ( $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )
$N_{EZ,i}$	-	Anzahl aller atomaren Bestandteile der Spezies i
$N_k$	$\text{MK}\cdot\text{EZ}^{-1}$	Anzahl adsorbiert Moleküle
$N_{o,p}$	$\text{MK}\cdot\text{EZ}^{-1}$	Anzahl adsorbiert Moleküle o an einer Position p
$p_0$	Pa	Sättigungsdampfdruck
$p_{A,GL}$	Pa	Partialdruck des Adsorptivs in der fluiden Phase
$p_D$	Pa	Dosierdruck
$p_{He}$	Pa	Druck von Helium
$p^R$	Pa	Referenzdruck
$p^*$	Pa	Bezugsdruck der Entropie aus Literaturdaten
$pK_S$	-	Säurestärke
$q$	C	Ladung
$r$	nm	Wechselwirkungsabstand
$r_0$	nm	Gleichgewichtsabstand / van-der-Waals-Radius
$r_K$	nm	Ionenradius
$r_{total}$	nm	Wechselwirkungsabstand in der Potentialmulde
$R$	$\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$	Universelle Gaskonstante ( $8,314 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ )
$R^2$	-	Bestimmtheitsmaß
$s^{g,R}(T)$	$\text{kJ}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol}^{-1})$	Entropie im Referenzzustand der Gasphase
$s^{g,*}(T^*, p^*)$		Entropie im Referenzzustand aus Literaturdaten
$S$	$\text{kJ}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol}^{-1})$	Entropie
$S_{M^{n+}}$	-	Molenbruch eines Kations in der Waschlösung
$T$	°C	Messtemperatur
$T_{0,1\ Torr}$	°C	Temperatur des 0,1 Torr Drucksensors
$T_{Krit}$	°C	Kritische Temperatur
$T_U$	°C	Umgebungstemperatur
$U$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Innere Energie
$V$	$\text{m}^3$	Volumen
$V_{0,1\ Torr}$	$\text{cm}^3$	Volumen des 0,1 Torr Drucksensors

$V_{Cold}$	cm <sup>3</sup>	Cold Zone Volume
$V_{Cold}^*$	cm <sup>3</sup>	Unkorrigiertes Cold Zone Volume
$V_D$	cm <sup>3</sup>	werkseitig kalibriertes Volumen der Dosierstrecke
$V_D^*$	cm <sup>3</sup>	Volumen der Dosierstrecke
$V_m$	cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>	Molares Volumen (22,414 cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> )
$V_{Mikro}$	cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>	Mikroporenvolumen
$V_{Pore}$	cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>	Porenvolumen
$V_{SGK}$	cm <sup>3</sup>	Reale Totvolumen des Sensorgaskalorimeters
$V_{SGK}^*$	cm <sup>3</sup>	Ideale Totvolumen des Sensorgaskalorimeters
$V_{Warm}$	cm <sup>3</sup>	Warm Zone Volume
$w_K$	-	Massenteil eines Kations
$X_{Gl}$	mol·kg <sup>-1</sup> MK·EZ <sup>-1</sup>	Beladung des Adsorbens im Gleichgewicht
$X_{mon}(T)$	mol·kg <sup>-1</sup>	Monoschichtbeladung
$Z_{M^{n+}}$	-	Molenbruch eines Kations im Material

### Griechische Buchstaben

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
$\alpha'$	10 <sup>-30</sup> m <sup>3</sup>	Polarisierbarkeitsvolumen
$\Delta f_{Ads}(T, n^\alpha)$	kJ·mol <sup>-1</sup>	Freie Adsorptionsenergie im jeweiligen Adsorptionsschritt
$\Delta g$	kJ·mol <sup>-1</sup>	Freie Enthalpie
$\Delta h^\alpha(T, n)$	kJ·mol <sup>-1</sup>	Änderung der Enthalpie der Adsorbatphase
$\Delta h_{Ads}$	kJ·mol <sup>-1</sup>	Adsorptionsenthalpie
$\Delta h_H$	kJ·mol <sup>-1</sup>	Hydrationsenthalpie
$\Delta h_V$	kJ·mol <sup>-1</sup>	Verdampfungsenthalpie
$\Delta n_D(k)$	mol	Stoffmengenänderung in der Dosierstrecke im k-ten Gleichgewichtsschritt
$\Delta n_{Gl}(k)$	mol	Stoffmengenänderung, die im k-ten Gleichgewichtsschritt adsorbiert wird
$\Delta n_{SGK}(k)$	mol	Stoffmengenänderung im Sensorgaskalorimeter im k-ten Gleichgewichtsschritt
$\Delta p_0(n)$	Pa	Ausgangswert der Druckdifferenz zwischen den Sensorgasvolumina in Abhängigkeit der dosierten Stoffmenge n
$\Delta p_i(n)$	Pa	Druckdifferenz zwischen den Sensorgasvolumina in Abhängigkeit der dosierten Stoffmenge n

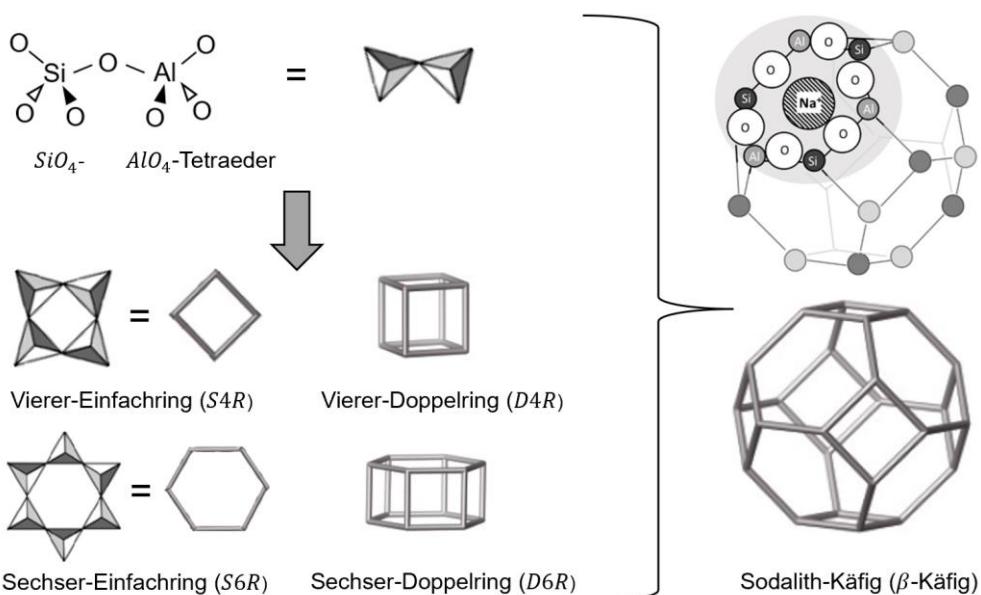
$\Delta q_{Ads}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Adsorptionswärme
$\Delta q_{o,p}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Maximal möglicher Beitrag eines Moleküls o an einer Kationenposition p
$\Delta s^\alpha(T, n)$	$\text{kJ}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol}^{-1})$	Änderung der Entropie der Adsorbatphase
$\Delta s_{Ads}(T, n^\alpha)$	$\text{kJ}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol}^{-1})$	Adsorptionsentropie
$\Delta t$	s	Zeitintervall
$\Delta T$	$^{\circ}\text{C}$	Temperaturdifferenz
$\Delta u_i$	-	Messunsicherheit der Größe i
$\Delta X_{Gl}(k)$	$\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	Beladungsänderung im k-ten Gleichgewichtsschritt
$\Delta z$	-	Statistischer Fehler der Größe z
$\Delta \Delta p_{A,Gl}(k)$	Pa	Statistischer Fehler des Drucks
$\Delta \Delta q_{Ads}(k, n)$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Statistischer Fehler der Adsorptionswärme
$\Delta \Delta X_{Gl}(k)$	$\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	Statistischer Fehler der Beladung
$\epsilon_0$	$\text{C}\cdot(\text{V}\cdot\text{m})^{-1}$	Elektrische Feldkonstante ( $8,854\cdot10^{-12} \text{ C}\cdot(\text{V}\cdot\text{m})^{-1}$ )
$\zeta$	-	Austauschgrad
$\theta$	-	Bedeckungsgrad
$\theta_{xx}$	$10^{-30} \text{ Cm}^2$	Quadrupolmoment in xx-Richtung
$\vartheta_{Si/Al}$	-	Si/Al-Verhältnis
$\mu_i$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Chemische Potential
$\mu^\alpha(T, n)$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Chemische Potential der Adsorbatphase
$\mu^g(T)$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Chemische Potential der Gasphase
$\mu^{g,R}(T)$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Chemische Potential im Referenzzustand der Gasphase
$\mu^*$	$10^{-30} \text{ Cm}$	Dipolmoment
$\rho^*$	$\text{C}\cdot\text{mm}^{-3}$	Ladungsdichte
$\phi_{adsorpt-adsorbens}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Potential der Adsorpt-Adsorbens Wechselwirkungen
$\phi_{adsorpt-adsorpt}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Potential der Adsorpt-Adsorpt Wechselwirkungen
$\phi_{Dis}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Potential der Dispersionswechselwirkungen
$\phi_{El\theta_{xx}}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Potential der Ion-Quadrupol Wechselwirkungen
$\phi_{El\mu^*}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Potential der Ion-Dipol Wechselwirkungen
$\phi_{Ind}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Potential der Induktionswechselwirkungen
$\phi_{lat}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Potential der lateralen Wechselwirkungen
$\phi_{Rep}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Potential der Repulsionswechselwirkungen
$\phi_{total}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Gesamtes Wechselwirkungspotential
$\chi$	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	Magnetische Suszeptibilität
$\omega$	$^{\circ}$	C-C-H Bindungswinkel

# 1 Einleitung und Motivation

Die Adsorption ist ein thermisches Trennverfahren und wird sowohl in der Gas- als auch in der Flüssigphase zur Aufreinigung und Trennung von Stoffströmen verwendet. Typische Anwendungsfelder sind die Abgasreinigung, die Gastrocknung oder die Lösemittelrückgewinnung aus Ablüften [1,2]. Die Adsorption basiert dabei auf der selektiven Anlagerung von Atomen und Molekülen an einem porösen Festkörper, welcher entweder natürlich oder synthetisch hergestellt wird und sich durch ein ausgeprägtes Poresystem mit einer großen inneren Oberfläche auszeichnet. Eine Klassifizierung der Feststoffe kann hinsichtlich der elementaren Bestandteile in kohlenstoffhaltige (z. B. Aktivkohle, Aktivkoks), oxidische (z. B. Zeolithe, Silicagel) und polymere (z. B. Polystyrole, Polyacrylester) Materialien erfolgen [3,4]. Je nach Herkunft und Verarbeitungsverfahren besitzen die Festkörper unterschiedliche Eigenschaften, weshalb die Wahl des richtigen Materials entscheidend für den Adsorptionsprozess ist. Aktivkohlen sind im Allgemeinen sehr heterogene Materialien mit multimodalen Porengrößenverteilungen, unterschiedlichen Anteilen an Heteroatomen, verschiedenartigen strukturellen Oberflächengruppen und einer starken Abhängigkeit vom kohlenstoffhaltigen Rohmaterial. Im Gegensatz dazu zeichnen sich synthetisch hergestellte Zeolithe als regelmäßig geordnete Festkörper mit einer hohen Kristallinität aus. Zeolithe verfügen daher über definierte strukturelle, chemische und energetische Eigenschaften und eignen sich deshalb besonders, um die Auswirkungen einer systematischen Veränderung der Materialien auf Adsorptionsprozesse zu untersuchen und dabei insbesondere die auftretenden Wechselwirkungen und Adsorptionsmechanismen aufzuklären. Diese Materialien stehen daher im Fokus der folgenden Arbeit, wobei deren Aufbau im Folgenden beschrieben wird.

## 1.1 Aufbau von Zeolithen

Zeolithe sind kristalline Alumosilikate, deren primäre Baueinheiten  $SiO_4$ - und  $AlO_4$ -Tetraeder darstellen. Die Silicium- ( $Si$ ) und Aluminiumatome ( $Al$ ) der  $SiO_4$ - und  $AlO_4$ -Tetraeder werden auch als  $T$ -Atome bezeichnet. Durch Verknüpfung der  $SiO_4$ - und  $AlO_4$ -Tetraeder über gemeinsame Sauerstoffatome ( $O$ ) entstehen sekundäre Baueinheiten (*englisch: SBUs – secondary building units*). Nach der Löwensteinregel sind dabei nur  $Si-O-Si$  und  $Si-O-Al$  Verbindungen möglich [5]. Typische sekundäre Baueinheiten bilden der Vierer- ( $S4R$ ) und Sechser-Einfachring ( $S6R$ ) sowie der Vierer- ( $D4R$ ) und Sechser-Doppelring ( $D6R$ ), wobei die  $T$ -Atome die Eckpunkte und die gemeinsamen Sauerstoffatome die Kantenlinien darstellen (siehe Abbildung 1 (links)). Aus den sekundären Baueinheiten lassen sich verschiedene Polyeder oder Käfige zusammensetzen, welche die tertiären Baueinheiten der Zeolithe bilden [6,7]. Von besonderer Bedeutung ist der in Abbildung 1 (rechts) dargestellte Sodalith-Käfig ( $\beta$ -Käfig).



**Abbildung 1: Primäre, sekundäre und tertiäre Baueinheiten in Anlehnung an [8]**

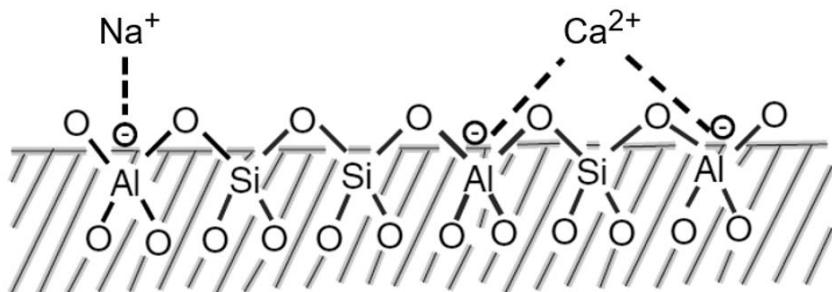
Der Sodalith-Käfig setzt sich aus Vierer- und Sechser-Einfachringen zusammen und besitzt eine Öffnung des Sechser-Einfachrings von 2,8 Å und einen Hohlraumdurchmesser von 6,6 Å [9]. Dadurch können nur kleine Moleküle wie Wasser ( $H_2O$ ) mit einem Durchmesser von 2,7 Å in den Sodalith-Käfig diffundieren [8]. Durch periodisches Verknüpfen von sekundären und tertiären Baueinheiten bildet sich ein dreidimensionales Netzwerk aus, welches die Gerüststruktur der Zeolithe darstellt. Die Gerüststruktur kann bspw. die Form von kontinuierlichen Tunnelsystemen mit konstantem zylindrischem Porenquerschnitt oder käfigförmigen Hohlräumen, welche über Fenster (Porenöffnungen) mit definiertem Fensterdurchmesser miteinander verbunden sind, annehmen. Der durch die definierten Fensterdurchmesser hervorgerufene sterische Effekt (Molekularsiebeffekt), ermöglicht die Trennung von Molekülen unterschiedlichen Durchmessers. Dabei kann nur das Molekül, welches einen kleineren kritischen Durchmesser als die Porenöffnung des Zeolithen vorweist, die Fenster passieren. In Abhängigkeit des Durchmessers der Porenöffnung können Zeolithe in drei Größenklassen unterteilt werden:

- Engporige Zeolithe mit 8 T-Atomen und einem Fensterdurchmesser von 0,3 – 0,5 nm.
- Mittelporige Zeolithe mit 10 T-Atomen und einem Fensterdurchmesser von 0,5 – 0,6 nm.
- Weitporige Zeolithe mit 12 T-Atomen und einem Fensterdurchmesser von 0,7 – 0,75 nm.

Der geordnete, kristalline Aufbau der regelmäßigen Käfigsysteme führt zu einer definierten Porengrößenverteilung mit hauptsächlich Mikroporen im Bereich zwischen 0,3 – 1 nm und einer inneren Oberfläche zwischen 500 – 800  $m^2 \cdot g^{-1}$  [9].

Chemisch betrachtet sind die Sauerstoffatome im tetraedrischen Gerüst zur Innenseite des Hohlraumkäfigs gerichtet, während die Silicium- und Aluminiumatome in Richtung der Mitte

der sekundären Baueinheiten orientiert sind. Infolgedessen schirmen die Sauerstoffatome die  $T$ -Atome ab und dominieren die Oberfläche der Zeolithkäfige (siehe Abbildung 2) [9]. Da die  $SiO_4^-$  und  $AlO_4^-$ -Tetraeder zudem über jeweils vier Sauerstoffatome mit benachbarten Tetraedern verbunden sind, ergeben sich chemisch betrachtet  $SiO_2^-$ - und  $AlO_2^-$ -Einheiten im Zeolithgerüst. Die  $SiO_2^-$ -Einheit ist elektrisch neutral, wohingegen die  $AlO_2^-$ -Einheit infolge der Elektronenkonfiguration eine einfache negative Ladung in das Zeolithgerüst einbringt. Die negativen Ladungen im Zeolithen sind an den Sauerstoffatomen delokalisiert, die in der Folge eine negative Partialladung tragen. Um die elektrische Neutralität der Zeolithe zu gewährleisten, sind positiv geladene Kationen notwendig. In Abhängigkeit der Art und Anzahl der Kationen ordnen sich diese auf definierten Positionen so in der Umgebung der negativen Ladungen an, dass die Gibbs-Energie des Zeolithen minimiert wird. Kurze Abstände zwischen dem Kation und den Sauerstoffatomen führen zu einer starken Reduzierung der Gibbs-Energie. Folglich werden die Positionen mit dem kürzesten Abstand bevorzugt von den Kationen besetzt. Die Kationenpositionen sind dabei als Aufenthaltswahrscheinlichkeiten und nicht als starre Orientierung zu verstehen [10]. Zwischen den Kationen herrschen aufgrund ihrer gleichartigen Ladung abstoßende elektrostatische Kräfte.



**Abbildung 2: Schematische Darstellung der Oberfläche eines Zeolithen [11]**

Die chemische Zusammensetzung von Zeolithen lässt sich mit Hilfe der kleinsten sich wiederholenden Struktureinheit, der Einheitszelle (*englisch: unit cell*), exakt beschreiben. Für eine Einheitszelle von Zeolithen wird die in Gleichung (1-1) dargestellte, allgemeine Summenformel angegeben.

$$M_{x/n}^{n+} [(AlO_2)_x^- (SiO_2)_y] \cdot z H_2O \quad (1-1)$$

$M$  bezeichnet die Art und  $n$  die Valenz der eingebrachten Kationen. Der Parameter  $z$  gibt die Menge des in der Gerüststruktur vorhandenen Kristallwassers an. Über  $x$  und  $y$  wird die Anzahl an Aluminium- bzw. Siliciumatomen beschrieben. Zudem wird das Molverhältnis der beiden Oxide als Modul und das Stoffmengenverhältnis von Silicium- zu Aluminiumatomen als  $Si/Al$ -Verhältnis  $\vartheta_{Si/Al}$  definiert (siehe Gleichung (1-2)).

$$\text{Modul} = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad \text{Si/Al - Verhältnis } \vartheta_{\text{Si}/\text{Al}} = \frac{n_{\text{Si}}}{n_{\text{Al}}} \quad (1-2)$$

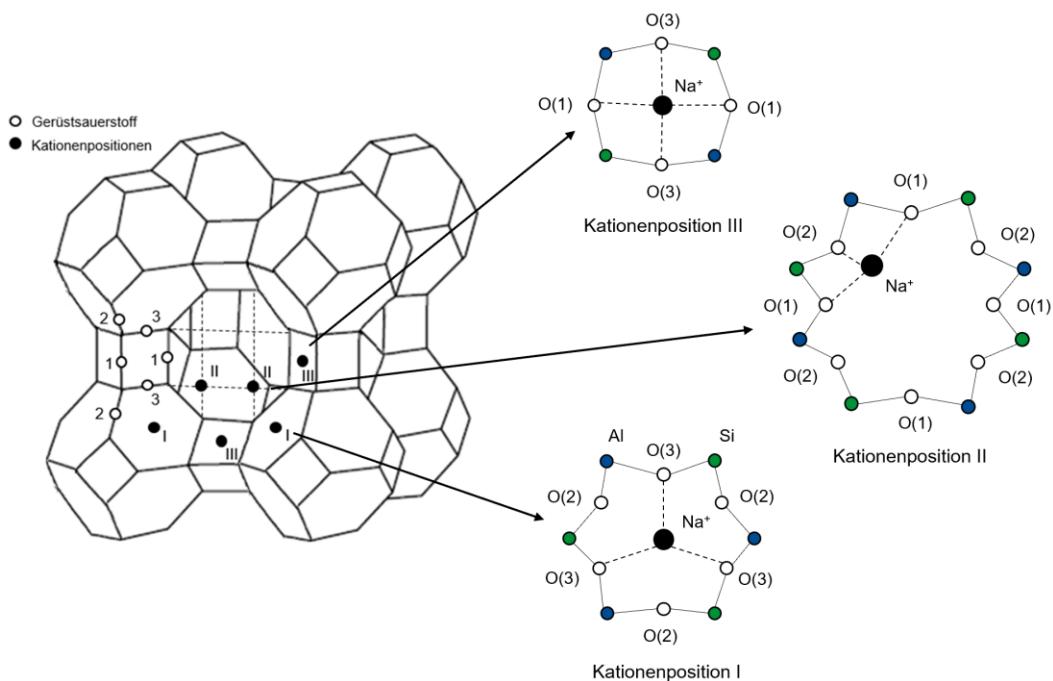
Aufgrund der Zweiwertigkeit des Aluminiumoxides entspricht das Modul dem zweifachen des Si/Al-Verhältnisses. Das Si/Al-Verhältnis kann aufgrund der Löwensteinregel minimal den Wert 1 ( $\vartheta_{\text{Si}/\text{Al}} = 1$ ) und maximal den Wert unendlich ( $\vartheta_{\text{Si}/\text{Al}} = \infty$ ) annehmen. Durch Variation des Si/Al-Verhältnisses wird u. a. die Anzahl an Kationen und somit die Polarität des Zeolithen verändert. Mit steigendem Si/Al-Verhältnis nimmt die Polarität des Zeolithen ab [9].

## 1.2 Zeolithstrukturen und deren Eigenschaften

Im Fokus der vorliegenden Arbeit stehen Linde Typ A und Faujasit Zeolithe. Die wichtigsten Eigenschaften der beiden Zeolithstrukturen werden im Folgenden beschrieben, wobei zunächst auf die Natrium-Form eingegangen wird.

### Linde Typ A Zeolith

Die Struktur eines Linde Typ A (LTA) Zeolithen besteht aus acht sich wiederholenden Sodalith-Käfigen, welche über zwölf Vierer-Doppelringe miteinander verknüpft werden (siehe Abbildung 3). Die acht Sodalith-Käfige schließen einen großen Hohlraum ein, welcher als  $\alpha$ -Käfig bezeichnet wird. Folglich entsteht eine käfigförmige Zeolithstruktur mit einem kreuzenden Kanalsystem, wobei die  $\alpha$ -Käfige über Achter-Einfachring (S8R) Fenster verbunden sind. Der Achter-Einfachring besitzt in der 4A-Konfiguration (LTA-Zeolith mit ausschließlich Natriumkationen ( $\text{Na}^+$ -Kationen)) einen effektiven Durchmesser von 4,0 – 4,4 Å und der  $\alpha$ -Käfig einen freien Durchmesser von 11,4 Å [6,8,9]. Zur Beschreibung der Symmetrie der LTA-Kristallstruktur können die Raumgruppen  $\text{Fm}\bar{3}\text{c}$  und  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  verwendet werden. Während bei der Raumgruppe  $\text{Fm}\bar{3}\text{c}$  die unterschiedliche Anordnung der Silicium- und Aluminiumatome im Zeolithgerüst berücksichtigt wird, werden bei der Raumgruppe  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  die unterschiedlichen Positionen nicht berücksichtigt und jedes Atom der Gerüststruktur zu 50 % als Silicium- und zu 50 % als Aluminiumatom angesehen [7,12]. Die LTA-Kristallstruktur kann unter Anwendung der Raumgruppe  $\text{Fm}\bar{3}\text{c}$  genauer beschrieben werden, allerdings stehen bei der Beschreibung durch die Raumgruppe  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  weniger Freiheitsgrade zur Verfügung [13].



**Abbildung 3: Struktur eines LTA-Zeolithen (links) und schematische Darstellung der Kationenpositionen (rechts) in Anlehnung an [9,14]**

Die zum Ausgleich der negativen Ladung notwendigen Kationen ordnen sich in einem LTA-Zeolithen auf drei verschiedene Kationenpositionen mit unterschiedlichen Abständen der Kationen zu den benachbarten Sauerstoffatomen an.

- Kationenposition I (Wyckoff Pos.  $8g: x; x; x$ ) befindet sich im  $\alpha$ -Käfig an der Oberfläche der Sechser-Einfachringe und besitzt den geringsten Abstand zu den Gerüstsauerstoffatomen ( $\text{Na}_1\text{-O}3 = 2,391 \text{ \AA}$ ).<sup>1</sup> In einer Einheitszelle sind acht Plätze von Position I verfügbar.
- Kationenposition II (Wyckoff Pos.  $12i: 0; y; y$ ) befindet sich im Achter-Einfachring des Fensters zum  $\alpha$ -Käfig. Kationen auf dieser Position beeinflussen die Größe des Achter-Einfachtrings und können infolgedessen die Diffusion von Molekülen in den  $\alpha$ -Käfig einschränken. Von der Kationenposition II sind pro Einheitszelle zwölf Plätze verfügbar. Der Abstand der Kationenposition II zu den Sauerstoffatomen des Gerüsts ist im Vergleich zu Position I größer ( $\text{Na}_2\text{-O}2 = 2,501 \text{ \AA}$ ).<sup>2</sup>
- Kationenposition III (Wyckoff Pos.  $12j: x; x; 0,5$ ) befindet sich im  $\alpha$ -Käfig an der Oberfläche der Vierer-Einfachringe. Der Abstand der Kationenposition III zu den benachbarten Sauerstoffatomen ist im Vergleich zu den Positionen I und II am größten ( $\text{Na}_3\text{-O}3 = 2,602 \text{ \AA}$ ).<sup>3</sup> In einer Einheitszelle sind zwölf Plätze dieser Position verfügbar [6,8,9].

<sup>1,2,3</sup> Eigene Untersuchungen. Es wird der kürzeste Abstand zwischen dem  $\text{Na}^+$ -Kation und dem Zeolithgerüst angegeben.

Alle Kationen sind im  $\alpha$ -Käfig lokalisiert und somit für Adsorptivmoleküle frei zugänglich.

Eine Einheitszelle eines LTA-Zeolithen setzt sich aus 24 Tetraedern zusammen und enthält aufgrund des standardmäßigen Si/Al-Verhältnisses von eins zwölf  $SiO_4^-$  und zwölf  $AlO_4^-$  Tetraeder. In der vollständig hydratisierten Form sind zudem 27 Wassermoleküle in einer Einheitszelle enthalten. Die 27 Wassermoleküle verteilen sich dabei auf den  $\alpha$ -Käfig (20 Wassermoleküle) und die acht Sodalith-Käfige (vier Wassermoleküle). Außerdem sind drei Wassermoleküle an die  $Na^+$ -Kationen an Position II gebunden [9,15]. Die Strukturformel eines LTA-Zeolithen mit  $Na^+$ -Kationen ergibt sich somit zu Gleichung (1-3):



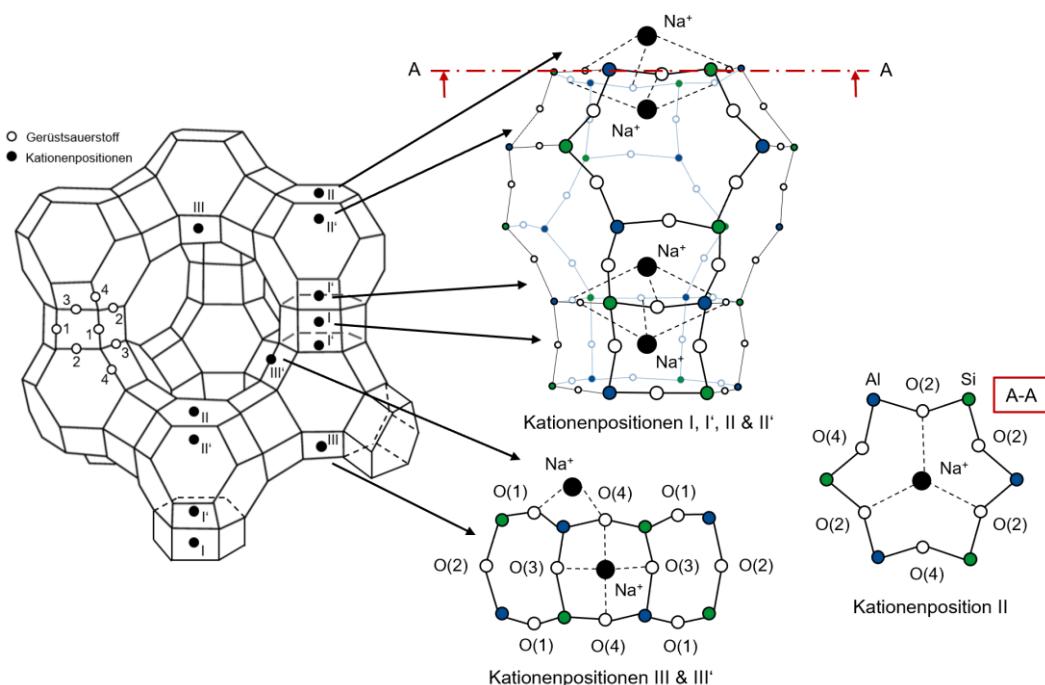
Aufgrund der 12  $AlO_4^-$ -Tetraeder müssen je Einheitszelle 12 negative Ladungen ausgeglichen werden. Die positiven Ladungen werden bei einem 4 A-Zeolithen in Form von  $Na^+$ -Kationen auf die beschriebenen Positionen in der Einheitszelle eingebracht. Da die tatsächliche Anzahl an Kationen geringer als die Anzahl an theoretisch zur Verfügung stehenden Positionen ist, wird nur ein Teil der möglichen Kationenpositionen besetzt. Über die Verteilung der  $Na^+$ -Kationen auf die verschiedenen Positionen herrscht in der Literatur weitestgehend Einigkeit [9,10,15–18]. Position I ist für die Kationen aufgrund des geringsten Abstandes zum nächsten Sauerstoffatom am energetisch günstigsten und wird mit acht  $Na^+$ -Kationen voll besetzt. Anschließend wird Position II mit drei  $Na^+$ -Kationen besetzt. Da die sechs Achter-Einfachring Öffnungen exakt auf der Grenzfläche zwischen zwei Einheitszellen liegen, wird die Position II effektiv nur zur Hälfte der jeweiligen Einheitszelle gezählt. Zudem existieren innerhalb der Achter-Einfachringe vier symmetrisch unterschiedliche Positionen. Luqman [18] und Al Ezzi et al. [17] postulieren, dass aus sterischen Gründen nicht alle vier Positionen II in einem Achter-Einfachring gleichzeitig belegt werden können. Pilochwiski et al. [10] und Seff et al. [16] erweitern die Annahme, dass sich pro Achter-Einfachring nur ein  $Na^+$ -Kation auf Position II befinden kann. Der Abstand zwischen zwei Kationen ist sonst so gering, dass abstoßende Coulomb-Wechselwirkungen dominieren. Folglich reduziert sich die theoretische Anzahl von zwölf Plätzen der Kationenposition II auf drei, die vollständig von  $Na^+$ -Kationen besetzt sind. Die letzte positive Ladung ordnet sich auf Position III an. Der Abstand zwischen Kation und Sauerstoffatom ist mit 2,602 Å am größten. Da das Kation auf dieser Position zudem nur mit einem Sauerstoffatom wechselwirken kann, ist die Position III am energetisch minderwertigsten. Die Verteilung der  $Na^+$ -Kationen auf die jeweiligen Kationenpositionen sowie deren energetische Wertigkeit ist im hydratisierten und dehydratisierten Zustand identisch.

Neben dem Zeolithgerüst stellen insbesondere die verschiedenen Kationenpositionen die wichtigsten Bindungsstellen für die Adsorption in einem Zeolithen dar. Das

Adsorptionspotential zwischen Adsorptivmolekül und Kation hängt vor allem vom Potential zur Minimierung der Gibbs-Energie der Adsorptivmoleküle ab. Eine maximale Minimierung wird bei optimaler geometrischer Anordnung der Adsorptivmoleküle an den Kationen erreicht. Für Adsorptivmoleküle sind somit diejenigen Kationenpositionen am energetisch hochwertigsten, die am weitesten vom Zeolithgerüst entfernt sind. In einem LTA-Zeolithen adsorbieren Moleküle deshalb bevorzugt an den Kationenpositionen III, gefolgt von II und I und somit in umgekehrter Reihenfolge, in der die Kationenpositionen durch Kationen besetzt werden [8,9,17,19].

### Faujasit Zeolith

Die Struktur eines Faujasit (FAU) Zeolithen entsteht durch die Verknüpfung von acht Sodalith-Käfigen über 16 Sechser-Doppelringe (siehe Abbildung 4). Der dabei eingeschlossene Hohlraum wird als Superkäfig bezeichnet und besitzt einen Durchmesser von 13,7 Å. Über einen Zwölfer-Einfachring ( $S_{12}R$ ), welcher einen effektiven Fensterdurchmesser von 7,4 Å aufweist, ist der Superkäfig mit weiteren vier Superkäfigen verbunden [6,7,9]. Die daraus resultierende Kristallstruktur wird zumeist mit der Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$  oder  $Fd\bar{3}$  beschrieben [20–24].



**Abbildung 4: Struktur eines FAU-Zeolithen (links) und schematische Darstellung der Kationenpositionen (rechts) in Anlehnung an [9,20,22,25]**

Aufgrund der verwinkelten Kristallstruktur des FAU-Zeolithen ist die Verteilung der positiven Kationen in einer Einheitszelle deutlich komplexer. In der Literatur wird zumeist von sechs [6] in wenigen Fällen auch nur von fünf [8] Aufenthaltswahrscheinlichkeitsräumen für Kationen berichtet. Diese Kationenpositionen sind:

- Kationenposition I (Wyckoff Pos. 16c: 0; 0; 0) befindet sich im Zentrum des Sechser-Doppelrings. Von dieser Position existieren 16 Plätze pro Einheitszelle.<sup>4</sup>
- Kationenposition I' (Wyckoff Pos. 32e: x; x; x) befindet sich auf der Grenzfläche zwischen dem Sechser-Doppelring und dem Sodalith-Käfig. Diese Kationenposition bietet 32 mögliche Plätze pro Einheitszelle und besitzt den geringsten Abstand zu den Gerüst-Sauerstoffatomen ( $Na1'-O3 = 2,140 - 2,266 \text{ \AA}$ ).<sup>5</sup>
- Kationenposition II (Wyckoff Pos. 32e: x; x; x) liegt im Superkäfig auf der Oberfläche des Sechser-Einfachrings vom Sodalith-Käfig. Der Abstand zu den Sauerstoffatomen des Gerüsts beträgt  $Na2-O2 = 2,364 - 2,400 \text{ \AA}$ .<sup>6</sup> In einer Einheitszelle sind 32 Plätze von Position II verfügbar.
- Kationenposition II' (Wyckoff Pos. 32e: x; x; x) spiegelt Position II an der Grenzfläche zwischen dem Sechser-Einfachring und dem Sodalith-Käfig und liegt folglich innerhalb des Sodalith-Käfigs am Sechser-Einfachring zum Superkäfig. Von der Kationenposition II' existieren 32 Plätze pro Einheitszelle.<sup>7</sup>
- Kationenposition III (Wyckoff Pos. 48f: 1/8; 1/8; z) ist im Superkäfig zentral über dem Vierer-Einfachring zum Sodalith-Käfig lokalisiert. Der Abstand der Kationenposition III zu den Sauerstoffatomen des Gerüsts ist im Vergleich zu Position II größer ( $Na3-O4 = 2,375 \text{ \AA}$ ).<sup>8</sup> Kationenposition III stellt 48 mögliche Plätze pro Einheitszelle zur Verfügung.
- Kationenposition III' (Wyckoff Pos. 96g: x; x; z) befindet sich im Zwölfer-Einfachring an der Kante der Vierer-Einfachringe. Der Abstand der Kationenposition III' zu den benachbarten Sauerstoffatomen ist im Vergleich zu den Positionen II und III am größten und beträgt  $Na3'-O1 = 2,440 - 2,580 \text{ \AA}$ .<sup>9</sup> Es wird je nach Anordnung über einem Silicium- oder Aluminiumatom zwischen zwei Positionen mit je 48 Plätzen differenziert, sodass in Summe 96 Plätze der Kationenposition III' pro Einheitszelle existieren. In manchen Literaturangaben wird dieser Platz jedoch nicht erwähnt [8,9].

Im Zusammenhang mit der Adsorption muss berücksichtigt werden, dass lediglich Kationen, die sich auf den Positionen II, III und III' innerhalb des Superkäfigs befinden, zugänglich für Adsorptivmoleküle mit einem Durchmesser größer als 2,8 Å sind. Die Positionen I, I' und II' liegen hingegen innerhalb der Sodalith-Käfige und Sechser-Doppelringe und stellen keine Adsorptionsplätze für Moleküle dar.

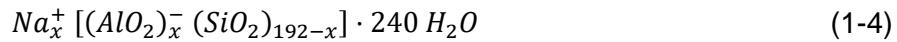
Die Einheitszelle eines FAU-Zeolithen setzt sich aus 192 Tetraedern zusammen und kann in der reinen Natriumkonfiguration über die in Gleichung (1-4) dargestellte Strukturformel

<sup>4,7</sup> Abstände aufgrund fehlender Besetzung unbekannt

<sup>5</sup> Abstand von [20] entnommen

<sup>6,8,9</sup> Abstand aus [24] entnommen

beschrieben werden. Bei vollständiger Hydratisierung enthält eine Einheitszelle 240 Wassermoleküle, die sich innerhalb der Sodalith-Käfige und dem Superkäfig anordnen [7,8].



Im Vergleich zu LTA-Zeolithen verfügen FAU-Zeolithe über ein variables Si/Al-Verhältnis, weshalb bei FAU-Zeolithen zwischen verschiedenen Zeolithtypen differenziert wird. Ein FAU Typ-X Zeolith besitzt dabei ein Si/Al-Verhältnis von  $1 \leq \vartheta_{Si/Al} \leq 1,5$ , wohingegen ein FAU Typ-Y Zeolith ein Verhältnis von  $\vartheta_{Si/Al} > 1,5$  annimmt. Diese Grenze ist nicht starr und wird in der Literatur auch zu höheren Si/Al-Verhältnissen bis 2,2 verschoben [9,26]. Ergänzt wird die Klasse der FAU-Zeolithe zudem von einem LSX-Zeolithen (*englisch: LSX – low-silica type X*) mit einem Si/Al-Verhältnis von  $\vartheta_{Si/Al} = 1$  und einem USY-Zeolithen (*englisch: USY – ultra-stable type Y*) mit einem Si/Al-Verhältnis  $\vartheta_{Si/Al} > 3$  [3]. Die Struktur der FAU-Zeolithe wird durch die Variation des Si/Al-Verhältnisses nicht verändert. Lediglich der Durchmesser des Sechser-Einfachrings nimmt mit abnehmender Anzahl an Aluminiumatomen aufgrund der unterschiedlichen Bindungslängen zwischen den Sauerstoff- und den T-Atomen ( $Al-O$  Bindung: 1,719 – 1,737 Å bzw.  $Si-O$  Bindung: 1,599 – 1,611 Å [27]) ab. Dadurch sind manche Kationenpositionen innerhalb der Gerüststruktur in FAU Typ-Y Zeolithe nicht mehr für Kationen zugänglich [18].

Durch das variable Si/Al-Verhältnis wird die Anzahl an Kationen sowie deren Verteilung auf die verschiedenen Kationenpositionen im FAU-Zeolithen beeinflusst [20]. Bereits für einen FAU Typ-X Zeolithen, der ausschließlich  $Na^+$ -Kationen enthält, sind in der Literatur teils widersprüchliche Aussagen zu finden. Im Hinblick auf die energetische Wertigkeit werden die Kationenpositionen I, I' und II aufgrund der stärksten Kation-Zeolithgerüst-Wechselwirkungen, resultierend aus dem geringsten Abstand zum Zeolithgerüst, als energetisch hochwertiger im Vergleich zu den Positionen II', III und III' betrachtet [9,28]. Allerdings existieren unterschiedliche Angaben zur Besetzungsreihenfolge durch die Kationen. Takaishi et al. [29] behaupten, dass Kationenposition I die stärkste Bindungsaaffinität für Kationen besitzt und somit zuerst besetzt wird, gefolgt von den Positionen I', II und III'. Zudem soll Position III nur ein energetisch metastabiler, „hypothetischer“ Platz sein, da schon kleinste asymmetrische Veränderungen der Kraftfelder zu einer Verschiebung der Kationen auf die energetisch ähnliche Position III' führen. Laut Abrioux et al. [30] wird aufgrund der unterschiedlichen Ladungen der Silicium- und Aluminiumatome die energetisch ungünstige Kationenposition III' teilweise vor den Positionen I und II besetzt. Nach Frising et al. [28] sowie Abrioux et al. [30] sind die elektrostatischen Abstoßungskräfte zwischen benachbarten Kationen hingegen auf der Position II am geringsten. Position II wird folglich als stabilste Position angesehen und zuerst besetzt. Zudem ist es nach Frising et al. [28], Buttefey et al. [20] und Takaishi et al. [29] nicht möglich, dass die Positionen I und I' zeitgleich besetzt werden. Nach Calestani et al. [31]

dürfen sich auf den Positionen I und I' in Summe maximal 32 Kationen befinden. Die Entfernung zwischen den Kationen ist ansonsten zu gering, sodass die abstoßenden Kation-Kation-Wechselwirkungen dominieren und die Anzahl an energetisch hochwertigen Positionen abnimmt. In den Verteilungsregeln weiterer Autoren lässt sich diese Bedingung ebenfalls erkennen [8,9,32].

Auf Basis der Kationenverteilung von Frising et al. [28] und den beschriebenen energetischen Wertigkeiten der Kationenpositionen ergibt sich folgende theoretische Kationenverteilung für einen FAU Typ-X Zeolithen mit nur  $\text{Na}^+$ -Kationen:

- Bei weniger als 32 Kationen wird aufgrund der maximalen Kation-Zeolith-Wechselwirkungen und der minimalen Kation-Kation-Wechselwirkungen nur Position II besetzt.
- Zwischen 33 und 48 Kationen wird zusätzlich noch Position I belegt.
- Ab einer Anzahl von 49 bis 64 Kationen wird Kationenposition I' besetzt, wobei aufgrund des geringen Abstands von 2,18 Å und der folglich auftretenden abstoßenden Kation-Kation-Wechselwirkungen die auf Position I sitzenden Kationen ebenfalls auf Position I' verdrängt werden.
- Bei einer Kationenanzahl von 64 sind die Kationenpositionen I' sowie II vollständig und Position I nicht mehr besetzt.
- Ab einer Gesamtzahl von 65 Kationen beginnt die Belegung der Kationenpositionen III und III'. Beide Positionen sind energetisch jedoch sehr ähnlich, sodass eine klare Differenzierung zwischen den einzelnen Positionen nicht immer möglich ist.

Aufbauend auf dieser Besetzungsreihenfolge konkretisieren einige Autoren die Kationenverteilung noch weiter. Nach Yeom et al. [33] wird Position II bevorzugt besetzt, da der Abstand zwischen den Positionen II größer als der Abstand zwischen der Position II und I oder Position II und I' ist. Anschließend wird Position I belegt, da Position I weiter von Position II als von Position I' entfernt ist. Grund für diese Verteilung sind die mit zunehmender Kationenanzahl stärkeren abstoßenden Kation-Kation-Wechselwirkungen. Buttefey et al. [20] legen dar, dass bei geringen Si/Al-Verhältnissen überwiegend die Positionen I' und II besetzt werden. Bei Si/Al-Verhältnissen größer zwei werden zudem noch die Position I besetzt. Zudem bleibt bei hoher Kationenanzahl die Position II immer vollständig gefüllt. Nach Feuerstein et al. [34] nimmt die Anzahl der Kationen auf den Positionen I' und II mit abnehmendem Si/Al-Verhältnis zu. Zurückzuführen ist dies auf die mit steigender Anzahl an Kationen stärkeren elektrostatischen Abstoßungskräfte zwischen den Kationen. Der Abstand zwischen den Kationen und den Sauerstoffatomen im Sechser-Einfachtrings nimmt dabei ab.

Mit einem Si/Al Verhältnis von 1 werden maximal 96 einfach positiv geladene Kationen zum Ladungsausgleich in einem FAU Typ-X Zeolithen benötigt. Die theoretische Anzahl an zur Verfügung stehenden Plätzen ist somit deutlich größer, weshalb in Abhängigkeit des Si/Al-Verhältnisses nur ein Teil dieser Plätze besetzt wird. In der folgenden Tabelle 1 sind für FAU Typ-X Zeolithe, die ausschließlich Na<sup>+</sup>-Kationen enthalten und ein Si/Al-Verhältnis von ca. 1,175 aufweisen, experimentelle und theoretische Kationenverteilungen verschiedener Forschungsgruppen angegeben. Eine Vielzahl weiterer Publikationen, die sich mit der Verteilung von Na<sup>+</sup>-Kationen in FAU Typ-X Zeolithen auch bei anderen Si/Al-Verhältnissen beschäftigen, sind im Übersichtsartikel von Frising et al. [28] zusammengefasst.

**Tabelle 1: Kationenverteilung in FAU Typ-X Zeolithen mit Na<sup>+</sup>-Kationen**

	Buttefey et al. [20]	Calestani et al. [31]	Feuerstein et al. [34]	Jaramillo et al. [25]	Olson et al. [22]	Takaishi et al. [29]
Pos.	Si/Al: 1,12 dehydra- tisiert Theoretisch	Si/Al: 1,18 hydratisiert Experiment	Si/Al: 1,18 dehydra- tisiert Experiment	Si/Al: 1,12 dehydra- tisiert Theoretisch	Si/Al: 1,09 dehydra- tisiert Experiment	Si/Al: 1,09 dehydra- tisiert Experiment
I	0,0	9,0	4,0	1,0	2,9	2,9
I'	32,0	20,0	24,0	31,0	29,1	29,1
II	32,0	31,0	29,0	32,0	31,0	31,0
III	18,0	0,0	0,0	7,0	0,0	0,0
III'	4,0	23,0	31,0	15,0	29,8	29,8
$\Sigma$	<b>86,0</b>	<b>83,0</b>	<b>88,0</b>	<b>86,0</b>	<b>92,9</b>	<b>92,8</b>

Alle Autoren postulieren Verteilungen von Na<sup>+</sup>-Kationen auf die verschiedenen Kationenpositionen, die an die von Frising et al. [28] publizierte Verteilungsregel angelehnt sind. Auf Kationenposition II' werden keine Kationen gefunden. Es ist festzuhalten, dass trotz nahezu vergleichbarer Si/Al-Verhältnisse Unterschiede in der Verteilung der Na<sup>+</sup>-Kationen auftreten. Dies deutet darauf hin, dass die unterschiedlichen Ausgangsrohstoffe sowie Syntheserouten und -bedingungen einen erheblichen Einfluss auf die Verteilung der Kationen und somit die Eigenschaften der Zeolithe haben.

Die energetische Wertigkeit der Kationenpositionen für die Adsorptivmoleküle verhält sich bei FAU-Zeolithen wie zuvor bei LTA-Zeolithen ebenfalls umgekehrt zur Besetzungsreihenfolge der Kationen. Zusätzlich ist jedoch noch die Erreichbarkeit der Kationenpositionen ausschlaggebend. So kann davon ausgegangen werden, dass die Positionen I, I' und II' aufgrund ihrer Lage innerhalb der Zeolithstruktur unabhängig von ihren energetischen Eigenschaften keinen Einfluss auf die Wechselwirkungen mit Adsorptivmolekülen haben. Bei den erreichbaren Positionen II, III und III' werden, entgegen der Besetzung durch Kationen in

der Reihenfolge II, III und III', die Adsorptivmoleküle zunächst in der Reihenfolge III', III und II an den Kationenpositionen adsorbieren. Buttefey et al. bestätigten, dass für Adsorptivmoleküle die Positionen III' und III energetisch hochwertiger als Position II sind und die Moleküle demnach dort zuerst adsorbieren [35].

### Auswirkungen von Kationen in der Zeolithstruktur

Die Verteilung der Kationen in der Zeolithstruktur hat sowohl beim LTA- als auch beim FAU-Zeolithen einen erheblichen Einfluss auf die Adsorptionsmechanismen sowie auf adsorptionsspezifische Parameter wie Kapazität, Kinetik und freigesetzte Wärme [36]. In der Praxis hängt die Kationenverteilung u. a. von den Ausgangsrohstoffen sowie den Syntheserouten und -bedingungen wie bspw. der Temperatur der Aktivierungsprozesse ab [28]. Auch über das Si/Al-Verhältnis kann die Anzahl an Kationen und somit deren Verteilung variiert werden. Nach Frising et al. [28] ist die Verteilung der Kationen in FAU-Zeolithen auch von Verunreinigungen im Zeolithen abhängig. So können zwei Zeolithe aus Grundstoffen unterschiedlicher Herkunft bei identischen Synthesebedingungen verschiedene Kationenverteilungen aufweisen. Ebenfalls können der Grad der Hydratisierung und bei Zeolithen ohne Wasser die Parameter der Dehydratisierung (Druck und Temperatur) einen Einfluss auf die Kationenverteilung haben [28]. Ein universeller Vergleich zwischen Zeolithen ist dementsprechend nur eingeschränkt möglich [24].

Um das Adsorptionspotential und die Selektivität von LTA- und FAU-Zeolithen zu optimieren, können das Zeolithgerüst durch partielle Dealuminierung oder Desilizierung verändert oder durch Ionentausch die Kationen modifiziert werden [9,26]. Beim Ionentausch in LTA- und FAU-Zeolithen werden häufig  $\text{Na}^+$ -Kationen gegen Alkali- und Erdalkalimetallkationen ausgetauscht. Modifizierte LTA- und FAU-Zeolithe mit Calciumkationen ( $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen) werden bspw. in der Erdgasaufbereitung zur Entfernung von Schwefelkomponenten oder bei der kryogenen Luftzerlegung zur Abtrennung von Kohlenstoffdioxid eingesetzt [37]. LTA-Zeolithe mit Magnesiumkationen ( $\text{Mg}^{2+}$ -Kationen) weisen eine hohe  $\text{N}_2/\text{O}_2$ -Selektivität auf und werden als Alternative zu LTA-Zeolithen mit Lithiumkationen ( $\text{Li}^+$ -Kationen) in der Sauerstoffgewinnung verwendet [9]. Auch FAU-Zeolithe mit Strontiumkationen ( $\text{Sr}^{2+}$ -Kationen) weisen eine hohe  $\text{N}_2/\text{O}_2$ -Selektivität auf und bieten eine Alternative bei der Luftzerlegung mittels Druckwechseladsorption (*englisch: PSA – pressure swing adsorption*) [8]. Das Einsatzgebiet von Zeolithen mit divalenten Bariumkationen ( $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen) erstreckt sich von der Trennung von Olefinen und Paraffinen bis hin zur Trennung von Xylol-Isomeren [38].

Durch die Modifizierung ändern sich chemische und physikalische Eigenschaften der Zeolithe sowie Adsorptionseigenschaften und adsorptionsspezifische Parameter. Gründe hierfür sind neben den verschiedenen Positionen sowie der unterschiedlichen Anordnung der Kationen innerhalb der Zeolithstruktur oder der Hohlräume vor allem die Zugänglichkeit zu den

Adsorptionsplätzen. Diese Zugänglichkeit wird durch die Art und Größe sowie Anzahl der Kationen geprägt. Je nach Valenz der Kationen ändert sich zudem die bevorzugte Anordnung der Moleküle, sodass aufgrund der Möglichkeit zur Ausbildung stärkerer Wechselwirkungen die Moleküle bspw. bevorzugt an divalenten statt an monovalenten Kationen adsorbieren. Des Weiteren ändern sich auch der Grad der Hydratation und die Aktivierungsbedingungen mit der Kationenart [9]. Seff et al. publizieren, dass auch bei modifizierten Zeolithen die Eigenschaften stark von den Ausgangsrohstoffen und den Syntheserouten sowie dem Austauschgrad abhängen und die Positionen der verschiedenen Kationenarten nicht eindeutig vorhersagbar sind [24].

Zur kristallographischen Charakterisierung von Zeolithen existiert eine Vielzahl von experimentellen Methoden wie bspw. Einkristall- und Pulver-Röntgenbeugung (*englisch: XRD – X-ray diffraction*), Kernspinresonanz (*englisch: NMR – nuclear magnetic resonance*) mit Doppelrotation (*englisch: DOR – double rotation*) und magischem Winkelspinnen (*englisch: MAS – magic angle spinning*), Pulver- und gepulste Neutronenbeugung und seltener Infrarotspektroskopie (IR), diffuse Reflexionsspektroskopie und EXAFS (*englisch: extended X-ray absorption fine structure*). Die Röntgenbeugung ist dabei das wichtigste Verfahren. Dennoch kann mit der Röntgenbeugung kaum zwischen Silicium- und Aluminiumatomen unterschieden werden. Außerdem ist die Röntgenstreuung von kleinen Kationen zu schwach, um detektiert zu werden, sodass die Aussagekraft folglich leidet. Auf Basis der Röntgenbeugungsdaten erfolgt nach aktuellem Stand der Technik die Bestimmung der Zeolithstruktur und der Kationenpositionen mittels Rietveld-Verfeinerung. Eine Bestimmung aller Kationenpositionen in Zeolithen ist insgesamt dennoch schwierig, da die Anzahl an Kationen im Vergleich zur großen Anzahl der Atome innerhalb des Zeolithgerüsts gering ist [9,28].

Neben den kristallographischen Methoden existieren adsorptionstechnische Ansätze, die die kristallographischen Erkenntnisse mit zusätzlichen Informationen ergänzen können. So werden Adsorptionsisothermen herangezogen, um qualitative Abschätzungen der energetischen Wertigkeit der Adsorptionsplätze und molekularen Vorgänge auf der Oberfläche vorzunehmen. Die Form der Isotherme resultiert zu einem wesentlichen Teil aus der energetischen Verteilung der Adsorptionsplätze infolge verschiedener struktureller und chemischer Eigenschaften des Adsorbens sowie den lateralen Wechselwirkungen zwischen benachbarten Adsorptmolekülen [39]. Insbesondere der Anstieg der Adsorptionsisothermen im Bereich geringer Beladungen sowie die Krümmung der Isotherme sind dabei von Bedeutung. Mit größerer Steigung der Isothermen nimmt die Stärke der vorherrschenden Wechselwirkungen zu. Des Weiteren gibt die Krümmung der Isothermen Aufschluss über die energetische Heterogenität des Adsorbens. Bei homogenen Adsorbentien folgt auf einen linearen Anstieg ohne Krümmung ein Beladungsplateau. Ein heterogenes Adsorbens zeigt

hingegen einen konkav gekrümmten Übergang in ein Beladungsplateau. Im Beladungsplateau werden Plätze gleicher energetischer Wertigkeit besetzt. Anziehende laterale Wechselwirkungen bewirken ansteigende und abstoßende Wechselwirkungen abfallende Isothermenformen. Um aufbauend auf den qualitativen Informationen aus den Isothermen quantitative Aussagen über die energetische Wertigkeit eines Adsorbens treffen zu können, kann die Adsorptionskalorimetrie mit einem geeigneten Probemolekül verwendet werden. Sing et al. geben eine Übersicht über mögliche Probemoleküle und beschreiben, dass mit kleinen Molekülen ohne Funktionalisierung eine gute Analyse der Oberflächenstruktur möglich ist [40]. Neben dem Aufschluss über mögliche Kationenpositionen können durch kalorimetrische Daten zusätzlich Informationen über die energetische Wertigkeit der Adsorbensoberfläche, die bei Zeolithen auch durch die Art, Anzahl und Verteilung der Kationen beeinflusst wird, gewonnen werden [41].

### 1.3 Stand der Forschung

In der Literatur existiert eine Vielzahl an wissenschaftlichen Arbeiten, die sich mit der Adsorption von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen an Zeolithen befassen. Der Fokus dieser Arbeiten liegt überwiegend auf der Trennung von Alkanen und Alkenen [42–46] sowie der Vermessung von Reinstoffisothermen in großen Druckbereichen und bei verschiedenen Temperaturen [47–51]. Kalorische Größen wie die Adsorptionswärme werden dabei nur vereinzelt betrachtet. Des Weiteren werden in diesen Arbeiten oftmals nur LTA- und FAU Typ-X Zeolithe in reiner Natriumkonfiguration oder durch den vollständigen Austausch mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen untersucht. Systematische Untersuchungen bezüglich der Auswirkungen der Art und Anzahl divalenter Kationen auf Kapazität und beladungsabhängige Adsorptionswärme sind in der Literatur nur eingeschränkt vorhanden. Nachfolgend wird eine Übersicht über die wichtigsten Arbeiten gegeben.

#### Linde Typ A Zeolithe

Sanchez et al. führten Monte-Carlo-Simulationen zur Untersuchung der Adsorption u. a. von Methan, Ethan und Propan an LTA-Zeolithen in Abhängigkeit vom Calcium/Natrium-Verhältnis durch. Es wurden ein NaA-Zeolith sowie acht ausgetauschte CaNaA-Zeolithe mit Austauschgraden zwischen 17 % und 96 % verwendet. Die Ergebnisse zeigen, dass die Dichte und Anordnung der divalenten Kationen eine deutliche Veränderung der Adsorptionseigenschaften von Alkanen bewirken. Eine Erhöhung der Anzahl divalenter Kationen führt zu stärkeren molekularen Anziehungen zwischen Adsorbens und Adsorptiv. Zudem nimmt die Adsorption kurzkettiger Kohlenwasserstoffe bei niedrigen und mittleren Drücken zu, bei hohen Drücken jedoch ab [36].

Masuda et al. untersuchten kalorimetrisch die Adsorption von Methan, Stickstoff und Kohlenmonoxid sowie weiterer Moleküle bei einer Temperatur von 25 °C an einem NaA-Zeolithen sowie an vier CaNaA-Zeolithen mit Austauschgraden von 30 %, 46 %, 85 % und 97 %. Es wurde beobachtet, dass Kohlenmonoxid aufgrund des Dipolmoments die größte Adsorptionswärme freisetzt, gefolgt von Stickstoff mit einem Quadrupolmoment. Bei Methan wurde aufgrund des unpolaren Charakters die schwächste Wärmefreisetzung gemessen. Mit zunehmendem Austauschgrad wurden bei allen drei Adsorptiven steigende Adsorptionswärmen bei sehr kleinen Beladungen festgestellt. Calcium stellt demnach energetisch höherwertige Plätze zur Verfügung. Die Adsorptionswärme nimmt mit zunehmender Beladung stufenweise ab [52].

Harper et al. publizierten Gleichgewichtsdaten u. a. von Ethan, Ethen und Ethin an einem NaA-Zeolithen. Die höchste Beladung wird für Ethin, gefolgt von Ethen und Ethan angegeben. Die verschiedenen Quadrupolmomente werden als ausschlaggebender Faktor für die unterschiedlichen Beladungen angesehen. Zudem geben die Autoren für Ethin bei einer Beladung von  $70 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  eine isostere Adsorptionsenthalpie von  $43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  an [53]. Weitere Gleichgewichtsdaten zur Adsorption von Ethin finden sich im Hinblick auf die Acetylen-Hydrierung zumeist nur an verschiedenen Katalysatoren [54–56].

### Faujasit Typ X Zeolith

Bezus et al. untersuchten die Adsorption von Ethan und Ethen an NaX, CaNaX und SrNaX Zeolithen bei verschiedenen Temperaturen und bestimmten die Adsorptionsenthalpie nach der Isosterenmethode. An allen Zeolithen waren die Kapazität und Adsorptionsenthalpie von Ethen größer als für Ethan. Dies führen die Autoren auf Kationen- $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen Ethen und den Kationen der Zeolithe zurück. Die Autoren postulieren zudem, dass die freigesetzte Adsorptionsenthalpie abhängig von der Ladung des Kations sowie der Anzahl der Kationen auf den zugänglichen Stellen im Superkäfig ist [57].

Carter et al. untersuchten die Adsorption von Ethen an einem NaX-Zeolithen und u. a. an den modifizierten FAU-Zeolithen CaX und BaX mittels Mikrokalorimetrie im Bereich geringer Bedeckungsgrade bis 0,12. Die in diesem Beladungsbereich konstante Adsorptionswärme erklären die Autoren mit einem hohen Überschuss an Kationen im Vergleich zur Anzahl an adsorbierten Ethenmolekülen. An den modifizierten Zeolithen werden höhere Adsorptionswärmen im Vergleich zum NaX-Zeolithen festgestellt. Da sich durch die Variation der Kationenart die freigesetzte Adsorptionswärme ändert, schlussfolgern die Autoren, dass bei der Adsorption von Ethen an Zeolithen die Wechselwirkungen zwischen Ethen und Kationen und nicht die Wechselwirkungen zwischen Ethen und Zeolithgerüst dominieren [58].

Habgood et al. untersuchten u. a. die Adsorption von Methan, Ethan, Ethen und Propan an einem NaX-Zeolithen sowie an modifizierten FAU-Zeolithen mit Mg<sup>2+</sup>-, Ca<sup>2+</sup>- und Ba<sup>2+</sup>-Kationen in einem Temperaturbereich zwischen 25 °C und 400 °C. Die Adsorptionsenthalpie stieg mit zunehmender Kettenlänge an. An den modifizierten Zeolithen konnten im Vergleich zum NaX-Zeolithen höhere Adsorptionsenthalpien gefunden werden. Die Autoren begründen dies damit, dass die zweiwertigen Kationen ein starkes elektrisches Feld generieren. Allerdings haben die zweiwertigen Kationen auch eine hohe Affinität zu weniger exponierten Stellen wie Kationenposition II. An diesen Positionen ist die Abschirmung durch Sauerstoffatome bei kleineren Kationen größer [59].

Sethia et al. untersuchten die Adsorption von Methan, Stickstoff und Kohlenmonoxid an NaX-, MgNaX-, CaNaX-, SrNaX- und BaNaX-Zeolithen bei 30 °C in einem Druckbereich bis 101,13 kPa. Die Beladung bei 101,13 kPa ist für Methan am CaNaX-Zeolithen am höchsten. Auch die SrNaX- und BaNaX-Zeolithe wiesen eine höhere Beladung im Vergleich zum NaX-Zeolithen auf. Die Beladung des MgNaX-Zeolithen war dagegen geringer als die des NaX-Zeolithen. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die sich Mg<sup>2+</sup>-Kationen aufgrund ihres geringeren Ionenradius innerhalb der Sodalith-Käfige anordnen. Infolgedessen ist allerdings eine Interaktion mit Adsorptivmolekülen nicht möglich. Die initiale Adsorptionsenthalpie folgt der Reihenfolge CaNaX > SrNaX > BaNaX > NaX und nimmt somit für divalente Kationen mit zunehmendem Ionenradius ab [60].

Zhang et al. führten Großkanonische Monte-Carlo Simulationen der Adsorption von Propan an einem NaX- sowie an CaNaX-Zeolithen mit Austauschgraden von 46 %, 68 %, 90 % und 100 % bei einem Druck von ca. 100 Pa und einer Temperatur von 26 °C durch. Die Kapazität von Propan war umso höher, je höhere die Gesamtzahl an Kationen im Zeolithen war. Die Ergebnisse zeigen, dass die Propanmoleküle van-der-Waals-Wechselwirkungen mit den Kationen ausbilden [61].

Kamarudin et al. untersuchten die Abhängigkeit der Methanadsorption von den strukturellen und chemischen Eigenschaften des Zeolithgerüsts und führten dazu u. a. einen Ionenaustausch mit Mg<sup>2+</sup>-, Ca<sup>2+</sup>- und Ba<sup>2+</sup>-Kationen an einem FAU Typ-X Zeolithen durch. Die innere Oberfläche und das Porenvolumen der modifizierten Zeolithe wurden mit zunehmendem Ionenradius der divalenten Kationen kleiner. Allerdings stieg die Methankapazität im Vergleich zum NaX-Zeolithen an und erreichte beim CaNaX-Zeolithen um etwa 60 % höhere Werte. Die Autoren ziehen die Schlussfolgerung, dass die Modifikation von Zeolithen durch einen Kationenaustausch nicht nur die strukturellen Eigenschaften des Zeolithen sondern auch dessen Adsorptionsverhalten beeinflussen, wobei eine Vielzahl gegenläufiger Effekte vorliegt [62].

Zhang et al. untersuchten die Adsorption von Methan an NaX-, MgNaX-, CaNaX-, SrNaX- und BaNaX-Zeolithen in einem Temperaturbereich zwischen 25 °C und 70 °C bis zu Drücken von 6900 kPa. Die höchste Beladung sowie die höchste Adsorptionsenthalpie im ersten Beladungsschritt wurden für den CaNaX-Zeolithen gefunden. Zudem stieg die Adsorptionsenthalpie mit zunehmender Ladungsdichte, mit Ausnahme des MgNaX-Zeolithen, an (CaNaX > SrNaX > BaNaX). Im Gegensatz dazu nahm die Dichte der adsorbierten Phase bei hohen Bedeckungen mit zunehmender Kationenladungsdichte ab. Daraus schlussfolgern die Autoren, dass die adsorbierten Methanmoleküle auch noch bei einer sehr hohen Bedeckung von bis zu 10 Molekülen pro Käfig von der Ladungsverteilung der Zeolithoberfläche beeinflusst werden [63].

Moura et al. führten einen Ionenaustausch u. a. mit Barium an bindemittelfreien FAU Typ-X Zeolithen durch und betrachteten die Adsorption von Kohlenstoffdioxid und Methan bei Temperaturen von 25 °C und 75 °C bis zu Drücken von 10 bar. Die Kapazität bei 10 bar war sowohl für Methan als auch für Kohlenstoffdioxid am NaX-Zeolithen größer im Vergleich zum BaX-Zeolithen. Allerdings wies der BaX-Zeolith eine höhere initiale Adsorptionsenthalpie auf. Dies führen die Autoren auf energetisch höherwertige Adsorptionsplätze zurück. Mit zunehmender Beladung dominiert jedoch die abnehmende Gesamtzahl an Kationen, sodass weniger energetisch hochwertige Bindungsstellen zur Verfügung stehen [64].

Tribe et al. untersuchten die Adsorption von Methan, Ethan und Ethen an einem NaX- und CaX- sowie einem 4A- und 5A-Zeolithen im Temperaturbereich zwischen 50 °C und 200 °C. Auf Basis der Adsorptionsdaten berechneten die Autoren die freigesetzte Adsorptionsenthalpie nach der van't-Hoff Methode. Für alle drei Adsorptive fanden die Autoren an den mit Ca<sup>2+</sup>-Kationen modifizierten Zeolithen (CaX und 5A) höhere Adsorptionsenthalpien im Vergleich zu den reinen Natrium-Zeolithen (13X und 4A). Als Grund für die höheren Adsorptionsenthalpien führen die Autoren stärkere Wechselwirkungen zwischen den zweiwertigen Ca<sup>2+</sup>-Kationen und den Adsorptivmolekülen an [65].

Neimark et al. publizierten experimentelle Messdaten der Adsorptionswärmen u. a. von Methan, Ethan, Ethen und Propan an MgNaX-, CaNaX- und SrNaX-Zeolithen. Die Autoren beschreiben, dass die Adsorptionswärme linear von der Anzahl an Kohlenstoffatomen im Adsorptiv abhängig ist und mit jeder CH<sub>2</sub>-Gruppe um 8,4 – 12,6 kJ·mol<sup>-1</sup> ansteigt. Des Weiteren ist die Adsorptionswärme von Ethen größer als von Ethan, da Ethen in der Lage ist, zusätzlich Kationen-π-Wechselwirkungen mit den Kationen im Zeolithen auszubilden [66].

### Fazit zum Stand der Forschung

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass in der Literatur verschiedene Forschungsarbeiten zum Adsorptionsverhalten von modifizierten Zeolithen mit divalenten Kationen existieren. Allerdings sind systematische Austauschreihen nur in wenigen Arbeiten zu finden und aufgrund verschiedener Synthesebedingungen nur eingeschränkt vergleichbar. Zudem werden thermodynamische Kenngrößen wie die Adsorptionswärme zumeist nur mit Hilfe der Isosterenmethode über die Clausius-Clapeyron-Gleichung berechnet und nur im ersten Beladungsschritt betrachtet. Eine Interpretation beladungsabhängiger Adsorptionswärmen fehlt gänzlich. Dadurch sind auch Aussagen zu den vorliegenden Wechselwirkungen mit verschiedenen Kationen und den daraus resultierenden Adsorptionsmechanismen sehr lückenhaft. Eine quantitative Auswertung von energetischen Beiträgen der Reaktionspartner ist ebenfalls nicht zu finden. Lediglich erste semi-empirische Ansätze zur Beschreibung der Wechselwirkungen über Kraftfelder werden vorgestellt [67–72]. Grund dafür ist auch die fehlende Zuordnung von Wechselwirkungspotentialen zu den vorliegenden Bindungsstellen. Existierende kristallographische Untersuchungen zu systematischen Austauschreihen modifizierter Zeolithen beschränken sich zumeist auf die Auswirkungen der divalenten Kationen auf die Kristallstruktur [73–76]. Eine Kombination von kristallographischen Untersuchungen mit adsorptionsspezifischen Kenngrößen besteht bisher nicht. Anhand der vorgestellten Literaturübersicht lassen sich dennoch einige wichtige Erkenntnisse ableiten:

- Das Adsorptionspotential modifizierter Zeolithe mit divalenten Kationen hängt stark von der Art der Kationen und deren Anordnung auf die verschiedenen Positionen ab.
- Mit zunehmendem Anteil divalenter Kationen sinkt die Gesamtzahl an Kationen und damit auch die Anzahl an hochwertigen Bindungsstellen.
- Divalente Kationen stellen im Vergleich zum monovalenten  $\text{Na}^+$ -Kationen energetisch höherwertige Adsorptionsplätze bereit, mit denen stärkere Wechselwirkungen ausgebildet werden können.
- Durch den Eintausch divalenter Kationen werden sowohl die energetischen als auch die chemisch-physikalischen Eigenschaften der Zeolithe verändert.

## 1.4 Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Wissenslücke über die Auswirkungen von Kationen auf die Adsorptionseigenschaften von Zeolithen zu schließen. Dabei sollen die auftretenden Wechselwirkungen zwischen Kationen und adsorbierenden Molekülen sowie die resultierenden Adsorptionsmechanismen aufgeklärt und quantifiziert werden.

Methodisch sollen hierzu unter Verwendung eines volumetrischen Messgerätes und einer kalorimetrischen Messzelle gekoppelte Adsorptionsisothermen und beladungsabhängige Adsorptionswärmen an systematisch modifizierten Zeolithen aufgenommen werden. Durch den schrittweisen Austausch der  $\text{Na}^+$ -Kationen gegen divalente Erdalkalikationen kann gezielt der Einfluss der Kationenart und -anzahl sowie deren Anordnung auf verschiedene Kationenpositionen studiert werden. Zunächst sollen die Untersuchungen an einfachen Strukturen wie dem LTA-Zeolithen durchgeführt werden. Aufbauend auf den gewonnenen Erkenntnissen werden die Arbeiten anschließend auf komplexere Strukturen wie den FAU Typ-X Zeolithen ausgeweitet.

Den ersten Schritt der energetischen Charakterisierung stellt eine Identifizierung der verschiedenen Adsorptionsplätze durch die Adsorption eines geeigneten Probemoleküls dar. Dabei bietet sich die Verwendung von Methan an, da aufgrund des unpolaren Charakters und der kleinen Molekülgeometrie in guter Näherung angenommen werden kann, dass lediglich Wechselwirkungen mit einer Kationenposition ausgebildet werden. Zudem soll erstmalig die Adsorptionskalorimetrie mit kristallographischen Methoden gekoppelt und durch Kombination der gewonnenen Ergebnisse den vorliegenden Kationenpositionen eine energetische Wertigkeit zugeordnet werden.

Aufbauend auf den Erkenntnissen sollen durch systematische Variation von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen die Wechselwirkungen mit den Kationen aufgeklärt und aus der Interpretation der experimentellen Daten ein tieferes mechanistisches Verständnis der auftretenden Adsorptionsmechanismen gewonnen werden. Eine Variation der Bindungsart durch die Verwendung der C2-Kohlenwasserstoffe Ethan, Ethen und Ethin sowie eine Veränderung der Kettenlänge durch die Verwendung von C1-C3 Alkanen soll bei der Adsorption an Zeolithen signifikante Unterschiede in den Beladungen und freigesetzten Adsorptionswärmen aufzeigen und eine Diskussion der vorliegenden Wechselwirkungen ermöglichen. Zudem sollen die Auswirkungen der verschiedenen Kationenarten verglichen und auf Basis der beladungsabhängigen Adsorptionswärmen aller Adsorptive mögliche Kationenverteilungen abgeleitet werden.

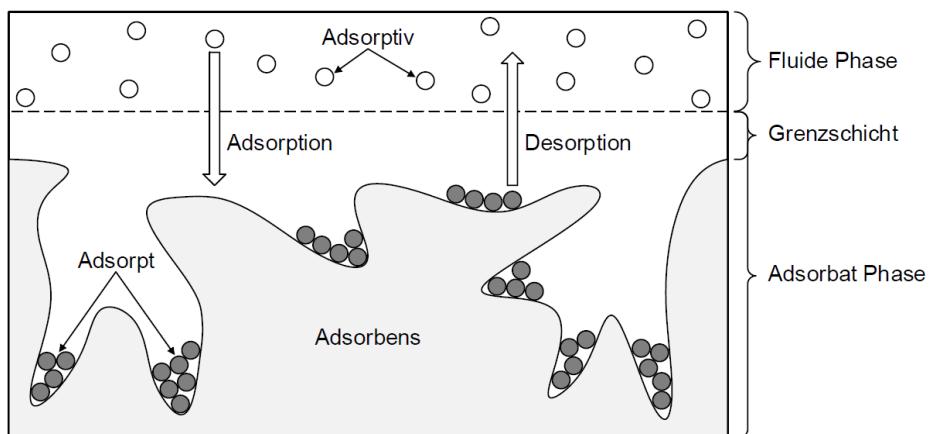
Ausgehend von der systematischen Variation der Kationenart und -anzahl sowie der Adsorptive sollen den Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorptiv energetische Beiträge zugeordnet werden, indem die Adsorptionswärmen quantitativ ausgewertet und mit den jeweiligen Wechselwirkungspotentialen verglichen werden. Abschließend soll eine Modellierung der beladungsabhängigen Adsorptionswärme erfolgen, indem in Anlehnung an die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion ein mathematisch-physikalisch Modell einer beladungsabhängigen Inkrementenmethode entwickelt wird.

## 2 Theoretischer Hintergrund

Im folgenden Abschnitt werden die zum Verständnis der vorliegenden Arbeit notwendigen theoretischen Grundlagen der Adsorption erläutert. Hierbei wird insbesondere auf das Adsorptionsgleichgewicht, die intermolekularen Wechselwirkungen sowie die freiwerdende Adsorptionswärme eingegangen.

### 2.1 Grundlagen der Adsorption

Als Adsorption wird die exotherme Anlagerung von Atomen oder Molekülen aus einer Gas- oder Flüssigphase an die Oberfläche eines porösen Feststoffs bezeichnet. Der Umkehrprozess der Adsorption wird Desorption genannt und verläuft endotherm. Bei der Desorption kommt es zum Ablösen der adsorbierten Komponenten vom Feststoff und deren Überführung zurück in die fluide Phase. Die mit der Ad- und Desorption im Zusammenhang stehenden Begrifflichkeiten werden anhand eines Ausschnittes der Oberfläche eines porösen Feststoffpartikels (Abbildung 5) erläutert. Im ungebundenen Zustand werden die zu adsorbierenden Atome oder Moleküle in der fluiden Phase als Adsorptiv bezeichnet, während sie im angelagerten Zustand den Begriff Adsorpt tragen. Der poröse Feststoff wird als Adsorbens definiert. Zusammen mit dem Adsorpt und der Grenzschicht bildet das Adsorbens einen Komplex, welcher als Adsorbat bezeichnet wird [3].



**Abbildung 5: Begrifflichkeiten der Ad- und Desorption [77]**

Wird dem Zweiphasensystem (Fluid/Feststoff) ein Ungleichgewicht in Form eines Gradienten des chemischen Potentials, der Temperatur oder der Konzentration aufgeprägt, erfolgt ein Ausgleich des makroskopischen Ungleichgewichts durch die Anlagerung des Adsorptivs an die Oberfläche des Adsorbens beziehungsweise durch Ablösung des Adsorpts. Durch Adsorption erreicht das Atom oder Molekül einen energetisch günstigeren Zustand auf der Oberfläche des Feststoffs, wobei die Energiedifferenz in Form von Wärme freigesetzt und anschließend abgegeben wird [3].

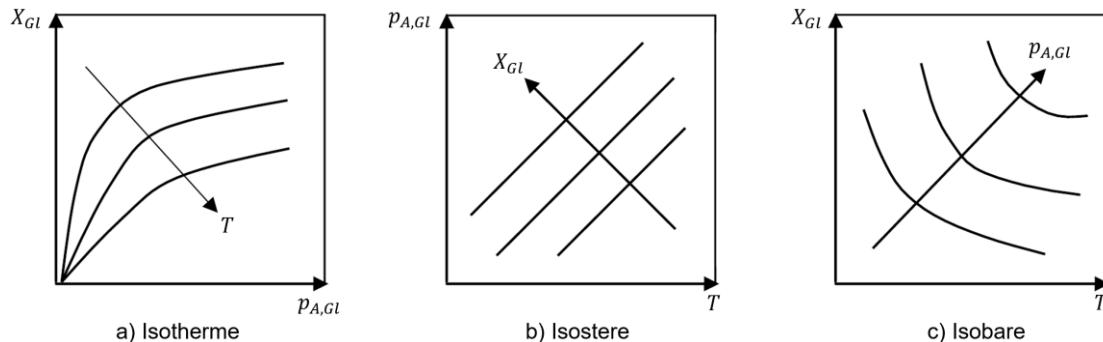
Die Menge der freigesetzten Wärme stellt ein Maß für die Stärke der Bindung zwischen Adsorpt und Adsorbens dar und ermöglicht eine Klassifizierung der Adsorptionsvorgänge in Physisorption, Chemisorption und Kapillarkondensation. Bei der Physisorption beruht die Adsorption hauptsächlich auf intermolekularen Bindungskräften wie Induktions-, Dispersions- oder Multipolwechselwirkungen. Die hierbei freiwerdende Adsorptionsenthalpie kann für die meisten Stoffsysteme mit dem 1,5- bis 2-fachen der Verdampfungsenthalpie des Adsorptivs grob abgeschätzt werden [78]. Im Gegensatz dazu basiert die Chemisorption auf einer chemischen Reaktion zwischen Adsorbens und Adsorptiv mit einem Elektronenübergang zwischen den beiden Reaktionspartnern. Die freiwerdende Adsorptionsenthalpie ist größer als bei der Physisorption und liegt mit dem 2- bis 3-fachen der Verdampfungsenthalpie des Adsorptivs im Bereich von Reaktionsenthalpien. Neben der physikalischen und chemischen Adsorption kann bei der Gasphasenadsorption zusätzlich die Kapillarkondensation als weiterer Adsorptionsmechanismus auftreten. Die Kapillarkondensation beschreibt den Phasenübergang Dampf/Flüssig der Adsorptive innerhalb einer bereits benetzten Kapillare. Durch eine Überlagerung von Adsorptmolekülen wird ein konkav gekrümmter Flüssigkeitsmeniskus ausgebildet, welcher eine Dampfdruckabsenkung und damit eine Füllung der Poren durch Kondensation zur Folge hat. Voraussetzung sind hohe Adsorptivkonzentrationen in der Gasphase und ein vorwiegend mesoporöses Poresystemen mit Porendurchmessern < 100 nm. Da bei der Kapillarkondensation die Wechselwirkungen zwischen den Adsorptmolekülen dominieren, liegt die freiwerdende Adsorptionsenthalpie in der Größenordnung der Verdampfungsenthalpie des Adsorptivs [3,4].

## 2.2 Adsorptionsgleichgewicht

Durch die Anlagerung der Adsorptive an der Feststoffoberfläche wird die Triebkraft der Adsorption minimiert, indem das von außen aufgeprägte Ungleichgewicht ausgeglichen und ein neuer Gleichgewichtszustand eingestellt wird. Die Lage des Gleichgewichts zwischen fluider und adsorbiertener Phase wird dabei von der Thermodynamik und die Geschwindigkeit der Wärme- und Stofftransportprozesse, mit der dieser Zustand angestrebt wird, über die Kinetik charakterisiert. Eine gemeinsame Betrachtung von Thermodynamik und Kinetik führt zur Beschreibung der Prozessdynamik. Da in der vorliegenden Arbeit ausschließlich Gleichgewichtszustände betrachtet werden, wird für eine detaillierte Diskussion der Kinetik und Prozessdynamik auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen [79–81].

Ein makroskopischer Gleichgewichtszustand ist dadurch gekennzeichnet, dass in einem definierten Zeitintervall die Anzahl an ad- und desorbierenden Molekülen identisch ist und somit mechanisches, thermisches und chemisches Gleichgewicht zwischen der fluiden und der adsorbierten Phase vorliegt. Zur eindeutigen Beschreibung des Gleichgewichtszustandes

sind die intensiven thermodynamischen Zustandsgrößen Temperatur  $T$ , Partialdruck des Adsorptivs in der fluiden Phase  $p_{A,GL}$  und Beladung des Adsorbens im Gleichgewicht  $X_{GL}$  ausreichend. Der Gleichgewichtszustand kann nach Abbildung 6 über die drei Darstellungsformen der Isothermen, Isosteren und Isobaren visualisiert werden.



**Abbildung 6: Darstellungsformen des thermodynamischen Gleichgewichts der Adsorption in Anlehnung an [3]**

Die Isotherme a) stellt den funktionalen Zusammenhang zwischen der Beladung und dem Partialdruck des Adsorptivs bei gleichbleibender Temperatur dar. Eine Isostere b) beschreibt die Beziehung zwischen dem Partialdruck des Adsorptivs und der Temperatur bei konstanter Beladung. Aus dieser Darstellung kann mithilfe der Isosterenmethode die isostere Adsorptionsenthalpie berechnet werden. Bei der Isobare c) wird die Gleichgewichtbeladung in Relation zur Temperatur bei konstantem Partialdruck des Adsorptivs betrachtet [3].

In Forschung und Praxis hat sich vor allem die Darstellung des Adsorptionsgleichgewichts als Isotherme bewährt. Im Folgenden werden die wichtigsten mathematischen Modelle zur Beschreibung der Einkomponentenadsorption aus der Gasphase aufgeführt. Dabei wird hinsichtlich der energetischen Wertigkeit der Feststoffoberfläche zwischen Isothermenmodellen für energetisch homogene und energetisch heterogene Oberflächen differenziert. Bei energetisch homogenen Oberflächen wird angenommen, dass alle Adsorptionsplätze über eine identische energetische Wertigkeit verfügen. Bei heterogenen Oberflächen ist die Wertigkeit der Adsorptionsplätze hingegen unterschiedlich und abhängig von den strukturellen und chemisch-physikalischen Eigenschaften des Adsorbens verteilt.

## 2.2.1 Isothermenmodelle zur Beschreibung homogener Oberflächen

### Henry-Isotherme

Die Henry-Isotherme ist eine einparametrische Isothermengleichung und stellt das einfachste Modell zur Beschreibung von Adsorptionsgleichgewichten dar. Sie beschreibt einen linearen Zusammenhang (Gleichung (2-1)) zwischen der Gleichgewichtsbeladung  $X_{GL}(T, p_{A,GL})$  und dem Partialdruck des Adsorptivs in der fluiden Phase  $p_{A,GL}$  mit einem konstanten Proportionalitätsfaktor  $k_H(T)$ , welcher auch als Henry-Koeffizient bezeichnet wird.

$$X_{Gl}(T, p_{A,Gl}) = k_H(T) \cdot p_{A,Gl} \quad (2-1)$$

Die Henry-Isotherme basiert auf den Annahmen, dass die Anzahl der zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze unendlich groß ist, jeder Adsorptionsplatz eine identische energetische Wertigkeit aufweist und keine Wechselwirkungen zwischen den Adsorptmolekülen auftreten. Diese Bedingungen werden nur im Bereich geringer Partialdrücke und entsprechend geringer Beladungen erfüllt, weshalb sich der Geltungsbereich der Henry-Isotherme auf diese Bereiche beschränkt [3].

### **Langmuir-Isotherme**

Die Langmuir-Isotherme ist eine zweiparametrische Isothermengleichung, welche durch Gleichsetzen der Adsorptions- und Desorptionsrate aus der kinetischen Gastheorie hergeleitet werden kann [82]. Neben den für die Henry-Isotherme geltenden Annahmen wird zusätzlich von der Modellvorstellung ausgegangen, dass die fluide Phase dem idealen Gasgesetz gehorcht und aufgrund einer begrenzten Anzahl von Adsorptionsplätzen nur eine monomolekulare Bedeckung der Adsorbensoberfläche möglich ist. Es findet keine Mehrschichtadsorption oder Kapillarkondensation statt. Mathematisch lässt sich die Langmuir-Isotherme nach Gleichung (2-2) darstellen, wobei der Parameter  $X_{mon}(T)$  die Monoschichtbeladung bei vollständiger Bedeckung der Adsorptionsplätze beschreibt. Die Konstante  $b_L(T)$  wird als Affinitätsparameter bezeichnet und drückt die Affinität zwischen Adsorptiv und Adsorbensoberfläche aus. Eine große Affinitätskonstante weist auf starke Anziehungskräfte zwischen Adsorptiv und Adsorbensoberfläche hin.

$$X_{Gl}(T, p_{A,Gl}) = X_{mon}(T) \cdot \frac{b_L(T) \cdot p_{A,Gl}}{1 + b_L(T) \cdot p_{A,Gl}} \quad (2-2)$$

Bei hohen Partialdrücken erreicht die Langmuir-Isotherme asymptotisch ein Sättigungsplateau und konvergiert gegen die Monoschichtbeladung  $X_{mon}(T)$  als Grenzwert. Für geringe Konzentrationen geht die Langmuir-Isotherme in ein lineares Verhalten über [83].

### **2.2.2 Isothermenmodelle zur Beschreibung heterogener Oberflächen**

#### **Freundlich-Isotherme**

Die Freundlich-Isotherme ist eine zweiparametrische Isothermengleichung empirischen Ursprungs [84]. Mathematisch gleicht sie einer Potenzfunktion (Gleichung (2-3)), wobei die beiden Parameter  $k_F(T)$  und  $n_F(T)$  an die experimentellen Daten angepasst werden. Der konstante Proportionalitätsfaktor  $k_F(T)$  wird dabei als Freundlich-Koeffizient und der Exponent  $n_F(T)$  als Heterogenitätsparameter bezeichnet. Letzterer ist ein Maß für die energetische Heterogenität der Adsorptionsplätze.

$$X_{GL}(T, p_{A,GL}) = k_F(T) \cdot p_{A,GL}^{n_F(T)} \quad (2-3)$$

Nimmt der Heterogenitätsparameter den Wert Eins an ( $n_F(T) = 1$ ), geht die Freundlich-Isotherme in die lineare Henry-Isotherme über und beschreibt ein energetisch homogenes System. Weicht der Wert des Freundlich-Exponenten von Eins ab ( $n_F(T) \neq 1$ ), können sowohl konkave ( $0 < n_F(T) < 1$ ) als auch konvexe ( $n_F(T) > 1$ ) Isothermen beschrieben werden. Im Fall einer konkaven Isotherme liegen deutlich weniger energetisch hochwertige als minderwertige Plätze vor. Bei einer konvexen Isotherme treten hingegen laterale Wechselwirkungen auf, die insbesondere bei hohen Beladungen die Adsorption stark beeinflussen. Im Gegensatz zur Langmuir-Isotherme bildet die Freundlich-Isotherme im Bereich kleiner Partialdrücke kein lineares Verhalten aus und nähert sich im Bereich hoher Partialdrücke auch keinem Sättigungsplateau an [3,83].

### Sips-Isotherme

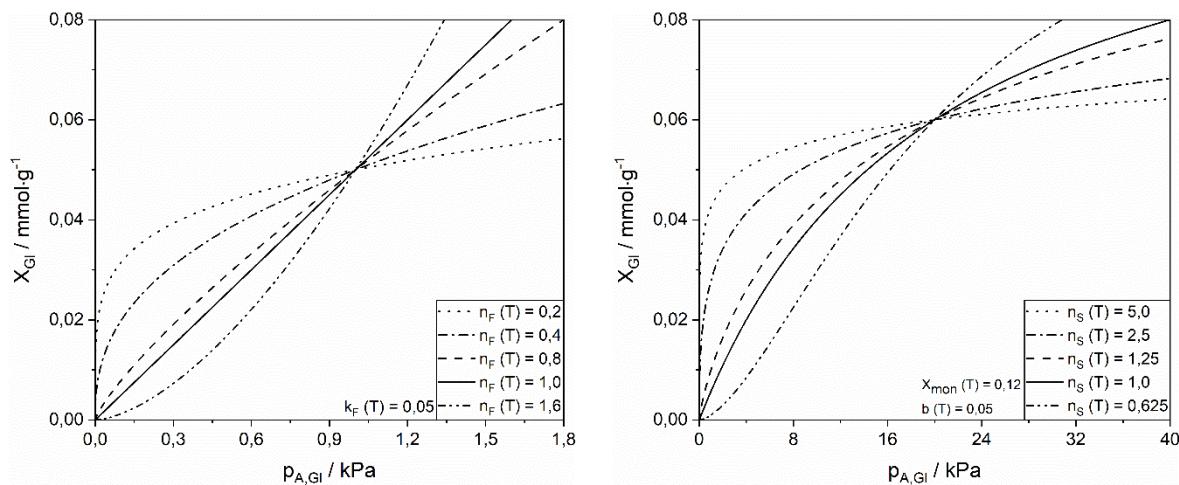
Die Sips-Isotherme ist eine dreiparametrische Isothermengleichung, welche aus der Kombination der Langmuir- und der Freundlich-Isotherme entsteht und deshalb auch als Langmuir-Freundlich-Gleichung bezeichnet wird [83,85]. Sie wurde entwickelt, um die Grenzbereiche der beiden Isothermenmodelle mathematisch besser abbilden zu können. Die Sips-Isotherme wird ebenfalls durch die Monoschichtbeladung  $X_{mon}(T)$ , den Affinitätsparameter  $b_S(T)$  und den Heterogenitätsparameter  $n_S(T)$  beschrieben (Gleichung (2-4)).

$$X_{GL}(T, p_{A,GL}) = X_{mon}(T) \cdot \frac{(b_S(T) \cdot p_{A,GL})^{\frac{1}{n_S(T)}}}{1 + (b_S(T) \cdot p_{A,GL})^{\frac{1}{n_S(T)}}} \quad (2-4)$$

Im Bereich geringer Partialdrücke zeigt die Sips-Isotherme, vergleichbar zur Freundlich-Isotherme, einen exponentiellen Verlauf, während sie mit zunehmendem Partialdruck, analog zur Langmuir-Isotherme, gegen ein Sättigungsplateau konvergiert. Nach Park et al. eignet sich die Sips-Isotherme besonders gut zur Beschreibung der Adsorption kurzkettiger Kohlenwasserstoffe an Zeolithen [86]. Auch Romero-Pérez und Aguilar-Armenta et al. empfehlen die Sips-Isotherme zur Beschreibung der Adsorption u. a. von C2-Kohlenwasserstoffen (Ethan und Ethen) an Zeolithen [87].

Sowohl bei der Sips- als auch bei der Freundlich-Isotherme wird zur Beurteilung der energetischen Wertigkeit der Adsorptionsplätze der Heterogenitätsparameter  $n(T)$  herangezogen. Die Größenordnung des Heterogenitätsparameters ist ein Maß für die Heterogenität der Oberfläche. Für den Spezialfall, dass die Adsorptionsplätze homogen sind und somit deren energetische Wertigkeit gleich ist, nimmt der Heterogenitätsparameter den Wert Eins an. Je größer die Abweichung vom Wert Eins, desto breiter ist die

Häufigkeitsverteilung der energetischen Wertigkeit. Beim Vergleich der Sips- und der Freundlich-Isotherme wird eine reziproke Abhängigkeit des Heterogenitätsparameters deutlich, sodass die Sips- im Gegensatz zur Freundlich-Isotherme für  $n_S(T) > 1$  einen konkaven und für  $0 < n_S(T) < 1$  einen konvexen Verlauf annimmt. Mit zunehmendem  $n_S(T)$  wird die Anfangssteigung der Sips-Isotherme steiler und die Krümmung konvergiert bereits bei geringen Beladungen gegen ein Sättigungsplateau. Zudem hat der Heterogenitätsparameter  $n_S(T)$  im Vergleich zum Heterogenitätsparameter  $n_F(T)$  einen deutlich größeren Einfluss auf die Krümmung der Isotherme. Grund dafür ist die Annahme einer monomolekularen Beladung bei der Sips-Isotherme. Abbildung 7 vergleicht die Verläufe der Sips- und Freundlich-Isotherme bei Variation der Heterogenitätsparameter  $n_S(T)$  und  $n_F(T)$ .



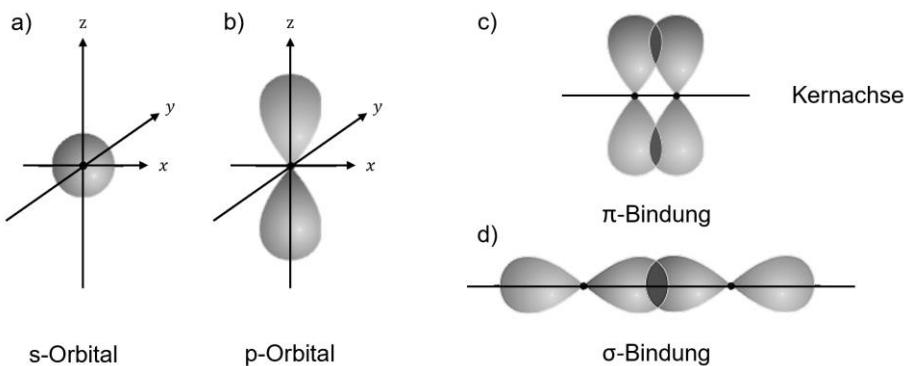
**Abbildung 7: Vergleich der Heterogenitätsparameter der Freundlich-Isotherme (links) und Sips-Isotherme (rechts)**

Für die Adsorption kurzkettiger Kohlenwasserstoffe an oxidischen Adsorbentien werden in der Literatur üblicherweise Werte des Heterogenitätsparameters  $n(T)$  zwischen 0,2 und 0,8 aufgeführt [46,50,88].

## 2.3 Wechselwirkungen bei der Adsorption

Während eines Adsorptionsprozesses treten Wechselwirkungen zwischen den Adsorptivmolekülen und der Adsorbensoberfläche sowie zwischen den Molekülen in der Adsorbatphase auf. Diese Wechselwirkungen entstehen auf Basis von anziehenden oder abstoßenden Kräften zwischen den beteiligten Reaktionspartnern, welche auf die unterschiedlichen Ladungsverteilungen und Elektronendichten in Atomen oder Molekülen zurückzuführen sind. Nach der Molekülorbitaltheorie wird der Aufenthaltsraum, in dem sich ein Elektron mit einer sehr hohen Wahrscheinlichkeit befindet, als Orbital bezeichnet. Es existieren verschiedene Gestalten von Aufenthaltswahrscheinlichkeitsräumen, wie bspw. das kugelförmige s-Orbital (a) oder das hantelförmige p-Orbital (b) (siehe Abbildung 8 (links)). Tritt eine Überlappung von zwei Atomorbitalen auf, entsteht eine kovalente Bindung mit einem

gemeinsamen Molekülorbital (siehe Abbildung 8 (rechts)). Hierbei wird zwischen  $\sigma$ - (c) und  $\pi$ -Bindungen (d) unterschieden. Moleküle verfügen über  $\sigma$ -Bindungen, wenn sich das Maximum der Elektronendichte infolge der Überlappung der Atomorbitale auf der Kernachse befindet. Bei  $\pi$ -Bindungen hingegen ist das Maximum der Elektronendichte von der Kernachse verschoben. Zum Beispiel treten  $\pi$ -Bindungen bei Doppel- und Dreifachbindungen von Alkenen bzw. Alkinen auf [89–91].



**Abbildung 8: Schematische Darstellung eines s- und p-Orbitals (links) und einer  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindung (rechts)**

Zusätzlich zur Überlappung der Atomorbitale beeinflusst die Elektronegativität die Verteilung und Elektronendichte im Molekül. Unterschiedliche Elektronegativitäten der beteiligten Atome führen zur Ausbildung von Partialladungen, die wiederum bei ungleichmäßiger Verteilung in der Molekülgeometrie einen Multipol und damit ein Multipolmoment entwickeln.

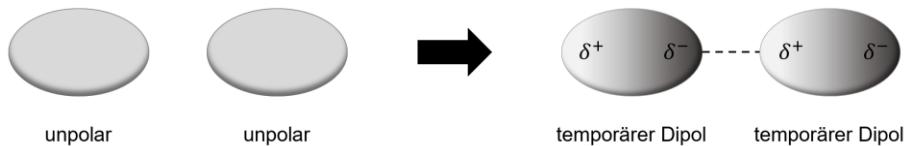
Beim Anlagerungsprozess eines Adsorptivmoleküls an die Oberfläche des Adsorbens wird nun zwischen schwachen elektrostatischen Wechselwirkungen (Induktions-, Dispersions- und Repulsionswechselwirkungen), starken elektrostatischen Wechselwirkungen (Multipolwechselwirkungen) und echten chemischen Bindungen mit Elektronenübergang (kovalente Bindungen) unterschieden. Während schwache elektrostatische Wechselwirkungen in allen Adsorptiv/Adsorbens- und Adsorptiv/Adsorptiv-Systemen auftreten, sind zur Ausbildung starker elektrostatischer Wechselwirkungen permanente elektrostatische Multipole der beiden Reaktionspartner erforderlich [78].

### 2.3.1 Wechselwirkungsmechanismen

Bei der in der vorliegenden Arbeit betrachteten Adsorption von Alkanen, Alkenen und Alkinen an Zeolithen treten hauptsächlich schwache elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Adsorbensoberfläche sowie zwischen Adsorptmolekülen in der adsorbierten Phase sowie starke elektrostatische Wechselwirkungen in Form von Multipol-Multipol- und Ion-Multipol-Wechselwirkungen auf. Monopole liegen hierbei vor allem in Form von positiv geladenen Kationen im Gerüst der Zeolithe vor, während sich Quadrupole bei Adsorptiven mit  $\pi$ -Bindungen ausbilden.

### Dispersions- und Repulsionswechselwirkungen

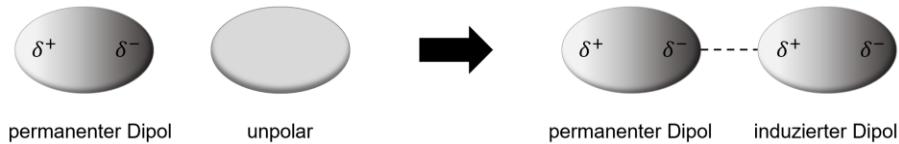
Sowohl bei polaren als auch bei unpolaren Molekülen kommt es infolge der kontinuierlichen Fluktuationen der ElektronendichteVerteilung in den Orbitalen zu einer temporären Ladungsverschiebung. Die Ladungsdichteverschiebung in einem Molekül induziert eine entgegengerichtete Ladungsdichteverschiebung im benachbarten Molekül. Dieser Mechanismus bewirkt die Ausbildung temporärer (kurzzeitiger) Dipole, welche bei ausreichender Kontaktzeit anziehende Wechselwirkungen zwischen den Molekülen zur Folge haben. Häufig werden diese Wechselwirkungen auch als Dispersionswechselwirkungen bezeichnet (siehe Abbildung 9). Die Stärke der Dispersionswechselwirkungen hängt vom Maß, mit dem sich die Elektronen innerhalb der Moleküle verschieben lassen (Polarisierbarkeitsvolumen) sowie dem Abstand der Moleküle ab. Wird der Abstand zwischen zwei Molekülen zu gering, kommt es infolge der Überlappung der Elektronenhüllen zu abstoßenden Kräften. Diese Kräfte werden als Repulsionswechselwirkungen bezeichnet und sind unabhängig von den elektrostatischen Eigenschaften der Moleküle. Repulsionswechselwirkungen treten somit bei polaren und bei unpolaren Molekülen auf [92].



**Abbildung 9: Schematische Darstellung von Dispersionswechselwirkungen**

### Induktionswechselwirkungen

Als Induktionswechselwirkungen werden Wechselwirkungen zwischen einem polaren Molekül oder Ion und einem unpolaren Molekül bezeichnet. Das permanente Multipolmoment des polaren Teilchens führt zu einer Ladungsverschiebung im unpolaren Molekül und sorgt so für einen temporären, induzierten Dipol (siehe Abbildung 10). In der Folge entstehen anziehende Wechselwirkungen zwischen gegensätzlichen Polarisierungen des permanenten Multipols und des induzierten Dipols. Die Stärke der Induktionswechselwirkungen wird vom Abstand der in Wechselwirkung stehenden Moleküle, der Polarisierbarkeit des unpolaren Moleküls und der elektrischen Ladung des polaren Moleküls oder Ions bestimmt [9,92].

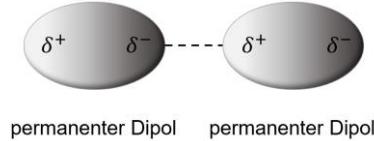


**Abbildung 10: Schematische Darstellung von Induktionswechselwirkungen**

### Wechselwirkungen zwischen permanenten Multipolen

Wechselwirkungen zwischen permanenten Multipolen sind starke elektrostatische Wechselwirkungen und bilden sich bspw. zwischen zwei permanenten Dipolen aus. Die Dipole

orientieren sich dabei so, dass gegensätzliche Ladungen anziehend und gleichartige Ladungen abstoßend aufeinander wirken (siehe Abbildung 11). Die Stärke der Multipolwechselwirkungen ist abhängig vom Abstand der beteiligten Multipole sowie ihrem Moment und beim Monopol von der elektrischen Ladung [92].



**Abbildung 11: Schematische Darstellung von Wechselwirkungen zwischen permanenten Multipolen**

### **Ion-Multipol-Wechselwirkungen**

Ion-Multipol-Wechselwirkungen beschreiben die elektrostatische Anziehung zwischen einem Ladungspotential und Molekülen mit Multipol. Die Multipole ordnen sich dabei so zum Ladungspotential an, dass die Ladung des Moleküls mit der entgegengesetzten Ladung des Ions anziehende Wechselwirkungen ausbilden kann. Die häufigsten Formen von Ion-Multipol-Wechselwirkungen sind Ion-Dipol- und Ion-Quadrupol-Wechselwirkungen (siehe Abbildung 12). Bei Ion-Quadrupol-Wechselwirkungen wechselwirken bspw. Moleküle mit  $\pi$ -Elektronensystem mit einem Kation (Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen). Die Delokalisierung eines oder mehrerer  $\pi$ -Elektronenpaare in einem Molekül führt dabei zur Ausbildung von Quadrupolen. Die Stärke der Kation- $\pi$ -Wechselwirkung hängt von der Ladung des Kations, dem Quadrupolmoment des Moleküls sowie dem Abstand zwischen Kation und Molekül ab [93].



**Abbildung 12: Schematische Darstellung von Ion-Dipol- (links) und Ion-Quadrupol-Wechselwirkungen (rechts)**

### **2.3.2 Wechselwirkungspotentiale**

Bei einem Adsorptionsprozess können sich mehrere Wechselwirkungen zeitgleich überlagern. Die resultierende Stärke der Gesamtwechselwirkung zwischen den Reaktionspartnern setzt sich additiv aus den einzelnen Wechselwirkungen bzw. deren potentieller Energien  $\phi$  zusammen (Gleichung (2-5)). Welche der Wechselwirkungsmechanismen den Adsorptionsprozess dominiert, hängt vom untersuchten Stoffsysteem und der Beladung ab.

$$\phi_{total} = \phi_{adsorpt-adsorbens} + \phi_{adsorpt-adsorpt} = (\phi_{Dis} + \phi_{Ind} + \phi_{El_i} + \phi_{Rep}) + \phi_{lat} \quad (2-5)$$

Für die jeweiligen Potentiale fasst Tabelle 2 die entsprechenden temperaturabhängigen aber orientierungsunabhängigen Berechnungsvorschriften zusammen. Der Parameter  $\phi_{El_i}$  steht dabei für die permanenten elektrostatischen Wechselwirkungen.

**Tabelle 2: Berechnungsvorschriften für potentielle Wechselwirkungsenergien [9,92]**

Art der Wechselwirkung	Berechnungsvorschrift
Dispersionswechselwirkungen	$\phi_{Dis} = -\frac{A}{r^6}$
Repulsionswechselwirkungen	$\phi_{Rep} = \frac{B}{r^{12}}$
Induktionswechselwirkungen	$\phi_{Ind} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{q_1^2 \alpha'_2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r^4}$
Permanente elektrostatische Wechselwirkungen	Ion-Dipol $\phi_{El_{\mu^*}} = -\frac{1}{3} \cdot \frac{q_1^2 (\mu_2^*)^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T} \cdot \frac{1}{r^4}$ Ion-Quadrupol $\phi_{El_{\theta_{xx}}} = -\frac{1}{5} \cdot \frac{q_1^2 (\theta_{2,xx})^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T} \cdot \frac{1}{r^6}$

Alle betrachteten Wechselwirkungen sind abhängig vom Abstand der Wechselwirkungspartner, wobei das Wechselwirkungspotential mit zunehmendem Abstand geringer wird. Dieser Zusammenhang wird mit zunehmender Ordnung der Multipole verstärkt.

Zur Berechnung der Dispersions- und Repulsionswechselwirkungen sind die Konstanten  $A$  und  $B$  notwendig. Die Konstante  $A$  kann dabei aus verschiedenen empirischen Ansätzen wie bspw. der London-, Slater-Kirkwood- oder Kirkwood-Müller-Gleichung berechnet werden [94,95]. Gleichung (2-6) stellt beispielhaft die Berechnungsvorschrift der Konstanten  $A$  nach der Kirkwood-Müller-Gleichung dar.

$$(A_{ij})_{KM} = 6m_{el}c^2 \cdot \frac{\alpha_i \cdot \alpha_j}{(\alpha_i/\chi_i) + (\alpha_j/\chi_j)} \quad (2-6)$$

Der Parameter  $m_{el}$  steht dabei für die Masse eines Elektrons und die Konstante  $c$  für die Lichtgeschwindigkeit, während  $\chi$  die magnetische Suszeptibilität darstellt.

Die Konstante  $B$  kann hingegen über den 6/12-Ansatz des Lennard-Jones Potentials (LJP) bestimmt werden. Im Lennard-Jones Potential ist die Summe der über einen Gleichgewichtsabstand  $r_0$  differenzierten Dispersions- und Repulsionswechselwirkungen gleich Null, sodass die Konstante  $B$  bei bekannter Konstante  $A$  und dem Gleichgewichtsabstand  $r_0$  nach Gleichung (2-7) berechnet werden kann. Der Gleichgewichtsabstand entspricht dabei der Summe der van-der-Waals-Radien der miteinander wechselwirkenden Reaktionspartner [9,94].

$$B_{ij} = \frac{A_{ij} \cdot r_0^6}{2} \quad (2-7)$$

## 2.4 Adsorptionswärme

Die beim exothermen Adsorptionsprozess freiwerdende Energie bzw. Wärme wird als Adsorptionswärme  $\Delta q_{Ads}$  bezeichnet. Die Adsorptionswärme ist eine messbare Prozessgröße und beschreibt die über die Systemgrenze (Grenzschicht des Adsorbens) abgeführte Wärme, die aus der Änderung der Enthalpie des Systems resultiert. Die Enthalpie hingegen ist eine Zustandsgröße und beschreibt den energetischen Zustand des Systems als Summe aus der inneren Energie und dem Produkt aus Druck und Volumen. In einem Adsorptionsprozess steht die Adsorptionsenthalpie  $\Delta h_{Ads}$  für die Enthalpiedifferenz zwischen den Zuständen des Adsorptivs in der Gasphase und auf der Feststoffoberfläche. Durch die Anlagerung der Moleküle auf dem Adsorbens während des Adsorptionsprozesses ändert sich infolge der Verschiebung des Gleichgewichts somit die Enthalpie des Systems um den Betrag der Adsorptionsenthalpie. Die Änderung der inneren Energie entspricht dabei der freigesetzten Adsorptionswärme, sodass unter Annahme der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes nach Gleichung (2-8) folgender Zusammenhang zwischen der molaren Adsorptionsenthalpie und Adsorptionswärme gilt:

$$\Delta h_{Ads} = \Delta q_{Ads} - RT \approx \phi_{total} - RT = \phi_{adsorpt-adsorbens} + \phi_{adsorpt-adsorpt} - RT \quad (2-8)$$

Die Höhe der freigesetzten Adsorptionswärme wird dabei maßgeblich von den auftretenden Wechselwirkungen der adsorbierenden Moleküle beeinflusst und ist folglich ein Maß für die Stärke aller auftretenden Wechselwirkungen und ungefähr gleich dem gesamten Wechselwirkungspotential [9].

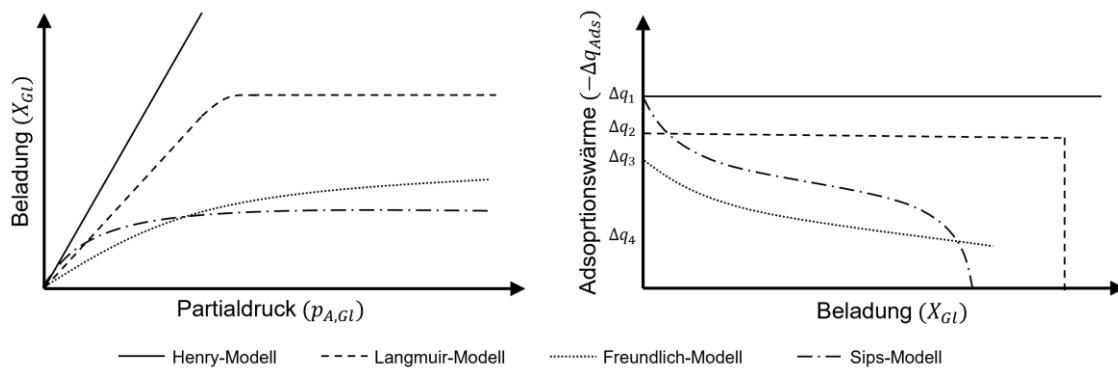
Allgemein wird zwischen einer integralen und einer differentiellen Adsorptionswärme unterschieden. Die integrale Adsorptionswärme entspricht der Wärmemenge, die freigesetzt wird, wenn das Adsorbens in einem Adsorptionsschritt vom unbeladenen Zustand bis zur Maximalkapazität beladen wird. Bei der differentiellen Adsorptionswärme wird das Adsorbens dagegen schrittweise beladen und die Adsorptionswärme für jeden k-ten Adsorptionsschritt einzeln bestimmt. Aus der differentiellen Adsorptionswärme lassen sich somit Oberfläche und Porenstruktur der untersuchten Adsorbentien detailliert energetisch charakterisieren. Des Weiteren kann aus der Summation der differentiellen Adsorptionswärme die integrale Adsorptionswärme berechnet werden. Mit Hilfe der integralen Adsorptionswärme können lediglich Rückschlüsse auf die gemittelten Eigenschaften der Adsorbensoberfläche gezogen werden. Eine Bestimmung der differentiellen Adsorptionswärme aus der integralen Adsorptionswärme ist nicht möglich [96,97].

### 2.4.1 Beladungs- und Temperaturabhängigkeit der Adsorptionswärme

Die Adsorptionswärme ist eine beladungs- und temperaturabhängige thermodynamische Kenngröße der Adsorption, die von vielen Parametern des Komplexes aus Adsorptiv und Adsorbens beeinflusst werden kann. Im Hinblick auf das Adsorptiv sind insbesondere die Größe und Geometrie der zu adsorbierenden Moleküle sowie die verschiedenen physikalisch-chemischen Eigenschaften wie Polarisierbarkeit, Dipol- und Quadrupolmoment ausschlaggebend. In Bezug auf das Adsorbens haben insbesondere die Porengröße, die Porengeometrie und die Oberflächenchemie eine dominierende Rolle. Diese strukturellen und chemisch-physikalischen Eigenschaften resultieren in einer energetischen Heterogenität der Adsorptionsplätze, die wiederum zur beladungsabhängigen Adsorptionswärme eines Stoffsystems führt. So liegen bei Adsorbentien mit einer multimodalen Porengrößenverteilung neben Meso- und Makroporen auch Mikroporen vor. Liegt die Größe der Mikroporen im Bereich des kritischen Moleküldurchmessers des Adsorptivs, können Wechselwirkungen des Adsorptivs mit mehr als einer Porenwand auftreten, wenn sich die Potentiale mehrerer Porenwände überlagern. Ein solcher Adsorptionsplatz ist als energetisch hochwertig einzustufen. Im Gegensatz dazu ist die energetische Wertigkeit eines in einer Makropore gelegenen Adsorptionsplatzes geringer, da Wechselwirkungen nur mit einer Porenwand auftreten können. Zusätzlich kann die energetische Wertigkeit der Adsorptionsplätze aufgrund von aktiven Zentren großer Polarität, wie es bspw. Kationen in Zeolithen darstellen, beeinflusst werden. Die Überlagerung beider Einflussfaktoren führt zu einer Verteilung der energetischen Wertigkeit der Adsorptionsplätze. Bei der Adsorption werden dabei energetisch hochwertige Adsorptionsplätze zuerst besetzt, da hierdurch die Energie des Gesamtsystems am stärksten minimiert werden kann. Im Bereich niedriger Beladungen wird folglich eine hohe Adsorptionswärme freigesetzt. Mit zunehmender Beladung nimmt diese geringere Werte an, da zunehmend energetisch weniger hochwertige Plätze besetzt werden. Allerdings können mit zunehmender Beladung anziehende Wechselwirkungen zwischen benachbarten Adsorptmolekülen auftreten, welche die Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorptiv überlagern. In Abhängigkeit der energetischen Heterogenität der Adsorptionsplätze und der Stärke der lateralen Wechselwirkungen kann die Adsorptionswärme deshalb mit zunehmender Beladung vom abnehmenden Verlauf abweichen. So steigt die Adsorptionswärme an, wenn die Zunahme des Beitrags der lateralen Wechselwirkungen größer ist als die Abnahme des Beitrags der Wechselwirkungen mit der Oberfläche, die infolge der Besetzung energetisch weniger hochwertiger Adsorptionsplätze entsteht. Ist die Veränderung der lateralen Wechselwirkungen hingegen kleiner, so nimmt die Adsorptionswärme weiterhin ab. Gleichen sich beide Veränderungen aus, so weist die Adsorptionswärme einen konstanten Verlauf mit zunehmender Beladung auf. Tritt bei hohen Beladungen eine Kapillarkondensation auf, dominieren aufgrund des großen Abstands zur

Adsorbensoberfläche die lateralen Wechselwirkungen und die Adsorptionswärme nimmt auf einen Wert in der Größenordnung der Verdampfungsenthalpie des Adsorptivs ab. Die Beladungsabhängigkeit der Adsorptionswärme ist dabei umso stärker ausgeprägt, je energetisch heterogener ein System aus Adsorptiv und Adsorbens ist. Im Spezialfall eines energetisch homogenen Systems wird, solange der Beitrag der lateralen Wechselwirkungen vernachlässigbar gering ist, mit zunehmender Beladung des Adsorbens eine konstante spezifische Adsorptionswärme frei, da alle Adsorptionsplätze eine gleiche energetische Wertigkeit aufweisen [77,98].

Für die in Kapitel 2.2 beschriebenen Isothermenmodelle ergeben sich daraus, unter den jeweiligen Annahmen für die energetische Wertigkeit der Adsorptionsplätze, charakteristische, idealisierte Verläufe der beladungsabhängigen Adsorptionswärme. Diese sind für die Henry-, Langmuir-, Freundlich- und Sips-Isotherme in Abbildung 13 dargestellt.



**Abbildung 13: Idealisierte Verläufe ausgewählter Adsorptionsisothermen (links) und beladungsabhängiger Adsorptionswärmenden (rechts)**

Bei der Henry-Isotherme ist aufgrund der Annahme energetisch gleichwertiger Adsorptionsplätze und der Vernachlässigung von Adsorpt-Adsorpt-Wechselwirkungen die Stärke der Wechselwirkungen über den gesamten Beladungsbereich konstant. Da keine Limitierung an Adsorptionsplätzen vorliegt, steigt die Beladung mit zunehmendem Partialdruck kontinuierlich an. Die freigesetzte Adsorptionswärme weist entsprechend über den gesamten Beladungsbereich einen konstanten Wert  $\Delta q_1$  auf.

Die Langmuir-Isotherme beruht auf identischen Annahmen wie die Henry-Isotherme, weshalb die Beladung zunächst ebenfalls linear mit dem Partialdruck ansteigt. Allerdings unterliegt die Langmuir-Isotherme zusätzlich der Annahme einer monomolekularen Bedeckung der Adsorbensoberfläche, weshalb die Isotherme nach vollständiger Belegung der Adsorbensoberfläche in ein Beladungsplateau übergeht. Der Verlauf der Adsorptionswärme ist infolge der konstanten Stärke der Wechselwirkungen ähnlich der Henry-Isothermen zunächst konstant beim Wert  $\Delta q_2$ . Da im Beladungsplateau allerdings keine weiteren Moleküle

adsorbieren, fällt die Adsorptionswärme nach der vollständigen Ausbildung der Monoschicht jedoch unmittelbar auf den Wert Null ab.

Basierend auf einer Potenzfunktion eignet sich die empirische Freundlich-Isotherme besonders gut zur Beschreibung von Adsorbentien mit energetisch heterogenen Adsorptionsplätzen. Zu Beginn des Adsorptionsprozesses adsorbieren die Moleküle an den energetisch hochwertigsten Plätzen, wohingegen mit zunehmender Beladung energetisch weniger hochwertige Plätze besetzt werden. Die Steigung der Isotherme nimmt folglich mit zunehmendem Partialdruck ab. Auch die Stärke der Wechselwirkungen nimmt mit steigender Beladung ab, sodass die Adsorptionswärme vom Wert  $\Delta q_2$  auf den Wert  $\Delta q_3$  fällt. Je größer die Differenz der energetischen Wertigkeiten der Adsorptionsplätze ist, desto stärker ist die Abnahme der beladungsabhängigen Adsorptionswärme ausgeprägt.

Die Sips-Isotherme kombiniert die Annahmen der Langmuir- und Freundlich-Isotherme. Im Bereich geringer Beladungen werden zunächst die energetisch hochwertigsten Plätze besetzt. Anschließend folgt die Adsorption an energetisch weniger hochwertigen Plätzen, wobei maximal eine monomolekulare Bedeckung erreicht werden kann. Der Verlauf der Sips-Isotherme nimmt im Bereich geringer Partialdrücke somit zunächst einen konkaven Verlauf an, konvergiert anschließend jedoch in ein Beladungsplateau. Die Heterogenität der Oberfläche und somit die Stärke der Wechselwirkungen nimmt mit zunehmender Beladung ab, sodass auch die Adsorptionswärme mit zunehmender Beladung geringere Werte annimmt. Bei Erreichen der monomolekularen Bedeckung fällt die Adsorptionswärme unmittelbar auf den Wert Null ab.

Analog zu den beschriebenen Mechanismen der Beladungsabhängigkeit können unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten für homo- und heterogene Adsorptionssysteme vorliegen. Infolge der Zunahme der kinetischen Energie der Moleküle nimmt die Stärke aller Wechselwirkungen mit zunehmender Temperatur ab. Bei homogenen Systemen ändert sich folglich die Wertigkeit der Bindung und somit die Adsorptionswärme. Aufgrund der energetischen Gleichheit aller Adsorptionsplätze verläuft die Veränderung im gesamten System jedoch identisch. Bei heterogenen Systemen kann infolge der Heterogenität hingegen eine ausgeprägtere und stärkere Temperaturabhängigkeit der Adsorptionswärme im Vergleich zu homogenen Systemen vorliegen, da die Adsorptionsplätze unterschiedlich stark auf eine Temperaturänderung reagieren [99].

#### 2.4.2 Methoden zur Bestimmung der Adsorptionswärme

Die Adsorptionswärme kann durch unterschiedliche Verfahren und Praktiken bestimmt werden, welche sich in ihrem experimentellen sowie rechnerischen Aufwand und in Folge dessen in ihrer Genauigkeit und Aussagefähigkeit unterscheiden. Dabei ist zu beachten, dass

insbesondere bei mathematischen Ansätzen zumeist eine Adsorptionsenthalpie bestimmt wird, welche entsprechend nach Gleichung (2-8) in eine Adsorptionswärme umgerechnet werden muss.

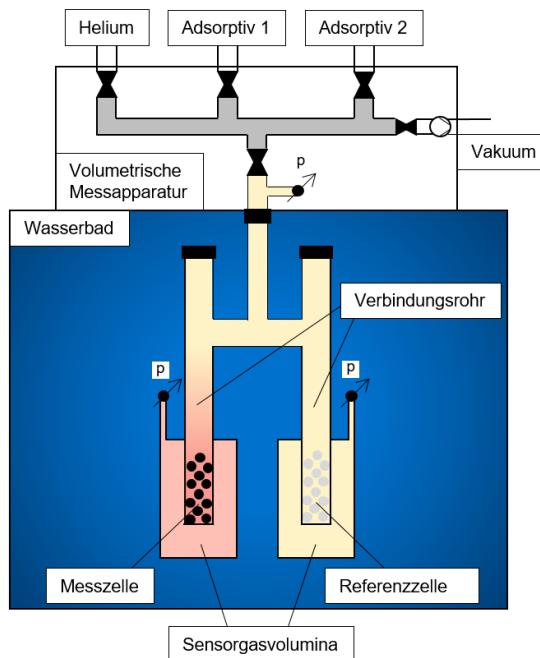
### Theoretische Bestimmung der Adsorptionswärme

Auf Seiten der theoretischen, indirekten Bestimmung der Adsorptionswärme steht als einfachste Möglichkeit eine Abschätzung anhand der Verdampfungsenthalpie des Adsorptivs. Ruthven et al. [78] schätzt die Adsorptionsenthalpie auf das 1,5- bis 2-fache der Verdampfungsenthalpie des Adsorptivs, wohingegen Gemmingen et al. [100] eine Größenordnung der Adsorptionsenthalpie vom 1,2- bis 3-fachen der Verdampfungsenthalpie des Adsorptivs angeben. Allerdings wird durch die Verwendung der Verdampfungsenthalpie nur der Einfluss des Adsorptivs auf die Adsorptionswärme betrachtet, wohingegen die Eigenschaften des Adsorbens keine Berücksichtigung finden. Zudem lassen sich keine Aussagen bezüglich der Beladungsabhängigkeit der Adsorptionswärme ableiten. Für eine bessere Beschreibung der Adsorptionswärme existiert eine Reihe thermodynamischer und molekulardynamischer Methoden. Den am häufigsten verwendeten Ansatz stellt die Isosterenmethode dar [3]. Wird ein Gleichgewicht der chemischen Potentiale in Gas- und Adsorbatphase angenommen, kann unter der Voraussetzung, dass keine Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsenthalpie vorliegt, die Adsorptionsenthalpie in Anlehnung an die Clausius-Clapeyron-Gleichung bestimmt werden. Die isostere Adsorptionsenthalpie entspricht hierbei der Steigung einer Adsorptionsisosteren multipliziert mit der idealen Gaskonstante [96,101,102]. Eine Abwandlung der Isosterenmethode bietet die Verwendung der van't-Hoff-Gleichung, bei der die Anfangssteigung der Isothermen als Funktion der inversen Temperatur in die Clausius-Clapeyron-Gleichung eingesetzt und die freigesetzte Adsorptionsenthalpie durch Multiplikation mit der idealen Gaskonstante berechnet werden kann [103–105]. Des Weiteren können potentialtheoretische Ansätze, wie bspw. das Polanyi-Potential [106,107] oder Großkanonische Monte-Carlo Simulationen [108,109] zur theoretischen Bestimmung der Adsorptionsenthalpie herangezogen werden.

### Experimentelle Bestimmung der Adsorptionswärme

Zur experimentellen Quantifizierung der Adsorptionsenthalpie hat sich neben der Temperaturprogrammierten Desorption (TPD) [110–112] vor allem die Bestimmung mithilfe eines Kalorimeters durchgesetzt. Je nach Bauweise wird dabei die Temperaturerhöhung beim exothermen Adsorptionsprozesses oder die daraus resultierende Druckänderung detektiert und in die Adsorptionsenthalpie umgerechnet. Typische Kalorimeter sind das Tian-Calvet-Kalorimeter [51,97,113–116], das Sensorgaskalorimeter nach Zimmermann [117] oder das Sensorgaskalorimeter nach Bläker et al. [118].

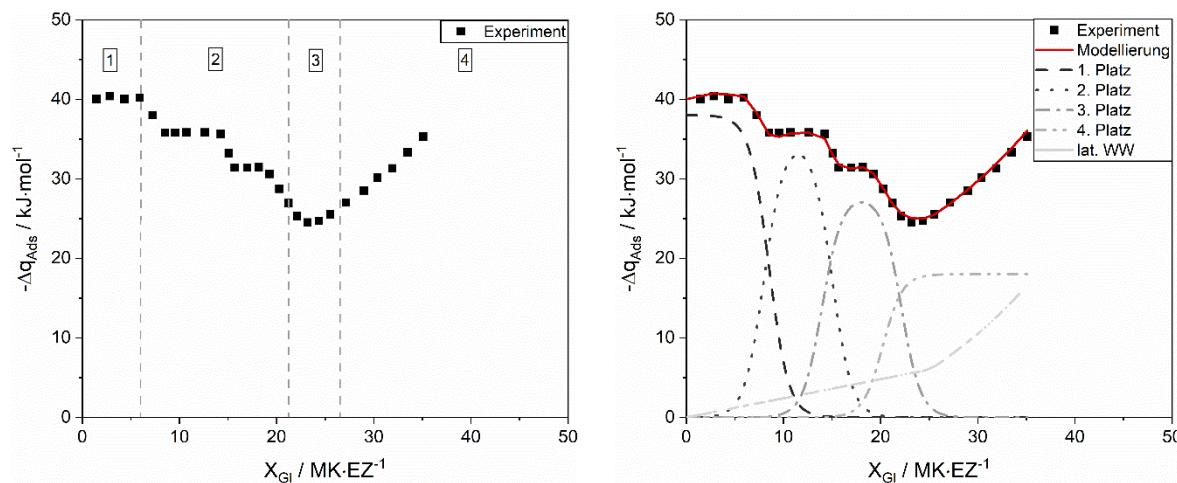
Beim Sensorgaskalorimeter nach Bläker et al. [118] ist das Kalorimeter symmetrisch aufgebaut und besteht aus einer Mess- und einer Referenzzelle. Die Innenvolumina der beiden Zellen sind untereinander und mit einem volumetrischen Messgerät verbunden. Des Weiteren sind sowohl die Mess- als auch die Referenzzelle von einem zylindrischen äußeren Volumen umgeben, innerhalb derer die kalorimetrische Messung stattfindet. Die Volumina sind mit einem Sensorgas gefüllt und jeweils an einen Drucksensor angeschlossen. Während eines Adsorptionsexperimentes befindet sich in der Messzelle das Adsorptionsmittel, während die Referenzzelle mit inerten Glaskugeln gefüllt ist. Dies soll eine möglichst weitgehende Symmetrie ohne Adsorption in der Referenzzelle gewährleisten. Bei einem Adsorptionsschritt kommt es somit nur innerhalb der Messzelle zur Adsorption, sodass die Temperatur in der Messzelle steigt. Der freiwerdende Wärmestrom wird durch die Wärmetransportmechanismen der Wärmeleitung und Konvektion durch das Sensorgasvolumen der Messzelle, in der es in der Folge zu einer Temperatur- und entsprechend zu einer Druckänderung kommt, in das Wasserbad übertragen. In der Referenzzelle findet an den unporösen Glaskugeln keine messbare Adsorption statt, sodass die Temperatur und der Druck im Sensorgasvolumen der Referenzzelle konstant bleiben. Die resultierende Druckdifferenz zwischen den beiden Sensorgasvolumina ist ein Maß für die im Adsorptionsprozess freigesetzte Adsorptionswärme. Zur Limitierung externer Störgrößen und der Gewährleistung einer konstanten Messtemperatur ist das gesamte Kalorimeter während der Adsorptionsmessung in einem Wasserbad eingetaucht. Abbildung 14 zeigt den schematischen Aufbau des Sensorgaskalorimeters.



**Abbildung 14: Schematische Darstellung des Sensorgaskalorimeters nach Bläker et al. [118]**

### 3 Modell zur Beschreibung der Adsorptionswärme

Bei der Adsorption bilden die Adsorptivmoleküle in der Regel mehrere, sich überlagernde Wechselwirkungen mit teilweise unterschiedlichen Wechselwirkungspartnern aus. Um eine quantitative Beurteilung der energetischen Beiträge der einzelnen Wechselwirkungen zu erhalten, ist eine Analyse der Wechselwirkungen notwendig, deren Beschreibung als Funktion der Beladung den beladungsabhängigen Verlauf der Adsorptionswärme ergeben. Ausgehend von der Betrachtung idealisierter Systeme mit definierten Adsorptionsplätzen verschiedener energetischer Wertigkeit soll ein physikalisches Modell entwickelt werden, dass eine beladungsabhängige Beschreibung der energetischen Beiträge der Adsorptionswärme ermöglicht. Exemplarisch wird dazu der in Abbildung 15 (links) dargestellte Verlauf betrachtet.



**Abbildung 15: Prinzip der mathematischen Modellierung**

Der Verlauf der Adsorptionswärme lässt sich in vier charakteristische Bereiche unterteilen. Im ersten Abschnitt (1) liegen überwiegend homogene Adsorptionsplätze gleicher energetischer Wertigkeit vor. Das ausgeprägte Plateau steht für Wechselwirkungen zwischen dem Adsorptivmolekül und dem energetisch hochwertigsten Adsorptionsplatz im Adsorbens. Wechselwirkungen dieses energetischen Beitrags liegen solange vor, bis alle Adsorptionsplätze der entsprechenden energetischen Wertigkeit erschöpft sind. Die Länge des ersten Plateaus ist somit von der Anzahl der energetisch hochwertigsten Adsorptionsplätze abhängig. In einem Zeolithen definiert, unter der Annahme, dass ein Adsorptivmolekül mit einem Kation wechselwirkt, die Anzahl an Kationen auf einer Position die Länge des Plateaus. Laterale Wechselwirkungen sind in diesem Abschnitt vernachlässigbar, da infolge der geringen Beladung die Moleküle weit voneinander entfernt adsorbieren und der Abstand zu groß ist, um untereinander Wechselwirkungen auszubilden. Im Abschnitt (2) findet, nach Absättigung der energetisch hochwertigsten Adsorptionsplätze die Adsorption bei höheren Beladungen an energetisch weniger hochwertigen Adsorptionsplätzen statt. Aufgrund der zunehmenden Anzahl an Molekülen auf dem Adsorbens nimmt der Abstand zwischen den

adsorbierenden Molekülen ab, sodass diese auch untereinander Wechselwirkungen ausbilden können. Aus dem abnehmenden Verlauf der Adsorptionswärme folgt jedoch, dass der zusätzliche Beitrag der lateralen Wechselwirkungen geringer ist als der abnehmende Beitrag der Adsorptionswärme durch die Besetzung energetisch weniger hochwertiger Plätze. Die Adsorptionswärme nimmt infolge der Besetzung energetisch weniger hochwertiger Plätze solange ab, bis der zusätzliche Beitrag der lateralen Wechselwirkungen die Abnahme kompensiert. Im Abschnitt (3) ist eine monomolekulare Bedeckung der Adsorbensoberfläche erreicht und die Moleküle können mit ihren Nachbarn innerhalb der Schicht wechselwirken. Infolgedessen nimmt der Beitrag der lateralen Wechselwirkungen so stark zu, dass der abnehmende Beitrag der Wechselwirkungen mit den Kationen überkompensiert wird. Die Adsorptionswärme steigt bis zum Erreichen der monomolekularen Bedeckung linear an. In Abschnitt (4) beginnt die Füllung der Poren und die Adsorptdichte steigt. Die Moleküle sind dreidimensional von benachbarten Molekülen umgeben und können laterale Wechselwirkungen in alle Richtungen ausbilden. In diesem Beladungsbereich dominieren die lateralen Wechselwirkungen und nehmen exponentiell zu. Wechselwirkungen mit der Oberfläche verlieren mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche an Bedeutung.

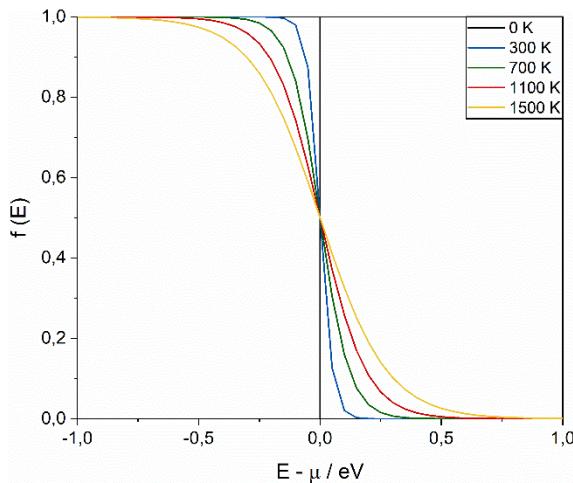
Um den Verlauf der Adsorptionswärme beladungsabhängig abzubilden, können die Wechselwirkungen zwischen allen Reaktionspartnern auf den einzelnen Plätzen zusammengefasst und mit Hilfe einer Verteilungsfunktion beschrieben werden. Eine Summation aller einzelnen Verteilungsfunktionen liefert den beladungsabhängigen Verlauf der Adsorptionswärme (siehe Abbildung 15 (rechts)).

### 3.1 Physikalisches Modell

Zur mathematischen Modellierung der Adsorptionswärme wird auf die Fermi-Dirac-Verteilung zurückgegriffen. Die Fermi-Dirac-Verteilung beschreibt das makroskopische Verhalten eines Systems, dass aus einer großen Anzahl identischer Teilchen vom Typ Fermion besteht und sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Aus den Bedingungen, dass im thermodynamischen Gleichgewicht die Temperatur  $T$ , die Stoffmenge  $n$  und das Volumen  $V$  konstant sind, kann die Fermi-Dirac-Verteilung über eine Minimierung der Freien Energie hergeleitet werden. Der Verteilung liegen die Annahmen zugrunde, dass keiner der Zustände mit mehr als einem Teilchen besetzt werden kann. Dies führt dazu, dass jedem Teilchen ein eigener, fest definierter Platz zugeordnet ist. Des Weiteren ergibt sich durch den Austausch zweier gleichartiger Teilchen kein neuer Zustand. Die Fermi-Dirac-Verteilung gibt somit die Wahrscheinlichkeit  $f(E)$  an, dass bei einer gegebenen Temperatur  $T$  ein Zustand der Energie  $E$  von einem Teilchen besetzt ist. Die Wahrscheinlichkeit kann mit Gleichung (3-1) formuliert werden [119,120].

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu_i}{k_B T}\right) + 1} \quad (3-1)$$

Der Parameter  $E$  bezeichnet die Energie für den Zustand eines Teilchens,  $\mu_i$  das chemische Potential des Teilchens und  $k_B T$  die thermische Energie, wobei  $k_B$  die Boltzmann-Konstante ( $1,380 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ) ist. Da die Besetzung der Zustände durch die Fermionen von der mittleren thermischen Energie des Systems abhängt, liegt eine Temperaturabhängigkeit vor. Abbildung 16 stellt die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion für verschiedene Temperaturen dar.



**Abbildung 16: Fermi-Dirac-Verteilung bei unterschiedlichen Temperaturen**

Für eine Temperatur von 0 K gleicht die Fermi-Dirac-Verteilung einer Sprungfunktion. In diesem Fall sind die vorliegenden Zustände entweder besetzt (1) oder unbesetzt (0). Mit zunehmender Temperatur bildet sich ein fließender Übergang aus, sodass der Verlauf von der Sprungfunktion abweicht. Ist die Temperatur so hoch, dass die Energien größer als die thermische Energie  $k_B T$  sind, nähert sich die Fermi-Dirac-Verteilung der Boltzmann-Verteilung an. Die Fermi-Dirac-Verteilung kann neben Fermionen auch auf Elektronen, Fehlstellen in Kristallen oder Ab- und Adsorptionsvorgänge angewendet werden. So verwenden Park et al. die Fermi-Dirac-Verteilung zur Beurteilung der Energieverteilung von Adsorptionsplätzen [121].

In Anlehnung an die Fermi-Dirac-Verteilung wurde ein Modell entwickelt, mit der die beladungsabhängige Adsorptionswärme beschrieben werden kann. Die Fermi-Dirac-Verteilung eignet sich, da sie eine mathematische Beschreibung einer Stufenfunktion mit fließenden Übergängen liefert und auch die Vorstellungen einer Boltzmann-Verteilung berücksichtigt. Das entwickelte Modell beschreibt in Abhängigkeit der Beladung einen energetischen Beitrag, der ausgehend von einem Maximalwert auf Null abfällt. Es verbindet die Wahrscheinlichkeitsangabe der Fermi-Dirac-Verteilung mit dem maximal möglichen Beitrag aller Wechselwirkungen einer Kationenposition. Mathematisch wird anstelle des

Quotienten aus der Differenz der Energie eines Systems  $E$  zum chemischen Potential des Teilchens  $\mu_i$  bezogen auf die thermische Energie  $k_B T$  die Beladung auf dem Adsorbens  $X_{Gl}$  im jeweiligen Adsorptionsschritt verwendet.  $X_{Gl}$  kann Werte zwischen 0 und  $+\infty$  annehmen und hat formal die Einheit Moleküle pro Einheitszelle. Zudem muss die sukzessive Belegung der energetisch weniger hochwertigen Kationenpositionen mit zunehmender Beladung durch eine Verschiebung des entsprechenden energetischen Beitrags um die Anzahl an energetisch höherwertigen Adsorptionsplätzen berücksichtigt werden. Die Beladung  $X_{Gl}$  wird folglich um den Faktor  $N_k$  aufaddiert, der die Anzahl adsorbiertener Moleküle an Kationen auf dieser und aller energetisch höherwertigen Positionen repräsentiert. Der auf den maximalen Wert bezogene energetische Beitrag einer Kationenposition ergibt sich somit in der allgemeinen Form zu Gleichung (3-2). Bei negativen Werten des Exponenten steigt die Funktion bis zum Maximalwert 1 an und fällt bei positiven Werten bis auf 0 ab. Im Wendepunkt der Funktion nimmt der Exponent den Wert Null an.

$$f(X_{Gl}) = \frac{1}{\exp(-X_{Gl} + \sum_{k=1}^N N_k) + 1} \quad (3-2)$$

Zur mathematischen Modellierung des in Abbildung 15 dargestellten Verlaufs der beladungsabhängigen Adsorptionswärme müssen die jeweiligen Verteilungsfunktionen mit dem entsprechenden maximal möglichen energetischen Beitrag der jeweiligen Kationenposition  $\Delta q_{o,p}$  verknüpft werden. Dabei bezeichnet  $o$  das Molekül und  $p$  die Kationenposition. Der maximale energetische Beitrag umfasst die Einzelbeiträge aller Wechselwirkungen des Adsorptivmoleküls mit einem Kation auf der entsprechenden Position inklusive der Wechselwirkungen mit dem Zeolithgerüst. Da die Adsorption zunächst an den energetisch hochwertigsten Adsorptionsplätzen erfolgt, stellt die initiale Adsorptionswärme den maximalen energetische Beitrag der hochwertigsten Kationenposition  $\Delta q_{o,1}$  dar. Sind alle Plätze dieser Kationenposition besetzt, muss durch die Verknüpfung mit der Verteilungsfunktion der energetische Beitrag auf Null abnehmen. Zeitgleich wird die Position mit der zweithöchsten Wertigkeit besetzt. Da diese Kationenposition zu Beginn noch unbesetzt ist, muss zur mathematischen Beschreibung eine zusätzliche ansteigende Verteilungsfunktion eingeführt werden. Dies wird realisiert, indem Gleichung (3-2) mit negativen Vorzeichen verwendet wird. Sind alle Kationenpositionen dieser energetischen Wertigkeit ebenfalls belegt, muss wiederum eine abnehmende Verteilungsfunktion für diesen Adsorptionsplatz folgen. Die Besetzung aller weiteren Kationenpositionen muss demnach durch eine ansteigende und eine abnehmende Verteilungsfunktion berücksichtigt werden. Die beladungsabhängige Adsorptionswärme des idealisierten Systems in Abbildung 15 lässt sich dann nach Gleichung (3-3) durch eine Addition der Beiträge der einzelnen Verteilungsfunktionen multipliziert mit den jeweiligen maximalen energetischen Beiträgen der entsprechenden Kationenposition beschreiben.

$$\Delta q_{Ads}(X_{Gl}) = \Delta q_{o,1} + \Delta q_{o,p} \cdot \left( -\frac{1}{1 + e^{(-X_{Gl} + N_{o,p})}} \right) + \sum_{p=2}^N \Delta q_{o,p} \cdot \left( \frac{1}{1 + e^{(-X_{Gl} + \sum_{p'=1}^{p-1} N_{o,p'})}} - \frac{1}{1 + e^{(-X_{Gl} + \sum_{p'=1}^{p-1} N_{o,p'} + \sum_{p'=1}^{p-1} N_{o,p'+1})}} \right) + j \cdot \Delta h_V \quad (3-3)$$

Da in der Modellvorstellung der Verteilungsfunktionen gegenseitige Wechselwirkungen von Teilchen vernachlässigt werden, werden die in Abbildung 15 im Abschnitt 3 und 4 auftretenden zusätzlichen lateralen Wechselwirkungen durch den Summanden  $j \cdot \Delta h_V$  beschrieben. Hierbei stellt  $j$  einen Vorfaktor und  $\Delta h_V$  die Verdampfungsenthalpie des Adsorptivs dar. Bis zur Ausbildung der monomolekularen Bedeckung des Adsorbens in Abschnitt 3 nehmen die lateralen Wechselwirkungen linear zu und der Vorfaktor  $j$  wird durch den Bedeckungsgrad  $\theta$  ersetzt. Der Bedeckungsgrad stellt dabei das Verhältnis der Beladung des  $k$ -ten Adsorptionsschrittes im Gleichgewicht zur Beladung bei monomolekularer Bedeckung des Adsorbens nach Gleichung (3-4) dar.

$$\theta = \frac{X_{Gl}}{X_{mon}} \quad (3-4)$$

Laterale Wechselwirkungen die in Abschnitt 4 auftreten, sind aufgrund der großen Anzahl adsorbiert Moleküle stärker und steigen in diesem Bereich exponentiell an. Um dies mathematisch zu berücksichtigen, wird der Vorfaktor  $j$  in diesem Beladungsbereich aus der Summe eines linearen und eines exponentiellen Anteils gebildet (Gleichung (3-5)).

$$j = \begin{cases} \theta & \text{für } \theta \leq 1 \\ \theta + [(\theta - 1) * 5] * e^\theta & \text{für } \theta > 1 \end{cases} \quad (3-5)$$

## 3.2 Anfangs- und Randbedingungen

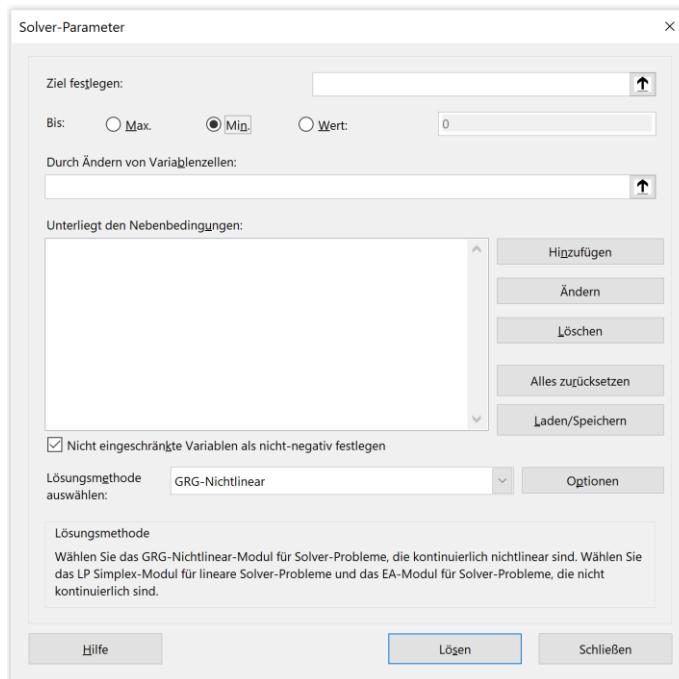
Die Adsorptionswärme lässt sich beladungsabhängig durch das numerische Lösen des in Gleichung (3-3) dargestellten, allgemeinen inkrementellen Modells berechnen. Allerdings erhält jede Verteilungsfunktion neben der Laufvariablen  $X_{Gl}$  mit dem Wärmebeitrag  $\Delta q_{o,p}$  und der Anzahl adsorbiert Moleküle an Kationen auf einer Position  $N_{o,p}$  zwei unbekannte Variablen. Zudem erhöht sich mit zunehmender Anzahl an erreichbaren Kationenpositionen im Zeolithen die Anzahl an Summanden, wodurch die Zahl an Unbekannten steigt. Um die Anzahl an Unbekannten zu reduzieren, kann aus der initialen Adsorptionswärme der Wärmebeitrag für die erste Kationenposition vorgegeben werden. Durch eine Berechnung der energetischen Beiträge aller weiterer Kationenpositionen ist zudem die Vorhersage aller  $\Delta q_{o,p}$ -Werte für die weiteren Kationenpositionen möglich. Die Anzahl an unbekannten Variablen reduziert sich folglich auf die Anzahl adsorbiert Moleküle an Kationen auf einer

Position  $N_{o,p}$ . Um die Berechnung abweichender lokaler Minima zu vermeiden, werden bei der numerischen Lösung der Verteilungsfunktion die Startwerte von  $N_{o,p}$  in Anlehnung an die Plateaulängen in den experimentellen Daten gewählt, da erwartet wird, dass die kalkulierten Werte im näheren Wertebereich dieser Größen liegen und somit Konvergenzprobleme umgangen werden können.

Der Modellierung liegen einige Annahmen zu Grunde. So wird davon ausgegangen, dass nur der mathematische Ansatz der Fermi-Dirac-Verteilung auf das vorliegende inkrementelle Modell übertragen wird und die variablen Parameter aus thermodynamischer Sicht interpretierbar sind. Außerdem wird angenommen, dass das Adsorbens im ersten Adsorptionsschritt vollständig unbeladen ist und die Adsorption in energetischer Reihenfolge zunächst an den hochwertigsten und mit zunehmender Beladung an den energetisch weniger hochwertigen Plätzen stattfindet. Die dabei auftretenden Wechselwirkungen des Adsorptivmoleküls sind nur mit einer spezifischen Kationenposition möglich. Wechselwirkungen mit weiter entfernten Kationenpositionen werden ausgeschlossen.

### 3.3 Methodik der Modellierung

Zur numerischen Lösung des aufgestellten Modells wird ein iteratives Lösungsverfahren mit Hilfe des Excel-Solvers angewandt. Die Einstellungen und Bedingungen dieses Prozesses können entsprechend Abbildung 17 festgelegt werden. Bei dem vom Solver angestrebtem Zielwert wird eine Minimierung des kumulierten Fehlerquadrates zwischen den experimentellen und berechneten Adsorptionswärmen in jedem k-ten Adsorptionsschritt angestrebt. Die dabei zu ändernden Variablen beschränken sich auf die Anzahl adsorbiert Moleküle an Kationen auf einer Position  $N_{o,p}$ . Der Excel-Solver variiert anschließend die ausgewählten Größen solange, bis ein minimaler Wert des Fehlerquadrates bestimmt wurde.



**Abbildung 17: Oberfläche des Excel-Solvers**

Als Lösungsverfahren stehen dem Excel-Solver die lineare Lösungsmethode *Simplex-LP* sowie die beiden nicht linearen Lösungsmethoden *GRG-Nichtlinear* und *EA (Evolutionärer Algorithmus)* zur Verfügung [122]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird die *GRG-Nichtlinear*-Methode verwendet, da dort im Vergleich zum *Evolutionären Algorithmus* keine Grenzwerte für die Variablen definiert werden müssen. Die *GRG-Nichtlinear*-Methode nutzt eine Zielfunktion, die durch die Variation der definierten Variablen entsteht. Mit Hilfe des Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) Verfahrens, welches zur Gruppe der Quasi-Newton-Verfahren gehört, wird die Hesse-Matrix iterativ approximiert und somit ein lokales Minimum der Zielfunktion gesucht. Während der Iteration wird ein eingestellter Konvergenzwert von  $1 \cdot 10^{-4}$  für den Gradienten der Zielfunktion angestrebt. Wird dieser Wert erreicht, ist die Bedingung eines Minimums erfüllt und die aktuellen Werte der Variablen werden als lokal optimale Lösung des Problems ausgegeben. Eine schrittweise Anpassung der Startwerte durch die gefundenen Lösungen ermöglicht eine weitere Minimierung des Fehlerquadrates. Dieses Vorgehen wird solange wiederholt, bis in Anlehnung an ein Konfidenzintervall von 90 % ein Fehlerquadrat kleiner Zehn erreicht wird, welches als Abbruchkriterium definiert ist [123]. Als Ergebnis der Modellierung erhält man die vorliegende Anzahl adsorbiert Moleküle auf einer Position  $N_{o,p}$  [124].

## 4 Experimentelles und Methoden

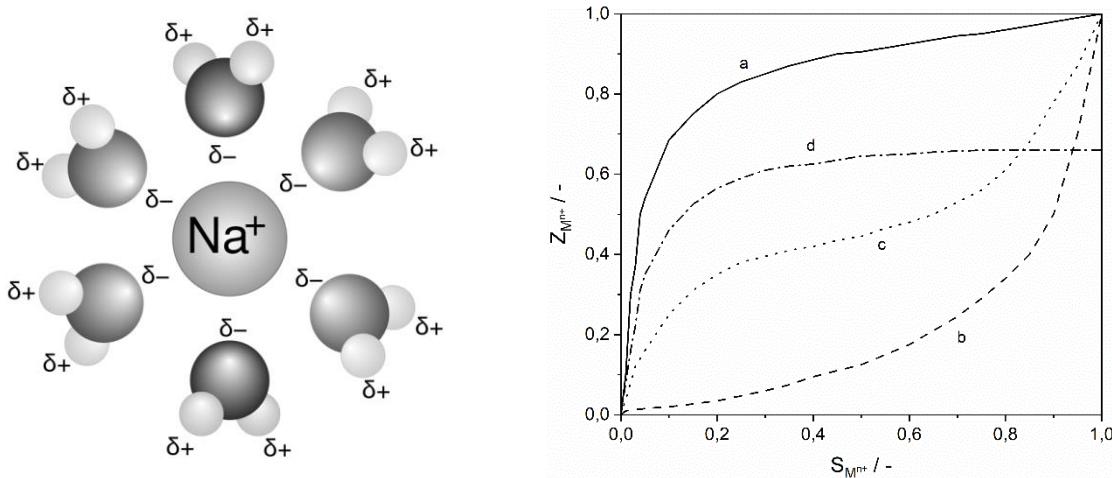
Das folgende Kapitel beschreibt die experimentellen Rahmenbedingungen der vorliegenden Arbeit. Hierbei werden zunächst die verwendeten Stoffsysteme vorgestellt, wobei der Fokus auf den modifizierten Zeolithen liegt. Es folgt eine Erläuterung der verwendeten Messtechnik zur simultanen Bestimmung von Adsorptionsgleichgewichten und Adsorptionswärmen. Abschließend wird auf die Methoden zur Versuchsauswertung und Fehlerdiskussion eingegangen.

### 4.1 Modifizierte Zeolithe

Bei Standard LTA- und FAU-Zeolithen erfolgt der Ladungsausgleich im Herstellungsprozess aufgrund der niedrigeren Rohstoffkosten durch  $\text{Na}^+$ -Kationen. Das  $\text{Na}^+$ -Kation bildet jedoch nur eine schwache Bindung mit der Zeolithstruktur aus, sodass dieses durch andere Kationen vollständig oder teilweise ausgetauscht werden kann. Der Ionenaustausch kann dabei in der flüssigen Phase mit einer Waschlösung, welche das gewünschte Austausch-Kation enthält, erfolgen. Die austauschbare Ladungsmenge wird durch den Aluminiumgehalt des Zeoliths bestimmt. Die Triebkraft wird von der Stärke der elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen der geladenen Zeolithstruktur und den Kationen, den Wechselwirkungen der Kationen in der Waschlösung und von der Größe des Kations beeinflusst [18,125]. In der Waschlösung sind die Kationen von Wassermolekülen in Form einer Hydrathülle umgeben, die durch Ion-Dipol-Wechselwirkungen zwischen dem Kation und den Wassermolekülen entsteht (siehe Abbildung 18 (links)). Diese Hydrathülle kann je nach Größe, Valenz und Ladungsdichte des Kations aus mehreren Schichten bestehen und so die Diffusion des Austausch-Kations in die Poren beeinflussen. Ist der Komplexdurchmesser der gelösten Kationen durch die Wassermoleküle größer als die Porenöffnung der Zeolithe, so wird eine Diffusion und damit ein Austausch verhindert [95,126]. Zudem ist der Abstand der Kationen zu den Sauerstoffanionen durch die Hydrathüllen größer, wodurch das Kation schwächer gebunden ist. Auch schirmt die Hydrathülle die Erreichbarkeit der Kationen für Adsorptivmoleküle ab. Die Größe der Hydrathülle kann mithilfe der Hydratationsenthalpie des jeweiligen Kations abgeschätzt werden. Divalente Erdalkalikationen weisen eine mit der Periode abnehmende Hydrathülle auf, die aber stets größer als die Hydrathülle des einfach positiv geladenen  $\text{Na}^+$ -Kations ist.

Der Ionenaustausch beruht auf der Einstellung eines Austauschgleichgewichts zwischen den Kationen im Zeolithen und der Waschlösung. Der Austauschgrad in Abhängigkeit der Konzentration der Waschlösung kann in Form von Ionenaustauschisothermen veranschaulicht

werden. Abbildung 18 (rechts) stellt die allgemeinen Formen von Ionenaustauschisothermen als Molenbruch im Material  $Z_{M^{n+}}$  gegenüber dem Molenbruch in der Waschlösung  $S_{M^{n+}}$  dar.



**Abbildung 18: Schematische Darstellung einer Hydrathülle (links) [127] und allgemeine Form von Ionenaustausch-Isothermen (rechts) [18]**

Je nach Selektivität des einzutauschenden Kations gegenüber dem im Zeolithen enthaltenden Kation ergeben sich charakteristische Ionenaustauschisothermen für den binären Austausch mit a) einer hohen Selektivität des Zeolithen für das einzutauschende Kation, b) einer geringen Selektivität für das einzutauschende Kation, c) einer Selektivitätsumkehr mit zunehmendem Anteil des einzutauschenden Kations und d) einem unvollständigen Austausch eines ursprünglich bevorzugten Kations. Der Ionenaustausch läuft in die gewünschte Richtung ab, wenn die Gibbs-Energie der Austauschreaktion kleiner Null ist. Dies ist der Fall, wenn die Wechselwirkung des eingetauschten Ions mit dem Zeolithen möglichst stark und die Konzentration in der Lösung möglichst hoch ist.

Unter dem Einfluss der abstoßenden Kräfte zwischen den Kationen und der unterschiedlichen Zugänglichkeit der Kationenpositionen beginnt der Ionenaustausch an den Positionen, an denen die Kationen die stärksten Wechselwirkungen mit der Zeolithstruktur ausbilden können. Mit zunehmender Anzahl an Kationen wird zudem eine symmetrische Verteilung angestrebt [128]. Die Positionen können mit der Art und Anzahl der Kationen variieren. Es sind jedoch zumeist Positionen, die sich Nahe an oder innerhalb der Zeolithstruktur befinden. Zeitgleich werden zur Einhaltung der Elektroneutralität des Zeolithen schwächer gebundene Kationen der ursprünglich vorliegenden Sorte an die Waschlösung abgegeben. Dabei handelt es sich um für die Adsorption attraktive Plätze, sodass mit zunehmendem Austauschgrad zunächst die Anzahl an attraktiven Plätzen reduziert wird. Der Kationenaustausch findet an den für Adsorptivmoleküle energetisch hochwertigen Kationenpositionen somit erst bei hohen Austauschgraden statt [18,125]. Eine exakte Besetzungsreihenfolge für verschiedene Austauschkationen ist bei den meisten Zeolithstrukturen nicht bekannt. Des Weiteren ist zu beachten, dass die theoretische Anzahl an Plätzen auf einer Position beim Kationenaustausch

nicht überschritten werden darf und es somit auch zu einer Kationenumverteilung kommen kann. Beim Ionenaustausch in Gegenwart von Wasser besetzen die Kationen aus der Austauschlösung zunächst andere Positionen als im aktivierte, getrockneten Zeolithen. Eine anschließende thermische Aktivierung (Trocknung der Zeolithe bei hohen Temperaturen und im Vakuum) verschiebt die Kationen nach dem Austausch in die in Kapitel 1.2 beschriebenen Aufenthaltswahrscheinlichkeitsräume. Dabei werden die Hydrathüllen der Kationen abgespalten, wodurch die Kationen näher an die Sauerstoffanionen der Zeolithstruktur rücken und die Zugänglichkeit für Adsorptivmoleküle steigt. Eine detailliertere Ausführung der thermodynamischen Bilanzen während des Kationenaustausches ist der entsprechenden Literatur zu entnehmen [18, 126, 129, 130].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das monovalente  $\text{Na}^+$ -Kation im LTA- und FAU Typ-X Zeolithen gegen die divalenten Kationen Magnesium, Calcium, Strontium und Barium ausgetauscht. Die wichtigsten Eigenschaften der Erdalkalikationen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

**Tabelle 3: Eigenschaften der untersuchten divalenten Kationen**

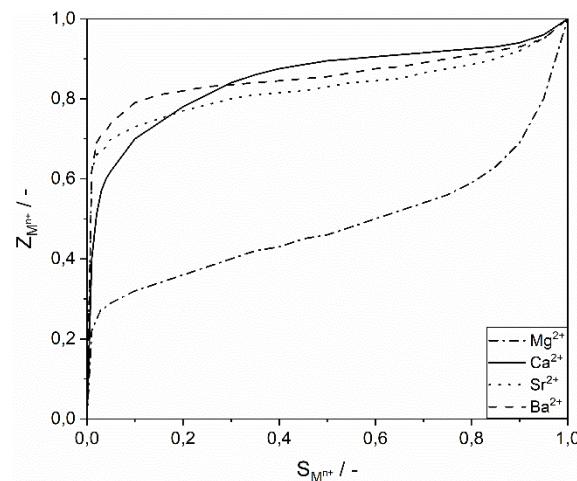
		Natrium $\text{Na}^+$	Magnesium $\text{Mg}^{2+}$	Calcium $\text{Ca}^{2+}$	Strontium $\text{Sr}^{2+}$	Barium $\text{Ba}^{2+}$	
Maßstabgetreue graphische Darstellung der Kationen							
Molare Masse [92]	$M$	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	22,99	24,31	40,08	87,62	137,34
Ionenradius [126]	$r_K$	$10^{-9} \cdot \text{m}$	0,116	0,086	0,114	0,132	0,149
Ladungs-dichte [126]	$\rho^*$	$\text{C} \cdot \text{mm}^{-3}$	24	120	52	33	23
Hydratations-enthalpie [126]	$\Delta h_H$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-406	-1921	-1577	-1443	-1305

Neben der Valenz unterscheiden sich die Kationen auch im Ionenradius, der Ladungsdichte und der Hydratationsenthalpie. Das  $\text{Ca}^{2+}$ -Kation weist einen Ionenradius auf, der in einer identischen Größenordnung zum  $\text{Na}^+$ -Kationen liegt. Magnesium besitzt hingegen einen kleineren, Strontium und Barium einen größeren Ionenradius. Aufgrund des geringsten Ionenradius sind die Elektronen beim  $\text{Mg}^{2+}$ -Kation am nächsten am Kern angeordnet, wodurch Magnesium die größte Ladungsdichte besitzt. Die Ladungsdichte ist ein Maß für die Polarisierbarkeit eines Atoms und damit ein Hinweis auf die Stärke der möglichen Wechselwirkungen [126]. Zudem folgt daraus die höchste Hydratationsenthalpie für  $\text{Mg}^{2+}$ -Kationen, sodass Magnesium die meisten Wassermoleküle in der Hydrathülle binden kann.

und somit die höchste Enthalpie notwendig ist, um diese wieder abzuspalten. Mit zunehmender Periode nehmen Ladungsdichte und Hydratationsenthalpie ab und sind für  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen am geringsten.

#### 4.1.1 Linde Typ A Zeolithe

Für LTA-Zeolithe ist die Affinität bei Erdalkalikationen für Strontium am größten, gefolgt von Barium, Calcium und Magnesium [18]. Abbildung 19 stellt die Austauschisothermen der divalenten Kationen in LTA-Zeolithen dar. Die Austauschisothermen für  $\text{Ca}^{2+}$ -,  $\text{Sr}^{2+}$ - und  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen weisen alle einen ausgeprägten konkaven Verlauf auf, welche auf eine höhere Affinität des einzutauschenden Kations gegenüber dem  $\text{Na}^+$ -Kation hindeutet. Bereits bei geringen Konzentrationen dieser drei divalenten Kationen in der Waschlösung werden hohe Austauschgrade im Zeolithen erreicht. Die Austauschisotherme des  $\text{Mg}^{2+}$ -Kations weist hingegen einen S-förmigen Verlauf auf. Es sind im Vergleich zu den anderen Kationen hohe Magnesium-Konzentrationen in der Waschlösung notwendig, um einen gleichen Austauschgrad zu erzielen. Dies lässt sich auf die große Hydrathülle infolge der hohen Ladungsdichte der  $\text{Mg}^{2+}$ -Kationen zurückführen. Um die Hydrathülle zu entfernen und die Diffusion des  $\text{Mg}^{2+}$ -Kations in die LTA-Struktur zu ermöglichen, ist somit viel Energie nötig, was zu einer schlechteren Selektivität und Kinetik beim Ionenaustausch führt [95].



**Abbildung 19: Ionenaustausch-Isothermen von divalenten Kationen an LTA-Zeolithen in Anlehnung an [18]**

In Abhängigkeit der Kationenart variiert die Besetzungsreihenfolge der Kationenpositionen. Zweiwertige Kationen bevorzugen die Position I, da in den Sechser-Einfachringen Wechselwirkungen mit drei Sauerstoffatomen ausgebildet werden können. Bei den Positionen II und III sind Wechselwirkungen mit lediglich zwei Sauerstoffatomen möglich. Aufgrund der Symmetrieregel werden zunächst keine benachbarten Kationenpositionen I durch das einzutauschende Kation besetzt und somit ein Gleichgewicht in der Ladungsverteilung erreicht. Das  $\text{Na}^+$ -Kation besetzt ebenfalls bevorzugt Position I, gefolgt von Position II und III.

Nach Koh et al. [15] nimmt der Abstand zwischen einwertigen Kationen und Position I mit zunehmenden Ionenradius zu, da die Wechselwirkungen zwischen dem Kation und der Zeolithstruktur abnehmen. Dadurch verringert sich der Abstand zwischen den Kationen innerhalb des  $\alpha$ -Käfigs und die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den Kationen werden stärker. Nach Ogawa et al. [41] hängt die Affinität der Kationen zu den einzelnen Positionen vom Ionenradius ab. Infolgedessen besetzen kleinere Kationen, wie z. B. Magnesium, Natrium und Calcium bevorzugt die Kationenposition I, wohingegen größere Kationen wie Barium die Position II belegen. Ausschlaggebend dafür ist der vom Ionenradius abhängige Abstand zu den Sauerstoffanionen. Yang [9], Al Ezzi et al. [17] sowie Firor und Seff et al. [131] spezifizieren den Ionenaustausch detaillierter und geben an, dass die verschiedenen Kationenpositionen nach ihrer energetischen Wertigkeit belegt werden. Werden  $\text{Na}^+$ -Kationen dabei durch zweiwertige Kationen ersetzt, erfolgt der Austausch zunächst auf der energetisch minderwertigsten Position III, gefolgt von Position II und zuletzt auf Position I. Da die divalenten Kationen jedoch ebenfalls die Position I bevorzugen, kann ein  $\text{Na}^+$ -Kation von einem divalenten Kationen von Position I verdrängt und auf eine unbesetzte Position II oder III verschoben werden. Folgt der Austausch von zwei monovalenten Kationen gegen ein divalentes Kation dieser Austauschreihenfolge, so ist ab einem Austauschgrad von 16 % die Position III und ab einem Austauschgrad von 67 % die Position II vollständig unbesetzt. Bei vollständigem Austausch befinden sich alle divalenten Kationen auf Position I.

Allerdings können sich die Kationen je nach Kationenart und Hydratationsgrad verschoben zu den in Kapitel 1.2 beschriebenen theoretischen Kationenpositionen in einem LTA-Zeolithen anordnen. Seff et al. [132] zeigen mithilfe röntgenographischer Untersuchungen, dass sich die divalenten Kationen von Kationenposition I aus um 0,8 Å näher zum  $\beta$ -Käfig an Kationenposition I' anordnen. Das Ergebnis wird in Anlehnung an Pilchowski et al. [10] mit Abbildung 20 verdeutlicht.

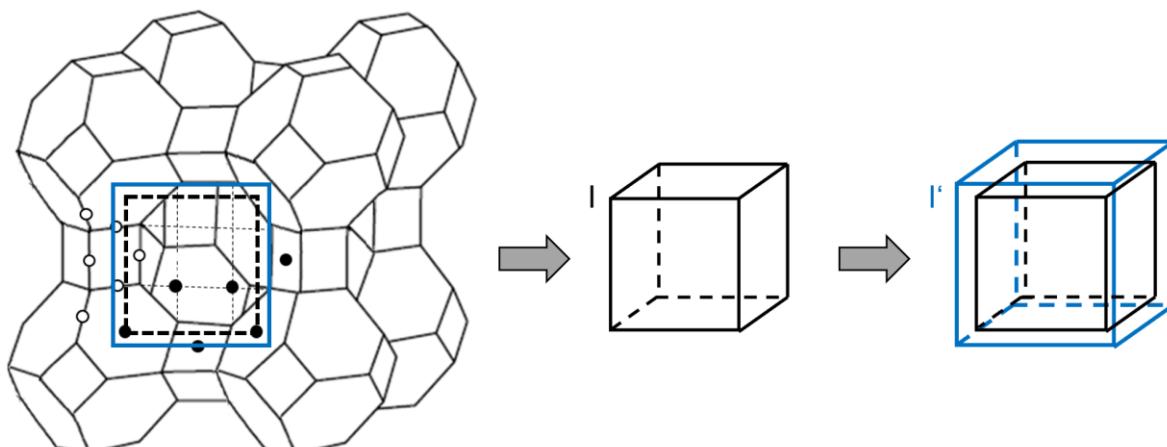
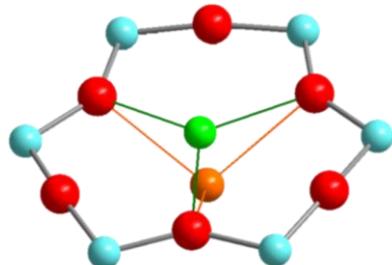


Abbildung 20: Vergleich der Kationenpositionen I und I' in LTA-Zeolithen

Auch in der vorliegenden Arbeit konnten bei XRPD-Messungen vom Max-Planck-Institut für Kohlenforschung an modifizierten LTA-Zeolithen unterschiedliche Positionen für  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Na}^+$ -Kationen auf Position I festgestellt werden. Abbildung 21 stellt dazu den Sechser-Einfachring mit roten Sauerstoffatomen, blauen Silicium- oder Aluminiumatomen, einem grünen  $\text{Na}^+$ -Kation und einem orangen  $\text{Ca}^{2+}$ -Kation dar.



**Abbildung 21: Position der  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen in einem Sechser-Einfachring eines LTA-Zeolithen**

Das  $\text{Ca}^{2+}$ -Kation ist dabei im Vergleich zum  $\text{Na}^+$ -Kation weiter in den  $\beta$ -Käfig verschoben. Der Abstand wächst von 2,3 Å zwischen den Sauerstoffatomen und den  $\text{Na}^+$ -Kationen auf ca. 2,6 Å zwischen den Sauerstoffatomen und den  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen an.

Basierend auf den Verteilungsregeln haben einige Autoren für die Modifizierung von LTA-Zeolithen mit  $\text{Mg}^{2+}$ -,  $\text{Ca}^{2+}$ -,  $\text{Sr}^{2+}$ -, und  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen die folgenden Verteilungen an teilweise und vollständig ausgetauschten LTA-Zeolithen publiziert. Dabei gelten die angegebenen Kationenverteilungen uneingeschränkt nur für die jeweils untersuchten Zeolithe, da die Verteilungen stark von den Ausgangsrohstoffen sowie den Syntheserouten und -bedingungen abhängen. Die Verteilungen sind somit eher als Tendenzen für die Besetzungsreihenfolge zu verstehen.

### Magnesiumkationen

Für modifizierte LTA-Zeolithe mit  $\text{Mg}^{2+}$ -Kationen haben Pilchowski et al. und Wolf et al. systematische Austauschreihen mit je fünf Austauschgraden zwischen 0 % und 100 % untersucht. Tabelle 4 gibt einen Überblick über die Verteilung der  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Mg}^{2+}$ -Kationen auf die entsprechenden Kationenpositionen.

**Tabelle 4: Kationenverteilung in LTA-Zeolithen mit  $\text{Mg}^{2+}$ -Kationen**

	Pilchowski et al. [10]			Wolf et al. [128]		
Pos.	Si/Al: 1,00 $\zeta$ : 33 %, 67 % & 100 % dehydratisiert Theoretisch	Si/Al: 1,00 $\zeta$ : 33 %, 67 % & 100 % hydratisiert Theoretisch				
	33 % $\text{Na}^+$	67 % $\text{Mg}^{2+}$	100 % $\text{Na}^+$	33 % $\text{Na}^+$	67 % $\text{Mg}^{2+}$	100 % $\text{Na}^+$

I / I'	6,0	2,0	4,0	4,0	0,0	6,0		4,0	2,0	4,0	4,0	0,0	5,0
II	2,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0		4,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0
III	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0		-	-	-	-	-	-
$\Sigma$	<b>8,0</b>	<b>2,0</b>	<b>4,0</b>	<b>4,0</b>	<b>0,0</b>	<b>6,0</b>		<b>8,0</b>	<b>2,0</b>	<b>4,0</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>6,0</b>

Nach Pilochwiski wird beim Ionenaustausch zunächst ein  $\text{Na}^+$ -Kationen von den energetisch ungünstigsten Positionen III oder II und das zweite Kation von Position I ausgetauscht. Anschließend erfolgt der Austausch der verbleibenden  $\text{Na}^+$ -Kationen auf Position I. Die  $\text{Mg}^{2+}$ -Kationen ordnen sich im Gegenzug alle auf Position I' an. Wolf et al. gehen abweichend von einer stärkeren Verdrängung der  $\text{Na}^+$ -Kationen von der Kationenposition I aus. Die einwertigen  $\text{Na}^+$ -Kationen auf den Positionen I und II werden demzufolge zunächst gleichmäßig durch zweiwertige  $\text{Mg}^{2+}$ -Kationen auf Position I' ersetzt. Zudem wird postuliert, dass das letzte  $\text{Mg}^{2+}$ -Kation sich auf Position II anordnet.

### Calciumkationen

Die Modifizierung von LTA-Zeolithen mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen ist ein gut untersuchtes System und es herrscht weitestgehend Einigkeit über die Anordnung der divalenten Kationen. Tabelle 5 fasst exemplarisch einige Kationenverteilungen zusammen.

**Tabelle 5: Kationenverteilung in LTA-Zeolithen mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen**

	Siegel et al. [133]	Firor and Seff et al. [131]	Pluth and Smith et al. [134]	Pilchowski et al. [10]
Pos.	Si/Al: 1,00 $\zeta$ : 67 % hydratisiert Experiment	Si/Al: 1,00 $\zeta$ : 100 % dehydratisiert Experiment	Si/Al: 1,00 $\zeta$ : 100 % dehydratisiert Experiment	Si/Al: 1,00 $\zeta$ : 100 % dehydratisiert Theoretisch
	$\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$
I / I'	4,0	4,0	5,0	6,0
II	0,0	0,0	1,0	0,0
III	0,0	0,0	0,0	0,0
$\Sigma$	<b>4,0</b>	<b>4,0</b>	<b>6,0</b>	<b>6,0</b>

Die divalenten Kationen ordnen sich vollständig auf der Position I an. Ausnahmen bilden allerdings einige Veröffentlichungen, die zusätzlich  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen auf der Position II vermuten. Gründe hierfür könnten Unterschiede in der Synthese sein.

### Strontium- und Bariumkationen

Für modifizierte LTA-Zeolithe mit  $\text{Sr}^{2+}$ - und  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen finden sich in der Literatur nur wenige Kationenverteilungen. Zumeist werden nur vollständig ausgetauschte Materialien betrachtet (siehe Tabelle 6).

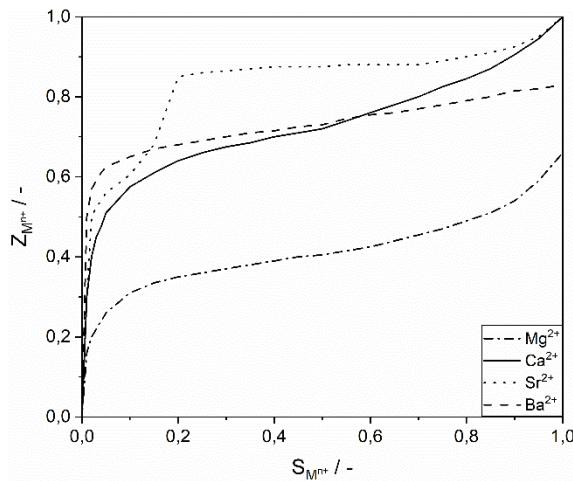
**Tabelle 6: Kationenverteilung in LTA-Zeolithen mit  $\text{Sr}^{2+}$ - und  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen**

	Firor and Seff et al. [131]	Dyer et al. [135]	Ogawa et al. [41]	Yang [9]
Pos.	Si/Al: 1,00 $\zeta$ : 100 % dehydratisiert Experiment	Si/Al: 1,00 $\zeta$ : 80 % hydratisiert Theoretisch	Si/Al: 1,00 $\zeta$ : 100 % dehydratisiert Theoretisch	Si/Al: 1,00 $\zeta$ : 100 % dehydratisiert Theoretisch
	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Ba}^{2+}$
I / I'	5,0	2,4	4,8	4,0
II	1,0	0,0	0,0	2,0
III	0,0	0,0	0,0	0,0
$\Sigma$	<b>6,0</b>	<b>2,4</b>	<b>4,8</b>	<b>6,0</b>

Entsprechend den aufgeführten Verteilungen besetzen  $\text{Sr}^{2+}$ -Kationen vorzugsweise die Kationenposition I.  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen haben hingegen eine Affinität zu Kationenposition II, welche durch den deutlich größeren Ionenradius begründet wird. Durch die Besetzung von  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen auf Position II können sterische Effekte beim Zugang in den  $\alpha$ -Käfig auftreten.

#### 4.1.2 Faujasit Typ X Zeolithe

Abbildung 22 zeigt die Austauschisothermen für verschiedene Erdalkalikationen bei FAU Typ-X Zeolithen. Die Affinität ist für Barium am größten, gefolgt von Strontium, Calcium und Magnesium [129]. Für  $\text{Ca}^{2+}$ -,  $\text{Sr}^{2+}$ - und  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen steigen die Isothermen bei geringen Konzentrationen in der Waschlösung stark an und deuten auf eine hohe Affinität der drei Kationenarten gegenüber dem Zeolithen hin. Mit zunehmender Konzentration kann, mit Ausnahme des  $\text{Ba}^{2+}$ -Kations, ein vollständiger Eintausch der divalenten Kationen erreicht werden. Analog zum LTA-Zeolithen weist die Austauschisotherme des  $\text{Mg}^{2+}$ -Kations einen S-förmigen Verlauf auf. Daher sind hohe Magnesium-Konzentrationen in der Waschlösung notwendig, um einen hohen Austauschgrad zu erzielen. Ein vollständiger Austausch ist vergleichbar zum  $\text{Ba}^{2+}$ -Kation nicht möglich.



**Abbildung 22: Ionenaustausch-Isothermen von divalenten Kationen an FAU Typ-X Zeolithen in Anlehnung an [136]**

Beim FAU Typ-X Zeolithen werden tendenziell die am schwächsten gebunden Kationen auf den Positionen III', III und II zuerst ausgetauscht. Da die Affinität der einzutauschenden Kationen zu den Positionen I und I' sehr hoch ist, kann es auch hier zu abweichenden Besetzungs- und Austauschreihenfolgen kommen. So ist es möglich, dass beim Ionenaustausch ein  $\text{Na}^+$ -Kation von Position III', III oder II und das zweite Kation von Position I' entfernt wird. Werden beide Kationen von Position I' ausgetauscht, kann es zudem zu einer Verschiebung des eingetauschten Kations auf Position I kommen. Die Auswirkungen des Ionenaustausches sind dabei nicht immer mit einer Veränderung von adsorptionsspezifischen Kenngrößen verbunden, da sich die eingetauschten Kationen auch auf Kationenpositionen anordnen können, welche innerhalb der Zeolithstruktur lokalisiert sind. Nach Yang [9] besetzen die einfach positiv geladenen Alkalimetallkationen bevorzugt die Positionen I und II, wohingegen die zweifach geladenen Erdalkalikationen hauptsächlich Position II besetzen. Nach Frising et al. werden hingegen die Positionen III und III' hauptsächlich von einwertigen Kationen besetzt [28].

### Magnesiumkationen

Für modifizierte FAU Typ-X Zeolithe mit  $\text{Mg}^{2+}$ -Kationen stellt Tabelle 7 deren Verteilung auf die verschiedenen Positionen dar. In keiner Publikation werden Kationen auf den Positionen III oder III' gefunden.

**Tabelle 7: Kationenverteilung in FAU Typ-X Zeolithen mit  $\text{Mg}^{2+}$ -Kationen**

	Yeom et al. [33]	Anderson et al. [137]	Sik Kim et al. [138]
Pos.	Si/Al: 1,09 $\zeta$ : 100 % dehydratisiert Experiment	Si/Al: 1,35 $\zeta$ : 60,9 % dehydratisiert Experiment	Si/Al: 1,56 $\zeta$ : 81,3 % dehydratisiert Experiment
	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{Mg}^{2+}$
		$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$
			$\text{Mg}^{2+}$

I	14,0	10,9	0,0	0,0	14,0
I'	4,0	6,0	9,0	0,0	4,0
II	24,0	15,0	10,0	14,0	10,0
II'	4,0	0,0	5,9	0,0	2,5
III	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
III'	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
$\Sigma$	<b>46,0</b>	<b>31,9</b>	<b>24,9</b>	<b>14,0</b>	<b>30,5</b>

Alle Autoren finden eine bevorzugte Besetzung der energetisch günstigsten Positionen I und II, gefolgt von Position I' und II' durch Mg<sup>2+</sup>-Kationen. Dies ist aufgrund des geringen Ionenradius möglich. Belegen die Mg<sup>2+</sup>-Kationen die Position II, können so starke Wechselwirkungen mit den Sauerstoffatomen des Zeolithgerüsts auftreten, dass sich die Eingänge der Sechser-Einfachringe der Sodalith-Käfige verengen [33,137].

### Calciumkationen

Für modifizierte FAU Typ-X Zeolithe mit Ca<sup>2+</sup>-Kationen sind in Tabelle 8 exemplarische Kationenverteilungen aufgeführt. Kationen auf den Position II', III und III' werden dabei nicht gefunden. Eine Vielzahl weiterer Kationenverteilungen findet sich in [28].

**Tabelle 8: Kationenverteilung in FAU Typ-X Zeolithen mit Ca<sup>2+</sup>-Kationen**

Pos.	Costenoble et al. [139]	Jeong et al. [140]	Pluth et al. [141]
	Si/Al: 1,13 $\zeta$ : 100 % dehydratisiert Experiment	Si/Al: 1,09 $\zeta$ : 100 % dehydratisiert Experiment	Si/Al: 1,22 $\zeta$ : 100 % dehydratisiert Experiment
	<i>Ca</i> <sup>2+</sup>	<i>Ca</i> <sup>2+</sup>	<i>Ca</i> <sup>2+</sup>
I	10,0	16,0	13,3
I'	12,1	0,0	5,0
II	23,0	30,0	25,0
II'	0,0	0,0	0,0
III	0,0	0,0	0,0
III'	0,0	0,0	0,0
$\Sigma$	<b>45,1</b>	<b>46,0</b>	<b>43,3</b>

Die Ca<sup>2+</sup>-Kationen besetzen bei vollständigem Austausch bevorzugt die Positionen I, I' und II. In nahezu allen publizierten Studien ist die Anzahl an Ca<sup>2+</sup>-Kationen auf Position I größer als auf Position I' und folgt somit weitgehend der Regel, dass bei einer Kationenanzahl < 46 die

Position I im Vergleich zu Position I' stärker besetzt wird [8]. Die Positionen III und III' werden von  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen vorwiegend bei hydratisierten FAU-Zeolithen besetzt [28].

### Strontiumkationen

Tabelle 9 zeigt ausgewählte Kationenverteilungen von FAU Typ-X Zeolithen mit  $\text{Sr}^{2+}$ -Kationen. Auf den Positionen II' und III' werden keine Kationen gefunden.

**Tabelle 9: Kationenverteilung in FAU Typ-X Zeolithen mit  $\text{Sr}^{2+}$ -Kationen**

Pos.	Kim et al. [142]	Pichon et al. [143]	Olson et al. [144]	
	Si/Al: 1,09 $\zeta$ : 100 % dehydratisiert Experiment	Si/Al: 1,40 $\zeta$ : 100 % dehydratisiert Experiment	Si/Al: 1,26 $\zeta$ : 71,8 % dehydratisiert Experiment	$\text{Na}^+$
	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{Sr}^{2+}$
I	16,0	10,3	12,0	0,0
I'	0,0	8,7	0,0	7,3
II	30,0	21,0	0,0	11,5
II'	0,0	0,0	0,0	0,0
III	0,0	0,0	12,0	11,7
III'	0,0	0,0	0,0	0,0
$\Sigma$	<b>46,0</b>	<b>40,0</b>	<b>24,0</b>	<b>30,5</b>

Vergleichbar zu den divalenten Kationen Magnesium und Calcium bevorzugt Strontium ebenfalls die Kationenpositionen I, I' und II. Olsen et al. und weitere Autoren gehen davon aus, dass sich die meisten Kationen im hydratisierten Zustand zunächst im Superkäfig an keiner bestimmten Kationenposition befinden. Erst durch die Dehydratation findet eine Umverteilung der Kationen auf die finalen Kationenpositionen statt.

### Bariumkationen

Für modifizierte FAU Typ-X Zeolithe mit  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen fasst Tabelle 10 veröffentlichte Kationenverteilungen zusammen. Es werden keine Kationen auf Position II', III und III' gefunden.

**Tabelle 10: Kationenverteilung in FAU Typ-X Zeolithen mit  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen**

Pos.	Pichon et al. [145]	Pichon et al. [146]	Yeom et al. [33]
	Si/Al: 1,29 $\zeta$ : 100 % dehydratisiert Experiment	Si/Al: 1,29 $\zeta$ : 100 % teilhydratisiert Experiment	Si/Al: 1,09 $\zeta$ : 100 % dehydratisiert Experiment

	$Ba^{2+}$	$Ba^{2+}$	$Ba^{2+}$
I	0,0	0,8	14,5
I'	32,0	16,0	1,5
II	19,2	26,4	30,0
II'	0,0	0,0	0,0
III	0,0	0,0	0,0
III'	0,0	0,0	0,0
$\Sigma$	<b>51,2</b>	<b>43,2</b>	<b>46,0</b>

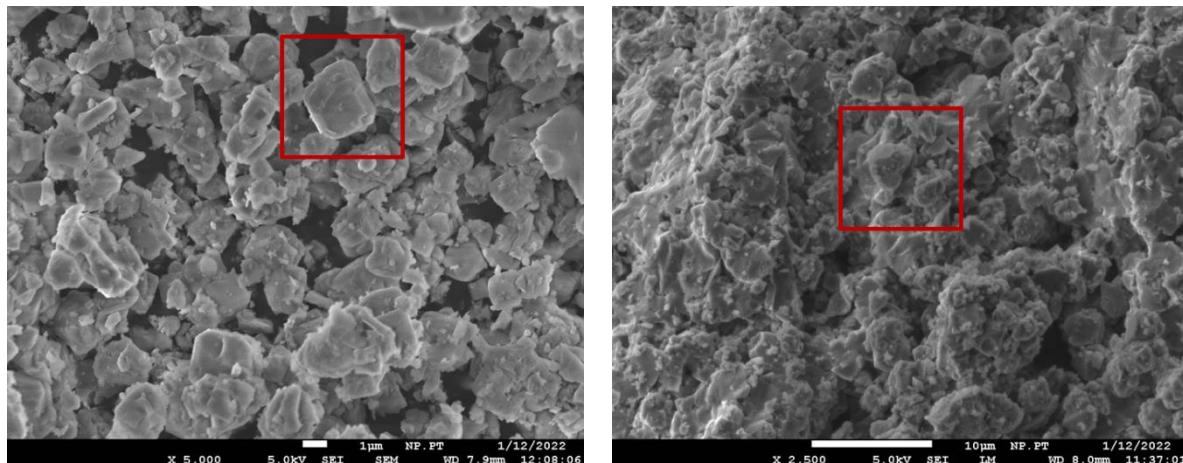
Entsprechend den in der Literatur aufgeführten Affinitäten besetzt Barium vorzugsweise die Kationenposition II.

#### 4.1.3 Charakterisierung der Materialien

In der vorliegenden Arbeit wurden synthetisch hergestellte LTA- und FAU-Zeolithe der Firma *Chemiewerk Bad Köstritz GmbH (CWK)* verwendet. Alle Zeolithe sind bindemittelfrei und weisen eine vollständig zeolithische Struktur auf. Aufgrund dessen verfügen die Zeolithe im Vergleich zu bindemittelhaltigen Zeolithen über eine höhere Adsorptionskapazität und über keine Mesoporen. Lediglich einige Makroporen, welche durch die chemische Umwandlung des temporären Bindemittels (z. B. Metakaolin) entstehen, sorgen für eine schnelle Kinetik beim Stofftransport. Alle Zeolithe wurden als kugelförmiges Granulat mit einer Partikelgröße von 1,6 – 2,5 mm hergestellt. Die Schüttdichte der Zeolithe liegt im Bereich von 620 – 700 g·l<sup>-1</sup>.

Der verwendete LTA-Zeolith wurde als 4A-Zeolith mit Na<sup>+</sup>-Kationen synthetisiert und besitzt ein Si/Al-Verhältnis von nahezu 1. Als FAU-Zeolith wurde ein Typ-X Zeolith mit einem Si/Al-Verhältnis von 1,175 eingesetzt. Der FAU-Zeolith besitzt ebenfalls nur Na<sup>+</sup>-Kationen zur Kompensation der negativen Ladungen. Beide Materialien werden im Folgenden als „Basismaterial“ definiert und tragen die Bezeichnung NaA- bzw. NaX-Zeolith. Die Bezeichnung setzt sich aus der Kationenart und dem Zeolithtyp zusammen.

Hergestellt wurden die beiden Basismaterialien aus den Zeolithquellen Natriumaluminat, Natriumwasserglas und Natronlauge in der flüssigen Phase nach den typischen in der Literatur genannten Synthesewegen [6,8,9]. Die Primärkristallgröße beträgt etwa 2 – 5 µm. Eine Analyse der Zeolithe mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM) vom Typ JSM-7500F der Firma Jeol ist in Abbildung 23 zu sehen.



**Abbildung 23: REM-Bilder des NaA-Zeolithen (links) und des NaX-Zeolithen (rechts)**

Zusätzlich zu den beiden Basismaterialien wurden modifizierte LTA- und FAU-Zeolithe (Mischzeolithe) der Firma CWK untersucht. Ausgehend vom NaA- bzw. NaX-Zeolithen wurde ein Teil der  $\text{Na}^+$ -Kationen durch zweiwertige  $\text{Mg}^{2+}$ -,  $\text{Ca}^{2+}$ -,  $\text{Sr}^{2+}$ - und  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen in Ionenaustauschsäulen durch Flüssigkeitsaustausch ausgetauscht. Die anschließende Aktivierung der Zeolithe erfolgte bei Temperaturen von ca.  $450 - 525\text{ }^\circ\text{C}$ . Mit Hilfe eines Röntgenspektrometers (S4) der Firma *Bruker* wurde durch XRF (englisch: *X-ray fluorescence spectroscopy*) die chemische Zusammensetzung der Zeolithe untersucht. Dabei wurden die Massenanteile von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$  und  $\text{BaO}$  an nicht aktiviertem Material bestimmt. Alle Elementaranalysen sind in Anhang A1 zusammengefasst. Die ausgetauschten Zeolithe weisen sowohl  $\text{Na}^+$ -Kationen als auch divalente Kationen auf und haben ebenfalls ein Si/Al-Verhältnis von nahezu 1 bzw. 1,175. Das Verhältnis zwischen der Anzahl der ausgetauschten  $\text{Na}^+$ -Kationen zu der Gesamtzahl der Kationen wird als Austauschgrad  $\zeta$  definiert. Durch den Austausch von zwei monovalenten  $\text{Na}^+$ -Kationen gegen ein divalenten Kation nimmt die Gesamtzahl an Kationen mit zunehmenden Austauschgrad ab. Der Austauschgrad ergibt sich am Beispiel von Calcium ausgetauschten Zeolithen nach Gleichung (4-1) aus dem Massenanteil von  $\text{CaO}$  bezogen auf die molare Masse von  $\text{CaO}$  ( $56,08\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) im Verhältnis zum Massenanteil von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , bezogen auf die molare Masse von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $101,96\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Dabei liegt die Annahme zugrunde, dass jedes Aluminiumatom einen  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder bildet.

$$\zeta = \frac{w_{\text{CaO}} / M_{\text{CaO}}}{w_{\text{Al}_2\text{O}_3} / M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \quad (4-1)$$

Tabelle 11 gibt einen Überblick über alle untersuchten Zeolithe, ihre jeweiligen Austauschgradbereiche und ihre ungefähren Fensterdurchmesser. Die Bezeichnung der Mischzeolithe setzt sich aus der Kationenart, dem Zeolithtyp sowie dem Austauschgrad zusammen und lautet bspw. für einen FAU Typ-X Zeolithen mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen und einem Austauschgrad von 22,5 % CaNaX 22,5. Die Fensterdurchmesser werden in der Literatur in

Abhängigkeit des Hydrations- und Austauschgrades angegeben. Aus diesem Grund werden in Tabelle 11 ausschließlich Größenbereiche aufgeführt.

**Tabelle 11: Übersicht über die verwendeten Zeolithe**

Zeolithtyp	Bezeichnung	Kationenart	Austauschgrad $\zeta / \%$	Fensterdurchmesser $d_{eff,i} / \text{\AA}$
Linde Typ A	NaA	Natrium	0	4
	MgNaA	Natrium & Magnesium	5,1 – 68,0	5
	CaNaA	Natrium & Calcium	8,7 – 90,0	4 – 5
	SrNaA	Natrium & Strontium	17,0 – 90,6	3 – 4
	BaNaA	Natrium & Barium	10,2 – 84,6	3
Faujasit Typ X	NaX	Natrium	0	7 – 8
	MgNaX	Natrium & Magnesium	4,2 – 57,2	7 – 8
	CaNaX	Natrium & Calcium	22,5 – 87,3	7 – 8
	SrNaX	Natrium & Strontium	14,6 – 98,2	7 – 8
	BaNaX	Natrium & Barium	9,2 – 92,1	7 – 8

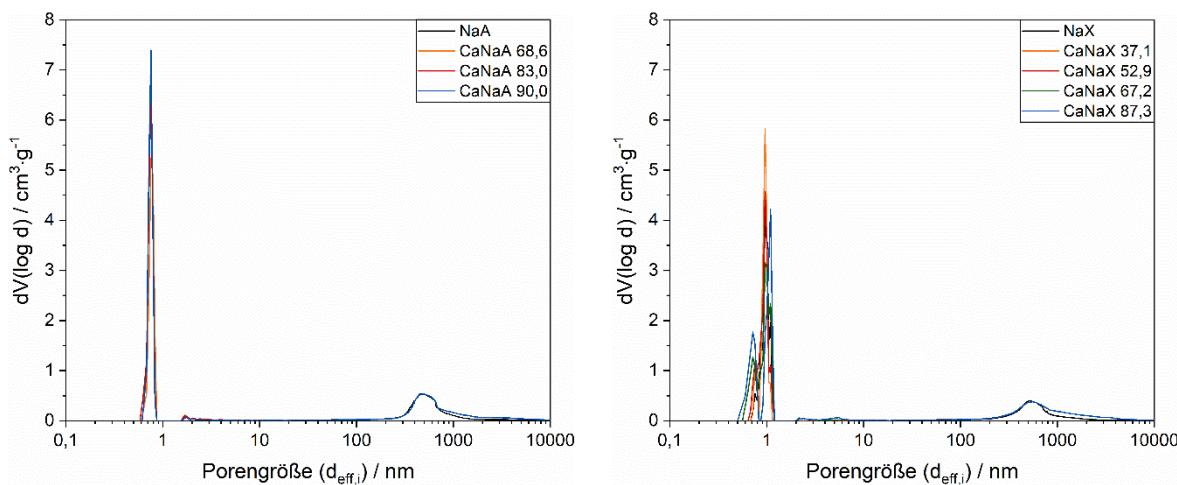
Der Fensterdurchmesser ist eine Funktion der Kationenart und -größe sowie des Austauschgrades und ändert sich bei den LTA-Zeolithen in Abhängigkeit der gewählten Modifikation.  $\text{Sr}^{2+}$ - und  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen weisen im Vergleich zum  $\text{Na}^+$ -Kation einen größeren Ionenradius auf und besetzen die Kationenposition II, weshalb ein abnehmender effektiver Fensterdurchmesser im Vergleich zum NaA-Zeolith vorliegt.  $\text{Mg}^{2+}$ - und  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen bevorzugen hingegen die Position I/I', wodurch die Kationenposition II teilweise nicht besetzt wird und ein größerer effektiver Fensterdurchmesser entsteht. Aufgrund der großen Porenöffnung des NaX-Zeolithen (7,4 Å) haben die unterschiedlichen Kationenarten und -größen unabhängig vom Austauschgrad keinen signifikanten Einfluss auf die Fensterdurchmesser der modifizierten FAU Typ-X Zeolithe [6,9].

Um die Auswirkungen der Modifikation auf die Zeolithe zu beurteilen, werden im Folgenden die strukturellen Parameter, die Polarität und die energetische Wertigkeit der Zeolithe betrachtet.

### Strukturelle Eigenschaften

Zur Beurteilung der Veränderung der Porenstruktur der Zeolithe durch die Modifikation mit divalenten Kationen wurde eine strukturelle Charakterisierung durch volumetrische Gassorptionsmessungen bei isothermen Bedingungen mit Argon ( $\geq 99,999 \text{ mol \%}$ , Air Liquide) bei 87 K im Standardmodus am autosorb iQ3 durchgeführt. Argon (Ar) ist ein kugelförmiges Atom aus der Hauptgruppe der Edelgase und verfügt im Gegensatz zu Stickstoff über kein Quadrupolmoment. Aufgrund dessen kann Argon keine spezifischen Wechselwirkungen mit

funktionellen Oberflächengruppen ausbilden und eignet sich besonders zur Charakterisierung struktureller Eigenschaften von Zeolithen [147,148]. Aus den Argonisothermen wurden mit Hilfe der BET-Theorie nach DIN ISO 9277 [149] die innere spezifische Oberfläche und mit der Gurvich-Regel nach DIN 66134 [150] das Porenvolumen bestimmt. Außerdem wurde unter Verwendung einer Dichtefunktionaltheorie (Kernel: Ar at 87 K on zeolites/silica, spheres/cylindrical pores, NLDFT (*engl.: non-localized density functional theory*) adsorption model von *Quantachrome Instruments*) nach ISO 15901-3 [151] die Porengrößenverteilung ermittelt. Zur Auswertung der experimentellen Daten wurde die Software VersaWin 2.0 von *Quantachrome Instruments* genutzt. Die Porengrößenverteilung wurde im Meso- und Makroporenbereich durch Quecksilberintrusionsporosimetrie nach DIN ISO 15901-1 [152] ergänzt. Aus den experimentellen Daten, welche mit einem Pascal 140/400 Gerät (*Porotec GmbH*) aufgenommen wurden, wurde die Porengrößenverteilung unter Anwendung eines „spherical“ Modells extrahiert. Die berechneten Ergebnisse sind exemplarisch für die CaNaA- und CaNaX-Zeolithen in Tabelle 12 dargestellt. Abbildung 24 zeigt zusätzlich die Porengrößenverteilungen der ausgewählten Zeolithe bis 10.000 nm. Für alle weiteren modifizierten Zeolithe sind die Ergebnisse in Anhang A2 beigefügt.



**Abbildung 24: Porengrößenverteilungen der CaNaA-Zeolithe (links) und CaNaX-Zeolithe (rechts)**

Die Porengrößenverteilungen aller Zeolithe zeigen ausgeprägte Maxima im Mikroporenbereich, welche auf die klar definierten Gerüststrukturen zurückzuführen sind. Für LTA-Zeolithe liegen die Maxima im Bereich von 0,7 nm, während sie bei FAU-Zeolithen zu größeren Porenweiten bis 1,3 nm verschoben sind. Grund dafür sind die größeren Fensterdurchmesser beim FAU-Zeolithen. Zusätzlich verfügen alle Zeolithe über ein weiteres Porenvolumen im Bereich zwischen 500 – 1.000 nm. Dieses stellt die Makroporen dar, die als Transportporen dienen. Bei binderfreien Materialien bestehen die Makroporen aus adsorptionsaktivem Zeolithmaterial. Durch die Modifikation mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen treten bei den

dargestellten Zeolithen Unterschiede hauptsächlich in der Häufigkeit, jedoch nicht im Durchmesser der Poren auf.

**Tabelle 12: Strukturelle Eigenschaften von CaNaA- und CaNaX-Zeolithen**

Zeolith	Innere Oberfläche $A_{BET}$ / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Porenvolumen $V_{Pore}$ / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
CaNaA 68,0	631,4	0,237
CaNaA 83,0	659,9	0,246
CaNaA 90,0	672,2	0,250
NaX	761,2	0,287
CaNaX 37,1	787,0	0,296
CaNaX 52,9	811,7	0,315
CaNaX 67,2	831,1	0,321
CaNaX 87,3	846,2	0,326

Die innere Oberfläche und das Porenvolumen der Zeolithe sind bei LTA- geringer als bei FAU-Zeolithen, was auf die kleinere Zeolithstruktur zurückgeführt werden kann. Bei LTA-Zeolithen kann die Argonsorption zudem nicht für Materialien mit Austauschgraden kleiner 67 % durchgeführt werden, da bei Austauschgraden unter 67 % die Kationenposition II durch Kationen belegt und somit der Zugang zum  $\alpha$ -Käfig für Argonmoleküle verblockt ist. Die geringe Temperatur von 87 K führt zu einer geringeren Molekülbeweglichkeit und verlangsamt damit die Diffusion der Moleküle in den  $\alpha$ -Käfig. Für die hochausgetauschten Materialien sind mit zunehmendem Austauschgrad dennoch eine geringfügig zunehmende innere Oberfläche sowie Porenvolumen zu erkennen. Auch beim FAU-Zeolithen, bei dem keine sterischen Effekte vorliegen, nehmen die innere Oberfläche und das Porenvolumen mit zunehmendem Austauschgrad zu. Durch den Austausch von monovalenten gegen divalente Kationen nimmt die Gesamtzahl an Kationen ab, wodurch weniger Kationen im Hohlraumkäfig vorliegen und der Platzbedarf für Moleküle größer wird.

### Sorptionskapazität für Kohlenstoffdioxid

Da Zeolithe vorwiegend aus Mikroporen bestehen, sind insbesondere deren Struktur und Volumen entscheidend für die Adsorptionskapazität. Um zu evaluieren, welche Einflüsse die divalenten Kationen im Bereich der Mikroporen ausüben, wurde zusätzlich die Adsorption von Kohlenstoffdioxid ( $\geq 99,995\%$ , *Air Liquide*) bei 273 K im Standardmodus am autosorb iQ3 untersucht. Kohlenstoffdioxid besteht aus zwei Sauerstoffatomen (O), die mit je einer Doppelbindung an ein Kohlenstoffatom (C) gebunden sind. Das CO<sub>2</sub>-Molekül ist aufgrund seiner geringen Größe und Molekülstruktur besonders geeignet, um in die kleinsten Mikro- und Ultramikroporen einzudringen und dort zu adsorbieren. Des Weiteren werden im Vergleich zu Argon die CO<sub>2</sub>-Isothermen bei 273 K aufgenommen, sodass die CO<sub>2</sub>-Moleküle eine höhere

kinetische Energie aufweisen und die Diffusion der Moleküle in die Poren begünstigt wird. Das C-Atom besitzt mit 2,5 eine kleinere Elektronegativität als die O-Atome (3,5), sodass sich ein lokaler Dipol in Richtung der CO-Bindung ausbildet. Infolge der linearen Molekülsymmetrie heben sich die elektrischen Dipole auf und das CO<sub>2</sub>-Molekül wirkt nach außen hin unpolär [126]. Das Quadrupolmoment von CO<sub>2</sub> beträgt  $14,36 \cdot 10^{-40} \text{ Cm}^2$  [153]. Aus den CO<sub>2</sub>-Isothermen, die für die modifizierten LTA- und FAU-Zeolithe im Anhang A3 angefügt sind, wurde unter Verwendung der Software VersaWin 2.0 mit Hilfe der Dubinin-Astakhov Gleichung nach DIN 66135-3 das Mikroporenvolumen bestimmt [154]. Tabelle 13 zeigt die ermittelten Daten für eine Auswahl an modifizierten LTA- und FAU-Zeolithen.

**Tabelle 13: Mikroporenvolumina der modifizierten LTA- und FAU-Zeolithe**

Zeolith	Mikroporenvolumen $V_{Mikro}$ / cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>	Zeolith	Mikroporenvolumen $V_{Mikro}$ / cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>
NaA	0,302	NaX	0,334
MgNaA 5,1	0,267	MgNaX 4,2	0,339
MgNaA 36,3	0,288	MgNaX 38,4	0,341
MgNaA 68,0	0,262	MgNaX 57,2	0,334
CaNaA 35,6	0,302	CaNaX 37,1	0,333
CaNaA 68,6	0,309	CaNaX 67,2	0,350
CaNaA 90,0	0,316	CaNaX 87,3	0,349
SrNaA 31,5	0,306	SrNaX 30,9	0,340
SrNaA 62,9	0,305	SrNaX 64,6	0,343
SrNaA 90,6	0,242	SrNaX 85,8	0,346
BaNaA 32,7	0,261	BaNaX 31,8	0,336
BaNaA 61,6	0,056	BaNaX 58,7	0,317
BaNaA 84,6	0,048	BaNaX 92,1	0,305

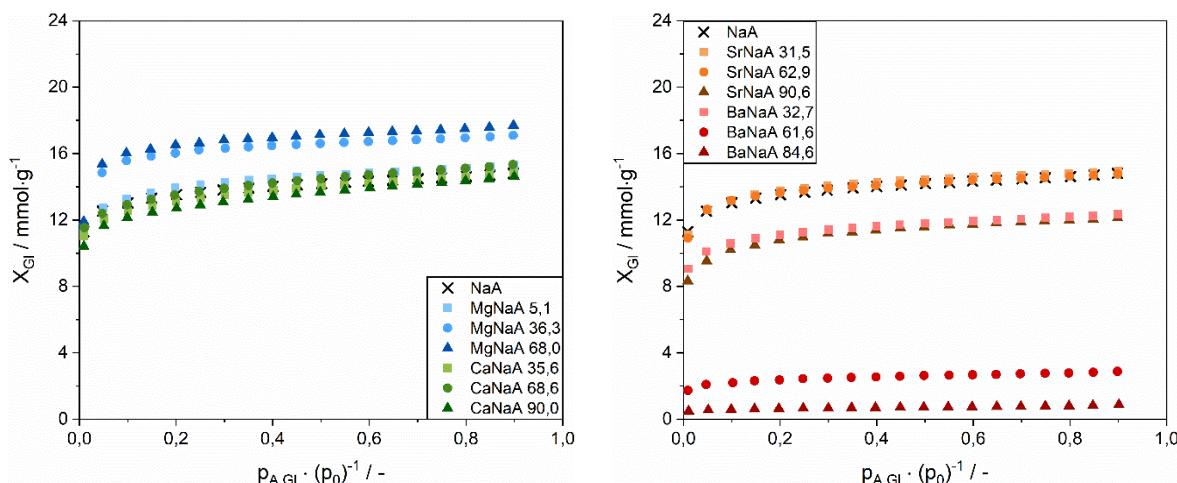
Wie in einer Vielzahl weiterer Literaturstellen berichtet, wurden sowohl für die LTA- als auch die FAU-Zeolithe um ca. 15 % höhere Mikroporenvolumina bei der CO<sub>2</sub>-Sorption im Vergleich zur Argonsorption festgestellt [155]. CO<sub>2</sub> kann aufgrund seiner geringen Molekülgröße die Ultramikroporen der Materialien erreichen und somit geringste strukturelle Veränderungen erfassen. Infolge der Modifikation mit divalenten Kationen können jedoch nur geringfügige Veränderungen des Mikroporenvolumens festgestellt werden. So nimmt, wie bereits mit der Argonsorption festgestellt, das Porenvolumen der CaNaA- und CaNaX-Zeolithe mit zunehmenden Austauschgrad geringfügig zu. Eine Ausnahme stellt jedoch die Modifikation mit Ba<sup>2+</sup>-Kationen dar. Aufgrund des großen Ionenradius nimmt das Mikroporenvolumen sowohl beim LTA- als auch beim FAU-Zeolithen mit zunehmendem Austauschgrad ab. Bei LTA-Zeolithen ist die Abnahme aufgrund der geringeren Größe des Hohlraumkäfigs deutlich

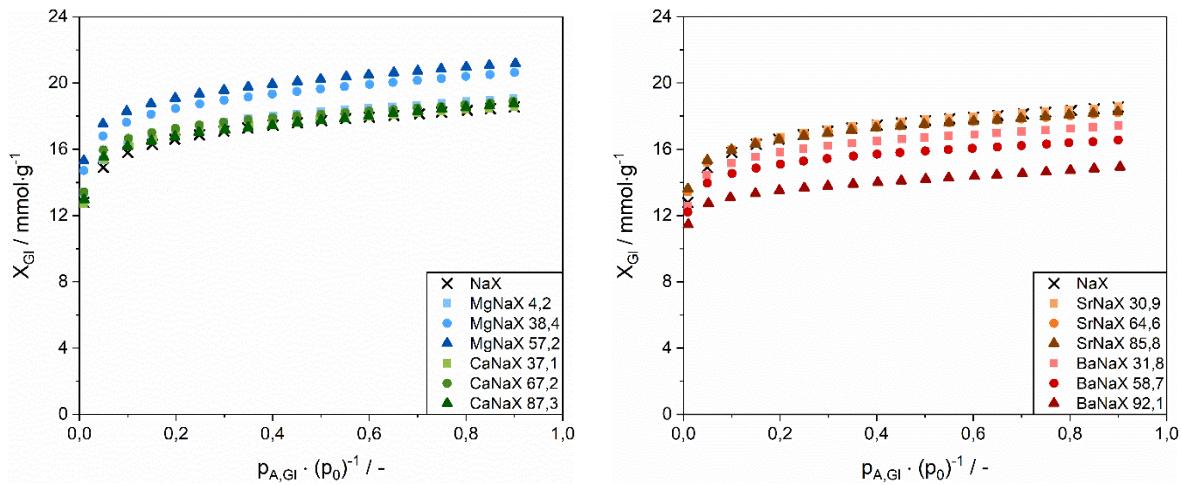
stärker ausgeprägt. Zudem kann mit Hilfe der CO<sub>2</sub>-Adsorption die Oberflächenchemie der Zeolithe beurteilt werden. Eine Möglichkeit stellt die Verwendung der charakteristischen Kurven dar [155].

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass sich innere Oberfläche und das Porenvolumen der Zeolithe durch die Modifikation mit divalenten Kationen nur geringfügig verändern. Allerdings können sich die divalenten Kationen in den Fensterdurchmessern der Zeolithe anlagern und so die Zugänge zu den Hohlraumkäfigen verblocken.

### Sorptionskapazität für Wasser

Neben den strukturellen Eigenschaften können die Art, Anzahl und Verteilung der Kationen auch die Polarität von Zeolithen beeinflussen. Die Abhängigkeit der Polarität von der Anzahl an Kationen ist bereits durch den Zusammenhang mit dem Si/Al-Verhältnis bekannt. Inwiefern sich die Polarität durch den Austausch von einwertigen zu zweiwertigen Kationen und durch die unterschiedliche Art der zweiwertigen Kationen verändert, kann durch die Adsorption von Wasser untersucht werden. Wasser als polares Molekül adsorbiert vorwiegend an polaren Stellen, weshalb sich eine Veränderung in der Polarität unmittelbar in der Sorptionskapazität widerspiegelt [147,148]. Für die Wasser-Adsorption wurde Reinstwasser mit einer elektrischen Leitfähigkeit < 18,2 MΩcm vermessen. Wasser setzt sich aus einem Sauerstoff- (O) und zwei Wasserstoffatomen (H) mit einem Bindungswinkel von 104,45° zusammen. Aufgrund der stärkeren Elektronegativität des O-Atoms (3,5) im Vergleich zum H-Atom (2,2) bildet sich ein Dipol aus ( $6,19 \cdot 10^{-30} \cdot Cm$ ), aufgrund dessen Wasser in der Lage ist, starke Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden [156]. Das Quadrupolmoment von Wasser beträgt  $8,05 \cdot 10^{-40} Cm^2$  [157]. Die Wasserisothermen wurden ebenfalls am autosorb iQ3 im Standardmodus bis zum einem Relativdruck von 0,9 bei einer Temperatur von 25 °C aufgenommen. In Abbildung 25 werden die Ergebnisse als Beladung in mmol·g<sup>-1</sup> über dem Relativdruck in dargestellt.





**Abbildung 25: Adsorptionsisothermen von Wasser an LTA-Zeolithen (oben) und FAU-Zeolithen (unten)**

Alle Adsorptionsisothermen weisen eine nahezu identische Form auf. Im Bereich geringer Partialdrücke steigen sie steil an und gehen anschließend bei einem Relativdruck von ca. 0,25 in ein Beladungsplateau über. In Abhängigkeit der Kationenart und des Austauschgrades verändert sich die Kapazität der Zeolithe gegenüber Wasser und nimmt für Magnesium höhere und für Barium geringere Werte mit steigendem Austauschgrad an. Die Wasserkapazität an modifizierten LTA- und FAU-Zeolithen mit  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Sr}^{2+}$ -Kationen ist, mit Ausnahme des SrNaA 90,6, unabhängig vom Austauschgrad und nahezu identisch zum Basismaterial.

$\text{Mg}^{2+}$ -Kationen können aufgrund der höchsten Ladungsdichte von  $120 \text{ C}\cdot\text{mm}^{-3}$  im Vergleich der untersuchten Kationenarten die Wassermoleküle am stärksten an sich binden. Mit zunehmendem Austauschgrad steigt die Anzahl der  $\text{Mg}^{2+}$ -Kationen in den Zeolithen und damit die Anzahl hochwertiger Adsorptionsplätze, was zu einer zunehmenden Wasserkapazität führt. Die Ladungsdichte der  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen ist mit  $52 \text{ C}\cdot\text{mm}^{-3}$  ca. doppelt so groß wie die Ladungsdichte des  $\text{Na}^+$ -Kations mit  $24 \text{ C}\cdot\text{mm}^{-3}$ . Durch den Austausch von zwei einwertigen  $\text{Na}^+$ -Kationen gegen ein divalentes  $\text{Ca}^{2+}$ -Kation hebt sich das Verhältnis der Ladungsdichten nahezu auf, weshalb die Wasserkapazität im Bereich des Sättigungsplateaus vergleichbar zu den Basismaterialien ist. Die Ladungsdichte eines  $\text{Sr}^{2+}$ -Kations ist minimal geringer als von zwei  $\text{Na}^+$ -Kationen, jedoch hat dies bis zu einem Austauschgrad von etwa 60 % keinen signifikanten Einfluss auf die Wasserkapazität. Erst bei weiter zunehmender Anzahl an  $\text{Sr}^{2+}$ -Kationen nimmt die Wasserbeladung ab. Aufgrund des großen Ionenradius von Strontium kommt es bei hohen Austauschgraden zusätzlich zu einer Verblockung der Zugänge zu den Zeolithkäfigen, wodurch die Abnahme der Wasserkapazität verstärkt wird. Sowohl eine geringe Ladungsdichte als auch der Verblockungsmechanismus führen auch bei Zeolithen mit  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen zu einer abnehmenden Wasserkapazität mit zunehmendem Austauschgrad. Aufgrund der geringeren Porenöffnung beim LTA- im Vergleich zum FAU-Zeolithen ist der

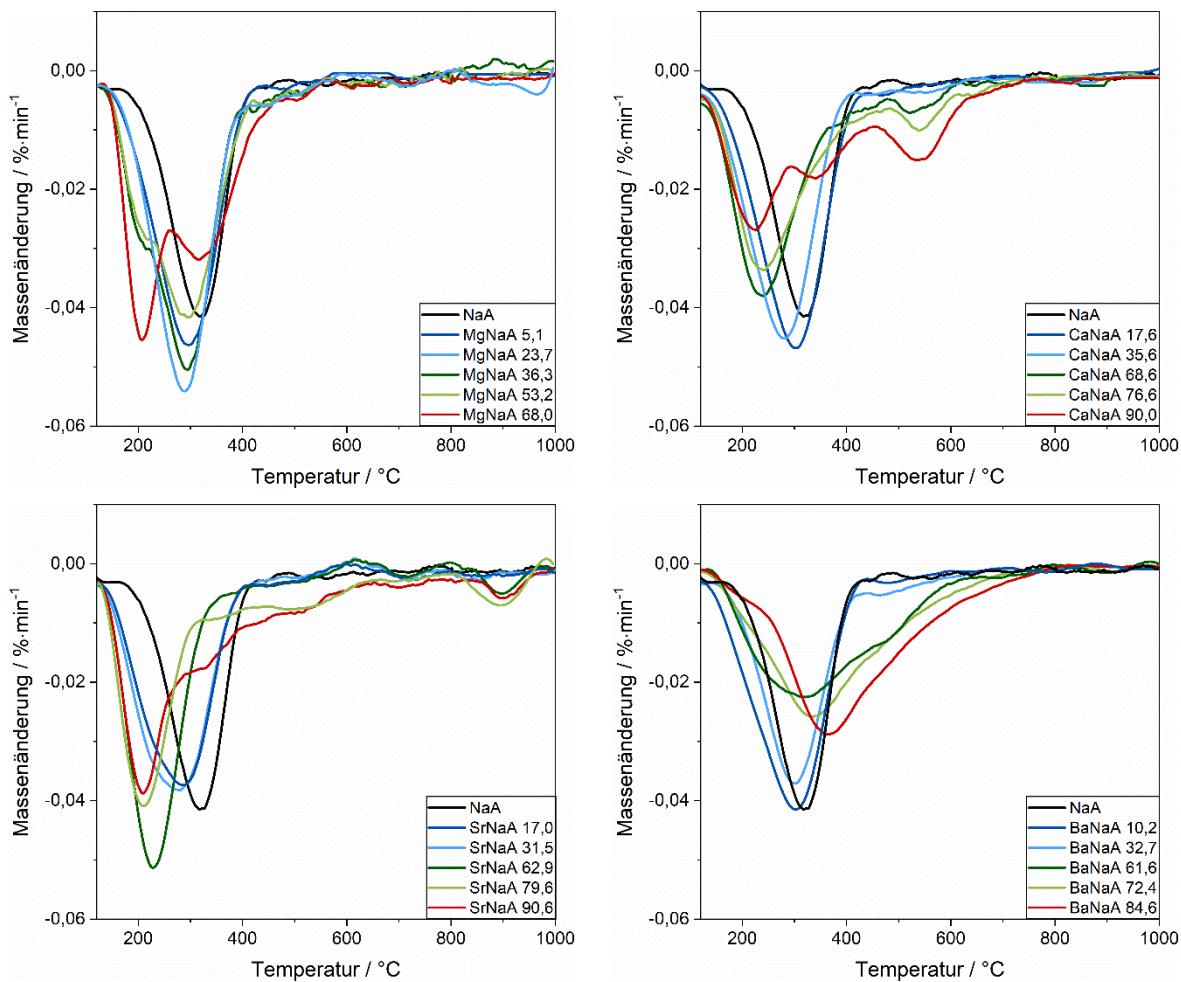
Einfluss der Ba<sup>2+</sup>-Kationen auf die Verblockung der Zugänge und somit die Abnahme der Wasserbeladung stärker ausgeprägt.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Polarität der modifizierten LTA- und FAU-Zeolithe nur geringfügig mit der Art des Kations verändert. Die Polarität steigt bei Zeolithen mit Mg<sup>2+</sup>-Kationen leicht an, wohingegen sie bei Zeolithen mit Ca<sup>2+</sup>- und Sr<sup>2+</sup>-Kationen nahezu unverändert bleibt und bei Zeolithe mit Ba<sup>2+</sup>-Kationen abnimmt.

### Energetische Eigenschaften

Zur qualitativen Abschätzung der Auswirkungen des Ionenaustausches auf die energetischen Eigenschaften der LTA- und FAU-Zeolithe wurden thermogravimetrische Analysen (TGA) durchgeführt. Bei einer thermogravimetrischen Analyse handelt es sich um einen Desorptionsversuch, welcher in einer inerten Gasatmosphäre stattfindet. Die Desorption wird durch eine Temperatur- und Konzentrationsänderung hervorgerufen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden TGA-Versuche bis zu einer Temperatur von 1000 °C durchgeführt. Das exakte Temperaturprofil sowie der Versuchsaufbau und die Versuchsdurchführung sind in Anhang A4 erläutert. Im Folgenden werden die Ergebnisse als Massenänderung in %·min<sup>-1</sup> über der Temperatur für die verschiedenen Mischzeolithe dargestellt. Bei den Messungen können sich Peaks bei verschiedenen Temperaturen ausbilden. Ein Peak charakterisiert dabei einen Adsorptionsplatz mit einer definierten energetischen Wertigkeit, von dem in einem abgrenzbaren Temperaturbereich Moleküle desorbieren werden. Bei den desorbierten Molekülen handelt es sich vermutlich größtenteils um Wasser. Verschiebt sich für einen modifizierten Zeolithen ein Peak ausgehend vom Basismaterial (NaA oder NaX) zu niedrigeren Temperaturen, so liegen energetisch weniger hochwertige Adsorptionsplätze vor. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass dem System weniger Energie zugeführt werden muss, um die Wechselwirkungen zwischen den Adsorptmolekülen und den Zeolithen zu lösen. Treten die Massenänderungspeaks hingegen bei höheren Temperaturen auf, so liegen energetisch höherwertigere Adsorptionsplätze vor.

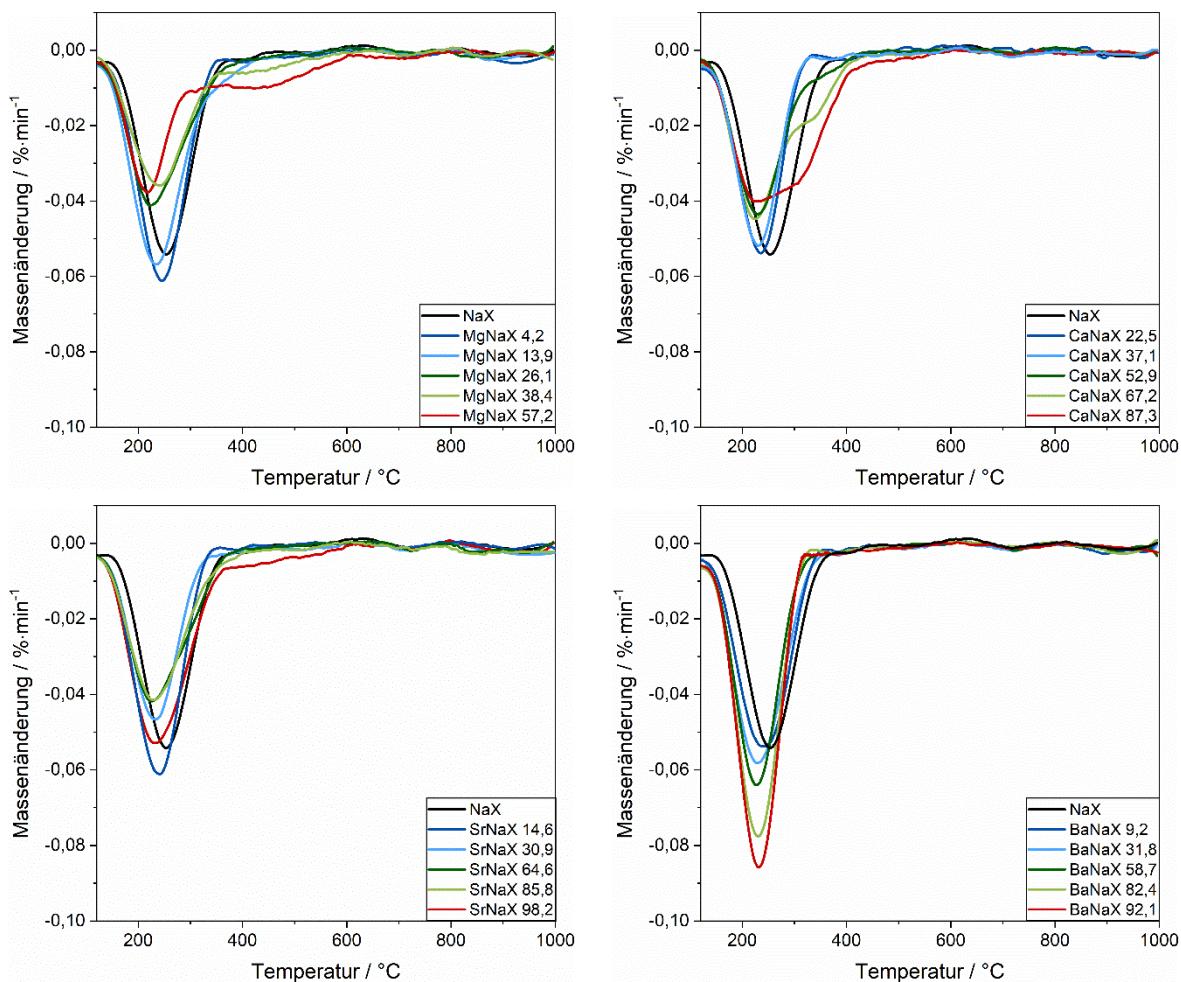
Abbildung 26 stellt die thermogravimetrischen Analysen der modifizierten LTA-Zeolithe dar. Der NaA-Zeolith weist einen ausgeprägten Peak mit einer maximalen Massenänderung bei einer Temperatur von 320 °C auf. Für die modifizierten Zeolithe sind hingegen in Abhängigkeit der Art, Anzahl und Verteilung der Kationen mehrere Peaks mit unterschiedlicher Massenänderung bei abweichenden Temperaturen zu beobachten.



**Abbildung 26: Massenänderungskurven der modifizierten LTA-Zeolithe**

In den Massenänderungskurven der MgNaA-Zeolithe verschieben sich ausgehend vom NaA-Zeolithen die Peaks zu geringeren Temperaturen. Ab einem Austauschgrad von 36,3 % sind zwei Peaks erkennbar, die bei einem Austauschgrad von 68,0 % bei Temperaturen von 200 °C und 320 °C klar voneinander abgegrenzt sind. Hier tritt zudem eine Verschiebung des zweiten Peaks zu höheren Desorptionstemperaturen im Vergleich zum Basismaterial auf. Der Austausch von  $\text{Na}^+$ - gegen  $\text{Mg}^{2+}$ -Kationen führt somit zu einer Zunahme der energetischen Heterogenität. Die energetisch hochwertigsten Adsorptionsplätze werden vermutlich die  $\text{Na}^+$ -Kationen darstellen, während die  $\text{Mg}^{2+}$ -Kationen eine geringere energetische Wertigkeit aufzuweisen scheinen. Die Massenänderungskurven bei den CaNaA-Zeolithen weichen deutlicher vom NaA-Zeolithen ab. Bis zu einem Austauschgrad von 35,6 % zeigen diese nur einen Peak, welcher in der Form unverändert bleibt, jedoch zu geringeren Temperaturen verschoben ist. Der anfängliche Austausch von  $\text{Ca}^{2+}$ - gegen  $\text{Na}^+$ -Kationen scheint somit keine Plätze mit energetisch höherer Wertigkeit zu erzeugen. Allerdings wird ab einem Austauschgrad von 68,6 % die Massenänderung des ersten Peaks geringer und es tritt zunächst ein zweiter und bei einem Austauschgrad von 90,0 % ein dritter Peak auf. Der energetisch hochwertigste Peak wird bei einer Temperatur von 550 °C ausgebildet und stellt energetisch höherwertige Plätze im Vergleich zu den Plätzen im NaA-Zeolithen dar. Bei den

SrNaA-Zeolithen wird keine einheitliche Tendenz in der Größe der Massenverlustpeaks ersichtlich. Allerdings verschieben sich auch hier die Peaks zu geringeren Temperaturen bis 200 °C. Die Form der Peaks bleibt unverändert. Lediglich bei hohen Austauschgraden ist im Temperaturbereich zwischen 400 – 600 °C eine größere Massenänderung zu erkennen. Zudem tritt bei diesen Zeolithen bei einer Temperatur von 900 °C ein zweiter Peak auf. Energetisch hochwertige Adsorptionsplätze in Form von Sr<sup>2+</sup>-Kationen sind deshalb vermutlich erst bei hohen Austauschgraden vorzufinden. Die Massenverlustpeaks der BaNaA-Zeolithe nehmen mit zunehmendem Austauschgrad ab und verschieben sich bis zu einem Austauschgrad von 61,6 % kaum. Erst bei höheren Austauschgraden verschieben sich die Peaks zu höheren Temperaturen bis 400 °C. Die Breite der Peaks weitet sich dabei auf und erstreckt sich über einen höheren Temperaturbereich. Die energetischen Eigenschaften des Zeolithen verändern sich somit erst mit hohem Bariumgehalt.



**Abbildung 27: Massenänderungskurven der modifizierten FAU-Zeolithe**

Vergleichbar zum LTA-Zeolithen ist auch beim FAU-Zeolithen für das Basismaterial ein Peak mit einer maximalen Massenänderung bei einer Temperatur von 260 °C zu erkennen (siehe Abbildung 27). Für die modifizierten Zeolithe mit Mg<sup>2+</sup>-Kationen ist bis zu einem Austauschgrad von 13,9 % erst eine Zunahme und mit weiter steigendem Austauschgrad eine Abnahme der

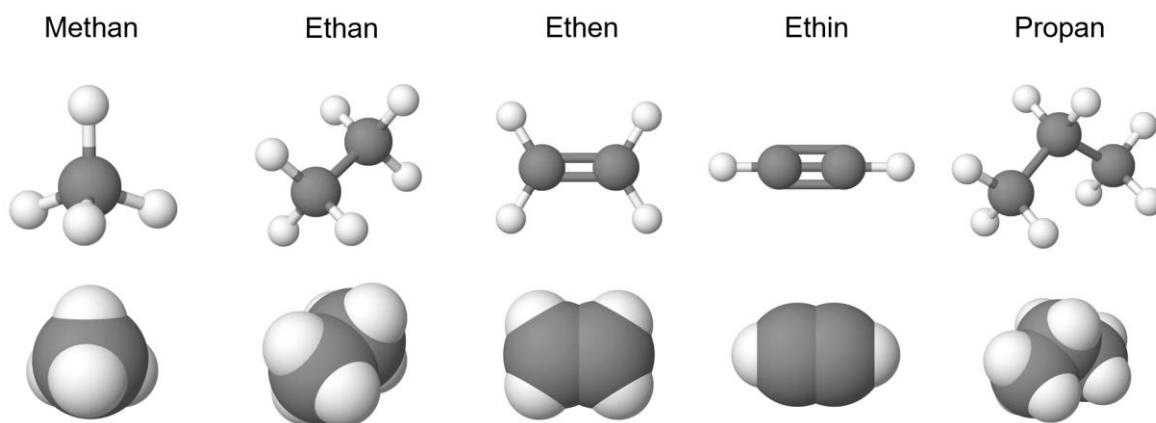
Massenänderung zu erkennen. Die Peaks verschieben sich leicht zu geringeren Temperaturen. Nur beim Zeolithen mit einem Austauschgrad von 57,2 % ist im Vergleich zum NaX-Zeolithen ein energetisch höherwertiger Peak im Temperaturbereich zwischen 400 – 600 °C zu erkennen. Wie beim LTA-Zeolithen werden energetisch höherwertige Adsorptionsplätze im Vergleich zum NaX-Zeolithen erst bei hohen Austauschgraden und in geringer Anzahl verfügbar sein. Die Peaks der modifizierten Zeolithe mit Ca<sup>2+</sup>-Kationen bleiben bis zu einem Austauschgrad von 37,1 % identisch in ihrer Form und werden zu geringeren Temperaturen verschoben. Mit zunehmendem Austauschgrad wird die Massenänderung geringer und im Temperaturbereich von 300 – 400 °C entsteht ein zweiter zunehmender Peak. Der zweite Peak liegt beim Zeolithen mit einem Austauschgrad von 87,3 % am ausgeprägtesten vor. Die Adsorptionsplätze an den Na<sup>+</sup>- oder Ca<sup>2+</sup>-Kationen scheinen demnach energetisch unterschiedlich zu sein und weisen mit zunehmendem Calciumgehalt eine größere Heterogenität auf. Bei den FAU-Zeolithen mit Sr<sup>2+</sup>- und Ba<sup>2+</sup>-Kationen verschieben sich die Massenänderungskurven mit zunehmendem Austauschgrad etwas zu geringeren Temperaturen, wobei bei Sr<sup>2+</sup>-Kationen eine Abnahme und bei Ba<sup>2+</sup>-Kationen eine Zunahme der Massenänderung zu erkennen ist. Peaks bei höheren Temperaturen sind mit Ausnahme des SrNaX 98,2 Zeolithen nicht zu erkennen, sodass energetisch ähnliche Adsorptionsplätze vermutet werden.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die energetische Heterogenität der Zeolithe durch die Modifikation mit divalenten Kationen ansteigt. Energetisch hochwertigere Adsorptionsplätze im Vergleich zum Basismaterial sind jedoch erst bei hohen Austauschgraden zu vermuten.

## 4.2 Stoffeigenschaften der Adsorpitive

Als Adsorpitive wurden in dieser Arbeit kurzkettige Kohlenwasserstoffe der Kettenlänge C1-C3 verwendet. Aus der homologen Reihe der Alkane wurden Methan ( $\geq 99,9995\%$ ), Ethan ( $\geq 99,5\%$ ) und Propan ( $\geq 99,5\%$ ) untersucht. Diese wurden ergänzt um das Alken Ethen ( $\geq 99,9\%$ ) und das Alkin Ethin ( $\geq 99,5\%$ ). Alle verwendeten Adsorpitive wurden in der angegebenen Reinheit von der Firma *Air Liquide* bezogen. Eventuell vorliegende Fremdgasbestandteile sind in Anhang A5 angegeben. Methan fungierte als Sondenmolekül und wurde zur Aufklärung der energetischen Wertigkeit der Oberfläche von Zeolithen genutzt. Durch die systematische Untersuchung der Alkane und den Vergleich der Adsorptionswärmen lässt sich der Einfluss der Kettenlänge auf die Stärke der Wechselwirkungen quantifizieren. Eine Gegenüberstellung der C2-Kohlenwasserstoffe ermöglicht eine Evaluierung des Einflusses der Einfach-, Doppel- und Dreifachbindung auf die Art und Stärke der Wechselwirkungen und der Adsorptionsmechanismen. Abbildung 28 zeigt den strukturellen

Aufbau der Moleküle nach dem Skelett- (oben) und Kalottenmodell (unten) mit grauen Kohlenstoffatomen und weißen Wasserstoffatomen.



**Abbildung 28: Molekülstrukturen der verwendeten Kohlenwasserstoffe [158]**

Methan ist der einfachste Kohlenwasserstoff und weist einen tetraedrischen Aufbau mit Bindungswinkeln von  $109,5^\circ$  auf. Das Kohlenstoffatom (C-Atom) ist mit vier Wasserstoffatomen (H-Atome) verbunden. Die Überlappungen zwischen den  $sp^3$ -Orbitalen des C-Atoms und den 1s-Orbitalen der H-Atome bilden  $\sigma$ -Bindungen aus. Mit zunehmender Anzahl an C-Atomen nimmt die Kettenlänge zu, sodass sich die Anzahl an potentiellen Bindungsstellen für die Anlagerung an die Oberfläche des Adsorbens erhöht. Ethan und Propan bestehen aus zwei bzw. drei  $sp^3$ -hybridisierten C-Atomen, welche über Einfachbindungen miteinander verbunden sind und  $\sigma$ -Bindungen ausbilden. Durch die zusätzlichen C-Atome ändern sich u. a. die Moleküldimensionen in x-, y- und z-Richtung. Zur Beurteilung der Zugänglichkeit und Anordnung von Molekülen in einer Pore können die kritischen Moleküldimensionen mit Hilfe des Webster-Ansatzes ermittelt werden [159]. Die erste kritische Moleküldimension  $d_{Min1}$  beschreibt dabei den kleinstmöglichen Moleküldurchmesser und ist insbesondere für die Adsorption in Schlitzporen relevant. Die zweite kritische Moleküldimension  $d_{Min2}$  entspricht der Länge senkrecht zu  $d_{Min1}$  und wird zur Beurteilung von sterischen Effekten bei zweidimensionalen Porenöffnungen herangezogen. Die kritischen Moleküldimensionen nehmen mit zunehmender Kettenlänge zu, wobei Alkene und Alkine aufgrund der kompakteren C-C-Bindung eine kleinere kritische Moleküldimension aufweisen. Moleküle dürfen allerdings nicht als starre Gebilde mit einer festen Geometrie betrachtet werden, da sich die Molekülgeometrie bspw. durch Schwingungen und Wechselwirkungen ändern kann. Die molekularen und lokalen Dipol- sowie Quadrupolmomente können bei den Alkanen aufgrund der ähnlichen Elektronegativität von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen vernachlässigt und Methan, Ethan und Propan somit als unpolar angesehen werden. Infolgedessen sind bei der Adsorption der Alkane hauptsächlich Induktions- und Dispersionswechselwirkungen mit den Kationen und den  $Si-O-Si$ - und  $Si-O-Al$ -Bereichen des Zeolithgerüsts zu erwarten [160].

Die C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffe Ethan, Ethen und Ethin unterscheiden sich vor allem in der Art der C-C-Bindung. Ethan besteht aus zwei sp<sup>3</sup>-hybridisierten C-Atomen, welche über eine Einfachbindung miteinander verbunden sind. Die Elektronendichte der C-C-Bindung ist entlang der Bindungsachse angeordnet, sodass eine  $\sigma$ -Bindung vorliegt. Die C-Atome des Ethens verfügen dagegen über je drei sp<sup>2</sup>-Hybridorbitale und ein p-Orbital. Die sp<sup>2</sup>-Hybridorbitale bilden  $\sigma$ -Bindungen sowohl zwischen den C- und H-Atomen als auch zwischen den beiden C-Atomen aus. Zusätzlich kommt es durch die Überlappung der p-Orbitale zur Ausbildung einer C-C  $\pi$ -Bindung, sodass Ethen über eine C=C Doppelbindung verfügt. Die Bereiche der Elektronendichte befinden sich dabei ober- und unterhalb der Molekülebene. Ethin besteht aus zwei sp-hybridisierten C-Atomen. Während eine  $\sigma$ -Bindung zwischen den C-Atomen durch Überlappung von zwei sp-Orbitalen entsteht, verfügt Ethin infolge der zwei orthogonal zueinanderstehenden 2p-Orbitale zusätzlich über zwei  $\pi$ -Bindungen zwischen den C-Atomen. Diese liegen so nahe beieinander, dass sich die  $\pi$ -Bindungen überlappen und eine zylindrische  $\pi$ -Elektronenwolke entsteht, die zusammen mit der C-C  $\sigma$ -Bindung die C≡C Dreifachbindung bildet. Aufgrund der zusätzlichen  $\pi$ -Bindungen besitzen Alkene und Alkine molekulare Quadrupolmomente. Neben Induktions- und Dispersionswechselwirkungen können bei der Adsorption an Zeolithen somit Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen mit den Kationen ausgebildet werden [90].

Neben der Anzahl an Bindungsstellen beeinflussen vor allem die Acidität, die Polarisierbarkeit der Moleküle sowie das Dipol- und das Quadrupolmoment die Art und Stärke der auftretenden Wechselwirkungen. Elektronen in s-Orbitalen werden stärker vom Kern angezogen als Elektronen in p-Orbitalen. Durch den höheren Anteil an Elektronendichte im s-Anteil der sp-Hybridorbitale ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen der C-H-Bindung in der Nähe des Kohlenstoffkerns bei Alkinen größer als bei Alkenen (sp<sup>2</sup>) und Alkanen (sp<sup>3</sup>). Der Kohlenstoff im Ethin ist somit elektronegativer als bei Ethen und Ethan, sodass die Acidität von Ethin über Ethen zu Ethan stetig abnimmt, was sich in einem abnehmendem pK<sub>s</sub>-Wert ausdrückt [161]. Zudem wird die Polarisierbarkeit mit steigender Kohlenstoffkettenlänge von C<sub>1</sub> zu C<sub>3</sub> größer, da die Elektronen im größeren Molekülvolumen leichter verschiebbar sind. Ein höheres Polarisierbarkeitsvolumen führt ebenso wie größere Dipol- und Quadrupolmomente zu stärkeren Wechselwirkungen. Als Maß für die Stärke der lateralen Wechselwirkungen in einer adsorbierten Phase können die Verdampfungsenthalpie und der Sättigungsdampfdruck herangezogen werden. Je größer die Verdampfungsenthalpie und je geringer der Sättigungsdampfdruck, desto stärker sind die lateralen Wechselwirkungen. Mit zunehmender Kohlenstoffkettenlänge bilden die Moleküle somit starke Wechselwirkungen untereinander aus. In Tabelle 14 sind ausgewählte chemisch-physikalisch und strukturelle Eigenschaften der eingesetzten Gase angegeben.

**Tabelle 14: Chemisch-physikalische und strukturelle Eigenschaften der Adsorptiven**

			Methan	Ethan	Ethen	Ethin	Propan
Summenformel			$CH_4$	$C_2H_6$	$C_2H_4$	$C_2H_2$	$C_3H_8$
1. krit. Molekül-dimension [159,162]	$d_{Min1}$	$10^{-10} \cdot m$	3,829	3,809	3,280	3,320	4,020
2. krit. Molekül-dimension [159,162]	$d_{Min2}$	$10^{-10} \cdot m$	3,942	4,079	4,180	3,340	4,516
C-C Bindungs-länge [156]	$l_{C-C}$	$10^{-10} \cdot m$	-	1,535	1,329	1,203	1,532
C-H Bindungs-länge [156]	$l_{C-H}$	$10^{-10} \cdot m$	1,087	1,094	1,082	1,060	1,107
C-C-H Bindungs-winkel [156]	$\omega$	°	-	111,17	117,2	180,00	107,00
Molare Masse [92]	$M$	$g \cdot mol^{-1}$	16,04	30,07	28,05	26,04	44,10
Säurestärke [161]	$pK_S$	-	48	50	44	25	51
krit. Temperatur [156]	$T_{Krit}$	K	190,56	305,36	282,35	308,40	369,90
Sättigungsdampf-druck (25 °C) [156]	$p_0$	kPa	-	4180	-	4870	950
Verdampfungsenthalpie (25 °C) [156]	$\Delta h_V$	$kJ \cdot mol^{-1}$	-	5,16	-	-	14,79
Polarisierbarkeitsvolumen [156]	$\alpha'$	$10^{-30} \cdot m^3$	2,60	4,45	4,25	3,63	6,33
Dipolmoment [156]	$\mu^*$	$10^{-30} \cdot Cm$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,28
Quadrupol-moment [153,163,164]	$\theta_{xx}$	$10^{-40} \cdot Cm^2$	0,00	2,67	6,67	17,68	0,00

Alle Messungen werden bei einer konstanten Temperatur von 25 °C durchgeführt, weshalb sich die Adsorptive Methan und Ethen aufgrund der niedrigen kritischen Temperatur im überkritischen Zustand befinden. Im überkritischen Zustand ist aufgrund der identischen Dichte der flüssigen Phase und der Gasphase eine eindeutige Unterscheidung zwischen den beiden Aggregatzuständen nicht möglich. Folglich kann für Methan und Ethen weder ein Sättigungsdampfdruck noch eine Verdampfungsenthalpie genannt werden [92].

Ein Vergleich der kritischen Moleküldimensionen der Adsorptive ( $d_{Min2} = 3,942 - 4,516 \text{ \AA}$ ) mit dem Fensterdurchmesser des  $\alpha$ -Käfigs beim NaA-Zeolithen (4,0 – 4,4 Å) zeigt, dass die Werte in einer vergleichbaren Größenordnung liegen. Vor allem die LTA-Zeolithe mit  $\text{Sr}^{2+}$ -Kationen ( $d_{eff,SrNaA} = 3 - 4 \text{ \AA}$ ) und  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen ( $d_{eff,BaNaA} = 3 \text{ \AA}$ ) besitzen einen Fensterdurchmesser nahe der kritischen Moleküldimensionen der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe. Ein sterischer Größenausschlusseffekt bei der Adsorption an den LTA-Zeolithen ist somit möglich. Der Fensterdurchmesser der FAU Typ-X Zeolithe

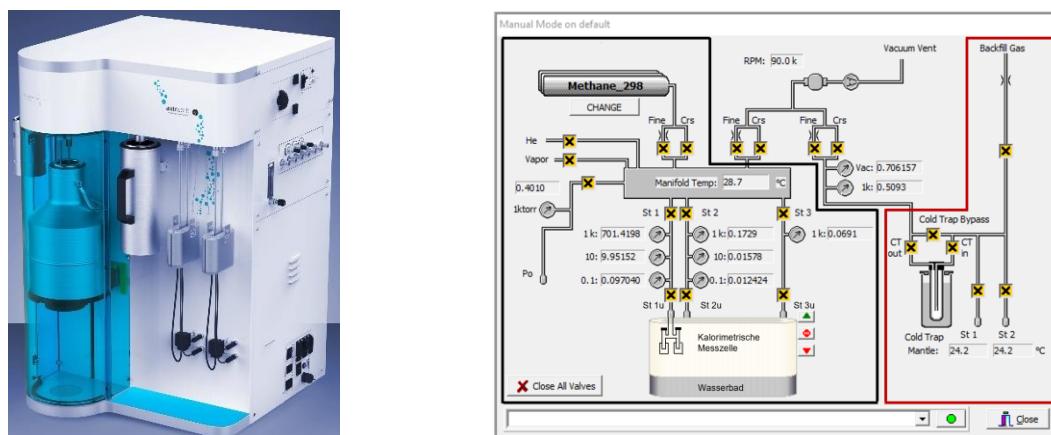
( $d_{eff,Nax} = 7,4 \text{ \AA}$ ) ist hingegen wesentlich größer, sodass dort kein sterischer Effekt zu erwarten ist.

### 4.3 Versuchsanlage

Die experimentellen Arbeiten wurden an einer Versuchsanlage bestehend aus dem volumetrischen Messgerät autosorb iQ3 der Firma *Quantachrome Instruments* kombiniert mit dem Sensorgaskalorimeter nach Bläker et al. [118] durchgeführt. Eine Kopplung der beiden Apparate ermöglichte eine simultane Messung von Adsorptionsisothermen und Adsorptionswärmern.

#### 4.3.1 Volumetrisches Messsystem

Das autosorb iQ3, in Abbildung 29 (links) dargestellt, ist ein Gassorptions-Analysegerät, mit dem Reinstoffisothermen vom Ultrahochvakuum ( $10^{-4} – 10^{-9} \text{ kPa}$ ) bis zu einem Absolutdruck von ca.  $101,3 \text{ kPa}$  aufgenommen werden können. Grundsätzlich besteht die Messapparatur aus einer Konditionierungs- (rot) sowie einer Messeinheit (schwarz) und wird über die Software ASiQwin von *Quantachrome Instruments* gesteuert. Abbildung 29 (rechts) zeigt alle Ventile und Rohrleitungen der beiden Bereiche schematisch im Fließbild.



**Abbildung 29: Mechanischer Aufbau (links) und schematisches Fließbild (rechts) des autosorb iQ3 [165]**

Die volumetrische Messeinheit (schwarz), besteht aus einem Wasserbad, mit dem über die gesamte Messdauer eine konstante Temperatur im Probengefäß gewährleistet wird, drei Anschlüssen zur volumetrischen Messung ( $St1u – St3u$ ) und einem Anschluss zur Bestimmung des Dampfdruckes ( $p_0$ ). Helium ( $He$ ) steht als Spülgas und zur Messung des Totvolumens zur Verfügung. Des Weiteren können an der Messapparatur fünf gasförmige Adsorptive (*Change*) sowie ein flüssiges Adsorptiv (*Vapor*) angeschlossen werden. Zur Bereitstellung des Vakuums (*Vacuum Vent*) wird auf eine Drehschieberpumpe für das Grobvakuum ( $100 – 0,1 \text{ kPa}$ ) und eine Turbomolekularpumpe für das Hochvakuum

( $10^{-4} - 10^{-9}$  kPa) zurückgegriffen. Die zentralen Baueinheiten des volumetrischen Messgerätes sind ein exakt kalibriertes Volumen, welches als Dosierstrecke bezeichnet und von den Ventilen  $St_i$  und  $St_{iu}$  eingeschlossen wird, und ein extern angebrachtes Probengefäß (an  $St_{iu}$  angeschlossen), in dem sich das Adsorbens befindet. Beide Volumina sowie alle anderen Baueinheiten im Messgerät sind über Ventile (gelb hinterlegte, schwarze Kreuze) verbunden. Die Dosierstrecke befindet sich in einem temperierten Gehäuse und ist mit einem XR-Druckmesskopf bestehend aus drei Drucksensoren unterschiedlicher Messbereiche (1 Torr (0,133 kPa), 10 Torr (1,33 kPa) und 1000 Torr (133 kPa)) ausgestattet. Sowohl die Ableitungen zu den einzelnen Analyse-Ports als auch alle Adsorptivzuleitungen und die Vakuumleitungen werden in einem Verteiler (*Manifold*) gebündelt und die Messeinheit darüber gesteuert. *Fine* kennzeichnet dabei ein Feinventil und *Crs* ein Grobventil [165].

In der Konditionierungsstation (rot) können bis zu vier Proben zeitgleich ausgeheizt werden. Dazu verfügt die Messapparatur über zwei Outgas-Stationen ( $St1$ ,  $St2$ ) mit je zwei Ports ( $a$ ,  $b$ ). Die Proben werden in Glasgefäßen durch Ultra-Torr-Verbindungen an den Outgas-Stationen angebracht. Um die Proben zu erhitzen, werden Heizmanschetten über die Probengefäße gestülpt und mittels Zughaken befestigt. Je Station können unterschiedliche Temperaturprofile gefahren werden, wobei die Temperaturrampen, Haltezeiten und Temperaturniveaus bis zu einer max. Temperatur von  $400^{\circ}\text{C}$  frei definierbar sind. Die zusätzliche Kühlzelle (*Cold Trap*) kann zum Schutz der Vakuumpumpen mit flüssigem Stickstoff befüllt werden und soll desorbierte Gase noch vor der Messapparatur auskondensieren [165].

Das Messprinzip des volumetrischen Gassorptionsgerätes beruht auf der Messung von Drücken in abgeschlossenen Volumina und kann mit Hilfe des Fließschemas in Abbildung 29 (rechts) und der vereinfachten zeitabhängigen Druckverläufe in der Dosierstrecke und dem Probengefäß während des ersten Adsorptionsschrittes in Abbildung 30 (links) nachvollzogen werden. Die Dosierstrecke und das Probengefäß, in dem sich das Adsorbens befindet, werden dafür vor dem ersten Adsorptionsschritt mit Hilfe der Vakuumpumpen evakuiert. Anschließend wird bei geschlossenem Ventil  $St1u$  das Ventil  $St1$  geöffnet und die Dosierstrecke mit einer definierten Stoffmenge an Adsorptiv befüllt. Der Druck in der Dosierstrecke steigt bis zum Erreichen der gewünschten Stoffmenge an, bevor das Ventil  $St1$  wieder geschlossen wird. Der Druck  $p_D$  und die korrespondierende Stoffmenge  $n_D$  in der Dosierstrecke sind über die Zeit konstant. Wird das Ventil  $St1u$  zum Probengefäß geöffnet, stellt sich ein Druckausgleich zwischen der Dosierstrecke und dem Probengefäß ein, infolgedessen ein Teil der Stoffmenge in das Probengefäß dosiert wird. Der Druck in der Dosierstrecke und im Probengefäß nimmt kontinuierlich mit der Zeit ab, da ein Teil der Moleküle auf dem Adsorbens adsorbiert und somit die Anzahl der Moleküle in der Gasphase sinkt. Ist die Anzahl an ad- und desorbierenden Molekülen in einem festgelegten Zeitintervall identisch, ist das Adsorptionsgleichgewicht

erreicht und es stellt sich ein konstanter Gleichgewichtsdruck  $p_{A,GL}$  in der Dosierstrecke und im Probengefäß ein. Über die Differenz der Drücke vor dem Öffnen des Ventils *St1* und dem Zeitpunkt des Adsorptionsgleichgewichtes sowie den bekannten Volumina der Dosierstrecke und des Probengefäßes kann unter Verwendung eines Stoffmodells in Form einer für das Molekül geeigneten Zustandsgleichung die Anzahl adsorbiert Moleküle bestimmt werden. Nach Erreichen eines Adsorptionsgleichgewichts kann durch erneutes Hinzudosieren von Adsorptiv in die Dosierstrecke der nächste Adsorptionsschritt angefahren werden. Das Vorgehen für die weiteren Adsorptionsschritte ist dabei identisch zum ersten Adsorptionsschritt. Durch stufenweise Erhöhung der Gleichgewichtskonzentration kann eine Reinstoffisotherme bis zu einem Absolutdruck von ca. 101,3 kPa kumulativ aufgenommen und die Beladung für jeden Gleichgewichtsschritt separat berechnet werden [98].

Im autosorb iQ3 kann die Dosierung des Adsorptivs in das Probengefäß auf unterschiedliche Arten erfolgen [165]. Für die vorliegende Arbeit sind insbesondere der *Standard-Modus* und der *VectorDose-Modus* relevant.

### **Standard-Modus**

Im *Standard-Modus* werden dem Gassorptionsgerät Relativdrücke ( $p_{A,GL} \cdot p_0^{-1}$ ), die in den jeweiligen Adsorptionsschritten erreicht werden sollen, vorgegeben. Dafür berechnet das Messgerät anhand integrierter Algorithmen die im ersten Schritt zu dosierende Stoffmenge und dosiert diese in das Probengefäß. Der Toleranzbereich für den Gleichgewichtsdruck ist in Abhängigkeit des zu erreichenden Relativdrucks fest definiert. Wird der Toleranzbereich aufgrund einer deutlich stärkeren Druckabnahme unterschritten, berechnet das Messgerät eine weitere Stoffmenge, die notwendig ist, um den gewünschten Gleichgewichtsdruck zu erreichen und dosiert diese erneut in das Probengefäß. Dieser Vorgang wird so häufig wiederholt, bis sich ein Druck innerhalb des Toleranzbereichs des gewünschten Gleichgewichtsdruckes für einen definierten Zeitraum einstellt. Das Messgerät setzt anschließend einen Gleichgewichtspunkt und steuert mit einem identischen Vorgehen den nächsten Gleichgewichtspunkt an.

### **VectorDose-Modus**

Im *VectorDose-Modus* wird der volumetrischen Messapparatur für definierte Relativdruckbereiche ein festes Gasvolumen in cm<sup>3</sup> vorgegeben, welches in nur einem einzigen Schritt in das Probengefäß dosiert wird. Im *VectorDose-Modus* ist der erreichte Gleichgewichtsdruck somit vom Stoffsystem (Adsorptiv/Adsorbens) und der Dosiermenge abhängig. Mit einsetzender Druckabnahme in der Gasphase des Probengefäßes wendet das Messgerät ein zuvor definiertes Gleichgewichtskriterium an. Fällt der Druck innerhalb der vorgegebenen Zeit aus dem definierten Druckbereich, befindet sich das System noch nicht im Gleichgewicht und im Schnittpunkt des Druckverlaufs und des Toleranzbereichs wird ein

neues Gleichgewichtskriterium aufgespannt. Dieses Vorgehen wiederholt sich so oft, bis der definierte Gleichgewichtszustand erreicht ist. Ist das Gleichgewichtskriterium erfüllt, setzt das Messgerät einen Gleichgewichtspunkt und zeichnet den Gleichgewichtsdruck auf. Anschließend wird der nächste Gleichgewichtspunkt mit der für den Relativdruckbereich entsprechenden Dosiermenge angefahren.

Abbildung 30 veranschaulicht den zeitlichen Druckverlauf des volumetrischen Messprinzips für einen Dosierschritt (links) sowie bei einer Folge von Dosierschritten im *Standard-Modus* (rechts, oben) und *VectorDose-Modus* (rechts, unten).

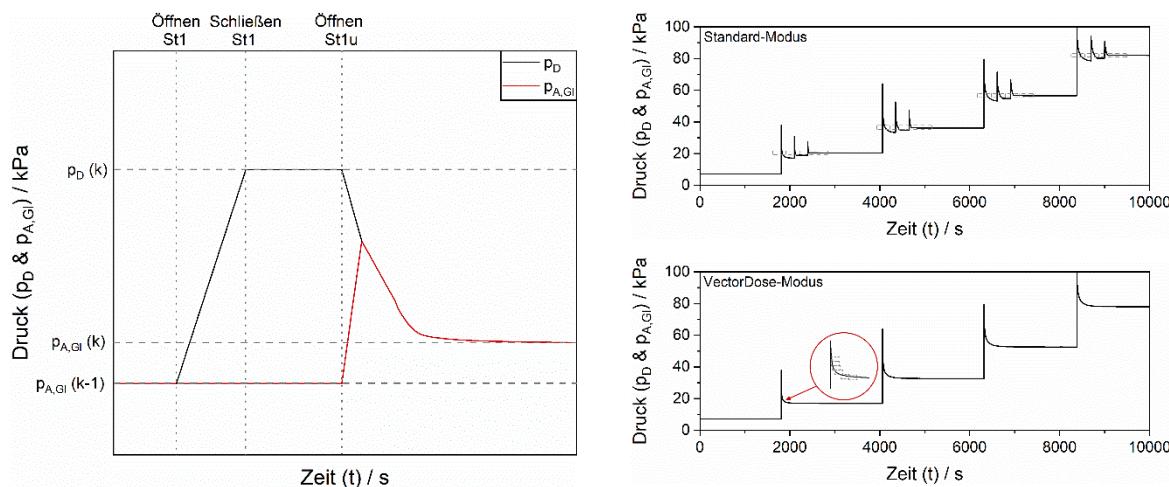


Abbildung 30: Volumetrisches Messprinzip (links) und Dosiermodi (rechts)

#### 4.3.2 Sensorgaskalorimeter

Zur Bestimmung der beladungsabhängigen Adsorptionswärme wird das in Kapitel 2.4.2 beschriebene Sensorgaskalorimeter nach Bläker et al. [118] verwendet. Das Sensorgaskalorimeter ist aus Metall (Stahl: 1,4571) hergestellt und verfügt über zwei kleine Absolutdrucksensoren vom Typ MPXH6115AC6U (NXP Semiconductors N.V.), welche über einen Zwei-Komponentenkleber (Epoxy, TOOLCRAFT) abgedichtet werden. Die Öffnungen der Mess- und Referenzzelle werden mit Hilfe einer VCR-Verschraubung durch eine Metall/Metall Dichtung verschlossen. Während eines Adsorptionsexperimentes wird das Sensorgaskalorimeter ebenfalls mittels einer VCR-Verschraubung am volumetrischen Messgerät befestigt und dient somit als Probengefäß für das autosorb iQ3. Über das Messgerät wird das Adsorptionsexperiment gesteuert und das Adsorptiv in das Sensorgaskalorimeter dosiert. Zur Minimierung der äußeren Einflüsse befindet sich das Kalorimeter in einem Wasserbad, welches über einen Kälte-Umwälzthermostat (F25, Julabo GmbH) konstant temperiert wird. In Abbildung 31 sind das Sensorgaskalorimeter (links) und die Kopplung mit dem volumetrischen Messgerät (rechts) dargestellt.



**Abbildung 31: Schematisches Sensorgaskalorimeter nach Bläker et al. [118] (links) und Kopplung mit dem autosorb iQ3 (rechts)**

#### Modifiziertes Sensorgaskalorimeter zur simultanen Temperaturmessung

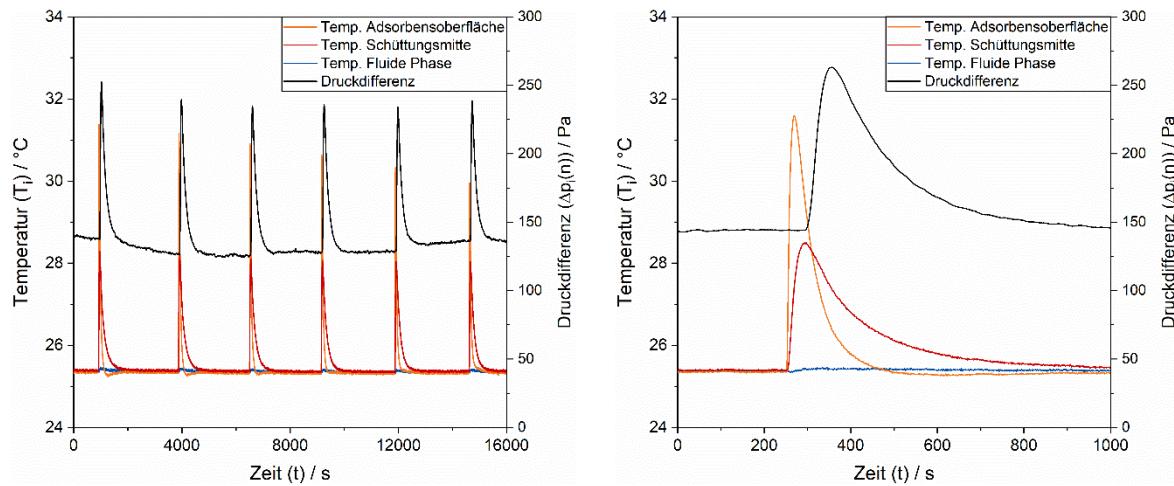
Neben dem beschriebenen Standard-Kalorimeter werden zudem zwei modifizierte Kalorimeter verwendet, mit deren Hilfe zusätzlich der zeitabhängige Temperaturverlauf während eines Adsorptionsschrittes innerhalb der Messzelle erfasst wird. Die Temperaturentwicklung wird dabei entweder über Thermoelemente oder mittels eines Infrarot (IR)-Sensors aufgezeichnet.

Zur Temperaturerfassung in der Messzelle mittels Thermoelemente werden drei Thermoelemente durch die obere VCR-Verschraubung vertikal so in die Messzelle eingebracht, dass ein Thermoelement inmitten der fluiden Phase über dem Adsorbens, ein weiteres am Übergang zwischen dem Adsorbens und der fluiden Phase und ein drittes inmitten der Schüttung des Adsorbens positioniert ist. Die verwendeten Thermoelemente des Typ K bestehen aus einem Bimetall (Nickel; Chrom-Nickel) und nutzen den Seebeck-Effekt [166].

Zur alternativen Temperaturerfassung in der Messzelle wird ein IR-Sensor in die obere VCR-Verschraubung der Messzelle implementiert. Der Abstand zwischen Linse und Adsorbensoberfläche wird dabei so gewählt, dass durch den Öffnungswinkel des IR-Sensors der Messfleck kleiner als der Durchmesser der Messzelle ist und somit gezielt die Adsorbensoberfläche detektiert werden kann. Der verwendete IR-Sensor ist ein Miniatur-Pyrometer des Typs CSmicro-2W-SF15 der Firma *Micro-Epsilon* und ist besonders für beengte Räume und nichtmetallische Stoffe geeignet. Das Miniatur-Pyrometer arbeitet im Langwellen-Infrarotbereich (*englisch: long wave infrared, LWIR*) mit Wellenlängen von 7 – 14 µm und liegt damit zwischen dem Fern- (*englisch: far infrared, FIR*) und Nahinfrarotbereich (*englisch: short wave infrared, SWIR*) [167].

Für das am schwächsten adsorbierende Gas Methan und das am stärksten adsorbierende Gas Ethin wurde exemplarisch an einem NaX- und einem CaNaX-Zeolithen mit einem Austauschgrad von 67,2 % die Temperatur in der Messzelle aufgezeichnet. Abbildung 32 zeigt exemplarisch die Temperaturen an der Adsorbensoberfläche, in der Schüttungsmitte sowie in

der fluiden Phase als Funktion der Zeit bei der Messung mit Thermoelementen. Außerdem ist die korrespondierende Druckdifferenz dargestellt.



**Abbildung 32: Temperaturverläufe in der Messzelle des Sensorgaskalorimeters**

Mit zunehmender Beladung des Adsorbens adsorbiert eine geringere Anzahl an Molekülen, weshalb die Wärmefreisetzung und somit auch die Temperaturänderung mit zunehmender Beladung geringer wird. Für die Temperatur in der fluiden Phase über der Adsorbensschüttung wurde im gesamten Messzeitraum ein konstanter Wert entsprechend der Temperatur des Wasserbads festgestellt. Es treten keine Temperaturlösungen in der fluiden Phase und somit auch keine Wärmeeverluste mittels Konvektion auf. Auf der Oberfläche sowie in der Adsorbensschüttung steigt in jedem Adsorptionsschritt die Temperatur zunächst stark an und fällt in einer Abklingkurve wieder auf den Ausgangswert zurück. Der Anstieg der Temperatur ist auf die exotherme Adsorption der Moleküle zurückzuführen. Mit zunehmender Dauer des Adsorptionsschrittes nimmt die Anzahl an adsorbierenden Molekülen ab. Zudem wird Wärme in das Sensorgasvolumen übertragen, sodass die Temperatur in der Messzelle abnimmt. Die Temperaturänderung ist zu Beginn am größten auf der Adsorbensschüttung, da dort die Moleküle zuerst adsorbieren. Mit zunehmender Beladung des Adsorbens findet die Adsorption auch in der Mitte der Schüttung statt. Die maximale Temperaturdifferenz auf der Oberfläche und in der Schüttungsmitte ist jedoch identisch (siehe Tabelle 15). Der infolge der Adsorption im Sensorgas auftretende Druckpeak ist den Temperaturpeaks zeitlich nachgelagert, da die Wärme zunächst mittels Wärmeleitung und Konvektion in das äußere Sensorgasvolumen übertragen werden muss. Die identische Form und Druck- und Temperaturpeaks deutet darauf hin, dass die vorliegenden Transportwiderstände unabhängig von der Temperaturdifferenz bzw. der Größe des Wärmestroms sind. Für die Adsorption von Methan und Ethin an dem NaX und CaNaX 67,2 Zeolithen fasst Tabelle 15 die maximalen Temperaturdifferenzen zwischen den einzelnen Messstellen und der Referenztemperatur des Wasserbads zusammen.

**Tabelle 15: Maximale Temperaturdifferenzen in der Fluiden Phase, auf der Adsorbensoberfläche und in der Adsorbensschüttung**

Zeolith	Adsorptiv	$\Delta T$ - Fluide Phase	$\Delta T$ -Adsorbens- oberfläche		$\Delta T$ - Schüttungs mitte
			IR-Sensor	T-Element	
NaX	Methan	-	0,9	1,1	1,1
CaNaX 67,2	Methan	-	1,8	1,5	1,8
NaX	Ethin	-	6,4	6,4	6,8
CaNaX 67,2	Ethin	-	4,5	2,3	4,2

Bei der Adsorption von Methan am NaX-Zeolith beträgt die Temperaturänderung zum Wasserbad 1 °C und steigt bei der Adsorption am CaNaX-Zeolith auf ca. 2 °C an, da dieser Zeolith über energetisch höherwertige Adsorptionsplätze verfügt (siehe Kapitel 5.2.1). Die Temperaturänderung bei Ethin ist im Vergleich zu Methan aufgrund der Ausbildung stärkerer Wechselwirkungen mit 4 °C (CaNaX 67,2) bzw. 6 °C (NaX) deutlich größer. Aufgrund eines abweichenden Adsorptionsmechanismus (siehe Kapitel 5.2.2) weist beim Vergleich der Adsorbentien der NaX-Zeolith die höhere Temperaturtönung auf. Zur Kontrolle der Güte der Messdaten wurde zusätzlich die Temperaturentwicklung auf der Adsorbensoberfläche mit einem IR-Sensor detektiert. Mit Ausnahme von Ethin am Zeolith CaNaX 67,2 zeigen die Messungen mit dem IR-Sensor und dem Thermoelement vergleichbare Werte, wodurch eine erfolgreiche Verifizierung durchgeführt werden konnte.

### Thermodynamische Analyse der Messdaten

Nachdem in Kapitel 2.4 der Unterschied zwischen einer Adsorptionswärme und einer Adsorptionsenthalpie dargelegt wurde, soll mittels einer thermodynamischen Analyse des verwendeten Sensorgaskalorimeters evaluiert werden, welcher thermodynamischen Kenngröße die gemessene kalorische Größe entspricht. Hierzu wird, unter Vernachlässigung etwaiger Wärmetransportvorgänge in den Gefäßwänden, das eingeschlossene Volumen der Messzelle betrachtet.

Das eingeschlossene Volumen  $V$  der Messzelle im Zustand 1 (Beginn der Adsorption) kann durch die thermodynamischen Zustandsgrößen Temperatur  $T_1$ , Druck  $p_1$ , Stoffmenge in der Gasphase  $n_1^g$  und Stoffmenge in der Adsorbatphase  $n_1^\alpha$ , der Stoffmenge des unbeladenen Adsorbens  $n^{fest}$  und den Molenbruch der Beladung  $x_1$  vollständig beschrieben werden. Analog wird das System im Zustand 2 (Gleichgewicht nach der Adsorption) durch die Zustandsgrößen  $T_2$ ,  $p_2$ ,  $n_2^g$ ,  $n_2^\alpha$ ,  $n^{fest}$  und  $x_2$  beschrieben. Aufgrund der konstanten Temperierung des Probengefäßes durch ein Wasserbad sind die Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  in beiden Zuständen identisch ( $T_1 = T_2 = T$ , isothermer Prozess).

Die innere Energie in der Messzelle setzt sich aus der Summe aller inneren Energien der drei Phasen (Gasphase, Adsorbatphase, (unbeladenes) Adsorbens) zusammen. Für die Zustände 1 und 2 ergeben sich mit der Schließbedingung  $\Delta n^g = n_1^g - n_2^g$  damit folgende Gleichungen (4-2) und (4-3).

$$U_1 = n_1^g u^g(T) + n_1^\alpha u_1^\alpha(T, x_1(p_1)) + n^{fest} u^{fest}(T) \quad (4-2)$$

$$\begin{aligned} U_2 &= n_2^g u^g(T) + n_2^\alpha u_2^\alpha(T, x_2(p_2)) + n^{fest} u^{fest}(T) \\ &= (n_1^g - \Delta n^g) u^g(T) + (n_1^\alpha - \Delta n^\alpha) u_2^\alpha(T, x_2(p_2)) + n^{fest} u^{fest}(T) \end{aligned} \quad (4-3)$$

Die inneren Energien der einzelnen Phasen ergeben sich aus der Multiplikation der jeweiligen Stoffmengen mit den spezifischen inneren Energien der einzelnen Phasen. Durch Subtraktion der Gleichung (4-3) von Gleichung (4-2) folgt Gleichung (4-4).

$$U_2 - U_1 = -\Delta n^g u^g(T) + (n_1^\alpha - \Delta n^\alpha) u_2^\alpha(T, x_2(p_2)) - n_1^\alpha u_1^\alpha(T, x_1(p_1)) \quad (4-4)$$

Mit der Annahme, dass sich aufgrund kleiner Druck- bzw. Beladungsschritte die spezifische innere Energie in der Adsorbatphase in den Zuständen 1 und 2 nicht ändert ( $u_2^\alpha(T, x_2(p_2)) = u_1^\alpha(T, x_1(p_1)) \approx u^\alpha(T)$ ), kann Gleichung (4-4) zu Gleichung (4-5) umgeformt werden.

$$U_2 - U_1 = \Delta n^g (u^\alpha(T) - u^g(T)) = Q_{Ads} \quad (4-5)$$

Die Änderung der inneren Energie in der Messzelle entspricht somit dem Produkt aus der adsorbierten Stoffmenge ( $n_1^g - n_2^g = \Delta n^g = n_2^\alpha - n_1^\alpha = \Delta n^\alpha = \Delta n_{Gl}$ ) und der Differenz der molaren inneren Energien der Adsorbat- und der Gasphase. Zudem ist die Änderung der inneren Energie in der Messzelle gleich der in diesem Adsorptionsschritt freigesetzten Wärme  $Q_{Ads}$ .

Die Enthalpie der Messzelle setzt sich analog zur gesamten inneren Energie aus der Summe aller inneren Energien der drei Phasen zusammen (vgl. Gleichungen (4-6) und (4-7)). Zusätzlich ergibt sich für jede Phase ein Druck-Volumen Term, der aufgrund der Druckänderung durch die Adsorption der Moleküle auf dem Adsorbens entsteht.

$$H_1 = n_1^g u^g(T) + p_1 V^g + n_1^\alpha u_1^\alpha(T, x_1(p_1)) + p_1 V^\alpha + n^{fest} u^{fest}(T) + p_1 V^{fest} \quad (4-6)$$

$$\begin{aligned} H_2 &= (n_1^g - \Delta n^g) u^g(T) + p_2 V^g + (n_1^\alpha - \Delta n^\alpha) u_2^\alpha(T, x_2(p_2)) \\ &\quad + p_2 V^\alpha + n^{fest} u^{fest}(T) + p_2 V^{fest} \end{aligned} \quad (4-7)$$

Durch Subtraktion der Gleichung (4-7) von Gleichung (4-6), erhält man für die Enthalpie in der Messzelle Gleichung (4-8):

$$\begin{aligned} H_2 - H_1 &= U_2 - U_1 + (p_2 - p_1)V^g + (p_2 - p_1)V^\alpha + (p_2 - p_1)V^{fest} \\ &= U_2 - U_1 - \Delta p V^g - \Delta p(V^\alpha + V^{fest}) \end{aligned} \quad (4-8)$$

Unter der Annahme, dass das Volumen der Gasphase um ein Vielfaches größer als die Volumina der Adsorbatphase und des unbeladenen Adsorbens ist ( $V^g \gg V^\alpha, V^{fest}$ ), kann Gleichung (4-8) zu Gleichung (4-9) vereinfacht werden.

$$H_2 - H_1 \approx U_2 - U_1 - \Delta p V^g \quad (4-9)$$

Mit dem idealen Gasgesetz ( $\Delta p V^g = \Delta n^g RT$  mit  $\Delta p = p_1 - p_2$ ) folgt Gleichung (4-10):

$$\Delta H_{ads} = H_2 - H_1 \approx U_2 - U_1 - \Delta n^g RT \quad (4-10)$$

Die Änderung der Enthalpie ist folglich nicht gleich der Änderung der inneren Energie in der Messzelle. Im Sensorgaskalorimeter induziert die Differenz der inneren Energie von Zustand 1 zu Zustand 2 einen Wärmestrom, der mittels Wärmeleitung und Konvektion von der Messzelle in das umliegende Sensorgas und anschließend in das Wasserbad geleitet wird. Der Wärmestrom führt in dem Sensorgasvolumen zu einer Temperatur- und Druckänderung. Da die auftretende Druckänderung ein direktes Maß für die im Adsorptionsprozess freigesetzte Wärme darstellt, handelt es sich bei der gemessenen kalorischen Größe um eine Adsorptionswärme. Zur Berechnung der molaren Adsorptionsenthalpie wird Gleichung (4-10) durch die Stoffmengenänderung im Adsorptionsschritt  $\Delta n^g$  dividiert.

$$\Delta h_{ads} = \frac{\Delta H_{ads}}{\Delta n^g} \approx \frac{U_2 - U_1}{\Delta n^g} - \frac{\Delta n^g RT}{\Delta n^g} \approx \frac{Q_{Ads}}{\Delta n^g} - \frac{\Delta n^g RT}{\Delta n^g} \approx q_{Ads} - RT \quad (4-11)$$

Aus Gleichung (4-11) ist ersichtlich, dass zur Berechnung der Adsorptionsenthalpie aus der molaren Adsorptionswärme ein Korrekturterm ( $RT$ -Term) vom gemessenen Wärmestrom subtrahiert werden muss. Für eine Messung bei einer Temperatur von 25 °C entspricht der Korrekturterm einem Wert von 2,48 kJ·mol<sup>-1</sup>.

## 4.4 Konditionierungsstudie

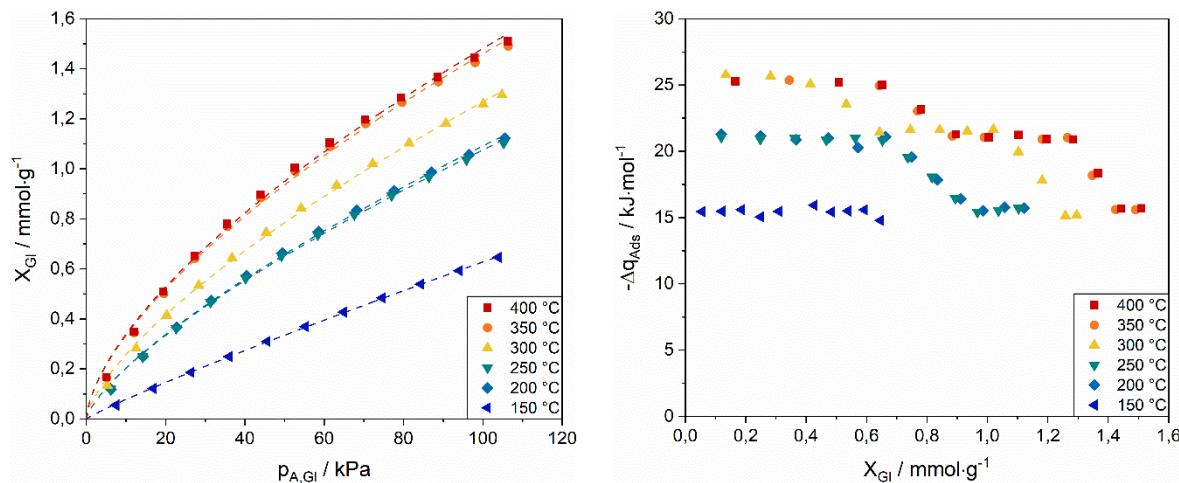
Bevor Adsorbentien in einem Adsorptionsexperiment zum Einsatz kommen, sollten sie präpariert werden, indem sie unter einer definierten Atmosphäre konditioniert werden [147]. Zum Beispiel besitzen Zeolithe durch die Synthese in der flüssigen Phase einen großen Anteil an gebundenem Kristallwasser in der Struktur. Durch den Kontakt mit der Umgebung, bspw. bei der Lagerung oder beim Umfüllen, kommt es zudem zur ungewollten Adsorption von Komponenten wie Kohlendioxid, Methan oder Wasser [168]. Beide Effekte führen zur Besetzung von Adsorptionsplätzen, in deren Folge die Kapazität für die Zielkomponente reduziert wird und Messfehler entstehen. Mit Hilfe einer definierten und immer gleichen

Konditionierung ( $p$ ,  $T$ , Zeit) wird eine mögliche Vorbeladung vollständig desorbiert und die Menge an vorhandenem Kristallwasser bis zu einem Gleichgewichtswert mit der Atmosphäre reproduzierbar reduziert, sodass zu Versuchsbeginn von einem unbeladenen Feststoff sowie für eine Versuchsreihe von konstanten Materialeigenschaften ausgegangen werden kann.

Für die Konditionierung wird die entsprechende Probe in einem Probengefäß einer definierten Änderung der Atmosphäre unterworfen. Die zu varierenden Parameter werden dabei so gewählt, dass eine Desorption von Molekülen gefördert wird. So wird zumeist durch Anlegen von Vakuum der Druck gesenkt und durch Zuführung externer Energie die Temperatur erhöht. Für Zeolithe haben sich zur Konditionierung eine Temperatur von  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , mit einer Aufheizrate von  $2\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  im Vakuum für 6 h bewährt [147]. Allerdings beziehen sich diese Angaben auf Standardzeolithe vom Typ NaA und NaX. In Folge eines Kationenaustausches ändert sich jedoch die energetische Wertigkeit der Adsorptionsplätze bzw. die Heterogenität der Oberfläche (siehe Kapitel 4.1.3). Moleküle können somit stärker gebunden werden, sodass im Vergleich zu Basismaterialien zur Desorption andere Bedingungen benötigt werden. Um zu evaluieren, welche Bedingungen für modifizierte Zeolithe mit divalenten Kationen geeignet sind, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Konditionierungsstudie durchgeführt. Dazu wurden sowohl die Endtemperatur in einem Temperaturbereich von  $150 - 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit Schritten von je  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  bei einer konstanten Aufheizrate von  $2\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  und einer Haltezeit des Temperaturniveaus von 6 h als auch die Konditionierungszeit variiert. Die Konditionierungszeit wird durch die Haltezeit der Temperaturniveaus sowie die Aufheizraten bestimmt. Die Haltezeit wurde nach Erreichen der Endtemperatur von  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  zwischen 3 h und 9 h und die Aufheizrate in einem Intervall zwischen  $1\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  und  $4\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  variiert. Für die Studie wurden die Zeolithe CaNaX 67,2 mit energetisch hochwertigeren und CaNaX 22,5 mit energetisch weniger hochwertigen Adsorptionsplätzen im Vergleich zum Basismaterial NaX gewählt. Die Auswirkungen und der Erfolg der Konditionierung werden durch anschließende Adsorption von Methan anhand der Adsorptionsisothermen und -wärmern interpretiert.

### **Einfluss der Endtemperatur**

Abbildung 33 zeigt die Adsorptionsisothermen (links) und die freigesetzten Adsorptionswärmern (rechts) der Adsorption von Methan bei  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  an einem CaNaX-Zeolithen mit einem Austauschgrad von 67,2 % in Abhängigkeit der Konditionierungszeit.

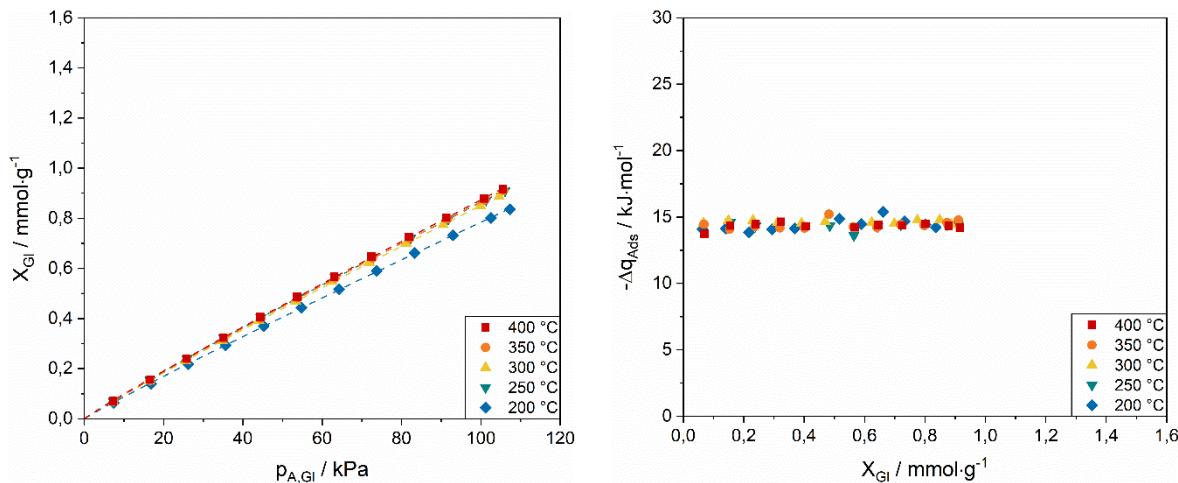


**Abbildung 33: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmen (rechts) von Methan am Zeolith CaNaX 67,2 in Abhängigkeit der Konditionierungstemperatur**

Der Verlauf der Adsorptionsisotherme bei 150 °C weist ein lineares Verhalten vergleichbar einer Henry-Isotherme auf. In der Adsorptionswärme ist entsprechend ein konstanter Wert von 15 kJ·mol<sup>-1</sup> über den gesamten Beladungsbereich festzustellen. Vermutlich wird bei einer Konditionierungstemperatur von 150 °C dem System zu wenig Energie zugeführt, um Moleküle von den energetisch hochwertigsten Adsorptionsplätzen zu lösen. Bevorzugt werden hier wahrscheinlich Wassermoleküle, die an den Sauerstoffionen des Zeolithgerüsts und einwertigen Na<sup>+</sup>-Kationen adsorbiert sind, desorbiert. Die energetisch hochwertigeren Ca<sup>2+</sup>-Kationen bleiben vermutlich belegt, weshalb die anschließende Adsorption von Methan eine geringe Kapazität und Wärmefreisetzung aufweist. Mit steigender Konditionierungstemperatur nimmt die Krümmung der Isothermen zu und geht in die Form eines Freundlich-Verhaltens über. Die Isothermen bei 200 °C und 250 °C sowie bei 350 °C und 400 °C liegen nahezu deckungsgleich. In Bezug auf die Beladung wird durch die Temperaturerhöhung während der Konditionierung von 150 °C auf 400 °C eine Verdopplung in der nachfolgenden Methan Adsorption von 0,6 mmol·g<sup>-1</sup> auf 1,5 mmol·g<sup>-1</sup> erreicht. In den Adsorptionswärmen ist ein Anstieg im Bereich geringer Beladungen und ein Ausbilden zweier weitere Plateaus bei 22 kJ·mol<sup>-1</sup> und 26 kJ·mol<sup>-1</sup> festzustellen. In Abhängigkeit der Konditionierungstemperatur erstrecken sich diese über unterschiedliche Beladungsbereiche. Durch eine Erhöhung der Konditionierungstemperatur können folglich auch Moleküle von den energetisch hochwertigen Kationenpositionen gelöst werden, welche im Anschluss für die Adsorption von Methan zur Verfügung stehen. Ab einem Temperaturbereich von 350 – 400 °C treten sowohl in der Kapazität, als auch in der Wärme keine Veränderungen mehr auf, sodass ab diesem Temperaturbereich alle Adsorptionsplätze zugänglich sind.

Zur Evaluierung der Erkenntnisse wurde ein identisches Vorgehen für den Zeolithen CaNaX 22,5 angewandt. Auf Basis der durchgeführten TGA-Messungen wird davon ausgegangen, dass die Ca<sup>2+</sup>-Kationen in diesem Zeolithen keine energetisch hochwertigeren

Adsorptionsplätze zur Verfügung stellen und der Zeolith homogene Eigenschaften aufweist. Die Ergebnisse der nach der Konditionierung durchgeführten Methanadsorption sind in Abbildung 34 dargestellt.



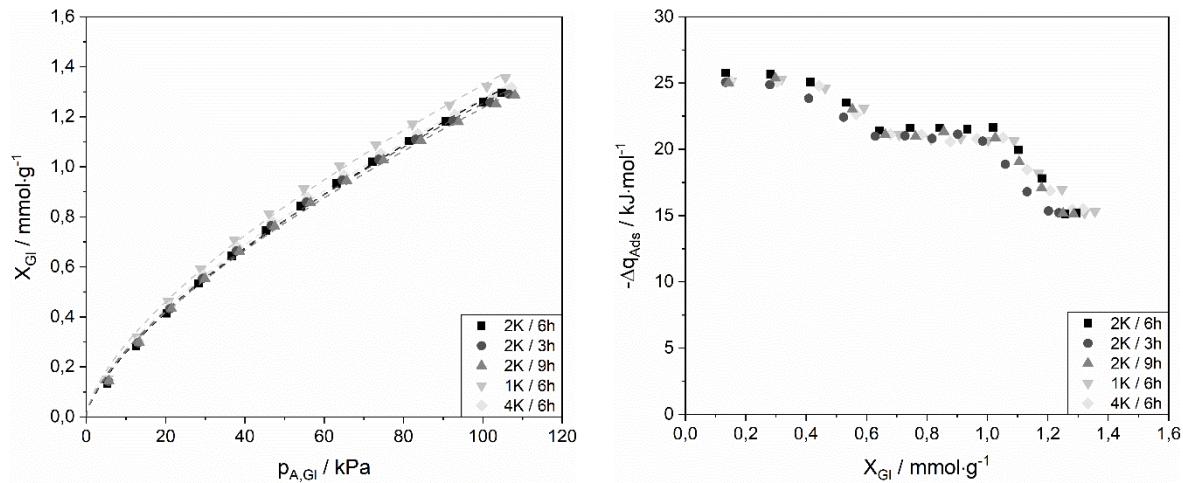
**Abbildung 34: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmen (rechts) von Methan am Zeolith CaNaX 22,5 in Abhängigkeit der Konditionierungs temperatur**

Mit Ausnahme der Isotherme bei einer Konditionierungs temperatur von 200 °C weisen alle Isothermen ein lineares Verhalten über den gesamten Beladungsbereich auf. Auch in der Adsorptionswärme ist für alle Temperaturen eine konstante Adsorptionswärme von 15 kJ·mol<sup>-1</sup> über den gesamten Beladungsbereich zu erkennen. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass nach Erreichen einer minimalen Konditionierungs temperatur, in diesem Fall von 250 °C, bei Zeolithen mit energetisch homogenen Eigenschaften alle Adsorptionsplätze von adsorbierten Wassermolekülen befreit und für eine Adsorption zugänglich sind.

Aufbauend auf den Erkenntnissen zur Variation der Endtemperatur wurde für die vorliegende Arbeit eine Konditionierungs temperatur von 300 °C gewählt, da nach Erreichen dieser Temperatur auch die energetisch hochwertigsten Adsorptionsplätze wieder zugänglich sind. Auch Prokof'ev et al. und weitere Autoren berichten von einer zunehmenden Kapazität mit höheren Konditionierungs temperaturen und einer vollständigen Konditionierung der Zeolithe bei einer Temperatur von 300 °C [77,169,170]. Höhere Konditionierungs temperaturen werden nicht empfohlen, da bei dauerhafter Überschreitung der Konditionierungs temperatur von 300 °C eine Zerstörung der Zeolithstruktur auftreten kann [63].

### Einfluss der Aufheizrate und Haltezeit

Die Ergebnisse zur Variation der Aufheizrate und Haltezeit sind in Abbildung 35 in Form von Adsorptionsisothermen (links) und freigesetzten Adsorptionswärmen (rechts) dargestellt.



**Abbildung 35: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmen (rechts) von Methan am Zeolith CaNaX 67,2 in Abhängigkeit der Aufheizrate und Haltezeit**

Alle Isothermen weisen einen nahezu identisch gekrümmten Verlauf über dem gesamten Druckbereich auf. Lediglich die Isothermen mit längeren Haltezeiten oder langsameren Aufheizraten weisen eine geringfügig höhere Kapazität auf, da dem System so mehr Energie zugeführt wird und eine geringfügig höhere Anzahl an energetisch höherwertigen Adsorptionsplätzen desorbiert werden kann. Auch Prokof'ev et al. [169] fanden höhere Beladungen mit längeren Aufheizraten. In den Adsorptionswärmen sind allerdings keine Unterschiede zwischen den verschiedenen Konditionierungsbedingungen zu erkennen.

Die Konditionierungsdauer hat folglich im Vergleich zur Konditionierungstemperatur einen geringen Einfluss auf die nachfolgende Adsorption. Zu diesem Ergebnis kommen ebenfalls weitere Forschungsgruppen [73, 171–174]. Aus diesem Grund wurde in Anlehnung an Literaturdaten eine Aufheizrate von  $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  sowie eine Haltezeit von 6 h für die vorliegende Arbeit festgelegt.

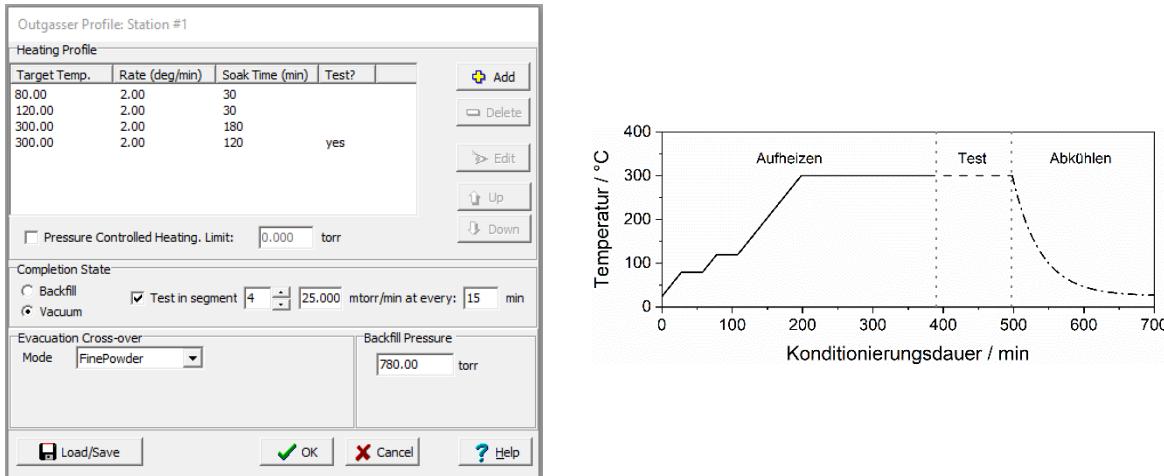
## 4.5 Versuchsdurchführung

Die Versuchsdurchführung gliedert sich in drei Teile. Zunächst werden die Materialien vorbereitet und das Sensorgaskalorimeter mit dem konditionierten Adsorbens an die volumetrische Messapparatur angeschlossen. Die verwendeten Adsorptive liegen bereits gasförmig und in hoher Reinheit vor und müssen nicht vorbehandelt werden. Anschließend werden die Messparameter in der Software der volumetrischen Messapparatur festgelegt und die Messung gestartet.

### Versuchsvorbereitung

Für die Konditionierung wird eine Masse von ca. 0,57 g des zu vermessenden Zeoliths in ein Probengefäß abgewogen. Dies gewährleistet eine einheitliche Schütt Höhe von ca. 14 mm im Sensorgaskalorimeter, was zwei Drittel der Höhe der vom Sensorgasvolumen umgebenen

Messzelle entspricht. Es kann so sichergestellt werden, dass die Wärmeströme bei allen Messungen vergleichbar sind und die während der Adsorption freiwerdende Wärme hauptsächlich an das Sensorgasvolumen übertragen wird, wodurch Verluste reduziert werden. Nach dem Einfüllen wird das Probengefäß mit Hilfe einer Ultra-Torr-Verbindungen an einer Outgas-Station angebracht und eine Heizmanschette übergestülpt. Abschließend werden die in Abbildung 36 (links) dargestellten Parameter zur Konditionierung der Zeolithe festgelegt.



**Abbildung 36: Konditionierungseinstellungen (links) und Temperaturprofil (rechts)**

Die Konditionierung startet mit einer Vakuumierung des Probengefäßes. Im autosorb iQ3 kann zwischen vier verschiedenen Programmen unterschieden werden. Im *Fine Powder Modus* wird die mechanische Belastung des Adsorbens durch einen schonenden Druckwechsel minimiert. Dazu wird das Probengefäß sehr langsam mit der Turbomolekularpumpe bis zu einem Druck von 3 Torr evakuiert und der Druck für mindestens 6 Minuten gehalten. Anschließend wird die Probe nach dem in Abbildung 36 (rechts) dargestellten Temperaturprofil aufgeheizt. Dabei wird das Adsorbens bis zu einer Endtemperatur von 300 °C mit einer Temperaturrampe von  $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  erhitzt. Um ein schlagartiges Verdampfen von Wasser und somit eine Zerstörung der Porenstruktur zu vermeiden, wird der Aufheizvorgang von zwei Temperaturplateaus bei 80 °C und 120 °C für jeweils 30 Minuten unterbrochen. Anschließend wird die Endtemperatur von 300 °C für mindestens 180 Minuten und maximal 300 Minuten gehalten. Während der zusätzlichen Haltezeit von 120 Minuten bei 300 °C kann eine Überprüfung der Konditionierung durch die Aufnahme des Druckanstiegs im Probengefäß über 15 Minuten vorgenommen werden. Dazu wird das Ventil zur Vakuumleitung geschlossen. Liegt ein Druckanstieg oberhalb des unter *Completion State* ausgewählten Kriteriums von  $25 \text{ mtorr} \cdot \text{min}^{-1}$  vor, wird der Konditionierungsvorgang fortgesetzt. Andernfalls gilt das Adsorbens als vollständig konditioniert und die thermische Belastung wird reduziert, indem der Konditionierungsvorgang beendet wird. Dazu kühlte die Probe auf Umgebungstemperatur ab und wird bis zur Entnahme im Vakuum gehalten. Der Abkühlvorgang dauert ca. zwei Stunden und ist in Abbildung 36 als exponentielle Abklingkurve, entsprechend einer instationären

Wärmeübertragung durch Konvektion, dargestellt. Zur Entnahme wird das Probengefäß mit Helium auf den unter *Backfill Pressure* vorgegebenen Druck von 780 Torr aufgedrückt, demontiert und erneut abgewogen.

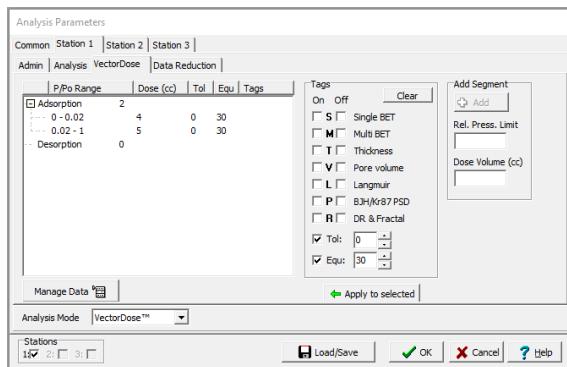
Nach dem beschriebenen Konditionierungsvorgang weist z. B. der NaX-Zeolith einen Wassergehalt von 0,43 Ma.-% und der NaA-Zeolith einen Wassergehalt von 0,97 Ma.-% auf. Die Wassergehalte der Zeolithe wurden mit Karl-Fischer-Titration bestimmt.

Im Anschluss an die Konditionierung wird das Adsorbens aus dem Probengefäß in die Messzelle des Sensorgaskalorimeters, die zuvor mit Stickstoff gespült wurde, umgefüllt. Durch die Spülung soll eine inerte Gasatmosphäre sichergestellt und eine Vorbeladung des Adsorbens vermieden werden. Nach dem Einfüllen der inerten Glaskugeln in die Referenzzelle werden sowohl Mess- als auch Referenzzelle mit einer VCR-Verschlusskappe verschlossen. Anschließend wird das Sensorgaskalorimeter, ebenfalls über eine VCR-Verbindung, mit der volumetrischen Messapparatur und die Drucksensoren der Sensorgasvolumina über einen 5-poligen DIN-Stecker mit der Datenerfassungsplattform CompactDAQ (*National Instruments*) verbunden. Die Datenerfassungsplattform ist in LabVIEW eingebunden. Das fertig montierte Sensorgaskalorimeter ist in Abbildung 31 (rechts) gezeigt. Zur Temperierung wird das Wasserbad über den integrierten Aufzug des Gassorptionsgeräts soweit angehoben, bis das Sensorgaskalorimeter vollständig eingetaucht ist. Umgebungseinflüsse können somit minimiert und isotherme Messbedingungen sowie eine weitgehend isentrope Abfuhr der Adsorptionswärme gewährleistet werden. Um einen Atmosphärenwechsel vorzunehmen und die Dichtigkeit der Messzelle zu überprüfen, wird das Sensorgaskalorimeter anschließend für 5 Stunden evakuiert. Beim nachfolgenden manuellen Leak Check wird das Ventil *St1* geschlossen und der Druckanstieg im Sensorgaskalorimeter detektiert. Ist dieser innerhalb einer Minute kleiner als  $10^{-4}$  Torr (0,013 kPa), kann die Messung gestartet werden.

### Festlegung der Messparameter

Vor dem Start der Messung werden über die Softwareoberfläche des autosorb iQ3 die Messeinstellungen, wie in Abbildung 37 (links) dargestellt, definiert. Bei der gekoppelten Volumetrie/Kalorimetrie werden die Reinstoffisothermen nur für die Adsorption und im *VectorDose-Modus* aufgezeichnet. Da das Gassorptionsgerät im *VectorDose-Modus* die gesamte Stoffmenge eines Gleichgewichtsschrittes in nur einem Dosierschritt dosiert, entsteht auch nur ein korrespondierender Druckpeak im Sensorgas. Die Dosiermenge wird dabei in Abhängigkeit des Relativdruckbereichs und des Adsorptivs so gewählt, dass ein Optimum aus einer detaillierten Auflösung der Adsorptionsisotherme und einer messbaren Änderung der freigesetzten Adsorptionswärme pro Gleichgewichtsschritt erreicht wird. Eine Studie zum Einfluss der Dosiermenge auf die Adsorptionsisothermen und beladungsabhängigen Adsorptionswärmern findest sich im Anhang A6. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten

Dosiermengen sind in Abbildung 37 (rechts) tabellarisch für die jeweiligen Adsorptive aufgeführt.



Dosievolumen / cm <sup>3</sup>		
	Relativdruckbereich $p_{A,Gl}/p_0 = 0 - 0,2$	Relativdruckbereich $p_{A,Gl}/p_0 = 0,2 - 1,0$
Methan	4	5
Ethan	4	5
Ethen	3	5
Ethin	3	4
Propan	3	4

**Abbildung 37: Messeinstellungen (links) und Dosievolumina aller Adsorptive (rechts)**

Zur Beurteilung eines Gleichgewichtszustandes wird das schärfste wählbare Toleranzkriterium ( $Tol$ ) 0 verwendet. Dabei liegen, wie in Tabelle 16 dargestellt, je nach Relativdruckbereich unterschiedliche Drucktoleranzen vor. Zum Erreichen eines Gleichgewichtszustandes darf der vorliegende Druck diese Drucktoleranzen in einem gewählten Zeitintervall von 30 Minuten nicht überschreiten.

**Tabelle 16: Druckkriterien für das Toleranzkriterium 0 [165]**

Toleranzkriterium ( $Tol$ ) 0			
Relativdruckbereich $p_{A,Gl}/p_0 / -$	$1 \cdot 10^{-5} - 0,01$	$0,01 - 0,025$	$0,025 - 1$
Druckabweichungen $p_{A,Gl} / \text{Torr}$	$+2,5 \cdot 10^{-6} / -8,3 \cdot 10^{-7}$	$+3,0 \cdot 10^{-5} / -1,0 \cdot 10^{-5}$	$+3,0 \cdot 10^{-3} / -1,0 \cdot 10^{-3}$

Im letzten Schritt wird die Masse des Adsorbens nach der Konditionierung in die Software eingetragen und anschließend die volumetrische und kalorimetrische Messung gestartet. Die volumetrischen Messsignale werden dabei über die Software des autosorb iQ3 und die kalorimetrischen Messsignale über LabView aufgenommen.

### Versuchsablauf

Nach Messbeginn führt das Gassorptionsgerät zunächst eine Justierung der Drucksensoren und einen zweiminütigen Leak-Check durch. Ist der Leak-Check erfolgreich, wird das Totvolumen des Sensorgaskalorimeters gemessen. Das Totvolumen wird zur Berechnung der adsorbierten Stoffmenge benötigt, ändert sich jedoch aufgrund des leicht schwankenden Volumens des Adsorbens in jedem Experiment. Das Totvolumen muss deshalb vor jedem Messstart individuell bestimmt werden. Dazu wird die Dosierstrecke bis zu einem Druck von  $p_D = 760 \text{ Torr}$  mit Helium gefüllt. Anschließend wird das Ventil  $St1u$  zur evakuierten Messzelle geöffnet und infolge des Druckausgleichs zwischen Dosierstrecke und Sensorgaskalorimeter ein Teil des Heliums in das Sensorgaskalorimeter dosiert. Der sich einstellende

Gleichgewichtsdruck  $p_{A,GL}$  wird über die Drucksensoren erfasst und ergibt, unter Vernachlässigung der Adsorption von Helium an den Wänden des Sensorgaskalorimeters und auf dem Adsorbens, zusammen mit dem Dosierdruck  $p_D$  und dem werkseitig kalibrierten Volumen der Dosierstrecke  $V_D$  nach dem idealen Gasgesetz das ideale Totvolumen des Sensorgaskalorimeters  $V_{SGK}^*$  nach Gleichung (4-12).

$$V_{SGK}^* = V_D \cdot \frac{p_D - p_{A,GL}}{p_{A,GL}} \quad (4-12)$$

Das werkseitig kalibrierte Volumen der Dosierstrecke (Gleichung (4-13)) ergibt sich dabei aus dem Volumen der Dosierstrecke  $V_D^*$ , welches um das Volumen des kleinsten (0,1 Torr) Drucksensors  $V_{0,1\text{Torr}}$  von  $6 \text{ cm}^3$  reduziert und aufgrund der zusätzlichen Beheizung auf  $45^\circ\text{C}$  entsprechend korrigiert wird.

$$V_D = (V_D^* - V_{0,1\text{Torr}}) + V_{0,1\text{Torr}} \cdot \left( \frac{T_U}{T_{0,1\text{Torr}}} \right) \quad (4-13)$$

Die Druckabweichungen des Realgases vom Verhalten eines idealen Gases werden unter Einbeziehung des zweiten Virialkoeffizienten  $B'$  betrachtet, sodass nach Gleichung (4-14) das reale Totvolumen  $V_D$  berechnet wird [165].

$$V_{SGK} = V_{SGK}^* \cdot (1 + \beta \cdot p_{A,GL}) \text{ mit } \beta = \frac{B'}{RT} \quad (4-14)$$

Das reale Totvolumen ist eine Funktion der Geometrie des Probengefäßes und setzt sich nach Gleichung (4-15) aus der Summe von Warm Zone Volume und Cold Zone Volume zusammen.

$$V_{SGK} = V_{Cold} + V_{Warm} \quad (4-15)$$

Das Cold Zone Volume beschreibt das Volumen des Probengefäßes, welches sich im eingetauchten Zustand innerhalb des Wasserbades befindet und wird durch die Druckänderung von Helium infolge des Eintauchens in das Wasserbad und die Temperaturdifferenz zwischen Wasserbad und Umgebung bestimmt (siehe Gleichungen (4-16) und (4-17)). Das Warm Zone Volume ist hingegen das Volumen des Probengefäßes, dass auch im eingetauchten Zustand nicht vom Wasserbad umgeben ist und somit Umgebungsbedingungen aufweist [147].

$$V_{Cold}^* = V_D \cdot \frac{p_D - p_{He}}{p_{He}} \quad (4-16)$$

$$V_{Cold} = \frac{V_{Cold}^* - V_{SGK}}{1 - \frac{T}{T_U}} \quad (4-17)$$

Durch Aktivieren der Option *Void Volume Re-measure* wird das Totvolumen des Probengefäßes während einer Messung mehrfach bestimmt und die Messfehler somit minimiert.

Nach Abschluss der Totvolumenmessung wird das Helium aus dem Sensorgaskalorimeter und der Dosierstrecke entfernt, indem das Sensorgaskalorimeter für 15 Minuten erneut evakuiert wird. Das Sensorgaskalorimeter befindet sich nun im thermischen Gleichgewicht. Anschließend beginnt das autosorb iQ3 mit der volumetrischen Adsorptionsmessung. Dazu wird zunächst in Abhängigkeit der eingestellten Parameter das Adsorptiv in die Dosierstrecke und anschließend in das Sensorgaskalorimeter dosiert. Der folgende Adsorptionsschritt läuft solange, bis das eingestellte Gleichgewichtskriterium erfüllt ist. Ist dies erreicht, wird durch erneutes Hinzudosieren von Adsorptiv der nächste Adsorptionsschritt begonnen. Durch stufenweises Erhöhen der Gleichgewichtskonzentration wird eine Reinstoffisotherme kumulativ aufgenommen.

Infolge der exothermen Adsorption wird Wärme freigesetzt, sodass die Temperatur in der Messzelle steigt und ein Wärmestrom aus der Messzelle durch das umgebende Sensorgasvolumen in das Wasserbad übertragen wird. Als Funktion des Wärmestroms ändern sich Temperatur und Druck im Sensorgasvolumen der Messzelle. Da in der Referenzelle auf den unporösen Glaskugeln keine messbare Adsorption stattfindet, ändern sich die Temperatur und der Druck im Sensorgasvolumen der Referenzelle nicht, sodass eine zeitliche Änderung der Druckdifferenz zwischen den beiden Sensorgasvolumina auftritt. In jedem Adsorptionsschritt steigt die Druckdifferenz zunächst stark an und klingt aufgrund des zeitabhängigen Auftretens der Adsorptionswärme anschließend wieder auf den Ausgangswert ab. Der starke Anstieg der Druckdifferenz ist dabei auf das Hinzudosieren des Adsorptivs in das Sensorgaskalorimeter zurückzuführen. Nach der Dosierung liegt ein starkes Ungleichgewicht zwischen der Adsorptivkonzentration in der Gasphase und der Beladung auf dem Adsorbens vor, sodass innerhalb eines kurzen Zeitintervalls eine große Anzahl an Molekülen adsorbiert und folglich eine hohe Wärmefreisetzung entsteht. Mit zunehmender Dauer des Adsorptionsschritt nimmt die Anzahl an adsorbierenden Molekülen ab. Die Wärmefreisetzung wird geringer. Da zeitgleich weiterhin Wärme an das temperierte Wasserbad abgeführt wird, sinkt die Druckdifferenz zwischen den beiden Sensorgasvolumina.

## 4.6 Versuchsauswertung

Aus den experimentell aufgenommenen Messdaten können sowohl die Gleichgewichtsbeladung und die freigesetzte Adsorptionswärme als auch weitere thermodynamische Kenngrößen abgeleitet werden. Die dazu notwendigen Stoffmengenbilanzen und mathematischen Berechnungsvorschriften werden im Folgenden vorgestellt.

### 4.6.1 Ermittlung der Gleichgewichtsbeladung

Die Bestimmung der Gleichgewichtsbeladung basiert beim volumetrischen Messprinzip auf einer Bilanzierung der Stoffmengenänderung des Adsorptivs in der Dosierstrecke und im Sensorgaskalorimeter [147]. Die Stoffmengenänderung ergibt sich anhand der jeweiligen Volumina der Dosierstrecke und des Sensorgaskalorimeters sowie der experimentell gemessenen Drücke zu Beginn und zum Ende eines jeden Gleichgewichtsschrittes über das erweiterte ideale Gasgesetz. Unter Berücksichtigung der Messtemperatur  $T$  und des molaren Volumens  $V_m$  ( $22,414 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) berechnet sich die Stoffmengenänderung in der Dosierstrecke für den  $k$ -ten Gleichgewichtsschritt  $\Delta n_D(k)$  nach Gleichung (4-18):

$$\Delta n_D(k) = \frac{(p_D(k) - p_{A,Gl}(k)) \cdot V_D \cdot 273,15 \text{ K}}{101,3 \text{ kPa} \cdot V_m \cdot T} \quad (4-18)$$

Analog ergibt sich die Stoffmengenänderung im Sensorgaskalorimeter  $\Delta n_{SGK}(k)$  nach Gleichung (4-19).

$$\Delta n_{SGK}(k) = \frac{(p_{A,Gl}(k-1) - p_{A,Gl}(k)) \cdot V_{SGK} \cdot 273,15 \text{ K}}{101,3 \text{ kPa} \cdot V_m \cdot T} \quad (4-19)$$

Die Summe beider Stoffmengenänderungen entspricht nach Gleichung (4-20) der Stoffmengenänderung, die im  $k$ -ten Gleichgewichtsschritt  $\Delta n_{Gl}(k)$  adsorbiert wird.

$$\Delta n_{Gl}(k) = \frac{((p_D(k) - p_{A,Gl}(k)) \cdot V_D + (p_{A,Gl}(k-1) - p_{A,Gl}(k)) \cdot V_{SGK}) \cdot 273,15 \text{ K}}{101,3 \text{ kPa} \cdot V_m \cdot T} \quad (4-20)$$

Die adsorbierte Stoffmenge des  $k$ -ten Adsorptionsschrittes  $n_{Gl}(k)$  wird aufgrund des kumulativen Messprinzips aus der Summation aller Stoffmengenänderungen vom ersten bis zum  $k$ -ten Schritt berechnet (Gleichung (4-21)).

$$n_{Gl}(k) = \sum_{i=1}^k \Delta n_{Gl}(i) \quad (4-21)$$

Schlussendlich ergibt sich die Beladung des Adorbens im k-ten Gleichgewichtsschritt  $X_{Gl}(k)$  als Verhältnis der adsorbierten Stoffmenge bezogen auf die verwendete Masse des Adsorbens nach Gleichung (4-22).

$$X_{Gl}(k) = \frac{n_{Gl}(k)}{m_{Ads}} \quad (4-22)$$

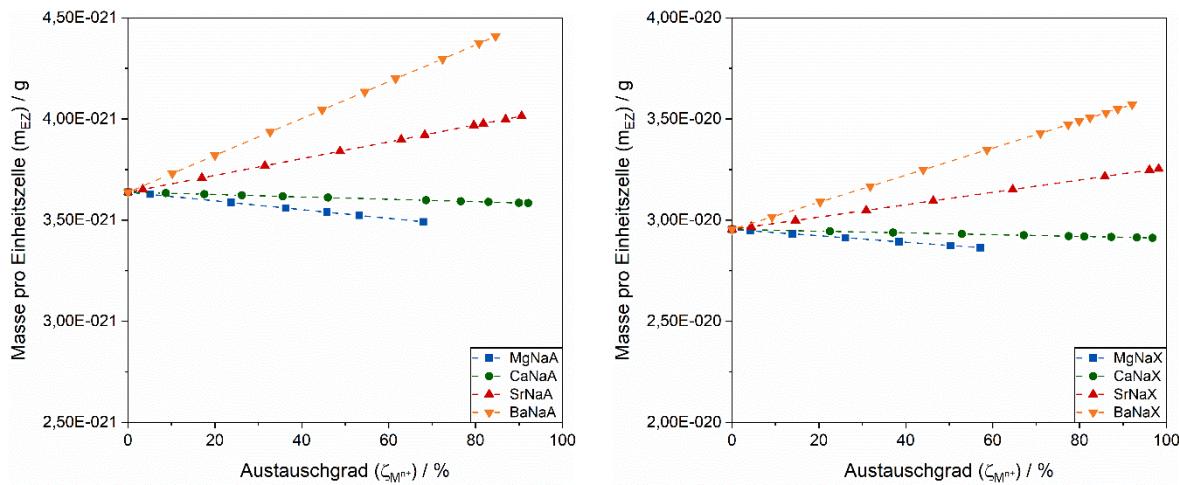
Zur quantitativen Kopplung der Anzahl adsorbierter Moleküle mit der Anzahl an Kationen der Zeolithe lässt sich die berechnete Beladung in der Einheit Moleküle pro Einheitszelle ( $MK \cdot EZ^{-1}$ ) darstellen. Die Umrechnung der Beladung in  $mol \cdot g^{-1}$  in die Einheit  $MK \cdot EZ^{-1}$  erfolgt nach Gleichung (4-23).

$$X_{Gl}(k) [MK \cdot EZ^{-1}] = X_{Gl}(k) [mol \cdot g^{-1}] \cdot m_{EZ} [g \cdot EZ^{-1}] \cdot N_A [MK \cdot mol^{-1}] \quad (4-23)$$

Dabei stellt  $N_A$  die Avogadro-Konstante ( $6,022 \cdot 10^{23} MK \cdot mol^{-1}$ ) und  $m_{EZ}$  die Masse einer Einheitszelle des entsprechenden Zeolithen, welche nach Gleichung (4-24) berechnet werden kann, dar.

$$m_{EZ} [g \cdot EZ^{-1}] = \sum_{i=1}^N (N_{EZ,i} [MK \cdot EZ^{-1}] \cdot A_i [u \cdot MK^{-1}] \cdot m [g \cdot u^{-1}]) \quad (4-24)$$

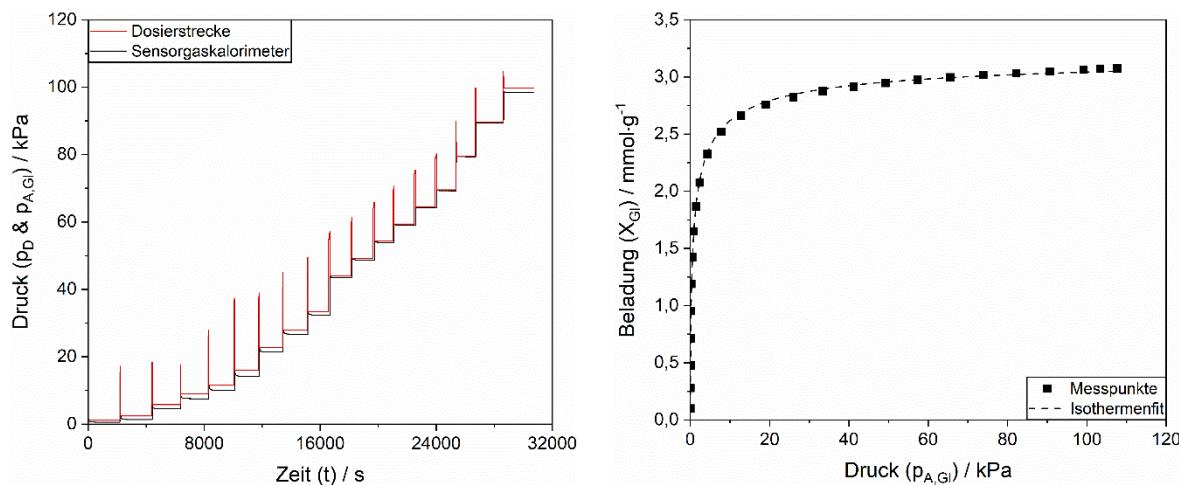
Zur Bestimmung der Masse einer Einheitszelle wird die Anzahl aller atomaren Bestandteile der Spezies i mit der entsprechenden atomaren Masse des Atoms  $A_i$  und der atomaren Masseneinheit  $m$  ( $1,661 \cdot 10^{-24} g \cdot u^{-1}$ ) verrechnet. Da beim Ionenaustausch die Zusammensetzung des Zeolithgerüsts unverändert bleibt und lediglich die Kationen ausgetauscht werden, hängt in einer Austauschreihe die Masse einer Einheitszelle von den molaren Massen der Kationen und dem Austauschgrad ab. Aufgrund der unterschiedlichen molaren Massen der Kationen ist die Änderung der Masse pro Einheitszelle in Abhängigkeit des Austauschgrades (siehe Abbildung 38) bei den verschiedenen Kationenarten unterschiedlich.



**Abbildung 38: Masse einer Einheitszelle in Abhängigkeit des Austauschgrades für LTA-Zeolithe (links) und FAU-Zeolithe (rechts)**

Ausschlaggebend ist die Differenz der molaren Masse von zwei  $\text{Na}^+$ -Kationen zu der molaren Masse des jeweiligen divalenten Austausch-Kations. Da die molare Masse eines  $\text{Ca}^{2+}$ -Kations etwa doppelt so groß wie die molare Masse eines  $\text{Na}^+$ -Kations ist, ist die Massenänderung einer Einheitszelle infolge des Kationenaustausches vernachlässigbar gering. Im Vergleich dazu kommt es bei  $\text{Sr}^{2+}$ - und  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen aufgrund der größeren molaren Massen zu einem deutlichen Anstieg und bei  $\text{Mg}^{2+}$ -Kationen aufgrund der geringen molaren Masse zu einer Abnahme der Masse einer Einheitszelle. Mit zunehmendem Austauschgrad ist die Anzahl an divalenten Kationen und somit die Unterschiede der Massen einer Einheitszelle größer.

Die Adsorptionsgleichgewichte werden in Form einer Adsorptionsisotherme dargestellt, indem für jeden Gleichgewichtsschritt die berechnete Beladung gegen den jeweiligen Gleichgewichtsdruck aufgetragen wird. Abbildung 39 zeigt beispielhaft einen Verlauf des kumulativen Messsignals (links) und die daraus resultierende Adsorptionsisotherme (rechts).



**Abbildung 39: Volumetrisches Messignal (links) und exemplarischer Verlauf einer Adsorptionsisotherme (rechts)**

Durch mathematische Anpassung der Isothermenmodelle (siehe Kapitel 2.2) an die experimentellen Messdaten werden die Isothermenparameter bestimmt. Anhand dieser ist eine weitere physikalische Interpretation der Ergebnisse möglich. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden die Anpassungen mithilfe der Software *OriginLab* nach dem im folgendem am Beispiel der Freundlich-Isotherme (Gleichung (4-25)) beschriebenen Vorgehen durchgeführt. Die Isothermenmodelle werden dabei lokal, d.h. an eine experimentelle Isotherme und nicht global an eine Isothermenschar für Materialien mit mehreren Austauschgraden angepasst.

$$X_{Gl}(T, p_{A,Gl}) = k_F(T) \cdot p_{A,Gl}^{n_F(T)} \quad (4-25)$$

Für die Freundlich-Isotherme werden dazu die zwei Isothermenparameter (rot markiert) mittels nichtlinearer Regression unter Anwendung des Levenberg-Marquardt-Algorithmus durch Minimierung der Summe der Fehlerquadrate der Beladung angepasst. Es werden maximal 1000 Iterationen zum Erreichen einer Toleranz der Beladung von  $1 \cdot 10^{-15}$  durchgeführt. Zur Beurteilung der Güte des Isothermenfits wird als Kriterium das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  verwendet. Die Anpassung weiterer Isothermenmodelle wie bspw. der Sips-Isotherme erfolgt analog zum beschriebenen Verfahren. Exemplarisch ist ein Isothermenfit in Abbildung 39 gestrichelt dargestellt.

#### 4.6.2 Bestimmung der beladungsabhängigen Adsorptionswärme

Die Berechnung der beladungsabhängigen Adsorptionswärme erfolgt anhand der zeitlichen Druckdifferenzen zwischen den Sensorgasvolumina der Messzelle und der Referenzzelle  $\Delta p_i(n)$ . Dabei ist zu beachten, dass die Druckdifferenz eine Funktion des auftretenden Wärmestroms und nicht der freigesetzten Adsorptionswärme ist. Da der Wärmestrom die zeitliche Ableitung der Wärme darstellt, muss die freigesetzte Wärme aus der Fläche zwischen der Druckdifferenzkurve und dem Ausgangswert der Druckdifferenz  $\Delta p_0(n)$  für jeden Adsorptionsschritt integriert werden. Mathematisch erfolgt die Integration über eine Summation der einzelnen Messinkremente in einem Zeitintervall von  $\Delta t = 1\text{s}$  nach Gleichung (4-26). Die dabei resultierende Peakfläche  $A_{Ads}(n)$  ist ein Vergleichsmaß für die freigesetzte Adsorptionswärme.

$$A_{Ads}(n) = \sum_{i=0}^N (\Delta p_i(n) - \Delta p_0(n)) \cdot \Delta t \quad (4-26)$$

Als Startpunkt der Summation wird jeweils der Beginn eines jeden k-ten Adsorptionsschrittes verwendet, an dem die Druckdifferenz sprunghaft um mindestens 1,5 Pa innerhalb von 10 Sekunden ansteigt. Der Endpunkt der Summation wird gesetzt, sobald sich das System wieder im thermodynamischen Gleichgewicht befindet und die Druckdifferenz dem

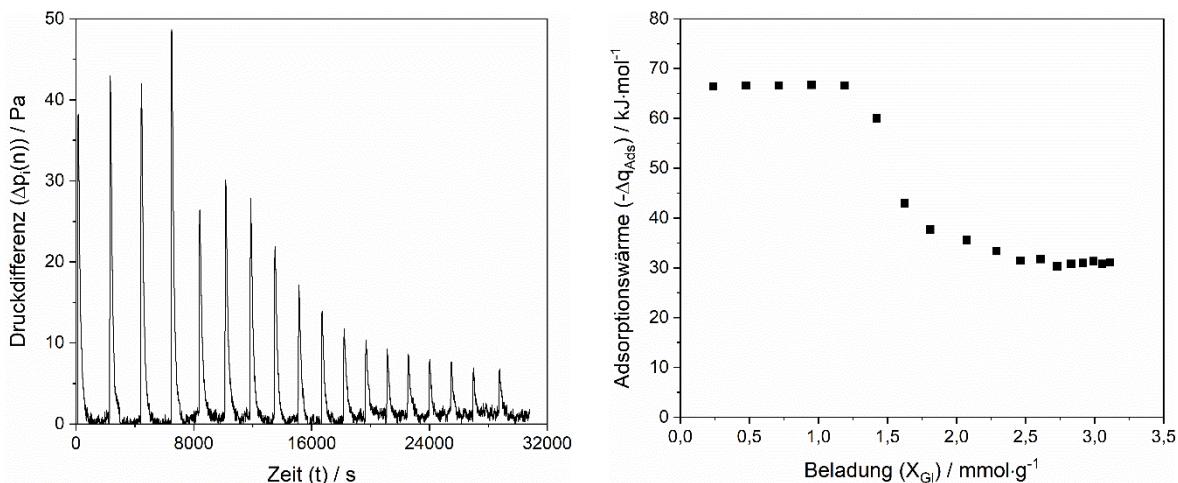
Ausgangswert, welcher für jeden Adsorptionsschritt individuell festgelegt wird, entspricht. Mathematisch befindet sich die Druckdifferenz am Endpunkt, wenn entsprechend der einfachen Standardabweichung ( $\pm \sigma$ ) einer Gauß-Verteilung 68,26 % von 100 Messwerten innerhalb der Standardabweichung des Ausgangswertes liegen.

Schlussendlich berechnet sich die freigesetzte Adsorptionswärme  $\Delta q_{Ads}(k, n)$  für jeden k-ten Adsorptionsschritt nach Gleichung (4-27), indem die Peakfläche mit einem Kalibrierfaktor  $K_f$  multipliziert und auf das Produkt aus Beladungsänderung des aktuellen Adsorptionsschrittes  $\Delta X_{Gl}(k)$  sowie der Masse des Adsorbens  $m_{Ads}$  bezogen wird.

$$\Delta q_{Ads}(k, n) = \frac{A_{Ads}(n) \cdot K_f}{\Delta X_{Gl}(k) \cdot m_{Ads}} \quad (4-27)$$

Der Kalibrierfaktor wurde in einer Kalibrierstudie für das Sensorgaskalorimeter von Bläker et al. bestimmt und hängt vom Werkstoff und der Geometrie des Kalorimeters sowie der Messtemperatur ab [98, 175]. In der vorliegenden Arbeit wurde für die Messtemperatur von 25 °C ein konstanter Kalibrierfaktor von  $0,35249 \text{ J} \cdot (\text{kPa} \cdot \text{s})^{-1}$  ermittelt.

Werden die berechneten Adsorptionswärmen für jeden Adsorptionsschritt gegen die entsprechende Gleichgewichtsbeladung aufgetragen, ergibt sich die beladungsabhängige Adsorptionswärme. Abbildung 40 zeigt beispielhaft einen Verlauf der kalorimetrischen Messdaten (Druckdifferenzkurve) (links) und die daraus resultierende beladungsabhängige Adsorptionswärme (rechts). Infolge des exothermen Prozesses hat die freiwerdende Adsorptionswärme negatives Vorzeichen.



**Abbildung 40:** Kalorimetrisches Messsignal (links) und exemplarischer Verlauf einer beladungsabhängigen Adsorptionswärme (rechts)

### 4.6.3 Berechnung der Adsorptionsentropie und Freien Adsorptionsenergie

Neben der freigesetzten Adsorptionswärme, die nach Kapitel 2.4 in eine Adsorptionsenthalpie umgerechnet werden kann, sind bei der Volumetrie die Adsorptionsentropie und die Freie Adsorptionsenergie weitere thermodynamische Kenngrößen, um die Reaktionen zwischen den Adsorptmolekülen und dem Adsorbens zu charakterisieren [176–179]. Während die Adsorptionswärme/-enthalpie Aufschluss über die Stärke der vorliegenden Adsorpt-Adsorbens- und Adsorpt-Adsorpt-Wechselwirkungen gibt, ist die Entropie ein Maß für die Anzahl der verschiedenen Mikrozustände in einem makroskopischen System und beschreibt somit den Zustand der Unordnung bzw. im Falle der Adsorptionsentropie den physikalischen Zustand der Adsorptmoleküle in der Adsorbatphase. Die Freie Energie hingegen beschreibt das Verhalten des Systems (Richtung der Triebkraft) und die Lage des Gleichgewichts [180].

Zur Betrachtung der thermodynamischen Kenngrößen wird das System eines Adsorptionsprozesses vereinfacht auf ein Zweikomponentensystem bestehend aus einer fluiden Phase  $g$  (hier: Gasphase) und einer Adsorbatphase  $\alpha$  reduziert. Das Adsorbens wird dabei als inert betrachtet. Für das chemische Potential der Gasphase  $\mu^g(T)$  kann entsprechend zu Gleichung (4-28) formuliert werden.

$$\mu^g(T) = \mu^{g,R}(T) + RT \ln\left(\frac{p_{A,GL}}{p^R}\right) \text{ mit } p^R = p_0 \text{ bei } 25^\circ C \quad (4-28)$$

Der Exponent  $R$  impliziert den gewählten Referenzzustand bei einer Temperatur von  $25^\circ C$  sowie der Wahl des Dampfdrucks des Adsorptivs als Referenzdruck. Des Weiteren kann das chemische Potential einer Komponente  $\mu_i$  als partielle Ableitung der Freien-Energie  $F$  nach der Stoffmenge der Komponenten  $n_i$  (Gleichung (4-29)) definiert werden.

$$\mu_i := \left( \frac{\partial F(T, V, n_j)}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} \quad (4-29)$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht sind bei der Volumetrie sowohl Temperatur als auch Volumen konstant. Mit Hilfe der Gleichungen (4-30) bis (4-32) für die Freie Energie und die Enthalpie  $H$  sowie des idealen Gasgesetzes

$$F(T, V, n_j) = U(S, V, n_j) - TS \quad (4-30)$$

$$H(S, p, n_j) = U(S, V, n_j) + pV \quad (4-31)$$

$$F(T, V, n_j) = H(S, p, n_j) - pV - TS = H(S, p, n_j) - nRT - TS \quad (4-32)$$

ergibt sich somit die Abhängigkeit des chemischen Potentials von der Freien-Energie  $f(T)$  für die Gasphase (Gleichung (4-33))

$$\mu^{g,R}(T) = f^{g,R}(T) = h^{g,R}(T) - RT - TS^{g,R}(T) \quad (4-33)$$

und analog für die Adsorbatphase (Gleichung (4-34)).

$$\mu^\alpha(T, n^\alpha) = f^\alpha(T, n^\alpha) = \Delta h^\alpha(T, n^\alpha) - RT - T\Delta s^\alpha(T, n^\alpha) \quad (4-34)$$

Unter der Annahme einer konstanten adsorbierten Stoffmenge  $n^\alpha$  im Gleichgewicht ist das chemische Potential der Gasphase gleich dem chemischen Potential der Adsorbatphase ( $\mu^g = \mu^\alpha$ ). Durch Einsetzen von Gleichung (4-33) in Gleichung (4-28) und Gleichsetzen mit Gleichung (4-34) ergibt sich somit Gleichung (4-35).

$$h^{g,R}(T) - TS^{g,R}(T) + RT \ln\left(\frac{p_{A,GL}}{p^R}\right) = \Delta h^\alpha(T, n^\alpha) - T\Delta s^\alpha(T, n^\alpha) \quad (4-35)$$

Vereinfachen und Umstellen nach dem logarithmischen Molenbruch des idealen Gases ergibt Gleichung (4-36), welche die Adsorptionsenthalpie  $\Delta h_{Ads}(T, n^\alpha)$  bzw. Adsorptionsentropie  $\Delta s_{Ads}(T, n^\alpha)$  als Differenz der thermodynamischen Kenngrößen zwischen der Adsorbatphase und der Gasphase enthat.

$$\ln\left(\frac{p_{A,GL}}{p^R}\right) = \frac{\Delta h_{Ads}(T, n^\alpha)}{R} \cdot \frac{1}{T} - \frac{\Delta s_{Ads}(T, n^\alpha)}{R} \quad (4-36)$$

mit  $\Delta h_{Ads}(T, n^\alpha) = \Delta h^\alpha(T, n^\alpha) - h^{g,R}(T)$  und  $\Delta s_{Ads}(T, n^\alpha) = \Delta s^\alpha(T, n^\alpha) - s^{g,R}(T)$

Die Adsorptionsentropie (Gleichung (4-37)) resultiert schlussendlich durch Umstellung von Gleichung (4-36) nach  $\Delta s_{Ads}(T, n^\alpha)$  und kann folglich in Abhängigkeit der Adsorptionsenthalpie, der Temperatur und des Drucks berechnet werden.

$$\Delta s_{Ads}(T, n^\alpha) = \frac{\Delta h_{Ads}(T, n^\alpha)}{T} - R \ln\left(\frac{p_{A,GL}}{p^R}\right) \quad (4-37)$$

Zur Beurteilung der Unordnung der Moleküle in der Adsorbatphase werden die Adsorptionsentropie  $\Delta s_{Ads}(T, n^\alpha)$  und die Entropie des Referenzzustandes  $s^{g,R}(T)$  addiert (Gleichung (4-38)), um die Änderung der Entropie der Adsorbatphase  $\Delta s^\alpha(T, n^\alpha)$  zu erhalten. Die Entropie im Referenzzustand wird zumeist auf eine Temperatur von 25 °C und einen Druck von 101,3 kPa bezogen, sodass mit Hilfe der Gleichung (4-39) eine Druckkorrektur auf den Dampfdruck des Adsorptivs vorgenommen werden muss.

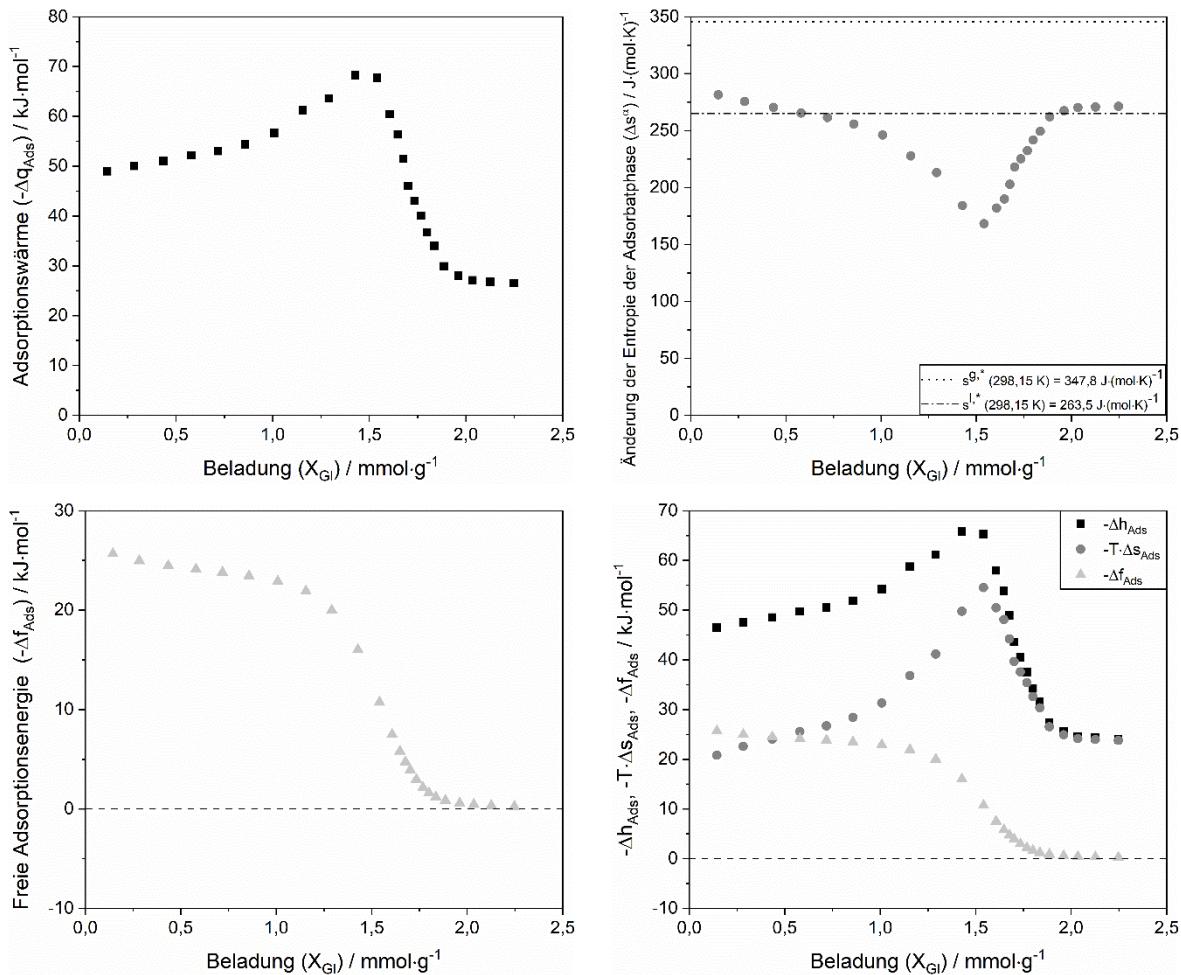
$$\Delta s^\alpha(T, n^\alpha) = \Delta s_{Ads}(T, n^\alpha) + s^{g,R}(T) \quad (4-38)$$

$$s^{g,R}(T) = s^{g,*}(T^*, p^*) - R \ln\left(\frac{p^R}{p^*}\right) \quad (4-39)$$

Die Freie Adsorptionsenergie im jeweiligen Adsorptionsschritt  $\Delta f_{Ads}(T, n^\alpha)$  ergibt sich aus der Differenz der Adsorptionsenthalpie  $\Delta h_{Ads}(T, n^\alpha)$  und dem Produkt aus Adsorptionsentropie  $\Delta s_{Ads}(T, n^\alpha)$  und der Messtemperatur  $T$  nach Gleichung (4-40).

$$\Delta f_{Ads}(T, n^\alpha) = \Delta h_{Ads}(T, n^\alpha) - \Delta s_{Ads}(T, n^\alpha) \cdot T \quad (4-40)$$

Beispielhaft werden die Verläufe der Adsorptionsenthalpie, der Änderung der Entropie in der Adsorbatphase und der Freien Adsorptionsenergie in Abbildung 41 dargestellt.



**Abbildung 41: Exemplarischer Verlauf der Adsorptionswärme (oben, links), Änderung der Entropie in der Adsorbatphase (oben, rechts) und Freien Adsorptionsenergie (unten, links)**

Große Werte für die Änderung der Entropie bei niedrigen Beladungen implizieren eine große Anzahl unterschiedlicher Zustände und somit ein hohes Maß an Unordnung. Mit zunehmender Beladung strebt das System nach mehr Ordnung und erreicht dessen Maximum bei minimalen Änderungen der Entropie. Die Ausbildung einer flüssigkeitsähnlichen Phase in den Poren des Adsorbens durch einsetzende Kapillarkondensation wirkt dem jedoch entgegen und führt bei

hohen Beladungen zu einem Anstieg der Änderung der Entropie. Hohe Werte für die Freie Adsorptionsenergie bei niedrigen Beladungen deuten auf eine Abweichung vom gewählten Referenzzustand und somit eine hohe Triebkraft für den Adsorptionsprozess hin. Mit zunehmender Beladung versucht das System den Referenzzustand zu erreichen und somit die Freie Energie zu minimieren. Die Freie Adsorptionsenergie erreicht den Wert Null, wenn der Zustand des vorliegenden Systems dem Referenzzustand entspricht. Bei der Adsorptionsvolumetrie ist dies nur möglich, wenn der Sättigungsdampfdruck kleiner 1 bar ist.

## 4.7 Fehlerdiskussion

Im folgenden Kapitel werden die auftretenden Unsicherheiten in der experimentellen Bestimmung der Adsorptionsgleichgewichte und der freigesetzten Adsorptionswärmen analysiert. Dazu werden zunächst die experimentellen Unsicherheiten mathematisch ermittelt. Anschließend wird die experimentelle Reproduzierbarkeit anhand von Wiederholungsmessungen überprüft, bevor zuletzt die theoretischen Fehler mit den experimentellen Abweichungen verglichen werden.

### 4.7.1 Mathematische Berechnung der Unsicherheiten

Allgemein lässt sich bei auftretenden Messunsicherheiten zwischen systematischen und statistischen Fehlern differenzieren. Systematische Fehler sind einseitig gerichtete und konstante Abweichungen vom wahren Messwert, die bspw. infolge fehlerbehafteter Kalibrierungen der Messgeräte oder durch Temperaturschwankungen im Labor auftreten können. Statistische Fehler entstehen hingegen durch nicht erkennbare Einflüsse auf die Messgeräte und können in ihrem Ausmaß und ihrem Vorzeichen unkontrollierbar schwanken [123].

In der vorliegenden Arbeit unterliegen die eingesetzten Apparaturen vorwiegend statistischen Fehlern. Tabelle 17 fasst die entsprechenden Messunsicherheiten zusammen.

**Tabelle 17: Messunsicherheiten der eingesetzten Apparaturen**

Messgröße	Messgerät	Messbereich	Unsicherheit
Druck in der Dosierstrecke ( $p_D$ )	autosorb iQ3 Quantachrome	0 – 0,1 Torr	$\Delta u_{0,1 \text{ Torr}} = \pm 0,15 \% \cdot p_D$
Druck im Sensorgaskalorimeter ( $p_{A,GL}$ )	autosorb iQ3 Quantachrome	0,1 – 10 Torr 10 – 1000 Torr	$\Delta u_{10 \text{ Torr}} = \pm 0,12 \% \cdot p_D$ $\Delta u_{100 \text{ Torr}} = \pm 0,11 \% \cdot 1000 \text{ Torr}$
Volumen der Dosierstrecke ( $V_D$ )	autosorb iQ3 Quantachrome	geeicht	-

Volumen des Sensorgaskalorimeters ( $V_{SGK}$ )	autosorb iQ3 Quantachrome	-	$\Delta u_{V_{SGK}} = \pm 0,1 \% \cdot V_{SGK}$
Temperatur des Wasserbades ( $T$ )	Kälte-Umwälzthermostat (Julabo F32-ME)	243 – 473 K	$\Delta u_T = \pm 0,01 K$
Masse des Adsorbens ( $m_{Ads}$ )	Waage (sartorius ENTRIS224i-1S)	0 – 220 g	$\Delta u_{m_{ads}} = \pm 0,1 mg$
Kalibrierfaktor ( $K_f$ )	-	-	$\Delta u_{K_f} = \pm 1 \% \cdot K_f$
Druckdifferenz zwischen den Sensorgasvolumina ( $\Delta p_i$ )	Druckmessumformer (MPXH6115AC6U, NXP Semiconductors N.V.)	15 – 115 kPa	$\Delta u_{\Delta p_i} = \pm 0,335 Pa$

Für die Erfassung der Drücke im volumetrischen Messgerät gibt der Hersteller für die drei Drucksensoren in Abhängigkeit des Messbereiches drei unterschiedliche Unsicherheiten an. Bis zu einem Druck von 10 Torr beziehen sich die angegebenen Unsicherheiten auf den Messwert und in einem Druckbereich von 10 – 1000 Torr auf den Messendwert. Das Volumen der Dosierstrecke beträgt 20,2205 cm<sup>3</sup>, wobei von einer exakten Fertigung mit keinen Abweichungen ausgegangen wird. Zur Bestimmung der statistischen Unsicherheit des Volumens des Sensorgaskalorimeters wurde das relative Vertrauensintervall über die Student *t*-Verteilung aus der Streuung des Mittelwertes und unter der Annahme eines Vertrauensniveaus von P = 68,26 % ( $\pm \sigma$ ) aus der Betrachtung von 50 Messungen mit einer Schütthöhe von 14 mm zu  $\pm 0,1 \%$  berechnet. Die statistischen Unsicherheiten des Kälte-Umwälzthermostaten und der Waage wurden Herstellerangaben entnommen und sind als absolute Fehler im entsprechenden Messbereich angegeben. Der statistische Fehler des Kalibrierfaktors wurde von Bläker et al. im Rahmen einer Kalibrierstudie für das Sensorgaskalorimeter bestimmt [98,175]. Die statistische Standardabweichung für die Druckmessumformer im Sensorgasvolumen wurde durch experimentelle Wiederholungsmessung in einem abgeschlossenen Exsikkator über einen Zeitraum von 10.000 – 40.000 Sekunden ermittelt und zu 0,335 Pa bestimmt.

Um die statistischen Messunsicherheiten der Beladung, des Drucks und der Adsorptionswärme zu quantifizieren, werden aus den statistischen Unsicherheiten  $\Delta u_{x_i}$  der zur Berechnung der Größe  $z$  verwendeten Messgrößen  $x_i$  und den partiellen Ableitungen der Berechnungsvorschriften  $\frac{\partial z}{\partial x_i}$  die fortgepflanzten Fehler nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnet [123]. Diese Fehler müssen bei der Interpretation der experimentellen Daten berücksichtigt werden. Für eine Funktion  $f(x_1, x_2, \dots, x_k)$  von  $k$  unabhängigen Einflussgrößen ergibt sich die Gaußsche Fehlerfortpflanzung in ihrer allgemeinen Form nach Gleichung (4-41):

$$\Delta z = \pm \sqrt{\left(\frac{\partial z}{\partial x_1} \cdot \Delta u_{x_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial x_2} \cdot \Delta u_{x_2}\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial z}{\partial x_k} \cdot \Delta u_{x_k}\right)^2} \quad (4-41)$$

### Statistischer Fehler der Beladung

Die statistische Unsicherheit der berechneten Beladung setzt sich bei einer volumetrischen Adsorptionsmessung aus der Addition der statistischen Fehler der Druckmessung in der Dosierstrecke sowie im Sensorgaskalorimeter, des Volumens des Sensorgaskalorimeters und der Messung der Adsorbensmasse sowie der Temperatur zusammen. Aufgrund der fehlenden Toleranzabweichung des Volumens der Dosierstrecke bleibt dieser Parameter unberücksichtigt. Durch Anwendung der Gaußschen Fehlerfortpflanzung ergibt sich der statische Fehler der Beladung für den k-ten Adsorptionsschritt nach Gleichung (4-42):

$$\Delta \Delta X_{Gl}(k) = \pm \sqrt{\left(\frac{\partial \Delta X_{Gl}(k)}{\partial p_D(k)} \cdot \Delta u_{p_D(k)}\right)^2 + \left(\frac{\partial \Delta X_{Gl}(k)}{\partial p_{A,Gl}(k)} \cdot \Delta u_{p_{A,Gl}(k)}\right)^2 + \left(\frac{\partial \Delta X_{Gl}(k)}{\partial p_{A,Gl}(k-1)} \cdot \Delta u_{p_{A,Gl}(k-1)}\right)^2 + \left(\frac{\partial \Delta X_{Gl}(k)}{\partial V_{SGK}} \cdot \Delta u_{V_{SGK}}\right)^2 + \left(\frac{\partial \Delta X_{Gl}(k)}{\partial m_{ads}} \cdot \Delta u_{m_{ads}}\right)^2 + \left(\frac{\partial \Delta X_{Gl}(k)}{\partial T} \cdot \Delta u_T\right)^2} \quad (4-42)$$

Infolge des kumulativen Messverfahrens zur Bestimmung der Adsorptionsisotherme berechnet sich die mathematische Unsicherheit der Beladung im k-ten Gleichgewichtsschritt aus der Addition aller Unsicherheiten der Beladung vom ersten bis zum k-ten Schritt (Gleichung (4-43)).

$$\Delta X_{Gl}(k) = \pm \sum_{i=1}^k \Delta \Delta X_{Gl}(i) \quad (4-43)$$

### Statistischer Fehler des Drucks

Der statistische Fehler des Drucks ist abhängig von der Unsicherheit der Druckmessung in der Dosierstrecke sowie im Sensorgaskalorimeter. Da beide Drücke direkt gemessene Größen sind, ist eine Anwendung des Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetzes nicht notwendig (siehe Gleichung (4-44)).

$$\Delta \Delta p_{A,Gl}(k) = \pm p_{A,Gl}(k) \cdot \Delta u_{p_D(k)} \quad (4-44)$$

Der statistische Fehler des Drucks nimmt bis zu einem Druck von 10 Torr zu und bleibt anschließend konstant bei einem Wert von 1,1 Torr, da bei hohen Drücken die Messunsicherheit auf den Messbereichsendwert bezogen wird.

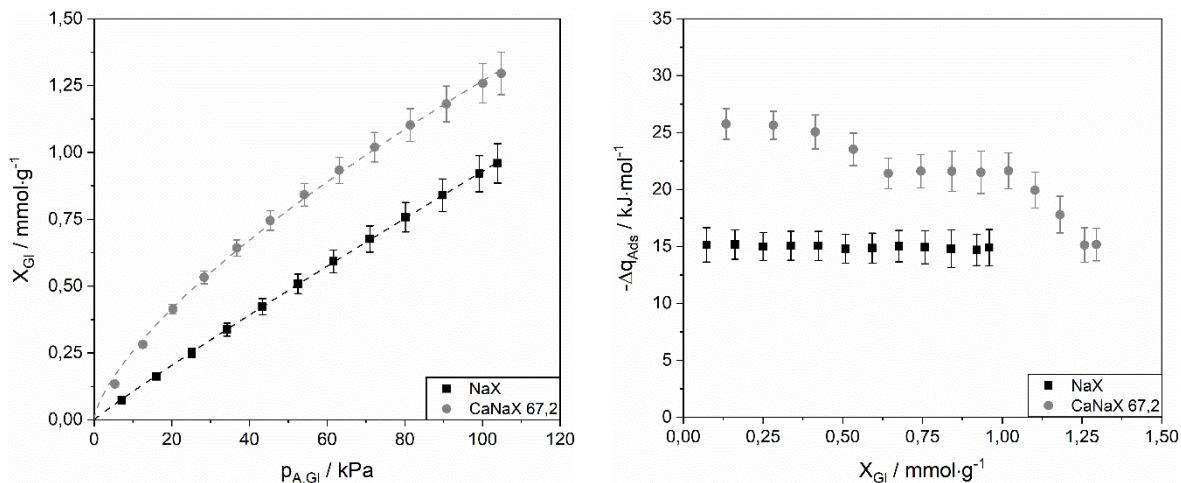
### Statistischer Fehler der Adsorptionswärme

Die statistische Messunsicherheit der Adsorptionswärme setzt sich aus den statistischen Einzelfehlern der Druckmessung in der Dosierstrecke sowie im Sensorgaskalorimeter, des Kalibrierfaktors, der Druckdifferenzmessung zwischen den Sensorgasen, des Volumens des Sensorgaskalorimeters und der Temperaturmessung zusammen. Statistische Fehler bezüglich der Zeitspanne können ausgeschlossen werden, da die Zeit in den Versuchen sehr genau erfasst wird. Der statistische Fehler der Adsorptionswärme ergibt sich durch Anwendung des Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetzes für den k-ten Adsorptionsschritt somit zu Gleichung (4-45):

$$\Delta\Delta q_{Ads}(k, n) = \pm \sqrt{\left( \frac{\partial\Delta q_{Ads}(k, n)}{\partial p_D(k)} \cdot \Delta u_{p_D(k)} \right)^2 + \left( \frac{\partial\Delta q_{Ads}(k, n)}{\partial p_{A,GL}(k)} \cdot \Delta u_{p_{A,GL}(k)} \right)^2 + \left( \frac{\partial\Delta q_{Ads}(k, n)}{\partial p_{A,GL}(k-1)} \cdot \Delta u_{p_{A,GL}(k-1)} \right)^2 + \left( \frac{\partial\Delta q_{Ads}(k, n)}{\partial \Delta p_i} \cdot \Delta u_{\Delta p_i} \right)^2 + \left( \frac{\partial\Delta q_{Ads}(k, n)}{\partial K_f} \cdot \Delta u_{K_f} \right)^2 + \left( \frac{\partial\Delta q_{Ads}(k, n)}{\partial V_{SGK}} \cdot \Delta u_{V_{SGK}} \right)^2 + \left( \frac{\partial\Delta q_{Ads}(k, n)}{\partial T} \cdot \Delta u_T \right)^2} \quad (4-45)$$

Die partiellen Ableitungen aller Berechnungsvorschriften sind in Anhang A7 angegeben.

Beispielhaft wird der statistische Messfehler der Beladung, des Drucks sowie der Adsorptionswärme der Adsorption von Methan an einem NaX- und einem CaNaX 67,2 Zeolithen berechnet und in Abbildung 42 in Form von Fehlerbalken in den Adsorptionsisothermen (links) und den Adsorptionswärmen (rechts) graphisch dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden dabei nur die Fehler in y-Richtung abgebildet.

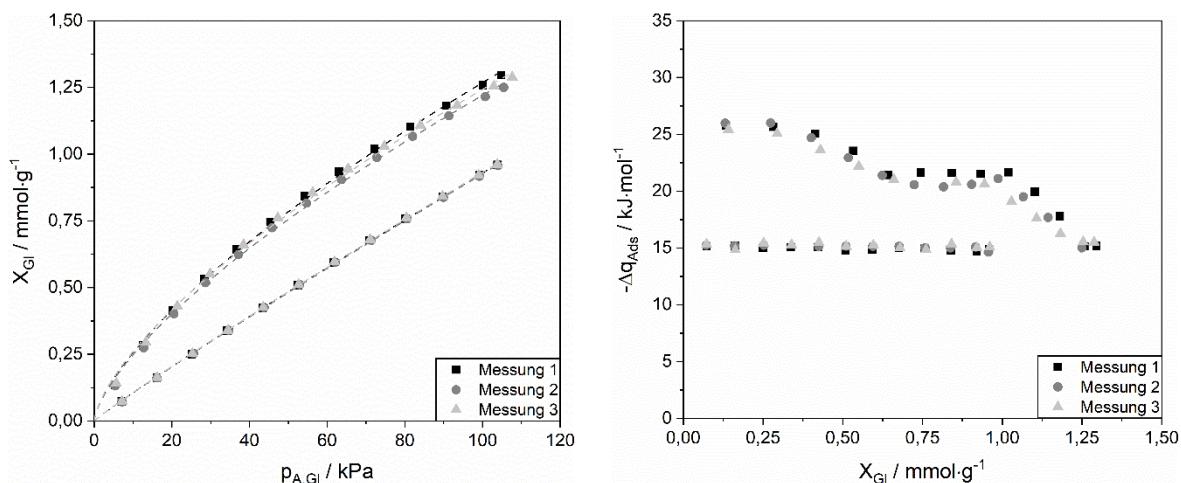


**Abbildung 42: Statistischer Messfehler in den Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmen (rechts)**

Der absolute Fehler der Beladungsänderung beträgt im Mittel pro Gleichgewichtsschritt ca.  $\pm 0,006 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  und nimmt aufgrund des kumulativen Messprinzips mit jedem Gleichgewichtsschritt zu. Bei einem Druck von 103,9 kPa und einer Beladung von 0,96  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  (NaX) beträgt der absolute Fehler  $\pm 0,074 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ . Dies entspricht einem relativen Fehler von 7,68 %. Der absolute Fehler des Drucks ist im untersuchten Messbereich konstant und beträgt  $\pm 0,1463 \text{ kPa}$ . Mit zunehmendem Druck nimmt der relative Fehler entsprechend von 2,06 % auf 0,14 % ab. Der statistische Fehler der Adsorptionswärme ist abhängig von der Fläche unter der Druckdifferenzkurve sowie der Dauer des kalorimetrischen Gleichgewichts und kann folglich über den gesamten Beladungsbereich schwanken. Für die Adsorption von Methan an einem NaX-Zeolith beträgt der absolute Fehler der Adsorptionswärme im Mittel  $\pm 1,45 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und der relative Fehler 9,27 %. Da aufgrund des unpolaren Charakters sowie der geringen Anzahl an Bindungsstellen bei Methan die niedrigste Kapazität und die geringste Adsorptionswärme innerhalb der verwendeten Adsorptive erreicht werden, sind die relativen Fehler bei der Adsorption von Methan am größten.

#### 4.7.2 Experimentelle Reproduzierbarkeit

Zusätzlich zur mathematischen Berechnung der Unsicherheiten wurde die experimentelle Reproduzierbarkeit durch Wiederholungsmessungen der Adsorption von Methan untersucht. Abbildung 43 stellt die Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmenden (rechts) von jeweils drei Wiederholungsmessungen am NaX- und CaNaX 67,3 Zeolithen dar.



**Abbildung 43: Experimentelle Reproduzierbarkeit von Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmenden (rechts)**

Die maximalen Abweichungen der Beladungen liegen bei den Wiederholungsmessungen im Bereich von ca. 1,92 % und sind damit im Vergleich zu den unter Verwendung der Gaußschen Fehlerfortpflanzung berechneten mathematischen Abweichungen von 7,67 % um den Faktor vier geringer. Bei den Adsorptionswärmenden liegen die absoluten Unterschiede mit ca.  $\pm 1,50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  im Bereich der berechneten statistischen Fehler von  $\pm 1,45 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

## 5 Ergebnisse und Diskussion

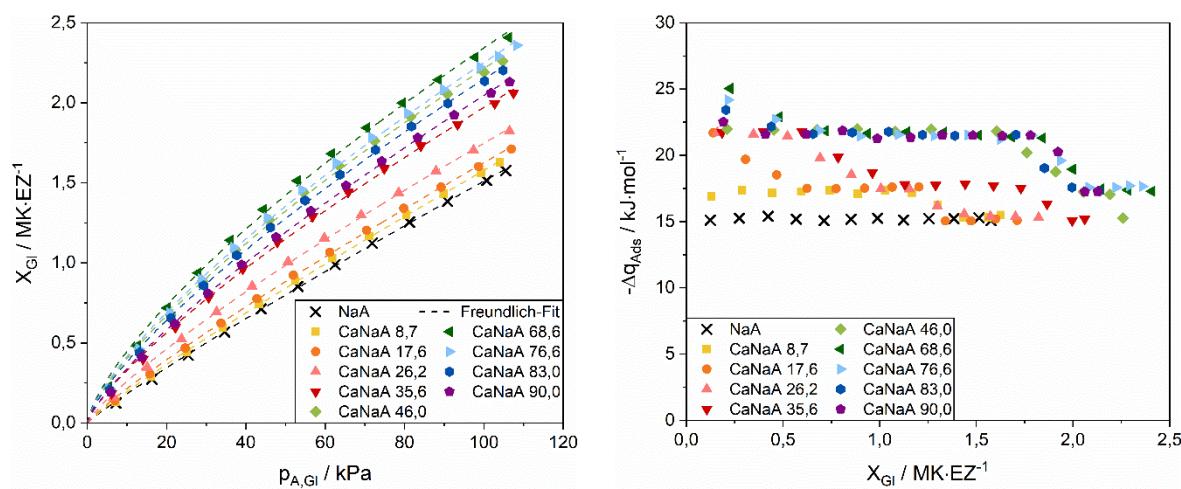
Im Hauptteil der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse zur Energetischen Charakterisierung der Mechanismen bei der Adsorption kurzkettiger Kohlenwasserstoffe an modifizierten Zeolithen vorgestellt und diskutiert. Dazu werden sowohl für LTA- als auch für FAU-Zeolithe zunächst unter Verwendung von Methan als Probemolekül die verschiedenen Adsorptionsplätze identifiziert. Anschließend werden durch systematische Variation der Bindungsart und Kettenlänge von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen die jeweils vorliegenden Wechselwirkungen sowie die ablaufenden Adsorptionsmechanismen aufgedeckt und deren energetische Beiträge quantitativ bestimmt. Abschließend wird die in Kapitel 3 beschriebene mathematische Modellierung der beladungsabhängigen Adsorptionswärme auf die experimentellen Daten angewandt.

Alle Adsorptionsmessungen wurden bei einer Temperatur von 25 °C im Druckbereich bis Umgebungsbedingungen (ca. 101,3 kPa) mit den in Kapitel 4.3 beschrieben Versuchsanlagen durchgeführt und nach den in Kapitel 4.6 vorgestellten Methoden und Berechnungsvorschriften ausgewertet. Die Ergebnisse werden nachfolgend als Adsorptionsisothermen und beladungsabhängige Adsorptionswärmeln dargestellt. Bei den Isothermen ist dazu die Beladung in  $\text{MK}\cdot\text{EZ}^{-1}$  auf der Ordinate gegen den Druck in kPa auf der Abszisse aufgetragen. Die Symbole repräsentieren die experimentell ermittelten Gleichgewichtspunkte, während die gestrichelten Linien für die angepassten Isothermengleichungen stehen. An die Adsorptionsisothermen von Methan wurde die Freundlich-Gleichung approximiert. Für alle weiteren Stoffsysteme wurde die Sips-Isotherme verwendet. Alle Isothermenmodelle konnten mit einem Bestimmtheitsmaß von  $R^2 > 0,99$  an die experimentellen Messdaten angepasst werden. Die ermittelten Isothermenparameter sind in Anhang A8 angegeben. Zur Darstellung der freigesetzten Adsorptionswärme wird die Adsorptionswärme in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  als Funktion der Beladung in  $\text{MK}\cdot\text{EZ}^{-1}$  aufgetragen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde in allen Diagrammen auf die Darstellung der mathematisch ermittelten Unsicherheiten verzichtet. Die originalen Messdaten sind am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der Universität Duisburg-Essen hinterlegt und teilweise in den wissenschaftlichen Journalen catalysts [181] und Microporous and Mesoporous Materials [182] veröffentlicht.

## 5.1 Linde Typ A Zeolithe

### 5.1.1 Identifizierung der Bindungsstellen

Für die Identifizierung der Kationenpositionen als primäre Bindungsstellen in einem LTA-Zeolithen wurde am Basismaterial und den modifizierten Zeolithen die Adsorption von Methan untersucht. Aufgrund der vergleichbaren Ionenradien und der sich kompensierenden Ladungsdichten beim Austausch von zwei monovalenten  $\text{Na}^+$ -Kationen gegen ein divalentes  $\text{Ca}^{2+}$ -Kation wurden zunächst CaNaA-Zeolithe betrachtet, um die Einflüsse der abnehmenden Anzahl an Kationen und der höheren Wertigkeit des  $\text{Ca}^{2+}$ -Kations zu veranschaulichen. Abbildung 44 zeigt die Adsorptionsisothermen und Adsorptionswärmen bei 25 °C.



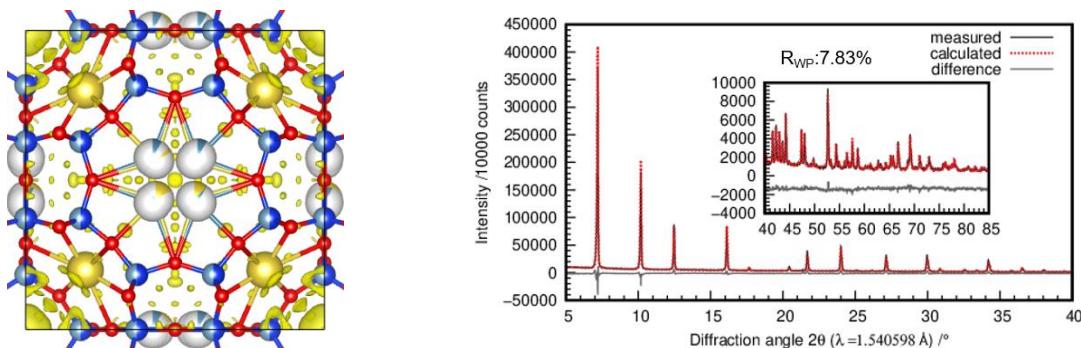
**Abbildung 44: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmen (rechts) von Methan an CaNaA-Zeolithen**

Der NaA-Zeolith zeigt ein nahezu lineares Verhalten der Adsorptionsisotherme über den gesamten Druckbereich, ähnlich einer Henry-Isotherme. Infolgedessen weist der Heterogenitätsparameter  $n_F(T)$  mit 0,917 einen Wert nahe eins auf. Dies deutet auf energetisch homogene Adsorptionsplätze hin. Alle Isothermen der CaNaA-Mischzeolithe haben hingegen einen für Freundlich-Isothermen typisch gekrümmten Verlauf. Bis zu einem Austauschgrad von 68,6 % nehmen Krümmung und Kapazität der Isothermen zu. Die angepassten Heterogenitätsparameter  $n_F(T)$  weichen mit zunehmendem Austauschgrad stärker von eins ab und deuten auf eine zunehmend energetisch heterogene Adsorbensoberfläche hin. Diese Heterogenität lässt sich auf die eingebrachten  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen zurückführen, welche energetisch hochwertigere und damit attraktivere Adsorptionsplätze für Methanmoleküle zur Verfügung stellen. An den ausgetauschten Materialien kann mit zunehmendem Austauschgrad eine immer größere Anzahl an Methanmolekülen gebunden werden. Bei Austauschgraden über 68,6 % nehmen Krümmung und Kapazität der Isothermen jedoch wieder ab. Dieser Effekt ist vermutlich auf die Konkurrenz zweier Mechanismen zurückzuführen. Bis zu einem Austauschgrad von 68,6 % überwiegt der Einfluss der

zunehmenden Anzahl an energetisch höherwertigen  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen. Bei hohen Austauschgraden ist jedoch der überwiegende Teil der  $\text{Na}^+$ -Kationen ausgetauscht und es sind vorwiegend  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen vorhanden. Aus diesem Grund werden die Zeolithe wieder energetisch homogener, wodurch die Isothermenform linearer wird. Zudem wird durch den Austausch von zwei einwertigen  $\text{Na}^+$ -Kationen gegen ein zweiwertiges  $\text{Ca}^{2+}$ -Kation die Gesamtzahl an Kationen reduziert, so dass mit zunehmenden Austauschgrad immer weniger Kationen vorliegen. Während beim Basismaterial NaA 12 Kationen pro Einheitszelle vorhanden sind, verfügen bspw. die Mischzeolithe CaNaA 68,6 über etwa 7,9 und CaNaA 90,0 über etwa 6,6 Kationen pro Einheitszelle. Dieser Effekt scheint bei Austauschgraden größer 68,6 % zu dominieren, weshalb es zu einer Abnahme der Kapazität kommt.

Bei der Adsorptionswärme tritt am NaA-Zeolithen, welcher ausschließlich  $\text{Na}^+$ -Kationen besitzt, eine konstante Adsorptionswärme von  $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  über den gesamten Beladungsbereich auf, d. h. es werden energetisch gleichwertige Adsorptionsplätze besetzt. Die energetische Wertigkeit der Adsorptionsplätze hängt davon ab, wie weit sich das Methanmolekül dem jeweiligen Kation und gleichzeitig dem Zeolithgerüst annähern kann. Aufgrund der käfigförmigen Porengometrie treten bei LTA-Zeolithen auf den unterschiedlichen Positionen unterschiedliche Abstände zwischen Methanmolekül und Kationen auf, sodass Adsorptionsplätze unterschiedlicher Wertigkeit vorliegen. Da Methan am NaA-Zeolithen im untersuchten Beladungsbereich eine konstante Adsorptionswärme aufweist, adsorbieren die Moleküle in diesem Beladungsbereich nur an Kationen auf einem der drei möglichen Kationenplätze. Die CaNaA-Zeolithe weisen hingegen mit zunehmendem Austauschgrad bis 68,6 % höhere Adsorptionswärmen bei geringen Beladungen auf. Der CaNaA 68,6 erreicht mit  $25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  den höchsten Wert. Die höheren Adsorptionswärmen lassen sich auf die eingebrachten  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen zurückführen, die aufgrund der zweiwertigen Ladung gegenüber den einwertigen  $\text{Na}^+$ -Kationen energetisch höherwertige Adsorptionsplätze darstellen. Folglich adsorbieren Methanmoleküle bevorzugt an  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen. Bei Erhöhung des Austauschgrades über 68,6 % nimmt die anfängliche Adsorptionswärme jedoch wieder auf  $22,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ab. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass der positive Einfluss der zunehmenden Anzahl an  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen durch die abnehmende Gesamtzahl an Kationen überkompenziert wird, wodurch die Methanmoleküle insgesamt schwächere Wechselwirkungen mit dem Zeolithen ausbilden. Mit zunehmender Beladung zeigen alle CaNaA-Mischzeolithe eine stufenförmige Abnahme der Adsorptionswärmе, wobei charakteristische Plateaus bei  $22,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $17,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und  $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ausbildet werden. Ein stufenförmig abnehmender Verlauf der Adsorptionswärme entsteht, wenn die Anzahl der adsorbierten Moleküle die Anzahl energetisch gleichwertiger Adsorptionsplätze übersteigt. Zunächst werden dabei die energetisch hochwertigsten Adsorptionsplätze besetzt. Sobald alle Plätze eines energetischen Niveaus erschöpft sind, werden die Adsorptionsplätze mit der

nächst niedrigeren Wertigkeit besetzt. Die Plateaus zeigen, dass über einen definierten Beladungsbereich energetisch gleichwertige Wechselwirkungen von Methan mit einem Bindungspartner ausgebildet werden. Als Bindungspartner werden neben den *Si-O-Si*- bzw. den *Si-O-Al*-Bereichen des Zeolithgerüsts vor allem die  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen auf den verschiedenen Kationenpositionen angesehen. Um zu beurteilen, an welchen Bindungsstellen Methan vorzugsweise adsorbiert, wurde die Verteilung der Kationen auf die verschiedenen Kationenpositionen vom Max-Planck-Institut für Kohlenforschung mittels XRPD-Messungen untersucht. Die Bestimmung der Kationenplätze erfolgte mit Hilfe von Rietveld-Verfeinerung und der Differenz-Fourier-Transformation unter Verwendung der Raumgruppe  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ . Exemplarisch sind in Abbildung 45 die Ergebnisse der Differenz-Fourier-Map (links) und das endgültige Rietveld-Verfeinerungsdiagramm (rechts) für den Zeolithen CaNaA 17,6 dargestellt [182]. Die blauen Kugeln stehen dabei für die Silicium- und Aluminiumatome und die roten Kugeln für die Sauerstoffatome. Die weißen Kugeln repräsentieren die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsräume der Kationen. Gelbe Anteile stehen dabei für  $\text{Na}^+$ -Kationen und türkise Anteile für  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen. Alle weiteren Differenz-Fourier-Maps, Differenz-Fourier-Analysen und Rietveld-Verfeinerungsdiagramme sind in Anhang A9 hinterlegt.



**Abbildung 45: Differenz-Fourier-Map (links) und Rietveld-Verfeinerungsdiagramm (rechts) des Zeolithen CaNaA 17,6**

In den Differenz-Fourier-Analysen ist eine kontinuierliche Zunahme der Restelektronendichte im Sechser-Einfachring, in dem sich die Kationenposition I befindet, und eine Abnahme im Achter-Einfachring (Kationenposition II) mit zunehmendem Austauschgrad zu beobachten. Die größeren  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen besitzen eine höhere Elektronendichte, sodass eine Erhöhung der Restdichte in der Differenz-Fourier-Analyse auf den bevorzugt von  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen besetzten Positionen angenommen werden kann. Allerdings führt der Austausch einwertiger  $\text{Na}^+$ -Kationen gegen zweiwertige  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen zu einer Abnahme der Gesamtzahl an Kationen. Der allmähliche Anstieg der Restelektronendichte an der Kationenposition I deutet darauf hin, dass diese Position bevorzugt von  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen besetzt wird. Die Abnahme der Restelektronendichte an der Kationenposition II ist auf die verringerte Gesamtzahl an Kationen zurückzuführen. Im Vierer-Einfachring (Kationenposition III) konnten für die gesamte

Austauschreihe keine signifikanten Änderungen der Restelektronendichte beobachtet werden. Da bei NaA-Zeolithen allerdings nur ein  $\text{Na}^+$ -Kation zufällig auf der Wyckoff-Position 12*j* verteilt ist, ist die Restelektronendichte dort sehr gering.

Die aus den Differenz-Fourier-Analyse berechneten Verteilungen der  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen auf die drei Kationenpositionen I, II und III sind für alle untersuchten CaNaA-Zeolithe in Tabelle 18 zusammengefasst. Bei der Anzahl an Kationen können nur 0,5er Schritte angeben werden. Der  $R_{\text{wp}}$ -Wert (*englisch: weighted profile residual value of the last Rietveld refinement*) gibt die Güte der Verfeinerung an. Beim NaA-Zeolithen ergibt die Rietveld-Verfeinerung eine Kationenverteilung von 8:3:1 auf die Positionen I:II:III. Bei einem Austauschgrad von 8,7 % sind die Kationenpositionen I und II noch vollständig besetzt, während die Besetzung der Position III auf 0,5 reduziert wird. Die Verfeinerung ergibt 8  $\text{Na}^+$ -Kationen auf der Position I, 2,5  $\text{Na}^+$ -Kationen und 0,5  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen, die zufällig auf die Position II verteilt sind, und 0,5  $\text{Na}^+$ -Kationen auf der Position III. Ab einem Austauschgrad von 17,6 % wird die Kationenposition III, nicht mehr besetzt. Die  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen besetzen zunächst die Kationenposition II. Mit zunehmend geringerer Gesamtzahl an Kationen in der Struktur nimmt die Besetzung der Kationenposition II jedoch ab und auch die  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen besetzen ab einem Austauschgrad von 68,6 % bevorzugt die Kationenposition I.

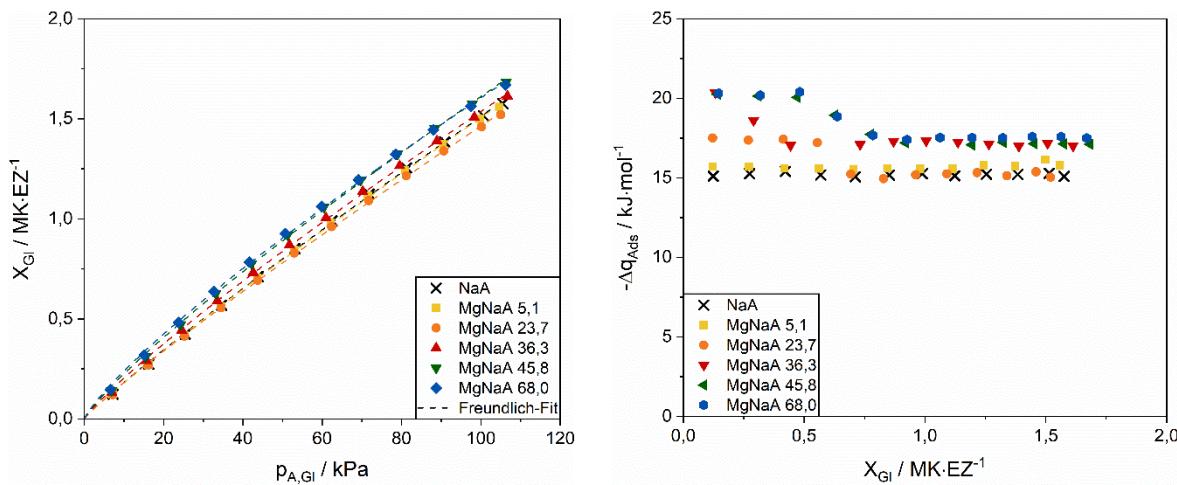
**Tabelle 18: Kationenverteilung der  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen in LTA-Zeolithen bestimmt durch XRPD-Messungen vom Max-Planck-Institut für Kohlenforschung**

Zeolith	Kation	$\sum$ Kationen auf Pos. I	$\sum$ Kationen auf Pos. II	$\sum$ Kationen auf Pos. III	Anzahl Ladungen	$R_{\text{wp}}^*$ / %
NaA	$\text{Na}^+$	8,0	3,0	1,0	12	12,0
	$\text{Ca}^{2+}$	-	-	-		
CaNaA 8,7	$\text{Na}^+$	8,0	2,5	0,5	12	8,6
	$\text{Ca}^{2+}$	-	0,5	-		
CaNaA 17,6	$\text{Na}^+$	8,0	2,0	-	12	7,8
	$\text{Ca}^{2+}$	-	1,0	-		
CaNaA 35,6	$\text{Na}^+$	8,0	-	-	12	10,3
	$\text{Ca}^{2+}$	-	2,0	-		
CaNaA 46,0	$\text{Na}^+$	8,0	-	-	12	9,4
	$\text{Ca}^{2+}$	2,0	1,0	-		
CaNaA 68,6	$\text{Na}^+$	4,0	-	-	12	16,3
	$\text{Ca}^{2+}$	4,0	-	-		
CaNaA 90,0	$\text{Na}^+$	1,0	-	-	12	10,6
	$\text{Ca}^{2+}$	5,5	-	-		

Durch Kombination der kalorimetrischen Messdaten und der XRPD-Messungen können die Plateaus in den Adsorptionswärmen den jeweiligen Kationenpositionen zugeordnet und somit die bevorzugten Bindungsstellen bei der Adsorption von Methan ermittelt werden. Die

Zuordnung basiert auf der Annahme, dass an jedem Kation nur ein Methanmolekül adsorbiert. Für eine Zuordnung der drei Plateaus in der Adsorptionswärme bei  $22,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $17,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und  $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  werden der NaA-Zeolith sowie die CaNaA-Zeolithe mit Austauschgraden von 8,7 % und 46,0 % herangezogen. Beim NaA-Zeolithen tritt eine konstante Adsorptionswärme von  $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  auf. Da dieser Zeolith nur über  $\text{Na}^+$ -Kationen verfügt, muss dieses Plateau für Wechselwirkungen mit  $\text{Na}^+$ -Kationen stehen. Das Plateau bei  $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  erstreckt sich über einen Beladungsbereich von  $1,5 \text{ MK}\cdot\text{EZ}^{-1}$ . Da Position III jedoch nur von einem  $\text{Na}^+$ -Kationen belegt ist (vgl. Tabelle 18) und an jedem Kation nur ein Molekül adsorbieren kann, kann das Plateau bei  $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  nicht für Wechselwirkungen mit  $\text{Na}^+$ -Kationen auf Position III stehen. Allerdings kann nicht eindeutig festgestellt werden, ob Methan in diesem Fall mit  $\text{Na}^+$ -Kationen auf Position I oder II wechselwirkt. In der Literatur wird postuliert, dass Position I energetisch höherwertig ist, sodass das Plateau bei  $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  vermutlich die energetische Wertigkeit der Adsorption an Position I beschreibt [9]. Bei dem CaNaA 8,7 existiert ein zusätzliches Plateau bei  $17,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Da dieses Plateau beim NaA-Zeolithen noch nicht vorliegt, muss es im direkten Zusammenhang mit dem Eintausch von  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen stehen. Die XRPD-Ergebnisse zeigen, dass sich die ersten  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen bei einem Austauschgrad von 8,7 % auf Position II anordnen. Auf den Positionen I und III konnten hingegen keine  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen gefunden werden. Infolgedessen muss das Plateau bei  $17,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  die Wechselwirkungen mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen auf Position II beschreiben. Das folgende Plateau bei  $22,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  liegt beim Zeolith CaNaA 46,0 über einen Beladungsbereich von  $1,7 \text{ MK}\cdot\text{EZ}^{-1}$  vor. Bei diesem Zeolithen befinden sich zwei  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen auf Position I und ein  $\text{Ca}^{2+}$ -Kation auf Position II. Da den  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen auf Position II bereits das Plateau bei  $17,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  zugeordnet wurde, muss das Plateau bei  $22,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  folglich die Wechselwirkungen von Methan mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen auf Position I beschreiben. Die Hypothese wird durch die Beobachtung unterstützt, dass mit zunehmendem Austauschgrad die Anzahl an  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen auf Position I und zeitgleich die Länge des Plateaus bei  $22,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  zunimmt. Da  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen auf Position I im Vergleich zu Position II energetisch höherwertige Positionen darstellen, gilt dies vermutlich analog für  $\text{Na}^+$ -Kationen. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass das Plateau bei  $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  die Wechselwirkungen mit  $\text{Na}^+$ -Kationen auf Position I beschreibt. Die höchste Adsorptionswärme von  $25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ist allerdings beim Zeolithen CaNaA 68,6 zu beobachten. Dabei handelt es sich jedoch nicht um ein ausgeprägtes Plateau über einen definierten Beladungsbereich, sondern um ein hohes Energieniveau bei niedrigen Beladungen. Aus den XRPD-Analysen ist zu erkennen, dass bei diesem Zeolithen die Kationenposition I vollständig durch vier  $\text{Na}^+$ - und vier  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen besetzt ist. Vermutlich ergibt sich aufgrund dieser Verteilung die höchste Energiedichte im  $\alpha$ -Käfig des LTA-Zeolithen, was in einer energetisch bestmöglichen Anordnung der ersten Methanmoleküle resultiert.

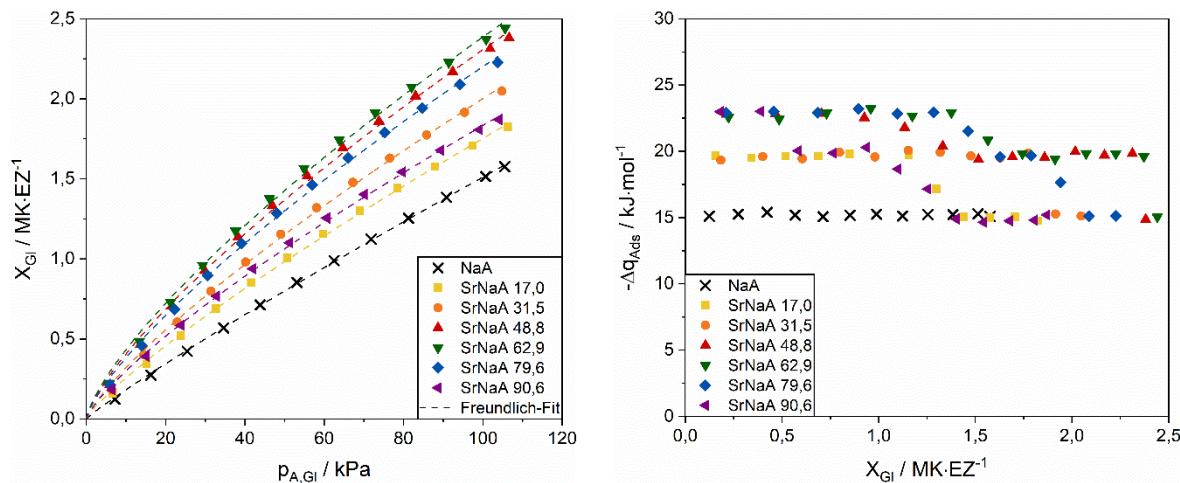
Analog zum Vorgehen bei den CaNaA-Zeolithen können die kalorimetrischen Daten der Adsorption von Methan an modifizierten LTA-Zeolithen mit  $Mg^{2+}$ -,  $Sr^{2+}$ - und  $Ba^{2+}$ -Kationen ebenfalls den einzelnen Kationenpositionen zugeordnet werden. Aufgrund der unterschiedlichen Größe und Ladungsdichte im Vergleich zu  $Ca^{2+}$ -Kationen können von diesen Kationen jedoch andere Positionen besetzt werden oder zusätzliche Effekte wie sterische Hinderung auftreten. Abbildung 46 zeigt die Adsorptionsisothermen (links) und die freigesetzten Adsorptionswärmenden (rechts) von Methan an MgNaA-Zeolithen.



**Abbildung 46: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmenden (rechts) von Methan an MgNaA-Zeolithen**

Bei den MgNaA-Zeolithen ist, wie bei den CaNaA-Zeolithen, eine zunehmende Kapazität und Krümmung der Isothermen mit zunehmendem Austauschgrad zu erkennen. Die Zunahme ist jedoch schwächer ausgeprägt. Zudem liegt die Isotherme vom Zeolith MgNaA 5,1 nahezu deckungsgleich auf der Isotherme des NaA-Zeolithen. Auch die Adsorptionswärmenden zeigen wie bei den CaNaA-Zeolithen stufenförmige Verläufe. Die entstehenden Plateaus bei den modifizierten Zeolithen deuten wiederum auf energetisch höherwertige Adsorptionsplätze in Form von  $Mg^{2+}$ -Kationen hin. Lediglich zwischen dem Basismaterial und dem Zeolithen MgNaA 5,1 sind aufgrund des geringen Austauschgrades keine Unterschiede festzustellen. Bei den energetisch höherwertigen Positionen wird davon ausgegangen, dass  $Mg^{2+}$ -Kationen, wie in der Literatur vermutet, zunächst die Position I' belegen und die auftretenden Wechselwirkungen mit Methan ein Plateau bei  $17,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ausbilden [10]. Das Plateau bei  $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  steht somit für Wechselwirkungen mit  $Mg^{2+}$ -Kationen auf Position II und weist mit steigendem Austauschgrad eine höhere Beladung und folglich eine zunehmende Belegung durch  $Mg^{2+}$ -Kationen auf. Die im Vergleich zu  $Ca^{2+}$ -Kationen um  $5,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  geringere energetische Wertigkeit von Position I/I' ist vermutlich eine Erklärung für die geringere Kapazitätszunahme beim MgNaA-Zeolithen. Grund hierfür ist der geringere Ionenradius der  $Mg^{2+}$ -Kationen. Infolgedessen ordnen sich die  $Mg^{2+}$ -Kationen weiter im  $\beta$ -Käfig an und werden

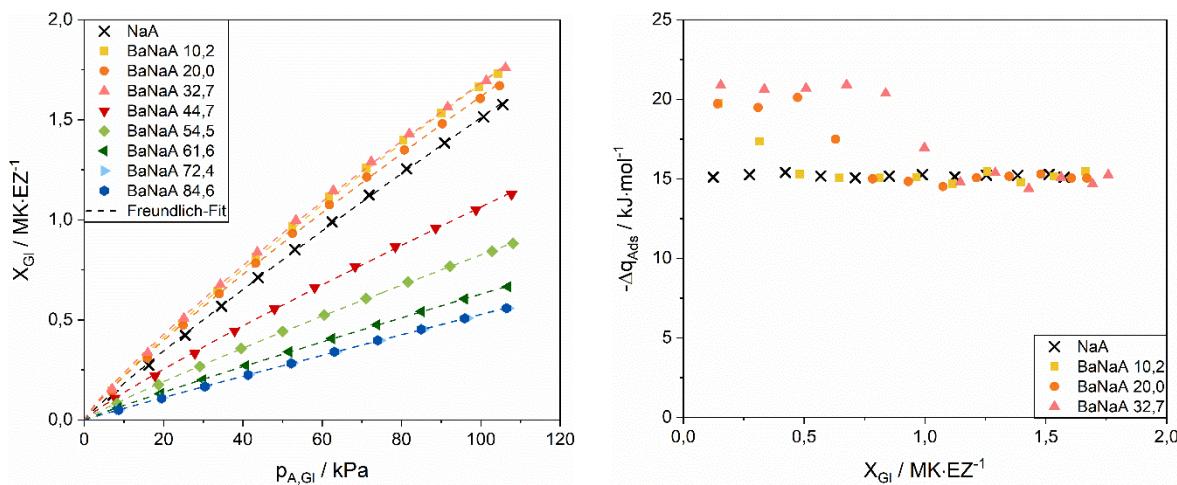
so von den Sauerstoffatomen abgeschirmt, dass die Distanz zu den im  $\alpha$ -Käfig lokalisierten Methanmolekülen größer ist und nur schwächere Wechselwirkungen ausgebildet werden.



**Abbildung 47: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmenden (rechts) von Methan an SrNaA-Zeolithen**

Abbildung 47 zeigt die Adsorptionsisothermen (links) und die freigesetzten Adsorptionswärmenden (rechts) von Methan an SrNaA-Zeolithen. Mit zunehmendem Austauschgrad nehmen Steigung und Krümmung der Isothermen zu, bis bei einem Austauschgrad von 62,9 % ein Maximum erreicht wird. Mit weiter zunehmendem Strontiumgehalt kommt es hingegen zu einer Abnahme der Kapazität. Das Verhalten der  $Sr^{2+}$ -Kationen scheint ähnlich zu dem der  $Ca^{2+}$ -Kationen zu sein. Allerdings ist die Kapazitätsabnahme mit zunehmendem Austauschgrad bei den SrNaA-Zeolithen deutlich stärker ausgeprägt. Der Mechanismus der abnehmenden Gesamtzahl an Kationen wird somit von einem weiteren Mechanismus überlagert. Wahrscheinlich besetzen  $Sr^{2+}$ -Kationen bei hohen Austauschgraden auch Kationenposition II, sodass ein Teil der Eingänge zu den  $\alpha$ -Käfigen blockiert wird und es teilweise zu einem sterischen Ausschluss der Methanmoleküle kommt. In den Adsorptionswärmenden bilden sich erneut stufenförmige Verläufe mit Plateaus bei  $20,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  und  $23,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  aus. Bei einem Austauschgrad von 17,0 % wird dabei zunächst das Plateau bei  $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  mit einem und bei einem Austauschgrad von 31,5 % mit zwei  $MK \cdot EZ^{-1}$  besetzt. Mit weiter ansteigendem Austauschgrad nimmt die Plateaulänge bei  $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ab und das Plateau bei  $23,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  bildet sich aus. Vermutet wird, dass  $Sr^{2+}$ -Kationen vergleichbar wie  $Ca^{2+}$ -Kationen zunächst Position II besetzen und mit zunehmendem Austauschgrad auf Position I wechseln. Erst bei hohen Austauschgraden wird dann wieder Position II besetzt, was zum sterischen Ausschluss führt. Das Plateau bei  $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  beschreibt somit die Wechselwirkungen von Methan mit  $Sr^{2+}$ -Kationen auf Position II und das Plateau bei  $23,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  mit  $Sr^{2+}$ -Kationen auf Position I. Die um  $3,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  höhere energetische Wertigkeit im Vergleich zum CaNaA-Zeolithen kann auf den größeren

Ionenradius zurückgeführt werden, aufgrund dessen  $\text{Sr}^{2+}$ -Kationen Wechselwirkungen auch mit weiter entfernt adsorbierten Methanmolekülen ausbilden können.



**Abbildung 48: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmenden (rechts) von Methan an BaNaA-Zeolithen**

Abbildung 48 zeigt die Adsorptionsisothermen (links) und die freigesetzten Adsorptionswärmenden (rechts) von Methan an BaNaA-Zeolithen. Alle Isothermen weisen unabhängig vom Austauschgrad eine nahezu lineare Steigung auf. Bis zu einem Austauschgrad von 32,7 % nimmt die Kapazität der Isothermen zunächst zu. Bei weiterer Erhöhung des Austauschgrades nimmt die Kapazität stark ab und liegt sogar unterhalb der Kapazität des NaA-Zeolithen. Ab einem Austauschgrad von 72,4 % tritt keine weitere Änderung der Kapazität mehr auf. Die starke Abnahme mit zunehmendem Austauschgrad deutet auf einen sterischen Ausschluss hin. Der sterische Effekt ist bei BaNaA-Zeolithen besonders stark ausgeprägt, da  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen mit 0,149 nm einen sehr großen Ionenradius besitzen. Zusätzlich ist die Affinität von  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen zu Kationenposition II besonders groß, sodass diese Position bevorzugt und in hoher Anzahl besetzt wird, wodurch der sterische Effekt zusätzlich verstärkt wird. Die Adsorption von Methan findet bei Austauschgraden > 32,7 % somit vorwiegend in Makroporen statt. In der Adsorptionswärme bildet sich bei den drei gering ausgetauschten Zeolithen ein Plateau bei  $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  aus, dessen Länge bis zu einem Austauschgrad von 32,7 % auf  $1,0 \text{ MK}\cdot\text{EZ}^{-1}$  zunimmt. Sind mit zunehmender Beladung alle hochwertigen Adsorptionsplätze an den  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen besetzt, nimmt die Adsorptionswärme auf  $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ab und Wechselwirkungen werden nur noch mit  $\text{Na}^+$ -Kationen auf Position I ausgebildet. Vermutlich besetzen die ersten  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen wie auch die  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Sr}^{2+}$ -Kationen bei geringen Austauschgraden die Position II zuerst. Die  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen auf Position II stellen energetisch hochwertigere Adsorptionsplätze dar, wodurch die höhere Adsorptionswärme von  $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  auftritt. Trotz der Anordnung der  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen auf Position II sind bis zu einem Austauschgrad von 32,7 % noch einige Zugänge zu den  $\alpha$ -Käfigen frei, sodass die Moleküle in die  $\alpha$ -Käfige diffundieren und dort adsorbieren können. Ab einem

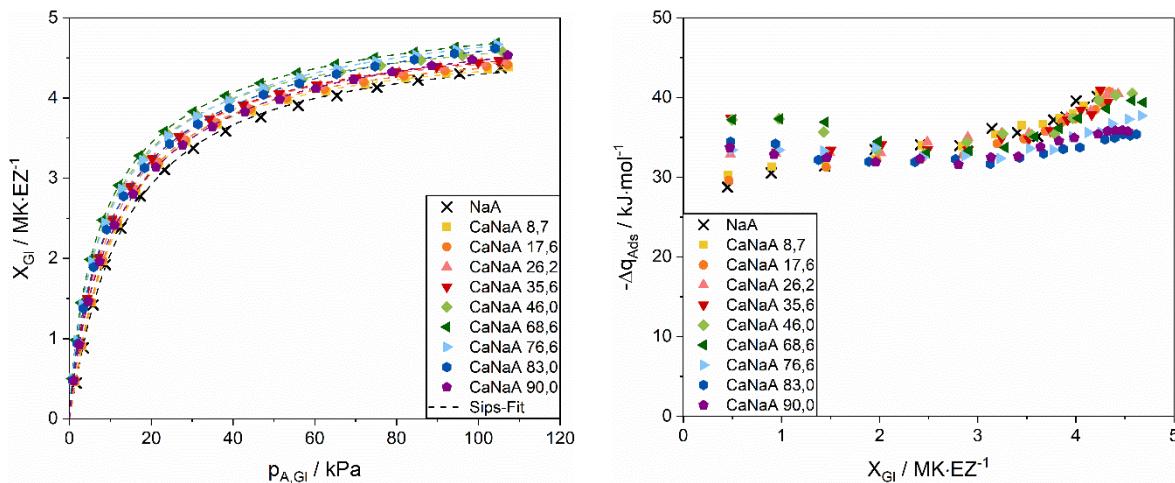
Austauschgrad von 44,7 % nimmt die Anzahl an  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen auf Position II scheinbar so weit zu, dass die Adsorption nachweisbar sterisch gehindert ist. Die sterische Hinderung verlangsamt die Kinetik dabei so stark, dass die Wärmefreisetzung über einen sehr langen Messzeitraum gestreckt wird. Da aufgrund der geringen Beladung zudem eine geringe Adsorptionswärme freigesetzt wird, liegt das kalorimetrische Messsignal über die gesamte Gleichgewichtszeit im Bereich der Messschwankung. Ab Austauschgraden > 44,7 % können deshalb keine Adsorptionswärmene ausgewertet werden.

### 5.1.2 Aufklärung der vorliegenden Wechselwirkungen

Durch systematische Variation der Adsorptive sollen auf Basis der verschiedenen Wechselwirkungsarten die vorliegenden Adsorptionsmechanismen mit den verschiedenen Kationenarten aufgeklärt werden. Hierbei sollen insbesondere die Bindungsarten und die Kettenlänge der Adsorptive variiert werden.

#### Variation der Bindungsart

Die Untersuchung des Einflusses der Bindungsart wird anhand der Adsorption von Ethan, Ethen und Ethin an modifizierten CaNaA- und MgNaA-Zeolithen demonstriert. Die Ergebnisse an den SrNaA- und BaNaA-Zeolithen sind in Anhang A10 und A11 zu finden. Abbildung 49 zeigt die Adsorptionsisothermen (links) und beladungsabhängigen Adsorptionswärmene (rechts) von Ethan an CaNaA-Zeolithen.



**Abbildung 49: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmene (rechts) von Ethan an CaNaA-Zeolithen**

Die Adsorptionsisothermen von Ethan steigen unabhängig vom Austauschgrad bei geringem Druck zunächst steil an. Mit zunehmendem Druck nimmt die Steigung kontinuierlich ab, ohne ein eindeutiges Plateau auszubilden. Da alle Zeolithe binderfrei sind und über keine Mesoporen verfügen, deutet die kontinuierlich zunehmende Beladung auf eine Füllung des  $\alpha$ -Käfigs und eine Erhöhung der Adsorbatdichte durch eine Neuausrichtung der Moleküle mit

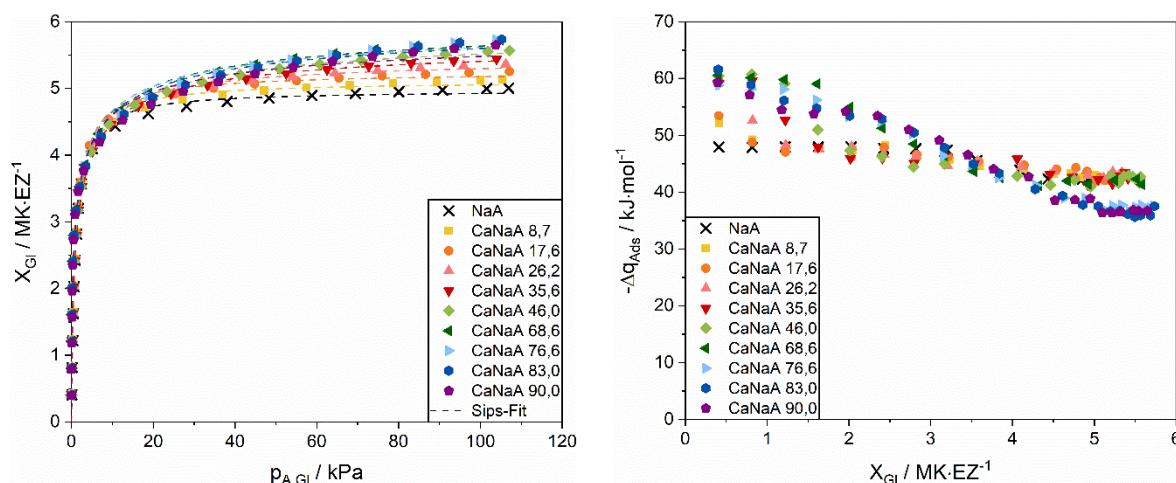
zunehmendem Druck hin. Während sich die Ethanmoleküle bei geringen Drücken energetisch optimal zu den Kationen ausrichten, orientieren sich diese mit zunehmender Beladung infolge der dominierenden lateralen Wechselwirkungen optimal zu den benachbarten Molekülen. Hinsichtlich der Beladung weist der NaA-Zeolith über den gesamten Druckbereich die geringste Anzahl an adsorbierten Ethanmolekülen auf. Aufgrund der zunehmenden Anzahl an energetisch hochwertigen  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen steigt die Beladung bis zu einem Austauschgrad von 68,6 % kontinuierlich an und nimmt anschließend bis zum höchsten Austauschgrad von 90,0 % aufgrund der abnehmenden Gesamtzahl an Kationen wieder leicht ab. Die Beladung des Zeolithen CaNaA 90,0 entspricht bei 100 kPa der Beladung des Zeolithen CaNaA 46,0.

Die in Abbildung 49 (rechts) dargestellte Adsorptionswärme von Ethan nimmt im Anfangsbereich vom NaA-Zeolithen bis zum Zeolith CaNaA 68,6 zu und anschließend bis zum Zeolith CaNaA 90,0 wieder ab. Die Reihenfolge ist dabei identisch mit derjenigen, die bereits bei der Adsorption von Methan ermittelt werden konnte. Die zunehmende Adsorptionswärme mit steigendem Austauschgrad lässt sich auf zwei Effekte zurückführen. Zum einen treten zwischen den Ethanmolekülen und den zweiwertigen  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen im Vergleich zu den einwertigen  $\text{Na}^+$ -Kationen stärkere Induktionswechselwirkungen auf. Zum anderen besetzen  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen mit steigendem Austauschgrad energetisch höherwertige Kationenpositionen. Während beim NaA-Zeolithen im Bereich geringer Beladungen hauptsächlich Wechselwirkungen von Ethanmolekülen mit  $\text{Na}^+$ -Kationen auf Position I ausgebildet werden, treten bei den CaNaA 8,7 und CaNaA 17,6 Zeolithen zusätzlich Wechselwirkungen mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen auf Position II und ab einem Austauschgrad von 26,2 % auch Wechselwirkungen mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen auf Position I auf. Da sich mit weiter steigendem Austauschgrad lediglich die Anzahl der Kationen auf diesen Positionen aber nicht die Positionen selbst verändert, deutet die weiter zunehmende Adsorptionswärme darauf hin, dass Ethan aufgrund der im Vergleich zu Methan größeren Molekülgröße zwischen zwei Kationen adsorbiert und Wechselwirkungen mit beiden Kationen ausbilden kann. Während bei einem Austauschgrad von 68,6 % alle Kationenplätze der Position I besetzt sind, reduziert sich mit weiterer Erhöhung des Austauschgrades die Anzahl an Kationen auf Position I, sodass Wechselwirkungen mit zwei Kationen nur noch eingeschränkt möglich sind und folglich die anfängliche Adsorptionswärme wieder abnimmt.

Der beladungsabhängige Verlauf weist im Gegensatz zu Methan keine ausgeprägten Plateaus, sondern eine kontinuierliche Änderung der Adsorptionswärme auf. Dies deutet auf eine Überlagerung verschiedener Einflüsse hin. Zum einen ändert sich mit zunehmender Beladung vermutlich die Kombination der Kationenpositionen mit denen Ethan wechselwirken kann, zum anderen können auch die Abstände zu den jeweiligen Kationen variieren. Während beim NaA, CaNaA 8,7 und CaNaA 17,6 Zeolithen eine kontinuierlich zunehmende Adsorptionswärme mit steigender Beladung zu beobachten ist, weisen alle übrigen Zeolithe

zunächst eine Abnahme und erst ab einer Beladung von ca.  $2,5 \text{ MK}\cdot\text{EZ}^{-1}$  eine Zunahme der Adsorptionswärme auf. Die ansteigende Adsorptionswärme mit zunehmender Beladung bei den Zeolithen NaA, CaNaA 8,7 und CaNaA 17,6 ist auf eine Überkompensation des abnehmenden Beitrags der Wechselwirkungen mit den Kationen durch den zunehmenden Beitrag der lateralen Wechselwirkungen zurückzuführen. Diese tritt auf, da sich die Stärke der Wechselwirkungen mit  $\text{Na}^+$ -Kationen auf Position I und  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen auf Position II nur geringfügig unterscheidet und die lateralen Wechselwirkungen mit zunehmender Beladung immer stärker werden. Bei allen übrigen Zeolithen befinden sich zusätzlich  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen auf Kationenposition I, an denen die Ethanmoleküle zuerst adsorbieren. Sind alle Adsorptionsplätze an den  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen auf Position I besetzt, adsorbieren die Ethanmoleküle mit zunehmender Beladung an energetisch weniger hochwertigen  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen auf Position II und  $\text{Na}^+$ -Kationen auf Position I. Die Differenz der energetischen Beiträge ist so groß, dass diese durch die zunehmenden Beiträge der lateralen Wechselwirkungen zunächst nicht ausgeglichen werden kann. Folglich nimmt die Adsorptionswärme mit zunehmender Beladung zunächst ab und es bildet sich ein Schnittpunkt zwischen allen Adsorptionswärmen aus. Im Schnittpunkt liegen vermutlich vergleichbare Adsorptionsmechanismen vor und es werden Wechselwirkungen mit identischen Adsorptionsplätzen ausgebildet. Erst ab einer Beladung von  $2,5 \text{ MK}\cdot\text{EZ}^{-1}$  steigt die Adsorptionswärme an, da der energetische Beitrag der lateralen Wechselwirkungen mit steigender Anzahl an benachbarten Molekülen mit der Beladung zunimmt und so eine Überkompensation bewirkt.

Im Bereich hoher Beladungen bilden die Materialien zwei Gruppen. Zeolithe mit einem Austauschgrad  $> 68,6\%$  zeigen eine um etwa  $5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  geringere Adsorptionswärme im Vergleich zu Zeolithen mit einem Austauschgrad  $< 68,6\%$ . Vermutlich ist dies darauf zurückzuführen, dass bei Austauschgraden  $> 68,6\%$  nur Kationenposition I besetzt ist, während Position II und III unbesetzt bleiben. Da bereits ab einem Druck von ca.  $40 \text{ kPa}$  die Sättigung beginnt und die Adsorptionsplätze direkt an den Kationen vermutlich nahezu vollständig besetzt sind, werden die Moleküle bevorzugt im Innern des  $\alpha$ -Käfigs sowie in den Fenstern zwischen den  $\alpha$ -Käfigen adsorbieren. Die Adsorption wird in diesem Fall von lateralen Wechselwirkungen dominiert. Da bei Zeolithen mit Austauschgraden  $< 68,6\%$  zudem Kationenposition II besetzt ist, entsteht zusätzlich zu den lateralen Wechselwirkungen ein energetischer Beitrag durch Induktionswechselwirkungen mit Kationen auf Position II.



**Abbildung 50: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmen (rechts) von Ethen an CaNaA-Zeolithen**

Die Adsorptionsisothermen von Ethen am NaA- und an den CaNaA-Zeolithen sind in Abbildung 50 (links) dargestellt. Im Vergleich zu Ethan ist der Anstieg bei geringem Druck bei Ethen stärker ausgeprägt. Mit weiter zunehmendem Druck nimmt die Steigung kontinuierlich ab. Zwischen 20 kPa und 100 kPa weist der NaA-Zeolith einen plateauähnlichen Verlauf auf. Die CaNaA-Zeolithe hingegen zeigen wie bei Ethan einen kontinuierlichen Anstieg der Beladung. Mit zunehmendem Austauschgrad bis 68,6 % nimmt die Steigung der Isothermen zu, sodass sich das Isothermenfeld auffächert. Die Isothermen mit einem Austauschgrad zwischen 68,6 % und 90,0 % sind im Druckbereich zwischen 20 kPa und 100 kPa deckungsgleich. Der Grund für die unterschiedlichen Verläufe bei einem Druck > 20 kPa ist vermutlich, wie schon beim Ethan beobachtet, auf eine Neuordnung der Moleküle im  $\alpha$ -Käfig zurückzuführen. Die räumliche Anordnung der Ethenmoleküle an die Kationen wird maßgeblich durch die Optimierung der Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen beeinflusst. Vermutlich führt diese dazu, dass die Ethenmoleküle zueinander verwinkelt sind. Aus der verwinkelten Anordnung richten sich die Ethenmoleküle aufgrund zunehmender lateraler Wechselwirkungen so zueinander aus, dass die C=C Bindungen parallel zueinander liegen, während die p-Orbitale orthogonal zueinander stehen. Diese Neuausrichtung funktioniert besonders gut bei Zeolithen, bei denen Position II nicht oder nur teilweise besetzt ist, da so die  $\alpha$ -Käfige mehr Raum für die optimierte Anordnung bieten. Infolgedessen tritt mit zunehmendem Austauschgrad eine stärkere Neuausrichtung der Moleküle und damit eine höhere Kapazität auf.

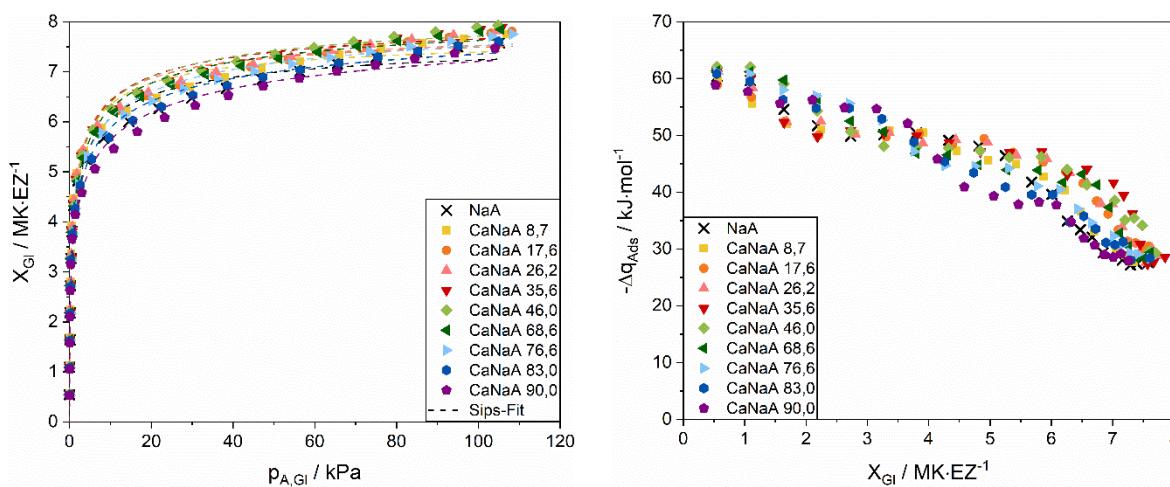
Bei der in Abbildung 50 (rechts) dargestellten Adsorptionswärme von Ethen am NaA- und den CaNaA-Zeolithen bilden sich im Bereich niedriger Beladungen drei Gruppen aus. Mit 48 kJ·mol<sup>-1</sup> weist der NaA-Zeolith die geringste Adsorptionswärme auf. Die Adsorption wird durch Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen mit Na<sup>+</sup>-Kationen auf der energetisch hochwertigsten Position I dominiert. Die zweite Gruppe bilden der Zeolith CaNaA 8,7 und der Zeolith

CaNaA 17,6 mit einer Adsorptionswärme von  $52 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , die maßgeblich auf die Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen auf Position II zurückzuführen sind. Die dritte Gruppe umfasst alle übrigen CaNaA-Zeolithe mit einem Austauschgrad von 26,2 % bis 90,0 %. Die Adsorptionswärme von etwa  $60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ergibt sich durch Wechselwirkungen mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen auf Position I. Die Zeolithe der dritten Gruppe zeigen trotz einer unterschiedlichen Anzahl an  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen, einer unterschiedlichen Verteilung der Kationen auf die Kationenpositionen und einer unterschiedlichen Gesamtzahl an Kationen eine nahezu identische anfängliche Adsorptionswärme. Dies deutet darauf hin, dass die ersten Ethenmoleküle im Gegensatz zum Ethan eine gerichtete Wechselwirkung mit einem  $\text{Ca}^{2+}$ -Kation auf Position I eingehen. Ein weiteres Indiz für diese Vermutung ist, dass der Unterschied zwischen dem energetischen Beitrag der  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen und der  $\text{Na}^+$ -Kationen auf die initiale Adsorptionswärme bei Ethen stärker ausgeprägt ist als bei Ethan. Da die Ladung sowohl bei den Induktionswechselwirkungen im Falle von Ethan als auch bei den Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen im Falle von Ethen quadratisch eingeht, lässt sich die unterschiedlich starke Zunahme des energetischen Beitrags nicht allein mit elektrostatischen Wechselwirkungen erklären. Daher wird die Hypothese aufgestellt, dass zusätzlich eine aus der Komplexchemie bekannte  $\pi$ -Komplex-Bildung in Form einer Donor-Akzeptor-Wechselwirkung vorliegt [183]. Bei der  $\pi$ -Komplex-Bildung wird in diesem Fall Elektronendichte aus dem besetzten bindenden  $\pi$ -Molekülorbital des Ethens (Lewis-Base) in das freie 4s-Orbital des  $\text{Ca}^{2+}$ -Kations (Lewis-Säure) auf Position I übertragen. Kationen auf Position I befinden sich nahe am Zeolithgerüst, wodurch das negativ geladene Gerüst im Ethenmolekül vermutlich eine Erhöhung der Ladungsdichte der Elektronenwolke auf der vom Gerüst abgewandten Seite der C=C-Ebene induziert und die Donor-Fähigkeiten noch verbessert. Da die Plateaulänge bei der Adsorptionswärme von  $60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  nur  $0,5 - 1,5 \text{ MK}\cdot\text{EZ}^{-1}$  beträgt, scheinen nur die ersten 1 bis 2 Moleküle in jeder Einheitszelle einen  $\pi$ -Komplex mit einem Kation ausbilden zu können. Für die Ausbildung eines  $\pi$ -Komplexes ist zum einen ein  $\text{Ca}^{2+}$ -Kation auf Position I und zum anderen die richtige Orientierung der  $\pi$ -Elektronen des Ethenmoleküls zum wechselwirkenden Kation notwendig. Da die Anzahl der zur Verfügung stehenden Kationen auf Position I größer als die Anzahl der ausgebildeten  $\pi$ -Komplexe ist, ist scheinbar die Orientierung der Moleküle an dieser Stelle der limitierende Faktor. Vermutlich wird die Anordnung aufgrund der geringen Größe der  $\alpha$ -Käfige und der geringen Abstände zu den benachbarten Kationen behindert, sodass nur die ersten Moleküle sich optimal anordnen und einen  $\pi$ -Komplex ausbilden können. Die geringeren anfänglichen Adsorptionswärmen am CaNaA 8,7 und CaNaA 17,6, die ausschließlich  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen auf Position II haben, deuten darauf hin, dass dieser Effekt nicht bei Position II auftritt. Ein Grund könnte im größeren Abstand zwischen Kationen auf Position II und dem Gerüst liegen, infolgedessen eine Induktion mit verbesserten Donor-Fähigkeiten des Ethens ausbleibt. Die geringere Adsorptionswärme am NaA-Zeolith deutet zudem darauf hin, dass eine  $\pi$ -Komplex-

Bildung zwischen Ethenmolekülen und  $\text{Na}^+$ -Kationen aufgrund der geringeren Lewis-Azidität (Akzeptorfähigkeit) des Natriums im Vergleich zum Calcium nicht vorzukommen scheint.

Mit zunehmender Beladung zeigen alle Zeolithe eine abnehmende Adsorptionswärme. Die Adsorptionswärme der modifizierten Zeolithe bis zu einem Austauschgrad von 68,6 % nimmt jedoch erst bei höheren Beladungen ab, da die Anzahl an energetisch hochwertigen Plätzen infolge der zunehmenden Anzahl an  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen größer wird. Da die Adsorptionswärme mit zunehmendem Austauschgrad oberhalb von 68,6 % trotz einer höheren Anzahl an  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen schon bei geringeren Beladungen abnimmt, scheint auch die Gesamtzahl an Kationen eine Rolle zu spielen. Bei allen Zeolithen kann demnach der abnehmende energetische Beitrag der Wechselwirkungen mit den Kationen und dem Zeolithgerüst nicht durch die Zunahme der lateralen Wechselwirkungen kompensiert werden. Die ist vermutlich auf zwei Gründe zurückzuführen. Zum einen nimmt aufgrund der energetisch hochwertigen Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen und der vermuteten Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen die Stärke der Wechselwirkungen mit dem Zeolithen bei zunehmender Beladung stärker ab als beim Ethan. Zum anderen bildet Ethan aufgrund des überkritischen Zustandes vermutlich nur schwache laterale Wechselwirkungen aus.

Im Bereich hoher Beladungen bilden sich wieder zwei Gruppen mit einer Differenz in der Adsorptionswärme von ca.  $5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  aus. Auch hier ist der Unterschied vermutlich mit der Besetzung der Kationenposition II bei Zeolithen mit einem Austauschgrad bis 68,6 % und dem daraus resultierenden zusätzlichen energetischen Beitrag zu erklären.



**Abbildung 51: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmekoeffizienten (rechts) von Ethan an CaNaA-Zeolithen**

In Abbildung 51 (links) sind die Adsorptionsisothermen von Ethan am NaA-Zeolith und an den CaNaA-Zeolithen dargestellt. Ethan kann aufgrund des Quadrupolmoments starke elektrostatische Wechselwirkungen mit den Kationen ausbilden, sodass bereits bei geringem Druck eine steile Steigung der Isothermen auftritt. Mit zunehmendem Druck nimmt die

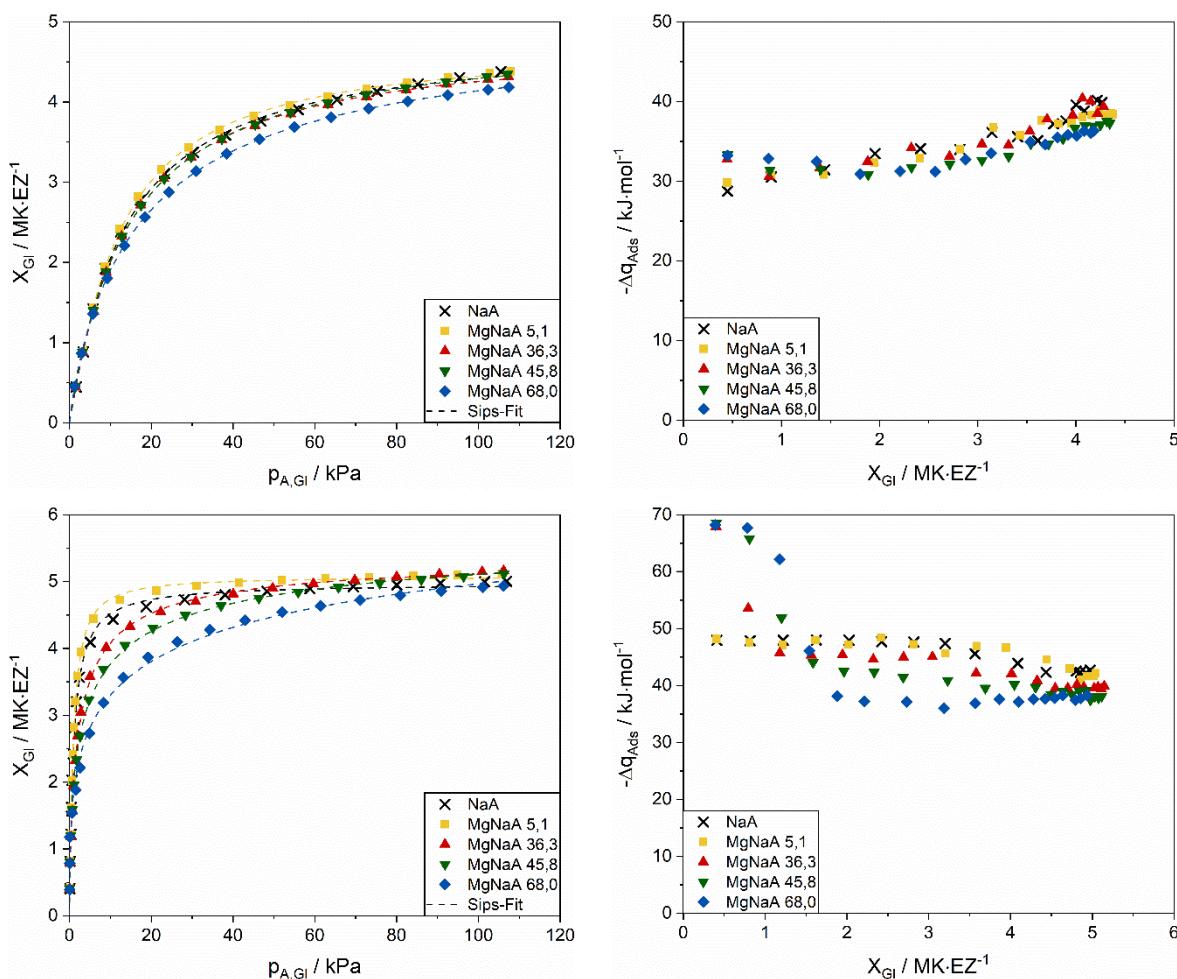
Steigung aller Isothermen kontinuierlich ab und wird ab einem Druck von etwa 40 kPa näherungsweise linear. Eine Auffächerung der Isothermen tritt bei Ethin aufgrund der zylindrischen  $\pi$ -Elektronenwolke nicht auf, da aus energetischer Sicht nur eine senkrechte Anordnung der Molekülachsen zweier Moleküle (edge-on), bei der das positiv polarisierte H-Atom des einen Moleküls zur negativ polarisierten  $\pi$ -Elektronenwolke der C≡C Dreifachbindung des benachbarten Moleküls ausgerichtet ist, günstig wäre. Der energetische Beitrag dieser Konfiguration ist jedoch zu gering, sodass keine ausgeprägte Neuordnung der Moleküle zueinander auftritt und die Kapazität für Ethin bei 100 kPa nahezu unabhängig vom Austauschgrad ist. Die Kapazität ist mit  $8 \text{ MK}\cdot\text{EZ}^{-1}$  im Vergleich zu Ethen und Ethan um etwa 30 % höher. Dies ist auf den geringeren Platzbedarf zurückzuführen, da beim linearen Ethin alle Atome auf einer Achse liegen und der Abstand zwischen den beiden C-Atomen mit 120 pm aufgrund der Dreifachbindung am kürzesten ist.

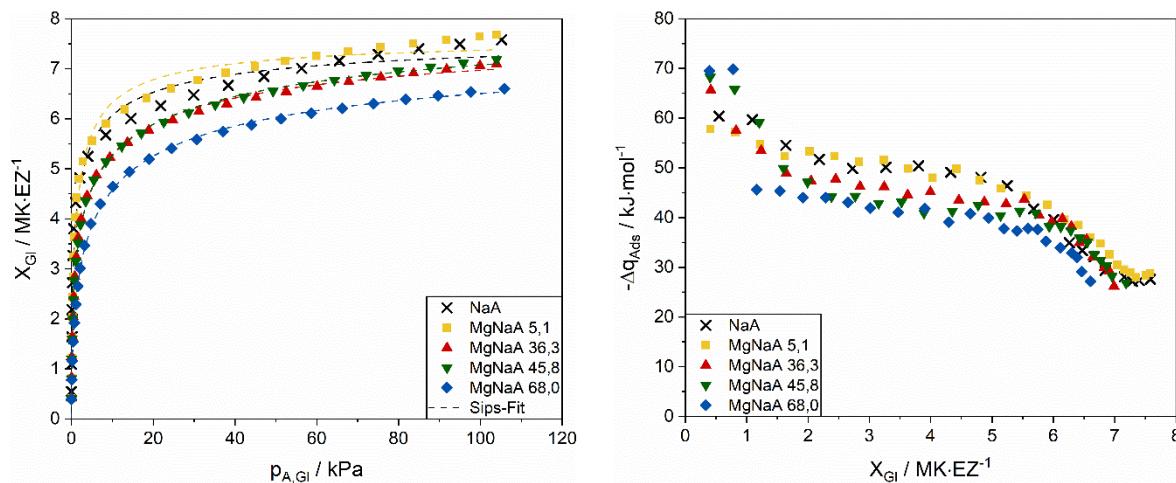
Abbildung 51 (rechts) stellt die beladungsabhängigen Adsorptionswärmen von Ethin am NaA- und den CaNaA-Zeolithen dar. Die Adsorptionswärme des ersten Gleichgewichtspunktes ist bei allen Zeolithen nahezu identisch. Mit  $60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  wird ein identischer Wert erreicht, der auch bei der Adsorption von Ethen an den hochausgetauschten CaNaA-Zeolithen beobachtet wird. Am NaA-Zeolithen und den gering ausgetauschten Zeolithen CaNaA 8,7 und CaNaA 17,6 sind hingegen die Adsorptionswärmen im Vergleich zur Adsorption von Ethen um  $8 - 12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  höher. Im Gegensatz zu Ethen können Ethinmoleküle  $\pi$ -Komplexe scheinbar auch mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen auf Position II und  $\text{Na}^+$ -Kationen auf Position I ausbilden. Bei den Wechselwirkungen mit  $\text{Na}^+$ -Kationen werden dabei Elektronen aus den  $\pi$ -Orbitalen der Dreifachbindung des Ethins an das 3s-Orbital der  $\text{Na}^+$ -Kationen übertragen. Da die Wechselwirkungen mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen auf Position I allerdings nicht profitieren, scheint der Mechanismus binär zu sein, d. h. eine Komplexbildung tritt entweder auf oder nicht, wobei die Stärke der Wechselwirkung identisch ist. Die Plateaulänge von  $0,5 - 1,5 \text{ MK}\cdot\text{EZ}^{-1}$  bei der anfänglichen Adsorptionswärme von  $60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  spricht dafür, dass auch bei der Adsorption von Ethin nur die ersten 1 bis 2 Moleküle in jeder Einheitszelle einen  $\pi$ -Komplex mit einem Kation ausbilden können. Wie bei der Adsorption von Ethen scheint auch hier aufgrund der geringen Größe der  $\alpha$ -Käfige und der geringen Abstände zu den benachbarten Kationen die Orientierung der Moleküle den limitierenden Faktor darzustellen.

Mit zunehmender Beladung nimmt die Adsorptionswärme ab. Die Abnahme ist aufgrund von abstoßenden lateralen Wechselwirkungen infolge der zylindrischen  $\pi$ -Elektronenwolke stärker ausgeprägt als beim Ethen. Allerdings deuten sich bei Ethin zusätzliche Energieniveaus an, sodass ein stufenförmiger Verlauf entsteht. Der zweite plateauähnliche Bereich mit einer Adsorptionswärme von ca.  $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  zwischen  $2 - 4,5 \text{ MK}\cdot\text{EZ}^{-1}$  tritt vermutlich aufgrund von elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Ethin und  $\text{Na}^+$ -Kationen auf Position I auf, bei denen kein  $\pi$ -Komplex ausgebildet werden kann. Dieses Plateau tritt bei den

hochausgetauschten Zeolithen bereits bei etwas geringeren Beladungen von 1,5 – 3 MK·EZ<sup>-1</sup> und einer höheren Adsorptionswärme von 55 kJ·mol<sup>-1</sup> infolge von elektrostatischen Wechselwirkungen mit Ca<sup>2+</sup>-Kationen auf Position I auf. Die Adsorptionswärmen im Bereich zwischen 40 – 45 kJ·mol<sup>-1</sup>, die bei Beladungen zwischen 4,5 – 6,5 MK·EZ<sup>-1</sup> zu beobachten sind, sind vermutlich auf Wechselwirkungen mit Ca<sup>2+</sup>-Kationen (45 kJ·mol<sup>-1</sup>) bzw. Na<sup>+</sup>-Kationen (40 kJ·mol<sup>-1</sup>) auf Position II zurückzuführen. Bei Beladungen über 6,5 MK·EZ<sup>-1</sup> fällt die Adsorptionswärme schließlich bei allen Zeolithen auf etwa 30 kJ·mol<sup>-1</sup> ab. Eine identische Adsorptionswärme deutet darauf hin, dass alle Adsorptionsplätze direkt an den Kationen bereits vollständig besetzt sind, sodass mit zunehmendem Druck die Moleküle nur noch an dem Zeolithgerüst oder im Innern des  $\alpha$ -Käfigs adsorbieren und ähnlich starke Wechselwirkungen ausbilden.

Die Adsorptionsisothermen (links) und beladungsabhängigen Adsorptionswärmen (rechts) von Ethan (oben), Ethen (Mitte) und Ethin (unten) an den MgNaA-Zeolithen sind in Abbildung 52 dargestellt.





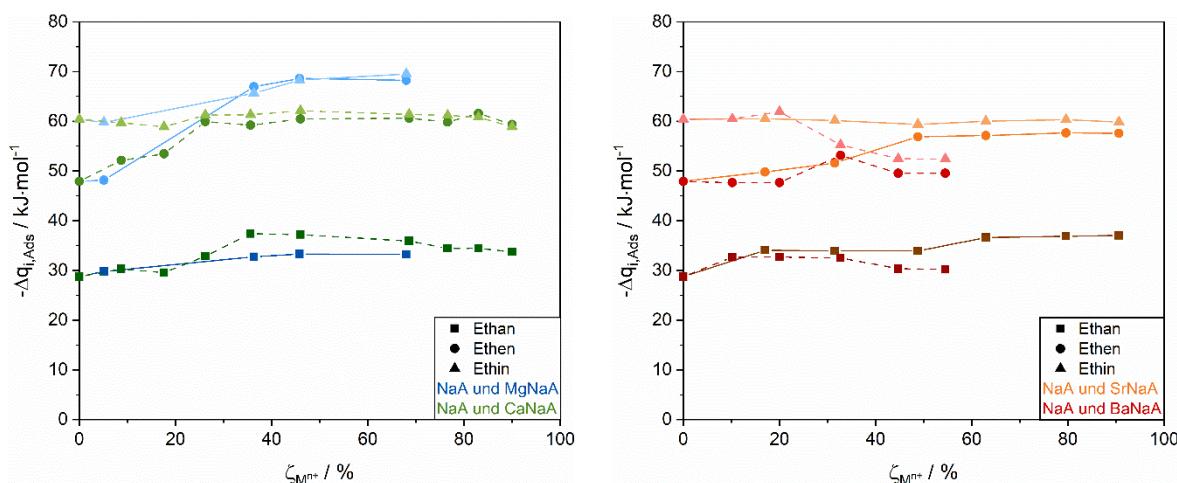
**Abbildung 52: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmen (rechts) von Ethan (oben), Ethen (Mitte) und Ethin (unten) an MgNaA-Zeolithen**

Bei den Isothermen nimmt die anfängliche Steigung von Ethan über Ethen zu Ethin im Bereich < 20 kPa zu. Während die Isothermen von Ethan an allen Zeolithen mit zunehmendem Druck kontinuierlich weiter ansteigen, ist die Steigung der modifizierten MgNaA-Zeolithe bei der Adsorption von Ethen abhängig vom Austauschgrad. Vermutlich ist die zunehmende Beladung bei Ethan auf eine Füllung des  $\alpha$ -Käfigs und eine Erhöhung der Adsorbatdichte durch eine Neuausrichtung der Moleküle mit zunehmendem Druck zurückzuführen. Auch bei Ethen tritt vermutlich eine Neuausrichtung der Moleküle auf, die allerdings umso besser funktioniert, je weniger Kationen auf der Position II vorliegen. Infolgedessen nimmt die Neuausrichtung der Moleküle mit zunehmendem Austauschgrad und damit die Steigung der Isothermen zu. Bei der Adsorption von Ethin nimmt die Steigung aller Isothermen mit zunehmendem Druck kontinuierlich ab, da aufgrund der zylindrischen  $\pi$ -Elektronenwolke der energetische Beitrag einer Neuorientierung zu gering wäre und diese deshalb nicht stattfindet. Die im Druckbereich zwischen 20 – 80 kPa abnehmende Kapazität mit zunehmendem Austauschgrad ist auf eine zunehmend geringere Anzahl an Bindungsstellen zurückzuführen, da sich die  $\text{Mg}^{2+}$ -Kationen nach der Besetzung der energetisch hochwertigen Kationenpositionen II auf Position I' im Zeolithgerüst anordnen. Bei 100 kPa ist die Kapazität von Ethin mit  $7,5 \text{ MK}\cdot\text{EZ}^{-1}$  im Vergleich zu Ethen um etwa 30 % und im Vergleich zu Ethan um etwa 45 % höher. Dies ist auf den geringeren Platzbedarf des Ethinmoleküls zurückzuführen.

Die Adsorptionswärme von Ethan nimmt im Anfangsbereich vom NaA-Zeolithen ausgehend bis zum MgNaA 68,0 zu. Die Reihenfolge ist dabei identisch mit derjenigen, die bereits bei der Adsorption von Methan ermittelt werden konnte und vor allem darauf zurückzuführen ist, dass die  $\text{Mg}^{2+}$ -Kationen mit steigendem Austauschgrad energetisch höherwertige Kationenpositionen besetzen, mit denen stärkere Induktions- und Dispersionswechselwirkungen ausgebildet werden können. Mit zunehmender Beladung steigt die Adsorptionswärme bei allen Zeolithen nahezu identisch an, was auf eine

Überkompensation des abnehmenden Beitrags der Wechselwirkungen mit den Kationen durch den zunehmenden Beitrag der lateralen Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Im Bereich hoher Beladungen bilden sich, vergleichbar zu den CaNaA-Zeolithen, erneut zwei Gruppen aus. Allerdings ist der Unterschied der Gruppen bei den MgNaA-Zeolithen deutlich geringer. Dies ist darauf zurückzuführen, dass auch bei Austauschgraden bis 68,0 % vereinzelt noch Kationen auf der Position II sitzen, die somit einen zusätzlichen Beitrag durch Induktionswechselwirkungen mit Kationen auf Position II zu den lateralen Wechselwirkungen liefern. Der Verlauf der Adsorptionswärmen von Ethen und Ethin ist sehr ähnlich. Im Bereich niedriger Beladungen ist die Adsorptionswärme von Ethen gegenüber Ethan am niedrigausgetauschten MgNaA-Zeolithen aufgrund der stärkeren Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen um ca. 60 % größer. Für Ethin steigt die initiale Adsorptionswärme nochmals an, da Ethin vermutlich  $\pi$ -Komplexe den  $Mg^{2+}$ -Kationen auf Position I' ausbilden kann. Mit zunehmendem Austauschgrad steigt die Wärme von Ethen und Ethin auf ca. 70 kJ·mol<sup>-1</sup> an. Hierbei werden Dispersions-, Induktions-, Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen und  $\pi$ -Komplexe mit den  $Mg^{2+}$ -Kationen auf der energetisch wertvollsten Position II ausgebildet. Mit zunehmender Beladung nimmt die freigesetzte Adsorptionswärme bei allen Zeolithen ab. Während der abnehmende Verlauf für den NaA- und den MgNaA 5,1 Zeolithen kontinuierlich verläuft, fällt der Wert der Adsorptionswärme bei den hochausgetauschten Zeolithen bei einer Beladung von ca. 1 MK·EZ<sup>-1</sup> auf die Hälfte ab. Dies zeigt eine große Differenz der energetischen Wertigkeiten von  $Mg^{2+}$ -Kationen auf Position II und den  $Na^+$ -Kationen bei der Adsorption von Ethin. Da die energetisch hochwertigsten  $Na^+$ -Kationen auf Position I mit zunehmendem Austauschgrad weiter ausgetauscht werden, fällt die Adsorptionswärme mit zunehmendem Austauschgrad auf geringe Werte ab. Die beladungsabhängige Abnahme bei den MgNaA-Zeolithen ist für Ethin stärker ausgeprägt als für Ethen, da Ethin zusätzlich abstoßende laterale Wechselwirkungen aufgrund der  $\pi$ -Elektronenwolke ausbildet.

Zur Bewertung, ob bei der Adsorption von Molekülen mit  $\pi$ -Elektronensystem eine  $\pi$ -Komplex-Bildung stattfindet, kann die initiale Adsorptionswärme herangezogen werden. Abbildung 53 zeigt dazu die Adsorptionswärmen im ersten Beladungsschritt als Funktion des Austauschgrades für Ethan, Ethen und Ethin an den CaNaA- und MgNaA-Zeolithen (links) sowie für den SrNaA- und den BaNaA-Zeolithen (rechts).



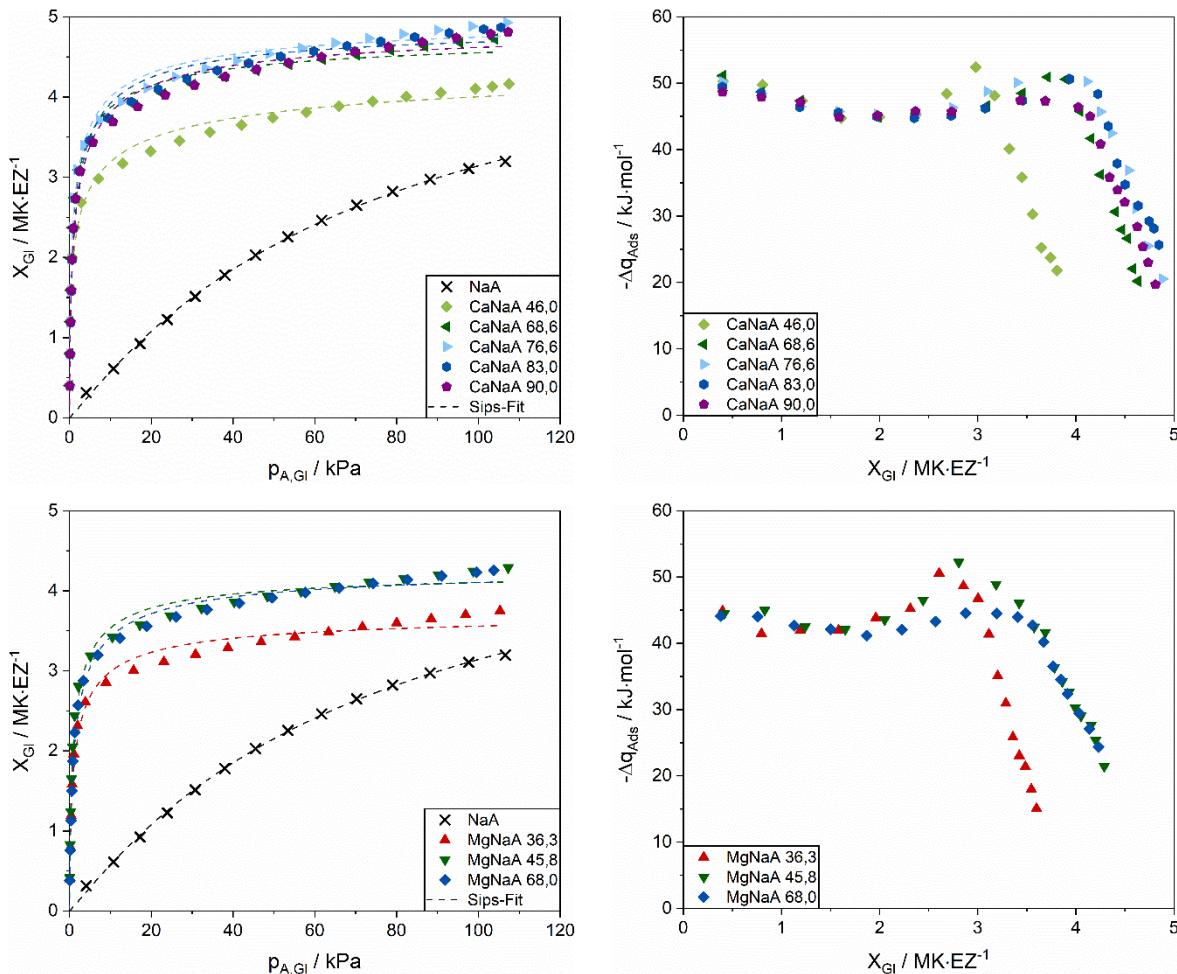
**Abbildung 53: Initiale Adsorptionswärme von Ethan, Ethen und Ethin als Funktion des Austauschgrades für MgNaA- und CaNaA-Zeolithe (links) und SrNaA- und BaNaA-Zeolithe (rechts)**

Während am NaA-Zeolithen die Adsorptionswärme von Ethan zu Ethen um etwa  $19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und zu Ethin um weitere  $12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  zunimmt, ist beim CaNaA-Zeolithen bei Austauschgraden größer 46,0 % eine stärkere Zunahme von Ethan zu Ethen um  $23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und dafür keine weitere Zunahme zu Ethin zu erkennen. Bei diesen Materialien befinden sich  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen auf der Kationenposition I. Der größere energetische Gewinn beim Vergleich von Ethan zu Ethen wird hierbei einer  $\pi$ -Komplex-Bildung mit den  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen auf Position I zugeschrieben. Da bei Ethin nahezu kein Einfluss des Austauschgrades auf die initiale Adsorptionswärme zu erkennen ist, scheint Ethin mit  $\text{Na}^+$ -Kationen und  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen auf Position I und II einen energetisch ähnlichen  $\pi$ -Komplex ausbilden zu können. Für die MgNaA- und SrNaA-Zeolithe werden identische Zusammenhänge gefunden, sodass hier ebenfalls von einer  $\pi$ -Komplex-Bildung zwischen Ethen und den divalenten Kationen auf Position I/I' sowie zwischen Ethin und den divalenten Kationen auf Position I/I' und II ausgegangen wird. Die  $\pi$ -Komplex-Bildung scheint mit den kleineren  $\text{Mg}^{2+}$ -Kationen stärker zu sein, da die MgNaA-Zeolithe bei Ethen und Ethin einen um  $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  höheren Wert aufweisen. Bei den BaNaA-Zeolithen ist der Unterschied zwischen Ethan und Ethen hingegen unabhängig vom Austauschgrad. Zudem nähert sich die initiale Adsorptionswärme von Ethin bei hohen Austauschgraden der freigesetzten Wärme von Ethen an. Dies deutet darauf hin, dass weder Ethen noch Ethin einen  $\pi$ -Komplex mit  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen ausbilden können. Möglicherweise ist die Azidität des weit vom Kern entfernten 6s-Orbitals des  $\text{Ba}^{2+}$ -Kations zu gering, um Elektronen aus den  $\pi$ -Orbitalen des Ethen- und Ethinmoleküls aufzunehmen.

### Variation der Kettenlänge

Für die Untersuchung des Einflusses der Kettenlänge wird zusätzlich zur Adsorption von Methan und Ethan die Adsorption von Propan an den modifizierten CaNaA- und MgNaA-Zeolithen betrachtet und die Ergebnisse verglichen. Eine volumetrische Messung der Adsorptionsisothermen bei Austauschgraden unter 68,6 % ist sehr zeitaufwändig, da aufgrund

der Besetzung der Kationenposition II die Adsorption sterisch gehindert ist. Zudem kann eine Auswertung der kalorimetrischen Messdaten nicht durchgeführt werden, da sich die Wärmefreisetzung über einen sehr langen Zeitraum erstreckt und die auftretende Druckdifferenz dadurch innerhalb der Standardabweichung des Messsignals liegt. Abbildung 54 zeigt die Adsorptionsisothermen (links) und beladungsabhängigen Adsorptionswärmenden (rechts) von Propan an CaNaA-Zeolithen (oben) und an MgNaA-Zeolithen (unten).

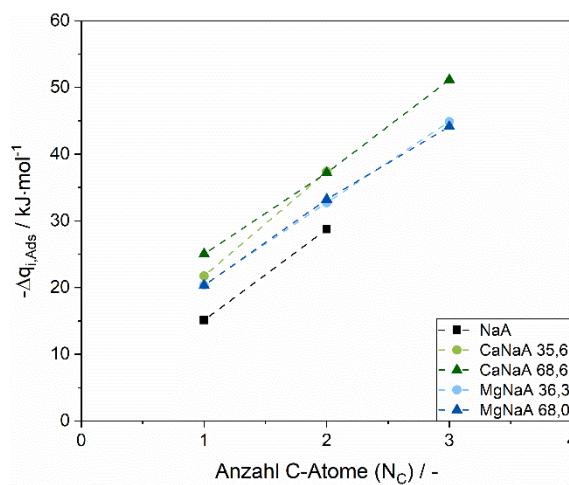


**Abbildung 54: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmenden (rechts) von Propan an CaNaA- (oben) und MgNaA-Zeolithen (unten)**

Die Adsorptionsisotherme des NaA-Zeolithen steigt mit zunehmendem Druck kontinuierlich an. Infolge der Blockierung eines Teils der Hohlräume für das Propanmolekül werden nur geringe Kapazitäten erreicht. Sowohl für die CaNaA- als auch die MgNaA-Zeolithe steigen die Isothermen im Bereich geringer Drücke stark an und flachen mit zunehmender Beladung ab. Der geringe Beladungsanstieg mit zunehmendem Druck deutet auf eine Neuorientierung der Moleküle mit zunehmender Befüllung des  $\alpha$ -Käfig hin. Mit zunehmendem Austauschgrad nimmt die Kapazität sowohl für die CaNaA- als auch die MgNaA-Zeolithe zu, da bei niedrigen Austauschgraden ein sterischer Ausschluss stattfindet.

Die Adsorptionswärme im Bereich geringer Beladungen ist bei allen CaNaA-Zeolithen, bei denen die Messdaten auswertbar sind, unabhängig vom Austauschgrad identisch. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei Austauschgraden > 46,0 %  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen auf der energetisch hochwertigsten Position I vorliegen, mit denen die Propanmoleküle wechselwirken. Auch alle MgNaA-Zeolithe weisen einen identischen Wert für die Adsorptionswärme im geringen Beladungsbereich auf. Hier liegen jeweils  $\text{Mg}^{2+}$ -Kationen auf der energetisch hochwertigsten Position II vor. Die initiale Adsorptionswärme der CaNaA-Zeolithe ist im Vergleich zu den MgNaA-Zeolithen um etwa  $5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  größer, weil mit den  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen im LTA-Zeolithen aufgrund eines geringeren Abstands stärkere Wechselwirkungen ausgebildet werden können. Mit zunehmender Beladung findet bei den CaNaA- und den MgNaA-Zeolithen die Adsorption an energetisch weniger hochwertigen Positionen statt, weshalb die Adsorptionswärme geringere Werte annimmt. Ab einer Beladung von  $2 \text{ MK}\cdot\text{EZ}^{-1}$  überkompenziert der Beitrag der lateralen Wechselwirkungen den abnehmenden Beitrag der Wechselwirkungen mit den Kationen, sodass die Adsorptionswärme ansteigt. Vor Eintritt der Kapillarkondensation erreicht die Adsorptionswärme ihr Maximum, bevor sie mit weiter zunehmender Beladung auf die Verdampfungsenthalpie von Propan abfällt.

Zur Darstellung des Einflusses der Kettenlänge stellt Abbildung 55 die initiale Adsorptionswärme als Funktion der Anzahl an Kohlenstoffatomen der Adsorptive exemplarisch an je zwei modifizierten CaNaA- und MgNaA-Zeolithen mit Austauschgraden von ca. 35 % und 68 % dar.



**Abbildung 55: Initiale Adsorptionswärme als Funktion der Anzahl an C-Atomen für ausgewählte CaNaA- und MgNaA-Zeolithe**

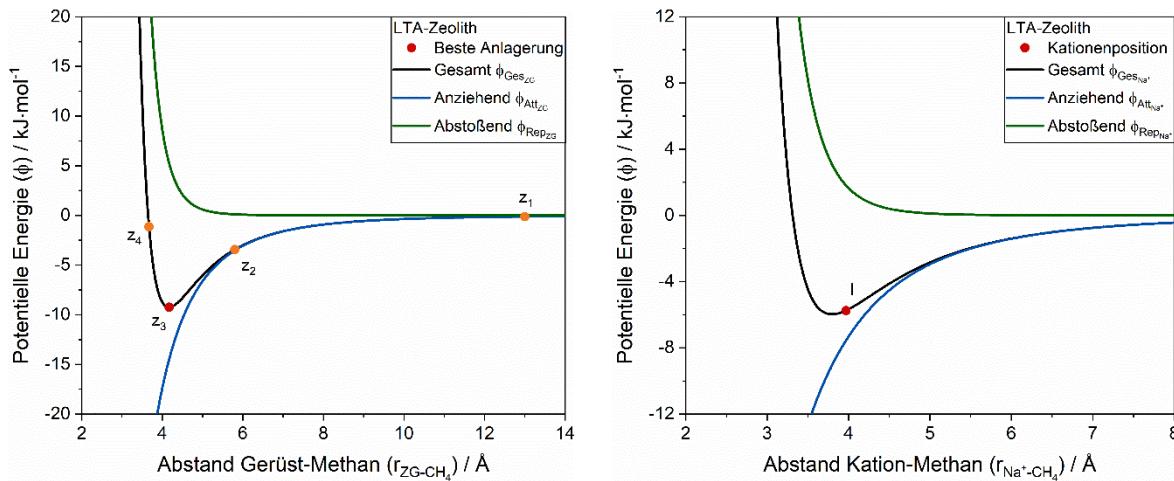
Für alle Zeolithe ist unabhängig vom Austauschgrad ein linearer Anstieg der initialen Adsorptionswärme mit zunehmender Anzahl an Kohlenstoffatomen zu erkennen. Die Adsorptionswärme steigt dabei um ca.  $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  je zusätzlichem Kohlenstoffatom an. Dieser Befund deckt sich mit Literaturangaben weiterer Autoren [66]. Zudem ist der Anstieg der

Adsorptionswärme größer durch die Zunahme an Kohlenstoffatomen im Vergleich zum Eintausch divalerter Kationen. Der Einfluss der zunehmenden Anzahl an Bindungsstellen sowie der höheren Polarisierbarkeit scheint somit den Einfluss der Kationenart auf die initiale Adsorptionswärme zu übersteigen.

### 5.1.3 Energetische Wertigkeit der Reaktionspartner

Anhand der Erkenntnisse zur Adsorption an modifizierten Zeolithen wird deutlich, dass die Materialien über definierte Adsorptionsplätze verfügen. Der experimentell ermittelte Wert der Adsorptionswärme im  $k$ -ten Adsorptionsschritt stellt jedoch die Summe aller Wechselwirkungen mit den beteiligten Adsorptionsplätzen dar. Welchen energetischen Beitrag die jeweiligen Reaktionspartner zur gesamten freigesetzten Adsorptionswärme einbringen, kann durch eine schrittweise, vergleichende Bilanzierung der Wechselwirkungen in Stoffsystemen zunehmender Komplexität festgestellt werden. Dies wird im Folgenden am Beispiel der Adsorption von Methan, Ethan und Ethen demonstriert.

Neben den Wechselwirkungen mit den Kationen werden Wechselwirkungen mit dem Zeolithgerüst ausgebildet. Der energetische Beitrag des Zeolithgerüsts wird hauptsächlich von den Induktions- und Dispersionswechselwirkungen mit den Sauerstoffatomen sowie den Dispersionswechselwirkungen mit den  $T$ -Atomen geprägt. Es wird davon ausgegangen, dass alle drei Moleküle Wechselwirkungen mit zwei Sauerstoffatomen und jeweils einem  $T$ -Atom ausbilden. Induktionswechselwirkungen mit den  $T$ -Atomen treten nicht auf, da die negative Ladung der Zeolithstruktur delokalisiert an den Sauerstoffatomen vorliegt und die  $T$ -Atome somit elektrisch neutral sind. Neben den anziehenden Wechselwirkungen liegen abstoßende Wechselwirkungen mit den drei Gerüstatomen vor. Die Stärke der einzelnen Wechselwirkungen ist abhängig vom Abstand der beiden Wechselwirkungspartner und kann unter Verwendung der in Kapitel 2.3.2 vorgestellten Berechnungsvorschriften für die potentiellen Energie aller einzelnen Wechselwirkungsarten berechnet werden. Nach van Bekkum eignet sich besonders die Kirkwood-Müller-Gleichung für die Bestimmung der Parameter  $A$  und  $B$  der Dispersions- und Repulsionswechselwirkungen bei der Adsorption von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen [95]. Alle weiteren zur Berechnung notwendigen Stoffdaten der Reaktionspartner sind in Anhang A12 angegeben. Die resultierende Wechselwirkung ergibt sich aus der Summe der abstoßenden und anziehenden Beiträge. Der dabei vorliegende Wechselwirkungsabstand beschreibt den Abstand zwischen dem Kern des Adsorptivmoleküls und dem Kern des Wechselwirkungspartners. Abbildung 56 stellt für die Adsorption von Methan den berechneten Verlauf der Summe aller anziehenden Wechselwirkungen in blau, aller abstoßenden Wechselwirkungen in grün und den resultierenden Verlauf in schwarz mit dem Zeolithgerüst (links) dar. Die graphischen Ergebnisse für die Wechselwirkungen der Adsorptive Ethan und Ethen mit dem Zeolithgerüst sind in Anhang A13 enthalten.



**Abbildung 56: Potentialkurven der Wechselwirkungen von Methan mit dem Zeolithgerüst (links) und mit  $\text{Na}^+$ -Kationen (rechts)**

Der resultierende Verlauf beschreibt ähnlich dem Lennard-Jones Potential die Abhängigkeit der potentiellen Energie der Physisorption bei der Annäherung eines Teilchens (Atom bzw. Molekül) an eine Oberfläche. In großer Entfernung zur Oberfläche ( $z_1$ ) wirken weder anziehende noch abstoßende Kräfte auf das Teilchen. Die potentielle Energie entspricht hier dem Wert Null. Im Zuge einer Annäherung des Teilchens an die Oberfläche ( $z_2$ ) bilden sich schwach anziehende elektrostatische Wechselwirkungen aus. Diese führen zu einer Abnahme der potentiellen Energie. Im Zustand  $z_3$  wird ein physisorptiver Gleichgewichtszustand erreicht, bei dem ein Kräftegleichgewicht zwischen anziehenden und abstoßenden Kräften vorliegt. Die Differenz der potentiellen Energie zwischen dem Zustand in großer Entfernung zur Oberfläche und dem Gleichgewichtszustand entspricht der exothermen Adsorptionswärme  $\Delta q_{\text{Ads}}$ . Mit zunehmender Verringerung des Abstands zur Oberfläche ( $z_4$ ) dominieren abstoßende elektrostatischen Kräfte, weshalb sich das Teilchen auf den energetisch günstigeren Zustand  $z_3$  zurückbewegt [92]. Das Erreichen der Potentialmulde ist nur unter idealen Bedingungen erfüllt, wenn keine zusätzlichen Einflussgrößen auftreten. Für die Adsorption in engen Porenstrukturen ist jedoch mit überlagernden Effekten zu rechnen, sodass die maximale potentielle Energie nicht immer erreicht wird. Bei der Anlagerung von Adsorptiven an die Gerüstoberfläche eines Zeolithen kann eine ungehinderte Anlagerung mit optimaler Orientierung angenommen werden, sodass die Potentialmulde erreicht und der maximal mögliche energetische Beitrag freigesetzt wird. Die Wechselwirkungen werden dann maximiert und das System befindet sich in der Potentialmulde. Die in diesem Punkt vorliegenden energetischen Beiträge fasst Tabelle 19 für die Wechselwirkungen der drei Adsorptive mit dem Zeolithgerüst zusammen.

**Tabelle 19: Energetische Beiträge bei Wechselwirkungen von Methan, Ethan und Ethen mit dem Zeolithgerüst**

		Methan	Ethan	Ethen
$-\phi_{ZG-i}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	9,25	15,74	15,94
$r_{ZG-i}$	Å	4,17	4,17	4,09
$-\phi_{Ind_o-}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	11,92	20,47	21,11
$-\phi_{Dis_o-}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	2,49	4,03	3,61
$-\phi_{Dis_{Si}}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0,07	0,12	0,09
$-\phi_{Dis_{Al}}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0,03	0,04	0,03
$-\phi_{Rep_o-}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-4,96	-8,42	-8,45
$-\phi_{Rep_{Si}}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-0,21	-0,34	-0,31
$-\phi_{Rep_{Al}}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-0,10	-0,15	-0,14

Für die Adsorption von Methan an einem Zeolithgerüst wird eine Adsorptionswärme von  $9,25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  bei einem Abstand von  $4,17 \text{ \AA}$  freigesetzt. Der  $\alpha$ -Käfig im LTA-Zeolith besitzt einen Hohlraumdurchmesser von  $11,4 \text{ \AA}$ , sodass das Methanmolekül bei Wechselwirkungen mit dem Zeolithgerüst weg vom Mittelpunkt des  $\alpha$ -Käfigs in Richtung des Gerüsts orientiert ist. Das Verhältnis des Potentials der repulsiven Wechselwirkungen bezogen auf das Gesamtpotential beträgt dabei ca. 35 %. Vor allem die Wechselwirkungen mit den Sauerstoffatomen sind dabei dominierend. Die Sauerstoffatome liegen auf der Oberfläche der Sechser-Einfachringe und Sodalith-Käfige und sind in Richtung des  $\alpha$ -Käfigs orientiert. Die adsorbierenden Moleküle können sich somit in geringem Abstand an die Sauerstoffatome anlagern und starke Wechselwirkungen mit diesen ausbilden. Bevorzugt werden dabei Induktionswechselwirkungen ausgebildet, welche um den Faktor fünf stärker als die vorliegenden Dispersionswechselwirkungen sind. Durch die Induktion der negativen Partialladung des Sauerstoffatoms können die Elektronen in den Orbitalen des Methanmoleküls stärker verschoben werden, wodurch stärkere Wechselwirkungen ausgebildet werden. Zusätzlich liegt für die Induktionswechselwirkungen eine geringere Abstandsabhängigkeit von  $r^{-4}$  im Vergleich zu  $r^{-6}$  bei den Dispersionswechselwirkungen vor. Im Vergleich zu den Wechselwirkungen mit den Sauerstoffatomen sind die auftretenden Beiträge der Dispersions- und Repulsionswechselwirkungen mit den  $T$ -Atomen bereits unter der Annahme identischer Abstände klein. Werden zusätzlich die Abstände zwischen den Sauerstoffatomen und den  $T$ -Atomen berücksichtigt, nehmen die energetischen Beiträge der  $T$ -Atome weiter ab, da die  $T$ -Atome ins Zeolithgerüst in Richtung der Mitte der sekundären Baueinheiten ausgerichtet sind.

Des Weiteren wird aus den berechneten Ergebnissen deutlich, dass im Vergleich zu Methan die energetischen Beiträge der Wechselwirkungen von Ethan und Ethen mit dem Zeolithgerüst höher sind. Die C2-Kohlenwasserstoffe verfügen über eine höhere Anzahl an Bindungsstellen sowie eine höhere Polarisierbarkeit und können auch mit dem Zeolithgerüst stärkere Wechselwirkungen ausbilden. Dadurch sinkt entsprechend der Wechselwirkungsabstand. Bei Betrachtung der einzelnen energetischen Beiträge wird deutlich, dass das Potential der repulsiven Wechselwirkungen auch bei Ethan und Ethen einen Anteil von ca. 35 % bezogen auf das Gesamtpotential ausmachen und somit nicht vernachlässigt werden dürfen. Im Vergleich der beiden C2-Kohlenwasserstoffe zeigt sich, dass sich die energetischen Beiträge der Wechselwirkungen mit dem Zeolithgerüst trotz des Quadrupolmoments von Ethen kaum unterscheiden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass lediglich Induktions-, Dispersions- und Repulsionswechselwirkungen vorliegen. Da zudem die Polarisierbarkeit und die Moleküldimensionen von Ethan und Ethen nahezu identisch sind, folgen ähnliche Beiträge bei den Wechselwirkungen mit dem Zeolithgerüst.

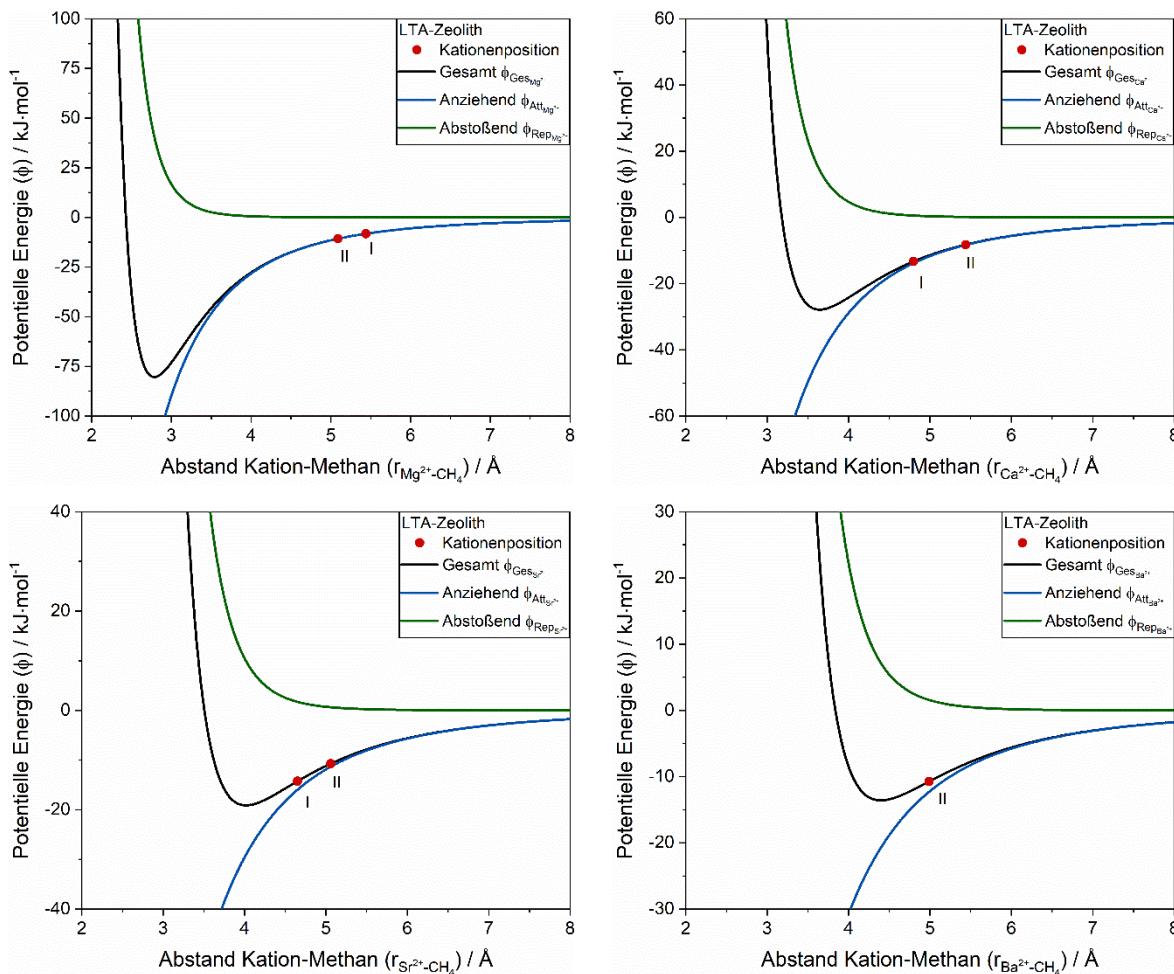
Ausgehend von den energetischen Beiträgen der Wechselwirkungen mit der Zeolithstruktur werden die energetischen Beiträge der Wechselwirkungen mit den einzelnen Kationen ermittelt. Die experimentell aufgenommenen Adsorptionswärmen  $\Delta q_{Ads}$  von Methan stellen eine Summe aus den Beiträgen von Zeolithgerüst und Kationen dar. Es muss folglich der energetische Beitrag des Zeolithgerüsts von den experimentellen Werten abgezogen werden. Da sich durch einen Kationenaustausch die chemische Zusammensetzung der Zeolithstruktur nicht ändert, wird in guter Näherung angenommen, dass der ermittelte energetische Beitrag mit dem Zeolithgerüst  $-\phi_{ZG-CH_4}$  von  $9,25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  für alle Kationenarten identisch ist. Dieser Wert wird von den experimentellen Daten abgezogen und ergibt den gesamten energetischen Beitrag der Wechselwirkungen mit dem Kation  $\phi_{M^{n+}-CH_4}$  aus dem der zugehörige Abstand zwischen Kation und Methanmolekül  $r_{M^{n+}-CH_4}$  berechnet werden kann. Darauf aufbauend werden die einzelnen Wechselwirkungsbeiträge mit den Kationen abgeleitet. Es wird davon ausgegangen, dass Methan vorwiegend Induktions-, Dispersions- und Repulsionswechselwirkungen mit den Kationen ausbildet. Außerdem wird der gesamte energetische Beitrag der Kationen mit der theoretischen Summenkurve (mit dem Minimum bei  $\phi_{total}$  und  $r_{total}$ ) verglichen. Tabelle 20 fasst alle berechneten Werte zusammen.

**Tabelle 20: Energetische Beiträge bei Wechselwirkungen von Methan mit divalenten Kationen in LTA-Zeolithen**

	$Na^+$	$Mg^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Sr^{2+}$	$Sr^{2+}$	$Ba^{2+}$
	I	I'	II	I	II	I	II	II
$-\Delta q_{Ads}$	$kJ \cdot mol^{-1}$	15,00	17,50	20,00	22,50	17,5	23,50	20,00
$-\phi_{ZG-CH_4}$	$kJ \cdot mol^{-1}$				9,25			
$-\phi_{M^{n+}-CH_4}$	$kJ \cdot mol^{-1}$	5,75	8,25	10,75	13,25	8,25	14,25	10,75
$r_{M^{n+}-CH_4}$	$\text{\AA}$	3,97	5,44	5,09	4,80	5,44	4,65	5,06
$-\phi_{Ind_{M^{n+}}}$	$kJ \cdot mol^{-1}$	7,27	8,24	10,74	13,51	8,24	15,36	11,02
$-\phi_{Dis_{M^{n+}}}$	$kJ \cdot mol^{-1}$	0,31	0,03	0,04	0,26	0,13	0,60	0,36
$-\phi_{Rep_{M^{n+}}}$	$kJ \cdot mol^{-1}$	-1,83	-0,01	-0,03	-0,52	-0,12	-1,71	-0,63
$-\phi_{total}$	$kJ \cdot mol^{-1}$	5,97	80,35		27,86		19,12	13,59
$r_{total}$	$\text{\AA}$	3,80	2,79		3,65		4,02	4,40

Der energetische Beitrag der  $Na^+$ -Kationen auf Position I beträgt mit  $5,75\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  nur ca. 30 % des gesamten energetischen Beitrags von  $15,00\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Allerdings wird beim Vergleich mit dem Minimum der theoretischen Kurve  $-\phi_{total}$  ( $5,97\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) in Abbildung 56 (rechts) deutlich, dass die experimentell abgeschätzten Wechselwirkungen sehr nah an der Potentialmulde und damit am maximal möglichen Wert liegen.

Die energetischen Beiträge der divalenten Kationen sind im Vergleich zum Beitrag des  $Na^+$ -Kations deutlich größer. Aufgrund der zweiwertigen Ladung können mit den divalenten Kationen stärkere Wechselwirkungen ausgebildet werden. Dabei nehmen sowohl die Induktions- und Dispersionswechselwirkungen aber auch die repulsiven Wechselwirkungen mit zunehmender Periode zu. Der Wechselwirkungsabstand der Reaktionspartner wird somit geringer. Vermutlich können die Adsorptive größere Kationen in einem Poresystem besser erreichen und somit stärkere Wechselwirkungen mit diesen ausbilden. Für alle divalenten Kationen, mit Ausnahme von Magnesium, sind die energetischen Beiträge auf der höherwertigeren Kationenposition I größer als bei Position II. Die Differenz zu Position II entspricht der Differenz in den experimentellen Daten, da für alle Kationen ein konstanter Beitrag des Zeolithgerüsts angenommen wurde. Mit ca. 50 % ist der Anteil der energetischen Beiträge des Zeolithgerüsts an den gesamten Beiträgen der divalenten Kationen sehr hoch. Der Hohlraumdurchmesser des  $\alpha$ -Käfigs ist mit  $11,4\text{ \AA}$  im Verhältnis zur Molekülgröße von Methan mit  $3,9\text{ \AA}$  nur um den Faktor 2,9 größer. Vermutlich sind die vorliegenden Größenordnungen so gering, dass den Wechselwirkungen mit dem Zeolithgerüst ein entsprechend hoher Beitrag zukommt.



**Abbildung 57: Potentialkurven der Wechselwirkungen von Methan mit Mg<sup>2+</sup>- (oben, links), Ca<sup>2+</sup>- (oben, rechts), Sr<sup>2+</sup>- (unten, links) und Ba<sup>2+</sup>-Kationen (unten, rechts)**

Beim Vergleich der berechneten energetischen Beiträge der experimentellen Daten mit den theoretisch abgeschätzten Potentialmulden zeigt sich ein gegensätzliches Verhalten. Die Potentialmulde  $-\phi_{total}$  der divalenten Kationen nimmt von 80,35 kJ·mol<sup>-1</sup> für das Mg<sup>2+</sup>-Kation mit zunehmender Periode auf 13,59 kJ·mol<sup>-1</sup> für das Ba<sup>2+</sup>-Kation ab. Der Wechselwirkungsabstand  $r_{total}$  steigt folglich von 2,79 Å (Mg<sup>2+</sup>-Kation) auf 4,40 Å (Ba<sup>2+</sup>-Kation) an. Mg<sup>2+</sup>-Kationen besitzen einen kleinen Ionenradius mit einer hohen Ladungsdichte. Nähert sich das Methanmolekül einem Mg<sup>2+</sup>-Kation auf einer ebenen Oberfläche an, liegen geringe Abstände zum Kern des Kations vor und es werden starke Wechselwirkungen ausgebildet. Im Vergleich dazu sind Wechselwirkungen mit einem großen Ba<sup>2+</sup>-Kation aufgrund des großen Ionenradius und einer geringen Ladungsdichte deutlich schwächer. In einem Poresystem ist die Zugänglichkeit der Kationen jedoch eingeschränkt. Im LTA-Zeolithen sind die meisten Kationen auf Position I/I' zudem nahe am Sodalith-Käfig und teilweise in den Sodalith-Käfig verschoben. Dadurch nehmen diese Kationen nur teilweise an den ablaufenden Wechselwirkungen teil. Folglich sind große Kationen für das Adsorptiv besser erreichbar als kleine Kationen. Die Wechselwirkungen mit großen Kationen sind somit in Poresystemen stärker, weshalb die experimentell berechneten Beiträge mit zunehmender

Periode zunehmen. Bei Betrachtung der relativen Lage der berechneten energetischen Beiträge der experimentellen Daten in Abbildung 57 wird deutlich, dass der Beitrag der energetischen besten Position von 12,5 % auf 79,1 % ansteigt.

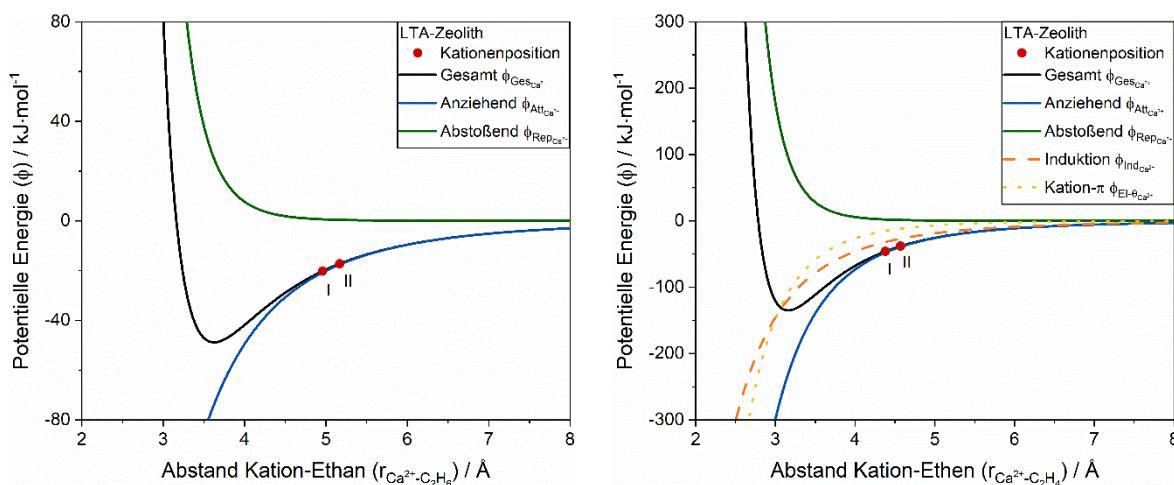
Die bei der Adsorption von Ethan und Ethen auftretenden energetischen Beiträge der Wechselwirkungspartner werden exemplarisch an  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen in Tabelle 21 dargestellt. Es wird davon ausgegangen, dass sich die Moleküle ebenfalls optimal zum Zeolithgerüst anordnen und der Beitrag somit dem maximal möglichen Beitrag entspricht. Bei der Adsorption von Ethan werden wie bei der Adsorption von Methan Induktions-, Dispersions- und Repulsionswechselwirkungen mit den Kationen ausgebildet, wohingegen bei der Adsorption von Ethen zusätzlich noch Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen auftreten.

**Tabelle 21: Energetische Beiträge bei Wechselwirkungen von Ethan und Ethen mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen in LTA-Zeolithen**

		Ethan		Ethen	
		$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$
		I	II	I	II
$-\Delta q_{Ads}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	36,00	33,00	62,00	54,00
$-\phi_{ZG-i}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		15,74		15,94
$-\phi_{Ca^{2+}-i}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	20,26	17,26	46,06	38,06
$r_{Ca^{2+}-i}$	$\text{\AA}$	4,96	5,17	4,38	4,57
$-\phi_{El_{\theta-Ca^{2+}}}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-	-	15,31	11,79
$-\phi_{Ind_{Ca^{2+}}}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	20,50	17,35	32,12	26,99
$-\phi_{Dis_{Ca^{2+}}}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0,34	0,27	0,53	0,41
$-\phi_{Rep_{Ca^{2+}}}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-0,59	-0,36	-1,91	-1,13
$-\phi_{total}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		48,83		135,00
$r_{total}$	$\text{\AA}$		3,63		3,16

Aufgrund der größeren Kettenlänge im Vergleich zu Methan werden höhere Adsorptionswärmen freigesetzt, was zu höheren energetischen Beiträgen führt. Bei Ethan sind die Wechselwirkungen sowohl mit dem Gerüst als auch mit den Kationen größer. Sowohl beim energetischen Beitrag von Position I als auch von Position II dominieren hierbei die Induktionswechselwirkungen. Diese steigen aufgrund der höheren Polarisierbarkeit im Vergleich zu Methan an, wodurch sich die Elektronen besser verschieben lassen und stärkere Wechselwirkungen resultieren. Die Dispersions- und Repulsionswechselwirkungen bleiben hingegen nahezu konstant. Im Vergleich zu den Induktionswechselwirkungen sind diese damit nahezu vernachlässigbar. Der Wechselwirkungsabstand mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen auf Position I steigt

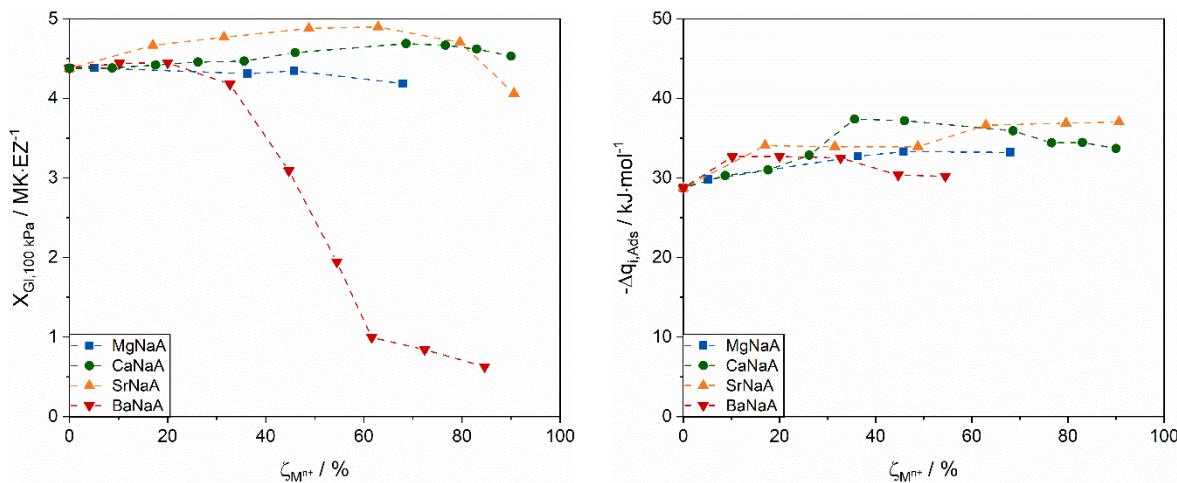
trotz der stärkeren Wechselwirkungen im Vergleich zu Methan leicht an. Grund dafür ist vermutlich die größere Molekülgröße des Ethanmoleküls. Für Ethen sind zudem die energetischen Beiträge  $\phi_{total}$  aufgrund der vorliegenden Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen nahezu doppelt so groß wie bei Ethan. Allerdings sind im vorliegenden Beladungsbereich nicht wie erwartet die Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen, sondern die Induktionswechselwirkungen, die um den Faktor zwei größer sind, dominierend. Wie in Abbildung 58 veranschaulicht, dominiert der Einfluss der Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen erst bei Wechselwirkungsabständen kleiner 3 nm. Diese werden aufgrund der vielen überlagernden Effekte und Einflussfaktoren bei der Adsorption in einem Poresystem allerdings nicht erreicht. In Bezug auf die maximal möglichen energetischen Beiträge ist der Unterschied der einzelnen Kationenpositionen gering. Der in den experimentellen Daten auftretende  $\pi$ -Komplex Mechanismus kann bei diesem Modell nicht berücksichtigt werden.



**Abbildung 58: Potentialkurven der Wechselwirkungen von Ethan (links) und Ethen (rechts) mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen**

#### 5.1.4 Beurteilung der Kationenarten und Kationenverteilungen

Aufbauend auf den Erkenntnissen zu den mechanistischen Abläufen bei der Adsorption an modifizierten LTA-Zeolithen mit divalenten Kationen und deren quantitativer Bewertung sollen die verschiedenen Kationenarten in Bezug auf Beladung und Adsorptionswärme verglichen werden. Dazu werden in Abbildung 59 die maximale Kapazität bei 100 kPa (links) und die initiale Adsorptionswärme von Ethan als Funktion des Austauschgrades für alle untersuchten Kationenarten (rechts) dargestellt. Für Ethan kann die Isotherme aufgrund des geringeren Sättigungsdampfdruckes im Vergleich zu Methan bis zu höheren Relativdrücken vermessen werden. Somit können alle auftretenden Effekte über einen größeren Beladungsbereich betrachtet werden. Zudem eignet sich Ethan besonders gut für die Betrachtung, da im Gegensatz zur Adsorption von Ethen und Ethin keine zusätzlichen Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen auftreten, welche die Dispersions- und Induktionswechselwirkungen überlagern.



**Abbildung 59: Maximale Kapazität bei 100 kPa (links) und initiale Adsorptionswärme (rechts) von Ethan an den modifizierten LTA-Zeolithen**

Da bei allen modifizierten Zeolithen jeweils zwei monovalente  $\text{Na}^+$ -Kationen gegen ein divalentes Kation ausgetauscht werden, nimmt mit zunehmendem Austauschgrad die Gesamtzahl an Kationen folglich gleich ab. Dennoch liegen in Abhängigkeit der Kationenart unterschiedliche maximale Kapazitäten gegenüber Ethan bei 100 kPa vor. Für die CaNaA- und SrNaA-Zeolithe mit Austauschgraden bis 80 % wird die Kapazität des NaA-Zeolithen überschritten, was darauf hindeutet, dass die energetische Wertigkeit der Kationen einen größeren Einfluss als die Anzahl an Kationen haben. Die unterschiedlichen Kapazitäten zwischen den einzelnen Kationenarten sind vermutlich auf die Größe der Kationen und somit auf die Zugänglichkeit der Adsorptivmoleküle zu diesen zurückzuführen. Das  $\text{Mg}^{2+}$ -Kation besitzt von den vier untersuchten Kationenarten mit 0,086 nm den geringsten Ionenradius. Magnesium ist dadurch in der Lage, sich nahe am Zeolithgerüst zu orientieren und kann die Kationenposition I' besetzen, die teilweise im Sodalith-Käfig liegt. Die  $\text{Mg}^{2+}$ -Kationen werden somit durch die Sauerstoffatome der Zeolithstruktur abgeschirmt und sind nur schwer zu erreichen.  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen besetzen ebenfalls die Kationenposition I, allerdings sind diese aufgrund des größeren Ionenradius (0,144 nm) weiter in Richtung  $\alpha$ -Käfig verschoben. Die Zugänglichkeit für die Adsorptivmoleküle steigt. Dadurch können stärkere Wechselwirkungen mit den Ethanmolekülen ausgebildet werden, wodurch die Kapazität im Vergleich zu den MgNaA-Zeolithen steigt. Mit zunehmender Periode nimmt der Ionenradius weiter zu und beträgt bei  $\text{Sr}^{2+}$ -Kationen 0,132 nm. Da das Fenster des  $\alpha$ -Käfigs nur einen Durchmesser von 0,44 nm besitzt, können  $\text{Sr}^{2+}$ -Kationen, die auf Position II angeordnet sind, eine sterische Hinderung bewirken. Die Ethanmoleküle mit einer Moleküldimension von 0,39 nm können dann die  $\text{Sr}^{2+}$ -Kationen nicht mehr passieren und in den Hohlraumkäfig diffundieren. Dieser Fall scheint ab einem Austauschgrad von ca. 62,9 % aufzutreten, weshalb die maximale Kapazität für Ethan mit zunehmendem Austauschgrad sinkt. Das mit 0,149 nm noch größere  $\text{Ba}^{2+}$ -Kation ruft einen sterischen Effekt schon bei Austauschgraden ab 32,7 % hervor, da bei den großen  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen die Affinität zu Position II noch größer als bei den  $\text{Sr}^{2+}$ -Kationen ist.

In Bezug auf die initiale Adsorptionswärme werden bei allen Zeolithen mit zunehmendem Austauschgrad zunächst höhere freigesetzte Wärmen beobachtet. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Besetzungsreihenfolge der Kationenpositionen beim Ionenaustausch zumeist in umgekehrter Reihenfolge zur Besetzungsreihenfolge beim Adsorptionsprozess ist. Dadurch stehen den Adsorptivmolekülen die energetisch besten Kationenpositionen erst bei hohen Austauschgraden zur Verfügung. Die initialen Adsorptionswärmen können bei hohen Austauschgraden jedoch auch wieder abnehmen, wenn die energetische Wertigkeit der divalenten Kationen durch die abnehmende Gesamtzahl an Kationen überkompensiert wird. Die Abhängigkeit der freigesetzten Adsorptionswärmе von der Kationenart ist auf ein Zusammenspiel aus der Kationenposition und der Kationengröße zurückzuführen. Liegen wie bei einem Austauschgrad von ca. 30 % alle Kationen auf der gleichen Position vor, ist aufgrund der geringeren Abschirmung der großen Kationen durch die Sauerstoffatome die Zugänglichkeit dieser Kationen für das Adsorptiv besser, weshalb mit diesen stärkere Wechselwirkungen ausgebildet werden können und die Adsorptionswärme somit ansteigt. Besetzen die Kationen wie bspw. bei einem Austauschgrad von 50 % jedoch unterschiedliche Positionen, ist die Position entscheidend für die Zugänglichkeit und damit für die Stärke der auftretenden Wechselwirkungen.

Bei der Untersuchung systematischer Austauschreihen können Unterschiede in den Adsorptionsisothermen und beladungsabhängigen Adsorptionswärmen infolge der unterschiedlichen Besetzung der Kationenpositionen durch die divalenten Kationen detailliert betrachtet werden. Werden die Unterschiede der beladungsabhängigen Adsorptionswärme im Bereich geringer Beladungen im Zusammenhang mit den Unterschieden im Bereich nahe der Sättigung betrachtet, lassen die Differenzen Rückschlüsse auf die Besetzungsreihenfolgen der unterschiedlichen Kationenpositionen zu und es lassen sich theoretische Kationenverteilungen abschätzen. Im Folgenden wird dies exemplarisch an den modifizierten LTA-Zeolithen mit  $Mg^{2+}$ - und  $Sr^{2+}$ -Kationen durchgeführt. Für die CaNaA-Zeolithe wurde eine vollständige Kationenverteilung bereits durch XRPD-Messungen in Kapitel 5.1.1 bestimmt. In diesem Zusammenhang wurde auch die Verteilung der  $Na^+$ -Kationen im NaA-Zeolithen zu 8:3:1 auf die Positionen I, II, III ermittelt. Diese Verteilung bildet die Ausgangslage für die nachfolgende Erschließung der Besetzungsreihenfolgen. Tabelle 22 zeigt die abgeschätzte Kationenverteilung der MgNaA-Zeolithe als Funktion des Austauschgrades.

**Tabelle 22: Abgeschätzte Kationenverteilung von Mg<sup>2+</sup>-Kationen in LTA-Zeolithen**

Zeolith	Position I / I'		Position II		Position III		Σ Kationen	
	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>						
NaA	8,0	-	3,0	-	1,0	-	12,0	0,0
MgNaA 5,1	8,0	0,3	3,0	-	0,4	-	11,4	0,3
MgNaA 23,7	8,0	1,4	1,2	-	-	-	9,2	1,4
MgNaA 36,3	7,6	1,6	-	0,6	-	-	7,6	2,2
MgNaA 45,8	6,5	1,7	-	1,0	-	-	6,5	2,7
MgNaA 68,0	3,8	3,4	-	1,0	-	-	3,8	4,1

Für einen Austauschgrad von 5,1 % befinden sich 0,3 Mg<sup>2+</sup>-Kationen in den modifizierten Zeolithen. Deren Auswirkungen sind im Bereich niedriger Beladungen der Methanadsorption gering. Aufgrund der in der Literatur angegebenen hohen Affinität zu Position I' werden die Mg<sup>2+</sup>-Kationen dieser Position zugeordnet [10]. Mit steigendem Austauschgrad bis 68,0 % bildet sich in der Adsorptionswärme von Methan u. a. ein ausgeprägtes Plateau bei 20,0 kJ·mol<sup>-1</sup> aus, was die Wechselwirkungen von Methan mit Mg<sup>2+</sup>-Kationen auf Position II repräsentiert. Dieses energetisch hochwertigste Plateau liegt ebenfalls ausgeprägt bei der Adsorption von Ethen und Ethin vor und umfasst bis zu 1 MK·EZ<sup>-1</sup>. Die Anzahl an Mg<sup>2+</sup>-Kationen auf Position II steigt folglich bis zu einem Austauschgrad von 68,0 % auf ein Kation an. Des Weiteren ist bei der Adsorption von Ethin die maximale Beladung des Zeolithen MgNaA 68,0 nahezu identisch zum NaA-Zeolithen. Die Zahl aller erreichbaren Ladungen ist somit in allen Zeolithen gleich. Daraus lässt sich schließen, dass alle Mg<sup>2+</sup>-Kationen an der Adsorption teilnehmen und nicht innerhalb der Zeolithstruktur vorliegen. Dennoch liegen bei der Adsorption von Ethan und Ethen im mittleren Druckbereich ausgeprägte Energieniveaus unterhalb des NaA-Zeolithen vor. Die Mg<sup>2+</sup>-Kationen müssen somit energetisch weniger hochwertige Positionen belegen. Da das Niveau zudem größer als 3 MK·EZ<sup>-1</sup> ist, kann dies nicht durch Mg<sup>2+</sup>-Kationen auf Position III erklärt werden. Dementsprechend liegt eine große Anzahl an Mg<sup>2+</sup>-Kationen auf Position I' vor, deren Einfluss durch die Anordnung im Sodalith-Käfig gering ist. Der Anteil an Mg<sup>2+</sup>-Kationen auf Position I' nimmt somit mit zunehmendem Austauschgrad zu. Die Verteilung von einem Mg<sup>2+</sup>-Kation auf Position II und einer hohen Anzahl auf Position I' wird ebenfalls von Wolf et al. publiziert [128]. Der Austausch der Na<sup>+</sup>-Kationen wird analog zum CaNaA-Zeolithen zunächst auf Position III, gefolgt von Position II und schlussendlich Position I stattfinden.

**Tabelle 23: Abgeschätzte Kationenverteilung von Sr<sup>2+</sup>-Kationen in LTA-Zeolithen**

Zeolith	Position I		Position II		Position III		$\Sigma$ Kationen	
	$Na^+$	$Sr^{2+}$	$Na^+$	$Sr^{2+}$	$Na^+$	$Sr^{2+}$	$Na^+$	$Sr^{2+}$
NaA	8,0	-	3,0	-	1,0	-	12,0	0,0
SrNaA 17,0	8,0	-	2,0	1,0	-	-	10,0	1,0
SrNaA 31,5	8,0	-	0,2	1,9	-	-	8,2	1,9
SrNaA 48,8	6,1	1,0	-	1,9	-	-	6,1	2,9
SrNaA 62,9	4,5	3,0	-	0,8	-	-	4,5	3,8
SrNaA 79,6	2,4	3,5	-	1,3	-	-	2,4	4,8
SrNaA 90,6	1,1	3,5	-	1,9	-	-	1,1	5,4

Eine abgeschätzte Kationenverteilung für SrNaA-Zeolithe ist in Tabelle 23 dargestellt. Bei der Methanadsorption wird ein ausgeprägtes Plateau bei 20,0 kJ·mol<sup>-1</sup> ermittelt, welches bei einem Austauschgrad von 17,0 % 1 MK·EZ<sup>-1</sup> und bei einem Austauschgrad von 31,5 % 2 MK·EZ<sup>-1</sup> umfasst. Dies deutet darauf hin, dass sich die ersten Sr<sup>2+</sup>-Kationen auf identischen Positionen anordnen. Zudem ist die Kapazität bei der Adsorption von Ethan im Bereich hoher Beladungen deutlich größer als am NaA-Zeolithen. Vermutlich steigt dabei der Beitrag der Wechselwirkungen unter den Molekülen an, da sich energetisch hochwertigere Kationen auf Position II befinden. Die ersten Sr<sup>2+</sup>-Kationen werden somit Position II zugeordnet. Ab einem Austauschgrad von 48,8 % ergibt sich ein energetisch höherwertiges Plateau bei der Methanadsorption. Dies beschreibt die Wechselwirkungen von Methan mit Sr<sup>2+</sup>-Kationen auf Position I. Die Länge dieses Plateaus nimmt mit steigendem Austauschgrad bis 68,6 % zu, wohingegen die Länge des energetisch geringerwertigen Plateaus abnimmt. Da das Verhalten der Sr<sup>2+</sup>-Kationen vergleichbar zu dem der Ca<sup>2+</sup>-Kationen ist, wird dabei vermutlich eine Verschiebung der Kationen von Position II zu Position I stattfinden. Folglich nimmt der Anteil an Sr<sup>2+</sup>-Kationen auf Position I weiter zu und auf Position II ab. Beim Zeolithen SrNaA 79,6 nimmt die Länge des Plateaus im Bereich niedriger Beladungen bei der Adsorption von Ethan weiter zu, weshalb sich weitere 0,5 Sr<sup>2+</sup>-Kationen auf Position I anordnen. Zeitgleich nimmt die maximale Kapazität jedoch ab, was auf einen einsetzenden sterischen Effekt hindeutet. Die Anzahl an Sr<sup>2+</sup>-Kationen auf Position II steigt bei hohen Austauschgraden somit wieder an. Im Vergleich mit den Literaturdaten in Kapitel 4.1.1 ist zu beobachten, dass die Autoren ebenfalls die meisten Sr<sup>2+</sup>-Kationen auf Position I finden. Firor und Seff et al. finden zudem auch Kationen auf Position II [131].

### 5.1.5 Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse

Die Ergebnisse der systematischen Untersuchung zum Einfluss divalerter Kationen in LTA-Zeolithen auf die Adsorption von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen zeigen signifikante

Unterschiede in der Beladung und der freigesetzten Adsorptionswärme in Abhängigkeit der Art, Anzahl und Verteilung der Kationen. Im Folgenden sind die wichtigsten Erkenntnisse für die hier untersuchten Stoffsysteme im betrachteten Messbereich zusammengefasst:

Die Adsorption mit Methan als Probemolekül lieferte ausgeprägte Plateaus in den Adsorptionswärmen, anhand derer eine Identifizierung der Bindungsstellen erfolgt.

- MgNaA: Vorwiegend ordnen sich die  $Mg^{2+}$ -Kationen auf die Position I' an. Aufgrund des kleinsten Ionenradius ist die Abschirmung durch die Sauerstoffatome am größten und es treten die schwächsten Wechselwirkungen auf.
- CaNaA: Die  $Ca^{2+}$ -Kationen besetzen die Position II gefolgt von Position I. Es treten maximale Kapazitäten und freigesetzte Wärmen beim CaNaA 68,6 mit einer symmetrischen Ladungsverteilung von 4  $Na^+$ - und 4  $Ca^{2+}$ -Kationen auf Position I auf.
- SrNaA: Bis zu einem Austauschgrad von 31,5 % belegen die  $Sr^{2+}$ -Kationen Position II. Anschließend folgt die Besetzung von Position I, bevor ab einem Austauschgrad von 79,6 % wieder Position II besetzt wird.
- BaNaA: Die  $Ba^{2+}$ -Kationen ordnen sich nur auf Position II an. Aufgrund des großen Ionenradius kommt es zur sterischen Hinderung. Die Adsorption findet bei hohen Austauschgraden nahezu ausschließlich im Bereich der Makroporen statt.

Eine Variation der Bindungsart und Kettenlänge der Adsorpitive gibt Aufschluss über die ablaufenden Adsorptionsmechanismen an den modifizierten Zeolithen.

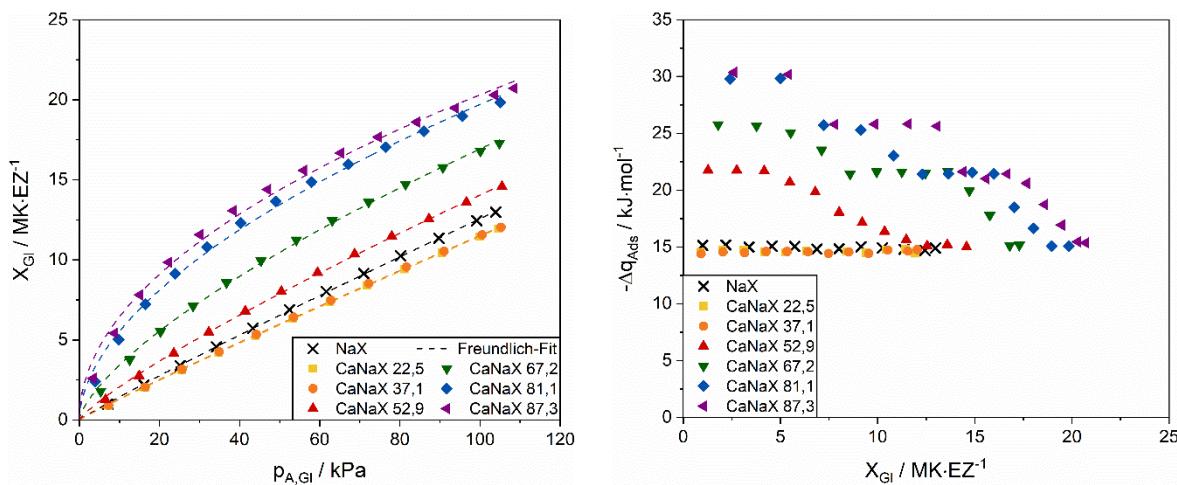
- Mit einer C-C Einfachbindung werden hauptsächlich Induktions- und Dispersionswechselwirkungen ausgebildet. Die C=C Doppelbindung führt zur Ausbildung stärkerer Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen. Zusätzlich werden  $\pi$ -Komplexe an den  $Mg^{2+}$ -,  $Ca^{2+}$ - und  $Sr^{2+}$ -Kationen vermutet. Die C≡C Dreifachbindung ermöglicht zusätzlich auch eine  $\pi$ -Komplex-Bildung mit  $Na^+$ -Kationen.
- Der Einfluss einer Verlängerung der Molekülkette übersteigt den Einfluss der energetischen Eigenschaften der Kationen. Mit zunehmender Anzahl an C-Atomen steigt die initiale Adsorptionswärme um  $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  an.

Die berechneten energetischen Beiträge zeigen, dass die Wechselwirkungen mit dem Zeolithgerüst einen signifikanten Anteil zur Summe aller Wechselwirkungen leisten. Dabei wird der energetische Beitrag des Zeolithgerüsts von den Wechselwirkungen mit den Sauerstoffatomen dominiert. Die energetischen Beiträge sind für große Kationen am höchsten, da diese in der Zeolithstruktur am besten zugänglich sind. Bei der Adsorption von Ethen dominieren aufgrund der Vielzahl an Einflussfaktoren im untersuchten Beladungsbereich die Induktionswechselwirkungen gegenüber den Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen.

## 5.2 Faujasit Typ X Zeolithe

### 5.2.1 Identifizierung der Bindungsstellen

Vergleichbar zum Vorgehen beim LTA-Zeolithen wird zur Identifizierung der Bindungsstellen in einem FAU-Zeolithen ebenfalls die Adsorption von Methan betrachtet. Abbildung 60 zeigt dazu die Adsorptionsisothermen und Adsorptionswärmen von CaNaX-Zeolithen bei 25 °C.



**Abbildung 60: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmen (rechts) von Methan an CaNaX-Zeolithen**

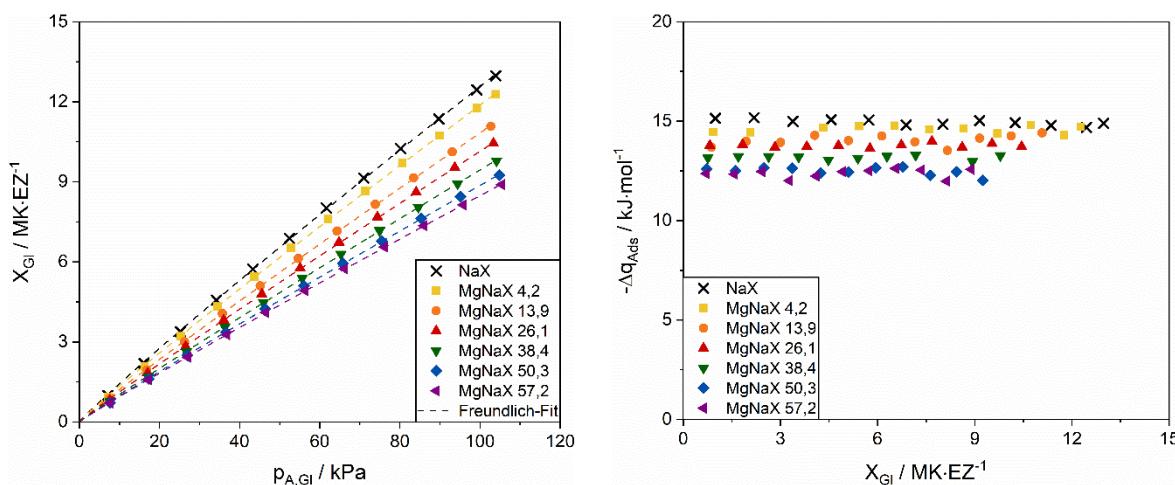
Die Adsorptionsisothermen der Zeolithe NaX, CaNaX 22,5 und CaNaX 37,1 zeigen näherungsweise einen linearen Anstieg. Erst bei Austauschgraden von über 52,9 % weisen die Isothermen der CaNaX-Zeolithe einen konkaven Verlauf auf, welcher sich sehr gut durch die Freundlich-Gleichung approximieren lässt. Die Heterogenitätskonstanten  $n_F(T)$  liegen im Bereich zwischen 0,5 und 0,8, was mit vielen in der Literatur dokumentierten Freundlich-Systemen übereinstimmt [81]. Hinsichtlich der Kapazitäten nehmen im Vergleich zum NaX-Zeolithen die Kapazitäten zunächst bei den beiden niedrig ausgetauschten Zeolithen CaNaX 22,5 und CaNaX 37,1 ab und steigen dann mit zunehmendem Austauschgrad an. Dies kann durch die Überlagerung von drei Effekten erklärt werden. Zum einen verringert sich mit zunehmendem Austauschgrad die Gesamtzahl an Kationen und damit die Anzahl an bevorzugten Adsorptionsplätzen. Zum anderen sind im Gegensatz zu den LTA-Zeolithen nicht alle Kationenpositionen für Methanmoleküle zugänglich. Zum dritten steigt die Anzahl an zweiwertigen  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen und damit die Anzahl an energetisch hochwertigen Adsorptionsplätzen an. Die abnehmenden Beladungen bei den Zeolithen CaNaX 22,5 und CaNaX 37,1 zeigen, dass im Vergleich zum Basismaterial die Anzahl an energetisch hochwertigen Bindungsstellen abnimmt. Vermutlich werden beim Austausch die ersten  $\text{Na}^+$ -Kationen hauptsächlich von der Position I und I' und vereinzelt von den wechselwirksamen Positionen II, III und III' ausgetauscht, während die  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen zuerst auf den nicht zugänglichen Kationenpositionen I, I' oder II' eingetauscht werden und somit keine

Wechselwirkungen mit Methanmolekülen ausbilden können. Die zunehmende Kapazität ab einem Austauschgrad von 52,9 % deutet darauf hin, dass die  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen ab diesem Austauschgrad auch die wechselwirksamen Position II und mit zunehmendem Austauschgrad auch die Positionen III und III' besetzen.

In den Adsorptionswärmen weist der NaX-Zeolith einen konstanten Wert von  $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  über den gesamten Beladungsbereich auf. Methan adsorbiert folglich nur an  $\text{Na}^+$ -Kationen auf der energetisch wertvollsten, frei zugänglichen Kationenposition. Da aufgrund der größeren und komplexeren Geometrie des Superkäfigs im FAU-Zeolithen im Vergleich zum  $\alpha$ -Käfig des LTA-Zeolithen eine Bestimmung der Kationenpositionen mittels XRPD im Rahmen des Projektes nicht möglich war, stützt sich die Interpretation der beladungsabhängigen Adsorptionswärmen auf postulierte Kationenverteilungen von FAU-Zeolithen aus der Literatur (siehe Kapitel 4.1.2). Dabei wird angenommen, dass  $\text{Na}^+$ -Kationen auf den Positionen III und III' für Adsorptivmoleküle eine höhere energetische Wertigkeit als auf Position II besitzen, da Position II einen geringeren Abstand zum Zeolithgerüst aufweist und infolge der stärkeren Abschirmung durch die Sauerstoffatome geometrisch schlechter zugänglich ist [35]. Ein Indiz, dass die Methanmoleküle dabei mit  $\text{Na}^+$ -Kationen auf Position III' und nicht auf Position III wechselwirken, ist die Länge des Plateaus mit  $13 \text{ MK}\cdot\text{EZ}^{-1}$ . Die meisten Autoren beschreiben in reinen FAU-Zeolithen eine Belegung der Kationenposition III' mit mehr als 20 Kationen pro Einheitszelle [22,29,31,34]. Kationenposition III wird hingegen in deutlich geringerer Anzahl von  $\text{Na}^+$ -Kationen besetzt. Es ist somit zu schließen, dass die Adsorptionswärme von  $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  die Wechselwirkungen von Methan mit  $\text{Na}^+$ -Kationen auf der Position III' beschreibt. Die niedrigausgetauschten Zeolithe CaNaX 22,5 und CaNaX 37,1 zeigen wie das Basismaterial eine konstante Adsorptionswärme über den gesamten Beladungsbereich. Mit  $14,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ist die freigesetzte Wärme dabei im Vergleich zum Zeolith NaX etwas geringer. Zurückzuführen ist dies vermutlich auf die geringere Anzahl an  $\text{Na}^+$ -Kationen auf den wechselwirksamen Kationenpositionen. Ab einem Austauschgrad von 52,9 % wird bei den modifizierten Zeolithen eine höhere Adsorptionswärme im Vergleich zum Basismaterial NaX freigesetzt und es bildet sich ein stufenförmig abnehmender Verlauf mit charakteristischen Plateaus bei  $22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und  $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  aus. Bei hohen Beladungen erreichen die Adsorptionswärmen aller untersuchten Zeolithe erneut das Niveau des NaX-Zeolithen bei  $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Die höhere Adsorptionswärme erstreckt sich beim CaNaX-Zeolithen mit einem Austauschgrad von 87,3 % über einen Beladungsbereich von  $21 \text{ MK}\cdot\text{EZ}^{-1}$ . Da in diesem Zeolithen 22,1 erreichbare  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen vorzufinden sind (siehe Anhang A1), ist die höhere Adsorptionswärme auf Wechselwirkungen von Methan mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen zurückzuführen. Mit zunehmendem Austauschgrad sind in der beladungsabhängigen Adsorptionswärme drei Plateaus vorzufinden, sodass die  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen vermutlich alle drei erreichbaren Kationenpositionen besetzen. Dem Plateau bei  $22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  könnten dabei Wechselwirkungen

des Methanmoleküls mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen mit allen drei Positionen zugeordnet werden. Allerdings werden bei hohen Austauschgraden weitere Plateaus bei  $26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und  $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ausgebildet, was auf weitere, energetisch höherwertige Adsorptionsplätze in FAU-Zeolithen hindeutet. Die höherwertigen Adsorptionsplätze werden vor allem  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen auf den Positionen III und III' darstellen, weshalb dem Plateau bei  $22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  die energetische Wertigkeit der Wechselwirkungen zwischen Methan und  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen auf Position II zugeordnet werden. Kationenposition III' ist aufgrund der exponierten Lage am besten für Adsorptivmoleküle erreichbar. Es wird davon ausgegangen, dass der Abstand zwischen den zu adsorbierenden Molekülen und den Kationen dort am geringsten ist, sodass an Position III' die stärksten Wechselwirkungen ausgebildet werden. Das Plateau bei  $26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  entsteht somit durch Wechselwirkungen von Methan mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen auf Position III und das Plateau bei  $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  durch Wechselwirkungen mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen auf Position III'. Da eine Besetzung der  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen auf den Positionen III und III' in der Literatur nur bei (teilweise) hydratisierten Zeolithen beobachtet wird (Kapitel 4.1.2), könnte die Belegung dieser Positionen auf das Vorliegen von Restwasser hindeuten.

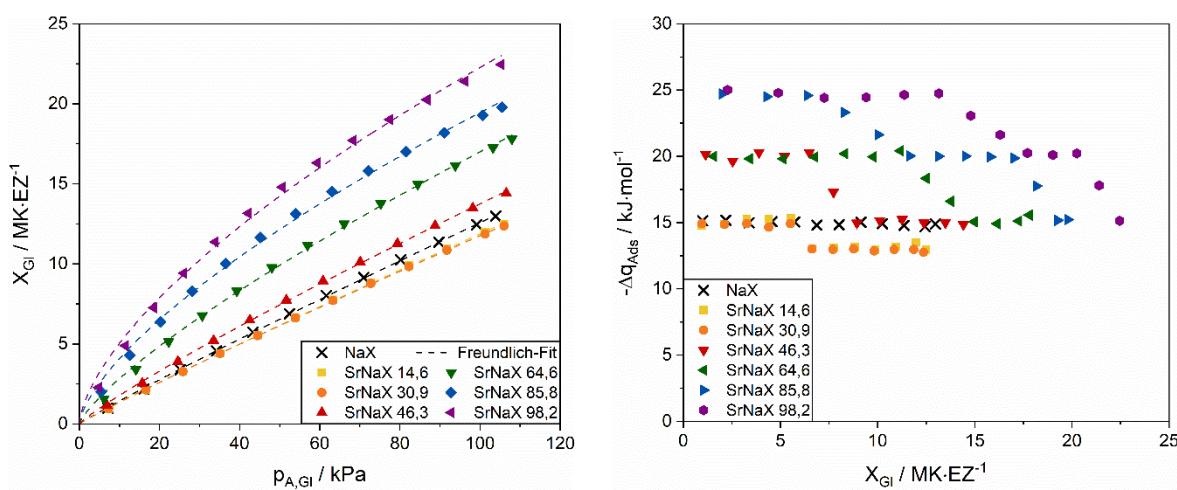
Werden beim Kationenaustausch am FAU Typ-X Zeolithen anstelle von  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen  $\text{Mg}^{2+}$ -,  $\text{Sr}^{2+}$ - oder  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen verwendet, ergeben sich abweichende Verläufe der Adsorptionsisothermen und beladungsabhängigen Adsorptionswärmenden. Abbildung 61 zeigt die Adsorptionsisothermen (links) und beladungsabhängigen Adsorptionswärmenden (rechts) von Methan an MgNaX-Zeolithen.



**Abbildung 61: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmenden (rechts) von Methan an MgNaX-Zeolithen**

Bei den MgNaX-Zeolithen sind ausschließlich lineare Isothermen zu beobachten, welche auf homogene Eigenschaften der Zeolithe hindeuten. Mit zunehmendem Austauschgrad nimmt die Kapazität geringere Werte an. Die Abnahme der Kapazität ist dabei auf zwei sich überlagernde Effekte zurückzuführen. Zum einen nimmt die Gesamtzahl an Kationen mit zunehmendem Austauschgrad ab. Zum anderen haben die  $\text{Mg}^{2+}$ -Kationen einen kleinen

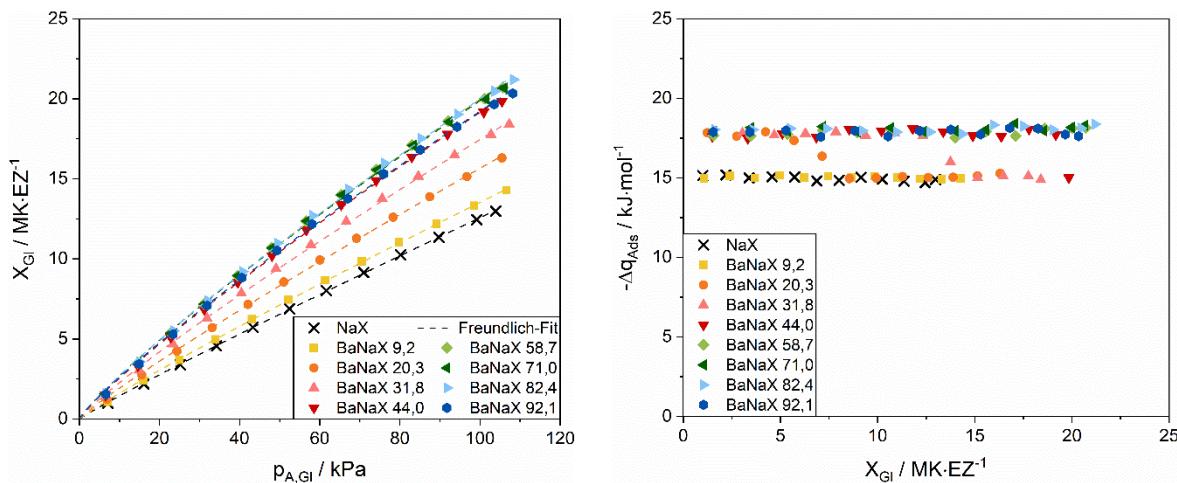
Ionenradius. Aufgrund dessen ist die Affinität von  $Mg^{2+}$ -Kationen besonders groß gegenüber den für die Zeolithe energetisch hochwertigsten Kationenpositionen innerhalb der Zeolithstruktur. Die ersten eingetauschten  $Mg^{2+}$ -Kationen werden sich deshalb bevorzugt auf den, für Adsorptivmoleküle nicht erreichbaren Kationenpositionen I, I' und II' innerhalb der Zeolithstruktur anordnen. Zu diesem Ergebnis kommen auch andere Arbeitsgruppen, welche  $Mg^{2+}$ -Kationen auf der Position II' lokalisieren [137,138]. Eine weitere Bestätigung dieser Vermutung liefern die in Kapitel 4.1.3 dargestellten Wasserisothermen. Während aufgrund der Nichterreichbarkeit der Kationen die Methankapazität mit zunehmendem Austauschgrad abnimmt, ist das Wassermolekül wegen seines geringen Durchmessers in der Lage, in die Zeolithstruktur zu diffundieren. Mit zunehmendem Austauschgrad wird eine zunehmende Wasserkapazität festgestellt. Alle  $MgNaX$ -Zeolithe zeigen über den gesamten Beladungsbereich eine lineare Adsorptionswärme. Die Adsorptionswärme des Basismaterials ist mit  $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  am größten und beschreibt die Wechselwirkungen mit  $\text{Na}^+$ -Kationen auf Position III'. Mit zunehmendem Austauschgrad nimmt die Adsorptionswärme geringere Werte an, bis bei einem Austauschgrad von 57,2 % eine Wärme von  $12,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  freigesetzt wird. Da sich die eingetauschten  $Mg^{2+}$ -Kationen nur auf den Positionen innerhalb der Zeolithstruktur anlagern, findet die Adsorption von Methan auch bei den modifizierten Materialien nur an  $\text{Na}^+$ -Kationen statt. Allerdings werden mit zunehmendem Austauschgrad vor allem die erreichbaren  $\text{Na}^+$ -Kationen auf den Positionen II, III und III' ausgetauscht. Die Wechselwirkungen werden mit zunehmendem Austauschgrad schwächer. Die freigesetzte Adsorptionswärme konvergiert dabei gegen die Wechselwirkungen von Methan mit den Si-O-Si- und Si-O-Al-Bereichen des Zeolithgerüsts und beschreibt bei  $12,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  die Wechselwirkungen von Methan mit  $\text{Na}^+$ -Kationen auf Position II.



**Abbildung 62: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmen (rechts) von Methan an SrNaX-Zeolithen**

Die Adsorptionsisothermen (links) und beladungsabhängigen Adsorptionswärmen (rechts) von Methan an den modifizierten FAU Typ-X Zeolithen mit  $\text{Sr}^{2+}$ -Kationen sind in Abbildung 62

dargestellt und sind vergleichbar mit der Adsorption an den modifizierten FAU Typ-X Zeolithen mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen. Die Adsorptionsisothermen der  $\text{NaX}$ - und  $\text{SrNaX}$ -Zeolithe zeigen einen näherungsweise linearen Anstieg über den gesamten Druckbereich. Ab einem Austauschgrad von 46,3 % folgen die Isothermen dann einem gekrümmten Verlauf, der mit einer Freundlich-Isotherme beschrieben werden kann. Die Beladung nimmt bei den niedrig ausgetauschten Zeolithen  $\text{SrNaX}$  14,6 und  $\text{SrNaX}$  30,9 im Vergleich zum Basismaterial ab und erst ab einem Austauschgrad von 46,3 % wieder zu. Die Gründe hierfür sind identisch zu denen beim Austausch mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen. Die Abnahme kann auf die Überlagerung einer abnehmenden Gesamtzahl an Kationen und der Besetzung von  $\text{Sr}^{2+}$ -Kationen auf den Positionen I und I' innerhalb der Zeolithstruktur zurückgeführt werden. Ab einem Austauschgrad von 46,3 % werden auch für Methanmoleküle erreichbare Kationenpositionen von  $\text{Sr}^{2+}$ -Kationen besetzt und die Kapazität steigt aufgrund der stärkeren Wechselwirkungen mit  $\text{Sr}^{2+}$ -Kationen im Vergleich zum Basismaterial an. Bei den Adsorptionswärmen zeigt das Basismaterial aufgrund der Wechselwirkungen von Methan mit  $\text{Na}^+$ -Kationen auf Position III' einen konstanten Verlauf bei  $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  im gesamten Beladungsbereich. Die  $\text{Na}^+$ -Kationen auf Position III' werden jedoch schon bei geringen Austauschgraden zusammen mit nicht zugänglichen  $\text{Na}^+$ -Kationen auf Position I und I' zuerst ausgetauscht. Da sich die ersten  $\text{Sr}^{2+}$ -Kationen zusätzlich auf den nicht erreichbaren Kationenpositionen I und I' anordnen, stehen den Methanmolekülen bei der Adsorption an den beiden geringausgetauschten  $\text{SrNaX}$ -Zeolithen nur energetisch weniger hochwertige  $\text{Na}^+$ -Kationen zur Verfügung. Die Adsorptionswärme fällt deshalb mit zunehmender Beladung auf ein weiteres Plateau bei geringeren Werten von etwa  $12,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ab. Dieses Plateau beschreibt vermutlich, wie bei den  $\text{MgNaX}$ -Zeolithen, den energetischen Beitrag der Wechselwirkungen von Methanmolekülen mit  $\text{Na}^+$ -Kationen auf der Kationenposition II. Für die modifizierten Zeolithe mit einem Austauschgrad größer 46,3 % wird dann im Vergleich zum Basismaterial  $\text{NaX}$  eine höhere Adsorptionswärme freigesetzt und es bildet sich ein stufenförmig abnehmender Verlauf mit Plateaus bei  $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und  $25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  aus. Die höhere Adsorptionswärme erstreckt sich bei den Zeolithen  $\text{SrNaX}$  85,8 und  $\text{SrNaX}$  98,2 über  $20 \text{ MK}\cdot\text{EZ}^{-1}$  bzw.  $23 \text{ MK}\cdot\text{EZ}^{-1}$  und ist somit identisch mit der Anzahl der erreichbaren  $\text{Sr}^{2+}$ -Kationen mit 19 beim  $\text{SrNaX}$  85,8 und 24 beim  $\text{SrNaX}$  98,2. Die höhere Adsorptionswärme ist folglich auf Wechselwirkungen von Methan mit  $\text{Sr}^{2+}$ -Kationen zurückzuführen. Bei den Zeolithen  $\text{SrNaX}$  46,3 (7 zugängliche Kationen) und  $\text{SrNaX}$  64,6 (15 zugängliche Kationen) wird eine Plateaulänge von  $8 \text{ MK}\cdot\text{EZ}^{-1}$  bzw.  $14 \text{ MK}\cdot\text{EZ}^{-1}$  erreicht. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass alle erreichbaren Kationen auf der gleichen Position angeordnet sind und jeweils nur mit einem Methanmolekül wechselwirken. Vermutlich beschreibt das Plateau bei  $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  die Wechselwirkungen von Methan mit Kationenposition II. Da  $\text{Sr}^{2+}$ -Kationen entsprechend der Literatur vorwiegend die Positionen II und III besetzen, beschreibt das Plateau bei  $25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  somit den energetischen Beitrag der Wechselwirkungen von Methan mit  $\text{Sr}^{2+}$ -Kationen auf Position III.



**Abbildung 63: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmen (rechts) von Methan an BaNaX-Zeolithen**

Die Adsorptionsisothermen (links) und beladungsabhängigen Adsorptionswärmen (rechts) von Methan an den BaNaX-Zeolithen sind in Abbildung 63 dargestellt. Bei den Isothermen der BaNaX-Zeolithe ist bis zu einem Austauschgrad von 58,7 % eine Zunahme der Kapazität zu erkennen. Mit weiterer Erhöhung des Austauschgrades bleibt die Kapazität allerdings nahezu konstant. Zurückzuführen ist dies auf die Verteilung der  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen in einem FAU Typ-X Zeolithen.  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen besetzen bevorzugt und zuerst Kationenposition II, bis diese mit 32 Kationen vollständig belegt ist. Grund dafür ist der große Ionenradius der  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen. Vermutlich ist die Affinität der  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen zu dieser Position so groß, dass die  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen auch nach der vollständigen Besetzung von Position II eine weitere Anlagerung an diese Position anstreben. Aufgrund der Größe des  $\text{Ba}^{2+}$ -Kations wäre dessen Abstand zum Zeolithgerüst auf den Positionen III und III' energetisch weniger günstig als eine weitere Besetzung der Position II. Die durch die bereits vollständige Besetzung der Position hervorgerufenen abstoßenden Kation-Kation-Wechselwirkungen führen dann dazu, dass ein auf Position II sitzendes  $\text{Ba}^{2+}$ -Kation trotz seines im Vergleich zum Fensterdurchmesser der Sechser-Einfachringe (0,280 nm) größeren Durchmessers (0,298 nm) in den Sodalith-Käfig auf die Positionen I und I' gedrückt wird. Dieser Prozess wiederholt sich mit zunehmendem Bariumgehalt. Die Anzahl an  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen auf Position II bleibt ab einem Austauschgrad von 58,7 % somit konstant, während die Anzahl an  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen auf den Positionen I und I' zunimmt. Aufgrund der Unerreichbarkeit dieser Positionen für Methanmoleküle bleibt die Kapazität der Zeolithe von der Zunahme des Bariumgehaltes unberührt. In den Adsorptionswärmen zeigen das Basismaterial und der BaNaX-Zeolith mit einem Austauschgrad von 9,2 % ein Plateau bei 15  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  über den gesamten Beladungsbereich. Ab einem Austauschgrad von 20,3 % wird ein zweites, energetisch höherwertiges Plateau bei 20  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  erschlossen. Dieses kann den Wechselwirkungen von Methan mit  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen auf Position II zugeordnet werden und erstreckt sich bei den Zeolithen BaNaX 20,3 über 7  $\text{MK}\cdot\text{EZ}^{-1}$  (7 zugängliche Kationen) und BaNaX 31,8 über 14  $\text{MK}\cdot\text{EZ}^{-1}$  (14 zugängliche

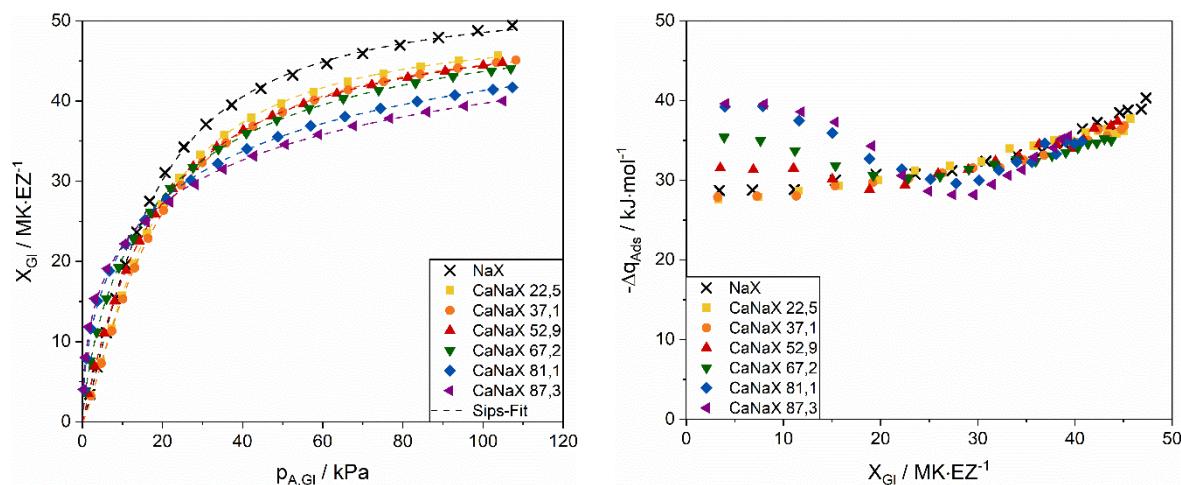
Kationen). Ab einem Austauschgrad von 58,7 % tritt das Plateau über den gesamten Beladungsbereich auf, da die Anzahl an Ba<sup>2+</sup>-Kationen auf Position II größer als die Anzahl an adsorbierten Methanmolekülen ist.

### 5.2.2 Aufklärung der vorliegenden Wechselwirkungen

Zur Aufklärung der vorliegenden Wechselwirkungen und ablaufenden Adsorptionsmechanismen wird analog zum Vorgehen bei den LTA-Zeolithen die Adsorption von Molekülen mit unterschiedlichen Bindungsarten und Kettenlängen betrachtet.

#### Variation der Bindungsart

Die Untersuchung des Einflusses der Bindungsart erfolgt anhand der Adsorption von Ethan, Ethen und Ethin an den modifizierten CaNaX- und MgNaX-Zeolithen. Die Ergebnisse an den SrNaX- und BaNaX-Zeolithen sind in Anhang A14 und A15 zu finden. Abbildung 64 zeigt die Adsorptionsisothermen (links) und beladungsabhängigen Adsorptionswärmern (rechts) von Ethan an CaNaX-Zeolithen.



**Abbildung 64: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmern (rechts) von Ethan an CaNaX-Zeolithen**

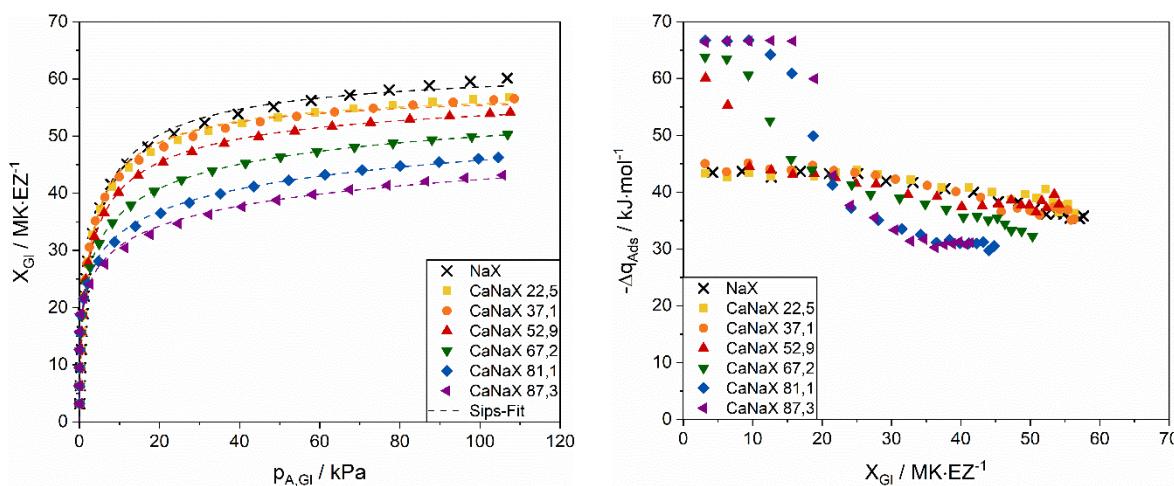
Bei den Isothermen von Ethan am NaX- und den CaNaX-Zeolithen ist bis zu einem Druck von 20 kPa die Beladung umso größer, je höher der Gehalt an Calcium ist. Grund hierfür sind die energetisch höherwertigen Adsorptionsplätze an den Ca<sup>2+</sup>-Kationen, die aufgrund des höheren Adsorptionspotentials bei geringerem Druck zuerst besetzt werden. Nur die beiden CaNaX-Zeolithe mit den geringsten Austauschgraden weisen infolge des Eintauschs der Ca<sup>2+</sup>-Kationen auf die nicht zugänglichen Positionen I und I' eine etwas geringere Beladung als der NaX-Zeolith auf. Im Druckbereich zwischen 20 kPa und 25 kPa tritt ein Schnittpunkt der Isothermen auf, sodass sich die Reihenfolge der Isothermen dreht. Dieser Schnittpunkt tritt ebenfalls bei der Methanadsorption, allerdings erst bei deutlich höheren Drücken auf (siehe Anhang A16). Mit weiter steigendem Druck weist der NaX-Zeolith die höchste Beladung auf,

während mit zunehmendem Austauschgrad die Beladung kontinuierlich abnimmt. Dies ist auf die abnehmende Gesamtzahl an Kationen zurückzuführen.

Analog zur anfänglichen Steigung der Isothermen von Ethan am NaX- und den CaNaX-Zeolithen nimmt auch die initiale Adsorptionswärme in Abbildung 64 (rechts) mit steigendem Austauschgrad zu. Ausnahmen bilden auch hier die beiden CaNaX-Zeolithe mit den geringsten Austauschgraden, die Wechselwirkungen mit den  $\text{Na}^+$ -Kationen ausbilden und mit einer Adsorptionswärme von  $27,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  einen vergleichbaren Wert wie der NaX-Zeolith aufweisen. Eine höhere initiale Adsorptionswärme von  $32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ist erst ab einem Austauschgrad von 52,9 % zu erkennen, ab dem  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen auch auf Position II vorhanden sind. Die anfängliche Adsorptionswärme von  $35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  bei den CaNaX-Zeolithen mit hohem Austauschgrad kann den Wechselwirkungen mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen auf Position III und die anfängliche Adsorptionswärme von  $39 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  den Wechselwirkungen mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen auf Position III' zugeordnet werden.

Die Adsorptionswärme von Ethan am Zeolith NaX und an den beiden geringausgetauschten Zeolithen nimmt mit der Beladung zu, während die übrigen Zeolithe zunächst eine abnehmende und erst bei Beladungen ab etwa  $23 \text{ MK}\cdot\text{EZ}^{-1}$  eine zunehmende Adsorptionswärme zeigen. Die ansteigende Adsorptionswärme mit zunehmender Beladung bei den Zeolithen NaX, CaNaX 22,5 und CaNaX 37,1 ist auf eine Überkompensation des abnehmenden Beitrags der Wechselwirkungen mit  $\text{Na}^+$ -Kationen auf den unterschiedlichen Kationenpositionen durch die Zunahme des Beitrags der lateralen Wechselwirkungen zurückzuführen. Bei Zeolithen ab einem Austauschgrad von 52,9 % besetzen die  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen auch wechselwirksame Kationenpositionen. Da bei den  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen die Differenz der energetischen Wertigkeiten auf den verschiedenen Positionen größer als bei den  $\text{Na}^+$ -Kationen ist, kann der mit zunehmender Beladung abnehmende energetische Beitrag der Wechselwirkungen mit den Kationen nicht durch die zusätzlichen lateralen Wechselwirkungen kompensiert werden. Eine Überkompensation tritt erst auf, nachdem alle  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen belegt sind und die Adsorption an den  $\text{Na}^+$ -Kationen stattfindet. Am Zeolith CaNaX 52,9 ist dies bei etwa  $17,5 \text{ MK}\cdot\text{EZ}^{-1}$  und am Zeolith CaNaX 87,1 bei etwa  $27,5 \text{ MK}\cdot\text{EZ}^{-1}$  der Fall.

Aufgrund der mit zunehmendem Austauschgrad geringeren Gesamtzahl an Kationen nimmt auch die Anzahl der  $\text{Na}^+$ -Kationen auf den wechselwirksamen Positionen II, III und III' ab. Insbesondere bei den hochausgetauschten CaNaX-Zeolithen stehen bei höheren Beladungen somit weniger energetisch hochwertige Adsorptionsplätze an Kationen zur Verfügung, sodass geringere Adsorptionswärmnen als am NaX auftreten.



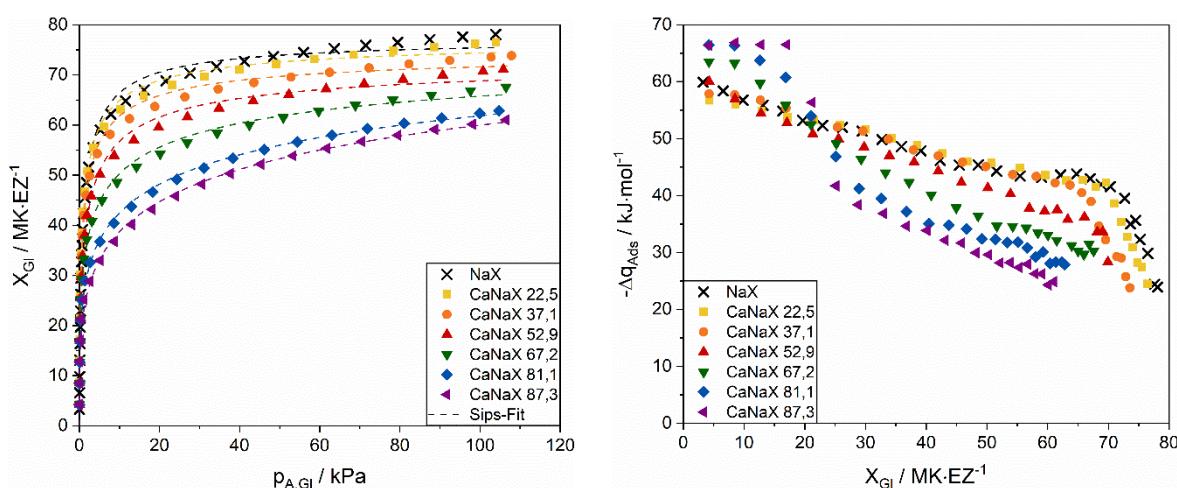
**Abbildung 65: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmen (rechts) von Ethen an CaNaX-Zeolithen**

Abbildung 65 zeigt die Adsorptionsisothermen (links) von Ethen am NaX- und den CaNaX-Zeolithen. Wie bei der Adsorption von Ethan tritt ein Schnittpunkt aller Isothermen auf, der allerdings zu einem Druck von ca. 1 kPa verschoben ist. Mit weiter zunehmendem Druck nimmt die Beladung mit zunehmender Gesamtzahl an Kationen stärker zu, sodass der NaX-Zeolith den höchsten Wert aufweist. Alle Isothermen verlaufen ab einem Druck von ca. 20 kPa näherungsweise parallel zueinander und weisen eine nahezu gleichbleibende Steigung auf. Die Kapazität bei 100 kPa ist im Vergleich zu Ethan um etwa 25 % größer. Dies deutet auf eine höhere Adsorbatdichte des Ethens hin.

Die Adsorptionswärmen von Ethen am NaX- und den CaNaX-Zeolithen sind in Abbildung 65 (rechts) dargestellt. Die initiale Adsorptionswärme der Zeolithe NaX, CaNaX 22,5 und CaNaX 37,1 ist nahezu identisch. Analog zum Ethan treten auch hier Wechselwirkungen mit den  $\text{Na}^+$ -Kationen auf Position III' auf. Aufgrund der zusätzlichen energetisch hochwertigen Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen ist die Adsorptionswärme mit etwa  $43 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  um den Faktor 1,5 höher als bei Ethan. Mit zunehmendem Austauschgrad nimmt die anfängliche Adsorptionswärme zu. Infolge von Wechselwirkungen mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen auf Position II beträgt diese am Zeolith CaNaX 52,9  $60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen auf Position III am Zeolith CaNaX 67,2  $64 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen auf Position III' an den Zeolithen CaNaX 81,1 und CaNaX 87,3  $67 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Während der Einfluss der Kationenposition auf die Adsorptionswärme vergleichbar zum Ethan ist, ist der Einfluss der Kationenart deutlich stärker ausgeprägt. So ist bei Ethen die Differenz der Adsorptionswärme zwischen Wechselwirkungen mit  $\text{Na}^+$ -Kationen und mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen auf Position III' mit  $24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  doppelt so groß wie die Differenz von lediglich  $12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  bei Ethan. Der starke Einfluss der Kationenart lässt sich wie schon beim LTA-Zeolithen nicht allein durch Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen erklären. Somit wird auch hier von derselben  $\pi$ -Komplex-Bildung in Form einer Donor-Akzeptor-Wechselwirkung der Elektronen des 4s-Orbitals des  $\text{Ca}^{2+}$ -Kations mit dem  $\pi$ -Orbital des Ethens ausgegangen. Die

unterschiedlichen Adsorptionswärmen für Wechselwirkungen mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen auf den Positionen II, III und III' treten vermutlich infolge von unterschiedlich starken elektrostatischen Wechselwirkungen aufgrund unterschiedlicher Abstände auf.

Mit zunehmender Beladung nimmt die Adsorptionswärme an allen Zeolithen ab, sobald die energetisch hochwertigsten Adsorptionsplätze besetzt sind. Da Ethen überkritisch ist, kann der energetische Beitrag der lateralen Wechselwirkungen vermutlich vernachlässigt werden. Beim NaX sowie den beiden gering ausgetauschten CaNaX-Zeolithen ist nur eine geringfügige beladungsabhängige Abnahme zu beobachten. Dies deutet darauf hin, dass die Differenz der energetischen Wertigkeiten von  $\text{Na}^+$ -Kationen gering ist. Zudem scheinen ausreichend viele Kationen vorzuliegen, sodass im untersuchten Beladungsbereich alle Moleküle mit Kationen wechselwirken können. Mit zunehmendem Austauschgrad ist die beladungsabhängige Abnahme stärker ausgeprägt, da der Unterschied der energetischen Wertigkeit der Adsorptionsplätze aufgrund verschiedener Kationenarten und Kationenpositionen größer ist. Besonders bei den Zeolithen CaNaX 81,1 und CaNaX 87,3 kann zudem beobachtet werden, dass die Adsorptionswärmen für Beladungen größer als etwa  $20 \text{ MK}\cdot\text{EZ}^{-1}$  unterhalb derjenigen der anderen Zeolithe liegen. Dies deutet darauf hin, dass alle zugänglichen Kationen auf den Positionen II, III und III' bereits belegt sind und bei weiter zunehmender Beladung die Ethenmoleküle zunächst mit den verbleibenden  $\text{Na}^+$ -Kationen und abschließend nur noch mit dem Zeolithgerüst wechselwirken.



**Abbildung 66: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmen (rechts) von Ethin an CaNaX-Zeolithen**

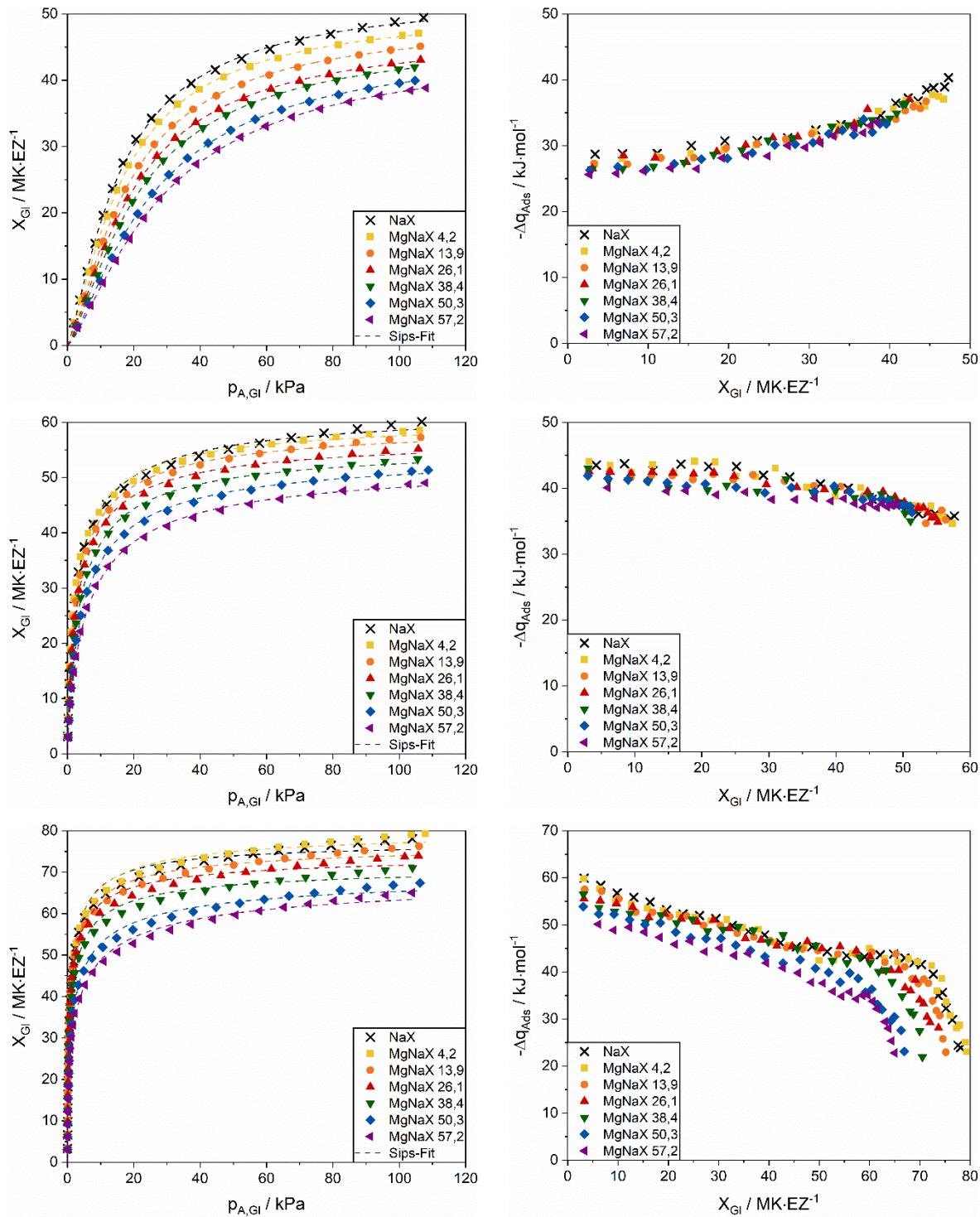
Die Adsorptionsisothermen von Ethin am NaX- und den CaNaX-Zeolithen sind in Abbildung 66 (links) dargestellt und zeigen im Bereich geringer Beladung einen steilen Anstieg. Der Schnittpunkt aller Isothermen liegt bei etwa 0,5 kPa, nach dessen Überwindung der Zeolith NaX die höchste Beladung aufweist. Mit zunehmendem Austauschgrad nimmt die Beladung wie beim Ethen ab. Alle Isothermen zeigen bis zur Messbereichsgrenze von 100 kPa eine

geringfügig zunehmende Beladung. Die Kapazität bei 100 kPa ist für Ethin aufgrund der hohen Adsorbatdichte um ca. 25 % größer als für Ethen und um ca. 50 % größer als für Ethan.

Abbildung 66 (rechts) zeigt die Adsorptionswärmen von Ethin am NaX- und den CaNaX-Zeolithen. Bis zu einem Austauschgrad von einschließlich 52,9 % beträgt die anfängliche Adsorptionswärme etwa  $60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Demnach haben die Wechselwirkungen mit den  $\text{Na}^+$ -Kationen auf Position III' und mit den  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen auf Position II die gleiche energetische Wertigkeit. Da Ethin mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen einen  $\pi$ -Komplex ausbilden kann, geben die Ergebnisse erstmals einen Hinweis darauf, dass auch an FAU-Zeolithen die  $\pi$ -Orbitale der Dreifachbindung des Ethins mit dem 3s-Orbital von  $\text{Na}^+$ -Kationen einen  $\pi$ -Komplex ausbilden können. Die höhere anfängliche Adsorptionswärme von  $63,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  am Zeolith CaNaX 67,2 sowie  $66,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  an den Zeolithen CaNaX 81,1 und CaNaX 87,3 entsteht vermutlich wiederum infolge von unterschiedlich starken elektrostatischen Wechselwirkungen. Die initialen Adsorptionswärmen von Ethen und Ethin an den Zeolithen CaNaX 67,2, CaNaX 81,1 und CaNaX 87,3 sind jeweils identisch. Dies zeigt wie bei den LTA-Zeolithen, dass obwohl Ethin im Vergleich zu Ethen der stärkere Donor ist und Elektronendichte sowohl an  $\text{Na}^+$ -Kationen als auch an  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen abgeben kann, beide Moleküle gleich starke  $\pi$ -Komplexe mit den  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen ausbilden können.

Mit zunehmender Beladung zeigen alle Zeolithe eine abnehmende Adsorptionswärme. Dies ist auf zwei Effekte zurückzuführen. Zum einen erfolgt die Adsorption mit zunehmender Beladung an energetisch schlechteren Adsorptionsplätzen, sobald die energetisch hochwertigsten Adsorptionsplätze besetzt sind. Zum anderen treten bei Ethin infolge der zylindrischen  $\pi$ -Elektronenwolke abstoßende laterale Wechselwirkungen auf. Die Adsorptionswärme nimmt mit zunehmendem Austauschgrad schon bei geringerer Beladung auf geringere Werte als beim NaX-Zeolithen ab. Da bei dieser Beladung bereits alle  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen abgesättigt sind, ist dies auf eine geringere Anzahl an  $\text{Na}^+$ -Kationen auf den zugänglichen Positionen II, III und III' zurückzuführen. So besitzt der höchstausgetauschte Zeolith CaNaX 87,3 38  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen und lediglich 12  $\text{Na}^+$ -Kationen. Da sich ca. 17  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen auf Position I/I' befinden, verteilen sich 21  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen und 12  $\text{Na}^+$ -Kationen auf den Positionen II, III und III'. Bei einer Beladung von etwa  $28 \text{ MK}\cdot\text{EZ}^{-1}$  sind demnach nahezu alle Adsorptionsplätze direkt an den Kationen durch Ethinmoleküle belegt, sodass die Wechselwirkungen mit dem Zeolithgerüst dominieren. Die Differenz der Adsorptionswärme zwischen dem Zeolith CaNaX 87,3 und dem Zeolith NaX resultiert hingegen aus dem zusätzlichen energetischen Beitrag der Wechselwirkungen mit den  $\text{Na}^+$ -Kationen.

Die Adsorptionsisothermen (links) und beladungsabhängigen Adsorptionswärmen (rechts) von Ethan (oben), Ethen (Mitte) und Ethin (unten) sind an den MgNaX-Zeolithen in Abbildung 67 dargestellt.



**Abbildung 67: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmen (rechts) von Ethan (oben), Ethen (Mitte) und Ethin (unten) an MgNaX-Zeolithen**

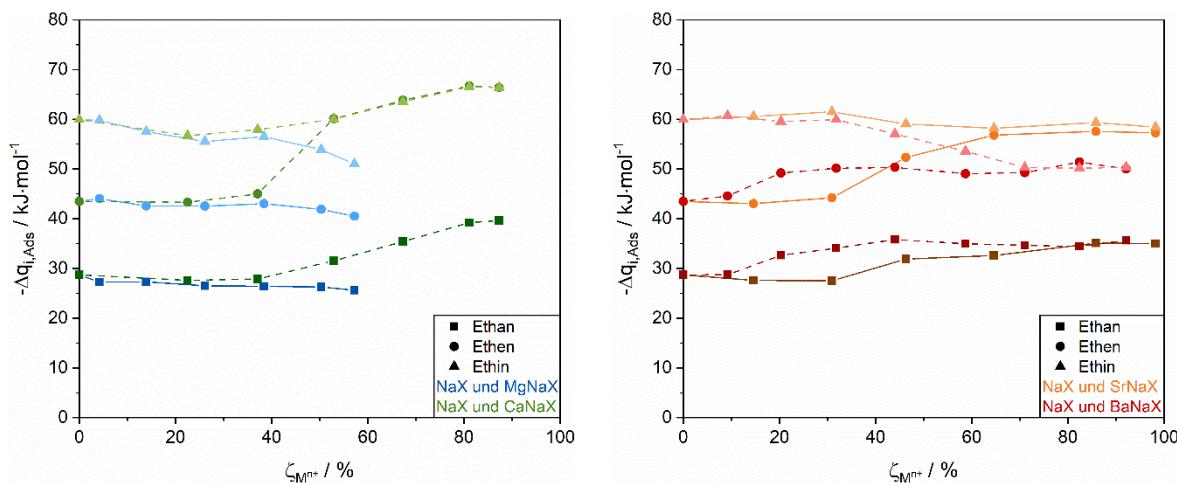
Bei den Isothermen nimmt im Bereich  $< 20$  kPa die anfängliche Steigung von Ethan über Ethen zu Ethin zu. Während die Isothermen von Ethan mit zunehmendem Druck kontinuierlich weiter ansteigen, nähern sich die Isothermen bei Ethen und Ethin einem Sättigungsplateau an. Die mit zunehmendem Druck kontinuierlich zunehmende Beladung bei Ethan deutet auf eine Füllung des Superkäfigs und eine Erhöhung der Adsorbatdichte durch eine Neuausrichtung der Moleküle hin, wohingegen bei Ethen und Ethin die Moleküle bereits optimal zu den Kationen und ihren Molekülnachbarn ausgerichtet sind. Die Kapazität bei 100 kPa ist für Ethin

aufgrund der hohen Adsorbatdichte um ca. 30 % größer als für Ethen und um ca. 40 % größer als für Ethan. Mit zunehmendem Austauschgrad nimmt die Beladung aller drei Adsorptive kontinuierlich ab. Dies ist auf Überlagerung zweier Mechanismen zurückzuführen. Zum einen besetzen die Mg<sup>2+</sup>-Kationen aufgrund ihres geringen Ionenradius bis zu einem Austauschgrad von 57,2 % ausschließlich die Kationenpositionen I und I' in den Sechser-Doppelringen und den Sodalith-Käfigen. Trotz ihres höheren Adsorptionspotentials bleiben die Mg<sup>2+</sup>-Kationen somit für die Adsorptive unerreichbar und können keine Wechselwirkungen mit ihnen ausbilden. Zum anderen nimmt mit zunehmendem Austauschgrad die Gesamtzahl an Kationen ab. Dabei reduziert sich auch die Anzahl von Na<sup>+</sup>-Kationen auf den erreichbaren Positionen II, III und III'. Da jedoch keine Mg<sup>2+</sup>-Kationen auf diese Positionen eingetauscht werden, nimmt mit zunehmendem Austauschgrad die Anzahl erreichbarer Bindungsstellen für die Adsorptive ab.

Die Anordnung der initialen Adsorptionswärmen der MgNaX-Zeolithe ist für alle drei Adsorptive gleich und nimmt mit zunehmendem Austauschgrad geringere Werte an. Es treten bei allen MgNaX-Zeolithen nur Wechselwirkungen mit Na<sup>+</sup>-Kationen auf den erreichbaren Positionen II, III und III' auf. Da diese zusammen mit den Positionen I und I' schrittweise ausgetauscht werden, findet die Adsorption mit zunehmendem Austauschgrad in der Reihenfolge III', III und II an energetisch weniger hochwertigen Positionen statt, sodass die initiale Wärme kontinuierlich abnimmt. Mit zunehmender Beladung verlaufen die Adsorptionswärmen der MgNaX-Zeolithe parallel zueinander. Für die Adsorptive Ethan, Ethen und Ethin nimmt die Adsorptionswärme an den MgNaX-Zeolithen jedoch unterschiedliche Verläufe an. Die Adsorptionswärme von Ethan nimmt mit zunehmender Beladung kontinuierlich zu, was auf eine Überkompensation des abnehmenden Beitrags der Wechselwirkungen mit den Na<sup>+</sup>-Kationen auf den unterschiedlichen Kationenpositionen durch die Zunahme des Beitrags der lateralen Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Die Adsorptionswärmen von Ethen sind aufgrund der zusätzlichen energetisch hochwertigen Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen mit etwa 43 kJ·mol<sup>-1</sup> um den Faktor 1,5 höher als bei Ethan. Mit zunehmender Beladung nimmt die Adsorptionswärme an allen Zeolithen ab, da Ethen überkritisch vorliegt und der energetische Beitrag der lateralen Wechselwirkungen so gering ist, dass er den abnehmenden Beitrag durch Adsorption an energetisch hochwertigen Positionen nicht kompensieren kann. Die initiale Adsorptionswärme von Ethin steigt bei den MgNaX-Zeolithen analog zum NaX-Zeolithen an. Anhand der Daten lässt sich nachweisen, dass eine  $\pi$ -Komplex-Bildung mit Na<sup>+</sup>-Kationen auch auf den Positionen II und III möglich ist. Mit zunehmender Beladung zeigen alle Zeolithe eine abnehmende Adsorptionswärme, was auf die Adsorption an energetisch weniger hochwertigen Adsorptionsplätzen mit zunehmender Beladung sowie die abstoßenden lateralen Wechselwirkungen infolge der zylindrischen  $\pi$ -Elektronenwolke des Ethins zurückzuführen ist. Mit zunehmendem Austauschgrad fällt die Adsorptionswärme dabei schon

bei geringeren Beladungen ab, da die Anzahl an  $\text{Na}^+$ -Kationen auf den zugänglichen Positionen II, III und III' immer geringer wird und die energetisch hochwertigen Adsorptionsplätze somit schon bei geringen Beladungen abgesättigt sind.

Analog zu den LTA-Zeolithen soll anhand der initialen Adsorptionswärmen beurteilt werden, ob auch bei allen Modifikationen der FAU-Zeolithe eine  $\pi$ -Komplex-Bildung bei der Adsorption von Ethen und Ethin stattfindet. Abbildung 68 stellt dazu die initialen Adsorptionswärmen als Funktion des Austauschgrades für Ethan, Ethen und Ethin an den  $\text{CaNaX}$ - und  $\text{MgNaX}$ -Zeolithen (links) sowie an den  $\text{SrNaX}$ - und den  $\text{BaNaX}$ -Zeolithen (rechts) dar.



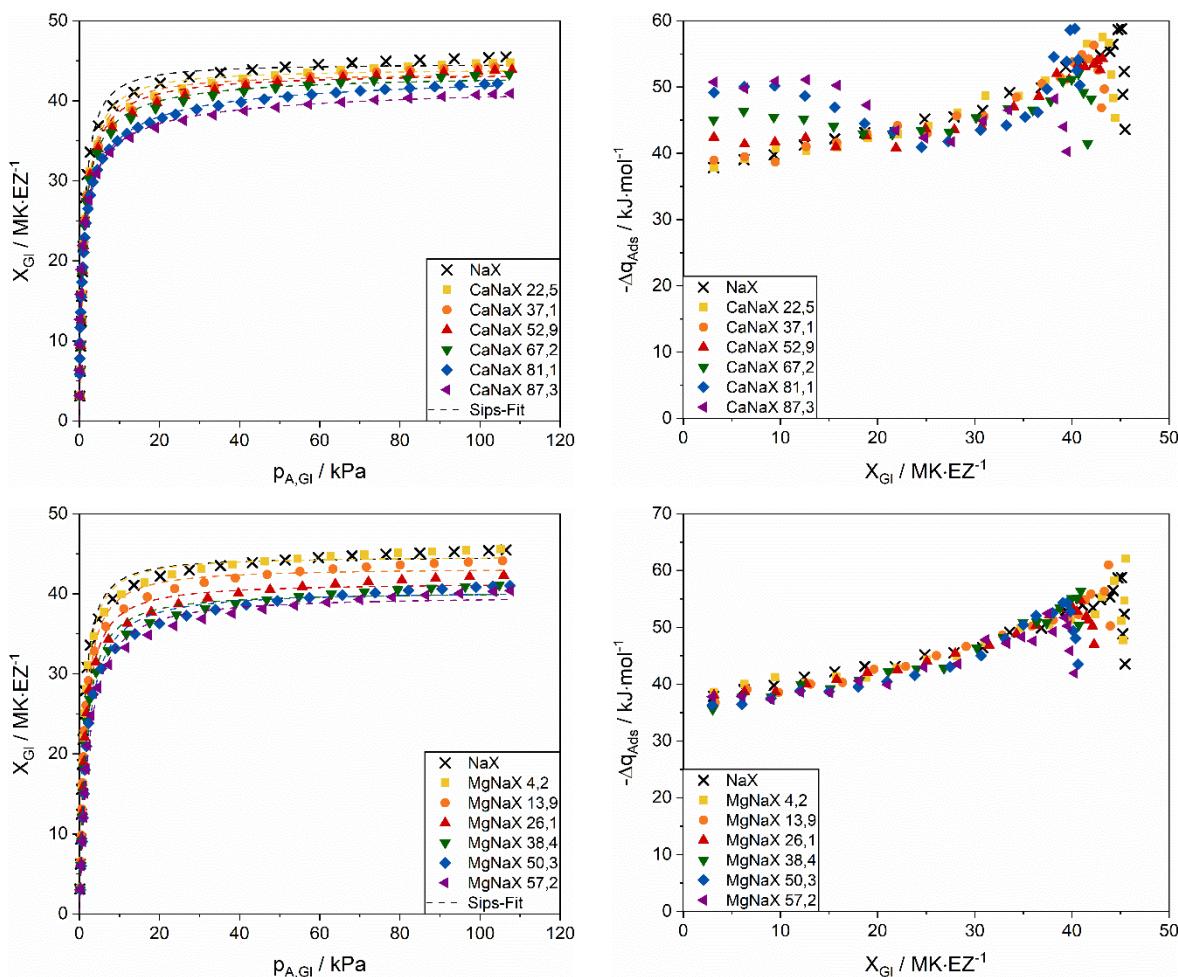
**Abbildung 68: Initiale Adsorptionswärme von Ethan, Ethen und Ethin als Funktion des Austauschgrades für  $\text{MgNaX}$ - und  $\text{CaNaX}$ -Zeolithe (links) und  $\text{SrNaX}$ - und  $\text{BaNaX}$ -Zeolithe (rechts)**

Während am  $\text{NaX}$ -Zeolithen die Adsorptionswärme von Ethan zu Ethen um etwa  $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und zu Ethin nochmal um weitere  $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  zunimmt, ist bei den  $\text{CaNaX}$ -Zeolithen mit einem Austauschgrad von mehr als 60 % eine stärkere Zunahme von Ethan zu Ethen mit etwa  $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und dafür keine weitere Zunahme zu Ethin zu erkennen. Dies ist auf die Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen und die Ausbildung eines  $\pi$ -Komplexes von Ethen mit den  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen sowie von Ethin mit den  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Na}^+$ -Kationen zurückzuführen. Über mögliche  $\pi$ -Komplexe mit  $\text{Mg}^{2+}$ -Kationen bei der Adsorption an  $\text{MgNaX}$ -Zeolithen kann keine Aussage getroffen werden, da die Adsorption bei diesen Zeolithen ausschließlich an  $\text{Na}^+$ -Kationen stattfindet. Die Ergebnisse an den  $\text{MgNaX}$ -Zeolithen zeigen allerdings, dass eine  $\pi$ -Komplex-Bildung mit  $\text{Na}^+$ -Kationen auf allen Kationenpositionen möglich zu sein scheint. Der Verlauf der initialen Adsorptionswärme bei den  $\text{SrNaX}$ -Zeolithen in Abhängigkeit des Austauschgrades gleicht dem der  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen. Demnach findet die Bildung von  $\pi$ -Komplexen mit  $\text{Sr}^{2+}$ -Kationen sowohl bei der Adsorption von Ethen als auch von Ethin statt.  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen zeigen hingegen konstante Unterschiede in der initialen Adsorptionswärmen von Ethan und Ethen. Da sich zudem die Adsorptionswärme von Ethin bei hohen Austauschgraden der Adsorptionswärme

von Ethen annähert, werden aufgrund der geringen Azidität des weit vom Kern entfernten 6s-Orbitals vermutlich auch in FAU-Zeolithen keine  $\pi$ -Komplexe mit  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen ausgebildet.

### Variation der Kettenlänge

Zur Untersuchung des Einflusses der Kettenlänge wird neben der Adsorption von Methan und Ethan zusätzlich die Adsorption von Propan betrachtet. Abbildung 69 zeigt dazu die Adsorptionsisothermen (links) und beladungsabhängigen Adsorptionswärmen (rechts) der CaNaX- und MgNaX-Zeolithe.



**Abbildung 69: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmen (rechts) von Propan an CaNaX- (oben) und MgNaX-Zeolithen (unten)**

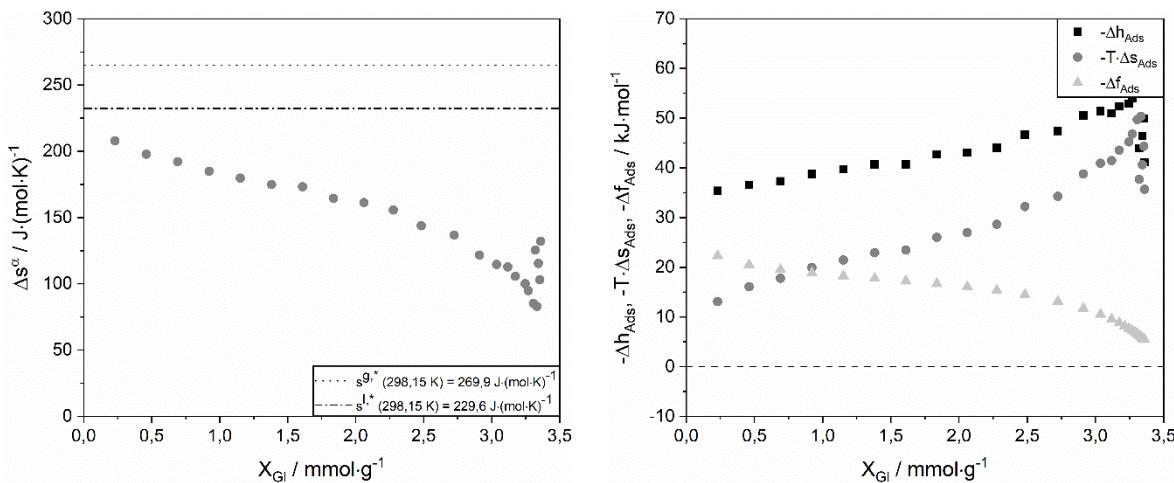
Sowohl für die CaNaX- als auch die MgNaX-Zeolithe steigen die Isothermen im Bereich geringer Drücke sehr stark an und gehen mit steigendem Druck in ein Sättigungsplateau über. Mit zunehmendem Austauschgrad nimmt für beide Modifikationen die Beladung bei 100 kPa ab. Sowohl bei den CaNaX- als auch den MgNaX-Zeolithen dominiert der Effekt der abnehmenden Gesamtzahl an Kationen. Die Abnahme ist bei den MgNaX-Zeolithen stärker ausgeprägt, sodass die Kapazität des Zeolithen MgNaX 57,2 mit 39 MK·EZ<sup>-1</sup> trotz eines nahezu identischen Austauschgrades signifikant geringer ist als die Kapazität des Zeolithen CaNaX 52,9 mit 44 MK·EZ<sup>-1</sup>. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass ein Teil der  $\text{Ca}^{2+}$ -

Kationen für die Propanmoleküle erreichbar auf den Kationenpositionen II, III und III' vorliegt und so der abnehmenden Gesamtzahl an Kationen entgegenwirken kann, wohingegen die  $Mg^{2+}$ -Kationen vollständig auf den Positionen I und I' vorzufinden sind und deshalb nicht an der Adsorption von Propan teilnehmen.

In den Adsorptionswärmen bilden sich, vergleichbar zur Adsorption von Ethan, bei den CaNaX-Zeolithen im Bereich geringer Beladungen bis 20 MK·EZ<sup>-1</sup> für die unterschiedlichen Austauschgrade Plateaus bei unterschiedlichen Werten aus, die auf die jeweiligen Wechselwirkungen von Propanmolekülen mit den  $Ca^{2+}$ -Kationen auf den Kationenpositionen II, III und III' zurückzuführen sind. Bei den MgNaX-Zeolithen nimmt die initiale Adsorptionswärme vergleichbar zur Adsorption von Ethan mit zunehmendem Austauschgrad ab, da nur Wechselwirkungen mit  $Na^+$ -Kationen auf den unterschiedlichen Positionen ausgebildet werden. Während bei den beiden niedrigausgetauschten CaNaX-Zeolithen die Adsorptionswärme kontinuierlich mit der Beladung zunimmt, weist der CaNaX 52,9 zunächst eine konstante Adsorptionswärme auf und steigt erst bei einer Beladung von 20 MK·EZ<sup>-1</sup> an. Bei Austauschgraden über 52,9 % folgt auf eine anfangs konstante Adsorptionswärme mit zunehmender Beladung zunächst eine Abnahme bevor diese dann wieder ansteigt. Während die abnehmende Adsorptionswärme wiederum aus der Besetzung energetisch geringerwertiger Adsorptionsplätze folgt, ist die zunehmende Adsorptionswärme bei allen anderen Zeolithen auf die anziehenden lateralen Wechselwirkungen zurückzuführen. Den adsorbierten Propanmolekülen stehen nach Erreichen einer monomolekularen Bedeckung der Adsorbensoberfläche mit zunehmender Beladung immer mehr Nachbarmoleküle für laterale Wechselwirkungen zur Verfügung. Deren Beitrag steigt daher mit einsetzender Mehrschichtadsorption weiter an, bis bei hohen Beladungen die Kapillarkondensation einsetzt. In diesem Punkt erreicht die Adsorptionswärme ihr Maximum und nimmt im Bereich hoher Beladungen stark ab. Dies ist auf Kondensationseffekte der Propanmoleküle im Poresystem zurückzuführen, infogedessen nur noch die Verdampfungsenthalpie freigesetzt wird.

Der beladungsabhängige Anstieg der Adsorptionswärme wird im Rahmen dieser Arbeit jeweils mit der Überkompensation der zunehmenden Stärke der lateralen Wechselwirkungen gegenüber der abnehmenden Stärke der Wechselwirkungen mit den Kationen sowie dem Zeolithgerüst begründet. Die adsorbierte Phase nimmt dabei zunehmend den Charakter einer flüssigen Phase an, sodass der maximale Beitrag der lateralen Wechselwirkungen der Verdampfungsenthalpie des Adsorptivs entsprechen muss. Bei der Adsorption von Propan an den CaNaX-Zeolithen ist der beladungsabhängige Anstieg mit ca. 25 kJ·mol<sup>-1</sup> im Vergleich zur Verdampfungsenthalpie von 14,79 kJ·mol<sup>-1</sup> jedoch deutlich stärker ausgeprägt. Somit lässt sich der Anstieg nicht allein über zusätzliche laterale Wechselwirkungen begründen. Da die Triebkraft der Adsorption bei konstantem Volumen die Freie Energie  $\Delta f$  ist und diese nach

$\Delta f = \Delta h - T \cdot \Delta s$  auch von der Entropie abhängt, soll im Folgenden der Einfluss der Entropie exemplarisch am NaX-Zeolithen genauer betrachtet werden (siehe Abbildung 70).



**Abbildung 70: Änderung der Entropie der Adsorbatphase (links) und Gesamtübersicht aller thermodynamischen Kenngrößen (rechts) von Propan am NaX-Zeolithen**

Im Bereich geringer Beladungen liegt wegen der Vielzahl an möglichen Bindungsplätzen eine große Anzahl energetisch unterschiedlicher Mikrozustände und damit eine hohe Änderung der Entropie vor. Dem entspricht ein hohes Maß an Unordnung, da die Moleküle über die Oberfläche oder den Raum verstreut vorliegen. Mit zunehmender Beladung sinkt die Zahl der möglichen Adsorptionsplätze und die Ordnung steigt. Sind beim Übergang in das Sättigungsplateau Moleküle an allen Kationen adsorbiert, so ist die Ordnung maximal. Bei weiterer Druckerhöhung steigt die Beladung durch eine Neuorientierung der Propanmoleküle zur Optimierung der lateralen Wechselwirkungen und durch die einsetzende Kapillarkondensation weiter schwach an. Infolge der Kapillarkondensation geht die Adsorbatphase in einen flüssigkeitsähnlichen Zustand über, sodass die Unordnung und damit die Änderung der Entropie wieder zunehmen.

Die Freie Adsorptionsenergie weist im Bereich geringer Beladungen hohe negative Werte auf, die mit zunehmender Beladung geringfügig abnehmen. Dies deutet darauf hin, dass über einen weiten Beladungsbereich große Abweichungen vom Referenzzustand vorliegen, die Triebkraft aber nahezu konstant bleibt. Im Bereich hoher Beladungen nähert sich die adsorbierte Phase dem Referenzzustand an. Daher geht die Freie Adsorptionsenergie gegen Null, erreicht diese aber nicht, da der Sättigungsdampfdruck von Propan bei 25 °C 9,5 bar beträgt, die Messung allerdings nur bis zu einem Druck von 1 bar durchgeführt werden kann.

Bei der Adsorption aus einer fluiden Phase sind wie in Abbildung 70 dargestellt sowohl  $\Delta h$  als auch  $\Delta s$  negativ. Je größer die Ordnung in der Adsorbatphase, desto kleiner ist deren Entropie und desto negativer ist  $\Delta s$ . Um einen möglichst großen negativen Wert für  $\Delta f$  zu erreichen, kann daher, wie im Bereich geringer Beladungen zu beobachten ist, in der adsorbierten Phase

auch ein Zustand eingenommen werden, bei dem  $\Delta h$  nicht den maximalen Wert erreicht, wenn gleichzeitig  $\Delta s$  nicht zu stark negativ wird. Das bedeutet, dass bei kleinen Beladungen nicht der energetisch hochwertigste Platz, sondern ein energetisch weniger guter Platz besetzt wird, wenn dadurch eine größere Unordnung erhalten werden kann. Der energetisch hochwertige Adsorptionsplatz wird dann erst bei höheren Beladungen besetzt, sobald der Gewinn durch die Optimierung der Enthalpie im Vergleich zu dem entstehenden Schaden der Entropie größer ist. In diesem Fall übersteigt der energetische Gewinn zwischen der initialen Adsorptionswärme und der maximalen Adsorptionswärme die Verdampfungsenthalpie. Dieser Effekt kann bei der Adsorption von Propan am NaX beobachtet werden.

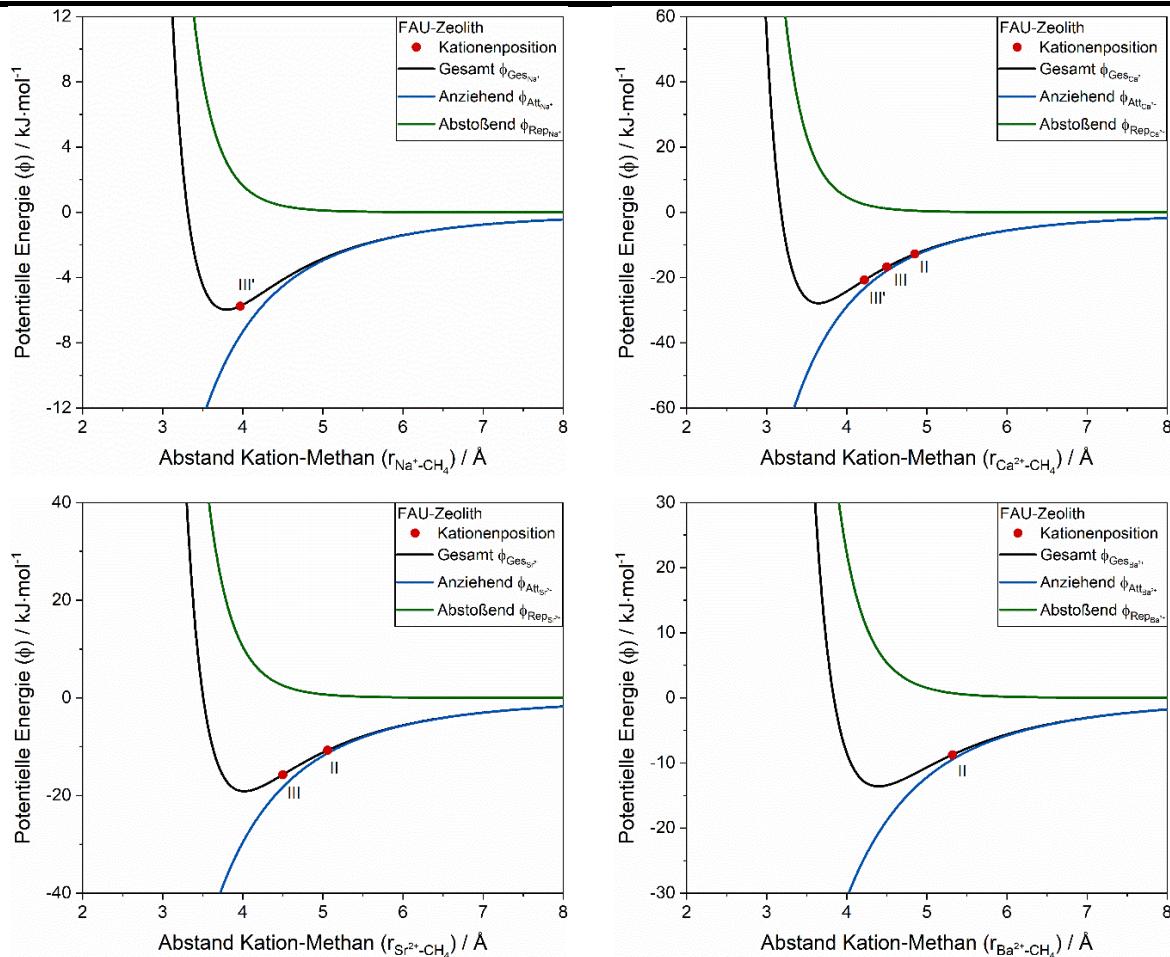
Bei der Bewertung des Einflusses der Kettenlänge auf die initiale Adsorptionswärme an modifizierten CaNaX- und MgNaX-Zeolithen treten identische Zusammenhänge wie beim LTA-Zeolithen auf (siehe Anhang A17). Die initiale Adsorptionswärme steigt dabei unabhängig vom Austauschgrad um ca.  $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  mit jedem zusätzlichen Kohlenstoffatomen an.

### 5.2.3 Energetische Wertigkeit der Reaktionspartner

Wie für die LTA-Zeolithe soll auch für die FAU-Zeolithe die energetische Wertigkeit der an den Wechselwirkungen beteiligten Reaktionspartner quantifiziert werden. Für die Wechselwirkung der Adsorptive Methan, Ethan und Ethen mit dem Zeolithgerüst sind keine Unterscheidungen zwischen verschiedenen Si/Al-Verhältnissen in der Zeolithstruktur von LTA- und FAU-Zeolithen möglich. Bei der Berechnung des energetischen Beitrages des Zeolithgerüstes wurde allerdings festgestellt, dass die Wechselwirkungen mit den  $T$ -Atomen mit ca.  $0,1 - 0,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  vernachlässigbar gering sind. Da jeder Tetraeder unabhängig von der Art der  $T$ -Atome vier Sauerstoffatome besitzt und diese die Wechselwirkungen mit dem Zeolithgerüst dominieren, ist der Einfluss unterschiedlicher Si/Al-Verhältnisse vermutlich gering. Für die FAU-Zeolithe wird deshalb ein identischer energetischer Beitrag von  $9,25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  für das Zeolithgerüst angenommen. Dieser ist für alle Kationenarten gleich. Zudem werden bei der Adsorption von Methan, Ethan und Ethen vergleichbare Wechselwirkungsarten wie beim LTA-Zeolithen erwartet. Da das Basismaterial eine identische Adsorptionswärme wie beim LTA-Zeolithen freisetzt, ist der energetische Beitrag der  $\text{Na}^+$ -Kationen auf den energetisch hochwertigsten Positionen ebenfalls identisch. Für  $\text{Mg}^{2+}$ -Kationen lassen sich beim FAU-Zeolithen keine energetischen Beiträge berechnen, da sich diese bei den FAU-Zeolithen auf Kationenpositionen innerhalb der Sodalith-Käfige und Sechser-Doppelringe anordnen. Wechselwirkungen mit Methan sind auf diesen Positionen nicht möglich, sodass keine spezifische Adsorptionswärme dieser Kationen detektiert wird. Alle weiteren berechneten Beiträge sind in Tabelle 24 zusammengefasst. Die graphische Verteilung der einzelnen energetischen Beiträge in den Potentialverläufen zeigt Abbildung 71.

**Tabelle 24: Energetische Beiträge bei Wechselwirkungen von Methan mit divalenten Kationen in FAU-Zeolithen**

		$Na^+$	$Ca^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Sr^{2+}$	$Sr^{2+}$	$Ba^{2+}$
		III'	II	III	III'	II	III	II
$-\Delta q_{Ads}$	$kJ \cdot mol^{-1}$	15,00	22,00	26,00	30,00	20,00	25,00	18,00
$-\phi_{ZG-CH_4}$	$kJ \cdot mol^{-1}$				9,25			
$-\phi_{M^{n+}-CH_4}$	$kJ \cdot mol^{-1}$	5,75	12,75	16,75	20,75	10,75	15,75	8,75
$r_{M^{n+}-CH_4}$	$\text{\AA}$	3,97	4,85	4,50	4,22	5,06	4,50	5,32
$-\phi_{Ind_{M^{n+}}}$	$kJ \cdot mol^{-1}$	7,27	12,96	17,49	22,62	11,02	17,58	9,00
$-\phi_{Dis_{M^{n+}}}$	$kJ \cdot mol^{-1}$	0,31	0,25	0,39	0,57	0,36	0,74	0,48
$-\phi_{Rep_{M^{n+}}}$	$kJ \cdot mol^{-1}$	-1,83	-0,46	-1,13	-2,44	-0,63	-2,57	-0,73
$-\phi_{total}$	$kJ \cdot mol^{-1}$	5,97		27,86		19,12		13,59
$r_{total}$	$\text{\AA}$	3,80		3,65		4,02		4,40

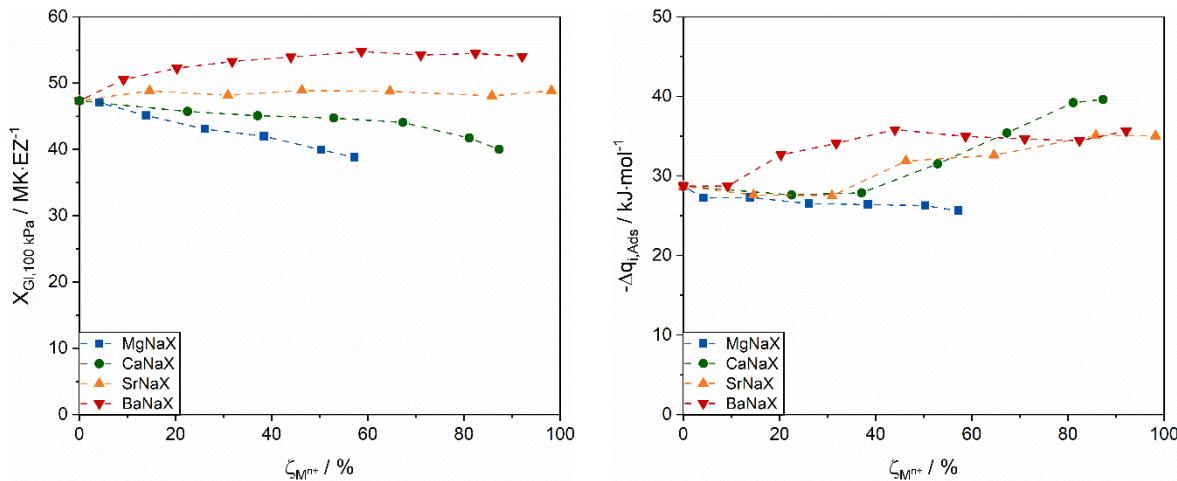
**Abbildung 71: Potentialkurven der Wechselwirkungen von Methan mit  $Na^+$ - (oben, links),  $Ca^{2+}$ - (oben, rechts),  $Sr^{2+}$ - (unten, links) und  $Ba^{2+}$ -Kationen (unten, rechts)**

Für die divalenten Kationen Calcium, Strontium und Barium ist der energetische Beitrag bei den betrachteten FAU-Zeolithen größer als der Beitrag des Zeolithgerüsts. Die Differenz steigt mit zunehmender energetischer Wertigkeit der Kationenpositionen an und der Wechselwirkungsabstand nimmt ab. Mit zunehmender energetischer Wertigkeit nehmen bei den Kationenpositionen II, III und III' sowohl Induktions- und Dispersions- als auch Repulsionswechselwirkungen zu. Ebenfalls nehmen mit zunehmender Periode die Wechselwirkungsabstände zu und die aus den experimentellen Daten extrahierten energetischen Beiträge im Gegensatz zum LTA-Zeolithen geringere Werte an. FAU-Zeolithe verfügen mit 13,7 Å im Vergleich zu LTA-Zeolithen mit 11,4 Å über einen größeren Hohlraumdurchmesser. Zudem liegen die erreichbaren Kationenpositionen II, III und III' exponierter im Superkäfig vor. Die Zugänglichkeit der Kationen ist somit besser, sodass wie auf einer ebenen Oberfläche stärkere Wechselwirkungen mit kleineren Kationen mit hoher Ladungsdichte ausgebildet werden können. Entsprechend liegen die aus den experimentellen Daten extrahierten energetischen Beiträge auch deutlich näher an der Potentialmulde. Für die energetisch hochwertigen Positionen von Ca<sup>2+</sup>- und Sr<sup>2+</sup>-Kationen steigt der Anteil im Vergleich zum LTA-Zeolithen somit von 47,5 % auf 74,4 % bzw. 74,5 % auf 82,3 % an.

Für die Adsorption von Ethan und Ethen an den CaNaX-Zeolithen sind gleiche Tendenzen wie bei der Adsorption von Methan erkennbar (siehe Anhang A18). Aufgrund der höheren Anzahl an Bindungsstellen und der Polarisierbarkeit der C2-Kohlenwasserstoffe sind lediglich die einzelnen Beiträge höher. Wie beim LTA-Zeolithen überwiegen auch beim FAU-Zeolithen bei der Adsorption von Ethen die Induktions- gegenüber den Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen.

#### 5.2.4 Beurteilung der Kationenarten und Kationenverteilungen

Aufbauend auf den Erkenntnissen zu den mechanistischen Abläufen bei der Adsorption an modifizierten FAU-Zeolithen mit divalenten Kationen sollen die Einflüsse der Kationenarten auf Beladung sowie Adsorptionswärme untersucht und diskutiert werden. Abbildung 72 stellt dazu die maximale Kapazität bei 100 kPa (links) und die initiale Adsorptionswärme von Ethan (rechts) als Funktion des Austauschgrades aller untersuchten Kationenarten dar.



**Abbildung 72: Maximale Kapazität bei 100 kPa (links) und initiale Adsorptionswärme (rechts) von Ethan an den modifizierten FAU-Zeolithen**

Die Kapazität der modifizierten FAU Typ-X Zeolithe für Ethan bei 100 kPa nimmt bei den MgNaX- und CaNaX-Zeolithen mit zunehmenden Austauschgrad geringere Werte an, wohingegen die Kapazität der SrNaX-Zeolithe nahezu konstant ist und bei den BaNaX-Zeolithen zunächst bis zu einem Austauschgrad von 71,0 % ansteigt und anschließend ebenfalls konstant ist. Grund für die unterschiedlichen Kapazitäten ist wie bei den LTA-Zeolithen die unterschiedliche Größe und Position der Kationen. Mg<sup>2+</sup>-Kationen ordnen sich in FAU-Zeolithen aufgrund ihrer Größe vorwiegend auf den Positionen I und I' innerhalb der Sodalith-Käfige sowie Sechser-Doppelringe an und bilden somit keine Wechselwirkungen mit Ethan aus. Die CaNaX-Zeolithe besitzen zwar energetisch höherwertige Adsorptionsplätze an den Ca<sup>2+</sup>-Kationen, allerdings können diese den Einfluss der abnehmenden Gesamtzahl an Kationen nicht kompensieren. Bei den SrNaX-Zeolithen ist bspw. bei einem Austauschgrad von 85,8 % die Anzahl erreichbarer Kationen nahezu identisch mit dem Zeolith CaNaX 81,1. Zudem besetzen beide Kationenarten die gleichen Positionen. Da dennoch der Ionenradius von Strontium größer als von Calcium ist, sind die Sr<sup>2+</sup>-Kationen besser erreichbar und können so den Einfluss der abnehmenden Gesamtzahl an Kationen kompensieren. Die BaNaX-Zeolithe verfügen über den größten Ionenradius. Mit zunehmenden Austauschgrad bis 71,0 % nimmt die Anzahl an erreichbarer Ba<sup>2+</sup>-Kationen kontinuierlich zu, weshalb auch die Kapazität bis zu diesem Austauschgrad stetig anwächst. Anschließend ändert sich die Anzahl an erreichbaren Ba<sup>2+</sup>-Kationen nicht und die Kapazität bleibt konstant.

Die initiale Adsorptionswärme von Ethan an den modifizierten FAU-Zeolithen nimmt mit zunehmenden Austauschgrad bei Mg<sup>2+</sup>-Kationen ab und bei Ca<sup>2+</sup>-, Sr<sup>2+</sup>-Kationen und Ba<sup>2+</sup>-Kationen zu. Da die Mg<sup>2+</sup>-Kationen die Kationenpositionen I und I' besetzen, werden nur Wechselwirkungen mit den Na<sup>+</sup>-Kationen ausgebildet. Mit zunehmendem Austauschgrad nimmt die Anzahl der Na<sup>+</sup>-Kationen auf den Kationenpositionen III', III und II schrittweise ab, sodass weniger und energetisch geringerwertige Wechselwirkungspartner zu Verfügung

stehen. Die divalenten Kationen Calcium, Strontium und Barium besetzen mit zunehmendem Austauschgrad energetisch hochwertigere und erreichbare Positionen. Die Stärke der Wechselwirkungen ist dabei umso größer, je größer der Ionenradius und somit die Zugänglichkeit zum Kation ist.

Aufbauend auf diesen Analysen und der systematischen Unterschiede in den Adsorptionswärmen werden theoretische Kationenverteilungen abgeleitet. Im Folgenden werden diese exemplarisch für die CaNaX- und BaNaX-Zeolithe in den Tabellen 25 und 26 dargestellt. Aus Gründen der Vereinfachung werden dabei die Kationenpositionen I und I' sowie III und III' zusammengefasst.

**Tabelle 25: Abgeschätzte Kationenverteilung von  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen in FAU-Zeolithen**

Zeolith	Position I / I'		Position II		Position III / III'		$\Sigma$ Kationen	
	$\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+}$
NaX	32,0	-	32,0	-	24,3	-	88,3	0,0
CaNaX 22,5	12,1	9,9	32,0	-	24,3	-	68,4	9,9
CaNaX 37,1	3,2	16,4	32,0	-	20,3	-	55,5	16,4
CaNaX 52,9	-	15,9	25,5	7,4	16,1	-	41,6	23,3
CaNaX 67,2	-	15,7	14,5	7,0	14,5	7,0	29,0	29,7
CaNaX 81,1	-	17,8	9,5	7,0	10,2	11,0	16,7	35,8
CaNaX 87,3	-	17,7	5,0	6,8	6,2	14,0	11,2	38,5

Für die CaNaX-Zeolithe mit Austauschgraden bis 37,1 % werden in allen Adsorptionswärmen identische Verläufe wie beim Basismaterial festgestellt. Dies deutet darauf hin, dass sich die ersten  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen vollständig auf die nicht erreichbaren Kationenpositionen I und I' setzen. Da zudem bei der Adsorption von Ethin im Bereich hoher Beladungen beim Zeolith CaNaX 37,1 nur geringfügig geringere Beladungen im Vergleich zu den Zeolithen NaX und CaNaX 22,5 gefunden werden, reduziert sich erst bei diesem Zeolithen die Anzahl an erreichbaren Bindungsstellen und somit die Anzahl an  $\text{Na}^+$ -Kationen auf den Positionen II oder III/III'. Für die Zeolithe CaNaX 52,9 bis CaNaX 87,3 entstehen in den Adsorptionswärmen von Methan ausgeprägte Plateaus, welche infolge der Wechselwirkungen von  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen mit Methanmolekülen entstehen. Dabei wird davon ausgegangen, dass jeweils ein Molekül mit einem Kation wechselwirkt, sodass aus den Plateaulängen die Anzahl an  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen auf den erreichbaren Positionen II und III/III' abgelesen werden kann. Die Summe aller Plateaulängen im jeweiligen Zeolithen entspricht dabei der Anzahl an erreichbaren  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen, welche aus der Differenz der Anzahl an  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen in dem jeweiligen Zeolithen zum Zeolith CaNaX 37,1 ermittelt wurde. Die Anzahl an  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen auf den Positionen I

und I' bleibt somit mit zunehmendem Austauschgrad nahezu konstant und liegt im Durchschnitt bei ca. 16 Kationen. Dies wird von vielen Autoren bestätigt (siehe Kapitel 4.1.2).

**Tabelle 26: Abgeschätzte Kationenverteilung von Ba<sup>2+</sup>-Kationen in FAU-Zeolithen**

Zeolith	Position I / I'		Position II		Position III / III'		$\Sigma$ Kationen	
	Na <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>
NaX	32,0	-	32,0	-	24,3	-	88,3	0,0
BaNaX 9,2	23,8	4,1	32,0	-	24,3	-	80,2	4,1
BaNaX 20,3	30,0	2,0	20,4	7,0	20,0	-	70,4	9,0
BaNaX 31,8	32,0	-	14,2	14,0	14,0	-	60,2	14,0
BaNaX 44,0	32,0	-	8,7	19,4	8,7	-	49,4	19,4
BaNaX 58,7	32,0	-	2,5	25,9	2,0	-	36,5	25,9
BaNaX 71,0	25,6	-	-	31,3	-	-	25,6	31,3
BaNaX 82,4	15,5	4,4	-	32,0	-	-	15,5	36,4
BaNaX 92,1	7,0	8,7	-	32,0	-	-	7,0	40,7

Bei den BaNaX-Zeolithen werden bis zu einem Austauschgrad von 9,2 % bei allen Messungen keine Unterschiede im Vergleich zum Basismaterial festgestellt. Die ersten Ba<sup>2+</sup>-Kationen werden somit den nicht erreichbaren Kationenpositionen I und I' zugordnet. Für die Austauschgrade 20,3 % und 31,8 % werden bei der Methanadsorption 7 MK·EZ<sup>-1</sup> bzw. 14 MK·EZ<sup>-1</sup> auf Position II gefunden. Aus der Differenz zur Gesamtzahl an Ba<sup>2+</sup>-Kationen wird die jeweils korrespondierende Anzahl der Kationenposition II zugeordnet. Mit zunehmendem Austauschgrad bis 71,0 % bildet sich bei allen Messreihen ein ausgeprägtes Plateau aus, welches in seiner Länge kontinuierlich zunimmt. Die hohe Affinität der Ba<sup>2+</sup>-Kationen zu Position II ist in der Literatur bekannt, weshalb diese Position kontinuierlich mit Ba<sup>2+</sup>-Kationen gefüllt wird. Ab einem Austauschgrad von 71,0 % ändert sich im Vergleich zum Austauschgrad 92,1 % die Kapazität aller Adsorptive an den BaNaX-Zeolithen nicht. Die Position II ist ab einem Austauschgrad von 71,0 % vollständig mit 32 Kationen gefüllt. Alle weiteren Ba<sup>2+</sup>-Kationen werden sich aufgrund der konstant bleibenden Kapazität auf den nicherreichbaren Kationenpositionen I und I' anordnen. Bei der Adsorption von Ethen und Ethin bleibt zudem die maximale Kapazität aller Zeolithe unabhängig vom Austauschgrad konstant. Da sich jedoch die Summe aller Kationen ändert, muss die Ladungsanzahl auf den erreichbaren Kationenpositionen II, III und III' mit zunehmendem Austauschgrad konstant bleiben. Dies wäre möglich, wenn die Anzahl an Na<sup>+</sup>-Kationen auf den Positionen II, III und III' so reduziert wird, dass die Ladungsanzahl sehr ähnliche Werte um den Wert von 56 annimmt. Die abgeschätzte Kationenverteilung stimmt gut mit in der Literatur gefundenen Verteilungen überein, bei denen ebenfalls nur Ba<sup>2+</sup>-Kationen auf den Positionen I/I' und II gefunden werden (siehe Kapitel 4.1.2).

### 5.2.5 Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse

Die Ergebnisse der systematischen Untersuchung zum Einfluss divalerter Kationen in FAU-Zeolithen auf die Adsorption von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen zeigen signifikante Unterschiede in der Beladung und der freigesetzten Adsorptionswärme in Abhängigkeit der Art, Anzahl und Verteilung der Kationen. Im Folgenden sind die wichtigsten Erkenntnisse für die hier untersuchten Stoffsysteme im betrachteten Messbereich zusammengefasst:

Die Adsorption mit Methan als Probemolekül lieferte ausgeprägte Plateaus in den Adsorptionswärmen, anhand derer eine Identifizierung der Bindungsstellen erfolgt.

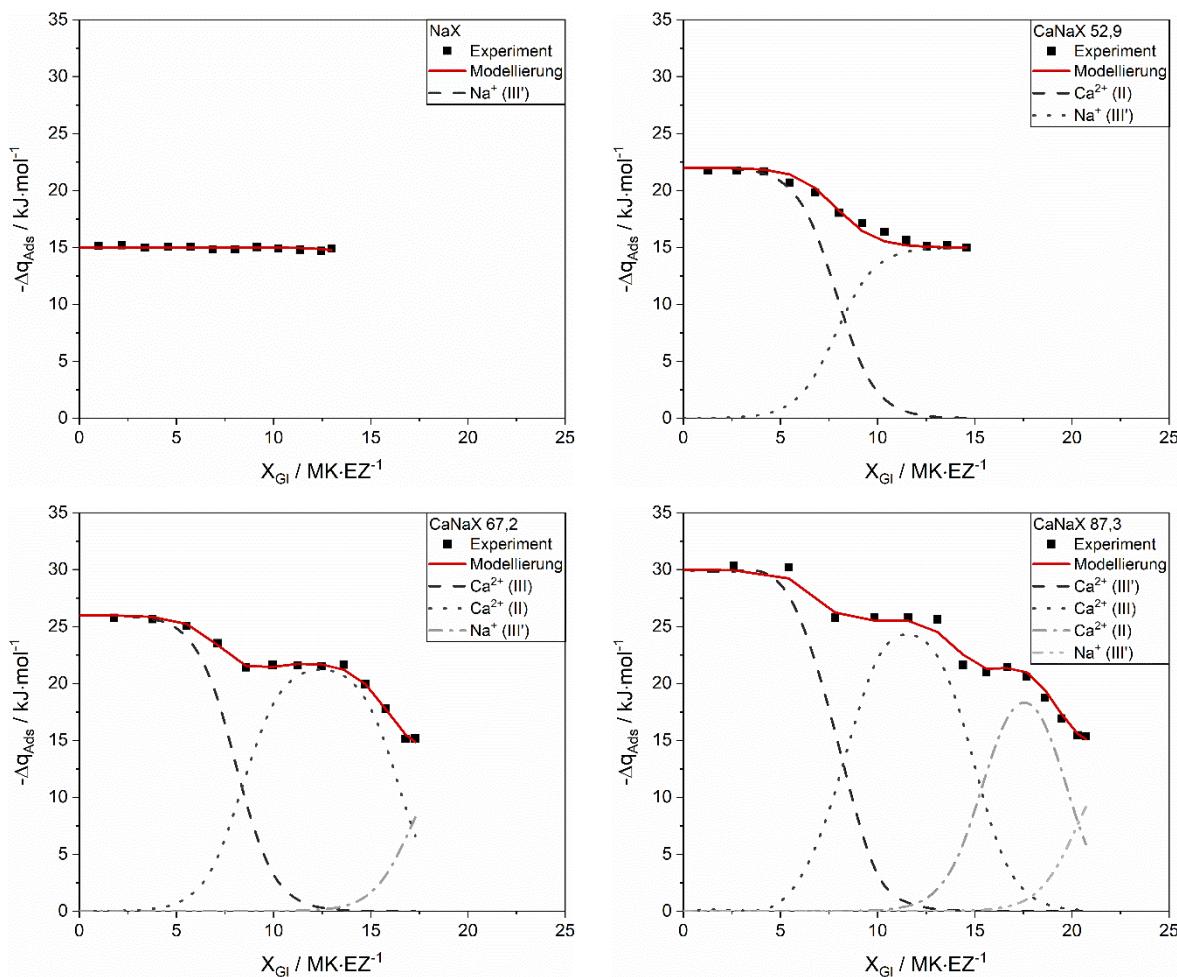
- MgNaX: Alle  $Mg^{2+}$ -Kationen ordnen sich bis zu einem Austauschgrad von 57,2 % auf den Positionen I und I' an. Die Adsorption findet bei MgNaX-Zeolithen nur an  $Na^+$ -Kationen und dem Zeolithgerüst statt. Mit zunehmendem Austauschgrad sinken Kapazität und freigesetzte Adsorptionswärme.
- CaNaX: Bis zu einem Austauschgrad von 37,1 % besetzen die  $Ca^{2+}$ -Kationen bevorzugt die Positionen I und I'. Ab einem Austauschgrad von 37,1 % werden sukzessive die erreichbaren Kationenpositionen in der Reihenfolge II, III und III' besetzt und die Zeolithe weisen zunehmend höhere initiale Adsorptionswärmen auf.
- SrNaX: Bis zu einem Austauschgrad von 30,9 % belegen die  $Sr^{2+}$ -Kationen die Positionen I und I'. Erst mit zunehmendem Austauschgrad werden die Positionen II und III besetzt. An den SrNaX-Zeolithen wird die höchste Kapazität erreicht.
- BaNaX: Die  $Ba^{2+}$ -Kationen füllen bis zu einem Austauschgrad von 71,0 % zunächst vollständig die Position II. Die Kapazität und die freigesetzte Wärme stagniert bei Austauschgraden > 71,0 %. Bei höheren Austauschgraden besetzen die  $Ba^{2+}$ -Kationen die Positionen I und I' und liefern keinen weiteren Beitrag zur Adsorption.

Eine Variation der Bindungsart und Kettenlänge der Adsorptive gibt Aufschluss über die ablaufenden Adsorptionsmechanismen an modifizierten Zeolithen. Es werden vergleichbare Erkenntnisse über den Einfluss der Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen und der  $\pi$ -Komplexe sowie der zunehmenden Kettenlänge wie beim LTA-Zeolithen gewonnen. Bei der Adsorption von Propan an FAU-Zeolithen optimieren die Moleküle im Bereich geringer Beladungen bevorzugt ihre Entropie, weshalb der Beitrag der lateralen Wechselwirkungen mit zunehmender Beladung um mehr als die Verdampfungsenthalpie des Adsorptivs ansteigt.

Bei den FAU-Zeolithen nehmen im Gegensatz zu den LTA-Zeolithen die energetischen Beiträge mit abnehmender Kationengröße zu. Dies lässt sich auf die bessere Erreichbarkeit der Kationen im größeren Hohlraum durchmessers zurückführen. Der Anteil der repulsiven Wechselwirkungen darf nicht vernachlässigt werden.

### 5.3 Mathematische Modellierung der Adsorptionswärme

Die Modellierung der beladungsabhängigen Adsorptionswärme mit Hilfe des in Kapitel 3.1 beschriebenen Modells wird im Folgenden exemplarisch am NaX-Zeolith sowie an den modifizierten FAU-Zeolithen CaNaX 52,9, CaNaX 67,2 und CaNaX 87,3 dargestellt. Abbildung 73 zeigt die Adsorptionswärmen von Methan. Die Symbole repräsentieren die experimentellen Messdaten, die gestrichelten grauen Linien die jeweiligen Verteilungsfunktionen der unterschiedlichen Kationenpositionen und die durchgezogene rote Linie die resultierende modellierte Adsorptionswärme. Die Modellierung liefert dabei keine mathematische Funktion, sondern für jeden Messpunkt einen modellierten Punkt in den Verteilungsfunktionen. Infolge der begrenzten Anzahl an Messpunkten kann es bei der Darstellung der modellierten Adsorptionswärme zu eckig wirkenden Verläufen kommen.



**Abbildung 73: Modellierte Verläufe der beladungsabhängigen Adsorptionswärme von Methan am NaX- und an CaNaX-Zeolithen**

Die Anzahl an Summanden im Modell steht direkt proportional im Zusammenhang mit der Anzahl an erreichbaren Wechselwirkungspartnern. So besitzt der NaX-Zeolith bei der Adsorption von Methan lediglich einen Summanden, da ausschließlich simultane Wechselwirkungen mit dem Zeolithgerüst und Kationen auf Position III' ausgebildet werden.

Mit zunehmendem Austauschgrad steigt die Anzahl an energetisch unterschiedlichen Positionen an, da die  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen unterschiedliche Kationenpositionen besetzen. So besitzt der Zeolith CaNaX 52,9 zwei, der CaNaX 67,2 drei und der CaNaX 87,3 vier Summanden. Die Adsorption findet bei allen Zeolithen zunächst an den energetisch hochwertigsten Positionen statt. Die erste Verteilungsfunktion liefert somit bei  $X_{Gl} = 0$  den maximalen initialen Wärmebeitrag. Mit zunehmender Beladung nimmt der Beitrag der Verteilungsfunktion ab, wobei zeitgleich der Einfluss des zweiten Adsorptionsplatzes durch dessen Belegung ansteigt. Im Schnittpunkt der beiden Verteilungen ist der Beitrag beider Adsorptionsplätze zur Adsorptionswärme gleich. Mit weiter zunehmender Beladung dominiert aufgrund der ansteigenden Verteilungsfunktion der Einfluss des zweiten Adsorptionsplatzes, wohingegen der Einfluss des ersten Adsorptionsplatzes weiter abnimmt. Der maximale Wärmebeitrag (Peakhöhe) der Verteilungsfunktionen sinkt mit zunehmender Beladung aufgrund der Adsorption an energetisch weniger hochwertigen Positionen. Laterale Wechselwirkungen treten bei der Adsorption von Methan in dem untersuchten Messbereich nicht auf, weshalb kein ansteigender Beitrag berücksichtigt wird. Die modellierten Verläufe beschreiben die Adsorptionswärmen bei allen Zeolithen über den gesamten Beladungsbereich sehr gut. Das Fehlerquadrat erreicht das in Kapitel 3.3 vorgegebene Qualitätskriterium und weist bei allen Stoffsystemen einen Wert kleiner Fünf auf. Die angepassten Fittingparameter  $N_{o,p}$ , welche die Anzahl adsorbierter Moleküle an den jeweiligen Kationenpositionen beschreiben, sind in Tabelle 27 zusammengefasst. Die experimentellen Daten sind als Schätzwerte zu verstehen und ergeben sich aus der Länge der Plateaus, die aus den Diagrammen abgelesen wird.

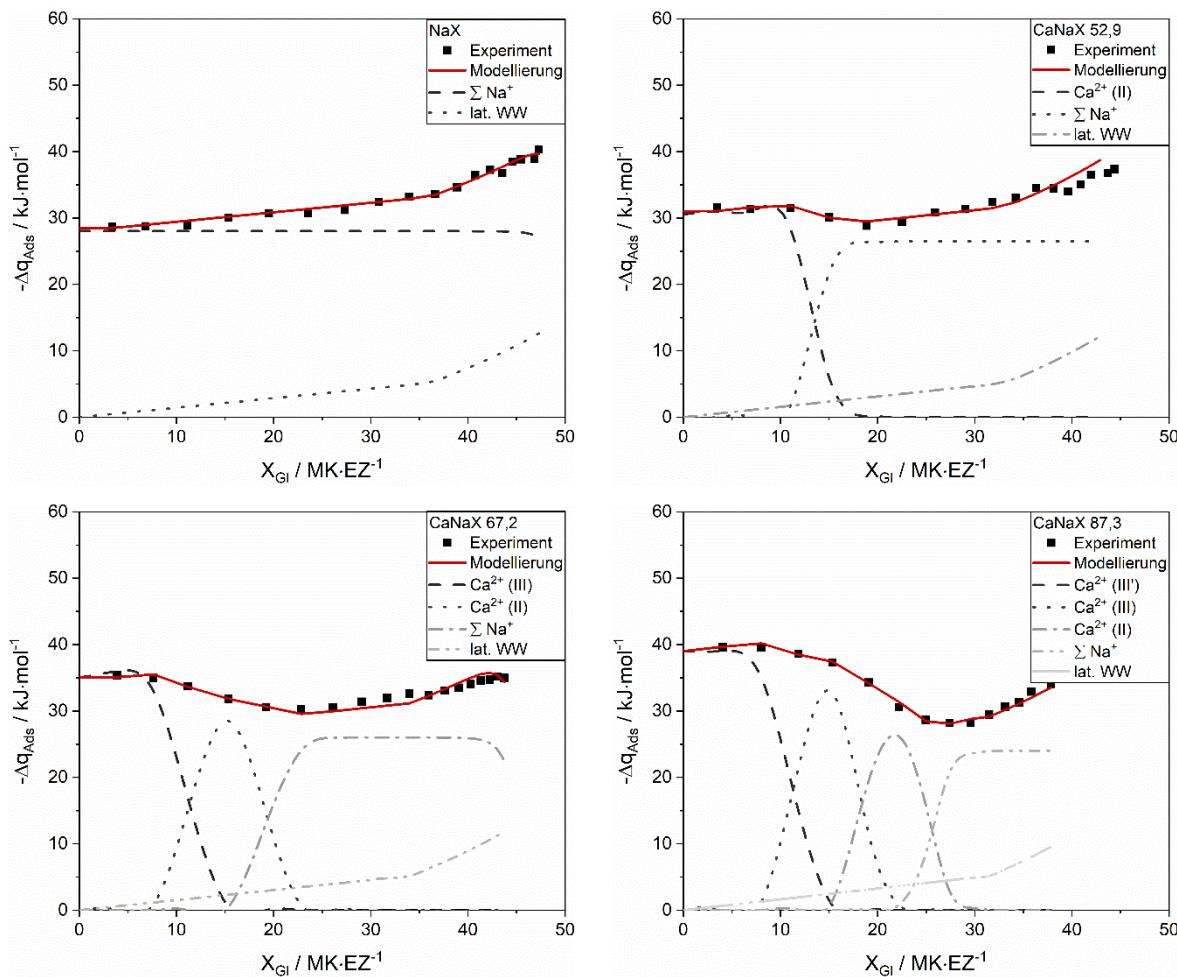
**Tabelle 27: Fittingparameter zur Modellierung der Adsorptionswärme von Methan**

Zeolith	$N_{\text{Na}^+}$ (III')		$N_{\text{Ca}^{2+}}$ (II)		$N_{\text{Ca}^{2+}}$ (III)		$N_{\text{Ca}^{2+}}$ (III')		Fehlerquadrat
	Exp.	Mod.	Exp.	Mod.	Exp.	Mod.	Exp.	Mod.	
NaX	13,0	17,0	-	-	-	-	-	-	0,20
CaNaX 52,9	-	14,0	7,5	7,9	-	-	-	-	2,20
CaNaX 67,2	-	10,0	7,5	8,0	7,2	8,0	-	-	0,66
CaNaX 87,3	-	6,0	6,0	4,2	7,4	6,8	6,6	7,9	4,51

Mit zunehmendem Austauschgrad nimmt die Anzahl adsorbierter Moleküle an den  $\text{Na}^+$ -Kationen ab. Grund dafür ist zum einen die zunehmende Anzahl an  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen, an denen aufgrund des höheren Adsorptionspotentials die Adsorption zuerst stattfindet. Zum anderen nimmt mit zunehmendem Austauschgrad die Anzahl an  $\text{Na}^+$ -Kationen ab. Bei der Anzahl adsorbierter Moleküle an den  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen können sehr gute Übereinstimmungen von  $\pm 1 \text{ MK}\cdot\text{EZ}^{-1}$  zwischen den experimentellen und modellierten Plateaulängen festgestellt werden. Auch die Gesamtzahl an erreichbaren  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen aus der postulierten Kationenverteilung (siehe Kapitel 5.2.4) stimmt in guter Näherung mit der gefundenen Anzahl

adsorberter Moleküle überein. Dies bestätigt die Vermutung, dass mit jedem  $\text{Ca}^{2+}$ -Kation nur ein Methanmolekül wechselwirken kann.

Die mathematische Modellierung wurde an den gleichen Materialien auch für die Adsorption von Ethan und Ethen durchgeführt. Abbildung 74 zeigt die graphische Nachbildung und Tabelle 28 die angepassten Fittingparameter für die beladungsabhängige Adsorptionswärme von Ethan. Aufgrund des überlagernden Beitrags der lateralen Wechselwirkungen ist dabei keine Unterscheidung des energetischen Beitrags von  $\text{Na}^+$ -Kationen auf verschiedenen Positionen möglich. Die Wechselwirkungen mit  $\text{Na}^+$ -Kationen werden deshalb als ein Summenparameter zusammengefasst.



**Abbildung 74: Modellierte Verläufe der beladungsabhängigen Adsorptionswärme von Ethan am NaX- und an CaNaX-Zeolithen**

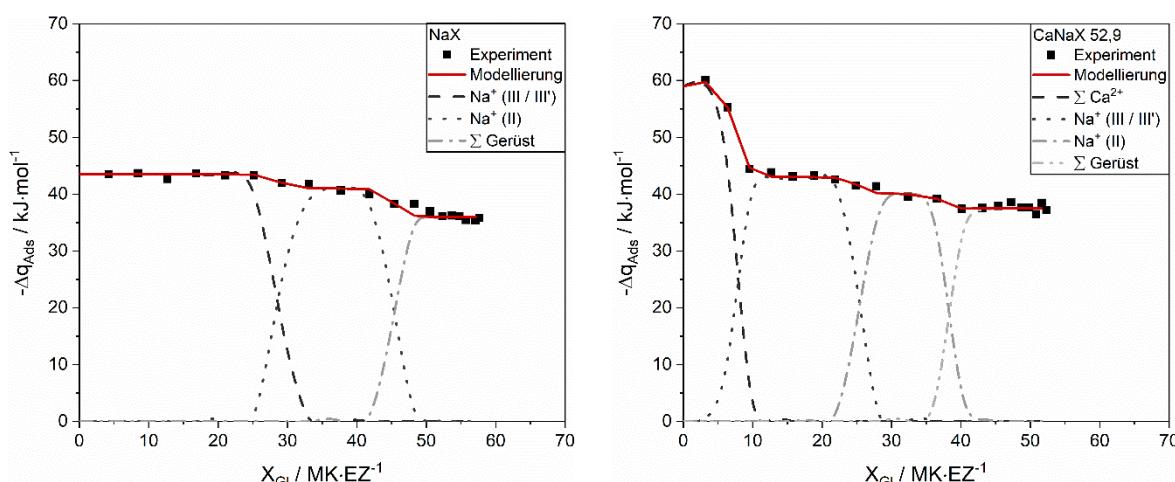
Qualitativ liefert die Modellierung eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Verläufen. Alle Fehlerquadrate sind kleiner Zehn. Neben den einzelnen Summanden für die Wechselwirkungen mit den jeweiligen Kationenpositionen treten bei der Adsorption von Ethan zusätzlich laterale Wechselwirkungen auf. Diese steigen bis zu einem Bedeckungsgrad von eins linear und anschließend exponentiell an. Der Einfluss der lateralen Wechselwirkungen an der Stärke aller Wechselwirkungen nimmt mit zunehmender Beladung zu.

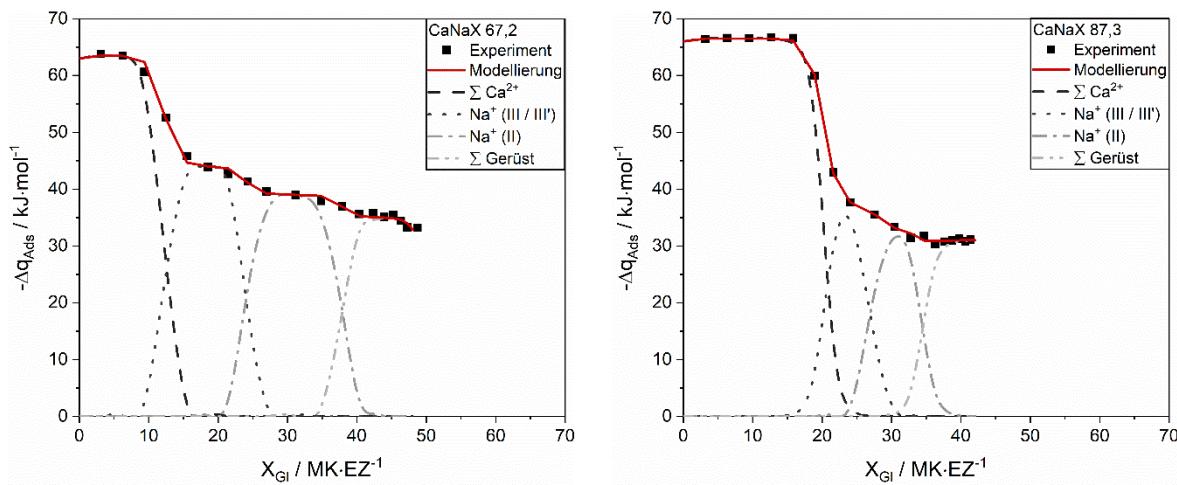
**Tabelle 28: Fittingparameter zur Modellierung der Adsorptionswärme von Ethan**

Zeolith	$\Sigma N_{Na^+}$	$N_{Ca^{2+}} (II)$	$N_{Ca^{2+}} (III)$	$N_{Ca^{2+}} (III')$	Fehlerquadrat
NaX	50,6	-	-	-	4,57
CaNaX 52,9	39,0	13,6	-	-	7,57
CaNaX 67,2	26,0	11,1	8,1	-	9,53
CaNaX 87,3	22,0	7,0	7,0	11,8	4,68

Für die Anzahl adsorbiertener Moleküle an den  $Na^+$ -Kationen auf den Positionen II, III und III' werden abnehmende Werte mit zunehmendem Austauschgrad festgestellt. Dies ist wie bei der Adsorption von Methan auf die unterschiedliche Anzahl an  $Na^+$ - und  $Ca^{2+}$ -Kationen zurückzuführen. Des Weiteren ist die ermittelte Anzahl adsorbiertener Moleküle an den  $Ca^{2+}$ -Kationen bei der Adsorption von Ethan im Vergleich zu Adsorption von Methan deutlich größer. Zudem ist die Anzahl adsorbiertener Moleküle größer als die Anzahl an Kationen auf den jeweiligen Positionen. So besitzt bspw. der Zeolith CaNaX 52,9 mit ca. sieben wechselwirksamen  $Ca^{2+}$ -Kationen auf Position II einen  $N_{o,p}$ -Wert von 13,6. Dies deutet darauf hin, dass bei der Adsorption von Ethan aufgrund der zunehmenden Moleküllänge mehrere Moleküle an einem Kation adsorbieren.

Die Verläufe der experimentellen und modellierten Adsorptionswärmen von Ethen an den ausgewählten CaNaX-Zeolithen stellt Abbildung 75 gegenüber. Im Gegensatz zu den Adsorptiven Methan und Ethan werden bei Ethen die Wechselwirkungen mit den  $Ca^{2+}$ -Kationen zu einem Summenparameter zusammengefasst, da aufgrund der  $\pi$ -Komplex-Bildung die energetischen Beiträge ähnlich sind und sich nicht eindeutig unterscheiden lassen. Zudem werden weitere Verteilungsfunktionen für die Wechselwirkungen mit  $Na^+$ -Kationen auf der Position II sowie mit dem Zeolithgerüst aufgestellt.





**Abbildung 75: Modellierte Verläufe der beladungsabhängigen Adsorptionswärme von Ethen am NaX- und an CaNaX-Zeolithen**

Visuell ermöglicht der inkrementelle Ansatz eine gute Anpassung der modellierten Adsorptionswärme an die Verläufe der experimentellen Messdaten. Aufgrund einer sehr vergleichbaren energetischen Wertigkeit der  $\text{Na}^+$ -Kationen auf den Positionen II, III und III' sind die maximalen Wärmebeiträge und somit auch die Peakhöhen der verschiedenen Summanden nahezu identisch. Laterale Wechselwirkungen treten aufgrund des überkritischen Verhaltens von Ethen bei 25 °C nicht auf. Die ermittelten Fittingparameter sind in Tabelle 29 gegenübergestellt.

**Tabelle 29: Fittingparameter zur Modellierung der Adsorptionswärme von Ethen**

Zeolith	$\Sigma N_{\text{Ca}^{2+}}$	$N_{\text{Na}^+}$ (III & III')	$N_{\text{Na}^+}$ (II)	$\Sigma N_{\text{ZG}}$	Fehlerquadrat
NaX	-	28,8	16,5	16,0	4,01
CaNaX 52,9	7,4	17,8	13,0	18,0	6,44
CaNaX 67,2	12,2	11,8	11,8	15,0	7,61
CaNaX 87,3	20,2	6,8	7,5	17,0	2,08

Die Anzahl der adsorbierten Moleküle an den  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen steigt mit zunehmendem Austauschgrad an. Die ermittelten Werte sind nahezu identisch mit der Anzahl an erreichbaren  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen in den jeweiligen Zeolithen. Auch die Summe der adsorbierten Moleküle an den  $\text{Na}^+$ -Kationen entspricht der Gesamtzahl an  $\text{Na}^+$ -Kationen, wobei der  $N_{o,p}$ -Wert für  $\text{Na}^+$ -Kationen auf den Positionen II und III'/III mit zunehmendem Austauschgrad nahezu simultan abnimmt. Auch die in Kapitel 5.2.4 vorgestellte theoretische Kationenverteilung geht von einem simultanen Austausch der  $\text{Na}^+$ -Kationen auf den Positionen II sowie III/III' aus, sodass an diesen Positionen folglich weniger Moleküle adsorbieren können. Die Ergebnisse zeigen somit die gute Anwendbarkeit der Modellierung.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

### 6.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den Einfluss von divalenten Kationen auf die Adsorptionseigenschaften von Zeolithen zu untersuchen. Dabei sollten insbesondere die auftretenden Wechselwirkungen und Adsorptionsmechanismen aufgeklärt und quantifiziert werden.

Hierzu wurden systematisch modifizierte LTA- und FAU-Zeolithe verwendet, bei denen durch den schrittweisen Austausch der  $\text{Na}^+$ -Kationen gegen divalente Erdalkalikationen die Kationenart und -anzahl sowie deren Verteilung in der Zeolithstruktur verändert wurden. An diesen Zeolithen wurden simultan Adsorptionsisothermen und beladungsabhängige Adsorptionswärmen mit einer volumetrischen Messeinheit und einem Sensorgaskalorimeter vermessen.

Der Arbeit lag dabei eine dreistufige Methodik zugrunde. Zuerst wurden durch die Adsorption von Methan als Probemolekül verschiedene Adsorptionsplätze identifiziert. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurden durch systematische Variation des Adsorptivs, d. h. der Bindungsart und Kettenlänge von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen, die vorliegenden Wechselwirkungen mit den Kationen aufgeklärt. Aus der Interpretation der experimentellen Daten wurde zudem ein tieferes mechanistisches Verständnis der auftretenden Adsorptionsmechanismen abgeleitet. Abschließend wurden den Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorptiv energetische Beiträge zugeordnet, indem die jeweiligen Wechselwirkungspotentiale berechnet und gegenübergestellt wurden. Darauf aufbauend erfolgte eine Modellierung der beladungsabhängigen Adsorptionswärme anhand eines in Anlehnung an die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion aufgestellten inkrementellen Modells.

Bei der Adsorption an modifizierten Zeolithen wurden signifikante Unterschiede in den Beladungen und freigesetzten Adsorptionswärmen in Abhängigkeit der Kationenart und -anzahl festgestellt. Dabei liegen zwei gegenläufige Effekte vor. Zum einen reduziert sich mit zunehmendem Austauschgrad die Gesamtzahl an Kationen und somit an Bindungsstellen im Zeolithen. Zum anderen können mit divalenten Kationen stärkere Wechselwirkungen ausgebildet werden. Welcher dieser Effekte überwiegt, hängt vom jeweiligen Stoffsystem ab.

Bei der Adsorption von Methan zeigen alle untersuchten Zeolithe ausgeprägte Plateaus in der Adsorptionswärme, welche für Wechselwirkungen von Methan mit unterschiedlichen Kationen auf verschiedenen Positionen stehen. Bei den LTA-Zeolithen wurden bei der Modifikation mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen erstmalig Kationenverteilungen aus XRPD-Messungen mit energetischen

Daten aus der Adsorptionskalorimetrie kombiniert. Den Plateaus konnten so Wechselwirkungen mit Ca<sup>2+</sup>-Kationen auf Position I und II zugeordnet werden. Aufbauend auf diesen Überlegungen wurden bei den MgNaA-Zeolithen Mg<sup>2+</sup>-Kationen auf den Positionen I' und II gefunden. Mg<sup>2+</sup>-Kationen auf Position I' weisen dabei eine geringere energetische Wertigkeit als Ca<sup>2+</sup>-Kationen auf, da sich die Mg<sup>2+</sup>-Kationen infolge des geringen Ionenradius tiefer im Zeolithgerüst anordnen und daher stärker von den Sauerstoffatomen abgeschirmt werden. Auch bei den SrNaA-Zeolithen wurden divalente Kationen auf den Positionen I und II ermittelt. Die um 3,5 kJ·mol<sup>-1</sup> höhere energetische Wertigkeit der Sr<sup>2+</sup>-Kationen auf Position I im Vergleich zu Ca<sup>2+</sup>-Kationen kann auf den größeren Ionenradius zurückgeführt werden, aufgrund dessen Sr<sup>2+</sup>-Kationen besser zugänglich sind und stärkere Wechselwirkungen mit den Methanmolekülen ausbilden können. Ba<sup>2+</sup>-Kationen werden in LTA-Zeolithen nur auf Position II gefunden. Aufgrund des großen Ionenradius der Ba<sup>2+</sup>-Kationen blockieren diese den Zugang zum  $\alpha$ -Käfig, sodass bei der Adsorption an BaNaA-Zeolithen sterische Ausschlüsse und abnehmende Kapazitäten mit steigendem Austauschgrad auftreten.

Bei den FAU-Zeolithen werden ebenfalls in Abhängigkeit der Kationenart und des Austauschgrades unterschiedliche Positionen besetzt. So zeigen die CaNaX-Zeolithe bis zu einem Austauschgrad von 37,1 % keine Unterschiede in der Beladung und der Adsorptionswärme. Dies deutet darauf hin, dass sich die ersten Ca<sup>2+</sup>-Kationen innerhalb der Sodalith-Käfige und Sechser-Doppelringe auf den Positionen I und I' anordnen. Mit zunehmendem Austauschgrad besetzen die Ca<sup>2+</sup>-Kationen die weiteren Positionen in der Reihenfolge II, III, III'. Bei den MgNaX-Zeolithen ordnen sich bei allen Austauschgraden die Mg<sup>2+</sup>-Kationen innerhalb der Sodalith-Käfige und Sechser-Doppelringe an. Die Mg<sup>2+</sup>-Kationen haben somit keinen Einfluss auf die Adsorption und es werden nur Wechselwirkungen mit den verbliebenen Na<sup>+</sup>-Kationen ausgebildet. Ähnlich wie bei den CaNaX-Zeolithen besetzen auch die ersten Sr<sup>2+</sup>-Kationen im FAU-Zeolithen die Positionen I und I'. Bei Austauschgraden größer 46,3 % werden dann auch die Positionen II und III besetzt, wobei die Sr<sup>2+</sup>-Kationen energetisch höherwertige Adsorptionsplätze darstellen. Ba<sup>2+</sup>-Kationen besetzen in FAU-Zeolithen vorwiegend die Position II. Die mit zunehmendem Austauschgrad höhere Anzahl an Ba<sup>2+</sup>-Kationen auf dieser Position führt zu einer konstanten Adsorptionswärme im untersuchten Beladungsbereich.

Bei der Adsorption von Ethan an den modifizierten Zeolithen werden vor allem Induktions- und Dispersionswechselwirkungen festgestellt. Die Beladung und Adsorptionswärme ist im Vergleich zu den Basismaterialien umso größer, je höher die Anzahl an divalenten Kationen im Zeolithen ist. Aufgrund der zweifachen Ladung können diese Kationen stärkere Wechselwirkungen ausbilden und besetzen mit zunehmendem Austauschgrad energetisch höherwertige Positionen. Während die Differenz der Adsorptionswärmen an den Basismaterialien zwischen Ethan und Ethen vergleichbar zu derjenigen zwischen Ethen und

Ethin ist, tritt bei den modifizierten Zeolithen mit divalenten Kationen ein größerer Unterschied zwischen Ethan und Ethen und dafür kein Unterschied zu Ethin auf. Dies deutet darauf hin, dass die divalenten Kationen zusätzlich zu den Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen auch einen  $\pi$ -Komplex ausbilden, bei dem im Falle von Calcium Elektronendichte aus dem  $\pi$ -Molekülorbital des Ethens in das freie 4s-Orbital des  $\text{Ca}^{2+}$ -Kations übertragen wird. Bei Ethin ist hingegen in den initialen Adsorptionswärmen nahezu kein Einfluss der divalenten Kationen zu erkennen. Folglich scheint Ethin sowohl mit  $\text{Na}^+$ -Kationen als auch mit den divalenten Kationen energetisch ähnliche  $\pi$ -Komplexe ausbilden zu können. Eine geringere Adsorptionswärme an Zeolithen mit  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen zeigt, dass mit  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen keine  $\pi$ -Komplexe ausgebildet werden können. Vermutlich ist das 6s-Orbital des  $\text{Ba}^{2+}$ -Kations zu weit vom Kern entfernt, sodass die  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen als Akzeptor zu schwach sind, um Elektronen aus den  $\pi$ -Orbitalen des Ethen- und Ethinmoleküls aufzunehmen. Mit zunehmender Anzahl an Kohlenstoffatomen werden aufgrund der höheren Anzahl an Bindungsstellen und der größeren Polarisierbarkeit stärkere Wechselwirkungen mit den Zeolithen ausgebildet. Die initiale Adsorptionswärme steigt um ca. 10  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  je C-Atom an. Sowohl zum Einfluss der Bindungsart als auch der Kettenlänge wurden sowohl an LTA- als auch an FAU-Zeolithen gleiche Mechanismen festgestellt.

Durch die Abschätzung der energetischen Beiträge der Reaktionspartner konnte ein großer Beitrag der Wechselwirkungen mit dem Zeolithgerüst festgestellt werden. Dabei dominieren vor allem die Wechselwirkungen mit den Sauerstoffatomen, da diese in Richtung des Hohlraumkäfigs gerichtet sind. Die energetischen Beiträge der divalenten Kationen sind im Vergleich zum Beitrag des  $\text{Na}^+$ -Kations deutlich größer. Die Induktionswechselwirkungen haben daran den größten Anteil. Aufgrund der Überlagerung einer Vielzahl an Einflussfaktoren in käfigförmigen Poresystemen ist im untersuchten Beladungsbereich der Beitrag der Induktionswechselwirkungen zudem stärker als der Beitrag der spezifischen Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen. Repulsive Wechselwirkungen mit einem Anteil von ca. 35 % dürfen bei der Betrachtung der Wechselwirkungen nicht vernachlässigt werden. Im Vergleich zum FAU-Zeolithen nehmen beim LTA-Zeolithen die energetischen Beiträge mit zunehmender Periode zu, da kleinere Kationen von den Sauerstoffatomen abgeschirmt werden und die größeren Kationen exponierter vorliegen. In FAU-Zeolithen nehmen die energetischen Beiträge der erreichbaren divalenten Kationen hingegen mit zunehmender Periode ab.

Eine Gegenüberstellung der verschiedenen Kationenarten bei der Adsorption von Ethan zeigt, dass insbesondere die Kationenposition sowie der Ionenradius und damit die Zugänglichkeit entscheidend für die Beladung und die Stärke der Wechselwirkungen sind. Ordnen sich die divalenten Kationen auf verschiedenen Positionen an, ist ein Zusammenspiel aus vielen Einflussfaktoren dafür verantwortlich, an welchem Material die höchste Beladung und initiale Adsorptionswärme erreicht werden kann. Sind alle divalenten Kationen auf einer identischen

Position angeordnet, sind die Beladung und initiale Adsorptionswärme umso größer, je größer der Ionenradius ist. Dabei ist zudem die Zeolithstruktur entscheidend, da diese die Erreichbarkeit des jeweiligen Kations beeinflusst. Exemplarisch abgeleitete Kationenverteilungen auf Basis der beladungsabhängigen Verläufe der Adsorptionswärmen zeigen eine gute Übereinstimmung mit Literaturdaten. So erfolgt bei BaNaX-Zeolithen mit zunehmendem Austauschgrad eine Besetzung der Kationenposition II. Erst bei hohen Austauschgraden werden zusätzlich die Kationenpositionen I und I' besetzt.

Die mathematische Modellierung der Adsorptionswärme anhand des neu entwickelten inkrementellen Modells liefert qualitativ eine sehr gute Annäherung an die experimentellen Verläufe. Die ermittelten Fittingparameter geben Aufschluss über die Anzahl adsorbierter Moleküle an den jeweiligen Kationen und bestätigen bspw. bei der Adsorption von Methan die Vermutung, dass mit jedem  $\text{Ca}^{2+}$ -Kation nur ein Methanmolekül wechselwirkt. Die Methode liefert eine gute Näherung der Anzahl an  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen und stimmt mit postulierten Kationenverteilungen aus der Literatur überein. Somit trägt die Modellierung ebenfalls zu einem tieferen Verständnis der Adsorptionsmechanismen bei der Adsorption von Kohlenwasserstoffen an Zeolithen bei.

## 6.2 Kritische Diskussion der Arbeit

Die Identifizierung der Bindungsstellen durch Zuordnung von Kationenpositionen zu den Plateaus in den Adsorptionswärmen von Methan konnte nur bei den LTA-Zeolithen mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen durch XRPD-Messungen verifiziert werden. Für alle anderen untersuchten Systeme war dies nicht möglich. Die Zuordnung der Plateaus in den Adsorptionswärmen basierte somit auf theoretischen Kationenverteilungen und ist folglich kritisch zu betrachten. Zur eindeutigen Zuordnung der Kationenpositionen zu den auftretenden Effekten in den kalorischen Daten sind kristallographische Untersuchungen aller verwendeten Zeolithe unerlässlich. Da diese Messmethode am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik nicht zur Verfügung steht, muss ein entsprechender Kooperationspartner die notwendigen, sehr aufwendigen XRPD-Messungen durchführen und hinsichtlich der Kationenverteilung auswerten. Dies ist u. a. Gegenstand eines Forschungsantrags, der sich zurzeit (2023) in Begutachtung befindet.

Zudem ist die Annahme, dass Methan nur mit einem Kation wechselwirkt, kritisch zu hinterfragen. Methan besitzt einen Moleküldurchmesser von ca. 3,9 Å und ist damit nur geringfügig kleiner als die Fensteröffnung des LTA-Zeolithen (4,4 Å). Auch die berechneten Wechselwirkungsabstände mit dem Zeolithgerüst von 4,2 Å lassen bei einem Hohlraumkäfigdurchmesser von 11,4 Å beim LTA-Zeolithen die Vermutung zu, dass zusätzlich Wechselwirkungen mit weiteren Bindungspartnern auftreten. Auch bei der Annahme, dass sich die adsorbierten Moleküle direkt an die Kationen anlagern, handelt es sich um eine stark

vereinfachte Darstellung. Vermutlich liegt ein komplexes Kraftfeld, welches aus einer Vielzahl elektrostatischer Kräfte gebildet wird, vor. In diesem werden sich die Moleküle energetisch optimal anordnen. Auch eine Veränderung des Kraftfelds durch eine höhere Anzahl an Molekülen oder eine Veränderung der Art und Anzahl an Kationen ist denkbar, sodass die Adsorptive nicht fest an der gleichen Position verbleiben. Zur Evaluierung der korrekten Zusammenhänge wären *in-situ* XRPD-Untersuchungen oder Raman-Spektroskopie notwendig. Mit Hilfe dieser Methoden kann die Anordnung der Moleküle während eines Adsorptionsprozesses und bei unterschiedlichen Beladungen verfolgt werden.

Des Weiteren sind die angestellten Interpretationen hinsichtlich der Art und Stärke der vorliegenden Wechselwirkungen sowie der ablaufenden Adsorptionsmechanismen anhand der Adsorptionsisothermen und beladungsabhängigen Adsorptionswärmern teilweise spekulativ. Aufgrund der Vielzahl an überlagerten Effekten und Einflussfaktoren sind Unterschiede zumeist nur schwierig zu diskutieren und Zusammenhänge oftmals unklar. Auch der Vorschlag der  $\pi$ -Komplex-Bildung ist trotz valider Indizien wie der systematischen Veränderung der Adsorptionswärme ohne weitergehende Untersuchungen nur ein mechanistischer Vorschlag. Ein ganzheitliches Verständnis wäre vielleicht mithilfe von vertieften *in-situ* Untersuchungen oder molekulardynamischen Simulationen, wie Monte-Carlo-Simulationen, in Abhängigkeit der jeweiligen strukturellen Eigenschaften und Oberflächenchemie der Zeolithe möglich.

Der zur Modellierung der beladungsabhängigen Adsorptionswärme in Anlehnung an die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion aufgestellte inkrementelle Ansatz lässt zudem nur eine bedingte physikalische Interpretation zu. Eine simultane Besetzung von unterschiedlichen Kationenpositionen mit ähnlicher energetischer Wertigkeit in Form einer Boltzmann-Verteilung wurde nur indirekt betrachtet. Da der Ansatz zudem auf einer Reihe vereinfachender Annahmen beruht, sollten die Ergebnisse nur als erste Abschätzung verstanden werden.

### 6.3 Ausblick

Aus den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit ergeben sich einige Ansatzpunkte für weiterführende Forschungsarbeiten.

So liefert die Verwendung modifizierter Zeolithe mit systematisch variiertem Austauschgrad eine aussichtsreiche Basis, um gezielt den Einfluss der Art, Anzahl und Verteilung von Kationen auf die Adsorptionseigenschaften zu untersuchen. Neben der Modifizierung mit divalenten Kationen könnte eine Modifizierung mit monovalenten Kationen durchgeführt werden. Hierdurch bleibt beim Austausch die Anzahl an Kationen identisch, während sich gleichzeitig Größe und Ladungsdichte der Kationen verändern und so die Auswirkungen dieser

Eigenschaften gezielt untersucht werden können. Alternativ würde sich auch der Austausch von  $\text{Na}^+$ -Kationen gegen Cadmium-, Kupfer- oder Silberkationen anbieten. Diese Schwermetalle verfügen über d-Orbitale, die laut Literatur bei der Adsorption von Ethen oder Ethin Elektronendichte aus dem  $\pi$ -Molekülorbital übertragen [9]. Dadurch kommt es zur Ausbildung von  $\pi$ -Komplexen, die durch eine Rückbindung von Elektronendichte aus den d-Orbitalen in die Orbitale des Kohlenwasserstoffs stabilisiert wird. Mit Hilfe systematischer Austauschreihen könnte dieser Mechanismus detailliert untersucht und mit der hier postulierten  $\pi$ -Komplex-Bildung von Ethen mit den  $\text{Ca}^{2+}$ -,  $\text{Sr}^{2+}$ - und  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen sowie von Ethin zusätzlich auch mit den  $\text{Na}^+$ -Kationen verglichen werden.

Eine tiefgehende Untersuchung der Wechselwirkungen und Adsorptionsmechanismen mit dem Zeolithgerüst könnte anhand von Zeolithen mit unterschiedlichen Si/Al-Verhältnissen durchgeführt werden. Dies war in der vorliegenden Arbeit nicht möglich, da die untersuchten LSX-, NaX-, NaY- und USY-Zeolithe aus unterschiedlichen Quellen synthetisiert wurden. Somit traten überlagernde Einflüsse auf, die eine eindeutige Zuordnung der Effekte aufgrund unterschiedlicher Si/Al-Verhältnisse und somit einen systematischen Vergleich nicht möglich machten. Das Problem könnte jedoch umgangen werden, indem ausgehend von einem Zeolithen mit niedrigen Si/Al-Verhältnis eine Dealuminierung mit Salzsäure unterschiedlicher Molarität oder ausgehend von einem Zeolithen mit hohem Si/Al-Verhältnis eine Desilicierung mit Natronlauge unterschiedlicher Molarität durchgeführt wird.

Darüber hinaus könnte die Wahl des Probemoleküls ausgeweitet werden, um die Charakterisierung der Zeolithe zu erweitern. Wasser kann z. B. in die Sodalith-Käfige diffundieren. Systematische kalorimetrische Untersuchungen könnten somit Aufschluss über die Kationenverteilung innerhalb der Sodalith-Käfige und Sechser-Doppelringe liefern und damit insbesondere zur weiteren Charakterisierung der  $\text{MgNaX}$ -Zeolithe beitragen. Neben der Untersuchung von Kationenverteilungen könnte durch die Adsorption von bspw. Ammoniak auch die chemische Oberflächenstruktur der Zeolithe charakterisiert werden. Erste Untersuchungen mittels Ammoniak-TPD an FAU-Zeolithen mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen lieferten signifikante Unterschiede in den TPD-Verläufen in Abhängigkeit der Art und Anzahl an Kationen und lassen vorliegende Effekte vermuten.

Zudem könnte aufbauend auf den Erkenntnissen der Beladungsabhängigkeit der Adsorptionswärme eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit angestrebt werden. Aus den Adsorptionsisothermen könnten durch die Verwendung thermodynamischer Modelle wie der Isosterenmethode oder dem Ansatz nach van't-Hoff die theoretischen Adsorptionswärmen ermittelt und mit den experimentellen Adsorptionswärmen verglichen werden. Ein solcher Vergleich von kalorimetrischen und isosterischen Adsorptionswärmen, die an dem gleichen Gerät aufgezeichnet wurden, konnte bisher in der Literatur nicht gefunden werden.

## VI Literaturverzeichnis

1. Puppe, L. Zeolithe - Eigenschaften und technische Anwendungen. *Chem. Unserer Zeit* **1986**, *20*, 117–127, doi:10.1002/ciuz.19860200404.
2. Reiss, G. Die Verwendung von Molekularsieb-Zeolithe in der Adsorptionstechnik. *Periodica Polytechnica. Chemical Engineering* **1975**, 137–164.
3. Bathen, D.; Breitbach, M. *Adsorptionstechnik*; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 2001, ISBN 978-3-642-62117-8.
4. Sattler, K. *Thermische Trennverfahren*; John Wiley & Sons: Hoboken, 2012, ISBN 3-527-30243-3.
5. Löwenstein, W. The Distribution of Aluminum in the Tetrahedra of Silicates and Aluminates. *Am. Mineral.* **1954**, *39*, 92–96.
6. Xu, R.; Pang, W.; Yu, J.; Huo Qisheng; Chen, J. *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and structure*; Wiley: Chichester, 2007, ISBN 978-0-470-82233-3.
7. Baerlocher, C.; McCusker, L.B.; Olson, D.H. *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6th rev. ed.; Elsevier: Amsterdam, 2007, ISBN 978-0-444-53064-6.
8. *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*; Kulprathipanja, S., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2010, ISBN 978-3-527-32505-4.
9. Yang, R.T. *Adsorbents: Fundamentals and Applications*; Wiley-Interscience: Hoboken, NJ, 2003, ISBN 0-471-29741-0.
10. Pilchowski, K.; Gaedeke, R.; Karch, J.; Wolf, F. Beitrag zur Kationenverteilung und Diffusion in 5A-Zeolithen. *Krist. Techn.* **1978**, *13*, 47–55, doi:10.1002/crat.19780130107.
11. Bonenfant, D.; Kharoune, M.; Niquette, P.; Mimeaule, M.; Hausler, R. Advances in principal factors influencing carbon dioxide adsorption on zeolites. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2008**, *9*, 13007, doi:10.1088/1468-6996/9/1/013007.
12. *Numerical data and functional relationships in science and technology: New series*; Fischer, R.X.; Baur, W.H.; Baur, W.H.; Fischer, R.X.; Landolt, H.; Börnstein, R.; Martienssen, W., Eds.; Springer: Berlin, 2006, ISBN 9783540443810.
13. Lührs, H.; Derr, J.; Fischer, R.X. K and Ca exchange behavior of zeolite A. *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *151*, 457–465, doi:10.1016/j.micromeso.2011.09.025.
14. Yeom, Y.H.; Kim, Y.; Seff, K. Crystal Structure of a Hydrogen Sulfide Sorption Complex of Dehydrated Partially Cobalt(II)-Exchanged Zeolite A. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 8373–8377, doi:10.1021/jp9530921.
15. Koh, K.O.; Mu Shik, J. Theoretical study of ionic selectivities and adsorption of water in zeolite A. *Zeolites* **1985**, *5*, 313–316, doi:10.1016/0144-2449(85)90164-2.

16. Amaro, A.A.; Seff, K. The crystallographic determination of the sorption sites for ethyne in zeolite 4A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1201, doi:10.1039/C39720001201.
17. Al Ezzi, A.; Ma, H. Equilibrium Adsorption Isotherm Mechanism of Water Vapor on Zeolites 3A, 4A, X, and Y. In *Volume 6: Energy*. ASME 2017 International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Tampa, Florida, USA, 03–09 Nov. 2017; American Society of Mechanical Engineers, 2017, ISBN 978-0-7918-5841-7.
18. Inamuddin; Luqman, M. *Ion Exchange Technology I*; Springer Netherlands: Dordrecht, 2012, ISBN 978-94-007-1699-5.
19. Seff, K. Structural chemistry inside zeolite A. *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 121–128, doi:10.1021/ar50100a001.
20. Buttefey, S.; Boutin, A.; Mellot-Draznieks, C.; Fuchs, A.H. A Simple Model for Predicting the Na<sup>+</sup> Distribution in Anhydrous NaY and NaX Zeolites. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9569–9575, doi:10.1021/jp0105903.
21. Vitale, G.; Mellot, C.F.; Bull, L.M.; Cheetham, A.K. Neutron Diffraction and Computational Study of Zeolite NaX: Influence of SIII' Cations on Its Complex with Benzene. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4559–4564, doi:10.1021/jp970393x.
22. Olson, D.H. The crystal structure of dehydrated NaX. *Zeolites* **1995**, *15*, 439–443, doi:10.1016/0144-2449(95)00029-6.
23. Olson, D.H. Reinvestigation of the crystal structure of the zeolite hydrated NaX. *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 2758–2764, doi:10.1021/j100708a006.
24. Zhu, L.; Seff, K. Reinvestigation of the Crystal Structure of Dehydrated Sodium Zeolite X. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 9512–9518, doi:10.1021/jp991817l.
25. Jaramillo, E.; Auerbach, S.M. New Force Field for Na Cations in Faujasite-Type Zeolites. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 9589–9594, doi:10.1021/jp991387z.
26. Fischer, F. Hydrothermale Stabilität von 13X-Zeolithen: Experimentelle Untersuchung und Modellierung. Dissertation; Technische Universität München, München, 2018.
27. Fischer, R.X.; Sehovic, M.; Baur, W.H.; Paulmann, C.; Gesing, T.M. Crystal structure and morphology of fully hydrated zeolite Na-A. *Zeitschrift für Kristallographie* **2012**, *227*, 438–445, doi:10.1524/zkri.2012.1501.
28. Frising, T.; Leflaive, P. Extraframework cation distributions in X and Y faujasite zeolites: A review. *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *114*, 27–63, doi:10.1016/j.micromeso.2007.12.024.
29. Takaishi, T. Ordered distribution of Na ions in dehydrated NaX zeolite. *Zeolites* **1996**, *17*, 389–392, doi:10.1016/0144-2449(96)00020-6.
30. Abrioux, C.; Coasne, B.; Maurin, G.; Henn, F.; Jeffroy, M.; Boutin, A. Cation Behavior in Faujasite Zeolites upon Water Adsorption: A Combination of Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 10696–10705, doi:10.1021/jp902274t.

31. Calestani, G.; Bacca, G.; Andreetti, G.D. Structural study of zeolite X exchanged with 'f' transition elements. I. Crystal structure of reference hydrated Na<sup>+</sup> · X. *Zeolites* **1987**, *7*, 54–58, doi:10.1016/0144-2449(87)90120-5.
32. Beauvais, C.; Guerrault, X.; Coudert, F.-X.; Boutin, A.; Fuchs, A.H. Distribution of Sodium Cations in Faujasite-Type Zeolite: A Canonical Parallel Tempering Simulation Study. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 399–404, doi:10.1021/jp036085i.
33. Yeom, Y.H.; Jang, S.B.; Kim, Y.; Song, S.H.; Seff, K. Three Crystal Structures of Vacuum-Dehydrated Zeolite X, M 46 Si 100 Al 92 O 384 , M = Mg<sup>2+</sup> , Ca<sup>2+</sup> , and Ba<sup>2+</sup>. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 6914–6920, doi:10.1021/jp970907s.
34. Feuerstein, M.; Hunger, M.; Engelhardt, G.; Amoureux, J.P. Characterisation of sodium cations in dehydrated zeolite NaX by <sup>23</sup>Na NMR spectroscopy. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **1996**, *7*, 95–103, doi:10.1016/S0926-2040(96)01246-5.
35. Buttefey, S.; Boutin, A.; Fuchs, A.H. Cation distribution in faujasite-type zeolites: A test of semi-empirical force fields for Na cations. *Mol. Simul.* **2002**, *28*, 1049–1062, doi:10.1080/0892702021000011070.
36. García-Sánchez, A.; García-Pérez, E.; Dubbeldam, D.; Krishna, R.; Calero, S. A Simulation Study of Alkanes in Linde Type A Zeolites. *Adsorpt. Sci. Technol.* **2007**, *25*, 417–427, doi:10.1260/026361707783908274.
37. Starke, A.; Pasel, C.; Bläker, C.; Eckardt, T.; Zimmermann, J.; Bathen, D. Impact of Na<sup>+</sup> and Ca<sup>2+</sup> Cations on the Adsorption of H<sub>2</sub>S on Binder-Free LTA Zeolites. *Adsorpt. Sci. Technol.* **2021**, *2021*, 1–12, doi:10.1155/2021/5531974.
38. *New Developments in Adsorption/Separation of Small Molecules by Zeolites*; Valencia, S.; Rey, F., Eds., 1st ed. 2020; Springer International Publishing; Imprint Springer: Cham, 2020, ISBN 978-3-030-63852-8.
39. Ritter, J.A.; Kapoor, A.; Yang, R.T. Localized Adsorption with Lateral Interaction on Random and Patchwise Heterogeneous Surfaces. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 6785–6791, doi:10.1021/j100380a046.
40. Sing, K.S.W.; Williams, R.T. The Use of Molecular Probes for the Characterization of Nanoporous Adsorbents. *Part. Part. Syst. Charact.* **2004**, *21*, 71–79, doi:10.1002/ppsc.200400923.
41. Ogawa, K.; Nitta, M.; Aomura, K. A theoretical study of the site selectivity of the zeolite cation. 1. Site selectivities of alkali and alkaline earth metal cations in zeolite A. *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 1655–1660, doi:10.1021/j100503a017.
42. Grande, C.A.; Gigola, C.; Rodrigues, A.E. Adsorption of Propane and Propylene in Pellets and Crystals of 5A Zeolite. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 85–92, doi:10.1021/ie010494o.

43. Hyun, S.H.; Danner, R.P. Equilibrium adsorption of ethane, ethylene, isobutane, carbon dioxide, and their binary mixtures on 13X molecular sieves. *J. Chem. Eng. Data* **1982**, *27*, 196–200, doi:10.1021/je00028a029.
44. Mofarahi, M.; Salehi, S.M. Pure and binary adsorption isotherms of ethylene and ethane on zeolite 5A. *Adsorption* **2013**, *19*, 101–110, doi:10.1007/s10450-012-9423-1.
45. Narin, G.; Martins, V.F.; Campo, M.; Ribeiro, A.M.; Ferreira, A.; Santos, J.C.; Schumann, K.; Rodrigues, A.E. Light olefins/paraffins separation with 13X zeolite binderless beads. *Separation and Purification Technology* **2014**, *133*, 452–475, doi:10.1016/j.seppur.2014.06.060.
46. Da Silva, F.A.; Rodrigues, A.E. Adsorption Equilibria and Kinetics for Propylene and Propane over 13X and 4A Zeolite Pellets. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 2051–2057, doi:10.1021/ie980640z.
47. Berlier, K.; Olivier, M.-G.; Jadot, R. Adsorption of methane, ethane, and ethylene on zeolite. *J. Chem. Eng. Data* **1995**, *40*, 1206–1208, doi:10.1021/je00022a011.
48. Loughlin, K.F.; Hasanain, M.A.; Abdul-Rehman, H.B. Quaternary, ternary, binary, and pure component sorption on zeolites. 2. Light alkanes on Linde 5A and 13X zeolites at moderate to high pressures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, *29*, 1535–1546, doi:10.1021/ie00103a064.
49. Maurin, G.; Bourrelly, S.; Llewellyn, P.L.; Bell, R.G. Simulation of the adsorption properties of CH<sub>4</sub> in faujasites up to high pressure: Comparison with microcalorimetry. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *89*, 96–102, doi:10.1016/j.micromeso.2005.09.024.
50. Hosseinpour, S.; Fatemi, S.; Mortazavi, Y.; Gholamhoseini, M.; Ravanchi, M.T. Performance of CaX Zeolite for Separation of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, and CH<sub>4</sub> by Adsorption Process; Capacity, Selectivity, and Dynamic Adsorption Measurements. *Separation Science and Technology* **2010**, *46*, 349–355, doi:10.1080/01496395.2010.508478.
51. Dunne, J.A.; Rao, M.; Sircar, S.; Gorte, R.J.; Myers, A.L. Calorimetric Heats of Adsorption and Adsorption Isotherms. 2. O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, and SF<sub>6</sub> on NaX, H-ZSM-5, and Na-ZSM-5 Zeolites. *Langmuir* **1996**, *12*, 5896–5904, doi:10.1021/la960496r.
52. Masuda, T.; Tsutsumi, K.; Takahashi, H. Calorimetric evidence for nonspecific and specific interactions of several gases with surfaces of NaA and CaNaA zeolites. *J. Colloid Interface Sci.* **1980**, *77*, 238–242, doi:10.1016/0021-9797(80)90436-1.
53. Harper, R.J.; Stifel, G.R.; Anderson, R.B. Adsorption of gases on 4A synthetic zeolite. *Can. J. Chem.* **1969**, *47*, 4661–4670, doi:10.1139/v69-770.

54. HUANG, W.; MCCORMICK, J.; LOBO, R.; CHEN, J. Selective hydrogenation of acetylene in the presence of ethylene on zeolite-supported bimetallic catalysts. *Journal of Catalysis* **2007**, *246*, 40–51, doi:10.1016/j.jcat.2006.11.013.
55. Lee, C.J.; Sharp, M.A.; Smith, R.S.; Kay, B.D.; Dohnálek, Z. Adsorption of ethane, ethene, and ethyne on reconstructed Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(001). *Surface Science* **2021**, *714*, 121932, doi:10.1016/j.susc.2021.121932.
56. Sassen, N.R.M.; Hartog, A.J. den; Jongerius, F.; Aarts, J.F.M.; Ponec, V. Adsorption and reactions of ethyne. Effects of modifiers and formation of bimetallics. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1989**, *87*, 311, doi:10.1039/DC9898700311.
57. Bezus, A.; Kiselev, A.; Du, P.Q. The influence of size, charge and concentration of exchange cations on the adsorption of ethane and ethylene by zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science* **1972**, *40*, 223–232, doi:10.1016/0021-9797(72)90012-4.
58. Carter, J.L.; Yates, D.J.C.; Lucchesi, P.J.; Elliott, J.J.; Kevorkian, V. The Adsorption of Ethylene on a Series of Near-Faujasite Zeolites Studied by Infrared Spectroscopy and Calorimetry. *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 1126–1136, doi:10.1021/j100876a026.
59. Habgood, H.W. ADSORPTIVE AND GAS CHROMATOGRAPHIC PROPERTIES OF VARIOUS CATIONIC FORMS OF ZEOLITE X. *Can. J. Chem.* **1964**, *42*, 2340–2350, doi:10.1139/v64-342.
60. Sethia, G.; Soman, R.S.; Chand Bajaj, H. Adsorption of carbon monoxide, methane and nitrogen on alkaline earth metal ion exchanged zeolite-X: structure, cation position and adsorption relationship. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 12773–12781, doi:10.1039/C4RA11511B.
61. Zhang, J.; Burke, N.; Yang, Y. Molecular Simulation of Propane Adsorption in FAU Zeolites. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 9666–9674, doi:10.1021/jp301780z.
62. Khairul Sozana; Nor Kamarudin; Halimatou Hamdan; Hanapi Mat. *METHANE ADSORPTION CHARACTERISTIC DEPENDENCY ON ZEOLITE STRUCTURES AND PROPERTIES*, 2003.
63. Zhang, S.Y.; Talu, O.; Hayhurst, D.T. High-pressure adsorption of methane in zeolites NaX, MgX, CaX, SrX and BaX. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1722–1726, doi:10.1021/j100157a044.
64. Moura, P.A.S.; Bezerra, D.P.; Vilarrasa-Garcia, E.; Bastos-Neto, M.; Azevedo, D.C.S. Adsorption equilibria of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in cation-exchanged zeolites 13X. *Adsorption* **2016**, *22*, 71–80, doi:10.1007/s10450-015-9738-9.
65. Triebe, R.W.; Tezel, F.H.; Khulbe, K.C. Adsorption of methane, ethane and ethylene on molecular sieve zeolites. *Gas Separation & Purification* **1996**, *10*, 81–84, doi:10.1016/0950-4214(95)00016-X.
66. I. E. Neimark. Cation exchange as a means of chemical and structural modification of zeolites. *Report at the general meeting of the department of general and technical chemistry* **1965**, 959–968.

67. Bezas, A.G.; Kiselev, A.V.; Lopatkin, A.A.; Du, P.Q. Molecular statistical calculation of the thermodynamic adsorption characteristics of zeolites using the atom–atom approximation. Part 1.—Adsorption of methane by zeolite NaX. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1978**, *74*, 367–379, doi:10.1039/F29787400367.
68. Wender, A.; Barreau, A.; Lefebvre, C.; Di Lella, A.; Boutin, A.; Ungerer, P.; Fuchs, A.H. Adsorption of n-alkanes in faujasite zeolites: molecular simulation study and experimental measurements. *Adsorption* **2007**, *13*, 439–451, doi:10.1007/s10450-007-9036-2.
69. Xu, X.; Zhao, X.; Sun, L.; Liu, X. Adsorption separation of carbon dioxide, methane, and nitrogen on H $\beta$  and Na-exchanged  $\beta$ -zeolite. *J. Nat. Gas Chem.* **2008**, *17*, 391–396, doi:10.1016/S1003-9953(09)60015-3.
70. Calero, S.; Dubbeldam, D.; Krishna, R.; Smit, B.; Vlugt, T.J.H.; Denayer, J.F.M.; Martens, J.A.; Maesen, T.L.M. Understanding the role of sodium during adsorption: a force field for alkanes in sodium-exchanged faujasites. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11377–11386, doi:10.1021/ja0476056.
71. Fuchs, A.H.; Cheetham, A.K. Adsorption of Guest Molecules in Zeolitic Materials: Computational Aspects. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 7375–7383, doi:10.1021/jp010702q.
72. Pillai, R.S.; Sethia, G.; Jasra, R.V. Sorption of CO, CH 4 , and N 2 in Alkali Metal Ion Exchanged Zeolite-X: Grand Canonical Monte Carlo Simulation and Volumetric Measurements. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 5816–5825, doi:10.1021/ie901713m.
73. Higgins, F.M.; Leeuw, N.H. de; Parker, S.C. Modelling the effect of water on cation exchange in zeolite A. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 124–131, doi:10.1039/b104069n.
74. Tahraoui, Z.; Nouali, H.; Marichal, C.; Forler, P.; Klein, J.; Daou, T.J. Influence of the Compensating Cation Nature on the Water Adsorption Properties of Zeolites. *Molecules* **2020**, doi:10.3390/molecules25040944.
75. Sun, H.; Di Wu; Liu, K.; Guo, X.; Navrotsky, A. Energetics of Alkali and Alkaline Earth Ion-Exchanged Zeolite A. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 15251–15256, doi:10.1021/acs.jpcc.6b04840.
76. Sun, H.; Wu, D.; Guo, X.; Navrotsky, A. Energetics and structural evolution of Na-Ca exchanged zeolite A during heating. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 9241–9247, doi:10.1039/c5cp00016e.
77. Florian Birkmann. Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Adsorption kurzkettiger Kohlenwasserstoffe bei tiefen Temperaturen. Dissertation, Duisburg.
78. Ruthven, D.M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*; Wiley: New York, 1984, ISBN 0-471-86606-7.
79. Yang, R.T. *Gas Separation by Adsorption Processes*; Butterworths: Boston, 1987, ISBN 0-409-90004-4.

80. Kärger, J.; Ruthven, D.M.; Theodōru, T.N. *Diffusion in Nanoporous Materials*; Wiley-VCH: Weinheim, 2012, ISBN 978-3-527-31024-1.
81. Kast, W. *Adsorption aus der Gasphase: Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren*; VCH: Weinheim, 1988, ISBN 3-527-26719-0.
82. Langmuir, I. THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1361–1403, doi:10.1021/ja02242a004.
83. Do, D.D. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*; Imperial College Press: London, 1998, ISBN 1-86094-130-3.
84. Freundlich, H. Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1907**, *57U*, 385–470, doi:10.1515/zpch-1907-5723.
85. Ayawei, N.; Ebelegi, A.N.; Wankasi, D. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry* **2017**, 2017, 1–11, doi:10.1155/2017/3039817.
86. Park, Y.; Moon, D.-K.; Kim, Y.-H.; Ahn, H.; Lee, C.-H. Adsorption isotherms of CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, Ar and H<sub>2</sub> on activated carbon and zeolite LiX up to 1.0 MPa. *Adsorption* **2014**, *20*, 631–647, doi:10.1007/s10450-014-9608-x.
87. Romero-Pérez, A.; Aguilar-Armenta, G. Adsorption Kinetics and Equilibria of Carbon Dioxide, Ethylene, and Ethane on 4A(CECA) Zeolite. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 3625–3630, doi:10.1021/je100215c.
88. Choudary, N.V.; Kumar, P.; Bhat, T.S.G.; Cho, S.H.; Han, S.S.; Kim, J.N. Adsorption of Light Hydrocarbon Gases on Alkene-Selective Adsorbent. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2002**, *41*, 2728–2734, doi:10.1021/ie010546.
89. Fleming, I. *Molekülorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, 1. Aufl.; Wiley-VCH: Weinheim, 2012, ISBN 3527330690.
90. Mortimer, C.E.; Müller, U. *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*, 9., überarbeitete Auflage; Thieme: Stuttgart, 2007, ISBN 978-3-13-484309-5.
91. Kurzweil, P. *Chemie: Grundlagen, technische Anwendungen, Rohstoffe, Analytik und Experimente*, 11., überarbeitete und erweiterte Auflage; Springer Vieweg: Wiesbaden, Heidelberg, 2020, ISBN 978-3-658-27502-0.
92. Atkins, P.W.; Paula, J. de. *Physikalische Chemie*, 4., vollst. überarb. Aufl.; Wiley-VCH: Weinheim, 2006, ISBN 3-527-31546-2.
93. Dougherty, D.A. The cation-π interaction. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 885–893, doi:10.1021/ar300265y.
94. Derrah, R.I.; Ruthven, D.M. Sorption of the Inert Gases (Ar, Kr, and Xe) in Type A Zeolites. *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 996–1006, doi:10.1139/v75-142.
95. *Introduction to Zeolite Science and Practice*; van Bekkum, H.; Cejka, J.; Corma, A.; Schüth, F., Eds., 3. rev. ed.; Elsevier: Amsterdam, 2007, ISBN 978-0-444-53063-9.

96. Rouquerol, F. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Second edition; Elsevier/Academic Press: Amsterrdam, 2014, ISBN 978-0-08-097035-6.
97. Handy, B.E.; Sharma, S.B.; Spiewak, B.E.; Dumesic, J.A. A Tian-Calvet heat-flux microcalorimeter for measurement of differential heats of adsorption. *Meas. Sci. Technol.* **1993**, 4, 1350–1356, doi:10.1088/0957-0233%2F4%2F12%2F007.
98. Bläker, C. Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Kombination von Adsorptionsvolumetrie und -kalorimetrie. Dissertation; Universität Duisburg-Essen, Universität Duisburg-Essen.
99. Frederik Berg. Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur adsorptiven Aufreinigung von Erdgasen. Dissertation, Duisburg.
100. Weiß, S. *Thermisches Trennen: Ausrüstungen und ihre Berechnung*; VCH Verl.-Ges: Weinheim, 1986, ISBN 3527262032.
101. Himeno, S.; Komatsu, T.; Fujita, S. High-Pressure Adsorption Equilibria of Methane and Carbon Dioxide on Several Activated Carbons. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, 50, 369–376, doi:10.1021/je049786x.
102. Manca, C.; Martin, C.; Roubin, P. Comparative Study of Gas Adsorption on Amorphous Ice: Thermodynamic and Spectroscopic Features of the Adlayer and the Surface. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 8929–8934, doi:10.1021/jp022198a.
103. Srivastava, V.C.; Mall, I.D.; Mishra, I.M. Adsorption thermodynamics and isosteric heat of adsorption of toxic metal ions onto bagasse fly ash (BFA) and rice husk ash (RHA). *Chem. Eng. J.* **2007**, 132, 267–278, doi:10.1016/j.cej.2007.01.007.
104. Horn, J.R.; Russell, D.; Lewis, E.A.; Murphy, K.P. Van't Hoff and calorimetric enthalpies from isothermal titration calorimetry: are there significant discrepancies? *Biochemistry* **2001**, 40, 1774–1778, doi:10.1021/bi002408e.
105. Chiang, Y.-C.; Chiang, P.-C.; Huang, C.-P. Effects of pore structure and temperature on VOC adsorption on activated carbon. *Carbon* **2001**, 39, 523–534, doi:10.1016/S0008-6223(00)00161-5.
106. Dubinin, M.M. The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces. *Chem. Rev.* **1960**, 60, 235–241, doi:10.1021/cr60204a006.
107. Askalany, A.A.; Saha, B.B. Towards an accurate estimation of the isosteric heat of adsorption – A correlation with the potential theory. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, 490, 59–63, doi:10.1016/j.jcis.2016.11.040.
108. Birkett, G.R.; Do, D.D. Correct procedures for the calculation of heats of adsorption for heterogeneous adsorbents from molecular simulation. *Langmuir* **2006**, 22, 9976–9981, doi:10.1021/la0615241.

109. Vuong, T.; Monson, P.A. Monte Carlo Simulation Studies of Heats of Adsorption in Heterogeneous Solids. *Langmuir* **1996**, *12*, 5425–5432, doi:10.1021/la960325m.
110. Makowski, W. Quasi-equilibrated temperature programmed desorption and adsorption: A new method for determination of the isosteric adsorption heat. *Thermochim. Acta* **2007**, *454*, 26–32, doi:10.1016/j.tca.2006.12.015.
111. King, D.A. Thermal desorption from metal surfaces: A review. *Surf. Sci.* **1975**, *47*, 384–402, doi:10.1016/0039-6028(75)90302-7.
112. *Calorimetry and thermal methods in catalysis*; Auroux, A., Ed.; Springer: Berlin, Heidelberg, 2013, ISBN 3642119530.
113. Calvet, E.; Prat, H.; Skinner, H.A. *Recent Progress in Microcalorimetry*; Elsevier Science: Burlington, 2013, ISBN 9781483280134.
114. Llewellyn, P.L.; Maurin, G. Gas adsorption microcalorimetry and modelling to characterise zeolites and related materials. *C. R. Chim.* **2005**, *8*, 283–302, doi:10.1016/j.crci.2004.11.004.
115. Garcia-Cuello, V.; Moreno-Piraján, J.C.; Giraldo-Gutiérrez, L.; Sapag, K.; Zgrablich, G. Determination of Differential Enthalpy and Isotherm by Adsorption Calorimetry. *Res. Lett. Phys. Chem.* **2008**, *2008*, 1–4, doi:10.1155/2008/127328.
116. García-Cuello, V.; Moreno-Piraján, J.C.; Giraldo-Gutiérrez, L.; Sapag, K.; Zgrablich, G. Design, Calibration, and Testing of a New Tian-Calvet Heat-Flow Microcalorimeter for Measurement of Differential Heats of Adsorption. *Instrum. Sci. Technol.* **2008**, *36*, 455–475, doi:10.1080/10739140802234899.
117. Zimmermann, W.; Keller, J. A new calorimeter for simultaneous measurement of isotherms and heats of adsorption. *Thermochim. Acta* **2003**, *405*, 31–41, doi:10.1016/S0040-6031(03)00133-3.
118. Bläker, C.; Pasel, C.; Luckas, M.; Dreisbach, F.; Batten, D. Investigation of load-dependent heat of adsorption of alkanes and alkenes on zeolites and activated carbon. *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, *241*, 1–10, doi:10.1016/j.micromeso.2016.12.037.
119. Demtröder, W. *Atome, Moleküle und Festkörper*, 5., neu bearbeitete und aktualisierte Auflage; Springer Spektrum: Berlin, Heidelberg, 2016, ISBN 978-3-662-49093-8.
120. Krey, U. *Basic theoretical physics: A concise overview*; Springer: Berlin, Heidelberg, 2007, ISBN 978-3-540-36804-5.
121. Park, S.-J.; Donnet, J.-B. Evaluation of the Distribution Function of Adsorption Site Energies Based on the Fermi–Dirac's Law in a Monolayer. *Journal of Colloid and Interface Science* **1998**, *200*, 46–51, doi:10.1006/jcis.1997.5335.
122. Mehr, F.J.; Mehr, M.T. *Excel und VBA: Einführung mit praktischen Anwendungen in den Naturwissenschaften*; Springer Vieweg: Wiesbaden, 2015, ISBN 978-3-658-08885-9.

123. Papula, L. *Mathematik für Ingenieure und Naturwissenschaftler Band 3: Vektoranalysis, Wahrscheinlichkeitsrechnung, Mathematische Statistik, Fehler- und Ausgleichsrechnung*, 7., überarbeitete und erweiterte Auflage; Springer Vieweg: Wiesbaden, 2016, ISBN 978-3-658-11923-2.
124. Jarecki, U.; Jarecki, U.; Schulz, H.-J. *Dubbel Mathematik: Eine kompakte Ingenieurmathematik zum Nachschlagen*; Springer: Berlin, Heidelberg, 2011, ISBN 978-3-642-22058-6.
125. *Handbook of zeolite science and technology*; Auerbach, S.M.; Carrado, K.A.; Dutta, P.K., Eds.; CRC Press; Dekker: Boca Raton, London, New York, New York, 2003, ISBN 0824740203.
126. Binnewies, M.; Finze, M.; Jäckel, M.; Schmidt, P.; Willner, H.; Rayner-Canham, G. *Allgemeine und Anorganische Chemie*, 3. Aufl. 2016; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2016, ISBN 978-3-662-45066-6.
127. Job, G.; Rüffler, R. *Physikalische Chemie: Eine Einführung nach neuem Konzept mit zahlreichen Experimenten*, 1. Aufl.; Vieweg + Teubner: Wiesbaden, 2011, ISBN 978-3-8351-0040-4.
128. Wolf, F.; Danes, F.; Pilchowski, K. Zum Ionenaustausch von Na<sup>+</sup>-Ionen gegen zweiwertige Kationen am zeolithischen Molekularsieb Typ A. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1973**, 252O, 33–49, doi:10.1515/zpch-1973-25205.
129. *Introduction to zeolite science and practice*; Cejka, J., Ed., 3. rev. ed.; Elsevier: Amsterdam, 2007, ISBN 978-0-444-53063-9.
130. Smith, D.W. Ionic hydration enthalpies. *J. Chem. Educ.* **1977**, 54, 540, doi:10.1021/ed054p540.
131. Firor, R.L.; Seff, K. Near zero coordinate calcium(2+) and strontium(2+) in zeolite A. Crystal structures of dehydrated Ca6-A and Sr6-A. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3091–3096, doi:10.1021/ja00478a023.
132. Seff, K.; Shoemaker, D.P. The structures of zeolite sorption complexes. I. The structures of dehydrated zeolite 5 A and its iodine sorption complex. *Acta Cryst* **1967**, 22, 162–170, doi:10.1107/S0365110X67000283.
133. Siegel, H.; Schöllner, R.; van Dun, J.J.; Mortier, W.J. Influence of water and temperature on cation distribution in (Ca4Na4)-A zeolite. *Zeolites* **1987**, 7, 148–152, doi:10.1016/0144-2449(87)90077-7.
134. Pluth, J.J.; Smith, J.V. Accurate redetermination of crystal structure of dehydrated zeolite A. Absence of near zero coordination of sodium. Refinement of silicon,aluminum-ordered superstructure. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4704–4708, doi:10.1021/ja00534a024.
135. Dyer, A.; Judanne Wilson, M. Thermal analysis of synthetic zeolites of the a series (part I). *Thermochimica Acta* **1974**, 10, 279–283, doi:10.1016/0040-6031(74)80024-9.

136. *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications*; Weitkamp, J., Ed.; Springer: Berlin, Heidelberg, 1999, ISBN 9783642083471.
137. Anderson, A.A.; Shepelev, Y.F.; Smolin, Y.I. Structural study of Mg-exchanged NaX and CaX zeolites in hydrated (25°C) and dehydrated (400°C) states. *Zeolites* **1990**, *10*, 32–37, doi:10.1016/0144-2449(90)90091-5.
138. Kim, H.-S.; Ko, S.-O.; Lim, W.-T. Single-crystal Structure of Partially Dehydrated Partially Mg<sup>2+</sup>-exchanged Zeolite Y (FAU), |Mg 30.5 Na 14 (H<sub>2</sub>O) 2.5 |[Si 117 Al 75 O 384]-FAU. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2011**, *32*, 3696–3701, doi:10.5012/bkcs.2011.32.10.3696.
139. Costenoble, M.L.; Mortier, W.J.; Uytterhoeven, J.B. Location of cations in synthetic zeolites-X and -Y. Part 6.—Influence of X-ray irradiation on the location of exchangeable cations. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1978**, *74*, 477, doi:10.1039/f19787400477.
140. Jeong, G.H.; Kim, Y.; Seff, K. Crystal structure of a methylamine sorption complex of fully dehydrated fully Ca<sup>2+</sup>-exchanged zeolite X, |Ca46(CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>|Si100Al92O<sub>384</sub>-FAU. *Langmuir* **2004**, *20*, 9354–9359, doi:10.1021/la040073m.
141. Pluth, J.J.; Smith, J.V. Positions of cations and molecules in zeolites with the faujasite-type framework VII. Dehydrated Ca-exchanged X. *Materials Research Bulletin* **1972**, *7*, 1311–1321, doi:10.1016/0025-5408(72)90111-0.
142. Kim, M.J.; Jeong, M.S.; Kim, Y.; Seff, K. Crystal structures of fully dehydrated fully Sr<sup>2+</sup>-exchanged zeolite X and of its ammonia sorption complex. *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, *30*, 233–241, doi:10.1016/s1387-1811(99)00012-8.
143. Pichon, C.; Palancher, H.; Lynch, J.; Hodeau, J.L.; Bérar, J.F. Cationic distribution of Ca<sup>2+</sup> and Sr<sup>2+</sup> cations in hydrated and dehydrated zeolite SrX, CaX and CaSrX. An in situ anomalous X-ray diffraction study. *Molecular Sieves: From Basic Research to Industrial Applications, Proceedings of the 3rd International Zeolite Symposium (3rd FEZA)*; Elsevier, 2005; pp 789–796, ISBN 9780444516701.
144. Olson, D.H.; Sherry, H.S. X-ray study of strontium-sodium ion exchange in Linde X. Example of a two-phase zeolite system. *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 4095–4104, doi:10.1021/j100858a025.
145. Pichon, C.; Méthivier, A.; Simonot-Grange, M.-H. Adsorption of m-Xylene on Prehydrated Zeolite BaX: Correlation between Temperature-Programmed Desorption and Low-Temperature Neutron Powder Diffraction Studies. *Langmuir* **2000**, *16*, 1931–1936, doi:10.1021/la990819u.
146. Pichon, C.; Méthivier, A.; Simonot-Grange, M.-H.; Baerlocher, C. Location of Water and Xylene Molecules Adsorbed on Prehydrated Zeolite BaX. A Low-Temperature Neutron Powder Diffraction Study. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 10197–10203, doi:10.1021/jp992102l.

147. Lowell, S.; Shields, J.E.; Thomas, M.A.; Thommes, M. *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*; Springer: Dordrecht, 2004, ISBN 978-90-481-6633-6.
148. Cychosz, K.A.; Guillet-Nicolas, R.; García-Martínez, J.; Thommes, M. Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 389–414, doi:10.1039/c6cs00391e.
149. DIN Deutsches Institut für Normung e.V. *Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Festkörpern mittels Gasadsorption - BET-Verfahren*; Beuth Verlag GmbH: Berlin (9277).
150. DIN Deutsches Institut für Normung e.V. *Bestimmung der Porengrößenverteilung und der spezifischen Oberfläche mesoporöser Feststoffe durch Stickstoffsorption - Verfahren nach Barrett, Joyner und Halenda (BJH)*; Beuth Verlag GmbH: Berlin (66134).
151. ISO Internationale Organisation für Normung. *Bewertung der Porengrößenverteilung und Porosität von Feststoffen mittels Quecksilberporosimetrie und Gasadsorption - Teil 3: Mikroporenanalyse mittels Gasadsorption* (15901-3).
152. DIN Deutsches Institut für Normung e.V. *Bewertung der Porengrößenverteilung und Porosität von Feststoffen mittels Quecksilberporosimetrie und Gasadsorption - Teil 1: Quecksilberporosimetrie*; Beuth Verlag GmbH: Berlin (15901-1).
153. Buckingham, A.D.; Disch, R.L.; Dunmur, D.A. Quadrupole moments of some simple molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3104–3107, doi:10.1021/ja01014a023.
154. DIN Deutsches Institut für Normung e.V. *Partikelmesstechnik - Mikroporenanalyse mittels Gasadsorption - Teil 3: Bestimmung des Mikroporenvolumens nach Dubinin und Radushkevich*; Beuth Verlag GmbH: Berlin (66135-3).
155. *Characterisation of porous solids V*; K. K. Unger, Ed., 1st ed.; Elsevier: Amsterdam, New York, 2000, ISBN 9780444502599.
156. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; Haynes, W.M., Ed., 97th edition; CRC Press: Boca Raton, London, New York, 2017, ISBN 978-1-4987-5429-3.
157. Tu, Y.; Laaksonen, A. The electronic properties of water molecules in water clusters and liquid water. *Chemical Physics Letters* **2000**, *329*, 283–288, doi:10.1016/S0009-2614(00)01026-5.
158. MolView. <https://molview.org/?cid=5355457>.
159. Webster, C.E.; Drago, R.S.; Zerner, M.C. Molecular Dimensions for Adsorptives. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5509–5516, doi:10.1021/ja973906m.
160. Buddrus, J. *Grundlagen der organischen Chemie*, 4., überarb. und aktualisierte Aufl.; de Gruyter: Berlin, 2011, ISBN 978-3-11-024894-4.
161. Smith, M.B.; March, J. *March's advanced organic chemistry: Reactions, mechanisms, and structure*, 6. ed.; Wiley: New York, Weinheim, 2007, ISBN 978-0-471-72091-1.

162. Reid, C.R.; Thomas, K.M. Adsorption Kinetics and Size Exclusion Properties of Probe Molecules for the Selective Porosity in a Carbon Molecular Sieve Used for Air Separation. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10619–10629, doi:10.1021/jp0108263.
163. Geier, S.J.; Mason, J.A.; Bloch, E.D.; Queen, W.L.; Hudson, M.R.; Brown, C.M.; Long, J.R. Selective adsorption of ethylene over ethane and propylene over propane in the metal–organic frameworks M2(dobdc) (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn). *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2054, doi:10.1039/c3sc00032j.
164. Pritchard, R.H.; Kern, C.W. Bond moments in the two-carbon series ethane, ethylene, and acetylene. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1631–1635, doi:10.1021/ja01035a008.
165. Quantachrome Instruments. GAS SORPTION SYSTEM OPERATING MANUAL: Model 7; ASiQWin Version 5.2, 2017.
166. Hering, E.; Martin, R.; Stohrer, M. *Physik für Ingenieure*, 12. Auflage; Springer Vieweg: Berlin, 2016, ISBN 978-3-662-49354-0.
167. Micro-Epsilon. *Betriebsanleitung thermoMeter CS*.
168. Perez-Carbajo, J.; Balestra, S.; Calero, S.; Merkling, P.J. Effect of lattice shrinking on the migration of water within zeolite LTA. *Microporous and Mesoporous Materials* **2020**, *293*, 109808, doi:10.1016/j.micromeso.2019.109808.
169. Prokof'ev, V.Y.; Gordina, N.E.; Zakharov, O.N.; Borisova, T.N.; Kolobkova, A.E.; Tsvetova, E.V. Study of the Kinetics of Adsorption and Desorption of Water Vapor on Low-Silica Zeolites. *Pet. Chem.* **2020**, *60*, 550–556, doi:10.1134/S0965544120040155.
170. Castillo, J.M.; Silvestre-Albero, J.; Rodriguez-Reinoso, F.; Vlugt, T.J.H.; Calero, S. Water adsorption in hydrophilic zeolites: experiment and simulation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 17374–17382, doi:10.1039/c3cp52910j.
171. Di Lella, A.; Desbiens, N.; Boutin, A.; Demachy, I.; Ungerer, P.; Bellat, J.-P.; Fuchs, A.H. Molecular simulation studies of water physisorption in zeolites. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 5396–5406, doi:10.1039/B610621H.
172. Dendooven, E.; Mortier, W.J.; Uytterhoeven, J.B. Influence of temperature and adsorption on the cation distribution in Ca-Y zeolites. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1916–1921, doi:10.1021/j150653a050.
173. Hunger, J.; Beta, I.A.; Böhlig, H.; Ling, C.; Jobic, H.; Hunger, B. Adsorption structures of water in NaX studied by DRIFT spectroscopy and neutron powder diffraction. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 342–353, doi:10.1021/jp054636u.
174. Norby, P.; Poshni, F.I.; Gualtieri, A.F.; Hanson, J.C.; Grey, C.P. Cation Migration in Zeolites: An in Situ Powder Diffraction and MAS NMR Study of the Structure of Zeolite Cs(Na)–Y during Dehydration. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 839–856, doi:10.1021/jp9730398.
175. Bläker, C.; Luckas, M.; Pasel, C.; Dreisbach, F.; Bathan, D. Entwicklung eines Messgeräts zur Kopplung von kalorimetrischen und volumetrischen

- Sorptionsmessungen. *Chem. Ing. Tech.* **2016**, 88, 282–290,  
doi:10.1002/cite.201500142.
176. Tadashi, M. *Thermodynamics*; IntechOpen: Erscheinungsort nicht ermittelbar, 2011,  
ISBN 978-953-307-544-0.
177. Mianowski, A.; Urbańczyk, W. Enthalpy–entropy compensation for isosteric state  
adsorption at near ambient temperatures. *Adsorption* **2017**, 23, 831–846,  
doi:10.1007/s10450-017-9900-7.
178. Jänenchen, J.; Stach, H.; Grobet, P.J.; Martens, J.A.; Jacobs, P.A. Calorimetric studies of  
the adsorption thermodynamic properties of the very large pore molecular sieve VPI-5.  
*Zeolites* **1992**, 12, 9–12, doi:10.1016/0144-2449(92)90002-7.
179. Budi, A.; Stipp, S.L.S.; Andersson, M.P. Calculation of Entropy of Adsorption for Small  
Molecules on Mineral Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122, 8236–8243,  
doi:10.1021/acs.jpcc.7b11860.
180. Baehr, H.D.; Kabelac, S. *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen*,  
16., aktualisierte Auflage; Springer Vieweg: Berlin, Heidelberg, 2016, ISBN 978-3-662-  
49568-1.
181. Mauer, V.; Bläker, C.; Pasel, C.; Bathen, D. Energetic Characterization of Faujasite  
Zeolites Using a Sensor Gas Calorimeter. *Catalysts* **2021**, 11, 98,  
doi:10.3390/catal11010098.
182. Mauer, V.; Petersen, H.; Bläker, C.; Pasel, C.; Weidenthaler, C.; Bathen, D.  
Combination of X-ray powder diffraction and adsorption calorimetry for the  
characterization of calcium exchanged LTA zeolites. *Microporous and Mesoporous  
Materials* **2022**, 337, 111940, doi:10.1016/j.micromeso.2022.111940.
183. Thum, K.; Martin, J.; Elsen, H.; Eyselein, J.; Stiegler, L.; Langer, J.; Harder, S. Lewis  
Acidic Cationic Strontium and Barium Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 2021,  
2643–2653, doi:10.1002/ejic.202100345.
184. Netzsch. *Simultane Thermische Analyse STA 449 F3 Jupiter*, 2022. Available online:  
[https://analyzing-  
testing.netzsch.com/\\_Resources/Persistent/4/c/b/e/4cbe0375352415b080dab9d281329  
c613a551c10/STA\\_449\\_F3\\_Jupiter\\_de\\_web.pdf](https://analyzing-testing.netzsch.com/_Resources/Persistent/4/c/b/e/4cbe0375352415b080dab9d281329c613a551c10/STA_449_F3_Jupiter_de_web.pdf).
185. Netzsch. *Technical Data STA 449 F3 Jupiter*, 2022. Available online: [https://analyzing-  
testing.netzsch.com/\\_Resources/Persistent/0/9/3/f/093f069b1525c995e768a4edddda7a  
9e957281da/Key\\_Technical\\_Data\\_de\\_STA\\_449\\_F3\\_Jupiter.pdf](https://analyzing-testing.netzsch.com/_Resources/Persistent/0/9/3/f/093f069b1525c995e768a4edddda7a9e957281da/Key_Technical_Data_de_STA_449_F3_Jupiter.pdf).
186. Pauling, L. The theoretical prediction of the physical properties of many electron atoms  
and ions. Mole refraction, diamagnetic susceptibility, and extension in space. *Proc. R.  
Soc. Lond. A* **1927**, 114, 181–211, doi:10.1098/rspa.1927.0035.

187. Leroy, F.; Rousseau, B.; Fuchs, A.H. Self-diffusion of n-alkanes in silicalite using molecular dynamics simulation: A comparison between rigid and flexible frameworks. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 775, doi:10.1039/b310273d.
188. Li, Y.; Yu, Y.; Zheng, Y.; Li, J. Vapor-liquid equilibrium properties for confined binary mixtures involving CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub> from Gibbs ensemble Monte Carlo simulations. *Sci. China Chem.* **2012**, *55*, 1825–1831, doi:10.1007/s11426-012-4724-5.
189. Lu, L.; Zhu, Y.; Wu, X.; Wang, S.; Cao, W.; Lu, X. Adsorption of N-Butane/I-Butane in Zeolites: Simulation and Theory Study. *Separation Science and Technology* **2014**, *49*, 1215–1226, doi:10.1080/01496395.2013.878848.
190. van 'T Hof, A.; Leeuw, S.W. de; Hall, C.K.; Peters, C.J. Molecular simulation of binary vapour–liquid equilibria with components differing largely in volatility. *Molecular Physics* **2004**, *102*, 301–317, doi:10.1080/00268970410001668462.

## VII Anhang

### A1 Übersicht über die verwendeten Linde Typ A und Faujasit Typ X Zeolithe

**Tabelle 30: LTA-Zeolithe mit Magnesiumkationen**

Zeolith	Chemische Zusammensetzung (Gew.-%)				Kationen pro Einheitszelle		
	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$Na_2O$	$MgO$	$Na^+$	$Mg^{2+}$	gesamt
NaA	31,0	35,2	19,6	0,0	12,0	0,0	12,0
MgNaA 5,1	31,6	36,0	18,7	0,6	11,4	0,3	11,7
MgNaA 36,3	31,5	35,9	12,0	4,5	7,6	2,2	9,8
MgNaA 45,8	31,0	35,2	9,9	5,6	6,5	2,7	9,3
MgNaA 68,0	31,0	35,2	5,4	8,3	3,8	4,1	7,9

**Tabelle 31: LTA-Zeolithe mit Calciumkationen**

Zeolith	Chemische Zusammensetzung (Gew.-%)				Kationen pro Einheitszelle		
	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$Na_2O$	$CaO$	$Na^+$	$Ca^{2+}$	gesamt
NaA	31,0	35,2	19,6	0,2	12,0	0,0	12,0
CaNaA 8,7	31,8	36,0	18,0	1,5	11,0	0,5	11,5
CaNaA 17,6	31,6	36,0	16,1	3,1	9,9	1,1	10,9
CaNaA 26,2	31,1	35,5	14,2	4,5	8,9	1,6	10,4
CaNaA 35,6	31,3	35,5	12,3	6,1	7,7	2,1	9,9
CaNaA 46,0	30,6	34,9	10,1	7,7	6,5	2,8	9,2
CaNaA 68,6	30,2	34,4	5,7	11,4	3,8	4,1	7,9
CaNaA 76,6	29,9	33,9	4,1	12,6	2,8	4,6	7,4
CaNaA 83,0	30,0	34,0	2,9	13,7	2,0	5,0	7,0
CaNaA 90,0	29,9	34,1	1,5	14,8	1,2	5,4	6,6

**Tabelle 32: LTA-Zeolithe mit Strontiumkationen\***

Zeolith	Chemische Zusammensetzung (Gew.-%)				Kationen pro Einheitszelle		
	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$Na_2O$	$SrO$	$Na^+$	$Sr^{2+}$	gesamt
NaA	31,0	35,2	19,6	0,0	12,0	0,0	12,0
SrNaA 17,0	-	-	-	-	10,0	1,0	11,0
SrNaA 31,5	-	-	-	-	8,2	1,9	10,1
SrNaA 48,8	-	-	-	-	6,1	2,9	9,1
SrNaA 62,9	-	-	-	-	4,5	3,8	8,2
SrNaA 79,6	-	-	-	-	2,4	4,8	7,2
SrNaA 90,6	-	-	-	-	1,1	5,4	6,6

**Tabelle 33: LTA-Zeolithe mit Bariumkationen**

Zeolith	Chemische Zusammensetzung (Gew.-%)				Kationen pro Einheitszelle		
	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$Na_2O$	$BaO$	$Na^+$	$Ba^{2+}$	gesamt
NaA	31,0	35,2	19,6	0,0	12,0	0,0	12,0
BaNaA 10,2	30,8	34,8	17,3	4,7	10,8	0,6	11,4
BaNaA 20,0	29,5	33,5	15,0	8,9	9,6	1,2	10,8
BaNaA 32,7	28,5	32,2	12,5	14,0	8,1	2,0	10,0
BaNaA 44,7	27,1	30,7	9,9	18,2	6,6	2,7	9,3
BaNaA 54,5	25,4	28,7	7,9	20,8	5,5	3,3	8,7
BaNaA 61,6	25,7	29,2	6,7	23,8	4,6	3,7	8,3
BaNaA 72,4	25,0	28,3	5,0	27,2	3,3	4,3	7,7
BaNaA 84,6	23,9	27,2	3,0	30,4	1,8	5,1	6,9

**Tabelle 34: FAU Typ-X Zeolithe mit Magnesiumkationen**

Zeolith	Chemische Zusammensetzung (Gew.-%)				Kationen pro Einheitszelle		
	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$Na_2O$	$MgO$	$Na^+$	$Mg^{2+}$	gesamt
NaX	28,0	36,9	17,7	0,0	88,3	0,0	88,3
MgNaX 4,2	28,5	37,3	16,7	0,5	84,6	1,9	86,5
MgNaX 13,9	28,2	36,8	14,8	1,6	76,0	6,1	82,1
MgNaX 26,1	28,1	36,9	12,5	2,9	65,2	11,5	76,7
MgNaX 38,4	27,7	36,4	10,0	4,2	54,4	16,9	71,3
MgNaX 50,3	27,8	36,6	7,9	5,5	43,9	22,2	66,1
MgNaX 57,2	27,7	36,5	6,7	6,3	37,8	25,2	63,0

**Tabelle 35: FAU Typ-X Zeolithe mit Calciumkationen**

Zeolith	Chemische Zusammensetzung (Gew.-%)				Kationen pro Einheitszelle		
	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$Na_2O$	$CaO$	$Na^+$	$Ca^{2+}$	gesamt
NaX	28,0	36,9	17,7	0,0	88,3	0,0	88,3
CaNaX 22,5	28,3	37,2	13,6	3,5	68,4	9,9	78,3
CaNaX 37,1	28,2	37,0	10,9	5,8	55,5	16,4	71,9
CaNaX 52,9	28,1	36,7	8,0	8,2	41,6	23,3	64,9
CaNaX 67,2	27,6	36,2	5,3	10,2	29,0	29,7	58,7
CaNaX 81,1	27,8	36,5	2,9	12,4	16,7	35,8	52,5
CaNaX 87,3	28,1	36,9	1,8	13,5	11,2	38,5	49,7

**Tabelle 36: FAU Typ-X Zeolithe mit Strontiumkationen\***

Zeolith	Chemische Zusammensetzung (Gew.-%)				Kationen pro Einheitszelle		
	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$Na_2O$	$SrO$	$Na^+$	$Sr^{2+}$	gesamt
NaX	28,0	36,9	17,7	0,0	88,3	0,0	88,3
SrNaX 14,6	-	-	-	-	75,4	6,4	81,8
SrNaX 30,9	-	-	-	-	61,0	13,6	74,6
SrNaX 46,3	-	-	-	-	47,4	20,4	67,8
SrNaX 64,6	-	-	-	-	31,2	28,5	59,7
SrNaX 85,8	-	-	-	-	12,5	37,9	50,4
SrNaX 98,2	-	-	-	-	1,6	43,3	44,9

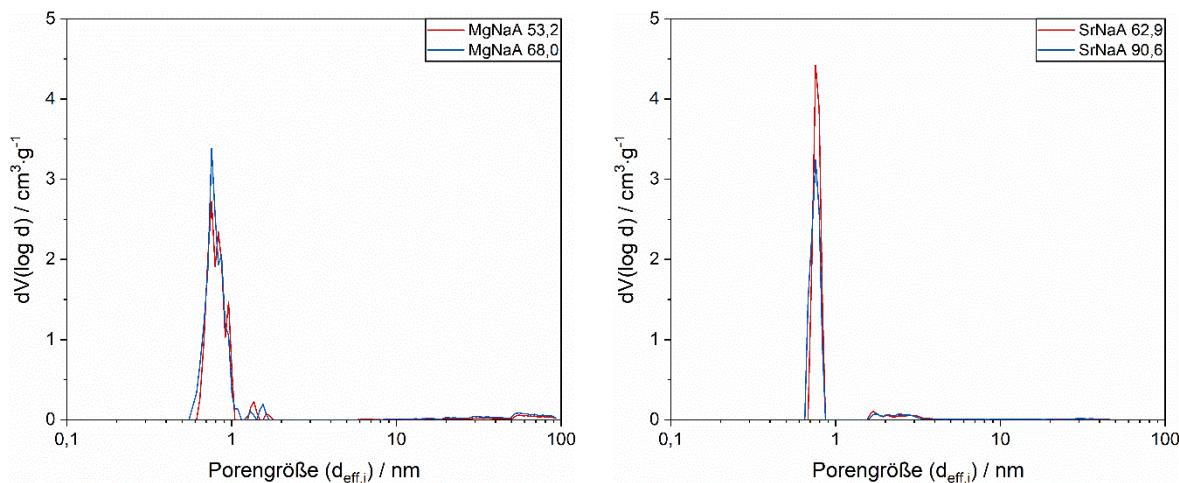
**Tabelle 37: FAU Typ-X Zeolithe mit Bariumkationen\***

Zeolith	Chemische Zusammensetzung (Gew.-%)				Kationen pro Einheitszelle		
	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$Na_2O$	$BaO$	$Na^+$	$Ba^{2+}$	gesamt
NaX	28,0	36,9	17,7	0,0	88,3	0,0	88,3
BaNaX 9,2	-	-	-	-	80,2	4,1	84,3
BaNaX 20,3	-	-	-	-	70,4	9,0	79,4
BaNaX 31,8	-	-	-	-	60,2	14,0	74,2
BaNaX 44,0	-	-	-	-	49,4	19,4	68,8
BaNaX 58,7	-	-	-	-	36,5	25,9	62,4
BaNaX 71,0	-	-	-	-	25,6	31,3	56,9
BaNaX 82,4	-	-	-	-	15,5	36,4	51,9
BaNaX 92,1	-	-	-	-	7,0	40,7	47,7

\* Es wurden vom Hersteller keine detaillierten Angaben zur chemischen Zusammensetzung bereitgestellt.

## A2 Strukturelle Eigenschaften von modifizierten Zeolithen

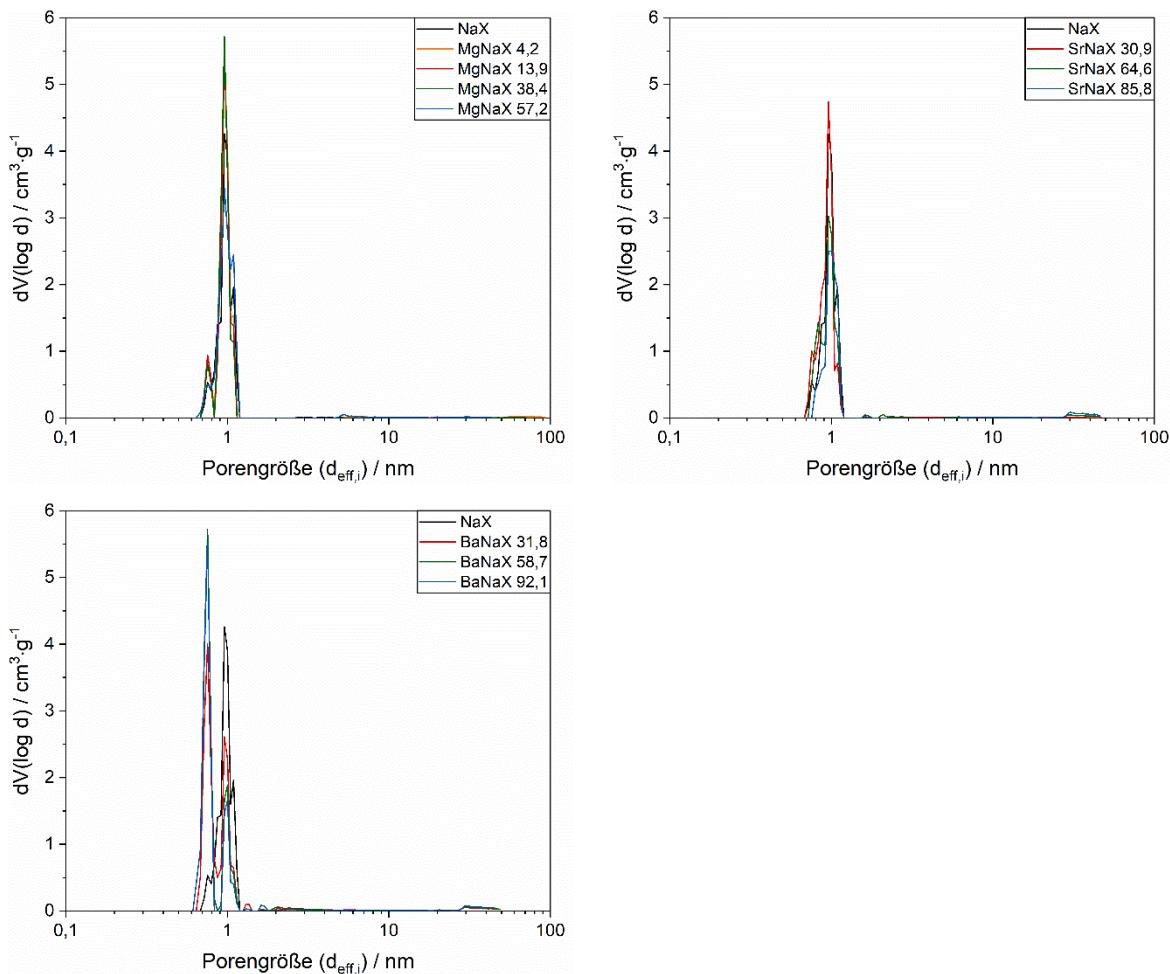
Abbildung 76 und Abbildung 77 zeigen die Porengrößenverteilungen der modifizierten LTA- und FAU-Zeolithe mit  $Mg^{2+}$ -,  $Sr^{2+}$ - und  $Ba^{2+}$ -Kationen. Tabelle 38 und Tabelle 39 fassen die strukturellen Eigenschaften der Zeolithe zusammen.



**Abbildung 76: Porengrößenverteilungen der MgNaA-Zeolithe (links) und SrNaA-Zeolithe (rechts)**

**Tabelle 38: Strukturelle Eigenschaften von MgNaA- und SrNaA-Zeolithen**

Zeolith	Innere Oberfläche $A_{BET}$ / $m^2 \cdot g^{-1}$	Porenvolumen $V_{Pore}$ / $cm^3 \cdot g^{-1}$
MgNaA 53,2	641,9	0,243
MgNaA 68,0	695,5	0,264
SrNaA 62,9	481,8	0,187
SrNaA 90,6	454,3	0,178



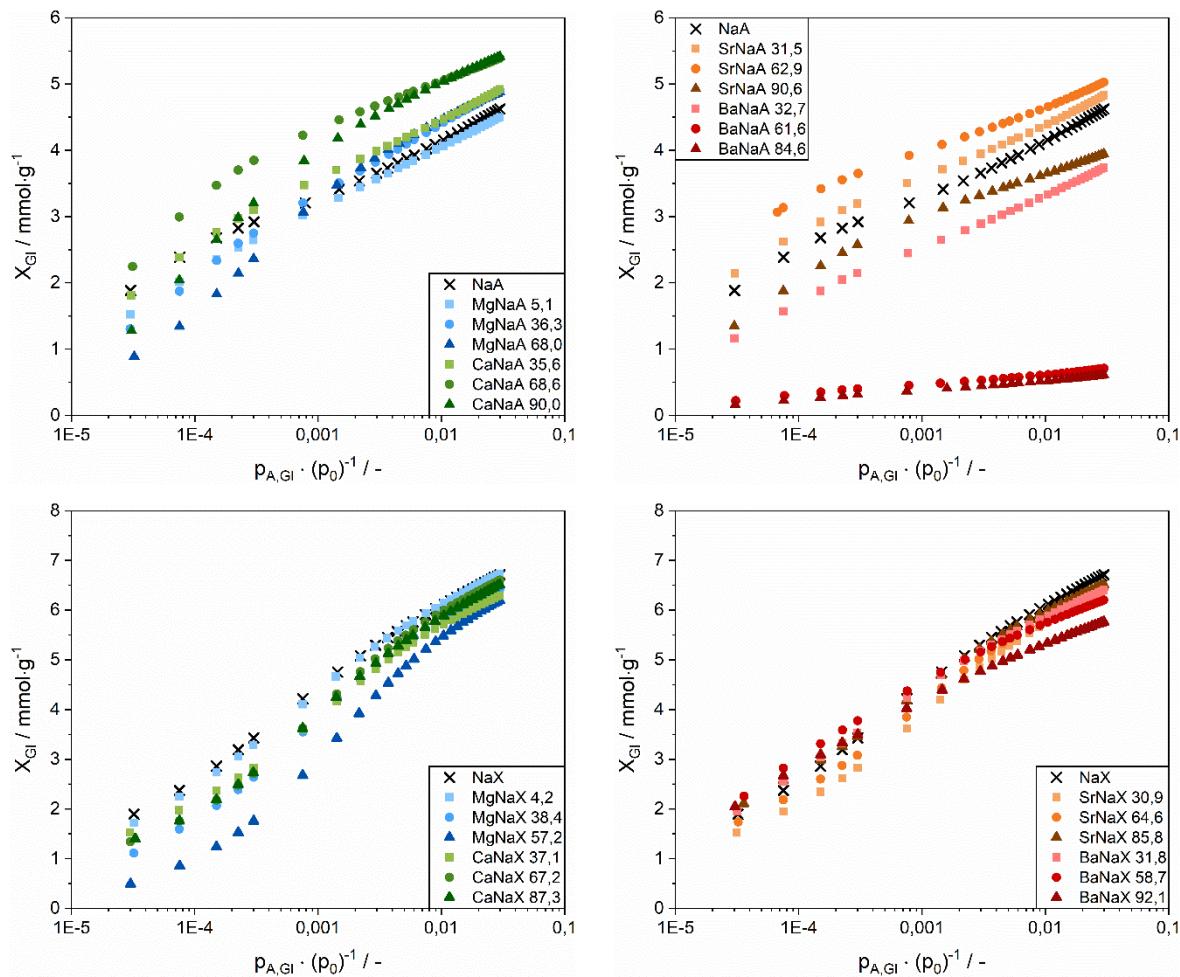
**Abbildung 77: Porengrößenverteilungen der MgNaX- (oben, links), SrNaX- (oben, rechts) und BaNaX-Zeolithe (unten, links)**

**Tabelle 39: Strukturelle Eigenschaften von MgNaX-, SrNaX- und BaNaX-Zeolithen**

Zeolith	Innere Oberfläche $A_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Porenvolumen $V_{\text{Pore}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
MgNaX 4,2	779,3	0,295
MgNaX 13,9	777,3	0,290
MgNaX 38,4	776,9	0,291
MgNaX 57,2	782,3	0,303
SrNaX 30,9	758,7	0,291
SrNaX 64,6	770,4	0,298
SrNaX 85,8	777,6	0,299
BaNaX 31,8	726,7	0,285
BaNaX 58,7	700,0	0,275
BaNaX 92,1	629,3	0,243

### A3 Adsorptionsisothermen von Kohlenstoffdioxid an modifizierten Zeolithen

Abbildung 78 stellt die Adsorptionsisothermen von Kohlenstoffdioxid an modifizierten LTA- und FAU-Zeolithen dar. Die Versuchsvorschriften sind in Kapitel 4.1.3 benannt.



**Abbildung 78: Adsorptionsisothermen von Kohlenstoffdioxid an LTA-Zeolithen (oben) und FAU-Zeolithen (unten)**

## A4 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung an der Thermogravimetrischen Analyseeinheit (TGA)

### Versuchsaufbau

Zur Durchführung der thermogravimetrischen Analysen (TGA) wurde das Messgerät STA 449 F3 Jupiter der Firma *Netzsch* verwendet. Die Messapparatur besteht aus einem Silizium Karbid Ofen und einer Mikrowaage, welche eine Genauigkeit von  $\pm 0,1 \mu\text{g}$  besitzt. Die zu analysierende Probe befindet sich in einem temperaturbeständigen Tiegel aus Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), der über einen Probenträger mit der Mikrowaage verbunden ist. Zur Erfassung der Temperatur befindet sich an der Spitze des Probenträgers ein Temperaturfühler. Das Analysegerät besitzt eine Gasversorgungseinheit mit fünf Anschlüssen, wobei im Rahmen dieser Arbeit auf Stickstoff als Inertgas zurückgegriffen wird. Der Stickstoffstrom strömt axial vom Boden zum Kopf des Probenträgers durch den Ofen und erzeugt eine inerte Gasatmosphäre um bspw. unerwünschte Reaktionen mit Sauerstoff vorzubeugen. Des Weiteren werden durch den Stickstoffstrom desorbierte Adsorptivmoleküle aus dem Ofen in die Abluft ausgetragen. Das Messprinzip einer thermogravimetrischen Analyse besteht in der Erfassung der temperaturabhängigen Massenabnahme der Probe. Dem Messgerät wird dazu ein Temperaturprofil, in dem die Zieltemperaturen und –dauern sowie die Aufheiz- und Abkühlraten definiert sind, vorgegeben. Eine etwaige Desorption der Adsorptivmoleküle findet aufgrund einer Temperaturerhöhung und einer Konzentrationsänderung in der Gasphase statt [184,185]. Abbildung 79 zeigt die verwendete Messapparatur der Firma *Netzsch*.

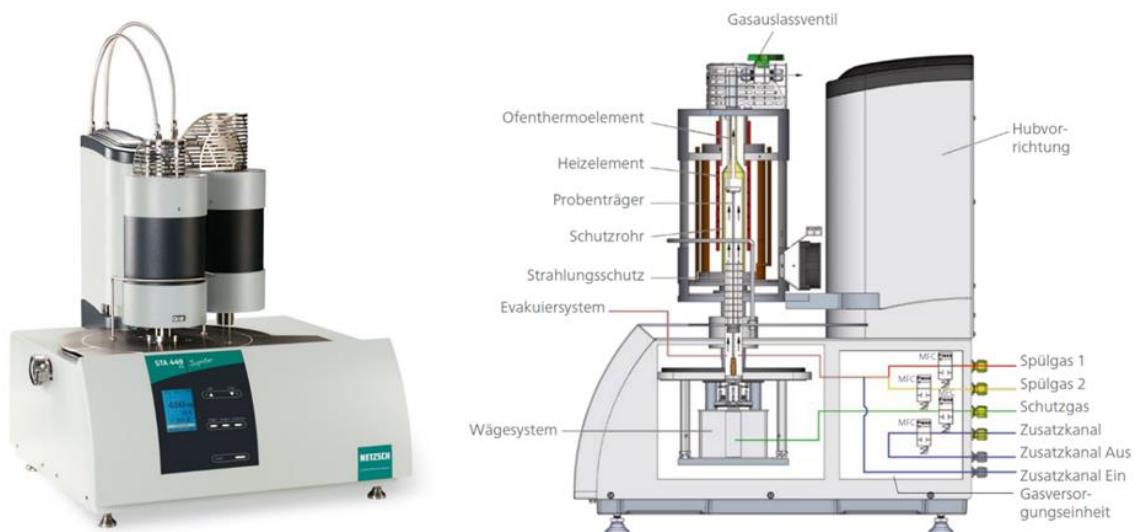
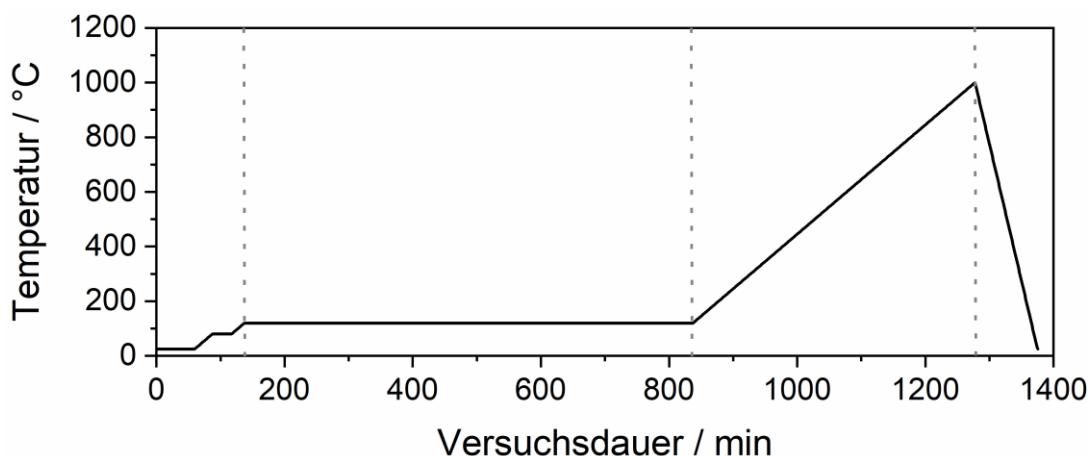


Abbildung 79: Thermogravimetrische Analyseeinheit STA 449 F3 Jupiter [184]

### Versuchsdurchführung

Vor dem Start einer thermogravimetrischen Analyse wird der Tiegel zunächst von möglichen Verunreinigungen befreit und die Probenmenge in den Aluminiumoxid-Tiegel eingewogen. Anschließend wird der Tiegel auf den Probenträger gesetzt und der Ofen in die Messstellung verfahren. Vor Beginn der Messung wird die Mikrowaage des Messgerätes tariert und die Messparameter in die Software eingetragen.

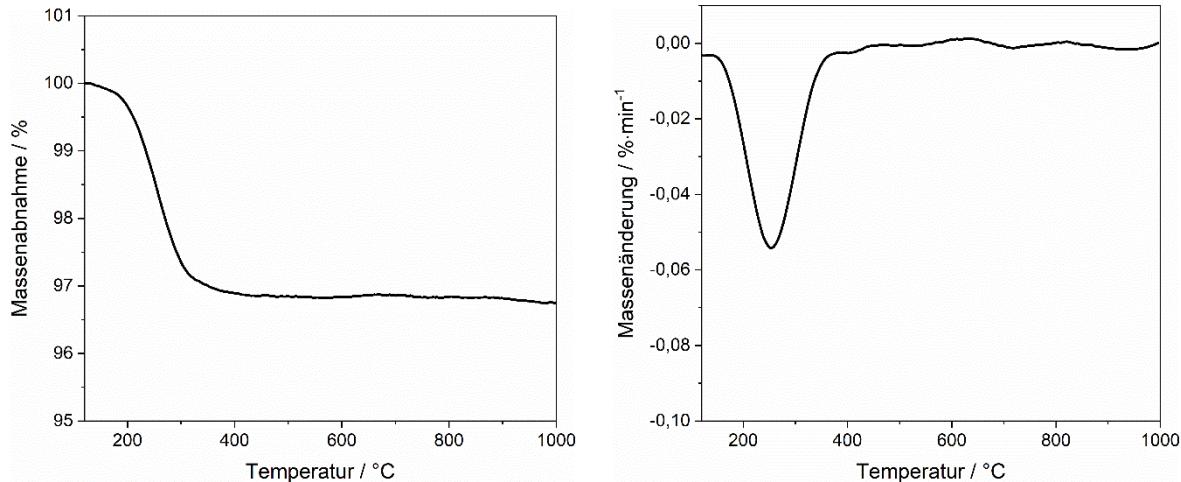
Das Temperaturprofil der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Versuchsvorschrift ist in Abbildung 80 grafisch dargestellt. Um eine inerte Gasatmosphäre vor Konditionierungsbeginn zu gewährleisten, wird der Ofen zunächst bei einer Temperatur von 25 °C für eine Stunde mit Stickstoff gespült. Anschließend folgt der Aufheizvorgang mit einer Aufheizrate von  $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  auf ein Temperaturniveau von 80 °C. Dieses isotherme Segment soll ein schlagartiges Verdampfen von Wasser verhindern und wird für 30 Minuten gehalten. Das folgende Temperaturniveau bei 120 °C wird ebenfalls mit einer Aufheizrate von  $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  angefahren und für 12 Stunden gehalten. Es dient dazu, ein Gleichgewicht zwischen der Probe und der Ofenumgebung einzustellen. Die Massenabnahme der Probe im letzten Segment kann somit allein der Temperaturerhöhung zugeordnet werden. Dazu wird die Probe mit einer Aufheizrate von  $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  auf eine Temperatur von 1000 °C erwärmt. Nach Erreichen der Endtemperatur wird der Aufheizprozess unterbrochen und der Abkühlvorgang eingeleitet. Dieser findet mit einer Abkühlrate von  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  auf die Ausgangstemperatur von 25 °C statt.



**Abbildung 80: Temperaturprofil bei den thermogravimetrischen Analysen**

Messtechnisch erfasst wird die Massenabnahme der Probe als Funktion der Temperatur (siehe Abbildung 81 (links)). Die Messergebnisse werden anschließend um eine Kalibrierungsmessung für den jeweiligen Probentiegel korrigiert, bevor sie über die Software NETZSCH Proteus Thermal Analysis exportiert werden können. Durch Ableiten der Massenabnahme nach der Zeit ergibt sich die Massenänderung im entsprechenden Temperaturbereich. Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analysen werden schlussendlich als prozentuale Masseänderung in Prozent pro Minute über der

Konditionierungstemperatur dargestellt (siehe Abbildung 81 (rechts)). Das Massenänderungssignal wird dabei mit Hilfe der Datenanalyse-Software Origin mit einer Funktion 5-ten Grades geglättet, sodass definierte Massenverlustpeaks in den Massenverlustverläufen sichtbar werden.



**Abbildung 81: TGA-Messsignal (links) und exemplarischer Verlauf einer Massenänderungskurve (rechts)**

## A5 Fremdgasanteile in den eingesetzten Adsorptiven

Tabelle 40 listet mögliche Fremdgasanteile in den eingesetzten Adsorptiven auf.

**Tabelle 40: Mögliche Fremdgasanteile in den eingesetzten Adsorptiven**

Reinheit	Methan ≥ 99,9995 %	Ethan ≥ 99,5 %	Ethen ≥ 99,9 %	Ethin ≥ 99,5 %	Propan ≥ 99,5 %
Verunreinigungen	[ppm·mol]	[ppm·mol]	[ppmv]	-	[ppm·mol]
$H_2$	≤ 0,1	≤ 250	-	-	< 100
$O_2$	≤ 0,5	≤ 20	< 15	-	< 200
$N_2$	≤ 2,0	≤ 200	-	-	< 800
$H_2O$	≤ 2,0	≤ 20	-	-	< 50
$CO_2$	≤ 0,1	≤ 10	-	-	< 50
$CH_4$	-	≤ 500	-	-	-
$C_2H_4$	-	≤ 2.000	-	-	-
$C_2H_6$	≤ 2,0	-	< 500	-	-
$C_3H_6$	-	-	-	-	< 1.000
andere $C_nH_m$	≤ 0,05	≤ 2.000	< 1.000	-	< 2.800

Die Angaben zur Reinheit und den Verunreinigungen der Adsorptive sind dem Produktkatalog des Herstellers *Air Liquide* entnommen.

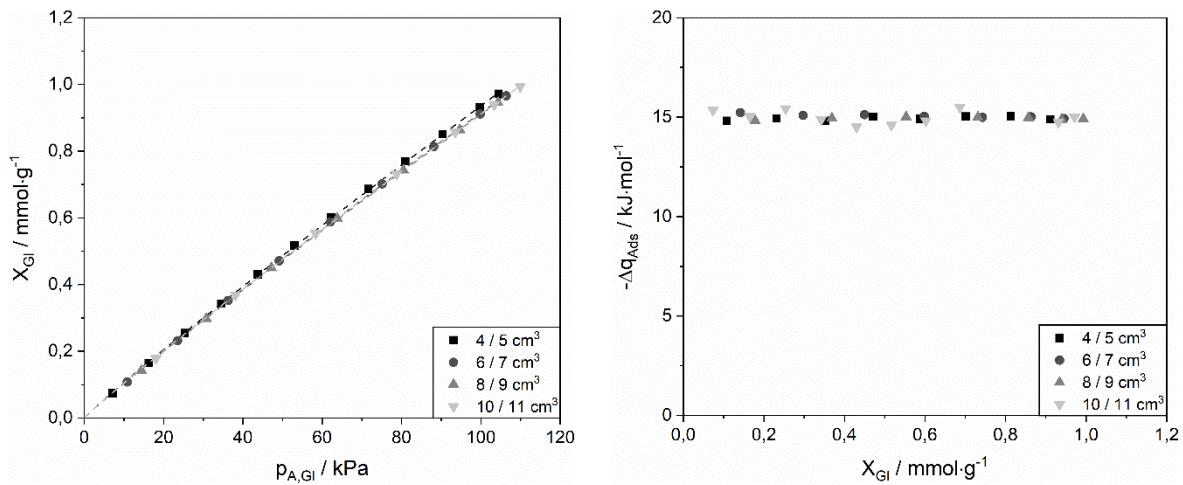
**Quelle:**

<https://mygas.airliquide.de/catalog-gas-products>

abgerufen am 02.11.2022 um 17:30 Uhr

### A6 Einfluss der Dosiermenge

Abbildung 82 zeigt den Einfluss der Dosiermenge auf die Schrittweite in Adsorptionsisothermen (links) und beladungsabhängige Adsorptionswärmen (rechts).



**Abbildung 82: Adsorptionsisothermen (links) und beladungsabhängige Adsorptionswärmen (rechts) in Abhängigkeit der Dosiermenge**

Durch eine Erhöhung der Dosiermenge wird die Anzahl an Gleichgewichtspunkten verringert. Der Verlauf der Adsorptionsisotherme und der beladungsabhängige Adsorptionswärme bleiben davon unberührt.

## A7 Fehlerdiskussion – Partielle Ableitungen aller Berechnungsvorschriften

Im Folgenden werden alle partiellen Ableitungen für die in Kapitel 4.7.1 aufgestellte Fehlerdiskussion zur Bestimmung der Messunsicherheiten der Beladung, des Drucks und der Adsorptionswärme dargestellt.

### Berechnung des statistischen Fehlers der Beladung

Die Beladung wird nach Gleichung (A-1) bestimmt:

$$\Delta X_{Gl}(k) = X_{Gl}(k-1) + \frac{((p_D(k) - p_{A,Gl}(k)) \cdot V_D + (p_{A,Gl}(k-1) - p_{A,Gl}(k)) \cdot V_{SGK}) \cdot 273,15 K}{101,3 kPa \cdot m_{Ads} \cdot V_m \cdot T} \quad (\text{A-1})$$

Die einzelnen partiellen Ableitungen nach den Messgrößen lauten:

$$\frac{\partial \Delta X_{Gl}(k)}{\partial p_D(k)} = \frac{V_D \cdot 273,15 K}{101,3 kPa \cdot m_{Ads} \cdot V_m \cdot T} \quad (\text{A-2})$$

$$\frac{\partial \Delta X_{Gl}(k)}{\partial p_{A,Gl}(k)} = -\frac{(V_D + V_{SGK}) \cdot 273,15 K}{101,3 kPa \cdot m_{Ads} \cdot V_m \cdot T} \quad (\text{A-3})$$

$$\frac{\partial \Delta X_{Gl}(k)}{\partial p_{A,Gl}(k-1)} = \frac{V_{SGK} \cdot 273,15 K}{101,3 kPa \cdot m_{Ads} \cdot V_m \cdot T} \quad (\text{A-4})$$

$$\frac{\partial \Delta X_{Gl}(k)}{\partial V_{SGK}} = \frac{(p_{A,Gl}(k-1) - p_{A,Gl}(k)) \cdot 273,15 K}{101,3 kPa \cdot m_{Ads} \cdot V_m \cdot T} \quad (\text{A-5})$$

$$\frac{\partial \Delta X_{Gl}(k)}{\partial m_{ads}} = -\frac{((p_D(k) - p_{A,Gl}(k)) \cdot V_D + (p_{A,Gl}(k-1) - p_{A,Gl}(k)) \cdot V_{SGK}) \cdot 273,15 K}{101,3 kPa \cdot m_{Ads}^2 \cdot V_m \cdot T} \quad (\text{A-6})$$

$$\frac{\partial \Delta X_{Gl}(k)}{\partial T} = -\frac{((p_D(k) - p_{A,Gl}(k)) \cdot V_D + (p_{A,Gl}(k-1) - p_{A,Gl}(k)) \cdot V_{SGK}) \cdot 273,15 K}{101,3 kPa \cdot m_{Ads} \cdot V_m \cdot T^2} \quad (\text{A-7})$$

### Berechnung des statistischen Fehlers des Drucks

Der Druck ist eine direkt gemessene Größe. Eine Anwendung des Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetzes ist folglich nicht notwendig, sodass auch keine partiellen Ableitungen bei der Bestimmung der Messunsicherheiten auftreten.

### Berechnung des statistischen Fehlers der Adsorptionswärme

Die Adsorptionswärme wird nach Gleichung (A-8) bestimmt:

$$\Delta q_{Ads}(k, n) = \frac{\sum_{i=0}^N (\Delta p_i(n) - \Delta p_0(n)) \cdot \Delta t \cdot K_f}{\frac{((p_D(k) - p_{A,Gl}(k)) \cdot V_D + (p_{A,Gl}(k-1) - p_{A,Gl}(k)) \cdot V_{SGK}) \cdot 273,15 K}{101,3 kPa \cdot V_m \cdot T}} \quad (A-8)$$

Die einzelnen partiellen Ableitungen nach den Messgrößen lauten:

$$\frac{\partial \Delta q_{Ads}(k, n)}{\partial p_D(k)} = - \frac{\sum_{i=0}^N (\Delta p_i(n) - \Delta p_0(n)) \cdot \Delta t \cdot K_f \cdot V_D}{\frac{\left( ((p_D(k) - p_{A,Gl}(k)) \cdot V_D + (p_{A,Gl}(k-1) - p_{A,Gl}(k)) \cdot V_{SGK}) \right)^2 \cdot 273,15 K}{101,3 kPa \cdot V_m \cdot T}} \quad (A-9)$$

$$\frac{\partial \Delta q_{Ads}(k, n)}{\partial p_{A,Gl}(k)} = \frac{\sum_{i=0}^N (\Delta p_i(n) - \Delta p_0(n)) \cdot \Delta t \cdot K_f \cdot (V_D + V_{SGK})}{\frac{\left( ((p_D(k) - p_{A,Gl}(k)) \cdot V_D + (p_{A,Gl}(k-1) - p_{A,Gl}(k)) \cdot V_{SGK}) \right)^2 \cdot 273,15 K}{101,3 kPa \cdot V_m \cdot T}} \quad (A-10)$$

$$\frac{\partial \Delta q_{Ads}(k, n)}{\partial p_{A,Gl}(k-1)} = - \frac{\sum_{i=0}^N (\Delta p_i(n) - \Delta p_0(n)) \cdot \Delta t \cdot K_f \cdot V_{SGK}}{\frac{\left( ((p_D(k) - p_{A,Gl}(k)) \cdot V_D + (p_{A,Gl}(k-1) - p_{A,Gl}(k)) \cdot V_{SGK}) \right)^2 \cdot 273,15 K}{101,3 kPa \cdot V_m \cdot T}} \quad (A-11)$$

$$\frac{\partial \Delta q_{Ads}(k, n)}{\partial \Delta p_i} = \frac{N \cdot \Delta t \cdot K_f}{\frac{\left( ((p_D(k) - p_{A,Gl}(k)) \cdot V_D + (p_{A,Gl}(k-1) - p_{A,Gl}(k)) \cdot V_{SGK}) \right) \cdot 273,15 K}{101,3 kPa \cdot V_m \cdot T}} \quad (A-12)$$

$$\frac{\partial \Delta q_{Ads}(k, n)}{\partial K_f} = \frac{\sum_{i=0}^N (\Delta p_i(n) - \Delta p_0(n)) \cdot \Delta t}{\frac{\left( ((p_D(k) - p_{A,Gl}(k)) \cdot V_D + (p_{A,Gl}(k-1) - p_{A,Gl}(k)) \cdot V_{SGK}) \right) \cdot 273,15 K}{101,3 kPa \cdot V_m \cdot T}} \quad (A-13)$$

$$\frac{\partial \Delta q_{Ads}(k, n)}{\partial V_{SGK}} = - \frac{\sum_{i=0}^N (\Delta p_i(n) - \Delta p_0(n)) \cdot \Delta t \cdot K_f \cdot (p_{A,Gl}(k-1) - p_{A,Gl}(k))}{\frac{\left( ((p_D(k) - p_{A,Gl}(k)) \cdot V_D + (p_{A,Gl}(k-1) - p_{A,Gl}(k)) \cdot V_{SGK}) \right)^2 \cdot 273,15 K}{101,3 kPa \cdot V_m \cdot T}} \quad (A-14)$$

$$\frac{\partial \Delta q_{Ads}(k, n)}{\partial T} = \frac{\sum_{i=0}^N (\Delta p_i(n) - \Delta p_0(n)) \cdot \Delta t \cdot K_f}{\frac{\left( ((p_D(k) - p_{A,Gl}(k)) \cdot V_D + (p_{A,Gl}(k-1) - p_{A,Gl}(k)) \cdot V_{SGK}) \right) \cdot 273,15 K}{101,3 kPa \cdot V_m}} \quad (A-15)$$

**A8 Isothermenparameter der Freundlich- und Sips-Isothermen****Tabelle 41: Isothermenparameter der Adsorption von Methan an modifizierten LTA-Zeolithen**

Zeolith	$k_F(T)$ [mmol·g <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup> ]	$n_F(T)$ [-]	R <sup>2</sup> [-]
NaA	0,2870	0,9179	0,9997
MgNaA 5,1	0,2835	0,9206	0,9997
MgNaA 23,7	0,2961	0,9082	0,9997
MgNaA 36,3	0,3649	0,8755	0,9996
MgNaA 45,8	0,4235	0,8551	0,9995
MgNaA 68,0	0,4883	0,8271	0,9993
CaNaA 8,7	0,3160	0,9069	0,9997
CaNaA 17,6	0,3695	0,8799	0,9996
CaNaA 26,2	0,5074	0,8270	0,9993
CaNaA 35,6	0,7196	0,7777	0,9989
CaNaA 46,0	0,9538	0,7422	0,9983
CaNaA 68,6	1,1229	0,7201	0,9981
CaNaA 76,6	1,0131	0,7341	0,9986
CaNaA 83,0	0,8971	0,7507	0,9990
CaNaA 90,0	0,7444	0,7809	0,9993
SrNaA 17,0	0,4754	0,8353	0,9993
SrNaA 31,5	0,6359	0,7965	0,9988
SrNaA 48,8	0,8690	0,7544	0,9979
SrNaA 62,9	0,9331	0,7423	0,9977
SrNaA 79,6	0,7755	0,7600	0,9983
SrNaA 90,6	0,5630	0,7868	0,9990
BaNaA 10,2	0,3763	0,8753	0,9996
BaNaA 20,0	0,3673	0,8722	0,9996
BaNaA 32,7	0,3916	0,8526	0,9995
BaNaA 44,7	0,2002	0,8913	0,9996
BaNaA 54,5	0,1403	0,9071	0,9999
BaNaA 61,6	0,0912	0,9378	0,9999
BaNaA 72,4	0,6799	0,9562	1,0000
BaNaA 84,6	0,0643	0,9627	0,9999

**Tabelle 42: Isothermenparameter der Adsorption von Ethan an modifizierten LTA-Zeolithen**

Zeolith	$X_{mon}(T)$ [mmol·g <sup>-1</sup> ]	$X_{mon}(T)$ [MK·EZ <sup>-1</sup> ]	$b_S(T)$ [Pa <sup>-1</sup> ]	$n_S(T)$ [-]	R <sup>2</sup> [-]
NaA	2,7883	6,1091	0,0758	0,9462	0,9994
MgNaA 5,1	2,7545	6,0172	0,0828	0,8898	0,9997
MgNaA 36,3	2,8565	6,1237	0,0730	0,9526	0,9999
MgNaA 45,8	2,8953	6,1711	0,0700	0,9905	0,9999
MgNaA 68,0	3,0798	6,4755	0,0568	1,1296	1,0000
CaNaA 8,7	2,7506	6,0182	0,0868	0,9074	0,9998
CaNaA 17,6	2,7965	6,1102	0,0874	0,9364	0,9998
CaNaA 26,2	2,8566	6,2323	0,0935	1,0012	0,9999
CaNaA 35,6	2,9032	6,3249	0,0962	1,0614	1,0000
CaNaA 46,0	3,0091	6,5440	0,1056	1,1525	1,0000
CaNaA 68,6	3,1561	6,8391	0,1020	1,2226	1,0000
CaNaA 76,6	3,1859	6,8947	0,0906	1,2295	1,0000
CaNaA 83,0	3,1906	6,8967	0,0798	1,2078	0,9999
CaNaA 90,0	3,0952	6,6831	0,0745	1,1356	0,9998
SrNaA 17,0	2,9484	6,5853	0,0849	1,0556	0,9996
SrNaA 31,5	2,9609	6,7203	0,0967	1,1287	0,9998
SrNaA 48,8	3,0237	6,9938	0,0836	1,1659	0,9997
SrNaA 62,9	2,9614	6,9526	0,1043	1,2608	0,9996
SrNaA 79,6	2,8451	6,8005	0,0948	1,3356	0,9992
SrNaA 90,6	2,5067	6,0606	0,0702	1,3321	0,9989
BaNaA 10,2	2,7680	6,2190	0,0730	0,9838	0,9992
BaNaA 20,0	2,6918	6,1927	0,0801	1,0165	0,9994
BaNaA 32,7	2,5021	5,9302	0,0883	1,1912	0,9995
BaNaA 44,7	1,8955	4,6171	0,0648	1,2804	0,9994
BaNaA 54,5	1,3030	3,2442	0,0355	1,3505	0,9985
BaNaA 61,6	1,1614	2,9374	0,0050	1,7665	0,9982
BaNaA 72,4	2,1021	5,4385	0,0006	1,9031	0,9987
BaNaA 84,6	62,9564	167,1664	0,0000	1,8594	0,9992

**Tabelle 43: Isothermenparameter der Adsorption von Ethen an modifizierten LTA-Zeolithen**

Zeolith	$X_{mon}(T)$ [mmol·g <sup>-1</sup> ]	$X_{mon}(T)$ [MK·EZ <sup>-1</sup> ]	$b_S(T)$ [Pa <sup>-1</sup> ]	$n_S(T)$ [-]	R <sup>2</sup> [-]
NaA	2,8905	6,3331	1,0159	1,0161	0,9986
MgNaA 5,1	2,9611	6,4686	1,0855	0,9043	0,9992
MgNaA 36,3	3,2484	6,9638	0,4597	1,3868	0,9982
MgNaA 45,8	3,5924	7,6568	0,2691	1,8486	0,9982
MgNaA 68,0	4,7852	10,0614	0,0435	2,6437	0,9958
CaNaA 8,7	2,9776	6,5148	0,9634	1,0444	0,9987
CaNaA 17,6	3,0629	6,6923	0,9546	1,0876	0,9987
CaNaA 26,2	3,2055	6,9936	0,8653	1,3442	0,9986
CaNaA 35,6	3,3810	7,3658	0,7264	1,6027	0,9992
CaNaA 46,0	3,5303	7,6773	0,7483	1,8053	0,9997
CaNaA 68,6	3,6706	7,9538	0,8624	1,9838	0,9969
CaNaA 76,6	3,6586	7,9175	0,9147	1,9954	0,9953
CaNaA 83,0	3,6591	7,9095	0,8353	1,9731	0,9944
CaNaA 90,0	3,5279	7,6173	1,0158	1,8992	0,9918
SrNaA 17,0	3,1494	7,0341	0,9080	1,2997	0,9969
SrNaA 31,5	3,2587	7,3962	0,6787	1,4976	0,9973
SrNaA 48,8	3,4397	7,9560	0,5140	1,8062	0,9986
SrNaA 62,9	3,4988	8,2143	0,5253	2,1067	0,9961
SrNaA 79,6	3,2705	7,8173	0,5478	2,0986	0,9958
SrNaA 90,6	2,9186	7,0564	0,4154	2,1542	0,9961
BaNaA 10,2	2,9403	6,6061	1,0099	1,0208	0,9954
BaNaA 20,0	2,8328	6,5173	0,7824	1,0787	0,9959
BaNaA 32,7	2,5397	6,0192	1,0927	1,1652	0,9951
BaNaA 44,7	1,8875	4,5977	0,8451	1,3379	0,9911
BaNaA 54,5	1,1315	2,8171	0,2094	2,3746	0,9757
BaNaA 61,6	12,3949	31,3494	0,0000	4,5025	0,9941
BaNaA 72,4	102,3063	264,6885	0,0000	3,4100	0,9669
BaNaA 84,6	124,2285	329,8605	0,0000	2,7080	0,9801

**Tabelle 44: Isothermenparameter der Adsorption von Ethin an modifizierten LTA-Zeolithen**

Zeolith	$X_{mon}(T)$ [mmol·g <sup>-1</sup> ]	$X_{mon}(T)$ [MK·EZ <sup>-1</sup> ]	$b_s(T)$ [Pa <sup>-1</sup> ]	$n_s(T)$ [-]	R <sup>2</sup> [-]
NaA	4,5680	10,0084	0,9801	1,8740	0,9881
MgNaA 5,1	4,4905	9,8096	0,9208	1,4586	0,9892
MgNaA 36,3	4,9584	10,5683	0,3279	2,0493	0,9986
MgNaA 45,8	5,3155	11,2788	0,2480	2,2586	0,9990
MgNaA 68,0	4,8500	10,1976	0,1812	1,9006	0,9986
CaNaA 8,7	4,5811	10,0232	1,1914	1,7462	0,9884
CaNaA 17,6	4,6281	10,1123	1,1415	1,6830	0,9906
CaNaA 26,2	4,6802	10,2109	1,0678	1,7089	0,9935
CaNaA 35,6	4,8541	10,5751	0,9390	1,8298	0,9963
CaNaA 46,0	4,9990	10,8714	0,8813	1,9889	0,9968
CaNaA 68,6	5,0276	10,8945	0,8010	2,0587	0,9959
CaNaA 76,6	5,0913	11,0180	0,6700	2,2004	0,9947
CaNaA 83,0	5,0646	10,9477	0,5894	2,2664	0,9917
CaNaA 90,0	5,1841	11,1933	0,4212	2,4356	0,9855
SrNaA 17,0	4,4968	10,0436	1,0990	1,7804	0,9941
SrNaA 31,5	4,4923	10,1962	0,9170	1,8306	0,9956
SrNaA 48,8	4,5092	10,4298	0,8103	1,8819	0,9976
SrNaA 62,9	4,2854	10,0610	0,7401	1,9878	0,9985
SrNaA 79,6	3,9731	9,4967	0,7644	2,0323	0,9959
SrNaA 90,6	3,5943	8,6901	0,4939	2,2053	0,9962
BaNaA 10,2	4,2815	9,6194	1,4414	1,6078	0,9878
BaNaA 20,0	3,9901	9,1798	0,6116	1,1935	0,9931
BaNaA 32,7	3,4689	8,2215	1,0121	1,7652	0,9921
BaNaA 44,7	2,6938	6,5616	0,1154	2,7344	0,9908
BaNaA 54,5	4,4344	11,0402	0,0000	4,8515	0,9858
BaNaA 61,6	113,2881	286,5298	0,0000	3,7574	0,9661
BaNaA 72,4	49,8734	129,0332	0,0000	5,0597	0,9909
BaNaA 84,6	117,8378	312,8915	0,0000	3,5231	0,9631

**Tabelle 45: Isothermenparameter der Adsorption von Propan an modifizierten LTA-Zeolithen**

Zeolith	$X_{mon}(T)$ [mmol·g <sup>-1</sup> ]	$X_{mon}(T)$ [MK·EZ <sup>-1</sup> ]	$b_S(T)$ [Pa <sup>-1</sup> ]	$n_S(T)$ [-]	R <sup>2</sup> [-]
NaA	3,1503	6,9022	0,0135	0,9379	0,9992
MgNaA 36,3	2,2480	4,8191	0,7941	1,5338	0,9857
MgNaA 45,8	2,5755	5,4893	0,9635	1,4549	0,9904
MgNaA 68,0	2,6535	5,5791	0,7037	1,4768	0,9936
CaNaA 46,0	2,7256	5,9274	0,5615	2,2074	0,9880
CaNaA 68,6	2,9125	6,3112	1,1458	1,7245	0,9914
CaNaA 76,6	3,0073	6,5080	0,9651	1,7538	0,9917
CaNaA 83,0	2,9225	6,3173	0,7329	1,4888	0,9901
CaNaA 90,0	2,9282	6,3223	0,6911	1,6059	0,9891

**Tabelle 46: Isothermenparameter der Adsorption von Methan an modifizierten FAU Typ-X Zeolithen**

Zeolith	$k_F(T)$ [mmol·g <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup> ]	$n_F(T)$ [-]	R <sup>2</sup> [-]
NaX	0,2714	0,9426	0,9999
MgNaX 4,2	0,2516	0,9472	0,9999
MgNaX 13,9	0,2269	0,9512	0,9999
MgNaX 26,1	0,2096	0,9561	0,9999
MgNaX 38,4	0,1908	0,9630	0,9999
MgNaX 50,3	0,1818	0,9616	1,0000
MgNaX 57,2	0,1818	0,9529	1,0000
CaNaX 22,5	0,2380	0,9520	0,9999
CaNaX 37,1	0,2502	0,9427	0,9999
CaNaX 52,9	0,5075	0,8330	0,9996
CaNaX 67,2	1,1681	0,6931	0,9986
CaNaX 81,1	2,6105	0,5520	0,9950
CaNaX 87,3	3,4400	0,4989	0,9927
SrNaX 14,6	0,2467	0,9465	0,9999
SrNaX 30,9	0,2487	0,9380	0,9999
SrNaX 46,3	0,3615	0,8865	0,9996
SrNaX 64,6	0,7176	0,7787	0,9986
SrNaX 85,8	1,2631	0,6794	0,9966
SrNaX 98,2	1,6629	0,6458	0,9952
BaNaX 9,2	0,3053	0,9271	0,9998
BaNaX 20,3	0,3669	0,9120	0,9997
BaNaX 31,8	0,4451	0,8867	0,9994
BaNaX 44,0	0,4974	0,8757	0,9993
BaNaX 58,7	0,5144	0,8692	0,9992
BaNaX 71,0	0,4989	0,8683	0,9992
BaNaX 82,4	0,4863	0,8690	0,9991
BaNaX 92,1	0,4598	0,8675	0,9991

**Tabelle 47: Isothermenparameter der Adsorption von Ethan an modifizierten FAU Typ-X Zeolithen**

Zeolith	$X_{mon}(T)$ [mmol·g <sup>-1</sup> ]	$X_{mon}(T)$ [MK·EZ <sup>-1</sup> ]	$b_S(T)$ [Pa <sup>-1</sup> ]	$n_S(T)$ [-]	R <sup>2</sup> [-]
NaX	3,9337	69,9858	0,0615	0,7750	0,9997
MgNaX 4,2	3,7728	66,9724	0,0593	0,7484	0,9998
MgNaX 13,9	3,6754	64,9030	0,0534	0,7391	0,9998
MgNaX 26,1	3,5696	62,6170	0,0498	0,7400	0,9998
MgNaX 38,4	3,5676	62,1615	0,0455	0,7395	0,9998
MgNaX 50,3	3,5149	60,8442	0,0389	0,7389	0,9998
MgNaX 57,2	3,4954	60,2762	0,0347	0,7422	0,9998
CaNaX 22,5	3,6938	65,5020	0,0569	0,7500	0,9998
CaNaX 37,1	3,6886	65,2693	0,0539	0,7765	0,9999
CaNaX 52,9	3,8202	67,4399	0,0566	0,9202	0,9999
CaNaX 67,2	4,0900	72,0515	0,0535	1,2109	0,9999
CaNaX 81,1	4,5426	79,8592	0,0371	1,7115	0,9993
CaNaX 87,3	4,7179	82,8654	0,0293	1,9787	0,9981
SrNaX 14,6	3,8949	70,3390	0,0538	0,7886	0,9997
SrNaX 30,9	3,7908	69,5964	0,0520	0,8075	0,9998
SrNaX 46,3	3,8722	72,1867	0,0560	0,9246	0,9999
SrNaX 64,6	3,9638	75,2262	0,0571	1,1308	0,9999
SrNaX 85,8	4,3093	83,4626	0,0430	1,4971	0,9991
SrNaX 98,2	4,1605	81,5285	0,0550	1,5476	0,9982
BaNaX 9,2	3,9409	71,5753	0,0683	0,8306	0,9997
BaNaX 20,3	3,9309	73,1529	0,0848	0,9181	0,9996
BaNaX 31,8	3,8127	72,7220	0,1221	0,9946	0,9992
BaNaX 44,0	3,6573	71,5558	0,1686	1,0138	0,9982
BaNaX 58,7	3,5329	71,2166	0,2006	1,0309	0,9967
BaNaX 71,0	3,3959	70,1402	0,1975	1,0180	0,9967
BaNaX 82,4	3,3456	70,6373	0,1744	1,0283	0,9964
BaNaX 92,1	3,2279	69,4149	0,1663	1,0009	0,9967

**Tabelle 48: Isothermenparameter der Adsorption von Ethen an modifizierten FAU Typ-X Zeolithen**

Zeolith	$X_{mon}(T)$ [mmol·g <sup>-1</sup> ]	$X_{mon}(T)$ [MK·EZ <sup>-1</sup> ]	$b_S(T)$ [Pa <sup>-1</sup> ]	$n_S(T)$ [-]	R <sup>2</sup> [-]
NaX	4,6832	83,3200	0,3190	1,3809	0,9979
MgNaX 4,2	4,5479	80,7314	0,3750	1,3319	0,9984
MgNaX 13,9	4,4880	79,2516	0,3072	1,2730	0,9990
MgNaX 26,1	4,3375	76,0871	0,2947	1,2170	0,9990
MgNaX 38,4	4,2677	74,3609	0,2453	1,2044	0,9993
MgNaX 50,3	4,2083	72,8478	0,1929	1,2136	0,9995
MgNaX 57,2	4,0984	70,6735	0,1585	1,2174	0,9995
CaNaX 22,5	4,3604	77,3228	0,3758	1,2540	0,9980
CaNaX 37,1	4,3615	77,1767	0,4080	1,3010	0,9978
CaNaX 52,9	4,5007	79,4530	0,3291	1,6845	0,9997
CaNaX 67,2	4,7750	84,1190	0,1877	2,2858	0,9994
CaNaX 81,1	5,4968	96,6337	0,0520	3,2196	0,9927
CaNaX 87,3	5,3707	94,3318	0,0375	3,4899	0,9871
SrNaX 14,6	4,4707	80,7371	0,3765	1,3577	0,9966
SrNaX 30,9	4,4449	81,6055	0,2872	1,4704	0,9973
SrNaX 46,3	4,5801	85,3852	0,2630	1,7587	0,9990
SrNaX 64,6	5,3542	101,6132	0,0970	2,4267	0,9989
SrNaX 85,8	8,8920	172,2231	0,0032	3,4809	0,9926
SrNaX 98,2	12,7683	250,2037	0,0002	4,0583	0,9842
BaNaX 9,2	4,5916	83,3934	0,3922	1,4182	0,9978
BaNaX 20,3	4,6378	86,3081	0,3913	1,5039	0,9982
BaNaX 31,8	4,6108	87,9459	0,4349	1,5607	0,9984
BaNaX 44,0	4,4790	87,6313	0,5081	1,5610	0,9981
BaNaX 58,7	4,3298	87,2809	0,5712	1,5638	0,9977
BaNaX 71,0	4,2442	87,6606	0,5510	1,6317	0,9975
BaNaX 82,4	4,1469	87,5557	0,5078	1,7236	0,9976
BaNaX 92,1	4,0793	87,7228	0,4685	1,7814	0,9976

**Tabelle 49: Isothermenparameter der Adsorption von Ethin an modifizierten FAU Typ-X Zeolithen**

Zeolith	$X_{mon}(T)$ [mmol·g <sup>-1</sup> ]	$X_{mon}(T)$ [MK·EZ <sup>-1</sup> ]	$b_S(T)$ [Pa <sup>-1</sup> ]	$n_S(T)$ [-]	R <sup>2</sup> [-]
NaX	5,7433	102,1818	1,0590	1,3338	0,9942
MgNaX 4,2	6,0279	107,0024	1,0834	1,6152	0,9964
MgNaX 13,9	5,8139	102,6645	1,1158	1,6040	0,9963
MgNaX 26,1	5,6372	98,8868	1,2051	1,5443	0,9956
MgNaX 38,4	5,4935	95,7186	1,0006	1,5541	0,9959
MgNaX 50,3	5,4526	94,3856	0,5886	1,6806	0,9965
MgNaX 57,2	5,4809	94,5143	0,3949	1,7683	0,9969
CaNaX 22,5	5,7898	102,6686	1,3268	1,6166	0,9957
CaNaX 37,1	5,6246	99,5277	1,1936	1,6506	0,9948
CaNaX 52,9	5,5613	98,1773	0,7449	1,7264	0,9934
CaNaX 67,2	6,1073	107,5891	0,3153	2,4193	0,9947
CaNaX 81,1	8,1169	142,6961	0,0251	3,1686	0,9944
CaNaX 87,3	9,2570	162,5926	0,0085	3,1571	0,9938
SrNaX 14,6	5,8009	104,7605	1,0492	1,7141	0,9969
SrNaX 30,9	5,6753	104,1943	0,9426	1,7569	0,9963
SrNaX 46,3	5,6106	104,5957	0,7201	1,9442	0,9970
SrNaX 64,6	5,8675	111,3549	0,3999	2,2356	0,9975
SrNaX 85,8	6,6097	128,0191	0,1158	2,5243	0,9975
SrNaX 98,2	7,5383	147,7190	0,0552	2,8788	0,9952
BaNaX 9,2	5,8389	106,0458	1,2510	1,6918	0,9969
BaNaX 20,3	5,6480	105,1075	1,3692	1,6602	0,9969
BaNaX 31,8	5,4272	103,5181	1,3178	1,6652	0,9979
BaNaX 44,0	5,2327	102,3792	1,4271	1,4716	0,9960
BaNaX 58,7	5,0355	101,5062	1,3610	1,4743	0,9963
BaNaX 71,0	4,9105	101,4229	1,3214	1,4882	0,9966
BaNaX 82,4	4,7994	101,3339	1,2130	1,5762	0,9969
BaNaX 92,1	4,7707	102,5910	1,0440	1,6607	0,9970

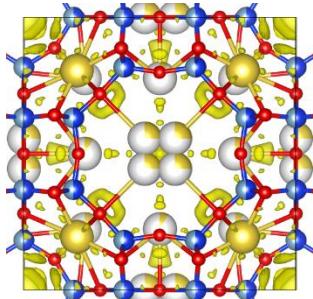
**Tabelle 50: Isothermenparameter der Adsorption von Propan an modifizierten FAU Typ-X Zeolithen**

Zeolith	$X_{mon}(T)$ [mmol·g <sup>-1</sup> ]	$X_{mon}(T)$ [MK·EZ <sup>-1</sup> ]	$b_s(T)$ [Pa <sup>-1</sup> ]	$n_s(T)$ [-]	R <sup>2</sup> [-]
NaX	3,3014	58,7368	0,9788	0,8725	0,9963
MgNaX 4,2	3,3145	58,8363	0,8776	0,8686	0,9961
MgNaX 13,9	3,2272	56,9871	0,7719	0,8823	0,9949
MgNaX 26,1	3,1183	54,7004	0,7255	0,9022	0,9941
MgNaX 38,4	3,0577	53,2779	0,6628	0,8959	0,9942
MgNaX 50,3	3,0952	53,5784	0,5342	0,8984	0,9943
MgNaX 57,2	3,0648	52,8505	0,4645	0,8973	0,9947
CaNaX 22,5	3,2692	57,9723	0,7994	0,9016	0,9952
CaNaX 37,1	3,2407	57,3439	0,8174	0,9355	0,9951
CaNaX 52,9	3,2590	57,5331	0,8916	1,0684	0,9971
CaNaX 67,2	3,2686	57,5814	1,0627	1,2800	0,9985
CaNaX 81,1	3,3170	58,3135	0,8340	1,5453	0,9994
CaNaX 87,3	3,2716	57,4623	1,2118	1,7148	0,9978

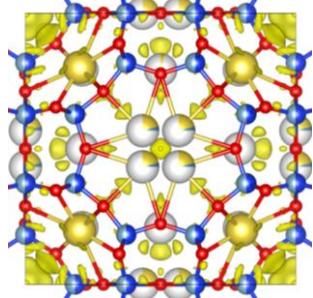
### A9 Ergebnisse der Differenz-Fourier Analysen und Rietveld-Verfeinerungsdiagramme

Im Folgenden werden die Ergebnisse der XRPD-Messungen vom Max-Planck-Institut für Kohlenforschung dargestellt. In den Differenz-Fourier-Analysen und -Maps stehen die blauen Kugeln für die Silicium- und Aluminiumatome und die roten Kugeln für die Sauerstoffatome. Die weißen Kugeln repräsentieren die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsräume der Kationen. Gelbe Anteile stehen dabei für  $\text{Na}^+$ -Kationen und türkise Anteile für  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen.

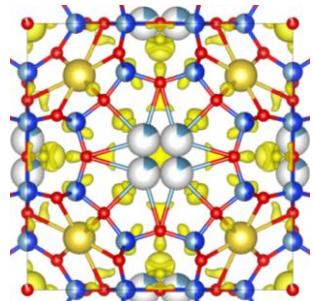
NaA



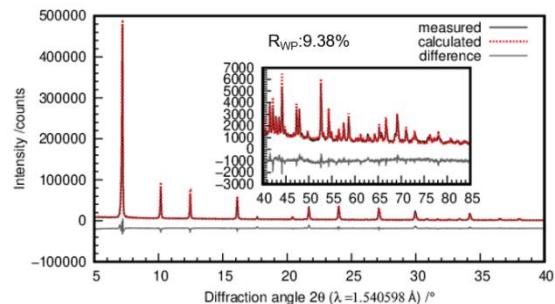
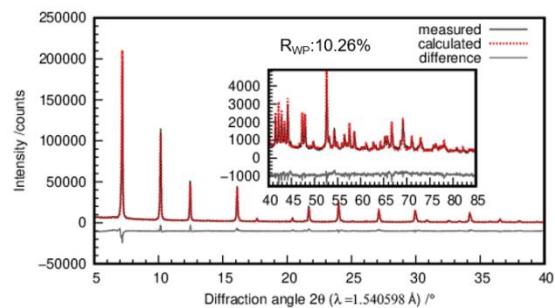
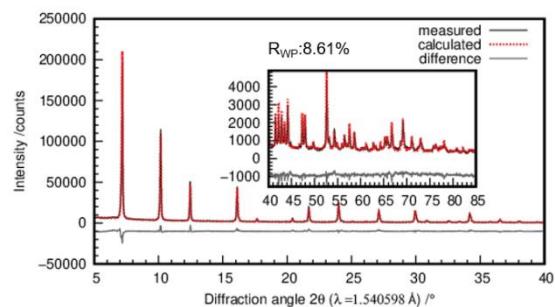
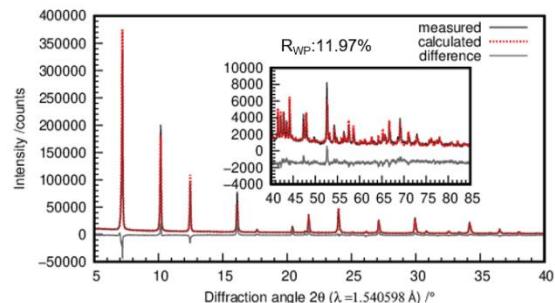
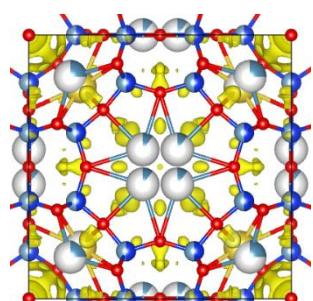
CaNaA 8,7

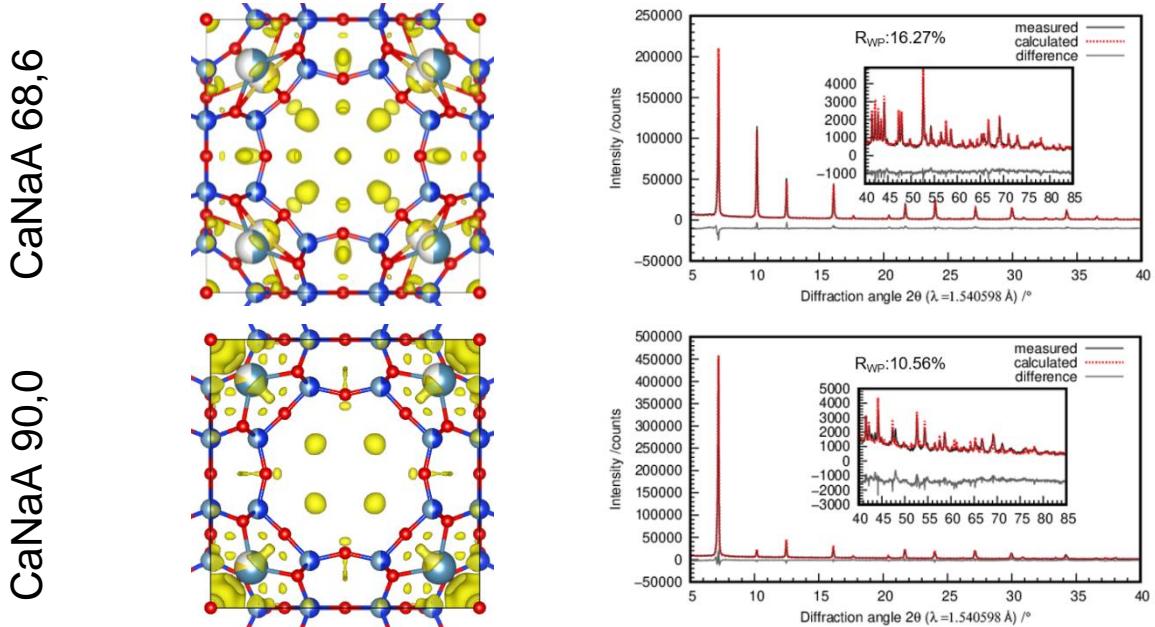


CaNaA 35,6

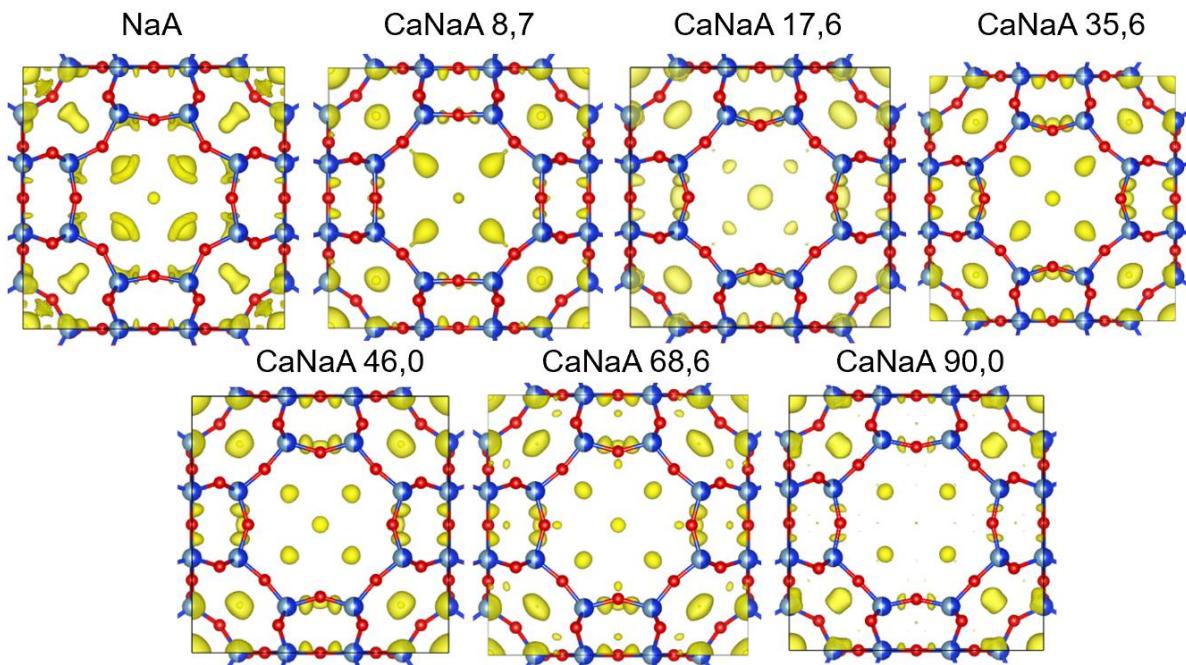


CaNaA 46,0





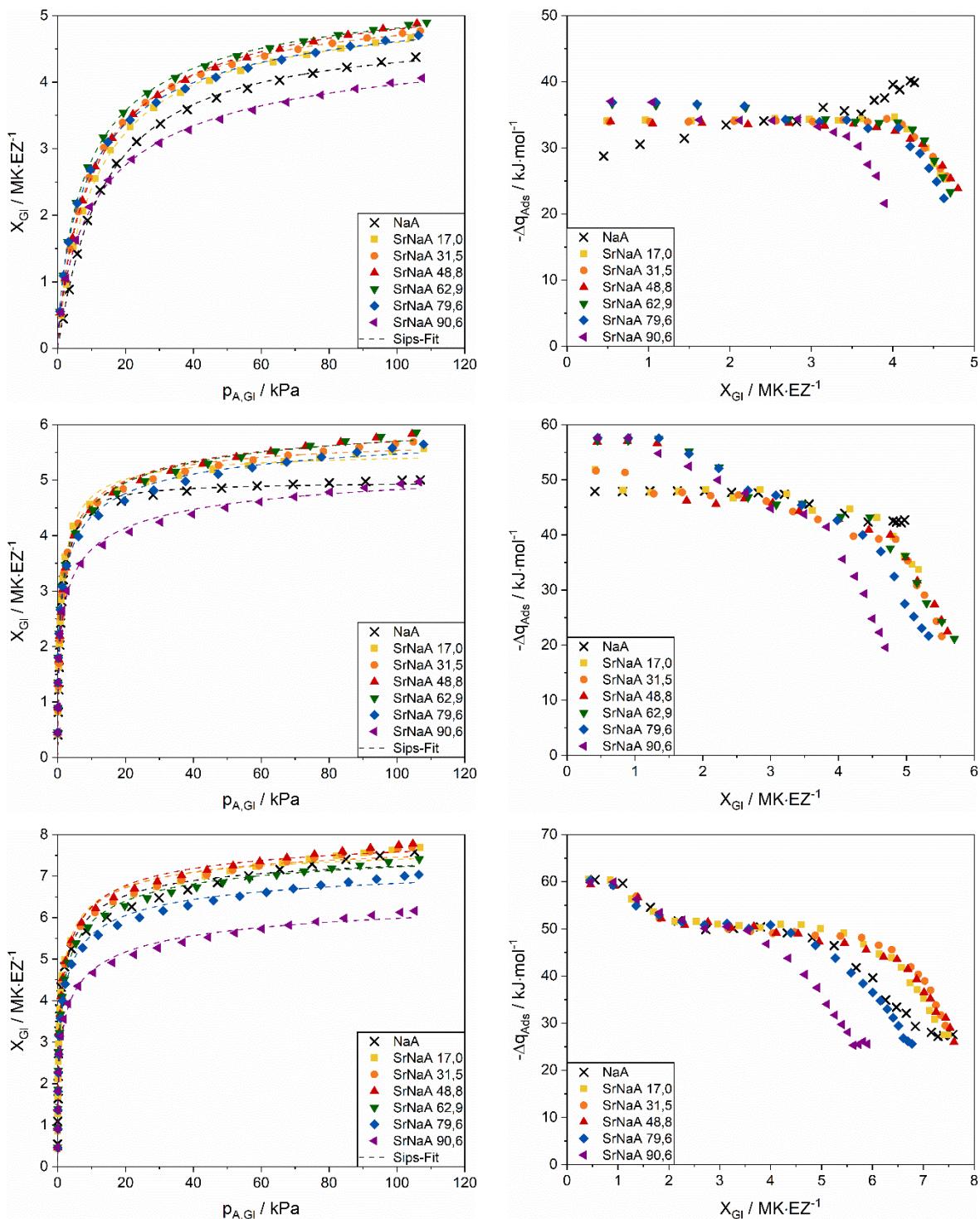
**Abbildung 83: Differenz-Fourier-Maps (links) und Rietveld-Verfeinerungsdiagramme (rechts)**



**Abbildung 84: Differenz-Fourier-Analysen**

### A10 Ergebnisse Ethan, Ethen und Ethin an SrNaA-Zeolithen

Abbildung 85 stellt die Adsorptionsisothermen (links) und beladungsabhängigen Adsorptionswärmenden (rechts) von Ethan (oben), Ethen (Mitte) und Ethin (unten) an SrNaA-Zeolithen dar.



**Abbildung 85:** Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmenden (rechts) von Ethan (oben), Ethen (Mitte) und Ethin (unten) an SrNaA-Zeolithen

### A11 Ergebnisse Ethan, Ethen und Ethin an BaNaA-Zeolithen

Abbildung 86 stellt die Adsorptionsisothermen (links) und beladungsabhängigen Adsorptionswärmenden (rechts) von Ethan (oben), Ethen (Mitte) und Ethin (unten) an BaNaA-Zeolithen dar.

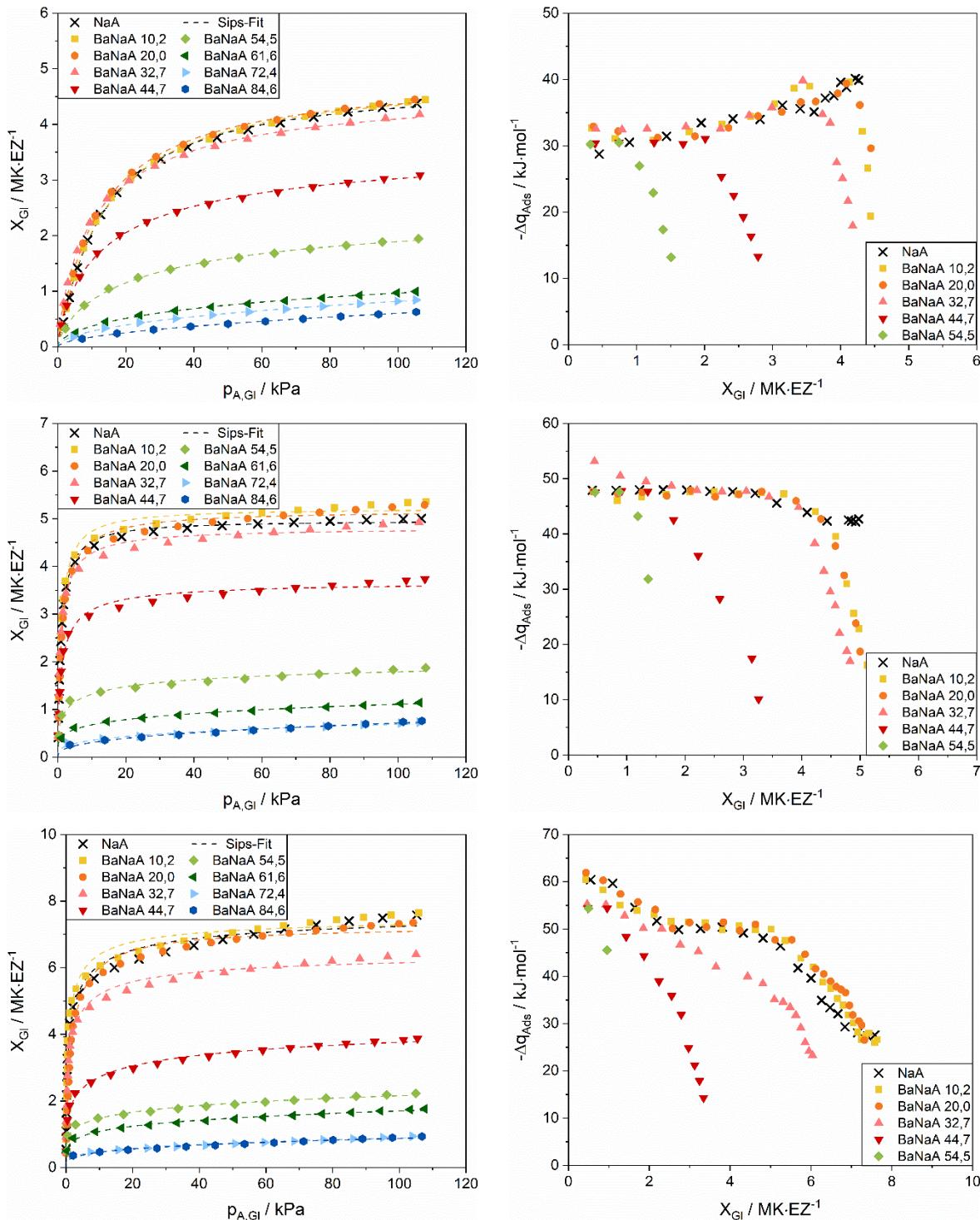


Abbildung 86: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmenden (rechts) von Ethan (oben), Ethen (Mitte) und Ethin (unten) an BaNaA-Zeolithen

### A12 Stoffdaten zur Berechnung von energetischen Beiträgen

Tabelle 51 und Tabelle 52 stellen die notwendigen Stoffeigenschaften der Kationen, Gerüstatome und Adsorptive dar, um die in den Kapiteln 5.1.3 und 5.2.3 dargestellten energetischen Beiträge nach den in Kapitel 2.3.2 vorgestellten Berechnungsvorschriften zu ermitteln.

**Tabelle 51: Stoffeigenschaften der Kationen**

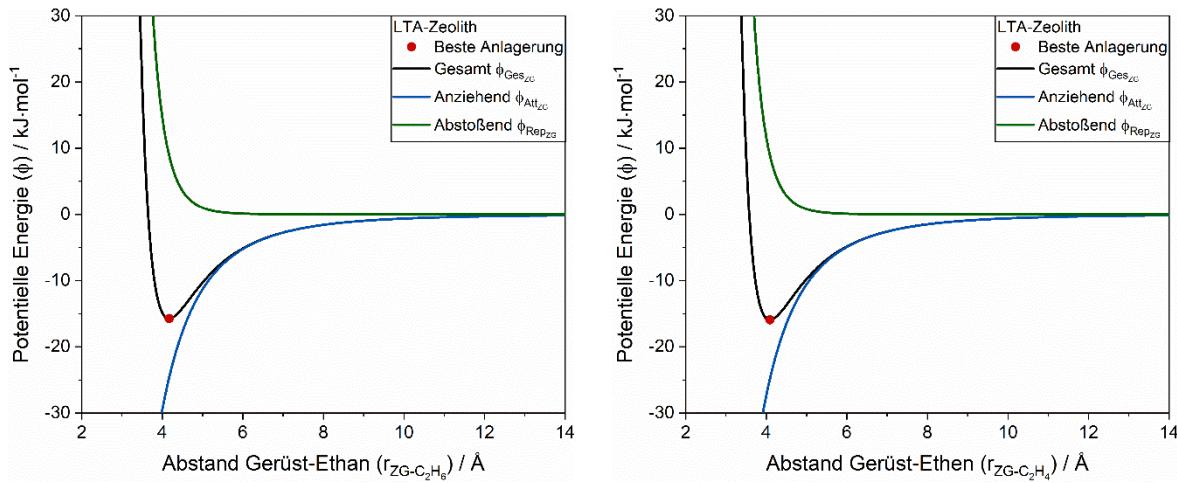
		$Na^+$	$Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Sr^{2+}$	$Ba^{2+}$
van der Waals Radien [156]	$r_{vdW}$	$10^{-9} \cdot m$	0,227	0,173	0,231	0,249
Polarisierbarkeitsvolumen [156]	$\alpha'$	$10^{-30} \cdot m^3$	0,179	0,094	0,470	0,860
Magnetische Suszeptibilität [186]	$\chi$	$10^{-12} \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$	-4,2	-3,2	-13,3	-28,0

**Tabelle 52: Stoffeigenschaften der Gerüstatome und Adsorptive**

		$O^-$	$Si$	$Al$	$CH_4$	$C_2H_6$	$C_2H_4$
van der Waals Radien [67,156,187–190]	$r_{vdW}$	$10^{-9} \cdot m$	0,152	0,210	0,184	0,373	0,377
Polarisierbarkeitsvolumen [156]	$\alpha'$	$10^{-30} \cdot m^3$	1,470	0,017	0,052	2,59	4,45
Magnetische Suszeptibilität [186]	$\chi$	$10^{-12} \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$	-10,7	-2,1	-2,5	-17,4	-26,8

### A13 Potentialkurven der Wechselwirkungen von Ethan und Ethen mit dem Zeolithgerüst

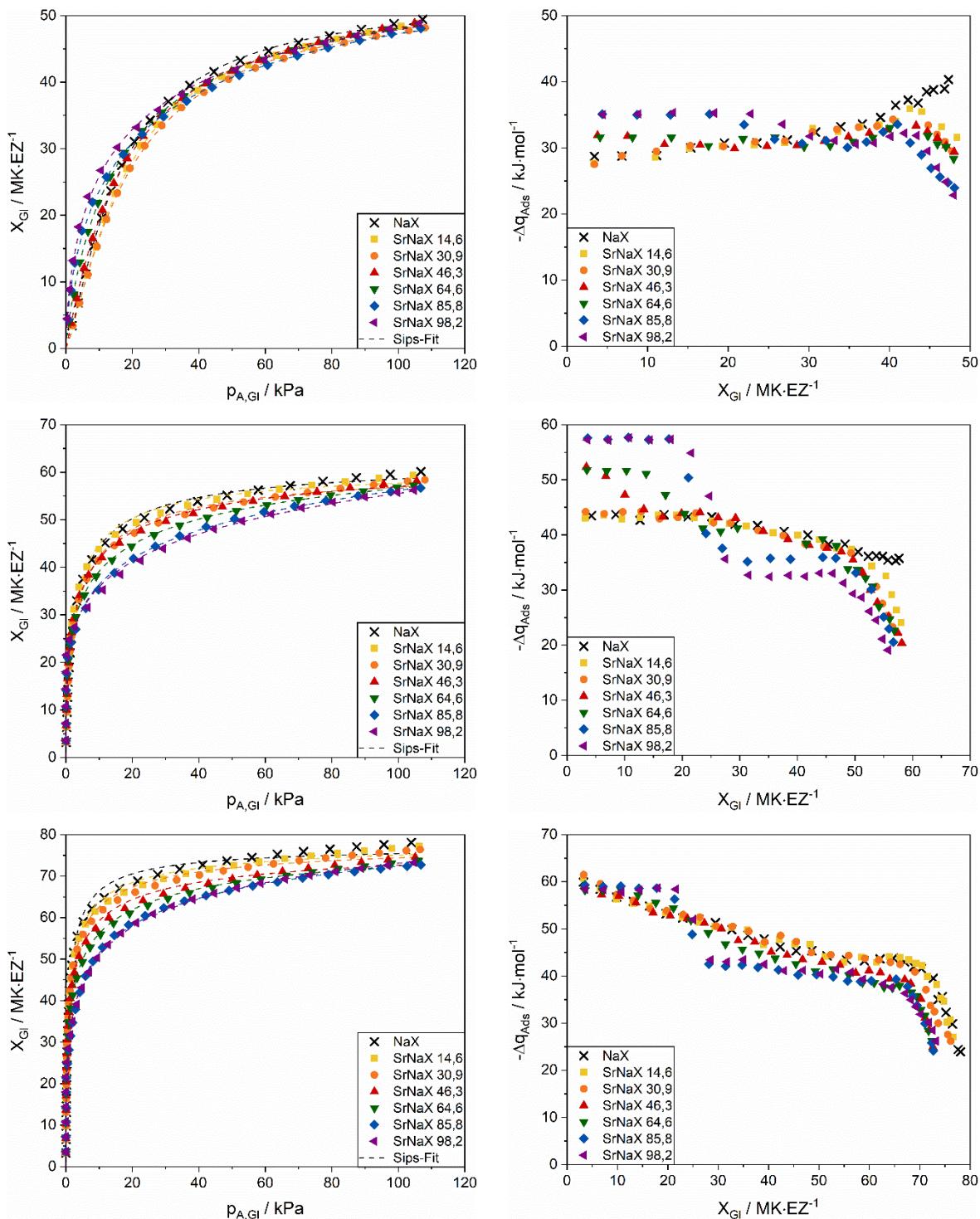
Abbildung 87 stellt die Potentialkurven der Wechselwirkungen von Ethan und Ethen mit dem Zeolithgerüst dar.



**Abbildung 87: Potentialkurven der Wechselwirkungen von Ethan (links) und Ethen (rechts) mit dem Zeolithgerüst**

### A14 Ergebnisse Ethan, Ethen und Ethin an SrNaX-Zeolithen

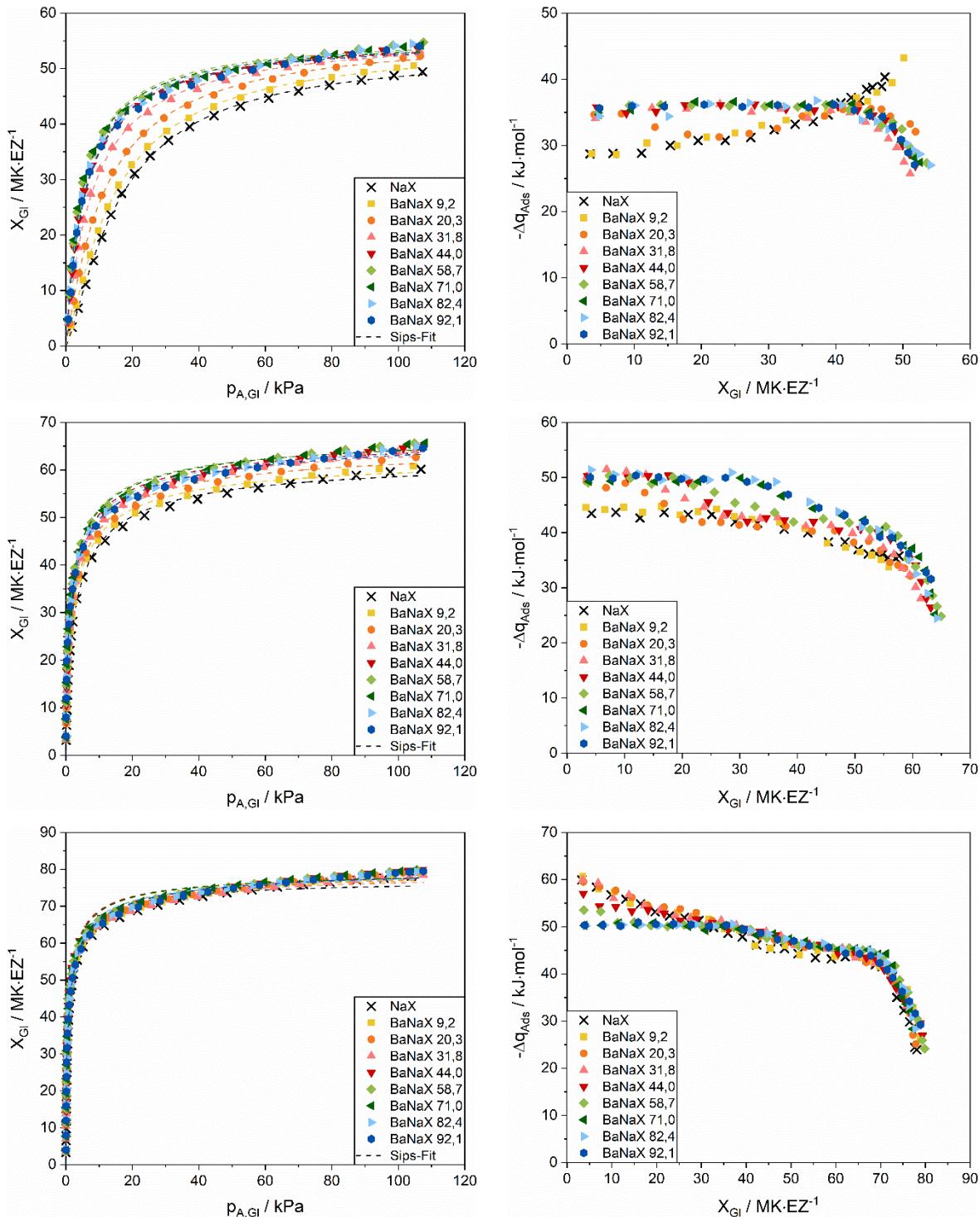
Abbildung 88 stellt die Adsorptionsisothermen (links) und beladungsabhängigen Adsorptionswärmenden (rechts) von Ethan (oben), Ethen (Mitte) und Ethin (unten) an SrNaX-Zeolithen dar.



**Abbildung 88:** Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmenden (rechts) von Ethan (oben), Ethen (Mitte) und Ethin (unten) an SrNaX-Zeolithen

### A15 Ergebnisse Ethan, Ethen und Ethin an BaNaX-Zeolithen

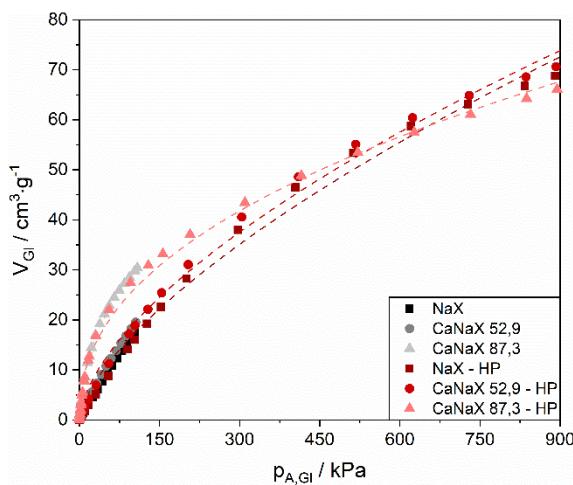
Abbildung 89 stellt die Adsorptionsisothermen (links) und beladungsabhängigen Adsorptionswärmen (rechts) von Ethan (oben), Ethen (Mitte) und Ethin (unten) an BaNaX-Zeolithen dar.



**Abbildung 89: Adsorptionsisothermen (links) und Adsorptionswärmen (rechts) von Ethan (oben), Ethen (Mitte) und Ethin (unten) an BaNaX-Zeolithen**

**A16 Hochdruckadsorptionsisothermen von Methan an CaNaX-Zeolithen**

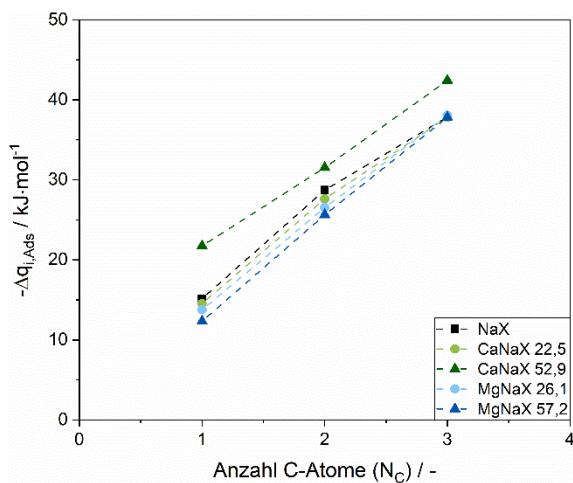
Die folgenden Hochdruckadsorptionsisothermen von Methan an CaNaX-Zeolithen wurden volumetrisch mit einem BELSORP-maxII HP (*BEL JAPAN, Inc.*) mit einer Masse von ca. 0,55 g bei einer Temperatur von 25 °C aufgenommen. Die Konditionierung der Zeolithe erfolgt analog zu dem in Kapitel 4.5 beschriebenen Vorgehen.



**Abbildung 90: Hochdruckisothermen von Methan an CaNaX-Zeolithen**

**A17 Einfluss der Kettenlänge auf die initiale Adsorptionswärme an FAU-Zeolithen**

Zur Darstellung des Einflusses der Kettenlänge stellt Abbildung 91 die initiale Adsorptionswärme als Funktion der Anzahl an Kohlenstoffatomen der Adsorptive exemplarisch an je zwei modifizierten CaNaX- und MgNaX-Zeolithen mit Austauschgraden von ca. 25 % und 55 % dar.



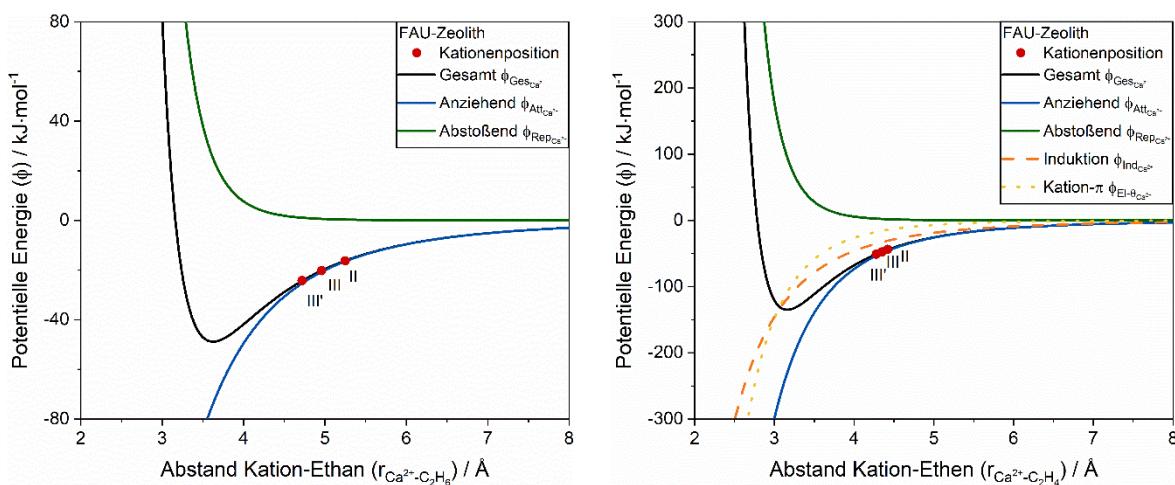
**Abbildung 91: Initiale Adsorptionswärme als Funktion der Anzahl an C-Atomen für ausgewählte CaNaX- und MgNaX-Zeolithe**

### A18 Energetische Beiträge von Ethan und Ethen an FAU-Zeolithen

Für die Adsorption von Ethan und Ethen an den CaNaX-Zeolithen fasst Tabelle 53 die berechneten Beiträge zusammen. Die Verläufe der Potentialkurven sind in Abbildung 92 dargestellt.

**Tabelle 53: Energetische Beiträge bei Wechselwirkungen von Ethan und Ethen mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen in FAU-Zeolithen**

		Ethan			Ethen		
		$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$
		II	III	III'	II	III	III'
$-\Delta q_{Ads}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	32,00	36,00	40,00	60,00	63,50	67,00
$-\phi_{ZG-i}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		15,74			15,94	
$-\phi_{Ca^{2+}-i}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	16,26	20,26	24,26	44,06	47,56	51,06
$r_{Ca^{2+}-i}$	$\text{\AA}$	5,25	4,96	4,72	4,42	4,35	4,28
$-\phi_{El_{\theta-Ca^{2+}}}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-	-	-	14,41	16,01	17,66
$-\phi_{Ind_{Ca^{2+}}}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	16,31	20,50	24,85	30,84	33,08	35,32
$-\phi_{Dis_{Ca^{2+}}}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0,24	0,34	0,46	0,50	0,56	0,61
$-\phi_{Rep_{Ca^{2+}}}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-0,30	-0,59	-1,05	-1,69	-2,08	-2,54
$-\phi_{total}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		48,83			135,00	
$r_{total}$	$\text{\AA}$		3,63			3,16	



**Abbildung 92: Potentialkurven der Wechselwirkungen von Ethan (links) und Ethen (rechts) mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen**