

**Experimentelle und theoretische Untersuchungen  
zur Ein- und Mehrkomponentenadsorption kurzkettiger  
Kohlenwasserstoffe an Zeolithen**

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

Mats Roehnert  
aus  
Wuppertal

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. Dieter Bathen  
Prof. Dr.-Ing. Thomas Grützner

Tag der mündlichen Prüfung: 20.03.2025

# I Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der Universität Duisburg-Essen. Bevor ich ein neues Kapitel in meinem beruflichen Leben aufschlage, möchte ich die Möglichkeit nutzen, um mich bei Personen zu bedanken, die mich auf diesem Weg begleitet haben.

Ein besonderer Dank gilt dem Lehrstuhlinhaber Herrn Prof. Dieter Bathen für die Möglichkeit an seinem Lehrstuhl über dieses spannende Thema promovieren zu dürfen, sowie für das entgegengebrachte Vertrauen und die fortwährende Unterstützung während meiner Zeit am Lehrstuhl.

Den akademischen Oberräten Herrn Dr. Christoph Pasel und Herrn Dr. Christian Bläker danke ich für die unzähligen Stunden des fachlichen Austauschs. Eure Anregungen und Hilfestellungen haben erheblich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen. Den technischen Angestellten Herrn Guido Schraven und Frau Anja Elsner danke ich für die Unterstützung im Labor, sowie für die Hilfe bei Umbauten der Versuchsanlage. Bei unserer Sekretärin Frau Iris Di Nisio möchte ich mich für die organisatorische Unterstützung und ihre generelle Hilfsbereitschaft bedanken.

Meinen Arbeitskollegen Johanna Muthmann, Sonja Schmittmann, Annika Starke, Jan Hojak, Volker Mauer, Julian Steinhaus, Laura Gehrke, Nils van Kessel, Sebastian Pfeifer, Patrick Brinner und Malte Menk danke ich für die nette Arbeitsatmosphäre, den regen fachlichen Austausch und die Freundschaften, die während der Promotionszeit entstanden sind. Ich hoffe, dass sie lange währen. Meinen Abschlussarbeitern Till Brockmann, Max Godau und Torben Tümmers danke ich vor allem für die Unterstützung im Labor und die fachlichen Anregungen, die in die Arbeit mit eingegangen sind.

Meinen Eltern, meinen Schwestern und meiner gesamten Familie, sowie meinen Freunden danke ich für die großartige Unterstützung während meiner gesamten Ausbildungszeit und die andauernde Motivation beim Erreichen meiner Ziele.

Meiner Frau Victoria gilt der größte Dank. Ohne dich wäre das alles nicht möglich gewesen. Du hast mir immer den Rücken freigehalten und mir Mut zugesprochen, auch wenn es mal nicht so gut lief.

## II Inhaltsverzeichnis

I	Danksagung.....	II
II	Inhaltsverzeichnis .....	III
III	Abbildungsverzeichnis .....	V
IV	Tabellenverzeichnis .....	IX
V	Symbolverzeichnis .....	XI
1	Einleitung und Motivation .....	1
1.1	Abtrennung von chemisch ähnlichen kurzkettigen Kohlenwasserstoffen .....	2
1.2	Stand der Forschung.....	4
1.3	Aufgabenstellung .....	10
2	Theoretischer Hintergrund .....	12
2.1	Grundlagen der Adsorption .....	12
2.2	Wechselwirkungen bei der Adsorption .....	13
2.3	Thermodynamik der Adsorption .....	17
2.3.1	Einkomponentenadsorption.....	18
2.3.2	Adsorptionspotential nach Dubinin .....	20
2.3.3	Mehrkomponentenadsorption.....	23
2.4	Dynamik der Adsorption .....	27
2.5	Technische Adsorbentien .....	30
2.5.1	Zeolithe .....	30
3	Experimentelles und Methoden.....	36
3.1	Materialien .....	36
3.1.1	Adsorbentien.....	36
3.1.2	Adsorptive und Trägergas .....	38
3.2	Versuchsanlage .....	40
3.3	Versuchsdurchführung .....	44
3.4	Auswertung der experimentellen Daten.....	45
3.4.1	Bestimmung der Gleichgewichtsbeladung.....	45
3.4.2	Anpassung der Isothermen .....	47
3.4.3	Anwendung des Adsorptionspotentials.....	48

---

3.4.4	IAST .....	51
3.4.5	Selektivität und Performancefaktor .....	52
3.5	Fehlerdiskussion .....	53
3.5.1	Experimentelle Unsicherheit .....	53
3.5.2	Experimentelle Reproduzierbarkeit .....	57
4	Ergebnisse und Diskussion .....	59
4.1	Reinstoffadsorption .....	59
4.1.1	Adsorption von Ethan und Ethen an verschiedenen Zeolithen .....	59
4.1.2	Adsorption von Propan und Propen am Zeolith NaX .....	75
4.1.3	Adsorption von n-Butan, 1-Buten und Isobutan am Zeolith NaX .....	77
4.1.4	Einfluss der Kohlenwasserstoffkettenlänge auf die Adsorption .....	78
4.1.5	Modellierung der Reinstoffadsorption mit dem Adsorptionspotential .....	81
4.1.6	Zusammenfassung der Erkenntnisse aus der Reinstoffadsorption .....	87
4.2	Mehrkomponentenadsorption .....	89
4.2.1	Adsorption der C <sub>2</sub> -Kohlenwasserstoffe an verschiedenen Zeolithen .....	89
4.2.2	Adsorption der C <sub>3</sub> -Kohlenwasserstoffe am Zeolith NaX .....	96
4.2.3	Adsorption der C <sub>4</sub> -Kohlenwasserstoffe am Zeolith NaX .....	106
4.2.4	Zusammenfassung der Erkenntnisse aus der Gemischadsorption .....	110
4.3	Bewertung der Stofftrennung bei der Adsorption .....	112
4.3.1	Bewertung der Gemischadsorption anhand der Selektivität .....	112
4.3.2	Bewertung der Trennleistung anhand des Performancefaktors .....	116
4.3.3	Zusammenfassung der Erkenntnisse aus der adsorptiven Stofftrennung .....	118
5	Zusammenfassung und Ausblick .....	119
5.1	Zusammenfassung der Ergebnisse .....	119
5.2	Kritische Diskussion der Arbeit .....	122
5.3	Ausblick .....	123
VI	Literaturverzeichnis .....	XV
VII	Anhang .....	XXII

### III Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Grundlegende Begriffe der Ad- und Desorption in Anlehnung an [61].	12
Abbildung 2: Schematische Darstellung von Dispersionswechselwirkungen.	14
Abbildung 3: Schematische Darstellung von Induktionswechselwirkungen.	16
Abbildung 4: Schematische Darstellung von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen.	16
Abbildung 5: Schematische Darstellung von Kation-Quadrupol- (links) und $\pi$ - $\pi$ - Wechselwirkungen (rechts).	17
Abbildung 6: Schematische Darstellung des thermodynamischen Gleichgewichts mittels Isothermen (links), Isosteren (Mitte) und Isobaren (rechts) in Anlehnung an [61].	18
Abbildung 7: Verläufe des Gasphasenpotentials in Abhängigkeit des Partialdrucks für unterschiedliche Temperaturen in Anlehnung an [70].	21
Abbildung 8: Charakteristische Kurve für ein beispielhaftes Adsorbens-Adsorptiv-System.	22
Abbildung 9: Konzentrationsprofil in einem Festbettadsorber zum Zeitpunkt t in Anlehnung an [61].	28
Abbildung 10: Beispielhafter Verlauf einer Durchbruchskurve.	29
Abbildung 11: Schematische Darstellung der Baueinheiten von Zeolithen [86].	31
Abbildung 12: Struktur eines FAU-Zeolithen (links) und schematische Darstellung der verschiedenen Kationenpositionen (rechts) in Anlehnung an [68, 86, 92].	33
Abbildung 13: Skelettmodelle der verwendeten Adsorptive [97].	39
Abbildung 14: Fließbild der Versuchsanlage.	41
Abbildung 15: Beispielhaftes Konzentrationsprofil bei einer Mehrkomponentenmessung.	45
Abbildung 16: Bestimmung der Gleichgewichtsbeladung aus den experimentellen Durchbruchskurven nach dem kumulativen Messverfahren [105].	46
Abbildung 17: Beispielhafte Darstellung zur Korrektur des Adsorptionspotentials mit dem Ansatz nach Teicht.	49
Abbildung 18: Angepasste Dubinin-Astakhov-Funktionen.	50
Abbildung 19: Zusammengesetzte Gesamtfunktion.	50
Abbildung 20: Experimentelle Reproduzierbarkeit von Adsorptionsisothermen für zwei unterschiedliche Adsorbens-Adsorptiv-Systeme.	58
Abbildung 21: Adsorptionsisothermen von Ethan (links) und Ethen (rechts) am Zeolith NaX bei Temperaturen zwischen -20 °C und -75 °C.	60
Abbildung 22: Schematische Darstellung eines C <sub>2</sub> -Moleküls am Zeolithgitter.	62
Abbildung 23: Verläufe der attraktiven, repulsiven und Gesamtwechselwirkungen mit dem Zeolithgitter in Abhängigkeit des Abstands der Wechselwirkungspartner für Ethan (links) und Ethen (rechts).	63

Abbildung 24: Verläufe der attraktiven, repulsiven und Gesamtwechselwirkungen mit einem Na <sup>+</sup> -Kation in Abhängigkeit des Abstands der Wechselwirkungspartner für Ethan (links) und Ethen (rechts).....	65
Abbildung 25: Verläufe der Gesamtwechselwirkungen mit Kation 1 und Kation 2 sowie die resultierende Überlagerung aufgetragen gegen den Abstand zwischen dem Adsorptivmolekül und Kation 1 für Ethan (links) und Ethen (rechts). ....	68
Abbildung 26: Adsorptionsisothermen von Ethan (links) und Ethen (rechts) am Zeolith NaY bei Temperaturen zwischen -20 °C und -75 °C.....	70
Abbildung 27: Adsorptionsisothermen von Ethan (links) und Ethen (rechts) am Zeolith CaNaX bei Temperaturen zwischen -20 °C und -75 °C. ....	71
Abbildung 28: Verläufe der attraktiven, repulsiven und Gesamtwechselwirkungen mit einem Ca <sup>2+</sup> -Kation in Abhängigkeit des Abstands der Wechselwirkungspartner für Ethan (links) und Ethen (rechts).....	72
Abbildung 29: Adsorptionsisothermen von Ethan (links) und Ethen (rechts) an den Zeolithen NaX, NaY und CaNaX bei den Temperaturen -20 °C und -75 °C. ....	73
Abbildung 30: Adsorptionsisothermen von Propan (links) und Propen (rechts) am Zeolith NaX bei Temperaturen zwischen 0 °C und -75 °C. ....	75
Abbildung 31: Adsorptionsisothermen von n-Butan (oben links), 1-Buten (oben rechts) und Isobutan (unten) am Zeolith NaX bei Temperaturen zwischen +40 °C und -40 °C.....	77
Abbildung 32: Adsorptionsisothermen der n-Alkane am Zeolith NaX bei den Temperaturen -20 °C (links) und -40 °C (rechts).....	79
Abbildung 33: Adsorptionsisothermen der Alkene am Zeolith NaX bei den Temperaturen -20 °C (links) und -40 °C (rechts).....	80
Abbildung 34: Adsorptionsisothermen der Kohlenwasserstoffe am Zeolith NaX in Abhängigkeit des Adsorptionspotentials. ....	82
Abbildung 35: Adsorptionsisothermen der Kohlenwasserstoffe am Zeolith NaX in Abhängigkeit des korrigierten Adsorptionspotentials nach Teicht. ....	83
Abbildung 36: Adsorptionsisothermen von Propen am Zeolith NaX bei 0 °C, -40 °C und -75 °C in Abhängigkeit des korrigierten Adsorptionspotentials nach Teicht und abschnittsweise Dubinin-Astakhov-Fits (links); Messdaten und modellierte Daten der Propen-Isothermen am Zeolith NaX bei -20 °C und -60 °C (rechts). ....	84
Abbildung 37: Adsorptionsisothermen von Propen am Zeolith NaX in Abhängigkeit des korrigierten Adsorptionspotentials nach Teicht und abschnittsweise Dubinin-Astakhov-Fits (links); Vergleich der Messdaten und des Modells (rechts). ....	85
Abbildung 38: Adsorptionsisothermen von Propen am Zeolith NaX in Abhängigkeit des korrigierten Adsorptionspotentials nach Teicht und abschnittsweise Dubinin-Astakhov-Fits (links oben); Messdaten und modellierte Daten (rechts oben); niedriger (links unten) und hoher (rechts unten) Partialdruckbereich. ....	86

Abbildung 39: Reinstoff- und Gemischisothermen der C <sub>2</sub> -Kohlenwasserstoffe Ethan und Ethen am Zeolith NaX bei Temperaturen zwischen -20 °C und -75 °C mit Reinstoff-Fits und IAST Vorhersage.....	90
Abbildung 40: Reinstoff- und Gemischisothermen der C <sub>2</sub> -Kohlenwasserstoffe Ethan und Ethen am Zeolith NaY bei Temperaturen zwischen -20 °C und -75 °C mit Reinstoff-Fits und IAST Vorhersage.....	92
Abbildung 41: Reinstoff- und Gemischisothermen der C <sub>2</sub> -Kohlenwasserstoffe Ethan und Ethen am Zeolith CaNaX bei Temperaturen zwischen -20 °C und -75 °C mit Reinstoff-Fits und IAST-Vorhersage.....	94
Abbildung 42: Reinstoff- und Gemischisothermen der C <sub>3</sub> -Kohlenwasserstoffe Propan und Propen am Zeolith NaX bei 0 °C und -20 °C mit Reinstoff-Fits und IAST-Vorhersage. ....	96
Abbildung 43: Reinstoff- und Gemischisothermen der C <sub>3</sub> -Kohlenwasserstoffe Propan und Propen am Zeolith NaX bei Temperaturen zwischen -40 °C und -75 °C mit Reinstoff-Fits und IAST-Vorhersage.....	97
Abbildung 44: Reinstoffmessdaten der Propen-Isotherme am Zeolith NaX bei -60 °C und Fits mit Variation der Affinitätskonstante b. ....	101
Abbildung 45: Reinstoff- und Gemischisothermen der C <sub>3</sub> -Kohlenwasserstoffe Propan und Propen am Zeolith NaX bei -60 °C mit IAST-Vorhersagen für unterschiedliche Affinitätskonstanten b. ....	102
Abbildung 46: Reinstoffmessdaten und Potentialmodelldaten der Propen-Isotherme am Zeolith NaX bei -60 °C mit Sips-Fit der Modelldaten.....	104
Abbildung 47: Reinstoff- und Gemischisothermen der C <sub>3</sub> -Kohlenwasserstoffe Propan und Propen am Zeolith NaX bei -60 °C mit der IAST Vorhersage für die Isothermenparameter des Sips-Fits der Modelldaten von Propen.....	105
Abbildung 48: Reinstoff- und Gemischisothermen der C <sub>4</sub> -Kohlenwasserstoffe n-Butan und 1-Buten am Zeolith NaX bei Temperaturen zwischen +40 °C und -40 °C mit Reinstoff-Fits...	107
Abbildung 49: Reinstoff- und Gemischisothermen der C <sub>4</sub> -Kohlenwasserstoffe n-Butan und Isobutan am Zeolith NaX bei Temperaturen zwischen +40 °C und -40 °C mit Reinstoff-Fits. ....	109
Abbildung 50: Reinstoff- und Gemischbeladungen von Ethan und Ethen am Zeolith NaX in Abhängigkeit der Temperatur bei Adsorptivpartialdrücken von 225 Pa (links) und temperaturabhängige Selektivität (rechts). ....	112
Abbildung 51: Gemischbeladungen von Ethan und Ethen an den Zeolithen NaX, NaY und CaNaX in Abhängigkeit der Temperatur bei Adsorptivpartialdrücken von 225 Pa (links) und temperaturabhängige Gemischselektivität (rechts). ....	114
Abbildung 52: Temperaturabhängige Selektivitäten der Alkan-Alken-Gemische bei äquimolarer Gasphasenzusammensetzung am Zeolith NaX. ....	115

---

Abbildung 53: Temperaturabhängige Selektivität des Isomerengemischs aus n-Butan und Isobutan bei äquimolarer Gasphasenzusammensetzung am Zeolith NaX. ....	115
Abbildung 54: Temperaturabhängige Performancefaktoren von Ethan und Ethen im Gemisch an den Zeolithen NaX, NaY und CaNaX bei Adsorptivpartialdrücken von 225 Pa. ....	116
Abbildung 55: Temperaturabhängige Performancefaktoren der Alkan-Alken-Gemische bei äquimolarer Gasphasenzusammensetzung für unterschiedliche Kohlenwasserstoffkettenlängen am Zeolith NaX.....	117
Abbildung 56: Temperaturabhängiger Performancefaktor des Isomerengemischs aus n-Butan und Isobutan bei äquimolarer Gasphasenzusammensetzung am Zeolith NaX. ....	118
Abbildung 57: Reinstoffmessdaten der Propen-Isotherme am Zeolith NaX bei -60 °C und Fits mit Variation der Affinitätskonstante b. ....	XXXI



## IV Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Porenklassen nach IUPAC [84].....	30
Tabelle 2: Chemische Summenformeln der verwendeten Zeolithe .....	37
Tabelle 3: Strukturelle Eigenschaften der verwendeten Zeolithe .....	38
Tabelle 4: Physikalische, chemische und strukturelle Eigenschaften der Adsorptive .....	40
Tabelle 5: Systemparameter des $\mu$ GCs zur Trennung der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe	43
Tabelle 6: Systematische und statistische Messunsicherheiten der verwendeten Apparate .	53
Tabelle 7: Stoffeigenschaften der Gitteratome, Kationen und $C_2$ -Moleküle .....	62
Tabelle 8: Energetische Beiträge bei Wechselwirkungen von Ethan und Ethen mit dem Zeolithgitter im Gleichgewichtsabstand .....	64
Tabelle 9: Energetische Beiträge bei Wechselwirkungen von Ethan und Ethen mit $Na^+$ -Kationen im Gleichgewichtsabstand .....	66
Tabelle 10: Abstände zwischen Kationenpositionen .....	67
Tabelle 11: Energetische Beiträge bei Wechselwirkungen von Ethan und Ethen mit $Ca^{2+}$ - Kationen im Gleichgewichtsabstand .....	72
Tabelle 12: Temperaturabhängige Flüssigkeitsdichten von Propan und Propen .....	76
Tabelle 13: Prozentuale Beladungsänderungen zwischen Reinstoff und Gemisch für Ethan und Ethen bei äquimolarer Gasphasenzusammensetzung am Zeolith NaX.....	91
Tabelle 14: Prozentuale Beladungsänderungen zwischen Reinstoff und Gemisch für Ethan und Ethen bei äquimolarer Gasphasenzusammensetzung am Zeolith NaY.....	93
Tabelle 15: Prozentuale Beladungsänderungen zwischen Reinstoff und Gemisch für Ethan und Ethen bei äquimolarer Gasphasenzusammensetzung am Zeolith CaNaX .....	95
Tabelle 16: Prozentuale Beladungsänderungen zwischen Reinstoff und Gemisch für Propan und Propen bei äquimolarer Gasphasenzusammensetzung am Zeolith NaX .....	98
Tabelle 17: Isothermenparameter und Bestimmtheitsmaße für unterschiedliche $b$ -Parameter .....	100
Tabelle 18: Abweichungen zwischen den Messdaten und den IAST-Verläufen für die verschiedenen Isothermenfits .....	103
Tabelle 19: Isothermenparameter und Bestimmtheitsmaß der Modellanpassung .....	104
Tabelle 20: Prozentuale Beladungsänderungen zwischen Reinstoff und Gemisch für n-Butan und 1-Buten bei äquimolarer Gasphasenzusammensetzung am Zeolith NaX .....	108
Tabelle 21: Prozentuale Beladungsänderungen zwischen Reinstoff und Gemisch für n-Butan und Isobutan bei äquimolarer Gasphasenzusammensetzung am Zeolith NaX .....	110
Tabelle 22: Elementaranalysen der verwendeten Zeolithe .....	XXII
Tabelle 23: Mögliche Fremdgasanteile der Adsorptive .....	XXIII
Tabelle 24: Stoffspezifische PPDS-Koeffizienten [115].....	XXV

---

Tabelle 25: Sips-Isothermenparameter der Adsorption von Ethan an den Zeolithen NaX, NaY und CaNaX bei Temperaturen zwischen -20 °C und -75 °C .....	XXVI
Tabelle 26: Sips-Isothermenparameter der Adsorption von Ethen an den Zeolithen NaX, NaY und CaNaX bei Temperaturen zwischen -20 °C und -75 °C .....	XXVII
Tabelle 27: Sips-Isothermenparameter der Adsorption von Propan am Zeolith NaX bei Temperaturen zwischen 0 °C und -75 °C .....	XXVII
Tabelle 28: Sips-Isothermenparameter der Adsorption von Propen am Zeolith NaX bei Temperaturen zwischen 0 °C und -75 °C .....	XXVIII
Tabelle 29: Sips-Isothermenparameter der Adsorption von n-Butan am Zeolith NaX bei Temperaturen zwischen +40 °C und -40 °C .....	XXVIII
Tabelle 30: Sips-Isothermenparameter der Adsorption von 1-Buten am Zeolith NaX bei Temperaturen zwischen +40 °C und -40 °C .....	XXIX
Tabelle 31: Sips-Isothermenparameter der Adsorption von Isobutan am Zeolith NaX bei Temperaturen zwischen +40 °C und -40 °C .....	XXIX
Tabelle 32: Messdaten und modellierte Daten der Adsorption von Propen am Zeolith NaX sowie Abweichungen für die Partialdruckextrapolation mit dem Potentialmodell .....	XXX

## V Symbolverzeichnis

### Lateinische Buchstaben

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
$A$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	Adsorptionspotential
$A_{\text{BET}}$	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	BET-Oberfläche
$A_{\text{KM}}$	$\text{kJ} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-1}$	Konstante der Dispersionswechselwirkungen nach Kirkwood-Müller
$A_m$	u	Atommasse
$A_s$	$\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$	Spezifische Oberfläche
$A'$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	Gasphasenpotential
$A^*$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	Adsorptionspotential nach Teicht
$B$	$\text{kJ} \cdot \text{m}^{12} \cdot \text{mol}^{-1}$	Konstante der Repulsionswechselwirkungen
$b$	$\text{Pa}^{-1}$	Affinitätskonstante
$c$	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	Lichtgeschwindigkeit ( $299\,792\,458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ )
$E$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	Charakteristische Energie
$e$	C	Elementarladung ( $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ )
$F$	-	Verteilungsfunktion
$G$	J	Freie Enthalpie / Gibbs-Energie
$H$	m	Gesamthöhe des Adsorbers
$h$	m	Höhe im Adsorber
$K$	-	Gleichgewichtskonstante der van't Hoff Gleichung
$k_B$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	Boltzmannkonstante ( $1,380 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ )
$k_f$	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$	Freundlich-Koeffizient
$k_H$	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$	Henry-Koeffizient
$M$	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	Molare Masse
$M_{x/n}^{n+}$	-	Kationenart M der Valenz n und deren Anzahl x/n im Zeolith
$m_A$	kg	Adsorbensmasse
$m_{el}$	kg	Masse eines Elektrons ( $9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ )
$m_{\text{EZ}}$	kg	Masse einer Einheitszelle
$N$	-	Atomanzahl

---

$N_A$	mol <sup>-1</sup>	Avogadro-Konstante (6,022·10 <sup>23</sup> mol <sup>-1</sup> )
$n$	-	Heterogenitätskonstante
$n_D$	-	Dubinín-Parameter
$n_i$	mol	Stoffmenge
$n_t$	mol	Total adsorbierte Stoffmenge
$n^0$	mol	Adsorbierte Stoffmenge im Reinstoff
$\dot{n}_{in}$	m <sup>3</sup> ·s	Eintretender Stoffmengenstrom
$P(E)$	-	Wahrscheinlichkeit eines Moleküls sich in einem Zustand mit der Energie E zu befinden
$PF(T, p_i)$	mol·kg <sup>-1</sup>	Performancefaktor
$p$	Pa	Gesamtdruck
$p_A$	Pa	Partialdruck des Adsorptivs in der Gasphase
$p_{A,Des}$	Pa	Desorptionsdruck
$p_{A,in}$	Pa	Eintrittspartialdruck
$p_{A,0}$	Pa	Sättigungsdampfdruck
$p^0(\pi)$	Pa	hypothetischer Gleichgewichtsdampfdruck
$p^*$	Pa	Normaldruck (10 <sup>5</sup> Pa)
$q$	C	Ladung
$R$	J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	Ideale Gaskonstante
$R^2$	-	Bestimmtheitsmaß
$r$	m	Wechselwirkungsabstand
$r_{vdW}$	Å	van-der-Waals Radius
$r_0$	m	Gleichgewichtsabstand / Summe der van-der-Waals Radien
$S$	J·K <sup>-1</sup>	Entropie
$S(T, p_i)$	-	Selektivität
$T$	K	Absolute Temperatur
$T_{ref}$	K	Referenztemperatur
$T_0$	K	Siedetemperatur
$t$	s	Zeit
$t_{DB}$	s	Durchbruchzeit
$t_{Gl}$	s	Gleichgewichtszeit
$u$	m·s <sup>-1</sup>	Geschwindigkeit der Konzentrationsfront im Adsorber

---

$V_{Pore}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Porenvolumen
$W$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Adsorbiertes Volumen
$w$	-	Massenanteil
$X_{DB}$	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	Durchbruchbeladung
$X_{Gl}$	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ $\text{MK} \cdot \text{EZ}^{-1}$	Gleichgewichtsbeladung
$X_{mon}$	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	Monomolekulare Bedeckung
$x_i$	-	Molenbruch der Komponente $i$ in der Adsorbatphase
$y_i$	-	Molenbruch der Komponente $i$ in der Gasphase
$y_{in}$	-	Eintrittskonzentration
$y_{out}$	-	Austrittskonzentration

### Griechische Buchstaben

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
$\alpha$	$\text{m}^3$	Polarisierbarkeitsvolumen
$\alpha_{Ads}$	-	Thermischer Ausdehnungskoeffizient
$\gamma$	-	Aktivitätskoeffizient
$\Delta g_{Ads}$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	Änderung der spez. freien Enthalpie
$\Delta h_{add}$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	zusätzliche Phasenübergangsenthalpie nach Teicht
$\Delta h_{ads}$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	Adsorptionswärme
$\Delta h_v$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	Verdampfungsenthalpie
$\Delta t_j$	s	Zeitintervall
$\varepsilon_0$	$\text{C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	Elektrische Feldkonstante ( $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ )
$\zeta$	-	Austauschgrad
$\Theta$	-	Bedeckungsgrad der Adsorbensoberfläche
$\theta_{xx}$	$\text{C} \cdot \text{m}^2$	Quadrupolmoment in xx-Richtung
$\vartheta_{Si/Al}$	-	Silizium zu Aluminium Verhältnis
$\mu$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	Chemisches Potential
$\mu_{Ads}$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	Chemisches Potential der adsorbierten Phase
$\mu_D$	$\text{C} \cdot \text{m}$	Dipolmoment
$\mu_G$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	Chemisches Potential der Gasphase

---

$\mu^0$	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	chemisches Potential im Reinstoff
$\mu^*$	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Temperaturabhängiges chemisches Potential bei Normaldruck
$\pi$	$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$	Spreitungsdruck
$\rho_{Ads}$	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Dichte der adsorbierten Phase
$\rho_{Fl}$	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Flüssigkeitsdichte
$\phi_{Ges}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Gesamtwechselwirkungsstärke
$\phi_{\text{Adsorptiv-}}^{\text{Adsorbens}}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Wechselwirkungsstärke zwischen Adsorbens und Adsorpt
$\phi_{lat}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Wechselwirkungsstärke zwischen Adsorptmolekülen
$\phi_{Dis}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Stärke der Dispersionswechselwirkungen
$\phi_{Rep}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Stärke der Repulsionswechselwirkungen
$\phi_{Ind}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Stärke der Induktionswechselwirkungen
$\phi_{El_{Di}}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Stärke der Dipolwechselwirkungen
$\phi_{El_{Qu}}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Stärke der Quadrupolwechselwirkungen
$\chi$	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	Magnetische Suszeptibilität

---

# 1 Einleitung und Motivation

Die selektive Abscheidung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe aus Gemischen ist für die petrochemische Industrie und für den technischen Umweltschutz von besonderer Bedeutung. So handelt es sich bei dem  $C_2$ -Alken Ethen um einen der wichtigsten Ausgangsstoffe der chemischen Industrie [1, 2]. Da bei der konventionellen Herstellung von Ethen mittels Steamcracken weitere Produkte entstehen, wie zum Beispiel das  $C_2$ -Alkan Ethan, kommt der Trennung dieser beiden Stoffe eine hohe Bedeutung zu [3–5]. Ein anderer Gesichtspunkt ist das hohe Treibhauspotential kurzkettiger Kohlenwasserstoffe. Bei Methan handelt es sich beispielsweise um das zweitwichtigste anthropogene Treibhausgas und gleichzeitig um den Hauptbestandteil von Erdgas, das einer der größten Energieträger unserer Zeit ist [6–9]. Eine selektive Abscheidung oder Rückgewinnung dieser Komponenten ist somit unter Berücksichtigung wirtschaftlicher Aspekte als auch aus umwelttechnischer Sicht erstrebenswert.

Ein Verfahren zur Trennung von Gasgemischen oder zur Reinigung von Abluftströmen stellt die Adsorption dar, bei der die Stoffe unterschiedliche, temperaturabhängige Wechselwirkungen mit einer Feststoffoberfläche ausbilden. Die verschieden stark ausgeprägte Temperaturabhängigkeit dieser Wechselwirkungen birgt das Potential, durch Variation der Temperatur die Trenneffizienz zu steigern.

Zum Verständnis der Adsorptionsmechanismen in Gemischen und deren Temperaturabhängigkeit sind sowohl experimentelle Reinstoffisothermen als auch Gemischmessungen über ein weites Temperaturfeld von Interesse. Nur auf diese Weise können wissenschaftlich fundierte Aussagen getroffen werden, welche Wechselwirkungen bei der Adsorption der einzelnen Komponenten dominieren und in welchem Ausmaß eine gegenseitige Beeinflussung der Komponenten bei der Adsorption im Gemisch stattfindet. Aufgrund des hohen Aufwands für genaue Adsorptionsmessungen im Gemisch sind in der Literatur nur wenige Daten vorhanden. Dies hat zur Folge, dass der Einfluss wichtiger Prozessgrößen auf die Adsorption, wie die Eigenschaften des Adsorbens, die Kohlenwasserstoffkettenlänge, die Temperatur und die Gasphasenzusammensetzung, nicht genau bekannt ist, was wiederum zu einer hohen Unsicherheit bei der Auslegung von Adsorptionsprozessen führt.

## 1.1 Abtrennung von chemisch ähnlichen kurzkettigen Kohlenwasserstoffen

Bei der Lagerung und Prozessierung von fossilen Energieträgern und bei Prozessen, die kurzkettige Kohlenwasserstoffe als Rohstoff nutzen, fallen häufig Ablüfte und Gasströme an, die in geringen Konzentrationen mit Kohlenwasserstoffen verunreinigt sind [1, 10, 11]. Die Rückgewinnung dieser Komponenten und eine Reduktion der Emissionen sind sowohl wirtschaftlich als auch im Hinblick auf das Treibhauspotential kurzkettiger Kohlenwasserstoffe relevant. Trotz globaler Anstrengungen, die Emissionen von flüchtigen organischen Verbindung (Volatile Organic Compounds; kurz: VOC), denen auch die kurzkettigen Kohlenwasserstoffe zugeordnet werden, zu reduzieren, ist weiterhin ein Konzentrationsanstieg dieser schädlichen Stoffe in der Atmosphäre zu verzeichnen [12].

Eine Übergangslösung für die Transformation der Energieversorgung hin zur Klimaneutralität ist die Verwendung von Erdgas. Dieses wird häufig als LNG (liquefied natural gas) transportiert und gelagert. Prognosen sagen für die Zukunft einen starken Anstieg des Bedarfs an LNG voraus [13, 14]. Da Erdgas hauptsächlich aus Methan und weiteren kurzkettigen Kohlenwasserstoffen besteht, ist ein Anstieg der Emissionen dieser Stoffe zu erwarten. Bei der Lagerung von LNG in Flüssiggastanks treten mit Kohlenwasserstoffen beladene Ablüfte auf, die in einer Nachbehandlung aufbereitet werden müssen. So müssen Druckschwankungen in den Tanks infolge von Temperaturänderung in der Umgebung (Tag-Nacht-Wechsel) ausgeglichen werden. Dies geschieht durch Be- und Entlüftung mit Inertgas. Nach der Entlüftung liegt ein Gemisch aus Inertgas und Kohlenwasserstoffen vor. Auch beim Befüllen und Entleeren der Tanks entstehen Gemische, die aufgereinigt werden müssen. Das Flüssiggas wird beim Befüllen in einen mit Inertgas gefüllten Tank geleitet. Dabei verdampfen Teile des Flüssiggases und lösen sich im Inertgas. Beim Entleeren wiederum wird der Tank mit Inertgas gespült, sodass auch in diesem Fall ein mit Kohlenwasserstoffen verunreinigtes Gasgemisch entsteht. Eine Reduktion der Kohlenwasserstoffemission wird häufig durch Abfackeln erreicht [15]. Dies ist jedoch mit dem Verlust des Wertstoffs und der Freisetzung von CO<sub>2</sub> verbunden. Dementsprechend sind alternative Methoden zur Rückgewinnung der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe wünschenswert.

Ein konventionelles Verfahren zur Abscheidung von VOCs und lösemittelhaltigen Dämpfen ist die indirekte Kondensation mit anschließender Adsorption [16, 17]. Das Gasgemisch wird in einem ersten Schritt durch einen Tieftemperaturkondensator geleitet, in dem die Kohlenwasserstoffe teilweise kondensieren. Das Kondensat kann anschließend dem Produktstrom zugeführt werden. Da die Konzentration der Kohlenwasserstoffe in der Abluft nach der Kondensatoreinheit noch oberhalb der Emissionsgrenzwerte liegt, ist eine weitere



Aufreinigung notwendig. Dies geschieht in einer Adsorptionseinheit, die zur kontinuierlichen Einsatzbereitschaft aus mindestens zwei Festbettadsorbern besteht und bei Umgebungsbedingungen betrieben wird. Damit die Abscheidegrade der Kondensationseinheit ausreichend groß sind, ist ein hoher energetischer Aufwand notwendig [17]. Dies resultiert vor allem aus den sehr niedrigen Taupunkttemperaturen der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe, die zu entsprechend niedrigen Temperaturen in der Kondensationseinheit führen. Eine Möglichkeit, die Effizienz der Kondensation zu steigern, wäre die Erhöhung des Kühlmittelstroms. Dies ist jedoch aus wirtschaftlicher Sicht nicht sinnvoll [17]. Um den Gesamtprozess zu optimieren, sollte somit eine Verbesserung der Adsorptionseinheit erfolgen.

Die Adsorption kann durch verschiedene Prozessparameter beeinflusst werden. Im Allgemeinen ist dabei das Ziel, die Kapazität und die Selektivität der Adsorbentien für die Zielkomponenten zu erhöhen. Eine Möglichkeit ist die Modifikation von Adsorbentien. Auch eine Druckerhöhung oder Temperaturabsenkung können zu einer Verbesserung des Adsorptionsprozesses führen, wobei eine Druckerhöhung aufgrund der kleinen Druckarbeitsbereiche der Flüssiggastanks nur in geringem Maße möglich und verfahrenstechnisch weniger sinnvoll ist. Eine Temperaturabsenkung ist hingegen durchaus realisierbar, da bereits das Flüssiggas bei niedriger Temperatur vorliegt und durch die vorgeschaltete Kondensation tiefe Temperaturen vorhanden sind. Eine Energieintegration an LNG-Terminals, bei der Temperaturen von bis zu  $-80\text{ °C}$  erreicht werden können, wäre entsprechend mit geringem Aufwand umsetzbar [18–20]. Für die Adsorption von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen oberhalb der Umgebungstemperatur liegen Stoffdaten vor und auch die Adsorption bei tieferen Temperaturen ist Gegenstand von Forschungsarbeiten. Dabei wurde jedoch überwiegend die Reinstoffadsorption untersucht. Da die Ablüfte aus LNG-Terminals jedoch ein Gemisch aus kurzkettigen Kohlenwasserstoffen beinhalten, sind Daten zum adsorptiven Verhalten im Gemisch unabdingbar. Bei der Mehrkomponentenadsorption können sich die Adsorptive gegenseitig beeinflussen. Dabei kann es einerseits zu lateralen Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Komponenten kommen, wodurch eine Verstärkung der Adsorption hervorgerufen werden kann. Andererseits können bei hohen Bedeckungsgraden Verdrängungseffekte auftreten, in deren Folge die Kapazität des Adsorbens für die Zielkomponente reduziert wird. Welcher der Effekte dominiert, ist dabei von den Gemischkomponenten, der Gasphasenzusammensetzung, den Adsorbenseigenschaften und der Prozesstemperatur abhängig. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse von einem System auf ein anderes ist daher nur sehr eingeschränkt möglich, sodass experimentelle Untersuchungen notwendig sind.

## 1.2 Stand der Forschung

Zur Reinstoffadsorption kurzkettiger Kohlenwasserstoffe bei moderaten Temperaturen gibt es eine große Datenbasis. Die Untersuchung der Mehrkomponentenadsorption von Kohlenwasserstoffgemischen ist hingegen deutlich seltener Gegenstand von wissenschaftlichen Arbeiten. Als Adsorbentien wurden in der Literatur vor allem Aktivkohlen und Zeolithe der Typen LTA und Faujasit eingesetzt. Es gibt viele Forschungsarbeiten zur Adsorption von Kohlenwasserstoffen an Aktivkohlen [21–24]. Die Heterogenität von Aktivkohlen erschwert jedoch eine systematische Studie der verschiedenen Einflussfaktoren auf die Adsorption. Daher werden Aktivkohlen im Folgenden nicht betrachtet. Auch Untersuchungen an neuartigen Adsorbentien wie metallorganischen Gerüstverbindungen nehmen in den letzten Jahren zu [25–30]. Diese Materialien haben vielversprechende adsorptionsspezifische Eigenschaften, wie beispielsweise eine große innere Oberfläche und eine sehr gute Selektivität bei der Trennung, allerdings lassen sie sich noch nicht in industrierelevanten Mengen produzieren. Ein weiterer negativer Aspekt ist die Empfindlichkeit dieser Materialien gegenüber Feuchtigkeit in den Prozessströmen. In der vorliegenden Arbeit werden sie daher nicht weiter berücksichtigt.

Im Folgenden wird ein Überblick über die aktuelle Literatur zur Reinstoff- und Gemischadsorption von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen an Zeolithen gegeben. Dabei wird besonderes Augenmerk auf den Einfluss der Kohlenwasserstoffkettenlänge und den Einfluss der Temperatur gelegt.

### Reinstoffadsorption von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen

Mofarahi und Salehi nahmen volumetrische Reinstoffisothermen von Ethan und Ethen bei Temperaturen zwischen 10 °C und 50 °C und Drücken von bis zu 950 kPa an einem Zeolith 5A auf [31]. Dabei ist zu beobachten, dass die Gleichgewichtsbeladungen im Reinstoff für Ethen bei allen Temperaturen höher sind als die des Ethans. Dies begründen die Autoren mit den stärkeren Wechselwirkungen der  $\pi$ -Bindung des Ethens mit den Kationen des Zeolithen. Besonders ausgeprägt ist der Beladungsunterschied bei der niedrigsten Temperatur.

Hosseinpour et al. untersuchten die Adsorption von Methan, Ethan und Ethen an einem CaX Zeolith [32]. In einem ersten Schritt führten sie volumetrische Reinstoffmessungen bei 15 °C, 25 °C und 35 °C durch. Ethen weist aufgrund der starken Quadrupol-Kationen-Wechselwirkungen die höchsten Beladungen auf. Ethan, das induzierte Wechselwirkungen mit den Kationen und van-der-Waals Wechselwirkungen mit der Oberfläche ausbildet, folgt an zweiter Stelle. Methan mit schwächeren van-der-Waals Wechselwirkungen weist die geringsten Beladungen auf. Anhand der Reinstoffdaten berechneten die Autoren die

Selektivität der C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffe gegenüber Methan. Dabei wird die höchste Selektivität bei 35 °C erreicht.

Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen Triebe et al. [33]. Sie führten eine experimentelle Studie zur Reinstoffadsorption von Methan, Ethan und Ethen an einer Vielzahl von Zeolithen durch und konnten feststellen, dass der Austausch von einwertigen Natriumkationen mit zweiwertigen Calciumkationen zu einer deutlich stärkeren Adsorption von Ethen führt, während der Einfluss auf die beiden Alkane vernachlässigbar ist. Daher sollten sich besonders 5A- und CaX-Zeolithe zur Trennung von Ethen und gesättigten Kohlenwasserstoffen eignen.

Auch Romero-Pérez und Aguilar-Armenta stellten in ihrer Forschung zur Adsorptionskinetik und -thermodynamik an einem 4A-Zeolith fest, dass Ethen aufgrund des größeren Quadrupolmoments stärker adsorbiert als Ethan [34].

In einer anderen Arbeit führten Danner und Choi Reinstoffmessungen mit den C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffen bei 25 °C und 50 °C an einem 13X-Zeolith durch [35]. Auch ihre Ergebnisse zeigen eine deutlich stärkere Adsorption von Ethen im Vergleich zu Ethan.

Chung et al. untersuchten die Reinstoffkinetik und -thermodynamik der C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffe an einem 13X Zeolith [36]. Die Temperaturen, bei denen die Experimente durchgeführt wurden, lagen zwischen 30 °C und 70 °C. Die Adsorptionsisothermen wurden bis zu einem Druck von 600 kPa aufgenommen. Die Autoren stellten bei der Adsorption von Ethen höhere Adsorptionseenthalpien und einen stärker ausgeprägten Anstieg der Isothermen im niedrigen Partialdruckbereich fest, was sie auf starke Kationen- $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Natriumkationen des Zeolithen und der  $\pi$ -Bindung des Ethens zurückführen. Für Ethan steigt die isostere Adsorptionseenthalpie im Gegensatz zu Ethen aufgrund von lateralen Wechselwirkungen mit zunehmender Beladung an.

Durch Monte-Carlo Simulationen identifizierten Henson et al. bei der Adsorption von Ethan und Ethen unterschiedliche Anlagerungsmechanismen an einem NaY Zeolith [37]. Während der Zeolith für Ethan eine homogene Oberfläche mit vielen, energetisch ähnlichen Adsorptionsplätzen darstellt, gibt es für Ethen zwei verschiedene, energetisch sehr hochwertige Adsorptionsplätze.

Bläker et al. haben in ihrer Arbeit die Adsorption von Ethan, Ethen und Ethin an natrium- und calciumhaltigen Zeolithen der Typen LTA und Faujasit bei 25 °C untersucht [38]. Der Anteil an Natrium- und Calciumkationen in den Zeolithen wurde dabei systematisch variiert. Der Austausch der Natriumkationen durch Calciumkationen führt einerseits zu energetisch höherwertigen Adsorptionsplätzen, reduziert gleichzeitig jedoch die Sättigungbeladung der Zeolithe. Der Faujasit-Zeolith erreicht im Allgemeinen höhere Beladungen als die

LTA-Zeolithe. Während die Ergebnisse der Ethanmessungen auf ausschließlich elektrostatische Wechselwirkungen hindeuten, wird für die Bindung von Ethen und Ethin zusätzlich die Bildung von  $\pi$ -Komplexen mit den Kationen der Zeolithe mit hohem Calciumanteil vermutet.

Die Adsorption von Kohlenwasserstoffen mit höheren Kettenlängen ist ebenfalls Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [39–41]. So untersuchten Chung et al. (s.o.) neben den  $C_2$ -Kohlenwasserstoffen auch die  $C_3$ -Kohlenwasserstoffe Propan und Propen [36]. Die Korrelation der Beladungen mit der Kettenlänge zeigt, dass der Unterschied der Adsorptionsaffinität zwischen Alkan und Alken mit zunehmender Kettenlänge geringer wird.

Van Miltenburg et al. haben die Reinstoffadsorption von Propan und Propen an Faujasit-Zeolithen bei Temperaturen zwischen 45 °C und 135 °C untersucht [42]. Bei gleichem Relativdruck weisen die Zeolithe für Propen höhere Beladungen auf als für Propan. Auch Huang et al. fanden bei der Adsorption der  $C_3$ -Kohlenwasserstoffe an einem Zeolith 13X bei Temperaturen zwischen 25 °C und 70 °C eine höhere Affinität des Zeolithen für das Alken [43]. Der Unterschied in der Adsorptionskapazität für die beiden Kohlenwasserstoffe wird mit zunehmender Temperatur größer.

Auch Campo et al. fanden bei der Adsorption von Propan und Propen an einem Zeolith 13X höhere Kapazitäten für das Alken [44]. Neben den höheren Kapazitäten des Alkens ist auch die isostere Adsorptionsenthalpie von Propen deutlich höher als die Enthalpie des Propans. Die Versuchstemperaturen lagen zwischen 50 °C und 150 °C. Der Temperatureinfluss ist für beide Komponenten ähnlich groß. Die Ergebnisse aus weiteren Forschungsarbeiten bestätigen die höhere Kapazität und Adsorptionsenthalpie des Alkens [45, 46].

Die Publikationsdichte für Untersuchungen der  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe n-Butan, Isobutan und 1-Buten ist im Vergleich zu den Kohlenwasserstoffen der Kettenlängen  $C_2$  und  $C_3$  geringer. Einige Veröffentlichungen konzentrieren sich auf die theoretische Modellierung von Adsorptionsisothermen [47, 48] oder untersuchen den Einfluss der Kohlenwasserstoffkettenlänge auf die Diffusionsprozesse [49, 50]. Nur wenige Arbeiten sind experimentell.

Thamm et al. untersuchten kalorimetrisch die Reinstoffadsorption von n-Butan und 1-Buten an verschiedenen Adsorbentien bei 28 °C [51]. Die höhere Adsorptionsenthalpie von 1-Buten bei geringen Beladungen erklären die Autoren mit Kationen- $\pi$ -Bindungen zwischen den Kationen des Zeolithen und den  $\pi$ -Elektronen des Alkens.

In der Arbeit von Ferreira et al. wurde die Reinstoffadsorption von n-Butan und Isobutan an einem Zeolith des Typs MFI zwischen 100 °C und 125 °C untersucht [52]. Das Molekül n-Butan

erreicht dabei höhere Beladungen als das Isomer Isobutan, was die Autoren auf die Molekülstruktur und unterschiedliche Anlagerungsmechanismen zurückführen.

Wie an den vorgestellten Beispielen ersichtlich wird, liegen bisher hauptsächlich Daten bei moderaten und hohen Prozesstemperaturen vor. In einigen der folgenden Studien konnte jedoch gezeigt werden, dass eine Temperaturabsenkung eine erhebliche Steigerung der Kapazität der Zeolithen für kurzkettige Kohlenwasserstoffe zur Folge hat.

Grande und Blom führten volumetrische Messungen zur Adsorption von Methan an einem 4A und einem 13X Zeolith bei Temperaturen zwischen  $-75\text{ °C}$  bis  $+6\text{ °C}$  durch [53]. Die Kapazität nimmt aufgrund der Temperaturabsenkung deutlich zu. Die Form der Isothermen verändert sich dabei von linear bei hohen Temperaturen zu rechtsgekrümmt bei tiefen Temperaturen. Der Zeolith 13X weist gegenüber dem Zeolith 4A bei gleicher Temperatur stets die höheren Beladungen auf.

Birkmann et al. erzielten in ihrer Arbeit eine um den Faktor 14,5 erhöhte Beladung bei der Adsorption von Ethan an einem 13X-Zeolith in Folge einer Temperaturabsenkung von  $+20\text{ °C}$  auf  $-40\text{ °C}$  [54]. Die Ethan-Isothermen zeigen bei allen Temperaturen einen Henry-Verlauf und konstante isostere Adsorptionsenthalpien. Für die längerkettigen Alkane Propan und n-Butan wurde eine geringere Temperaturabhängigkeit beobachtet.

In einer darauf aufbauenden Arbeit haben Schmittmann et al. die Reinstoffadsorption von Ethan, Ethen, Propan und Propen an einem 13X Zeolith im Temperaturbereich von  $-80\text{ °C}$  bis  $+20\text{ °C}$  untersucht [55]. Auch hier konnte eine starke Zunahme der Kapazität für die Kohlenwasserstoffe mit Temperaturabsenkung beobachtet werden. Für Ethan zeigt sich ein deutlicher Kapazitätsanstieg erst für Temperaturen unterhalb von  $-40\text{ °C}$ . Für die anderen kurzkettigen Kohlenwasserstoffe wird bereits durch eine Absenkung unterhalb der Umgebungstemperatur ein signifikanter Anstieg der Beladung erreicht. Die Selektivitäten lassen schließen, dass die Trennung der  $C_2$ -Kohlenwasserstoffe am Zeolith 13X bei  $-20\text{ °C}$  und niedrigen Partialdrücken der Komponenten vielversprechend ist. Für ein Gemisch aus Propan und Propen ist eine Temperatur von  $+20\text{ °C}$  empfehlenswert.

### **Gemischadsorption von Kohlenwasserstoffen**

Aufgrund des hohen Aufwands für genaue Gemischmessungen ist die Anzahl der Publikationen im Bereich der adsorptiven Stofftrennung von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen im Vergleich zur Reinstoffadsorption geringer. Einige Veröffentlichungen nutzen daher die Reinstoffdaten, um mit Hilfe thermodynamischer und mathematischer Methoden die Gemischadsorption zu modellieren.

Die Ergebnisse der Gemischmessungen von Danner und Choi (s.o.) zeigen für die C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffe eine starke Verdrängung des Alkans bereits bei geringen Anteilen des Alkens in der Gasphase [35]. Die Autoren evaluierten außerdem eine Vielzahl an Methoden zur Vorhersage der Gemischadsorption anhand der Reinstoffdaten. Die besten Ergebnisse liefert die Ideal Adsorbed Solution Theory.

Neben den Reinstoffexperimenten (s.o.) berechneten Romero-Pérez und Aguilar-Armenta die Selektivitäten im Ethan-Ethen-Gemisch unter Nutzung der Reinstoffdaten mit der Ideal Adsorbed Solution Theory. Dabei beobachteten sie ein unterschiedliches Verhalten der Selektivitäten im Reinstoff und im binären Gemisch. Die Autoren begründen dies mit der Konkurrenz der Adsorptive im Gemisch um die Adsorptionsplätze [34].

Auch Hosseinpour et al. führten neben den Reinstoffexperimenten (s.o.) dynamische Mehrkomponentenmessungen durch [32]. Dabei stellten die Autoren fest, dass sich der Zeolith CaX zur Abscheidung von Methan aus einem Gemisch mit C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffen eignet, und führten dies auf unterschiedliche Wechselwirkungen der Komponenten mit dem Zeolith zurück. Methan scheint dabei lediglich van-der-Waals Wechselwirkungen auszubilden, während Ethan und Ethen starke Wechselwirkungen mit den Kationen des Zeolithen eingehen.

Andere Arbeiten zielen darauf ab, Adsorbentien auf eine Weise zu modifizieren, dass nicht Ethen die stark adsorbierende Komponente ist, sondern Ethan. Auf diese Weise erhält man im Adsorptionsschritt hochreines Ethen. Sowohl Park et al. [56] als auch Li et al. [57] haben in ihren Forschungen festgestellt, dass sich dafür Zeolithe mit einem sehr hohen Siliziumanteil eignen. Maghsoudi et al. hingegen zeigten, dass Ethen-selektive Materialien höhere Kapazitäten erreichen und somit eher für einen industriellen Einsatz geeignet sind [58].

Huang et al. bestimmten Gemischisothermen von Propan und Propen an einem Zeolith 13X bei 25 °C, 50 °C und 70 °C [43]. Die Gemischexperimente wurden bei konstanter Gesamtkonzentration und variierender Gasphasenzusammensetzung durchgeführt. Dabei stellten die Autoren fest, dass die beiden Kohlenwasserstoffe stark um die verfügbaren Adsorptionsplätze konkurrieren, wobei das Alken die höhere Affinität aufweist. Außerdem zeigte sich, dass die Selektivität bei gleicher Gasphasenzusammensetzung mit steigender Temperatur abnimmt.

Dass die Selektivität für das Alken bei niedrigen Temperaturen höher ist, zeigte sich auch in der Arbeit von van Miltenburg et al. [42]. Die Autoren maßen zusätzlich zu den Reinstoffisothermen auch Gemischisothermen von Propan und Propen an Faujasit-Zeolithen bei Temperaturen zwischen 45 °C und 135 °C und beobachteten für die niedrigen Temperaturen höhere Selektivitäten für das Alken.

Järvelin und Fair untersuchten die adsorptive Stofftrennung von Propan und Propen an verschiedenen Zeolithen und stellten fest, dass ein 13X Zeolith die höchste Kapazität aufweist [59]. Außerdem zeigte sich bei kinetischen Experimenten ein Roll-Up Effekt bei Propan, was auf die Verdrängung durch Propen zurückzuführen ist.

Eine ausgeprägte Verdrängung des Alkans durch das Alken beobachteten auch Campo et al. bei der Adsorption von Propan und Propen an einem 13X Zeolith [44]. Dabei war die Konzentration des Propans bei einer binären Durchbruchkurve bei 100 °C in Folge des Roll-Ups mehr als dreimal so hoch wie die Eingangskonzentration, was die starke Verdrängung des Alkans durch das Alken verdeutlicht.

Für ein Gemisch aus den C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen n-Butan und 1-Buten liegen nur wenige Daten vor. So untersuchten Wang et al. die Trennung an ZSM-5 Zeolithen mit unterschiedlichen Si/Al-Verhältnissen [60]. Je höher der Al-Anteil der Zeolithe ist, desto höhere Kapazitäten werden für 1-Buten erreicht. Die Vorhersage der Ideal Adsorbed Solution Theory ergibt für die Zeolithe mit hohem Al-Anteil die höchste Selektivität.

### Fazit zum Stand der Forschung

Die Reinstoffadsorption kurzkettiger Kohlenwasserstoffe ist Gegenstand vieler Forschungsarbeiten. Zwar gibt es einige Arbeiten, in denen ein weiterer Temperaturbereich untersucht wurde, dabei handelt es sich jedoch stets um Temperaturen oberhalb der Umgebungstemperatur. Zum Einfluss der Kohlenwasserstoffkettenlänge auf die adsorptiven Eigenschaften von Alkanen und Alkenen liegen nur wenige Publikationen vor. Soll zusätzlich der Temperatureinfluss auf verschiedene Kettenlängen untersucht werden, sind keine Arbeiten zu finden. Die systematische Variation der Adsorbenseigenschaften ist ebenfalls Teil von nur wenigen Forschungsarbeiten.

Die Literatur zur Mehrkomponentenadsorption zeigt in vielen Fällen eine Verdrängung des Alkans durch das stärker adsorbierende Alken. Eine genaue Untersuchung der Wechselwirkungen im Gemisch erfolgte jedoch in den seltensten Fällen. Häufig wurden Gemischexperimente aufgrund ihrer Komplexität nur bei einer Temperatur durchgeführt. Die wenigen Arbeiten, in denen Mehrkomponentenexperimente bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt wurden, zeigen eine steigende Selektivität für niedrige Temperaturen.

Die folgenden Punkte fassen die wichtigsten Erkenntnisse der Literatur zusammen:

- Zeolithe des Faujasit-Typs erreichen höhere Beladungen als LTA-Zeolithe.
- An Kation-haltigen Zeolithen adsorbiert unabhängig von der Kohlenwasserstoffkettenlänge das Alken aufgrund von Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen im Allgemeinen stärker als das Alkan.

- Ein Kationenaustausch von einwertigen Natriumkationen gegen zweiwertige Kationen, wie zum Beispiel Calcium, erhöht die energetische Wertigkeit der Adsorptionsplätze.
- Der Unterschied zwischen den adsorptiven Eigenschaften der Alkane und Alkene wird sowohl mit zunehmender Kettenlänge als auch mit abnehmender Temperatur geringer.
- Im Gemisch kommt es bei hohen Beladungen zu einer Konkurrenz der Adsorptive um die verfügbaren Adsorptionsplätze. Abhängig von den Adsorbenseigenschaften, der Temperatur und den Moleküleigenschaften kommt es zu einer Verdrängung der schwächer adsorbierenden Komponente.
- Die Ideal Adsorbed Solution Theory, die auf Basis der Reinstoffisothermen eine Vorhersage des Gemischverhaltens ermöglicht, zeigt in den meisten Fällen eine gute Vorhersagegenauigkeit.

### 1.3 Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die systematische Untersuchung verschiedener Einflussfaktoren auf die Reinstoff- und Gemischadsorption kurzkettiger Kohlenwasserstoffe. Durch Messung der Beladungen im thermodynamischen Gleichgewicht wird der Einfluss der Temperatur, der Adsorbenseigenschaften und der Kohlenwasserstoffkettenlänge auf die Adsorption untersucht. Ein tieferes Verständnis der auftretenden Wechselwirkungen wird durch Modellierung der Wechselwirkungsenergien und der Gleichgewichtsbeladungen ermöglicht.

Anhand von Reinstoffadsorptionsmessungen an einem Festbettadsorber bei Temperaturen zwischen  $-75\text{ °C}$  und  $+40\text{ °C}$  und Partialdrücken von 5 Pa bis 450 Pa werden die grundlegenden Adsorptionsmechanismen von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen an Faujasit-Zeolithen und deren Temperaturabhängigkeit untersucht. Aufgrund ihrer einfachen Molekülstruktur werden die  $C_2$ -Moleküle Ethan und Ethen verwendet, um den Einfluss der Kationenanzahl und -ladung auf die Adsorption zu ermitteln. Die Untersuchung höherer Kohlenwasserstoffe, wie Propan, Propen, n-Butan und 1-Buten, dient der mechanistischen Diskussion des Einflusses der Kohlenwasserstoffkettenlänge. Abschätzende Berechnungen der molekularen Wechselwirkungen nach Vorbild des Lennard-Jones-Potentials sollen über die dominierenden Wechselwirkungsarten bei der Adsorption von Alkanen und Alkenen aufklären. Außerdem wird ein Modell zur Inter- und Extrapolation von Messdaten vorgestellt und validiert.

Experimente mit Gemischen dienen der Aufklärung der Konkurrenzadsorption und von Verdrängungseffekten bei der Adsorption im Gemisch. Die Messungen werden bei konstanter Gesamtkonzentration durchgeführt, sodass lediglich der Gasphasenanteil der Komponenten



variiert wird. Auch hier werden der Temperatureinfluss und der Einfluss der Kohlenwasserstoffkettenlänge erforscht, indem chemisch-ähnliche Adsorptivpaare mit gleicher Kettenlänge gemischt und über einen weiten Temperaturbereich gemessen werden. Eine der anspruchsvollsten Trennaufgaben, die Isomerentrennung, wird anhand eines n-Butan-Isobutan-Gemischs untersucht. Zusätzlich wird die Gemischadsorption auf Basis der Reinstoffisothermendaten mit Hilfe einer thermodynamischen Modellierung vorhergesagt und mechanistisch diskutiert. Es erfolgt außerdem eine Diskussion der Grenzen der Modellierung sowie mögliche Lösungsansätze.

Abschließend wird die industrielle Anwendbarkeit der adsorptiven Stofftrennung anhand von Selektivitätsparametern bewertet und es werden Vorschläge zu Temperaturfenstern gemacht, in denen eine effiziente Trennung möglich ist.

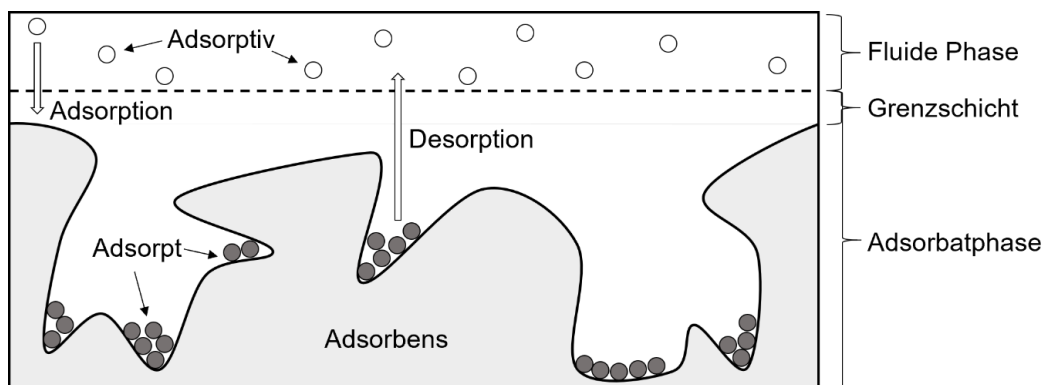
## 2 Theoretischer Hintergrund

In diesem Kapitel werden die zum Verständnis der Arbeit notwendigen theoretischen Grundlagen der Adsorption erläutert. Beginnend mit den wichtigsten Fachbegriffen werden anschließend mögliche Wechselwirkungsmechanismen erklärt, welche bei der Adsorption auftreten können. Daraufhin wird auf die Thermodynamik und die Dynamik der Reinstoff- und Mehrkomponentenadsorption eingegangen. Abschließend werden technische Adsorbentien vorgestellt, wobei ein besonderes Augenmerk auf Zeolithe gelegt wird.

### 2.1 Grundlagen der Adsorption

Bei der Adsorption handelt es sich um ein thermisches Trennverfahren, bei dem sich Atome oder Moleküle aus einem Fluidstrom an eine Feststoffoberfläche unter Freisetzung von Wärme anlagern. Die Adsorption ist dementsprechend ein exothermer Prozess. Der Umkehrvorgang der Adsorption, also das Lösen und Überführen der Moleküle von der Oberfläche in die fluide Phase, ist endotherm und wird als Desorption bezeichnet.

Eine Definition der wichtigsten Begriffe der Adsorption ist Abbildung 1 zu entnehmen. Befinden sich die zu adsorbierenden Moleküle in der fluiden Phase, werden sie als Adsorptive bezeichnet, während sie im adsorbierten Zustand Adsorpt genannt werden. Bei dem porösen Feststoff, an dem sich die Moleküle anlagern, handelt es sich um das Adsorbens. Der Komplex bestehend aus Grenzfilm, Adsorpt und Adsorbens wird als Adsorbatphase bezeichnet [61].



**Abbildung 1: Grundlegende Begriffe der Ad- und Desorption in Anlehnung an [61].**

Die Adsorption ist die Reaktion eines Zweiphasensystems auf ein von außen aufgeprägtes Ungleichgewicht in Form eines Gradienten der Temperatur, der Konzentration oder des chemischen Potentials mit dem Ziel, dieses Ungleichgewicht auszugleichen und die freie Energie zu reduzieren. Da der adsorbierte Zustand energetisch günstiger ist als der Zustand in der fluiden Phase, wird bei dem Prozess Energie als Wärme frei.

Anhand der Art und Stärke der Bindung zwischen Adsorpt und Adsorbens kann zwischen Physisorption, Chemisorption und Kapillarkondensation unterschieden werden, wobei die Wärmefreisetzung der drei Bindungsarten unterschiedlich groß ist. Bei der Physisorption treten intermolekulare Wechselwirkungen ohne Elektronenübergang auf, wie zum Beispiel Dipol-, Induktions- und Dispersionswechselwirkungen. Die Bindungsenthalpie bei physisorptiven Systemen liegt im Bereich der 1,5 bis 2-fachen Verdampfungsenthalpie des Adsorptivs [62]. Die schwachen Wechselwirkungen bei der Physisorption erlauben eine unter wirtschaftlichen Aspekten sinnvolle Regeneration des Adsorbens. Daher werden in industriellen Anwendungen häufig Systeme eingesetzt, bei denen diese Bindungsart auftritt. Die Chemisorption hingegen beruht auf einer chemischen Reaktion zwischen Adsorbens und Adsorpt mit einem Elektronenübergang, was dazu führt, dass die Bindungsenthalpien ähnlich hoch sind wie Reaktionsenthalpien. Die auftretenden Wechselwirkungen sind entsprechend stärker. Eine Regeneration des Adsorbens erfordert einen hohen Energieeintrag und ist häufig nicht wirtschaftlich. Systeme, die chemisorptive Bindungen bilden, werden häufig als sogenannte Polizeifilter eingesetzt, um Schadstoffe irreversibel abzuscheiden. Der dritte Bindungstyp, die Kapillarkondensation, tritt nur in der Gasphase auf und basiert auf der Kondensation von Adsorptivmolekülen in einer bereits benetzten Kapillare aufgrund einer lokalen Dampfdruckabsenkung, welche aus der konkaven Krümmung der Flüssigkeitsmenisken resultiert. Dies führt ab einem gewissen Adsorptivpartialdruck zu einem starken Anstieg der Beladung. Der Mechanismus der Kapillarkondensation tritt erst auf, wenn alle Adsorptionsplätze besetzt sind, also bei hohen Adsorptivkonzentrationen. Dieser Effekt tritt umso früher auf, je kleiner die Porendurchmesser sind. Die Adsorptionseenthalpie entspricht der Verdampfungsenthalpie des Adsorptivs, da ausschließlich Wechselwirkungen zwischen Adsorptmolekülen auftreten [61, 63].

## 2.2 Wechselwirkungen bei der Adsorption

Bei der Adsorption treten verschiedene Wechselwirkungen auf, welche sich zwischen Adsorptmolekülen und der Adsorbensoberfläche  $\phi_{\text{Adsorpt-Adsorbens}}$  oder lateral zwischen Molekülen in der adsorbierten Phase  $\phi_{\text{lat}}$  ausbilden können. Unterschieden werden schwache und starke elektrostatische Wechselwirkungen sowie chemische Bindungen. Schwache elektrostatische Wechselwirkungen (Dispersions-  $\phi_{\text{Dis}}$ , Repulsions-  $\phi_{\text{Rep}}$  und Induktionswechselwirkungen  $\phi_{\text{Ind}}$ ) können zwischen allen Molekülen auftreten, also auch zwischen unpolaren Molekülen. Starke elektrostatische Wechselwirkungen  $\phi_{\text{El}_i}$  hingegen wirken nur zwischen permanenten Multipolen. Chemische Bindungen beruhen auf kovalenten Bindungen mit Elektronenübergang.

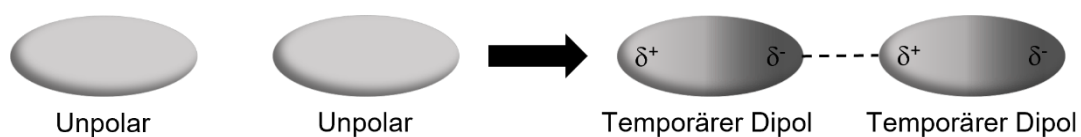
Bei der Adsorption treten zeitgleich mehrere Wechselwirkungen auf, sodass es zu einer Überlagerung der anziehenden und abstoßenden Wechselwirkungen kommt. Bei der Berechnung der Gesamtwechselwirkungsstärke  $\phi_{Ges}$  müssen entsprechend alle Wechselwirkungen berücksichtigt werden (Gleichung 2.1). Welcher Wechselwirkungsmechanismus dominiert, ist vom Adsorptiv-Adsorbens-System und dem untersuchten Beladungsbereich abhängig.

$$\phi_{Ges} = \phi_{Adsorpt-Adsorbens} + \phi_{lat} = (\phi_{Dis} + \phi_{Rep} + \phi_{Ind} + \phi_{El_i}) + \phi_{lat} \quad 2.1$$

In dieser Arbeit wird die Adsorption von Alkanen und Alkenen an oxidischen Adsorbentien untersucht. Da bei diesen Systemen schwache und starke elektrostatische Wechselwirkungen zu erwarten sind, wird auf diese im Folgenden näher eingegangen.

### Dispersions- und Repulsionswechselwirkungen

Dispersions- und Repulsionswechselwirkungen basieren auf kurzzeitigen Asymmetrien in der Elektronenverteilung, die durch die gegenwärtige Position der Elektronen um die Kernprotonen hervorgerufen werden. Dadurch bildet sich ein temporäres Dipolmoment aus, welches ein elektrisches Feld erzeugt. Das elektrische Feld polarisiert die nahegelegenen unpolaren Moleküle, wodurch diese in anziehende Wechselwirkungen mit dem induzierenden Molekül treten (Dispersionswechselwirkung). Die Stärke der dispersiven Wechselwirkungen ist abhängig von der Polarisierbarkeit der Moleküle, sowie deren Abstand zueinander. Der gegenteilige Effekt tritt ein, wenn die intermolekularen Abstände zu klein werden. Die Elektronenwolken der beiden Moleküle überlagern sich und eine stark abstoßende Wechselwirkung tritt ein (Repulsionswechselwirkung) [64, 65].



**Abbildung 2: Schematische Darstellung von Dispersionswechselwirkungen.**

Die Berechnung der Stärke der Dispersions- und Repulsionswechselwirkungen erfolgt nach den Gleichungen 2.2 und 2.3. Die Stärke der Wechselwirkungen ist in hohem Maße vom Abstand der Wechselwirkungspartner abhängig und wird mit zunehmendem Abstand geringer. Die dispersiven Wechselwirkungen sind dabei langreichweitiger als die Repulsionswechselwirkungen.

$$\text{Dispersionswechselwirkungen} \quad \phi_{Dis} = -\frac{A_{KM}}{r^6} \quad 2.2$$

$$\text{Repulsionswechselwirkungen} \quad \phi_{Rep} = \frac{B}{r^{12}} \quad 2.3$$

Die Konstante  $A_{KM}$  zweier Wechselwirkungspartner  $i$  und  $j$  lässt sich mit verschiedenen empirischen Ansätzen ermitteln. In der vorliegenden Arbeit wird die Kirkwood-Müller-Gleichung verwendet, welche nach Gleichung 2.4 definiert ist [66, 67].

$$(A_{ij})_{KM} = 6m_{el} \cdot c^2 \cdot \frac{\alpha_i \cdot \alpha_j}{(\alpha_i/\chi_i) + (\alpha_j/\chi_j)} \quad 2.4$$

Die Größe  $m_{el}$  entspricht der Masse eines Elektrons, während  $c$  für die Lichtgeschwindigkeit steht. Die Parameter  $\alpha$  und  $\chi$  sind stoffabhängig und bilden das Polarisierbarkeitsvolumen und die magnetische Suszeptibilität ab.

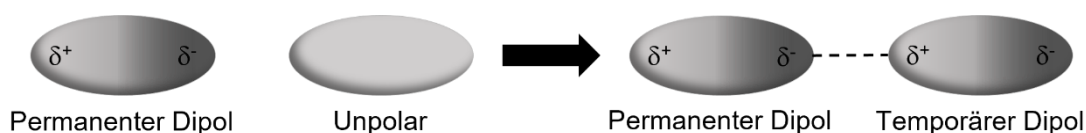
Die Konstante  $B$  zur Berechnung der repulsiven Wechselwirkungen wird über den 6/12-Ansatz des Lennard-Jones-Potentials bestimmt. Die im Gleichgewichtsabstand  $r_0$  auftretenden repulsiven und dispersiven Wechselwirkungen heben sich gegenseitig auf, sodass die Summe der über den Gleichgewichtsabstand differenzierten Kräfte gleich Null ist. Entsprechend lässt sich  $B$  nach der folgenden Formel aus der Konstante  $A$  berechnen [66, 68]:

$$B_{ij} = \frac{(A_{ij})_{KM} \cdot r_0^6}{2} \quad 2.5$$

Der Gleichgewichtsabstand entspricht dabei der Summe der van-der-Waals Radien der Wechselwirkungspartner.

### Induktionswechselwirkungen

Induktionswechselwirkungen bilden sich aus, wenn ein polares Molekül oder ein Ion mit einem unpolaren Molekül wechselwirkt. Die Partialladung des polaren Moleküls führt bei Näherung an ein unpolares Molekül zu einer Ladungsverschiebung innerhalb des unpolaren Moleküls, welches somit für die Dauer der Wechselwirkung einen induzierten Dipol bildet und polare Eigenschaften aufweist (Abbildung 3). Die Stärke der Wechselwirkung ist von dem Polarisierbarkeitsvolumen  $\alpha$  des unpolaren Moleküls, dem Dipol-/Multipolmoment des polaren Moleküls bzw. der elektrischen Ladung des Ions  $q$  und dem Abstand der Wechselwirkungspartner abhängig [64, 68].



**Abbildung 3: Schematische Darstellung von Induktionswechselwirkungen.**

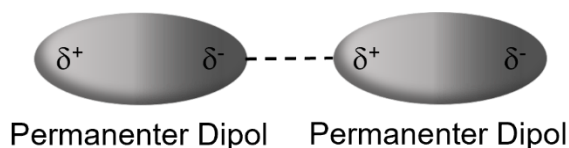
Berechnet wird die Stärke der induktiven Wechselwirkungen nach Gleichung 2.6.

$$\phi_{Ind} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{q_1^2 \cdot \alpha_2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r^4} \quad 2.6$$

Die elektrische Ladung eines Ions wird dabei durch Multiplikation der Anzahl der positiven oder negativen Ladungen mit der Elementarladung  $e$  berechnet. Die Konstante  $\epsilon_0$  entspricht der elektrischen Feldkonstante.

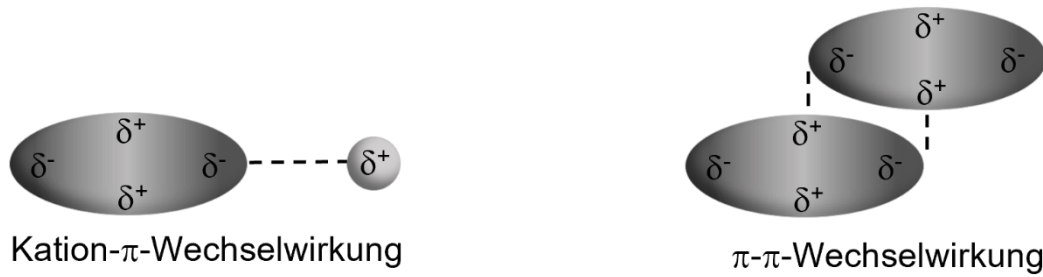
### Multipol-Multipol-Wechselwirkungen

Wechselwirken zwei permanente Multipole miteinander, bilden sich starke elektrostatische Wechselwirkungen aus. Wie in Abbildung 4 gezeigt, orientieren sich beispielsweise zwei Dipole so zueinander, dass sich die negative Partialladung des einen Dipols zu der positiven Partialladungen des anderen Dipols ausrichtet. Die Stärke der anziehenden Wechselwirkungen hängt von den Multipolmomenten der Wechselwirkungspartner sowie deren Abstand zueinander ab.



**Abbildung 4: Schematische Darstellung von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen.**

Eine Sonderform der Multipol-Multipol-Wechselwirkung bildet die Wechselwirkung mit  $\pi$ -Elektronensystemen. Diese lassen sich in Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen und  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen unterteilen (Abbildung 5). Diese Arten der Wechselwirkungen können von Molekülen ausgebildet werden, die ein oder mehrere  $\pi$ -Elektronenpaare besitzen, wie zum Beispiel Alkene mit ihrer Doppelbindung, und infolge der asymmetrischen Ladungsverteilung ein Quadrupolmoment ausbilden. Dabei bilden die negativen Partialladungen eine anziehende Wechselwirkung mit dem positiv geladenen Kation oder der positiv geladenen Partialladung eines weiteren Quadrupols. Die Stärke von Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen wird durch die elektrische Ladung des Kations, das Quadrupolmoment des Moleküls und dem Abstand zwischen Ion und Molekül bestimmt [69]. Wenn zwei Moleküle mit  $\pi$ -Bindungen miteinander wechselwirken, wird dies häufig als  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung bezeichnet.



**Abbildung 5: Schematische Darstellung von Kation-Quadrupol- (links) und  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen (rechts).**

Die Berechnung der permanenten elektrostatischen Wechselwirkungen erfolgt nach den Gleichungen 2.7 und 2.8 und ist je nach Ordnung des Multipolmoments in unterschiedlichem Maße vom Abstand zwischen den Wechselwirkungspartnern abhängig.

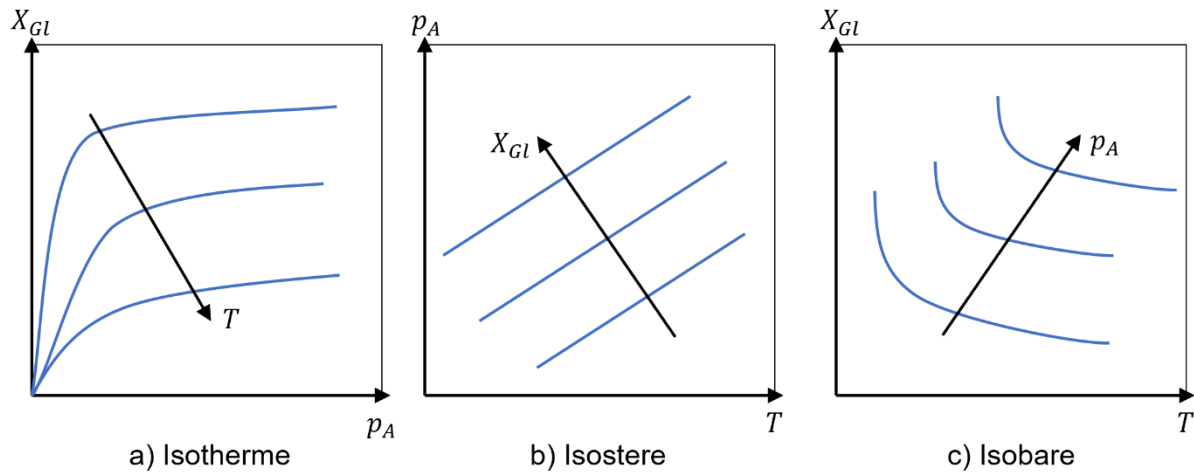
$$\text{Ion-Dipol} \quad \phi_{El_{Di}} = -\frac{1}{3} \cdot \frac{q_1^2 \cdot \mu_{D,2}^2}{k_B T (4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{r^4} \quad 2.7$$

$$\text{Ion-Quadrupol} \quad \phi_{El_{Qu}} = -\frac{1}{5} \cdot \frac{q_1^2 \cdot \theta_{xx,2}^2}{k_B T (4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{r^6} \quad 2.8$$

Die Stärke der Multipolmomente wird durch die Parameter  $\mu_D$  für Dipole und  $\theta_{xx}$  für Quadrupole angegeben.  $k_B$  steht für die Boltzmannkonstante und  $T$  für die Temperatur.

## 2.3 Thermodynamik der Adsorption

Ein von außen aufgeprägtes Ungleichgewicht, welches durch einen Gradienten der Temperatur, des Druckes oder des chemischen Potentials zwischen der fluiden Phasen und der Adsorbensoberfläche entsteht, wird durch den Adsorptionsprozess in Richtung eines neuen Gleichgewichtszustands verschoben. Der angestrebte Gleichgewichtszustand lässt sich durch die Thermodynamik beschreiben und kann durch die drei unterschiedlichen Darstellungsweisen Isothermen, Isobaren und Isosteren veranschaulicht werden (Abbildung 6). Eine Adsorptionsisotherme stellt die Abhängigkeit der Gleichgewichtsbeladung  $X_{Gl}$  vom Partialdruck  $p_A$  bei einer konstanten Temperatur  $T$  dar. Wird bei gleichbleibendem Partialdruck die Temperatur erhöht, führt der exotherme Charakter der Adsorption zu einer Verringerung der Beladung. Die Darstellungsform der Isostere bildet den Zusammenhang von Partialdruck und Temperatur für eine konstante Beladung ab. Bei Isobaren wird die Gleichgewichtsbeladung als Funktion der Temperatur bei konstantem Partialdruck aufgetragen [62]. Da die Darstellungsform der Isothermen die gängigste ist und auch in dieser Arbeit Anwendung findet, wird diese im Folgenden näher erläutert.



**Abbildung 6: Schematische Darstellung des thermodynamischen Gleichgewichts mittels Isothermen (links), Isosteren (Mitte) und Isobaren (rechts) in Anlehnung an [61].**

### 2.3.1 Einkomponentenadsorption

Nach Möglichkeit wird bei der experimentellen Untersuchung der Adsorption die Komplexität des Stoffsystems reduziert, damit die Anzahl der Einflussfaktoren gering gehalten wird und die Ergebnisse klar interpretierbar sind. Die Einkomponentenadsorption stellt den einfachsten Fall dar und basiert auf der Annahme, dass lediglich eine Komponente adsorbiert, während sich alle anderen Komponenten in der fluiden Phase inert verhalten. Die Beschreibung der Einkomponentenadsorption erfolgt durch mathematische Modelle, denen unterschiedliche Annahmen zugrunde liegen. Im Folgenden werden einige der wichtigsten Isothermenmodelle vorgestellt.

#### Henry-Isotherme

Bei der Henry-Isotherme handelt es sich um eine einparametrische Gleichung, womit sie die einfachste Isothermengleichung ist. Sie stellt einen linearen Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtsbeladung  $X_{Gl}$  und dem Partialdruck des Adsorptivs  $p_A$  her, welcher mit dem temperaturabhängigen Parameter  $k_H(T)$  multipliziert wird. Dieser Parameter wird auch Henry-Koeffizient genannt.

$$X_{Gl}(T, p_A) = k_H(T) \cdot p_A \quad 2.9$$

Die Henry-Isotherme beruht auf den Annahmen, dass auf der Adsorbensoberfläche unendlich viele, energetisch homogene Adsorptionsplätze zur Verfügung stehen und keine Wechselwirkungen zwischen den Adsorptmolekülen auftreten. Da diese Annahmen nur in Bereichen von kleinen Beladungen mit ausreichender Genauigkeit erfüllt werden, beschränkt sich auch die Anwendbarkeit der Henry-Isotherme auf diesen Bereich [61].



### Langmuir-Isotherme

Die Langmuir-Isotherme ist eine zweiparametrische Gleichung, welche durch Gleichsetzen der Adsorptions- und Desorptionsrate aus der kinetischen Gastheorie hergeleitet werden kann [70]. Zwar basiert die Langmuir-Isotherme auf ähnlichen Annahmen wie die Henry-Isotherme, jedoch wird von einer begrenzten Anzahl an Adsorptionsplätzen auf der Adsorbensoberfläche ausgegangen, die jeweils nur von einem Molekül besetzt werden. Die erreichbare Sättigungsbeladung wird als monomolekulare Bedeckung  $X_{mon}(T)$  bezeichnet. Des Weiteren wird angenommen, dass die fluide Phase dem idealen Gasgesetz folgt.

$$X_{Gl}(T, p_A) = X_{mon}(T) \cdot \frac{b(T) \cdot p_A}{1 + b(T) \cdot p_A} \quad 2.10$$

Der Parameter  $b(T)$  wird als Affinitätskonstante bezeichnet, die als ein Maß für die Stärke der Anziehungskräfte der Adsorptivmoleküle zur Adsorbensoberfläche verstanden wird. Im Bereich geringer Partialdrücke geht die Langmuir-Isotherme näherungsweise in die Henry-Isotherme über und zeigt ein lineares Verhalten. Für hohe Partialdrücke konvergiert sie gegen den Parameter der monomolekularen Bedeckung  $X_{mon}$ .

### Freundlich-Isotherme

Die Freundlich-Isotherme ist eine ursprünglich empirische, zweiparametrische Gleichung, welche sich insbesondere dazu eignet, energetisch heterogene Systeme abzubilden. Die beiden temperaturabhängigen Parameter  $k_f(T)$  und  $n(T)$  werden an die experimentellen Messdaten angepasst.

$$X_{Gl}(T, p_A) = k_f(T) \cdot p_A^{n(T)} \quad 2.11$$

Der Parameter  $n(T)$  wird auch als Heterogenitätskonstante bezeichnet und erlaubt eine Beurteilung der Adsorptionsplätze bezüglich ihrer energetischen Heterogenität. Für den Fall  $n(T) = 1$  ist eine homogene Verteilung der Adsorptionsplätze vorhanden und die Freundlich-Isotherme geht in die Henry-Isotherme über. Mit größer werdender Abweichung von  $n(T) = 1$  nimmt die Heterogenität zu. Ist die Abweichung negativ, also  $n(T) < 1$ , bildet die Freundlich-Isotherme eine konkav gekrümmte Kurve ab. Für  $n(T) > 1$  ist die Krümmung konvex. Im Gegensatz zur Langmuir-Isotherme nimmt die Freundlich-Isotherme im geringen Partialdruckbereich keine lineare Form an und geht für hohe Partialdrücke nicht in eine Sättigung über. Zur besseren Beschreibung dieser Grenzbereiche wurden weitere Isothermenmodelle, wie die Sips- oder die Toth-Isotherme, entwickelt.

### Sips-Isotherme

Die Sips-Isotherme ist eine Kombination der Langmuir- und der Freundlich-Isotherme, welche sowohl die Heterogenität der Adsorptionsplätze als auch das Erreichen einer Sättigungsbeladung einbezieht [70]. Lediglich die Beschreibung des Henry-Verhaltens bei niedrigen Partialdrücken kann dieses Isothermenmodell nicht leisten.

$$X_{Gl}(T, p_A) = X_{mon}(T) \cdot \frac{(b(T) \cdot p_A)^{n(T)}}{1 + (b(T) \cdot p_A)^{n(T)}} \quad 2.12$$

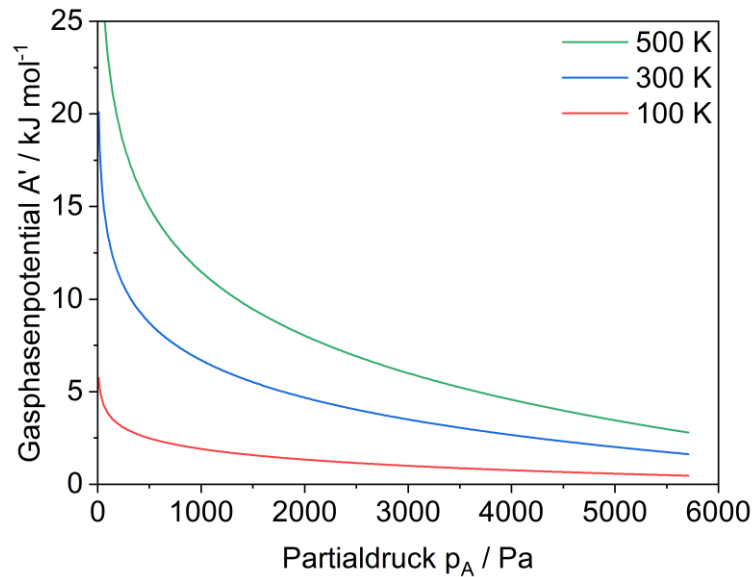
Wie bereits bei der Freundlich-Isotherme beschreibt auch hier der Parameter  $n(T)$  die Heterogenität der Adsorptionsplätze. Sind die Adsorptionsplätze energetisch gleichwertig, ist  $n(T) = 1$  und die Sips-Isotherme geht in die Langmuir-Isotherme über. In der Grenzwertbetrachtung für hohe Partialdrücke konvergiert die Sips-Isotherme analog zur Langmuir-Isotherme gegen die monomolekulare Beladung  $X_{mon}(T)$ . Weiterhin bildet der Parameter  $b(T)$ , wie bei der Langmuir-Isotherme auch, die Affinitätskonstante als Maß für die Stärke der Anziehung zwischen Adsorbens und Adsorptiv ab. Da sich die Sips-Isotherme in vorherigen Untersuchungen als geeignet erwiesen hat, die Adsorption von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen an Zeolithen zu beschreiben, wird sie in dieser Arbeit verwendet [34, 71, 72]. Außerdem ist mit dieser Isothermengleichung die Verwendung der Ideal Adsorbed Solution Theory (Kapitel 2.3.3) mit analytischer Lösung des Integrals und anschließender Iteration zur Ermittlung der weiteren Unbekannten möglich [70].

### 2.3.2 Adsorptionspotential nach Dubinin

Zur besseren Vergleichbarkeit von Adsorptionsisothermen bei unterschiedlichen Temperaturen oder von verschiedenen Adsorptiven eignet sich die Darstellung der Isothermen nach der Potentialtheorie, bei der der Sättigungsdampfdruck  $p_{A,0}(T)$  des Adsorptivs und die Temperatur  $T$  als Parameter berücksichtigt werden. Das Gasphasenpotential  $A'$  entspricht der Energie, die notwendig ist, um ein Molekül aus der adsorbierten Phase in die Gasphase zu überführen. Die aufgebrachte Energie ist dabei gleich der negativen Änderung der freien Enthalpie  $\Delta g_{Ads}$ . Für ein ideales Gas folgt somit Gleichung 2.13.

$$A' = \int_{p_A}^{p_{A,0}(T)} V dp = RT \ln \left( \frac{p_{A,0}(T)}{p_A} \right) = -\Delta g_{Ads} \quad 2.13$$

Das Gasphasenpotential ist reziprok vom Partialdruck abhängig. Abbildung 7 zeigt diesen Zusammenhang schematisch und bildet Verläufe von  $A' = f(p_A)$  für unterschiedliche Temperaturen ab. In der Abbildung ist erkennbar, dass gleiche Partialdrücke bei unterschiedlichen Temperaturen zu verschiedenen Gasphasenpotentialen führen.



**Abbildung 7: Verläufe des Gasphasenpotentials in Abhängigkeit des Partialdrucks für unterschiedliche Temperaturen in Anlehnung an [70].**

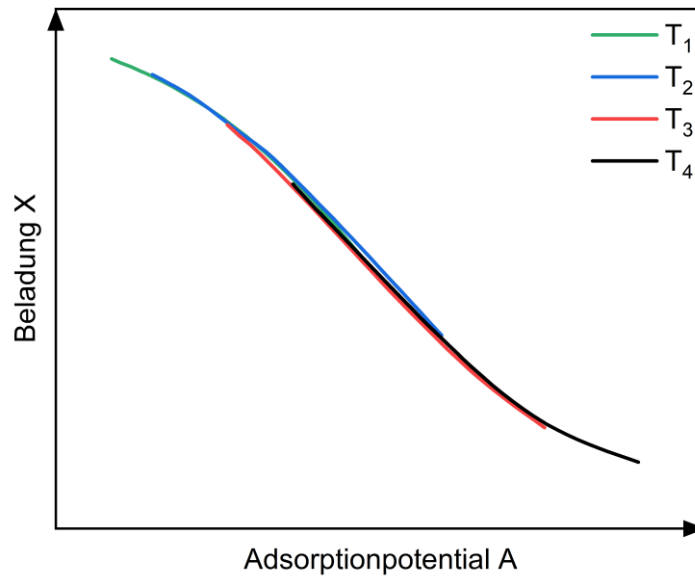
Die Potentialtheorie unterteilt die heterogene Adsorbensoberfläche in äquipotentiale Bereiche. Ist das Potential in der Gasphase kleiner als das Potential eines Adsorptionsplatzes  $A$ , so wird dieser besetzt. Entsprechend existiert eine Verteilung  $F(A)$  an Adsorptionsplätzen an der Adsorbensoberfläche mit unterschiedlichen Potentialen. Diese Verteilungsfunktion kann aus der Differentiation der Isotherme als Funktion von  $A$  bestimmt werden, da die adsorbierte Stoffmenge  $X(A)$  der Fläche unter der Verteilungsfunktion zwischen  $A$  und  $A + dA$  entspricht [70, 73].

$$X(A) = \int_A^\infty F(A) dA \quad 2.14$$

Die Potentialtheorie basiert auf dem Mechanismus der Mikroporenfüllung nach Dubinin [74]. Dabei ist der Bedeckungsgrad  $\theta$  eine Funktion des Adsorptionspotentials, einer charakteristischen Energie  $E$ , welche als Maß der Wechselwirkungsstärke verstanden werden kann, und eines weiteren temperaturunabhängigen Parameters  $n_D$ , der die allgemeine Form der Kurve vorgibt.

$$\theta = f(A, E, n_D) \quad 2.15$$

Ist die charakteristische Energie temperaturunabhängig, fallen die Kurven für den Bedeckungsgrad bei verschiedenen Temperaturen zu einer Kurve zusammen. Diese wird als charakteristische Kurve bezeichnet [70]. Ein Beispiel für ein Adsorbens-Adsorptiv-System, welches durch eine charakteristische Kurve beschrieben werden kann, ist in Abbildung 8 dargestellt.



**Abbildung 8: Charakteristische Kurve für ein beispielhaftes Adsorbens-Adsorptiv-System.**

Mit Hilfe der charakteristischen Kurve ist es möglich, die Adsorption temperaturunabhängig zu beschreiben und somit eine Vorhersage durch Interpolation von nicht gemessenen Isothermen und eine Extrapolation von nicht erfassten Partialdruckbereichen durchzuführen (siehe Kapitel 3.4.3).

Für den Fall, dass die charakteristische Energie temperaturabhängig ist, bildet sich keine charakteristische Kurve aus. Es gibt jedoch verschiedene Ansätze, in denen das Adsorptionspotential so modifiziert werden kann, um eine temperaturunabhängige charakteristische Kurve zu erzeugen [75–77]. Das Modell nach Teicht basiert auf dem Ansatz von Kohler et al., die anstelle des Sättigungsdampfdrucks den Desorptionsdruck  $p_{A,Des}(T)$  verwenden [75, 78].

$$A = RT \ln \left( \frac{p_{A,Des}(T)}{p_A} \right) \quad 2.16$$

Den Desorptionsdruck berechnen Kohler et al. mit der Clausius-Clapeyron-Gleichung, wobei angenommen wird, dass sich die Adsorptionseenthalpie aus der Verdampfungsenthalpie und der Schmelzenthalpie ergibt. Dieses Modell ist von den Autoren jedoch nur für die Adsorption von Wasser entwickelt und validiert worden.

Teicht verallgemeinert den Ansatz von Kohler et al. und ersetzt die Schmelzenthalpie und -temperatur durch einen Parameter, der als zusätzliche Phasenübergangsenthalpie  $\Delta h_{add}$  bezeichnet wird, und durch eine frei wählbare Referenztemperatur  $T_{ref}$ . Für den Desorptionsdruck folgt Gleichung 2.17.

$$p_{A,Des}(T) = p_{A,0}(T_{Ref}) \cdot \exp\left(\frac{(\Delta h_v(T_{Ref}) + \Delta h_{add})}{R} \left[\frac{1}{T_{Ref}} - \frac{1}{T}\right]\right) \quad 2.17$$

Für das Potential nach Teicht  $A^*$  ergibt sich der Partialdruck zu:

$$p_A = \frac{p_{A,Des}(T)}{\exp\left(\frac{A^*}{RT}\right)} \quad 2.18$$

Durch Einsetzen der Gleichungen 2.17 und 2.18 in Gleichung 2.16 kann das Adsorptionspotential nach Dubinin mit der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$A = A^* + RT \ln\left(\frac{p_{A,0}(T)}{p_{A,0}(T_{Ref})}\right) + (\Delta h_v(T_{Ref}) + \Delta h_{add}) \left(1 - \frac{T}{T_{Ref}}\right) \quad 2.19$$

Unter Verwendung der Clausius-Clapeyron-Gleichung und anschließender Umformung ergibt sich für das Adsorptionspotential nach Teicht der Ausdruck in Gleichung 2.20.

$$A^* = A + \Delta h_{add} \left(\frac{T}{T_{Ref}} - 1\right) = RT \ln\left(\frac{p_{A,0}(T)}{p_A}\right) + \Delta h_{add} \left(\frac{T}{T_{Ref}} - 1\right) \quad 2.20$$

Bei dem Korrekturterm im Ansatz von Teicht handelt es sich um eine lineare Temperaturkorrektur. Für den Fall  $\Delta h_{add} = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  geht das Potential in das Dubinin-Potential über. Tritt eine Abweichung zwischen den Kurven im  $X$ - $A$ -Raum auf, so können die Kurven durch eine Anpassung von  $\Delta h_{add}$  zu einer charakteristischen Kurve zusammengelegt werden. Auf diese Weise ist eine Temperaturinterpolation und Partialdruckextrapolation auch für temperaturabhängige Systeme möglich.

### 2.3.3 Mehrkomponentenadsorption

Im Falle der industriellen Anwendung ist selten die Reinstoffadsorption von Interesse, sondern häufig die Adsorption von Gemischen. In Mehrkomponentensystemen können zusätzlich zu den Wechselwirkungen mit der Adsorbensoberfläche auch Interaktionen zwischen den Adsorptivmolekülen auftreten, was die Beschreibung dieser Systeme komplex macht. Adsorptive, die mit der Oberfläche ähnliche Wechselwirkungen ausbilden und dieselben Adsorptionsplätze beanspruchen, können um diese konkurrieren und sich gegenseitig verdrängen. Eine weitere Möglichkeit ist die Adsorption einer Komponente, welche anschließend ein aktives Zentrum für weitere Adsorptive darstellt und somit deren Adsorption fördert [79]. Diese Effekte können dazu führen, dass die Gemischisothermen andere Verläufe aufweisen als die Reinstoffisothermen.

Zur Beschreibung der thermodynamischen Gleichgewichte von Mehrkomponentensystemen gibt es verschiedene mathematische Modelle. Reinstoffisothermen lassen sich empirisch so erweitern, dass es möglich ist, ein Mehrkomponentensystem zu beschreiben [61, 70, 80]. Weiterhin existieren neben rein empirischen Ansätzen Modelle, welche zur Berechnung der Mehrkomponentengleichgewichte die Analogie der adsorbierten Phase zu einer Flüssigphase nutzen und eine Vorhersage der Gemischadsorption auf Basis der Reinstoffisothermen ermöglichen. Zu diesen Modellen gehört die Theorie der ideal-adsorbierten Lösung (Ideal Adsorbed Solution Theory; kurz: IAST) nach Myers und Prausnitz [81, 82]. Die IAST basiert auf der Annahme, dass die Wechselwirkungen bei der Adsorption im Gemisch identisch zu denen bei der Reinstoffadsorption sind. Diese Annahme wird besonders bei niedrigen Beladungen selbst für heterogene Systeme gut erfüllt. Bei hohen Beladungen ist eine gute Beschreibung durch die IAST für Komponenten zu erwarten, welche sich in der Flüssigphase ideal verhalten und sich in ihren Wechselwirkungen mit der Oberfläche und lateral nur in geringem Maße unterscheiden. Die Aktivitätskoeffizienten im Raoultischen Gesetz sollten dafür im untersuchten Konzentrationsbereich nahe eins sein. Des Weiteren ist eine gute Vorhersage der IAST für Moleküle zu erwarten, die sich in ihrem Platzbedarf auf der Adsorbensoberfläche ähneln [82].

Die Herleitung der IAST basiert auf der Analogie des Gleichgewichts zwischen der Adsorbat- und der Gasphase zum Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht. Das Gleichgewicht kann über die freie Enthalpie  $G$  der Adsorbatphase hergeleitet werden, welche eine Funktion des Spreitungsdrucks  $\pi$ , der Temperatur  $T$  und der Zusammensetzung  $n_i$  ist [83].

$$G = G(\pi, T, n_i) \quad 2.21$$

Der Spreitungsdruck beschreibt die Änderung der spezifischen Energie der Oberfläche, welche durch die Adsorption verursacht wird und kann als Oberflächenspannung der adsorbierten Phase verstanden werden.

Das totale Differential der freien Enthalpie lautet:

$$dG = \left. \frac{\partial G}{\partial \pi} \right|_{T, n_i} d\pi + \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{\pi, n_i} dT + \sum_i \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{\pi, T, n_j (i \neq j)} dn_i \quad 2.22$$

Anschließend folgt aus der thermodynamischen Fundamentalgleichung und der Definition des chemischen Potentials:

$$dG = A_s d\pi - S dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad 2.23$$

Die freie Enthalpie kann außerdem wie folgt definiert werden:

$$G = \sum_i \mu_i n_i \quad 2.24$$

Das totale Differential von Gleichung 2.24 ist entsprechend:

$$dG = \sum_{i=1} \mu_i dn_i + \sum_{i=1} n_i d\mu_i \quad 2.25$$

Durch Gleichsetzen von Gleichung 2.23 und Gleichung 2.25 erhält man einen Ausdruck analog zur Gibbs-Duhem Gleichung bei Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten:

$$0 = -A_s d\pi + S dT + \sum_i n_i d\mu_i \quad 2.26$$

Das chemische Potential der adsorbierten Phase kann analog zum Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht wie folgt definiert werden:

$$\mu_{i,Ads} = \mu_i^0 + RT \cdot \ln(\gamma_i x_i) \quad 2.27$$

Der Parameter  $x_i$  beschreibt den Molenbruch der Komponente  $i$  in der Adsorbatphase. Die Größe  $\gamma_i$  ist der Aktivitätskoeffizient in der Adsorbatphase und gibt die Abweichung der jeweiligen Komponente im Gemisch im Vergleich zum Reinstoff an. Da die IAST darauf basiert, dass ein ideales Verhalten auftritt, wird der Aktivitätskoeffizient zu eins gesetzt.  $\mu_i^0$  stellt das chemische Potential der Komponente im Reinstoff dar ( $x_i = 1$  und  $\gamma_i = 1$ ), welches von der Temperatur  $T$  und dem Spreitungsdruck  $\pi$  abhängt und mit Gleichung 2.28 berechnet werden kann.

$$\mu_i^0 = \mu_i^*(T) + RT \cdot \ln\left(\frac{p_i^0(\pi)}{p^*}\right) \quad 2.28$$

Die Größe  $\mu_i^*$  ist der temperaturabhängige Standardwert des chemischen Potentials, welcher dem Potential der Komponente als ideales Gas bei dem Normaldruck  $p^* = 1 \text{ bar}$  entspricht. Der Dampfdruck  $p_i^0(\pi)$  beschreibt den hypothetischen Gleichgewichtsdampfdruck, der in der Adsorbatphase im Reinstoff denselben Spreitungsdruck hervorruft wie im Gemisch. Das chemische Potential der adsorbierten Phase lautet nach Einsetzen von Gleichung 2.28 in Gleichung 2.27 und unter Berücksichtigung der Idealität ( $\gamma_i = 1$ ) [81]:

$$\mu_{i,Ads} = \mu_i^*(T) + RT \cdot \ln\left(\frac{p_i^0(\pi)}{p^*}\right) + RT \cdot \ln(x_i) \quad 2.29$$

Mit Hilfe des Ausdrucks in Gleichung 2.26 und dem chemischen Potential der reinen Komponente (Gleichung 2.28) kann für eine konstante Temperatur der folgende Zusammenhang zwischen dem Gleichgewichtsdampfdruck  $p_i^0$  der adsorbierten Phase und dem Spreitungsdruck  $\pi$  hergeleitet werden:

$$A_s d\pi = n_i^0 \cdot RT \cdot d \left( \ln \left( p_i^0(\pi) \right) \right) \quad 2.30$$

Die Integration liefert:

$$\frac{A_s \pi}{RT} = \int_0^{p_i^0} \frac{n_i^0(T, p_i^0)}{p_i^0} dp_i^0 \quad 2.31$$

Die Größe  $n_i^0$  entspricht der adsorbierten Stoffmenge der reinen Komponente und kann durch die in Kapitel 2.3.1 gezeigten Isothermengleichungen substituiert werden. Da die Spreitungsdrücke in einem Gemisch für alle Komponenten gleich sein müssen, gilt für ein binäres Gemisch:

$$\frac{A_s \pi}{RT} = \int_0^{p_1^0(T, \pi)} \frac{n_1^0(T, p_1^0)}{p_1^0} dp_1^0 = \int_0^{p_2^0(T, \pi)} \frac{n_2^0(T, p_2^0)}{p_2^0} dp_2^0 = \text{konst.} \quad 2.32$$

In den beiden Integralen stehen die Unbekannten  $p_1^0$  und  $p_2^0$ , sodass zur Lösung eine weitere Gleichung benötigt wird.

Für den Gleichgewichtszustand der Adsorption gilt, dass die chemischen Potentiale der Gasphase und der adsorbierten Phase für alle Komponenten identisch sind:

$$\mu_{i,G} = \mu_{i,Ads} \quad 2.33$$

Für die Gasphase gilt nach dem idealen Gasgesetz:

$$\mu_{i,G} = \mu_i^*(T) + RT \cdot \ln \left( \frac{y_i \cdot p}{p^*} \right) \quad 2.34$$

Dabei entspricht die Größe  $y_i$  dem Molenbruch in der Gasphase und  $p$  dem Gesamtdruck. Analog zur adsorbierten Phase wird auch für die Gasphase die Abweichung von der Idealität in Form des Fugazitätskoeffizienten vernachlässigt. Durch Einsetzen der Gleichungen 2.29 und 2.34 in Gleichung 2.33 folgt ein Ausdruck, der dem Raoultischen Gesetz ähnelt.

$$y_i \cdot p = x_i \cdot p_i^0(\pi) \quad 2.35$$



Weiterhin gilt, dass sich die Stoffmengenanteile aller Komponenten  $N$  in einem Gemisch zu eins aufsummieren.

$$\sum_{i=1}^N y_i = 1 \quad 2.36$$

$$\sum_{i=1}^N x_i = 1 \quad 2.37$$

Mit Gleichung 2.35 ergibt sich für ein binäres Gemisch:

$$\frac{y_1 \cdot p}{p_1^0(\pi)} + \frac{y_2 \cdot p}{p_2^0(\pi)} = 1 \quad 2.38$$

Die Gleichungen 2.32 und 2.38 reichen unter Verwendung eines Reinstoffisothermenmodells zur Berechnung der hypothetischen Gleichgewichtsdampfdrücke  $p_1^0$  und  $p_2^0$  aus. Mit Hilfe der Lewis-Regel für ein binäres Gemisch (Gleichung 2.39) können anschließend die adsorbierten Stoffmengen berechnet werden [83].

$$\frac{n_1}{n_1^0} + \frac{n_2}{n_2^0} = 1 \quad 2.39$$

Nach einer Division durch die total adsorbierte Stoffmenge  $n_t$  folgt:

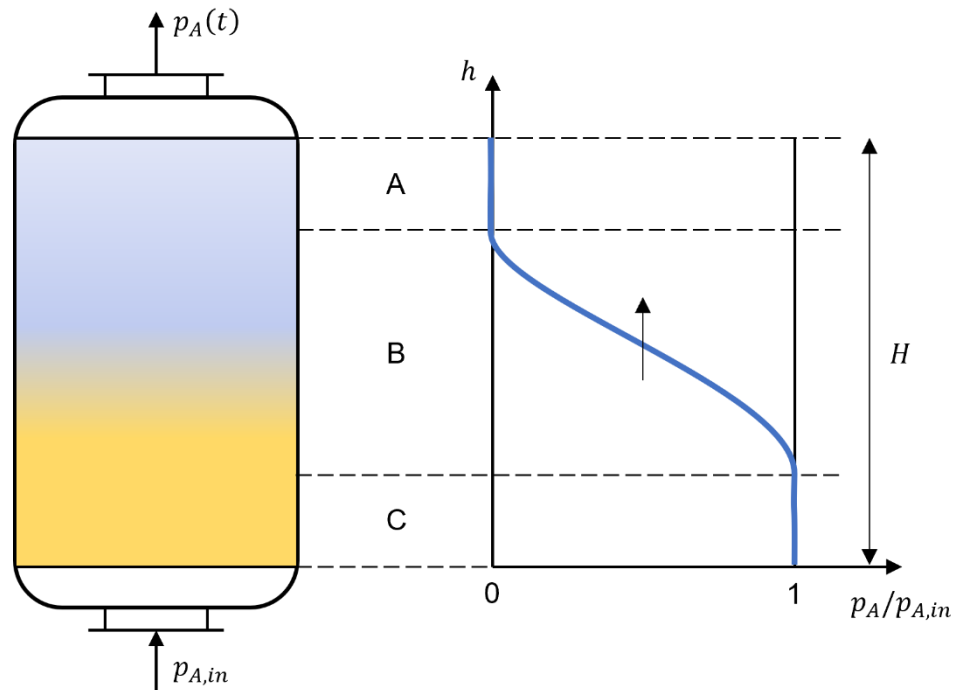
$$\frac{1}{n_t} = \frac{x_1}{n_1^0} + \frac{x_2}{n_2^0} \quad 2.40$$

Die adsorbierten Stoffmengen der Komponenten lassen sich dann mit der folgenden Gleichung berechnen:

$$n_i = x_i \cdot n_t \quad 2.41$$

## 2.4 Dynamik der Adsorption

In durchströmten Festbetten lässt sich die Dynamik der Adsorption durch orts- und zeitabhängige Konzentrations- und Beladungsfronten beschreiben. Die Form dieser Fronten wird sowohl durch die Thermodynamik als auch durch die Kinetik beeinflusst. Für den Fall eines Gemischs aus einem inerten Trägergas und einer adsorbierbaren Komponente (im Folgenden als Reinstoffadsorption bezeichnet) bildet sich im Adsorber ein Konzentrationsprofil aus (Abbildung 9), welches über die Isotherme mit der Beladungsfront gekoppelt ist und zeitabhängig durch den Adsorber wandert [61]. Das Rohgas mit dem Adsorptivpartialdruck  $p_{A,in}$  tritt von unten in den Adsorber ein und verlässt diesen bei der Höhe  $H$  mit dem zeitabhängigen Partialdruck  $p_A(t)$ .



**Abbildung 9: Konzentrationsprofil in einem Festbettadsorber zum Zeitpunkt  $t$  in Anlehnung an [61].**

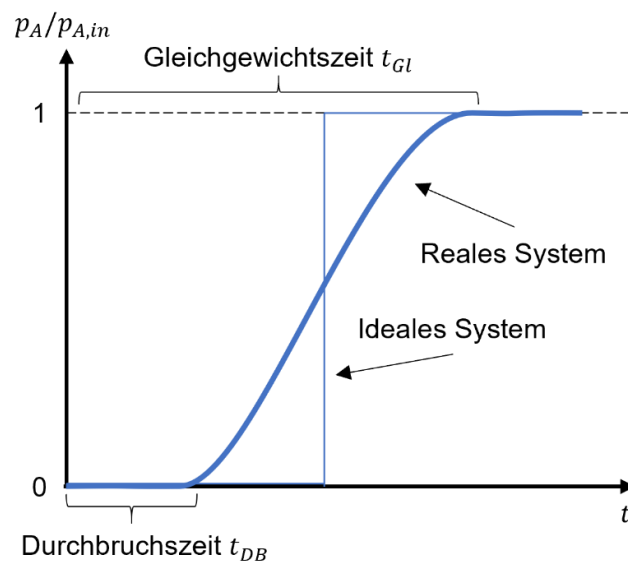
Im Fall einer homogenen Schüttung, eines konstanten Volumenstroms und der Vernachlässigung von Randeffekten bildet sich eine ideale Pfropfen-Strömung aus [61]. Das in Abbildung 9 gezeigte Profil kann dann in drei Bereiche eingeteilt werden.

**A – Gleichgewichtszone 1:** In dieser Zone beträgt der Wert des Adsorptivpartialdrucks  $p_A$  null. Das Adsorbens ist entsprechend unbeladen. Zum betrachteten Zeitpunkt  $t$  werden sämtliche Adsorptivmoleküle im vorherigen Bereich des Adsorbers abgeschieden. Vor Beginn des Adsorptionsprozesses liegt diese Zone im gesamten Adsorber vor.

**B – Massentransferzone:** In diesem Bereich findet die Adsorption statt. Die gekoppelten Konzentrations- und Beladungsfronten bilden sich am Adsorbereingang aus und bewegen sich mit der Geschwindigkeit  $u$  im Laufe des Adsorptionsprozesses durch den Adsorber bis zum Ausgang. Dabei verdrängt die Massentransferzone die Gleichgewichtszone 1.

**C – Gleichgewichtszone 2:** Die fluide Phase und die Adsorbensoberfläche befinden sich in diesem Abschnitt bereits im thermodynamischen Gleichgewicht. Der Partialdruck entspricht dem Eintrittspartialdruck und das Adsorbens ist entsprechend dem Gleichgewichtspunkt auf der Isotherme beladen. Diese Zone erstreckt sich am Ende des Adsorptionsprozesses über den gesamten Adsorber.

Die messtechnische Erfassung der Konzentrationen über die gesamte Adsorberhöhe ist in der Praxis kaum zu realisieren. Zur Beschreibung der Dynamik werden daher Durchbruchkurven genutzt (Abbildung 10). Diese bilden den zeitabhängigen Verlauf der Konzentration am Adsorberausgang bei einem definierten Eintrittspartialdruck ab. Zu Beginn des Adsorptionsprozesses werden sämtliche Adsorptivmoleküle im Adsorber abgeschieden. Die Austrittskonzentration ist null. Mit fortschreitender Prozessdauer erschöpft sich die Kapazität des Festbettes und die Konzentrationsfront nähert sich dem Adsorberausgang. Erreicht die Massentransferzone den Adsorberausgang und wird erstmals eine Konzentration des Adsorptivs detektiert, tritt der Durchbruch des Adsorbers ein. Die bis dahin vergangene Zeit wird auch als Durchbruchzeit  $t_{DB}$  bezeichnet. Die Durchbruchzeit und die erreichte Durchbruchbeladung  $X_{DB}$  sind für den industriellen Anwendungsfall von besonderem Interesse, da sie häufig den Zeitpunkt markieren, an dem die Regeneration des Adsorbers eingeleitet wird. Im Anschluss an den Durchbruch steigt die Konzentration am Adsorberausgang kontinuierlich an, bis sie die Eintrittskonzentration erreicht. Die Geschwindigkeit, mit der die Eingangskonzentration erreicht wird, und die Krümmung der Durchbruchkurve sind abhängig von Wärme- und Stofftransportmechanismen, der Isothermensteigung und Dispersionsvorgängen. In einem idealen System haben diese Effekte keinen Einfluss und der Gleichgewichtszustand wird instantan mit Eintreten des Durchbruchs erreicht. Die Durchbruchskurve nimmt für diesen Fall ein Rechteckprofil an. In der Realität treten Abweichungen von diesem Verhalten auf und die Durchbruchskurve bildet häufig eine S-förmige Kurve aus. Entspricht die Austrittskonzentration der Konzentration am Eingang, ist das thermodynamische Gleichgewicht erreicht. Die bis zu diesem Zeitpunkt vergangene Zeit wird als Gleichgewichtszeit  $t_{Gl}$  bezeichnet. Die Beladung des Adsorbens entspricht der Gleichgewichtsbeladung  $X_{Gl}$ , welche von der Temperatur und der Konzentration abhängt.



**Abbildung 10: Beispielhafter Verlauf einer Durchbruchkurve.**

## 2.5 Technische Adsorbentien

Technische Adsorbentien sind poröse Feststoffe, die sich durch eine hohe innere Oberfläche auszeichnen. Anhand ihrer chemischen Zusammensetzung erfolgt eine Unterscheidung in kohlenstoffhaltige, oxidische und polymere Adsorbentien. Für die Wirtschaftlichkeit eines Adsorptionsprozesses ist die Auswahl eines geeigneten Adsorbens entscheidend. Adsorbentien können sich hinsichtlich ihrer physikalischen, mechanischen, Oberflächenchemischen und adsorptiven Eigenschaften stark unterscheiden. Eine Charakterisierung der Adsorbentien wird typischerweise durch die Partikelgrößenverteilung, die Dichte, die Porosität, die innere Oberfläche und die Porengrößenverteilung vorgenommen. Letztere wird durch die IUPAC in unterschiedliche Porenklassen unterteilt.

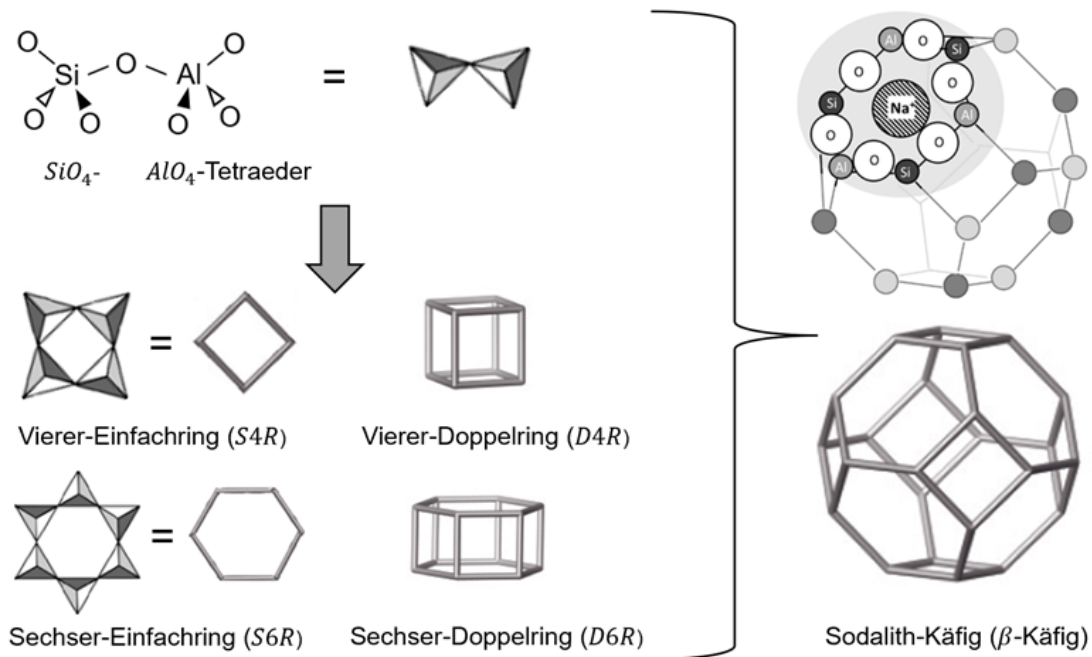
**Tabelle 1: Porenklassen nach IUPAC [84]**

Porenklasse	Porendurchmesser [nm]
Mikroporen	0,4 – 2,0
Mesoporen	2,0 – 50
Makroporen	> 50

Mikroporen stellen bei einer Adsorption die energetisch hochwertigsten Adsorptionsplätze und einen Großteil der Adsorptionskapazität dar. Meso- und Makroporen sind für einen schnellen Stofftransport verantwortlich. Da in der vorliegenden Arbeit ausschließlich Zeolithe eingesetzt wurden, folgt eine detaillierte Beschreibung ihres Aufbaus und ihrer Eigenschaften.

### 2.5.1 Zeolithe

Zeolithe gehören der Klasse der oxidischen Adsorbentien an und bestehen aus kristallinen Alumosilikaten. Die primären Baueinheiten von Zeolithen sind  $SiO_4$ - und  $AlO_4$ -Tetraeder. Die Silizium- und Aluminiumatome werden auch als *T*-Atome bezeichnet. Sind die Silizium- (*Si*) und Aluminiumatome (*Al*) über Sauerstoffatome (*O*) miteinander verknüpft, bilden sie sogenannte sekundäre Baueinheiten (engl. secondary building units, kurz: SBU), wobei nach der Löwenstein Regel keine *Al-O-Al*-Verbindungen möglich sind [85]. Typische SBUs sind der Vierer- (*S4R*) und der Sechser-Einfachring (*S6R*). In Abbildung 11 sind diese schematisch dargestellt. In den Ecken befinden sich die *T*-Atome, während die verbindenden Sauerstoffatome auf den Kanten zu finden sind.



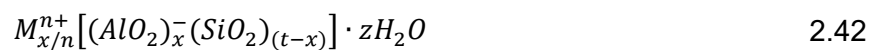
**Abbildung 11: Schematische Darstellung der Baueinheiten von Zeolithen [86].**

Durch Zusammensetzen der SBUs lassen sich wiederum tertiäre Baueinheiten bilden, wie zum Beispiel die Vierer- ( $D4R$ ) und Sechser-Doppelringe ( $D6R$ ) und der Sodalithkäfig ( $\beta$ -Käfig) [87, 88]. Der Sodalithkäfig setzt sich aus Vierer- und Sechser-Einfachringen zusammen. Das größte Zugangsfenster eines Sodalithkäfigs ist entsprechend ein Sechser-Einfachring, der eine Öffnung von 2,8 Å besitzt [68]. Der Innendurchmesser des Sodalithkäfigs beträgt 6,6 Å. Aufgrund der geringen Größe des Zugangs können nur kleine Moleküle, wie zum Beispiel Wasser mit einem kinetischen Durchmesser von 2,7 Å, in das Käfiginnere gelangen [89]. Die Struktur von Zeolithen entsteht durch dreidimensionales, periodisches Verknüpfen von tertiären Baueinheiten. Dabei können sich tunnelartige Strukturen mit konstantem Durchmesser ausbilden oder Hohlräume, welche über Fensteröffnungen miteinander verbunden sind. Die definierten und regelmäßigen Durchmesser der Poren in dieser Struktur führen zu einem sterischen Effekt, der die Trennung von Molekülen unterschiedlichen Durchmessers ermöglicht. Nur Moleküle, deren kinetischer Durchmesser kleiner als der Porendurchmesser ist, gelangen in die Zeolithstruktur und können dort adsorbieren. Aufgrund dieser Eigenschaft werden Zeolithe auch als Molekularsiebe bezeichnet.

Die Aluminiumtetraeder sind aufgrund der Elektronenkonfiguration des Aluminiums einfach negativ geladen. Diese negative Ladung befindet sich delokalisiert an den Sauerstoffatomen, welche entsprechend eine negative Partialladung aufweisen. Das Zeolithgerüst enthält Kationen, die für die elektrische Neutralität sorgen. Diese orientieren sich unter Minimierung der Gibbs-Energie in der Nähe zu den negativ geladenen Sauerstoffatome und nehmen je nach Anzahl und Ladung der Kationen unterschiedliche, definierte Positionen im Gitter ein. Je

kürzer der Abstand zwischen Kationen und Sauerstoffatomen, desto stärker wird die Gibbs-Energie reduziert. Dementsprechend werden die Positionen mit dem kürzesten Abstand bei der Besetzung bevorzugt. Gleichzeitig treten zwischen den Kationen aufgrund ihrer gleichartigen Ladung abstoßende Wechselwirkungen auf. Zeolithe werden in ihrer Basisform häufig mit einwertigen Natriumkationen synthetisiert. Diese können durch andere einfachgeladene Kationen, wie zum Beispiel Kalium, oder zweifachgeladene Kationen, wie Calcium oder Magnesium, ausgetauscht werden. Die Größe, Ladung und Anzahl der Kationen kann erheblichen Einfluss auf die adsorptiven Eigenschaften von Zeolithen haben [89].

Die Zusammensetzung von Zeolithen kann durch die Summenformel (Gleichung 2.42) beschrieben werden, die den Aufbau der kleinsten sich wiederholenden Struktur, der Einheitszelle, wiedergibt.



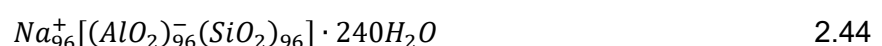
$M$  gibt die Art der Kationen an und  $n$  beschreibt deren Ladung, während der Parameter  $z$  die Anzahl an Wassermolekülen repräsentiert. Die Größe  $t$  gibt die Gesamtanzahl an  $T$ -Atomen in einer Einheitszelle an, während  $x$  für die Anzahl an Aluminiumatomen steht und aus dem Silizium zu Aluminium Verhältnis  $\vartheta_{Si/Al}$  (Gleichung 2.43) berechnet wird.

$$\vartheta_{Si/Al} = \frac{n_{Si}}{n_{Al}} \quad 2.43$$

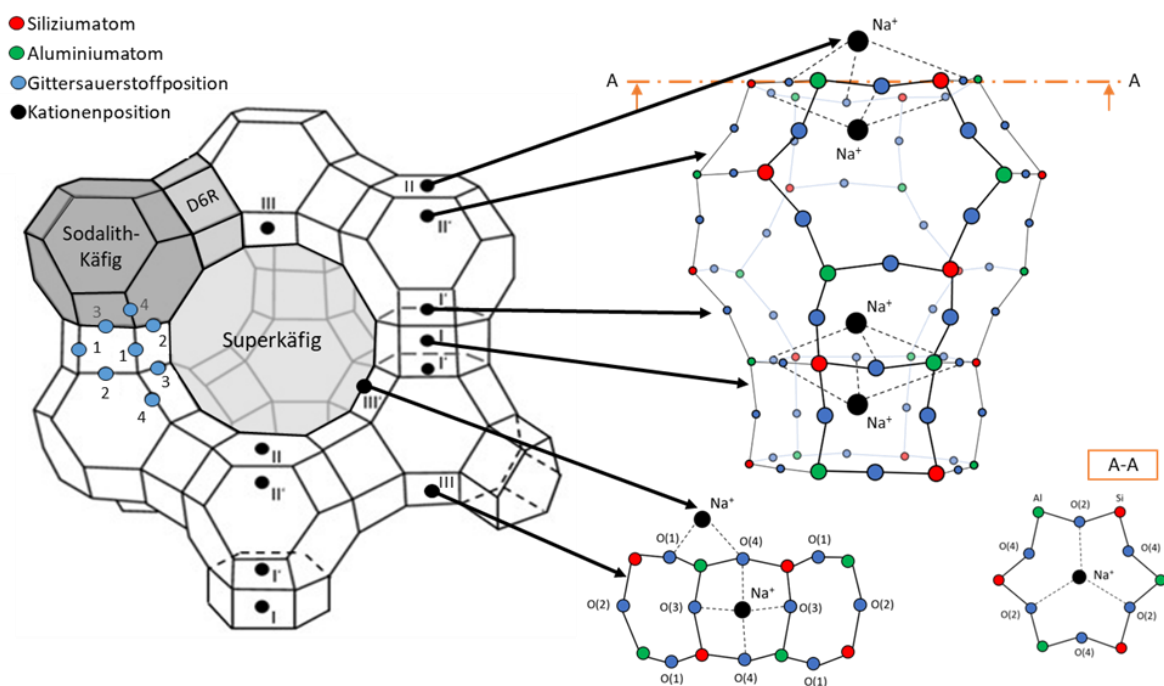
In der Praxis wird häufig das Modul von Zeolithen angegeben, welches dem Verhältnis von  $SiO_2$  zu  $Al_2O_3$  entspricht und somit das Doppelte des  $Si/Al$ -Verhältnisses ist. Das  $Si/Al$ -Verhältnis kann entsprechend der Löwenstein Regel nur Werte größer oder gleich eins annehmen. Über die Anzahl der Aluminiumatome und somit der negativen Ladungen, die durch Kationen ausgeglichen werden, beeinflusst das  $Si/Al$ -Verhältnis die Polarität eines Zeolithen.

### Faujasit-Zeolith

Die Struktur von Faujasit (FAU)-Zeolithen entsteht durch die Verknüpfung von 16 Sechser-Doppelringen und 8 Sodalithkäfigen. Eine Einheitszelle besteht entsprechend aus 192  $SiO_4$ - und  $AlO_4$ -Tetraedern und kann für einen Faujasit-Zeolith in der Natriumkonfiguration mit einem  $Si/Al$ -Verhältnis von eins durch Gleichung 2.44 beschrieben werden. Für das Beispiel wurde von einer vollständig hydratisierten Form ausgegangen, die 240 Wassermoleküle enthält.



Der Hohlraum, der sich in der Mitte der in Abbildung 12 gezeigten Struktur bildet, wird als Superkäfig bezeichnet und besitzt einen Durchmesser von 13,7 Å. Zugänglich ist dieser über ein aus 12 *T*-Atomen gebildetes Fenster, das den Zugang auf 7,1 Å bis 7,4 Å beschränkt [68, 88]. Die Varianz resultiert aus unterschiedlichen Kationen im Zugangsfenster und durch unterschiedliche *Si/Al*-Verhältnisse. Letzteres hat einen Einfluss, da sich die Bindungslängen der *Si-O*-Bindungen (1,611 Å bis 1,650 Å) und der *Al-O*-Bindungen (1,682 Å bis 1,721 Å) unterscheiden [90, 91]. Das *Si/Al*-Verhältnis dient auch der weiteren Unterteilung von Faujasit-Zeolithen in Untergruppen. So werden Zeolithe der FAU-Struktur mit einem *Si/Al*-Verhältnis von  $1 \leq \vartheta_{Si/Al} \leq 1,5$  als Typ X Zeolithe bezeichnet. Faujasit-Zeolithe mit einem Verhältnis  $> 1,5$  werden FAU Typ Y Zeolithe genannt [68].



**Abbildung 12: Struktur eines FAU-Zeolithen (links) und schematische Darstellung der verschiedenen Kationenpositionen (rechts) in Anlehnung an [68, 86, 92].**

Die Natriumkationen können sich in dem Faujasit-Zeolith an sechs verschiedenen Positionen anlagern [89].

- Kationenposition I befindet sich zentral im Sechser-Doppelring. Da in einer Einheitszelle 16 *D6R* existieren, können sich entsprechend auch 16 Kationen an dieser Position aufhalten.
- Kationenposition I' ist im Sodalithkäfig an der Grenzfläche zwischen einem Sechser-Doppelring und dem Sodalithkäfig lokalisiert. Von dieser Position stehen in der Faujasit-Struktur 32 zur Verfügung.

- Kationenposition II liegt im Superkäfig am Sechser-Einfachring eines Sodalithkäfigs. Diese Position existiert ebenfalls 32mal in einer Einheitszelle.
- Kationenposition II' ist die am Sechser-Einfachring gespiegelte Position II und befindet sich entsprechend im Sodalithkäfig. Auch von dieser Position sind 32 Plätze verfügbar.
- Kationenposition III befindet sich im Superkäfig zentral über dem Vierer-Einfachring eines Sodalithkäfigs. Von dieser Position existieren 24 Plätze.
- Kationenposition III' liegt auf der Kante des 12-Ring Zugangsfensters zwischen einem Vierer-Einfachring eines *D6R* und einem Vierer-Einfachring eines Sodalithkäfigs. Da zwischen der Positionierung über einem Siliziumatom oder einem Aluminiumatom unterschieden wird und sich das Kation zum linken oder rechten Vierer-Einfachring der *D6R* orientieren kann, stehen von dieser Position 96 zur Verfügung.

Die Positionen I, I' und II' sind in den Sodalithkäfigen und Doppel-Sechsringen lokalisiert. Sie sind für Adsorptivmoleküle mit einem Durchmesser  $> 2,8 \text{ \AA}$  nicht erreichbar. Folglich sind für die Adsorption von größeren Molekülen lediglich Kationen auf den Positionen II, III und III' relevant.

Für Moleküle, die polar sind oder ein Multipolmoment besitzen, stellen die Kationen neben dem anionischen Zeolithgitter die wichtigsten Adsorptionsplätze dar. Zur Minimierung der Gibbs-Energie bei der Adsorption wird eine optimale räumliche Anordnung der Adsorptivmoleküle an den Kationen angestrebt. Daher sind für Adsorptivmoleküle die Kationen am energetisch hochwertigsten, die am weitesten vom Zeolithgitter entfernt sind. In einem FAU-Zeolith sind dies die Kationen auf den Positionen III und III' [68, 93, 94].

Die maximale Anzahl an Kationen in einer Einheitszelle beträgt 96 und tritt bei einem FAU-Zeolith mit einem *Si/Al*-Verhältnis von eins und einfachgeladenen Kationen auf. Zur Verteilung dieser Kationen auf die einzelnen Positionen gibt es eine Vielzahl an Veröffentlichungen, welche zu teils widersprüchlichen Ergebnissen kommen. In dieser Arbeit wird die Verteilung nach Frising und Leflaive zugrunde gelegt [93]. Für einen Faujasit-Zeolith, der ausschließlich  $\text{Na}^+$ -Kationen enthält, ergibt sich die folgende Besetzungsreihenfolge.

- Beträgt die Kationenanzahl 32 oder weniger wird aufgrund der starken Kation-Gitter-Wechselwirkungen und schwach abstoßenden Kation-Kation-Wechselwirkungen Position II besetzt.
- Bis zu einer Anzahl von 48 Kationen findet zusätzlich eine Anlagerung an Position I statt.
- Zwischen 49 und 64 Kationen erfolgt eine Besetzung von Position I'. Infolge der stark repulsiven Kation-Kation-Wechselwirkung zwischen Kationen auf Position I und I' sortieren sich die Kationen von Position I um und lagern sich an Position I' an.



- Bei einer Kationenanzahl von 65 und höher werden die Positionen III und III' besetzt. Eine Differenzierung dieser Positionen ist aufgrund der ähnlichen energetischen Wertigkeiten kaum möglich.

Für einen calciumausgetauschten FAU-Zeolith wird eine ähnliche Besetzungsreihenfolge angenommen. Da Calciumkationen zweifachgeladen sind, werden bei einem Austausch für jedes eingebrachte Calciumkation zwei Natriumkationen entfernt. Nach Starke werden bei niedrigen Austauschgraden aufgrund der energetischen Wertigkeit zuerst die Natriumkationen auf Position III und III' entfernt, während sich die Calciumkationen vorzugsweise auf Position I' und II anlagern und einen Teil der Natriumkationen von dieser Position verdrängen [95]. Bei einem Austauschgrad von 56 % sind keine Kationen mehr auf den Positionen III und III' vorhanden. Bei höheren Austauschgraden verteilen sich die Natrium- und Calciumkationen auf den Positionen I, I' und II. Eine genaue Angabe, wie viele Kationen sich an welchen Positionen anlagern, ist nicht möglich.

Neben der Kationenart haben auch andere Faktoren, wie die Konditionierungstemperatur, der Grad der Hydratisierung und mögliche Verunreinigungen, einen Einfluss auf die Kationenverteilung und somit auf die adsorptiven Eigenschaften von Zeolithen [93].

## 3 Experimentelles und Methoden

Im folgenden Kapitel wird zunächst auf die eingesetzten Materialien eingegangen, wobei eine Charakterisierung der Adsorbentien und die Beschreibung der physikochemischen Eigenschaften der Adsorptive erfolgt. Anschließend werden der Versuchsaufbau und die Versuchsdurchführung der Gleichgewichtsmessungen im Reinstoff und im Mehrkomponentensystem vorgestellt. Darauf folgen die Erläuterung der Methoden zur Versuchsauswertung und die Fehlerdiskussion.

### 3.1 Materialien

#### 3.1.1 Adsorbentien

In der vorliegenden Arbeit wurden synthetisch hergestellte FAU-Zeolithe der Firma *Chemiewerk Bad Köstritz GmbH* untersucht. Die Zeolithe sind binderfrei, sodass die gesamte Struktur eine adsorptionsaktive Oberfläche bereitstellt. Im Vergleich zu binderhaltigen Materialien besitzen die untersuchten Zeolithe somit eine höhere Adsorptionskapazität. Außerdem weisen sie Mikro- und Makroporen und keine Mesoporen auf. Die Makroporen entstehen bei der Umwandlung des temporären Binders, beispielsweise Metakaolin, in die zeolithische Struktur und sorgen für einen schnellen Stofftransport. Die Zeolithe wurden als kugelförmiges Granulat mit einem Durchmesser zwischen 1,6 mm und 2,5 mm eingesetzt.

Bei den untersuchten Faujasit-Zeolithen handelt es sich um einen Zeolith 13X, der ausschließlich  $\text{Na}^+$ -Kationen besitzt (im Folgenden: NaX), einen Zeolith Y mit  $\text{Na}^+$ -Kationen (im Folgenden: NaY) und einen Zeolith 13X, dessen Natriumkationen teilweise mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen ausgetauscht wurden (im Folgenden: CaNaX). Das  $\text{Si}/\text{Al}$ -Verhältnis der Typ X Zeolithe liegt bei 1,175, während das  $\text{Si}/\text{Al}$ -Verhältnis des NaY 2,5 beträgt. Die Herstellung der Zeolithe erfolgte in der flüssigen Phase nach konventionellen Syntheserouten, wobei Natriumwasserglas, Natriumaluminat und Natronlauge als Ausgangsmaterialien dienten [68, 87, 89]. Der Teilaustausch der einwertigen Natriumkationen durch zweiwertige Calciumkationen im CaNaX wurde in Ionenaustauschsäulen durch Flüssigkeitsaustausch durchgeführt. Dabei wird das Basismaterial NaX kontinuierlich von einem Lösungsmittel durchströmt. Nach der Synthese erfolgt eine Aktivierung der Zeolithe bei Temperaturen von 425 °C bis 525 °C.

Die chemische Zusammensetzung der Zeolithe wurde mit einem Röntgenspektrometer der Firma *Bruker* untersucht. Auf diese Weise lassen sich die Massenanteile von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Cl}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  bestimmen. Die Elementaranalysen der untersuchten Zeolithe sind in

Anhang A1 aufgeführt. Da der Zeolith CaNaX sowohl Natrium- als auch Calciumkationen besitzt, ist die Anzahl der jeweiligen Kationen bzw. deren Verhältnis von Interesse. Die Angabe erfolgt über den Austauschgrad  $\zeta$ . Dieser setzt die Anzahl an ausgetauschten  $\text{Na}^+$ -Kationen ins Verhältnis zur Gesamtanzahl an Kationen und kann nach Gleichung 3.1 berechnet werden. Dabei wird der Massenanteil von  $\text{CaO}$  bezogen auf die molare Masse von  $\text{CaO}$  ins Verhältnis zum Massenanteil von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bezogen auf die molare Masse von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gesetzt [96].

$$\zeta = \frac{w_{\text{CaO}}/M_{\text{CaO}}}{w_{\text{Al}_2\text{O}_3}/M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \quad 3.1$$

Der untersuchte Zeolith CaNaX besitzt einen Austauschgrad von 76,7 %. Der Austausch von einwertigen Natriumkationen gegen zweiwertige Calciumkationen führt zu einer Verringerung der Kationenanzahl. Der Austauschgrad wurde dabei so gewählt, dass sich möglichst die gleiche Gesamtanzahl an Kationen wie beim Zeolith NaY ergibt. Auf diese Weise ist ein direkter Vergleich des Einflusses der Kationenart möglich. Der Vergleich zwischen den  $\text{Na}^+$ -haltigen FAU-Zeolithen wiederum ermöglicht eine Diskussion zum Einfluss der Kationenanzahl auf die Adsorption bei gleicher Kationenart und gleicher Gitterstruktur. Die chemischen Summenformeln der Materialien sehen wie folgt aus:

**Tabelle 2: Chemische Summenformeln der verwendeten Zeolithe**

Zeolith	Chemische Summenformel
NaX	$[\text{Na}_{88}(\text{H}_2\text{O})_{13}][\text{Al}_{88}\text{Si}_{104}\text{O}_{384}]$
NaY	$[\text{Na}_{55}(\text{H}_2\text{O})_{12}][\text{Al}_{55}\text{Si}_{137}\text{O}_{384}]$
CaNaX	$[\text{Ca}_{35}\text{Na}_{19}(\text{H}_2\text{O})_{13}][\text{Al}_{88}\text{Si}_{104}\text{O}_{384}]$

Der Wassergehalt wurde im Anschluss an die thermische Konditionierung, welche vor jedem Versuch durchgeführt wird, mittels Karl-Fischer-Titration ermittelt.

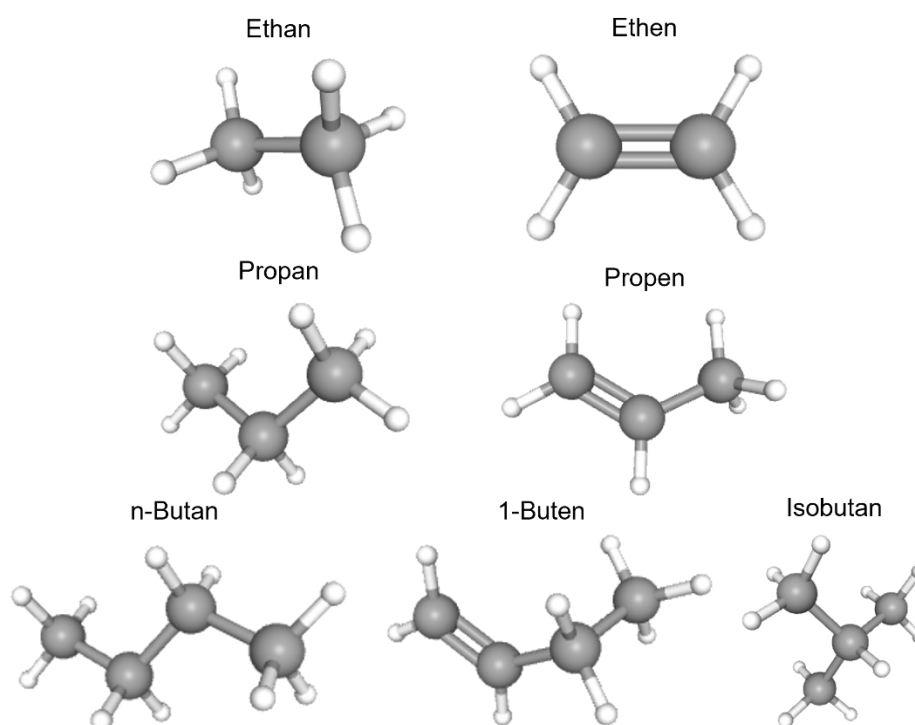
Eine strukturelle Charakterisierung der Zeolithe erfolgte durch Sorptionsmessungen von Stickstoff (*Air Liquide*, Reinheit  $\geq 99,999\%$ ) bei 87 K. Die Messungen wurden an einem Autosorb iQ3 der Firma *Anton Paar Germany GmbH* durchgeführt. Aus den Stickstoffisothermen wurden mit der BET-Methode nach DIN ISO 9277 die innere Oberfläche  $A_{\text{BET}}$  und der Gurvich-Regel folgend das Porenvolumen  $V_{\text{Pore}}$  (DIN 66134) ermittelt. Die Werte für die jeweiligen Zeolithe sind in Tabelle 3 aufgeführt.

**Tabelle 3: Strukturelle Eigenschaften der verwendeten Zeolithe**

Zeolith	Innere Oberfläche $A_{BET}$ , $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Porenvolumen $V_{pore}$ , $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
NaX	847,91	0,321
NaY	898,44	0,343
CaNaX	882,39	0,340

### 3.1.2 Adsorptive und Trägergas

Die untersuchten Adsorptive sind Alkane und Alkene mit Kohlenstoffkettenlängen von C2 bis C4. Es wurden die linearen Alkane Ethan, Propan und n-Butan sowie die Alkene gleicher Kettenlänge Ethen, Propen und 1-Buten und das C<sub>4</sub>-Isomer Isobutan untersucht. Die Gase stammen von der Firma *Air Liquide* und weisen eine Reinheit von  $\geq 99,4\%$  auf. In Anhang A2 ist eine Auflistung der möglichen Fremdgasanteile zu finden. Eine Übersicht der relevanten Stoffeigenschaften ist in Tabelle 4 zu finden, während der strukturelle Aufbau der Moleküle nach dem Skelettmodell in Abbildung 13 dargestellt ist. Durch die systematische Untersuchung der homologen Reihen der Alkane und Alkene lässt sich der Einfluss der Kettenlänge auf die adsorptiven Eigenschaften und die Stärke der auftretenden Wechselwirkungen bestimmen. Durch die Gegenüberstellung der C<sub>4</sub>-Alkanisomere n-Butan und Isobutan lässt sich der Einfluss der Molekülgeometrie auf die Adsorption bei gleicher Bindungsart diskutieren. Der Vergleich der Alkane und Alkene gleicher Kettenlänge zeigt wiederum, welchen Einfluss die Art der C-C-Bindung auf die Art und Stärke der Adsorptionsmechanismen hat.



**Abbildung 13: Skelettmodelle der verwendeten Adsorptive [97].**

Die Kohlenstoffatome der Alkane sind  $sp^3$ -hybridisiert und über  $\sigma$ -Bindungen miteinander verbunden. Die  $\sigma$ -Bindung mit den Wasserstoffatomen entsteht durch die Überlappung der  $sp^3$ -Hybridorbitale der Kohlenstoffatome mit dem  $1s$ -Orbital des Wasserstoffs. Mit der Zunahme der Kettenlänge nimmt die Anzahl an potentiellen Bindungsstellen an der Adsorbensoberfläche zu. Außerdem steigt das molare Volumen und damit das Polarisierbarkeitsvolumen an, was zu einer leichteren Verschiebbarkeit von Elektronen führt. Weiterhin ändern sich die Moleküldimensionen, welche in Tabelle 4 angegeben sind. Diese wurden mit ChemDraw3D mit der Energieminimierung MM2 für Kohlenwasserstoffe bestimmt [98]. Die Zunahme der Molekülgröße kann bei der Adsorption zu sterischen Hinderungseffekten führen. Andererseits können länger-kettige Moleküle gleichzeitig Wechselwirkungen mit mehreren Adsorptionsplätzen ausbilden.

Der Unterschied zwischen Alkanen und Alkenen liegt in der Art der Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen. Während Alkane lediglich  $\sigma$ -Bindungen aufweisen, besitzen Alkene mindestens eine Doppelbindung. Im Fall von Ethen sind beide Kohlenstoffatome  $sp^2$ -hybridisiert. Die Hybridorbitale bilden  $\sigma$ -Bindungen mit den  $1s$ -Orbitalen des Wasserstoffs aus und eine  $\sigma$ -Bindung zu einem  $sp^3$ -Hybridorbital des benachbarten Kohlenstoffatoms. Zusätzlich kommt es zu einer Überlappung der nicht-hybridisierten  $p$ -Orbitale der beiden Kohlenstoffatome und somit zu der Bildung einer  $\pi$ -Bindung. Die Elektronen der  $\pi$ -Bindung befinden sich ober- und unterhalb der  $\sigma$ -Bindungsachse. Die Doppelbindung, welche eine stärkere Anziehung der C-Atome verursacht, und die geringere Anzahl an Wasserstoffatomen

führen bei Alkenen dazu, dass sie bei gleicher Anzahl an Kohlenstoffatomen im Allgemeinen kleiner sind als die entsprechenden Alkane. Weiterhin verursacht die zusätzliche  $\pi$ -Bindung in den Alkenen ein lokales Quadrupolmoment. Entsprechend können neben Dispersions- und Induktionswechselwirkungen noch Kation-Quadrupol-Wechselwirkungen (im Folgenden: Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen) mit den Kationen des Zeolithen ausgebildet werden.

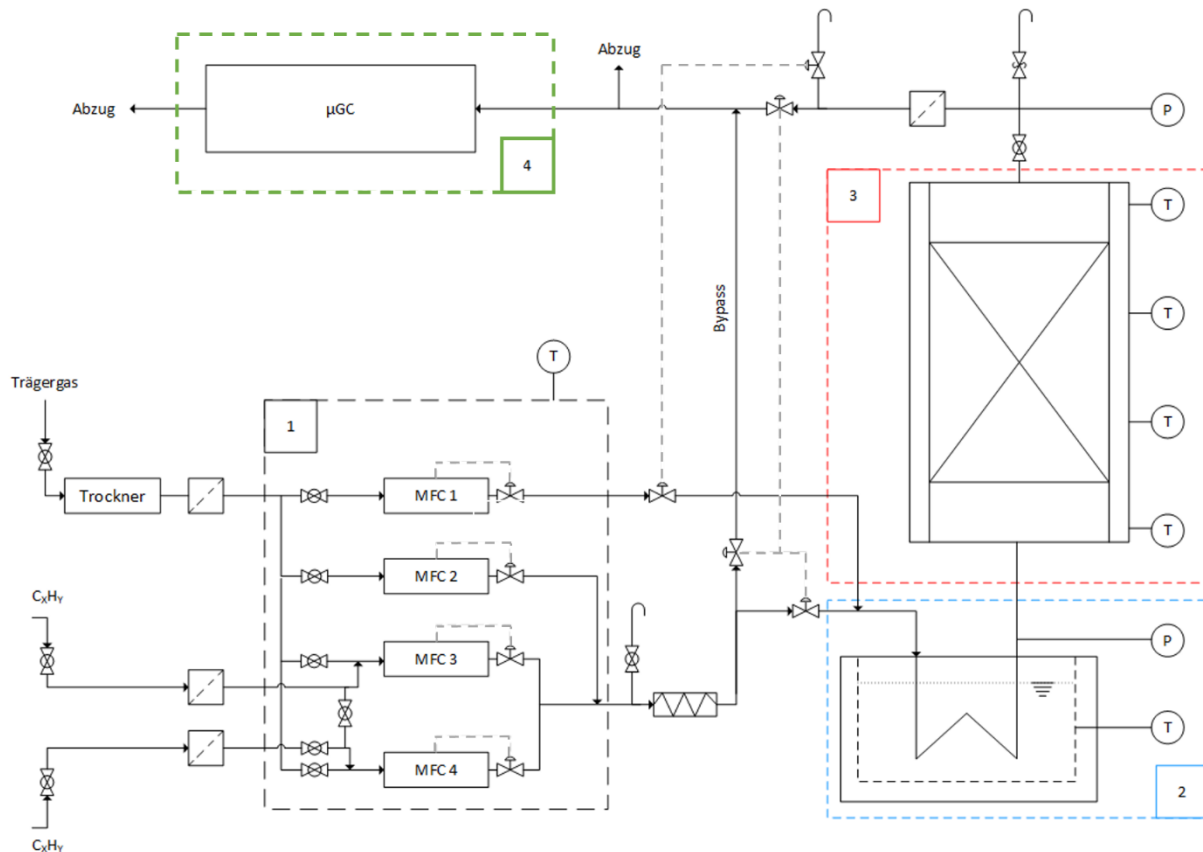
**Tabelle 4: Physikalische, chemische und strukturelle Eigenschaften der Adsorptive**

	Ethan	Ethen	Propan	Propen	n-Butan	1-Buten	Isobutan
Summenformel	$C_2H_6$	$C_2H_4$	$C_3H_8$	$C_3H_6$	$C_4H_{10}$	$C_4H_8$	$C_4H_{10}$
Polarisierbarkeit, $10^{-24} \text{ cm}^3$ [99]	4,47	4,25	6,29	6,26	8,2	7,97	8,14
Dipolmoment, $10^{-30} \text{ Cm}$ [99]	0	0	0,28	1,22	0,17	1,00	0,44
Quadrupolmoment, $10^{-40} \text{ Cm}^2$ [100–102]	2,17	6,67	4,01	8,34	-	-	-
1. Moleküldimension, Å	4,53	4,09	5,82	5,64	7,56	7,02	6,57
2. Moleküldimension, Å	4,28	4,68	5,23	5,34	4,78	4,11	5,80
3. Moleküldimension, Å	4,00	3,40	4,01	4,01	4,17	4,14	5,02

Bei der Adsorption im Spurenbereich aus einem Trägergas sollte eine Koadsorption und eine daraus resultierende Konkurrenz um die Adsorptionsplätze zwischen Trägergas und Adsorptiv vermieden werden. Nach einer eingehenden Untersuchung von Schmittmann wurde aufgrund der sehr guten Verfügbarkeit und einer schwach ausgeprägten Beeinflussung der Adsorption von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen Stickstoff als Trägergas ausgewählt [103]. Der Stickstoff wird aus der universitätsinternen Ringleitung entnommen und weist eine Reinheit von 99,999 % auf.

### 3.2 Versuchsanlage

In Abbildung 14 ist eine schematische Darstellung der Versuchsanlage abgebildet, an der die Gleichgewichtsuntersuchungen zur Adsorption von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen durchgeführt wurden. Die Anlage lässt sich in vier unterschiedliche Bereiche unterteilen.



**Abbildung 14: Fließbild der Versuchsanlage.**

**1 – Gasmischstrecke:** Im ersten Abschnitt wird ein homogenes Gasmisch mit vorgegebener Adsorptivkonzentration hergestellt. Bevor das Trägergas in die Versuchsanlage geführt wird, erfolgt eine Trocknung in einer Druckwechsel-Adsorptionsanlage (Trockner), um den Taupunkt auf unter  $-100\text{ °C}$  zu verschieben und somit eine Vereisung der Versuchsanlage bei tiefen Prozesstemperaturen zu verhindern. Die Dosierung des Trägergases und der Adsorptive erfolgt mit thermischen Massendurchflussreglern (engl. mass flow controller, kurz: MFC) des Typs GF40 der Firma *Brooks Instrument GmbH*. Diese befinden sich in einem auf  $35\text{ °C}$  temperierten Gehäuse, um Ungenauigkeiten in der Dosierung infolge von Temperaturschwankungen zu reduzieren. MFC 1 dient der Spülung und Temperierung des Festbettadsorbers vor Versuchsbeginn. Über die MFCs 3 und 4 können dem Trägergasstrom aus MFC 2 die Adsorptive beigemischt werden. Für einen Stickstoff-Trägergasstrom von  $10\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  können je nach Kettenlänge der Kohlenwasserstoffe Adsorptivkonzentrationen zwischen 50 ppm und 4000 ppm eingestellt werden. In einem statischen Mischer wird das Gasmisch anschließend homogenisiert. Um vor Versuchsbeginn eine konstante Konzentration gewährleisten zu können, wird das Gemisch über einen Bypass am Adsorber vorbei in die Analytik geleitet.

**2 – Temperierung:** Im zweiten Prozessschritt erfolgt die thermische Konditionierung des Gasstroms und des Festbettadsorbers mit einem Tiefkälte-Umwälzthermostat des Typs Proline RP1290 der Firma *Lauda Dr. R. Wobster GmbH & Co. KG*. Das Thermostat erlaubt eine stufenlose Regulierung der Temperatur zwischen  $-88\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Bei Versuchstemperaturen  $< 20\text{ }^{\circ}\text{C}$  wird Ethanol als Kältemittel eingesetzt und für Versuche bei Temperaturen  $\geq 20\text{ }^{\circ}\text{C}$  Wasser. Der Gasstrom wird durch eine Kühlschlange geführt, welche im Thermostatbad eingelassen ist. Zusätzlich wird die Festbettschüttung temperiert, indem ein Teil des Kühlmediums durch den Doppelmantel des Adsorbers gepumpt wird. Um den Wärmeeintrag von außen bzw. die Kälteverluste zu reduzieren, ist der Adsorber direkt oberhalb des Thermostatbads platziert. Außerdem sind der Adsorber und alle Rohrleitungen mit Isoliermaterial ummantelt.

**3 – Adsorption:** Die Adsorption findet im dritten Prozessschritt in einem Festbett-Doppelmantel-Adsorber statt, welcher von unten nach oben vom Gasgemisch durchströmt wird. Der Adsorber ist aus Edelstahl gefertigt und besitzt einen Innendurchmesser von 40 mm bei einer Höhe von 200 mm. Das Verhältnis von Höhe zu Durchmesser liegt damit im Bereich 3:1 bis 5:1, sodass strömungsmechanische Randeffekte vernachlässigt werden können und gängige Richtlinien zur Auslegung von Adsorbern eingehalten werden [104]. Weiterhin ist das Verhältnis von Adsorberdurchmesser zu Partikeldurchmesser für die untersuchten Adsorbentien  $> 10$ . Da die Versuchsanlage gegen die Umgebung geöffnet ist, ergibt sich der Prozessdruck aus der Summe von Umgebungsdruck und Staudruck des Gasgemisches ( $\approx 10\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) und beträgt je nach Versuchstemperatur zwischen 1,1 bar und 1,15 bar. Zur Überwachung des Prozessdrucks sind vor und hinter dem Adsorber Drucksensoren des Typs DMP 33li der Firma *BD Sensors GmbH* angebracht. Die Temperaturüberwachung erfolgt mit Thermoelementen des Typs T, welche am Eintritt des Adsorbers und in der Festbettschüttung in Abständen von je 5 cm angebracht sind.

**4 – Analytik:** Im vierten Prozessschritt wird das aus dem Adsorber austretende Gasgemisch in die Analytik geleitet, in der eine kontinuierliche Bestimmung der Kohlenwasserstoffkonzentration durchgeführt wird. Als Messgerät dient ein Micro-Gaschromatograph (kurz:  $\mu\text{GC}$ ) des Typs Fusion der Firma *Inficon GmbH*. Bei dem Gaschromatographen handelt es sich um ein Zwei-Kanal-Gerät, welches zyklisch arbeitet. Ein Zyklus besteht aus der Probenahme, der Verdünnung mit dem Matrixgas Helium, der Injektion in die Trennsäule und der anschließenden Analyse mit Wärmeleitfähigkeitsdetektoren. Die Dauer eines Messzykluses hängt von dem zu untersuchenden Adsorptiv ab. Modul A besteht aus einer kurzen RT-Q-Bond-Vorsäule und einer Molsieb 5A-Hauptsäule. Die Vorsäule ist installiert, um zu verhindern, dass länger-kettige Kohlenwasserstoffe auf die Hauptsäule gelangen und somit die Analysezeit verlängern. Weiterhin ist der Injektor in der Backflush-Version installiert. Dies dient



der Rückspülung der Komponenten mit langer Verweilzeit aus der Vorsäule in Richtung Säuleneingang. Je nach Backflushzeit kann bestimmt werden, welche Komponenten auf die Hauptsäule gelangen. Die Hauptsäule von Modul A wird zur Auftrennung von Methan und Permanentgasen eingesetzt. In Modul B sind ein Variable Volume Injector ohne Backflush-Funktion und eine RT-Q-Bond-Säule zur Trennung von Kohlenwasserstoffen verbaut. In Tabelle 5 sind die Geräteparameter von Modul B zur Trennung der verschiedenen Adsorptivgemische aufgeführt.

**Tabelle 5: Systemparameter des  $\mu$ GCs zur Trennung der kurzkettingen Kohlenwasserstoffe**

Parameter	Wert		
	C2	C3	C4
Injektionsdauer, ms	35	30	30
Injektortemperatur, °C	90	90	100
Systemdruck, psi	25	25	35
Datenrate, Hz	50	50	50
Säulentemperatur, °C	75	90	100
Haltezeit der Säulentemperatur, s	26	37	0
Temperaturrampe, °C/s	-	-	0,1
Endtemperatur, °C	-	-	105,5
Probenahmezeit, s	15	15	15
Probeneingangs-temperatur, °C	90	90	100

Vor jeder Messkampagne wird der  $\mu$ GC mit den zu untersuchenden Gasen kalibriert. Zum Einsatz kommen dafür die Prüfgase Ethan, Ethen, Propan und Propen bei 500 ppm und 10000 ppm in Stickstoff sowie n-Butan, Isobutan und 1-Buten bei 200 ppm und 3000 ppm in Stickstoff, die von der Firma *Air Liquide* bezogen wurden. Durch die Kalibrierpunkte wird in der Software des  $\mu$ GCs eine Ursprungsgerade gelegt.

Die Steuerung der Versuchsanlage erfolgt mit dem Programm LabView von *National Instruments*, während der  $\mu$ GC über die geräteinterne Software bedient wird.

### 3.3 Versuchsdurchführung

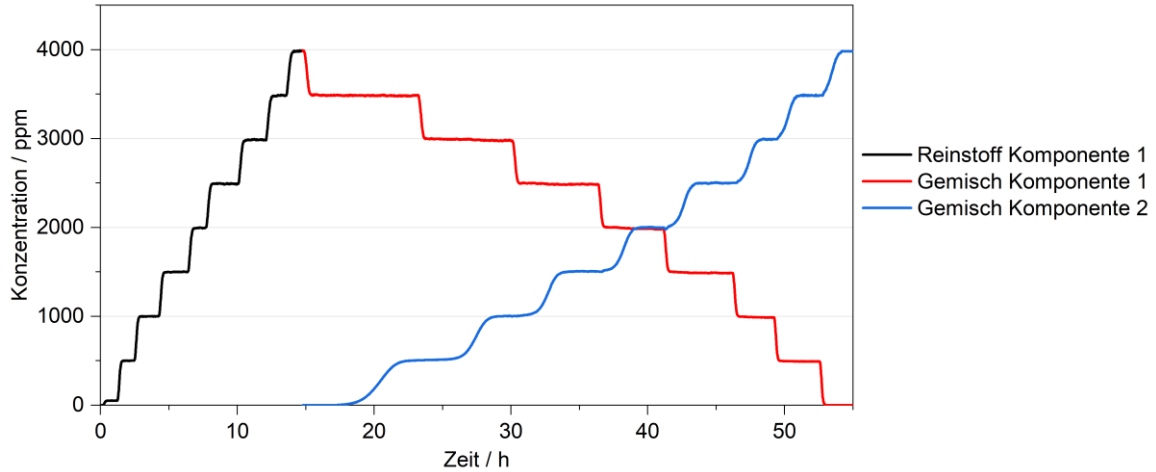
Die Adsorbentien werden unter einer Stickstoffatmosphäre gelagert, um Alterung vorzubeugen. Vor Versuchsbeginn findet eine thermische Konditionierung des Adsorbens statt. Auf diese Weise werden die Restfeuchte und mögliche Vorbelastungen minimiert und gleiche Ausgangsbedingungen für jeden Versuch gewährleistet. Die Konditionierung erfolgt durch vierstündiges Ausheizen der Materialien bei 300 °C in einem Stickstoff-gespülten Ofen. Der mittels Karl-Fischer-Titration bestimmte Restwassergehalt nach dem Ausheizen liegt für die Zeolithe zwischen 1,71 m.-% und 1,74 m.-%. Das Adsorbens wird nach der Konditionierung mit einer Waage des Typs ALC 3100.2 (Firma ACCULAB) gewogen und anschließend unter einem kontinuierlichen Trägergasstrom in heißem Zustand in den Adsorber gefüllt. Je nach Stoffsystem wurden zwischen 10 g und 150 g Adsorbens eingesetzt.

Sobald der Adsorber verschlossen ist, kann die Prozesstemperatur am Thermostaten eingestellt werden. Dabei wird der Adsorber weiterhin mit Stickstoff aus MFC 1 gespült. Während die Festbettschüttung auf Versuchstemperatur gekühlt oder geheizt wird, kann über den Bypass die Adsorptivkonzentration des Feedstroms mit den MFCs 2, 3 und 4 eingestellt werden. Die Abweichung der gemessenen Konzentration soll über 30 min nicht mehr als 2 % von der gewünschten Konzentration betragen. Im thermischen Gleichgewicht ist der Adsorber, sobald der Mittelwert der Temperaturen in der Festbettschüttung um nicht mehr als  $\pm 1$  °C von der geforderten Prozesstemperatur abweicht und die Schwankungen der Temperatur des eintretenden Gasstroms nicht größer als  $\pm 0,1$  °C sind. Ist die Anforderung an die Adsorptivkonzentration erfüllt sowie das thermische Gleichgewicht erreicht, kann der Versuch gestartet werden. Dafür wird MFC 1 ausgeschaltet und die Ventilstellung so geändert, dass der Feedstrom über den Adsorber geleitet wird.

Das thermodynamische Gleichgewicht des Systems ist erreicht, sobald die Adsorptivkonzentration am Ausgang der Konzentration des Feedstroms entspricht und das Konzentrationssignal über einen Zeitraum von 30 min eine relative Standardabweichung  $< 0,1$  % aufweist. Im Anschluss kann entweder der nächste Isothermenpunkt angefahren werden, indem die Adsorptivkonzentration angepasst wird, oder der Versuch wird durch Ausschalten der MFCs 3 und 4 beendet.

Die Mehrkomponentenadsorptionsversuche werden in dieser Arbeit bei konstanter Gesamtadsorptivkonzentration durchgeführt, d.h. die Summe der Konzentrationen der beiden Komponenten ist in jedem Isothermenpunkt gleich. Entsprechend werden lediglich die Anteile der Komponenten in der Gasphase variiert. Die Gemischmessungen werden an die Messung einer Reinstoffisotherme der schwachadsorbierenden Komponente angeschlossen. Auf diese Weise ist das Adsorbens bereits mit einer Komponente bei der maximalen Konzentration

beladen. Die Konzentration von Komponente 1 wird in der Folge schrittweise reduziert, während die Konzentration von Komponente 2 um dieselbe Schrittweite erhöht wird. Der Versuch ist beendet, sobald die Gasphase ausschließlich von Komponente 2 gebildet wird. Der Konzentrationsverlauf einer solchen Messung ist beispielhaft in Abbildung 15 dargestellt.



**Abbildung 15: Beispielhaftes Konzentrationsprofil bei einer Mehrkomponentenmessung.**

### 3.4 Auswertung der experimentellen Daten

#### 3.4.1 Bestimmung der Gleichgewichtsbeladung

Die Gleichgewichtsbeladung  $X_{GL,i}$  ist als Verhältnis der adsorbierten Stoffmenge  $n_{Ads}$  zur Adsorbensmasse  $m_A$  definiert. Durch Aufstellen einer Massenbilanz um den Adsorber und Einsetzen von technisch bestimmbar messbaren Messgrößen lässt sich zur Bestimmung der Gleichgewichtsbeladung für die Reinstoffadsorption der folgende Ausdruck herleiten. Dieser kann mit den Daten der experimentell ermittelten Durchbruchkurven ausgewertet werden.

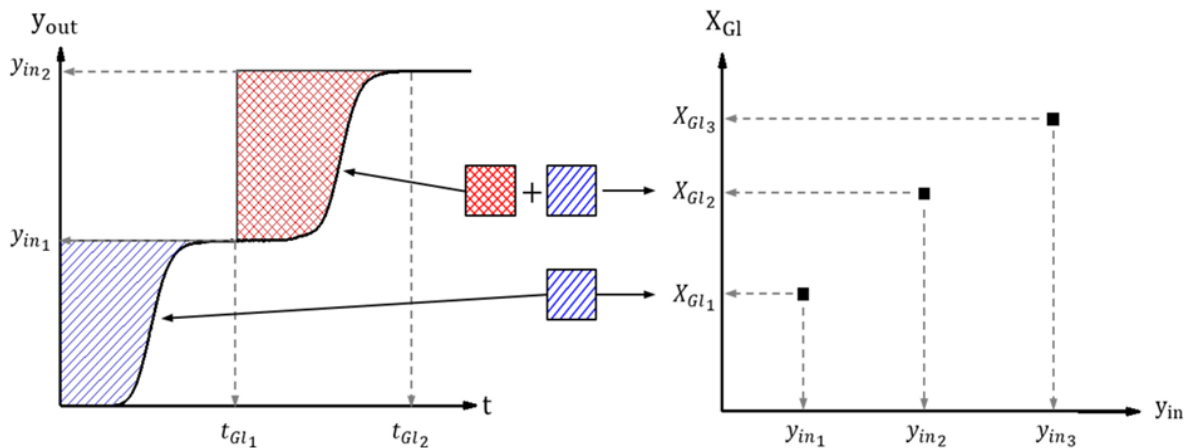
$$X_{GL,i} = X_{GL,i-1} + \frac{\dot{n}_{in}}{m_A} \cdot \int_{j=j_{i,0}}^{j_{GL,i}} \frac{y_{in,i} - y_{out,j}}{1 - y_{out,j}} dt \approx X_{GL,i-1} + \frac{\dot{n}_{in}}{m_A} \cdot \sum_{j=j_{i,0}}^{j_{GL,i}} \left( \frac{y_{in,i} - y_{out,j}}{1 - y_{out,j}} \cdot \Delta t_j \right) \quad 3.2$$

$\dot{n}_{in}$  entspricht dem Gesamtstoffmengenstrom, also der Summe der Stoffmengenströme aus MFC 2, 3 und 4. Die Eingangskonzentration  $y_{in,i}$  wird aus dem arithmetischen Mittel der Ausgangskonzentration  $y_{out,j}$  im Gleichgewicht über einen Zeitraum von 20 min ermittelt (Gleichung 3.3). Dies entspricht für die C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffe einer Anzahl von 26 Messpunkten  $a$ , für die C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffe 21 Messpunkten und für die C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoff 17 Messpunkten. Die Integration wird durch die Summation der Konzentrationsdifferenzen über das Zeitintervall  $\Delta t_j$  zwischen zwei Messpunkten vereinfacht. Der Index  $i$  gibt den

jeweiligen Gleichgewichtszustand an, während  $j$  auf den jeweiligen Zeitschritt innerhalb eines Gleichgewichtspunkts verweist.

$$y_{in,i} = \bar{y}_{out,Gl} = \frac{\sum_{j=j_{i,Gl}}^{j_{i,Gl}+a} y_{out,i}}{a} \quad 3.3$$

Der in Gleichung 3.2 erläuterte Zusammenhang zwischen Beladung und Konzentrationsverlauf ist in Abbildung 16 schematisch dargestellt. Die blau schraffierte Fläche entspricht dem Summationsterm in Gleichung 3.2. Durch Multiplikation dieser Fläche mit dem Verhältnis aus Stoffstrom und Adsorbensmasse erhält man die Beladung  $X_{Gl,1}$  für die Eintrittskonzentration  $y_{in,1}$ . Gleichgewichtsbeladung  $X_{Gl,2}$  wird durch das kumulative Messverfahren bestimmt. Nach Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts zum Zeitpunkt  $t_{Gl,1}$  wird die Adsorptivkonzentration auf  $y_{in,2}$  erhöht. Die Gleichgewichtsbeladung  $X_{Gl,2}$  in Punkt 2 setzt sich entsprechend aus der Beladung aus Punkt 1 und der durch die rot schraffierte Fläche hinzugekommenen Beladung zusammen. Das kumulative Messverfahren ist im Gegensatz zur Messung von einzelnen Durchbruchskurven ressourcenschonend und weniger zeitintensiv, da mehrere Gleichgewichtspunkte in nur einem Versuch erfasst werden können.



**Abbildung 16: Bestimmung der Gleichgewichtsbeladung aus den experimentellen Durchbruchskurven nach dem kumulativen Messverfahren [105].**

Durch die Erweiterung des Stoffsystems um eine weitere Komponente wird auch der Ausdruck für die Gleichgewichtsbeladung komplexer. Aus der Massenbilanz eines binären Stoffsystems ergibt sich die Gleichgewichtsbeladung von Komponente 1 mit folgender Gleichung:

$$X_{Gl,i,1} = X_{Gl,i-1,1} + \frac{\dot{n}_{in}}{m_A} \cdot \sum_{j=j_{i,0}}^{j_{Gl,i}} \left( \left( y_{in,1,i} - y_{out,1,j} \cdot \frac{1-y_{in,1,i}-y_{in,2,i}}{1-y_{out,1,j}-y_{out,2,j}} \right) \cdot \Delta t_j \right) \quad 3.4$$

Eine ausführliche Herleitung der Massenbilanz für ein binäres Mehrkomponentensystem ist in Anhang A3 beschrieben.

Die resultierende Einheit aus der Berechnung der Gleichgewichtsbeladung mit den Gleichungen 3.2 und 3.4 ist  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Um die erreichten Gleichgewichtsbeladungen tiefergehend interpretieren und somit Rückschlüsse auf Wechselwirkungen ziehen zu können, bietet sich bei Adsorptionsprozessen an Zeolithen eine Umrechnung der Einheit in Moleküle pro Einheitszelle (kurz:  $\text{MK} \cdot \text{EZ}^{-1}$ ) an.

$$X \left[ \frac{\text{Moleküle}}{\text{EZ}} \right] = X \left[ \frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right] \cdot N_A \left[ \frac{\text{Moleküle}}{\text{mol}} \right] \cdot m_{EZ} \left[ \frac{\text{kg}}{\text{EZ}} \right] \quad 3.5$$

Die Beladung in  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  wird dafür mit der Avogadro-Konstante  $N_A$  und der Masse einer Einheitszelle  $m_{EZ}$  multipliziert. Die Masse einer Einheitszelle wiederum ergibt sich durch Aufsummieren der einzelnen Produkte aus der Atomanzahl  $N_i$  und der jeweiligen Atommasse  $A_{m,i}$  und der anschließenden Multiplikation mit dem Umrechnungsfaktor  $m_u = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot \text{u}^{-1}$ .

$$m_{EZ} \left[ \frac{\text{kg}}{\text{EZ}} \right] = \left( N_{Si} \left[ \frac{1}{\text{EZ}} \right] \cdot A_{m,Si}[u] + N_{Al} \left[ \frac{1}{\text{EZ}} \right] \cdot A_{m,Al}[u] + N_O \left[ \frac{1}{\text{EZ}} \right] \cdot A_{m,O}[u] + N_{Na^+} \left[ \frac{1}{\text{EZ}} \right] \cdot A_{m,Na^+}[u] + N_{H_2O} \left[ \frac{1}{\text{EZ}} \right] \cdot A_{m,H_2O}[u] \right) \cdot m_u \left[ \frac{\text{kg}}{\text{u}} \right] \quad 3.6$$

In der Darstellung einer Isotherme wird die Gleichgewichtsbeladung in Abhängigkeit der Adsorptivkonzentration, welche auch als Partialdruck formuliert werden kann, aufgetragen. Der Partialdruck  $p_{A,Gl}$  ist das Produkt aus der Adsorptivkonzentration  $y_{in}$  und dem Gesamtdruck  $\bar{p}_{Ges,i}$ , welcher sich aus dem arithmetischen Mittel der Drücke vor und hinter dem Adsorber über einen Zeitraum von 20 min ergibt. Da die Drücke in 2 s Abständen aufgenommen werden, fließen in die Mittelwertbestimmung 600 Messpunkte ein.

$$\bar{p}_{Ges,i} = \frac{\sum_{j=j_{i,Gl}}^{j_{i,Gl}+600} p_{Ges,j}}{600} = \frac{\sum_{j=j_{i,Gl}}^{j_{i,Gl}+600} \frac{(p_{vor,j} + p_{nach,j})}{2}}{600} \quad 3.7$$

$$p_{A,Gl} = y_{in,i} \cdot \bar{p}_{Ges,i} \quad 3.8$$

### 3.4.2 Anpassung der Isothermen

Die mathematische Anpassung der experimentell ermittelten Adsorptionsisothermen erfolgt mit der Software *OriginLab*. Beispielhaft wird eine solche Anpassung anhand der Sips-Isotherme vorgestellt.

$$X_{Gl}(T, p_A) = X_{mon}(T) \cdot \frac{(b(T) \cdot p_A)^{n(T)}}{1 + (b(T) \cdot p_A)^{n(T)}} \quad 3.9$$

Die rot markierten Parameter der Isothermengleichung werden mittels nicht-linearer Regression nach dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus durch Minimierung der Fehlerquadrate angepasst. Die Güte des Fits wird durch das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  angegeben.

### 3.4.3 Anwendung des Adsorptionspotentials

Eine Methode auf Grundlage der Theorie des Adsorptionspotentials (Kapitel 2.3.2) wird verwendet, um Beladungen durch Interpolation und Extrapolation von Messwerten zu bestimmen. Einerseits soll die Beladung zwischen Temperaturen interpoliert werden, für die Messwerte vorliegen, um Isothermen bei nicht gemessenen Temperaturen zu generieren. Andererseits soll eine Extrapolation der Beladung zu nicht gemessenen Partialdrücken durchgeführt werden.

Zunächst wird das allgemeine Vorgehen bei der Anwendung der Potentialtheorie nach Teicht vorgestellt.

1. Wahl des Dichtemodells: Die Adsorptionsisothermen werden als adsorbiertes Volumen in  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  über dem Adsorptionspotential in  $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$  aufgetragen. Dazu muss die Beladung, welche in der Einheit  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  aus den experimentellen Daten bestimmt wird, umgewandelt werden. Dies erfolgt mit Gleichung 3.10.

$$W \left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right] = X \left[ \frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right] \cdot M_i \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] \cdot \frac{1}{\rho_{\text{Ads}} \left[ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]} \quad 3.10$$

Die Dichte  $\rho_{\text{Ads}}$  kann nach einem Dichtemodell berechnet werden [106–109]. In der vorliegenden Arbeit wird das Cook-Basmadjan-Dichtemodell verwendet, da es für kryogene Temperaturen und niedrige Partialdrücke geeignet ist [110]. Liegt die Prozesstemperatur unterhalb der Siedetemperatur  $T_0$ , wird für die Dichte der adsorbierten Phase die Flüssigkeitsdichte  $\rho_{\text{Fl}}(T)$  angenommen. Bei Temperaturen über der Siedepunktstemperatur wird die Korrekturfunktion aus Gleichung 3.11 verwendet.

$$\rho_{\text{Ads}}(T) = \begin{cases} \rho_{\text{Fl}}(T) & T \leq T_0 \\ \rho_{\text{Fl}}(T_0)[1 - \alpha_{\text{Ads}}(T_0)(T - T_0)] & T > T_0 \end{cases} \quad 3.11$$

Der Parameter  $\alpha_{\text{Ads}}(T_0)$  entspricht dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei der Siedepunktstemperatur. Dieser wird durch die numerische Ableitung der Flüssigkeitsdichtefunktion entlang der Siedepunktskurve nach Gleichung 3.12 berechnet.

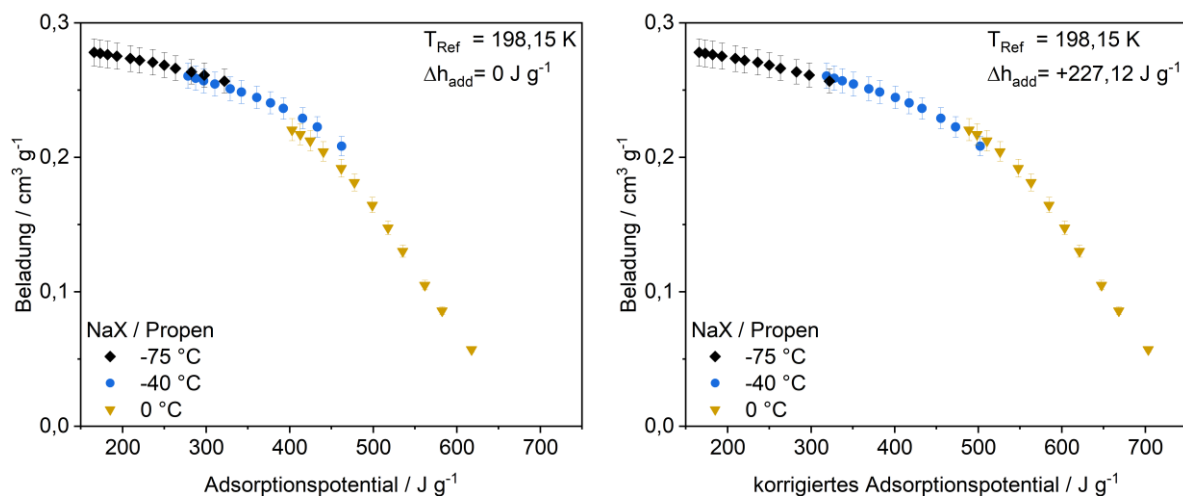
$$\alpha_{\text{Ads}}(T_0) = - \frac{1}{\rho_{\text{Fl}}(T_0)} \frac{\partial \rho_{\text{Fl}}(T)}{\partial T} \quad 3.12$$

Die Flüssigkeitsdichte für Temperaturen am Siedepunkt und unterhalb des Siedepunkts wird nach der Physical Properties Data Service (PPDS)-Gleichung berechnet. Die stoffspezifischen Koeffizienten der PPDS-Gleichung  $A$ ,  $B$ ,  $C$  und  $D$  sind

im Anhang A4 zu finden. Der Index  $K_{rit}$  steht dabei für den kritischen Punkt des jeweiligen Adsorptivs.

$$\rho_{Fl}(T) = \rho_{Krit} + \left[ A \left( 1 - \frac{T}{T_{Krit}} \right)^{0,35} + B \left( 1 - \frac{T}{T_{Krit}} \right)^{2/3} + C \left( 1 - \frac{T}{T_{Krit}} \right) + D \left( 1 - \frac{T}{T_{Krit}} \right)^{4/3} \right] \quad 3.13$$

2. Festlegen von  $T_{Ref}$  und Anpassen von  $\Delta h_{add}$ : Als Referenztemperatur  $T_{Ref}$  wird im Potentialmodell nach Teicht die niedrigste Messtemperatur festgelegt. Der Startpunkt für die iterative Anpassung von  $\Delta h_{add}$  ist null (siehe Abbildung 17, links). Der Fittingparameter wird anschließend so variiert, dass alle Isothermen möglichst durch eine gemeinsame charakteristische Kurve beschrieben werden (siehe Abbildung 17, rechts). Sind Isothermen stark rechts gekrümmt und laufen bereits bei geringem Partialdruck in ein Sättigungsplateau, liegen viele Punkte mit ähnlichen Beladungen vor. Entsprechend würde dieser Bereich den Fit dominieren. Um dem vorzubeugen, werden die Messdaten nach ihren Abständen zu den benachbarten Messpunkten gewichtet. Da die Anfangs- und Endpunkte der Messdaten nur einen Nachbarkpunkt besitzen, wird der Abstand zu diesem Punkt doppelt gewichtet.

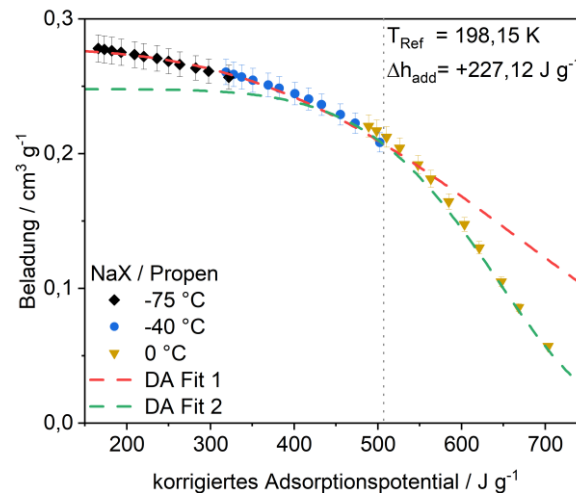


**Abbildung 17: Beispielhafte Darstellung zur Korrektur des Adsorptionspotentials mit dem Ansatz nach Teicht.**

3. Unterteilung der charakteristischen Kurve und Auswahl der Fit-Funktion: Die charakteristische Kurve kann in mehrere Abschnitte unterteilt werden, sodass eine möglichst genaue Beschreibung der Daten erfolgt (siehe Abbildung 18). Für jeden einzelnen Abschnitt kann im Anschluss eine Funktion gewählt werden, die sich eignet, um die Daten in diesem Bereich bestmöglich zu beschreiben. Im Rahmen dieser Arbeit

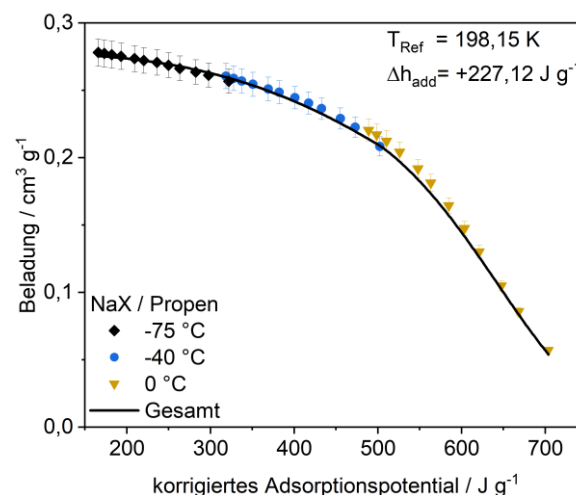
wurde die Dubinin-Astakhov-Funktion verwendet. Bei den Parametern  $K_0$ ,  $K_1$  und  $K_2$  handelt es sich um Fittingparameter.

$$W(A) = K_0 \cdot \exp\left(-\left(\frac{A}{K_1}\right)^{K_2}\right) \quad 3.14$$



**Abbildung 18: Angepasste Dubinin-Astakhov-Funktionen.**

4. Zusammensetzen der Gesamtfunktion: Im letzten Schritt werden die einzelnen Dubinin-Astakhov-Funktionen zusammengesetzt, wobei jede Funktion nur innerhalb ihrer Abschnittsgrenzen angewandt wird.



**Abbildung 19: Zusammengesetzte Gesamtfunktion.**

### Temperaturinterpolation

Da die charakteristische Kurve temperaturunabhängig ist, kann nach der Korrektur mit dem Potentialmodell nach Teicht zwischen den gemessenen Isothermen interpoliert werden. Dazu werden mindestens zwei Isothermen nach dem oben beschriebenen Vorgehen zu einer



charakteristischen Kurve zusammengelegt. Die Isothermen bei Temperaturen zwischen den verwendeten Isothermen liegen ebenfalls auf der charakteristischen Kurve. Entsprechend können für vorgegebene Adsorptionspotentiale bzw. Partialdrücke und Temperaturen die Beladungen mit der Gesamtfunktion berechnet und anschließend wieder in die Einheit  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  überführt werden.

### Partialdruckextrapolation

Für identische Partialdrücke bei unterschiedlichen Temperaturen liegen, wie in Abbildung 7 dargestellt, unterschiedliche Potentiale vor. Entsprechend wird durch ein Isothermenfeld ein großer Adsorptionspotentialbereich abgebildet. Partialdrücke von Isothermen bei hohen Temperaturen bilden die charakteristische Kurve bei höheren Adsorptionspotentialen ab, während dieselben Partialdrücke von Isothermen bei niedrigerer Temperatur weiter links im  $X$ - $A$ -Diagramm liegen. Können alle Isothermen durch eine charakteristische Kurve beschrieben werden, ist es möglich, entlang dieser Kurve für niedrige Temperaturen zu höheren Adsorptionspotentialen und somit zu niedrigeren Partialdrücken zu extrapolieren. Andersherum können Isothermen bei höheren Temperaturen zu niedrigen Adsorptionspotentialen und somit zu höheren Partialdrücken extrapoliert werden. Diese Möglichkeit ist insbesondere bei Isothermenfeldern interessant, bei denen Isothermen aufgrund der Begrenzung des Partialdruckbereichs bei der Messung noch nicht in die Sättigung laufen. Eine weitere wichtige Anwendung findet das Modell bei Isothermen, die bei tiefen Temperaturen stark gekrümmt sind und somit nur wenige Punkte bei niedrigen Beladungen aufweisen. In diesem Fall lässt sich dieser Bereich durch die Anwendung des Adsorptionspotentials besser auflösen.

#### 3.4.4 IAST

Die zur Vorhersage der Mehrkomponentenadsorption verwendete IAST (Kapitel 2.3.3) kann, wie bereits erläutert, durch Einsetzen der jeweiligen Reinstoffisothermengleichung in Gleichung 2.32 ausgewertet werden. Wird die Sips-Isotherme zur Beschreibung der Reinstoffadsorption beider Komponenten verwendet, ergibt sich der folgende Ausdruck für den Zusammenhang zwischen Spreitungsdruck und hypothetischen Gleichgewichtsdampfdruck:

$$\frac{A_s \pi}{RT} = \int_0^{p_i^0(T, \pi)} X_{mon,i} \cdot \frac{(b_i p_i^0)^{n_i}}{1 + (b_i p_i^0)^{n_i}} \frac{dp_i^0}{p_i^0} = \frac{X_{mon,i}}{n_i} \cdot \ln \left( 1 + (b_i \cdot p_i^0(T, \pi))^{n_i} \right) = konst. \quad 3.15$$

Für eine bessere Übersicht wurde an dieser Stelle die Temperaturabhängigkeit der Isothermenparameter ausgelassen.

Für ein binäres Gemisch lässt sich der hypothetische Gleichgewichtsdampfdruck von Komponente 2 wie folgt berechnen:

$$p_2^0(T, \pi) = \frac{1}{b_2} \cdot \left[ \exp \left( \frac{n_2 \cdot X_{mon,1}}{n_1 \cdot X_{mon,2}} \cdot \ln \left( 1 + \left( b_1 \cdot p_1^0(T, \pi) \right)^{n_1} \right) \right) \right]^{\frac{1}{n_2}} \quad 3.16$$

Der hypothetische Gleichgewichtsdruck von Komponente 1 kann numerisch bestimmt werden. Dafür wird Gleichung 3.16 in Gleichung 2.38 eingesetzt und so umgeformt, dass sich die folgende Bedingung ergibt:

$$0 \stackrel{!}{=} p_1 + \frac{p_2 \cdot p_1^0(T, \pi)}{\frac{1}{b_2} \left[ \exp \left( \frac{n_2 \cdot X_{mon,1}}{n_1 \cdot X_{mon,2}} \cdot \ln \left( 1 + \left( b_1 \cdot p_1^0(T, \pi) \right)^{n_1} \right) \right) \right]^{\frac{1}{n_2}}} - p_1^0(T, \pi) \quad 3.17$$

Die Lösung dieser Gleichung erfolgt iterativ mit dem *Excel Solver* nach der Lösungsmethode *GRG-Nichtlinear*, der die Iteration nach einer vorgegebenen Genauigkeit von  $1 \cdot 10^{-4}$  abbricht. Mit den berechneten hypothetischen Gleichgewichtsdampfdrücken und den Gleichungen 2.35, 2.40 und 2.41 lassen sich anschließend die Gleichgewichtsbeladungen im Mehrkomponentensystem vorhersagen.

### 3.4.5 Selektivität und Performancefaktor

Die Selektivität  $S(T, x_i)$  ist definiert als Verhältnis der Gleichgewichtsbeladungen zweier Komponenten  $X_{Gl,i}(T)$  bei gleicher Temperatur multipliziert mit dem Verhältnis der Partialdrücke in der Gasphase  $p_i$  und dient der Beurteilung der Trennschärfe in einem Separationsprozess. In der Regel werden Selektivitäten für Mehrkomponentensystem bestimmt. Da in dieser Arbeit ein Vergleich der Reinstoffadsorption mit der Mehrkomponentenadsorption stattfindet, werden auch Reinstoffselektivitäten berechnet. Die Reinstoffselektivitäten dienen ausschließlich dem Vergleich mit den Gemischselektivitäten zur Beurteilung von Verdrängungseffekten.

$$S(T, p_i) = \frac{X_{Gl,1}(T)/X_{Gl,2}(T)}{p_1/p_2} \quad 3.18$$

In der vorliegenden Arbeit wird in einem binären Gemisch die stärker adsorbierende Komponente als Komponente 1 bezeichnet.

Für eine Bewertung der Wirtschaftlichkeit eines industriellen Trennprozesses ist neben der reinen Effizienz in Form der Selektivität auch die Höhe der erreichten Kapazitäten von Bedeutung. Aus diesem Grund wird der Performancefaktor  $PF(T, p_i)$  verwendet, der sowohl die Selektivität als auch die Beladungsdifferenz zwischen den Komponenten miteinbezieht.

$$PF(T, p_i) = S(T, p_i) \cdot (X_{Gl,1}(T) - X_{Gl,2}(T)) \quad 3.19$$

### 3.5 Fehlerdiskussion

Im Folgenden werden die experimentellen Unsicherheiten bei der Bestimmung der Gleichgewichtspartialdrücke und der Beladungen diskutiert. Zunächst wird die Berechnung der systematischen und statistischen Fehler vorgestellt. Im Anschluss erfolgt eine Betrachtung der experimentellen Fehler anhand von Reproduzierbarkeitsmessungen.

#### 3.5.1 Experimentelle Unsicherheit

Die experimentell bestimmten Gleichgewichtspartialdrücke und Gleichgewichtsbeladungen weisen Fehler auf. Diese setzen sich aus systematischen und statistischen Fehlern zusammen. Systematische Fehler sind einseitig gerichtete Abweichungen vom wahren Messwert, die beispielsweise durch eine falsche Kalibrierung der Messgeräte entstehen. Statistische Fehler hingegen sind zufällige Schwankungen, die keiner erkennbaren Systematik folgen und sich in einer Gaußverteilung um den wahrscheinlichsten Wert anordnen. In Tabelle 6 sind die systematischen und statistischen Messunsicherheiten der verwendeten Messgeräte und Apparate aufgeführt.

**Tabelle 6: Systematische und statistische Messunsicherheiten der verwendeten Apparate**

Apparat	Messgröße	Systematische Messunsicherheit		Statistische Messunsicherheit	
μGC	Konzentration	-	-	$\left(\frac{\Delta y_{\mu\text{GC}}}{y_{\mu\text{GC}}}\right)_{\text{stat}}$	< 1 %
μGC	Prüfgaskonzentration	$\left(\frac{\Delta y}{y}\right)_{\text{sys}}$	± 2 %	-	-
MFC	Stoffmengenstrom	$\left(\frac{\Delta \dot{n}_{\text{in}}}{\dot{n}_{\text{in}}}\right)_{\text{sys}}$	± 1 %	$\left(\frac{\Delta \dot{n}_{\text{in}}}{\dot{n}_{\text{in}}}\right)_{\text{stat}}$	± 0,2 %
Waage	Adsorbensmasse	$\Delta m_{A,\text{sys}}$	± 0,02 g	$\Delta m_{A,\text{stat}}$	± 0,01 g
Drucksensor	Gesamtdruck	$\Delta \bar{p}_{\text{Ges},\text{sys}}$	± 0,002 bar	$\Delta p_{\text{ges},\text{stat}}$	n.a.

### Systematische Messunsicherheit

Die maximale systematische Unsicherheit der Beladung ergibt sich aus der Summe der maximalen Messunsicherheiten der Prozessparameter, die zur Berechnung der Beladung verwendet werden. Dies umfasst den systematischen Fehler der Prüfgaskonzentration, der MFCs und der Adsorbensmasse.

$$\left(\frac{\Delta X}{X}\right)_{sys,max} = \left(\frac{\Delta X}{X}\right)_{sys,Prüf} + \left(\frac{\Delta X}{X}\right)_{sys,MFC2} + \left(\frac{\Delta X}{X}\right)_{sys,Masse} \quad 3.20$$

Die Messunsicherheit infolge des Fehlers der Prüfgaskonzentration kann für Reinstoffe aus der Massenbilanz in Gleichung 3.2 hergeleitet werden.

$$\left(\frac{\Delta X}{X}\right)_{sys,Prüf} = \frac{\frac{\dot{n}_{in}}{m_A} \sum_{j=i,0}^{j_{GL,i}} \left( \frac{y_{in,i} \left(1 + \left(\frac{\Delta y}{y}\right)_{sys}\right) - y_{out,j} \left(1 + \left(\frac{\Delta y}{y}\right)_{sys}\right)}{1 - y_{out,j} \left(1 + \left(\frac{\Delta y}{y}\right)_{sys}\right)} \right) \cdot \Delta t_j - \frac{\dot{n}_{in}}{m_A} \sum_{j=i,0}^{j_{GL,i}} \left( \frac{y_{in,i} - y_{out,j}}{1 - y_{out,j}} \right) \cdot \Delta t_j}{\frac{\dot{n}_{in}}{m_A} \sum_{j=i,0}^{j_{GL,i}} \left( \frac{y_{in,i} - y_{out,j}}{1 - y_{out,j}} \right) \cdot \Delta t_j} \quad 3.21$$

Da die Messungen ausschließlich im Spurenbereich durchgeführt werden, kann angenommen werden, dass der absolute Fehler der Konzentrationsmessung klein ist. Daher wird der Fehler im Nenner der Summation in Gleichung 3.21 vernachlässigt. Des Weiteren ist der Fehler zeit- und konzentrationsunabhängig, sodass der Term vor die Summation geschrieben werden kann. Es ergibt sich:

$$\left(\frac{\Delta X}{X}\right)_{sys,Prüf} = \frac{\left(1 + \left(\frac{\Delta y}{y}\right)_{sys}\right) \frac{\dot{n}_{in}}{m_A} \sum_{j=i,0}^{j_{GL,i}} \left( \frac{y_{in,i} - y_{out,j}}{1 - y_{out,j}} \right) \cdot \Delta t_j - \frac{\dot{n}_{in}}{m_A} \sum_{j=i,0}^{j_{GL,i}} \left( \frac{y_{in,i} - y_{out,j}}{1 - y_{out,j}} \right) \cdot \Delta t_j}{\frac{\dot{n}_{in}}{m_A} \sum_{j=i,0}^{j_{GL,i}} \left( \frac{y_{in,i} - y_{out,j}}{1 - y_{out,j}} \right) \cdot \Delta t_j} = \left(\frac{\Delta y}{y}\right)_{sys} \quad 3.22$$

Bei der Betrachtung des Fehlers des Gesamtstoffstroms wird nur die relative systematische Unsicherheit des Trägergasstroms berücksichtigt. Dieser Stoffstrom macht mehr als 99 % des Gesamtstoffstroms aus.

$$\left(\frac{\Delta X}{X}\right)_{sys,MFC2} = \frac{\frac{\dot{n}_{in} \left(1 + \left(\frac{\Delta \dot{n}}{\dot{n}}\right)_{sys}\right)}{m_A} \sum_{j=i,0}^{j_{GL,i}} \left( \frac{y_{in,i} - y_{out,j}}{1 - y_{out,j}} \right) \cdot \Delta t_j - \frac{\dot{n}_{in}}{m_A} \sum_{j=i,0}^{j_{GL,i}} \left( \frac{y_{in,i} - y_{out,j}}{1 - y_{out,j}} \right) \cdot \Delta t_j}{\frac{\dot{n}_{in}}{m_A} \sum_{j=i,0}^{j_{GL,i}} \left( \frac{y_{in,i} - y_{out,j}}{1 - y_{out,j}} \right) \cdot \Delta t_j} = \left(\frac{\Delta \dot{n}_{in}}{\dot{n}_{in}}\right)_{sys} \quad 3.23$$

Für den Einfluss des systematischen Fehlers bei der Bestimmung der Adsorbensmasse folgt:

$$\left(\frac{\Delta X}{X}\right)_{sys,Masse} = \frac{\frac{\dot{n}_{in}}{m_A \left(1 + \left(\frac{\Delta m_A}{m_A}\right)_{sys}\right)} \sum_{j=i,0}^{j_{GL,i}} \left( \frac{y_{in,i} - y_{out,j}}{1 - y_{out,j}} \right) \cdot \Delta t_j - \frac{\dot{n}_{in}}{m_A} \sum_{j=i,0}^{j_{GL,i}} \left( \frac{y_{in,i} - y_{out,j}}{1 - y_{out,j}} \right) \cdot \Delta t_j}{\frac{\dot{n}_{in}}{m_A} \sum_{j=i,0}^{j_{GL,i}} \left( \frac{y_{in,i} - y_{out,j}}{1 - y_{out,j}} \right) \cdot \Delta t_j} = \frac{-\left(\frac{\Delta m_A}{m_A}\right)_{sys}}{1 + \left(\frac{\Delta m_A}{m_A}\right)_{sys}} \quad 3.24$$

Der aus der Unsicherheit der Wägung resultierende Fehler ist nach Gleichung 3.24 nicht symmetrisch und nimmt daher für den unteren und oberen maximalen Fehler nicht denselben Wert an.

Der relative systematische Gesamtfehler ergibt sich nach Einsetzen der Gleichungen 3.22 bis 3.24 in Gleichung 3.20 zu:

$$\left(\frac{\Delta X}{X}\right)_{sys,max} = \left(\frac{\Delta y}{y}\right)_{sys} + \left(\frac{\Delta \dot{n}_{in}}{\dot{n}_{in}}\right)_{sys} + \frac{-\left(\frac{\Delta m_A}{m_A}\right)_{sys}}{1 + \left(\frac{\Delta m_A}{m_A}\right)_{sys}} \quad 3.25$$

Für eine Reinstoffisothermenmessung mit der geringsten Adsorbensmasse von 10 g ergibt sich der maximale untere Fehler zu -3,19 %, während der maximale obere Fehler +3,20 % beträgt. Die durch eine fehlerbehaftete Wägung verursachte Unsicherheit und die Asymmetrie dieses Fehlers sind im Vergleich zu den Unsicherheiten durch eine fehlerbehaftete Dosierung und Konzentrationsbestimmung gering. Bei höheren Adsorbensmassen nimmt die Unsicherheit durch eine fehlerbehaftete Wägung weiter ab. Die Berechnung des systematischen Fehlers der Beladungen von Gemischmessungen führt zu demselben Ergebnis wie bei den Reinstoffen, daher wird an dieser Stelle nicht weiter darauf eingegangen.

Die relative systematische Unsicherheit des Gleichgewichtspartialdrucks kann analog bestimmt werden. Bei der Berechnung des Gleichgewichtspartialdrucks werden der Gesamtdruck und die mit dem  $\mu$ GC ermittelte Eingangskonzentration verwendet. Die systematische Unsicherheit ergibt sich zu:

$$\left(\frac{\Delta p_{A,Gl}}{p_{A,Gl}}\right)_{sys,max} = \left(\frac{\Delta \bar{p}_{Ges}}{\bar{p}_{Ges}}\right)_{sys} + \left(\frac{\Delta y}{y}\right)_{sys} \quad 3.26$$

Bei einem Gesamtdruck von 1,1 bar beträgt der maximale systematische Fehler des Gleichgewichtspartialdrucks  $\pm 2,18$  %.

### Statistische Unsicherheit

Für eine Messgröße  $f$ , die von  $n$  unabhängigen Parametern abhängig ist, kann die statistische Messunsicherheit mit dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnet werden. Die allgemeine Form ergibt sich aus der Multiplikation der partiellen Ableitungen der Parameter  $\frac{\partial f}{\partial x_n}$  mit den jeweiligen statistischen Fehlern  $\Delta x_n$ .

$$\Delta f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \cdot \Delta x_1\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \cdot \Delta x_2\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n} \cdot \Delta x_n\right)^2} \quad 3.27$$

Der mit der Gaußschen Fehlerfortpflanzung ermittelte Fehler gibt den maximalen Fehler mit der größtmöglichen Wahrscheinlichkeit an.

Die Reinstoffbeladung ist von verschiedenen Parametern abhängig (siehe Gleichung 3.2). Aufgrund der präzisen Zeiterfassung kann der statistische Fehler der Zeit vernachlässigt werden. Da die Eingangskonzentration dem arithmetischen Mittelwert der Ausgangskonzentration über einen Zeitraum von 20 min entspricht, ist die Unsicherheit der Eingangskonzentration ebenfalls vernachlässigbar. Der statistische Fehler der Beladung bei einem Reinstoffexperiment ergibt sich somit aus den statistischen Unsicherheiten des Gesamtstoffmengenstroms, der Adsorbensmasse und der zeitabhängigen Ausgangskonzentration.

$$\left(\frac{\Delta X}{X}\right)_{stat} = \sqrt{\left(\frac{\frac{\partial X}{\partial \dot{n}_{in}}}{X} \cdot \Delta \dot{n}_{in,stat}\right)^2 + \left(\frac{\frac{\partial X}{\partial m_A}}{X} \cdot \Delta m_{A,stat}\right)^2 + \left(\frac{\frac{\partial X}{\partial y_{out}(t)}}{X} \cdot \Delta y_{out,stat}\right)^2} \quad 3.28$$

Die Differentiation ergibt nach Einsetzen von Gleichung 3.2:

$$\left(\frac{\Delta X}{X}\right)_{stat} = \sqrt{\left(\frac{\Delta \dot{n}_{in,stat}}{\dot{n}_{in}}\right)^2 + \left(-\frac{\Delta m_{A,stat}}{m_A}\right)^2 + \left(\frac{\sum_{j=j_{i,0}}^{j_{GL,i}} \left(\frac{y_{in,i-1} \cdot y_{out,j}}{(1-y_{out,j})^2} \cdot \Delta t_j\right)}{\sum_{j=j_{i,0}}^{j_{GL,i}} \left(\frac{y_{in,i-1} \cdot y_{out,j}}{1-y_{out,j}} \cdot \Delta t_j\right)} \cdot \frac{\Delta y_{out,stat}}{y_{out,j}}\right)^2} \quad 3.29$$

Für eine beispielhafte Messung von Ethen am Zeolith NaX bei -75 °C ergibt sich die statistische Unsicherheit zu 0,6 %. Die Unsicherheit des Gesamtstoffstroms, der Adsorbensmasse und der Ausgangskonzentration liegen alle in derselben Größenordnung und müssen daher für weitere Berechnungen berücksichtigt werden.

Im Fall einer Mehrkomponentenmessung hat auch die Konzentration der zweiten Komponente einen Einfluss auf die Beladung der ersten Komponente, sodass sich der folgende Term für die statistische Unsicherheit der Beladung von Komponente 1 ergibt:

$$\left(\frac{\Delta X}{X}\right)_{stat} = \left( \left( \frac{\frac{\partial X}{\partial \dot{n}_{in}}}{X} \cdot \Delta \dot{n}_{in,stat} \right)^2 + \left( \frac{\frac{\partial X}{\partial m_A}}{X} \cdot \Delta m_{A,stat} \right)^2 + \left( \frac{\frac{\partial X}{\partial y_{out,1}(t)}}{X} \cdot \Delta y_{out,1,stat} \right)^2 + \left( \frac{\frac{\partial X}{\partial y_{out,2}(t)}}{X} \cdot \Delta y_{out,2,stat} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad 3.30$$

Die Differentiation führt zu:

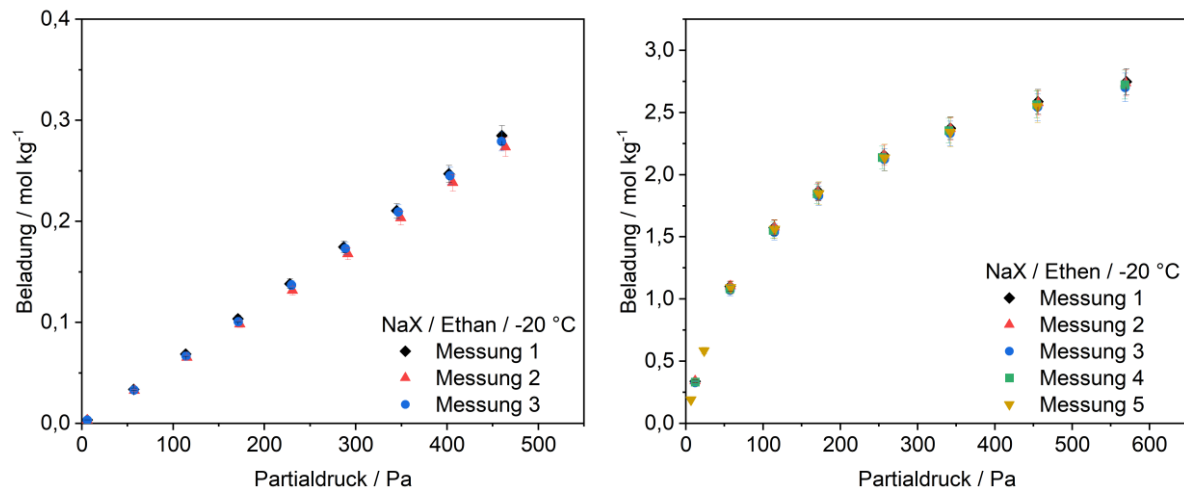
$$\left(\frac{\Delta X}{X}\right)_{stat} = \left( \left( \frac{\Delta \dot{n}_{in,stat}}{\dot{n}_{in}} \right)^2 + \left( -\frac{\Delta m_{A,stat}}{m_A} \right)^2 + \left( \frac{\sum_{j=j_{i,0}}^{j_{GL,i}} \left( \frac{y_{out,1,j} (1-y_{out,2,j}) (y_{in,1,i} + y_{in,2,i} - 1)}{(y_{out,1,j} + y_{out,2,j} - 1)^2} \cdot \Delta t_j \right)}{\sum_{j=j_{i,0}}^{j_{GL,i}} \left( \left( y_{in,1,i} - y_{out,1,j} \cdot \frac{1-y_{in,1,i}-y_{in,2,i}}{1-y_{out,1,j}-y_{out,2,j}} \right) \cdot \Delta t_j \right)} \right)^2 \right. \\ \left. + \left( \frac{\frac{\Delta y_{out,1,stat}(t)}{y_{out,1,j}}}{\sum_{j=j_{i,0}}^{j_{GL,i}} \left( \frac{y_{out,1,j} y_{out,2,j} (y_{in,1,i} + y_{in,2,i} - 1)}{(1-y_{out,1,j}-y_{out,2,j})^2} \cdot \Delta t_j \right)} \cdot \frac{\Delta y_{out,2,stat}(t)}{y_{out,2,j}} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad 3.31$$

Eine allgemeine Aussage zur Größe der statistischen Fehler im Gemisch ist nicht möglich. Für eine beispielhafte Messung von Ethan und Ethen am Zeolith NaX bei -75 °C sind aufgrund der niedrigen Ethanbeladungen bei geringen Alkananteilen in der Gasphase Fehler von bis zu 1000 % möglich. Für Ethen hingegen liegt der statistische Fehler der Gemischmessung in der Größenordnung der Reinstoffisothermenfehler.

Da zur Bestimmung des Gleichgewichtspartialdrucks sowohl für den Gesamtdruck als auch für die Eingangskonzentration arithmetische Mittelwerte über einen Zeitraum von 20 min gebildet werden, kann der statistische Fehler des Gleichgewichtspartialdrucks vernachlässigt werden.

### 3.5.2 Experimentelle Reproduzierbarkeit

Zusätzlich zur mathematischen Betrachtung der Unsicherheiten wurde die experimentelle Reproduzierbarkeit der Ergebnisse durch Wiederholungsmessungen untersucht. Als Beispiele dienen hier die in Abbildung 20 dargestellten Adsorptionsisothermen von Ethan (links) und Ethen (rechts) bei -20 °C am Zeolith NaX. Für die Ethanmessungen wurden drei Wiederholungsversuche durchgeführt, während die Ethenmessung fünf Mal wiederholt wurde. Bei den Ethenversuchen wurden verschiedene Adsorbensmassen eingesetzt, um zu überprüfen, ob eine Reduktion des Festbettes und somit eine kürzere Versuchszeit möglich ist.



**Abbildung 20: Experimentelle Reproduzierbarkeit von Adsorptionsisothermen für zwei unterschiedliche Adsorbens-Adsorptiv-Systeme.**

Die durchschnittliche Abweichung zwischen den Partialdrücken der Ethanmessungen liegt bei 0,78 %, während die Partialdrücke der Ethen-Isothermen im Durchschnitt um 0,64 % voneinander abweichen. Die Beladungen der Ethan-Isothermen weichen um durchschnittlich 3,08 % ab. Die prozentuale Abweichung zwischen den Ethenbeladungen liegt mit 1,46 % deutlich unter den Abweichungen der Ethanbeladungen. Es kann festgehalten werden, dass die experimentell ermittelten Abweichungen in einer ähnlichen Größenordnung liegen wie die in der Fehlerrechnung bestimmten Werte.



## 4 Ergebnisse und Diskussion

In den nachfolgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der experimentellen und theoretischen Untersuchungen vorgestellt. Zunächst werden die Reinstoffisothermen der kurzkettigsten Kohlenwasserstoffe Ethan und Ethen an den Zeolithen NaX, NaY und CaNaX und daraufhin die Isothermen der C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe am Zeolith NaX vorgestellt und diskutiert. Anschließend erfolgt eine Analyse zum Einfluss der Kohlenwasserstoffkettenlänge auf die adsorptiven Eigenschaften der Alkane und Alkene. Den Abschluss des Kapitels zur Reinstoffadsorption bildet die Anwendung des Adsorptionspotentialmodells. Aufbauend auf den Ergebnissen der Reinstoffadsorption wird die Adsorption der Kohlenwasserstoffe im Gemisch analysiert. Es erfolgt eine Vorstellung der Ergebnisse aus der IAST-Vorhersage. Dabei werden Probleme bei der Modellierung beschrieben und Lösungsvorschläge für diese Probleme diskutiert. Am Ende des Ergebniskapitels werden die Reinstoff- und Gemischadsorption anhand von Selektivitätsparametern verglichen und es werden Vorschläge für die industrielle Anwendung gemacht.

Die Adsorptionsisothermen wurden bei Temperaturen zwischen +40 °C und -75 °C und Partialdrücken von bis zu 450 Pa an der in Kapitel 3.2 vorgestellten Versuchsanlage gemessen und mit den in Kapitel 3.4 präsentierten Methoden ausgewertet. Die Reinstoffisothermen werden als Beladung in  $\text{MK} \cdot \text{EZ}^{-1}$  über dem Partialdruck in Pa aufgetragen. Bei den Gemischmessungen wird eine zweite Ordinate eingeführt, um den Partialdruck der zweiten Komponente darzustellen. Die experimentellen Daten werden in den Diagrammen durch die Symbole repräsentiert, während die durchgezogenen Linien den Fit mit der Sips-Isotherme abbilden. Alle Isothermenanpassungen erreichen ein Bestimmtheitsmaß  $R^2 > 0,9939$ . Die ermittelten Isothermenparameter sind in Anhang A5 angegeben.

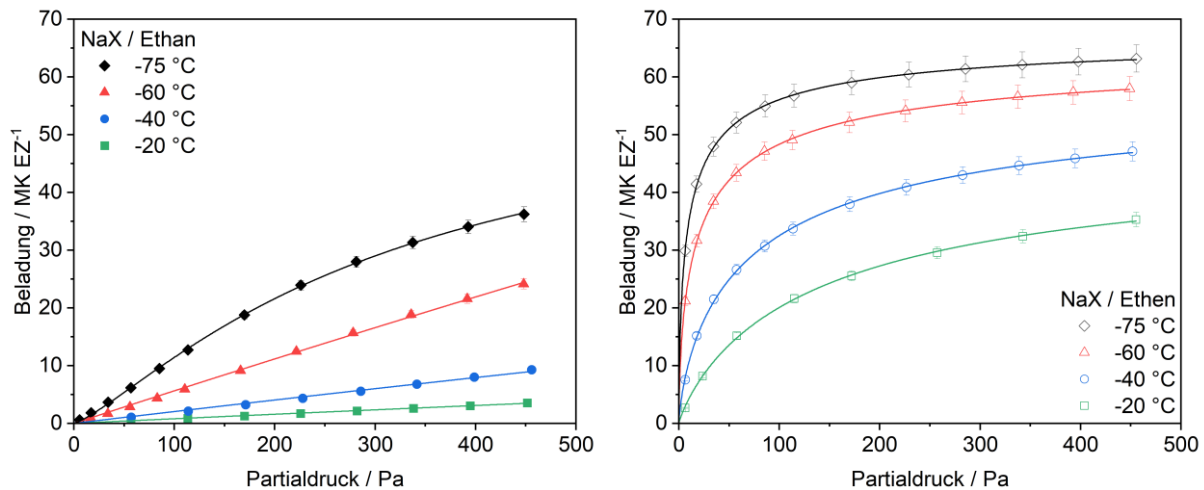
### 4.1 Reinstoffadsorption

#### 4.1.1 Adsorption von Ethan und Ethen an verschiedenen Zeolithen

Um zunächst den Einfluss der Bindungsart bei gleicher Kettenlänge auf die Adsorption analysieren zu können, wurden zuerst Ethan und Ethen untersucht. Beide Moleküle verfügen nur über eine C-C-Bindung, die bei Ethan als Einfach- und bei Ethen als Doppelbindung vorliegt. Dafür wurden Messungen an den drei Zeolithen NaX, NaY und CaNaX durchgeführt, um den Einfluss der Kationenart und -anzahl auf die vorliegenden Adsorptionsmechanismen diskutieren zu können. Zunächst wird die Adsorption am Basismaterial NaX vorgestellt.

### Adsorption von Ethan und Ethen am Zeolith NaX

In Abbildung 21 sind die Adsorptionsisothermen von Ethan (links) und Ethen (rechts) an dem Zeolith NaX bei Temperaturen zwischen  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$  dargestellt.



**Abbildung 21: Adsorptionsisothermen von Ethan (links) und Ethen (rechts) am Zeolith NaX bei Temperaturen zwischen  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ .**

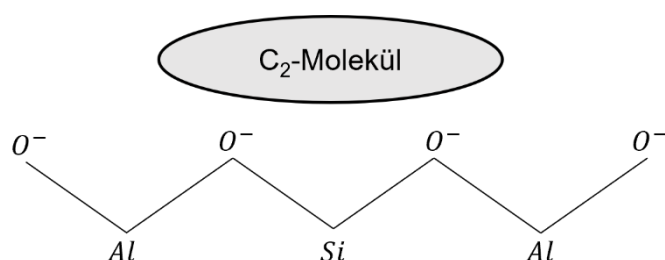
Die Ethan-Isothermen verlaufen bis zu einer Temperatur von  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  über den gesamten Partialdruckbereich linear. Bei  $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$  tritt mit Überschreiten einer Beladung von ungefähr  $24\text{ MK}\cdot\text{EZ}^{-1}$  eine Rechtskrümmung der Isotherme ein. Keine der Isothermen läuft im untersuchten Partialdruckbereich in ein Sättigungsplateau. Die Linearität der Isothermen deutet auf eine energetisch homogene Verteilung an Adsorptionsplätzen hin, während die Krümmung bei  $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$  einen Wechsel der energetischen Wertigkeit der Adsorptionsplätze impliziert. In vorherigen Arbeiten wurden die Kationen als primäre Adsorptionsplätze identifiziert [38, 96]. Bei  $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$  wird erwartungsgemäß die höchste Beladung gemessen. Bei Partialdrücken ab etwa  $200\text{ Pa}$  übersteigt die Beladung den Wert von  $24\text{ MK}\cdot\text{EZ}^{-1}$ . Dies lässt den Schluss zu, dass die energetisch hochwertigen Kationen an Position III/III', von denen 24 im Superkäfig vorhanden sind, größtenteils mit Ethan besetzt sind. Im Anschluss adsorbieren die Ethanmoleküle an den für die Adsorption weniger wertvollen Kationen an Position II.

Die Ethen-Isothermen sind bei allen Temperaturen konvex gekrümmt, wobei die Krümmung mit Verringerung der Temperatur zunimmt. Bei  $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$  treten Sättigungseffekte auf, die sich durch einen geringen Beladungsanstieg ab einem Partialdruck von  $100\text{ Pa}$  äußern. Die maximale Beladung liegt bei ca.  $63\text{ MK}\cdot\text{EZ}^{-1}$  und somit oberhalb der Anzahl an erreichbaren Kationen von 56. Entsprechend scheint es in diesem Bereich überwiegend zu lateralen Wechselwirkungen und Bindungen mit dem Zeolithgitter zu kommen. Im Gegensatz zu den Ethan-Isothermen ist für die Ethen-Isothermen keine Linearität zu erkennen und somit keine eindeutige Zuordnung der Adsorptionsplätze zu Kationenpositionen möglich. Dies führt zu der

Vermutung, dass die Ethenmoleküle nicht an einzelnen Kationen adsorbieren, sondern gleichzeitig Wechselwirkungen mit mehreren Kationen ausbilden. Beim Vergleich der beiden Adsorptive wird ersichtlich, dass Ethen deutlich stärker adsorbiert als Ethan. Besonders ausgeprägt ist der Unterschied bei höheren Temperaturen. Bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  ist die maximale Ethenbeladung mit  $35,3\text{ MK}\cdot\text{EZ}^{-1}$  in etwa um den Faktor 10 größer als die Maximalbeladung von Ethan mit  $3,54\text{ MK}\cdot\text{EZ}^{-1}$ . Der größte Unterschied zwischen den beiden Molekülen ist die im Ethenmolekül vorliegende Doppelbindung, die in einem signifikant höheren Quadrupolmoment des Ethens resultiert. Dies führt zu deutlich stärkeren Wechselwirkungen zwischen den Ethenmolekülen und dem Zeolith. Bei der niedrigsten Temperatur beträgt die maximale Ethenbeladung nur noch das 1,75-fache der Ethanbeladung. Das Alkan profitiert entsprechend stärker von der Temperaturabsenkung. Dies liegt vermutlich an Sättigungseffekten, die bei der Adsorption des Alkens auftreten, und dazu führen, dass die relative Kapazitätssteigerung für Ethen geringer ausfällt.

Um die Annahme, dass Ethen mit mehreren Kationen gleichzeitig wechselwirkt, zu untermauern und um den Unterschied in den Wechselwirkungen von Ethan und Ethen mit dem Zeolith modellhaft zu quantifizieren, wurden Berechnungen der intermolekularen Wechselwirkungen durchgeführt. Die Wechselwirkungen bei der Adsorption der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe am Zeolith setzen sich aus verschiedenen anziehenden und abstoßenden Beiträgen mit den Kationen und dem Zeolithgitter zusammen. Mit den Kationen des Zeolithen können die Moleküle Dispersions-, Repulsions- und Induktionswechselwirkungen sowie elektrostatische Wechselwirkungen infolge von Multipolmomenten der Adsorptivmoleküle ausbilden. Neben den Wechselwirkungen mit den Kationen hat auch das Zeolithgitter einen Einfluss auf die Gesamtwechselwirkungsstärke. Der anziehende energetische Beitrag wird durch Dispersions-, Induktions- und Multipol-Ladungs-Wechselwirkungen mit den Sauerstoffatomen und Dispersionswechselwirkungen mit den  $T$ -Atomen gebildet, während die zeitgleich auftretenden Repulsionswechselwirkungen zur Abstoßung führen. Mit den  $T$ -Atomen werden keine induktiven Wechselwirkungen ausgebildet, da die negative Ladung des Gitters delokalisiert an den Sauerstoffatomen vorliegt. Es wird angenommen, dass sich die negativen Ladungen der  $Al$ -Atome gleichmäßig auf die Sauerstoffatome verteilen. Für die untersuchten Typ X Zeolithe, deren Verhältnis von Sauerstoffatomen zu Aluminiumatomen bei 384 zu 88 liegt, ergibt sich, dass jedes  $O$ -Atom im Mittel eine negative Ladung von ungefähr 0,23 besitzt. Für eine erste Abschätzung, mit wie vielen Gitteratomen ein  $C_2$ -Molekül wechselwirken kann, ist in Abbildung 22 ein  $C_2$ -Molekül maßstabsgetreu über dem Zeolithgitter dargestellt [111]. Vereinfachend wird angenommen, dass Ethan und Ethen die gleiche Bindungslänge zwischen den C-Atomen aufweisen. Dabei zeigt sich, dass die Moleküle aufgrund ihrer Größe theoretisch mit mehreren Gitteratomen wechselwirken können. Die folgenden Berechnungen wurden dementsprechend unter der einfachen Annahme durchgeführt, dass sich die

Gitterwechselwirkungen aus Interaktionen mit einem *Si*-, einem *Al*- und zwei Sauerstoffatomen zusammensetzen. Weiterhin werden zur Vereinfachung alle Gitteratome in einen Punkt gelegt, sodass der Abstand zwischen den Atomen und dem Adsorptivmolekül für alle Gitteratome gleich ist. Da die Sauerstoffatome exponiert im Superkäfig liegen und somit die für den Wechselwirkungsabstand maßgebliche Oberfläche bilden, werden die Abstände zwischen dem adsorbierten Molekül und den *T*-Atomen unterschätzt (siehe Abbildung 22).



**Abbildung 22: Schematische Darstellung eines  $C_2$ -Moleküls am Zeolithgitter.**

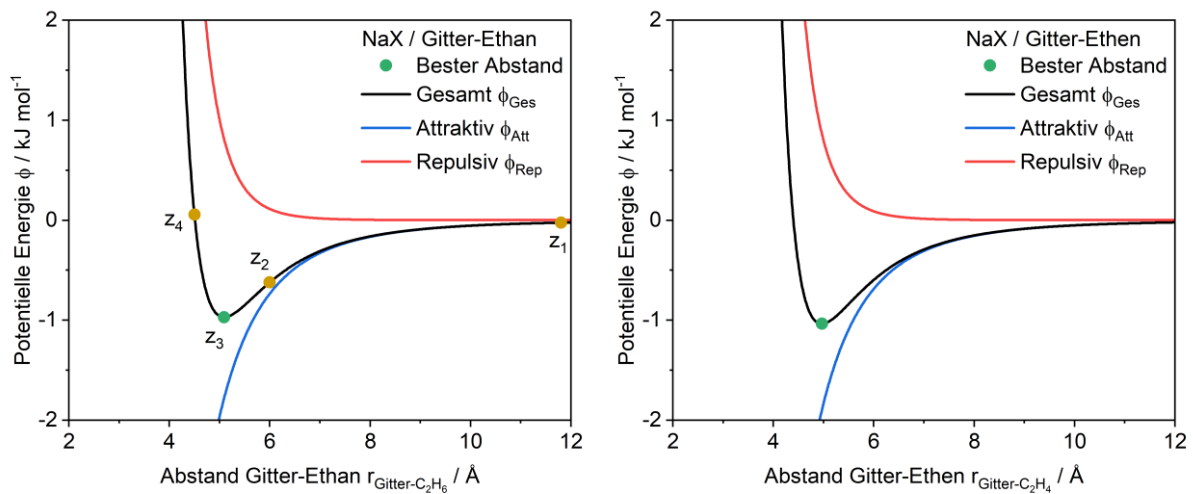
Die einzelnen Wechselwirkungsbeiträge sind einerseits von den molekularen Eigenschaften der Adsorptive und andererseits vom Abstand zwischen den Wechselwirkungspartnern abhängig. Die Berechnung der Wechselwirkungsstärke erfolgt nach der in Kapitel 2.2 vorgestellten Vorschrift beispielhaft für eine Temperatur von  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die zur Berechnung benötigten Stoffeigenschaften sind in Tabelle 7 aufgeführt.

**Tabelle 7: Stoffeigenschaften der Gitteratome, Kationen und  $C_2$ -Moleküle**

		<i>Si</i>	<i>Al</i>	$O^-$	$Na^+$	$Ca^{2+}$	$C_2H_6$	$C_2H_4$
van-der-Waals Radius, Å	$r_{vdW}$	2,10	1,84	1,52	2,27	2,31	3,77	3,77
Polarisierbarkeitsvolumen, $10^{-30}\text{ m}^3$	$\alpha$	0,017	0,052	1,470	0,179	0,470	4,450	4,250
Magnetische Suszeptibilität, $10^{-12}\text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$\chi$	-2,1	-2,5	-10,7	-4,2	-13,3	-26,8	-18,8

Des Weiteren wird vereinfachend angenommen, dass es sich bei den Molekülen und Kationen um Punktladungen ohne räumliche Ausdehnung handelt. Der Abstand zwischen den Wechselwirkungspartnern wird also vom Kern des Adsorptivmoleküls zum Kern des Wechselwirkungspartners bestimmt. In Abbildung 23 sind links die Verläufe der anziehenden Wechselwirkungen in blau, der abstoßenden Wechselwirkungen in rot und die Gesamtwechselwirkungsstärke in schwarz für Ethan mit dem Zeolithgitter des NaX dargestellt. In der

rechten Abbildung sind die berechneten Verläufe für die Wechselwirkungen von Ethen mit dem Zeolithgitter des NaX aufgetragen.



**Abbildung 23: Verläufe der attraktiven, repulsiven und Gesamtwechselwirkungen mit dem Zeolithgitter in Abhängigkeit des Abstands der Wechselwirkungspartner für Ethan (links) und Ethen (rechts).**

Die Überlagerung der attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen bildet eine Kurve für die Gesamtwechselwirkungsstärke aus. Befinden sich die Wechselwirkungspartner in großem Abstand zueinander ( $z_1$ ), so treten weder anziehende noch abstoßende Wechselwirkungen auf und die potentielle Energie beträgt Null. Bei einer Annäherung ( $z_2$ ) treten, aufgrund der geringeren Abhängigkeit vom Abstand der Wechselwirkungspartner, zuerst schwache, anziehende Wechselwirkungen auf, wodurch die potentielle Energie reduziert wird. Zustand  $z_3$  (grüner Punkt) wird als Potentialmulde bezeichnet. In diesem Punkt ist die potentielle Energie aus attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen am niedrigsten und die auftretende Wechselwirkung in einem Gleichgewichtszustand. Wird der Abstand zwischen den Wechselwirkungspartnern weiter reduziert ( $z_4$ ), nehmen die abstoßenden Wechselwirkungen stark zu. Das Adsorptivmolekül würde sich in dem Fall wieder zurück in den energetisch günstigeren Zustand  $z_3$  begeben. In Tabelle 8 sind die Beiträge der einzelnen Wechselwirkungsarten zur Gesamtstärke mit dem Zeolithgitter im Gleichgewichtszustand  $z_3$  sowohl für Ethan als auch für Ethen angegeben.

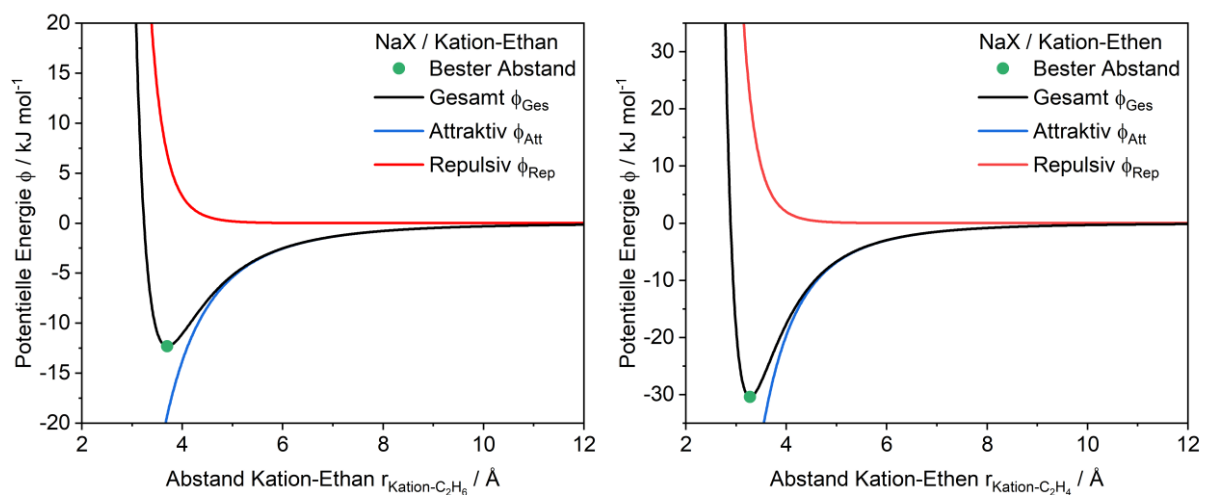
**Tabelle 8: Energetische Beiträge bei Wechselwirkungen von Ethan und Ethen mit dem Zeolithgitter im Gleichgewichtsabstand**

		Ethan	Ethen
$-\phi_{Ges}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0,97	1,04
$r_{Gitter-i}$	$\text{\AA}$	5,09	4,97
$-\phi_{ElQu(O^- - i)}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0,03	0,22
$-\phi_{IndO^-}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0,47	0,51
$-\phi_{DisSi}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0,01	0,01
$-\phi_{DisAl}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0,04	0,03
$-\phi_{DisO^-}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	1,22	1,12
$-\phi_{RepSi}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-0,01	-0,01
$-\phi_{RepAl}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-0,03	-0,03
$-\phi_{RepO^-}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-0,77	-0,82

Wie schon die Diagramme in Abbildung 23 zeigen auch die Werte in Tabelle 8, dass sich die Wechselwirkungsstärken von Ethan und Ethen mit dem Zeolithgitter nur in geringem Maße unterscheiden. Mit den Silizium- und Aluminiumatomen werden lediglich Dispersions- und Repulsionswechselwirkungen ausgebildet, während mit den Sauerstoffatomen zusätzlich Induktionswechselwirkungen und elektrostatische Wechselwirkungen auftreten. Für beide Komponenten wird die potentielle Energie der Gitterwechselwirkungen von der Stärke der dispersiven, repulsiven und induktiven Wechselwirkungen mit den Sauerstoffatomen dominiert. Bei diesen Wechselwirkungsarten sind vor allem die Polarisierbarkeit und das Molekylvolumen von Bedeutung, welche für Ethan und Ethen nahezu identisch sind. Beide Kohlenwasserstoffe nehmen daher zur optimalen Anlagerung einen ähnlichen Abstand ein. Für Ethan ist dieser mit 5,09 Å etwas größer als für Ethen mit 4,97 Å. Das Verhältnis der anziehenden und abstoßenden Wechselwirkungen beträgt sowohl für Ethan als auch für Ethen ungefähr 2,2. Den größten Anteil der anziehenden Wechselwirkungen liefern die Dispersionswechselwirkungen. Die niedrige Partialladung der Sauerstoffatome beeinflusst die Wechselwirkungsstärke nur in geringem Maße. Im Vergleich zu den Wechselwirkungen mit den Sauerstoffatomen sind die dispersiven und repulsiven Wechselwirkungen mit den T-Atomen des Zeolithgitters sehr gering. Da die Sauerstoffatome der Gitterstruktur exponiert im

Superkäßig liegen und die  $T$ -Atome abschirmen, ist der energetische Beitrag der  $T$ -Atome aufgrund des größeren Abstands in der Realität noch etwas geringer. Die Stärke der einzelnen Wechselwirkungsarten für Ethan und Ethen mit dem Zeolithgitter ist nahezu identisch. Daher muss der Unterschied in den adsorptiven Eigenschaften der beiden Komponenten auf die Wechselwirkungen mit den primären Adsorptionsplätzen, den Kationen, zurückzuführen sein.

Abbildung 24 zeigt links die Verläufe der attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen, sowie den Verlauf der Gesamtwechselwirkungsstärke zwischen Ethan und einem  $Na^+$ -Kation in Abhängigkeit von deren Abstand zueinander. Im rechten Diagramm ist die analoge Darstellung für Ethen abgebildet. Dabei wird davon ausgegangen, dass beide Kohlenwasserstoffe sowohl Dispersions- und Repulsionswechselwirkungen mit einem Kation ausbilden als auch Induktions- und Kation-Quadrupol-Wechselwirkungen.



**Abbildung 24: Verläufe der attraktiven, repulsiven und Gesamtwechselwirkungen mit einem  $Na^+$ -Kation in Abhängigkeit des Abstands der Wechselwirkungspartner für Ethan (links) und Ethen (rechts).**

Im Gegensatz zu den Wechselwirkungen mit dem Zeolithgitter ist für die Wechselwirkungen mit einem Kation ein signifikanter Unterschied zwischen Ethan und Ethen erkennbar. So beträgt die potentielle Energie in der Potentialmulde bei einem Abstand von 3,70 Å für Ethan 12,30 kJ·mol<sup>-1</sup>, während sich für Ethen im optimalen Abstand von 3,28 Å eine Gesamtwechselwirkungsstärke von 30,39 kJ·mol<sup>-1</sup> ergibt. Im Vergleich zu den Wechselwirkungen mit dem Zeolithgitter ist die potentielle Energie bei Wechselwirkungen mit einem Kation für Ethan um den Faktor 12 größer. Für Ethen beträgt die Wechselwirkungsstärke mit einem Kation sogar das 29-fache der Wechselwirkungsstärke mit dem Zeolithgitter. Beide Kohlenwasserstoffe versuchen bei der Adsorption die Wechselwirkungen mit der Adsorbensoberfläche zu maximieren. Entsprechend werden beide Komponenten sowohl mit dem Gitter als auch mit den Kationen wechselwirken. Weiterhin wurde zur Berechnung der Wechselwirkungsstärken

eine Vielzahl von Annahmen getroffen, weshalb die diskutierten Werte lediglich als eine erste Abschätzung verstanden werden sollen. Die Berechnungen verdeutlichen jedoch, wie wichtig Kationen bei der Adsorption von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen und im Speziellen bei der Adsorption von Alkenen sind. Die Beiträge der einzelnen Wechselwirkungsarten mit den Kationen sind in Tabelle 9 aufgeführt.

**Tabelle 9: Energetische Beiträge bei Wechselwirkungen von Ethan und Ethen mit  $\text{Na}^+$ -Kationen im Gleichgewichtsabstand**

		Ethan	Ethen
$-\phi_{Ges}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	12,30	30,39
$r_{Kation-i}$	Å	3,70	3,28
$-\phi_{El_{Qu}(Na^+-i)}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	1,99	25,54
$-\phi_{Ind_{Na^+}}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	16,49	25,51
$-\phi_{Dis_{Na^+}}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0,73	1,12
$-\phi_{Rep_{Na^+}}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-6,92	-21,78

Für Ethan zeigt sich, dass die Gesamtwechselwirkungsstärke von den induktiven Wechselwirkungen dominiert wird. So ist deren Beitrag um den Faktor 8 höher als der Anteil der Wechselwirkungen infolge des Quadrupolmoments. Im Gegensatz dazu setzt sich die anziehende Wechselwirkungsstärke zwischen Ethen und einem  $\text{Na}^+$ -Kation zu gleichen Teilen aus Induktions- und Kation-Quadrupol-Wechselwirkungen zusammen. Dieser Unterschied ist auf das in etwa zweieinhalbmals höhere Quadrupolmoment des Ethens im Vergleich zu Ethan zurückzuführen. Das Verhältnis der attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen beträgt für Ethan ca. 2,8. Für Ethen ist der Beitrag der repulsiven Wechselwirkungen aufgrund des geringeren Abstands zwischen Kation und Molekül etwas größer, sodass sich das Verhältnis zu 2,4 ergibt. Der Anteil der Dispersionswechselwirkungen ist für beide Kohlenwasserstoffe nahezu vernachlässigbar gering.

Die Adsorptivmoleküle können jedoch vermutlich nicht nur mit einem Kation wechselwirken. Aufgrund ihrer Größe und der geringen Abstände zwischen den Kationen im Zeolith ist es denkbar, dass Moleküle gleichzeitig Wechselwirkungen mit mehreren Kationen ausbilden. Um diese Annahme zu überprüfen, ist es notwendig, die Abstände zwischen den Kationen zu kennen. Mit einem einfachen geometrischen Modell wurde anhand von Literaturdaten die Faujasit-Struktur in einem 3D-CAD Programm konstruiert [94, 111, 112]. Da sich die



Bindungen zwischen den *T*-Atomen und den Sauerstoffatomen sowie die Winkel der Bindungen unterscheiden, wurden Mittelwerte gebildet, um die Konstruktion zu vereinfachen. So können beispielsweise die Bindungslängen zwischen *Si*-Atomen und *O*-Atomen, je nach Lage des Sauerstoffatoms (siehe Abbildung 12), im Bereich von 1,586 Å bis 1,658 Å liegen. Als Mittelwert für die Bindungsart wurde ein Abstand von 1,618 Å gewählt. Die mittels Röntgendiffraktometrie ermittelten Kationenpositionen wurden anschließend anhand der Abstände zu den Sauerstoffatomen in die fertigmodellerte Struktur eingefügt [94, 112]. In Tabelle 10 sind die Abstände zwischen Paaren aus Kationenpositionen angegeben. Dabei handelt es sich um die jeweils kürzesten Abstände, da für diesen Fall die stärksten Wechselwirkungen auftreten. Die Kationen wurden auch hier als Punktladungen angenommen. Für den Abstand von Position II zu III sind zwei Längen angegeben, da hier zwei Fälle unterschieden werden müssen. Nach Abbildung 12 kann sich das Kation auf Position II entweder am selben Sodalithkäfig befinden wie das Kation auf Position III oder das Kation auf Position II liegt im Sechser-Einfachring des benachbarten Sodalithkäfigs.

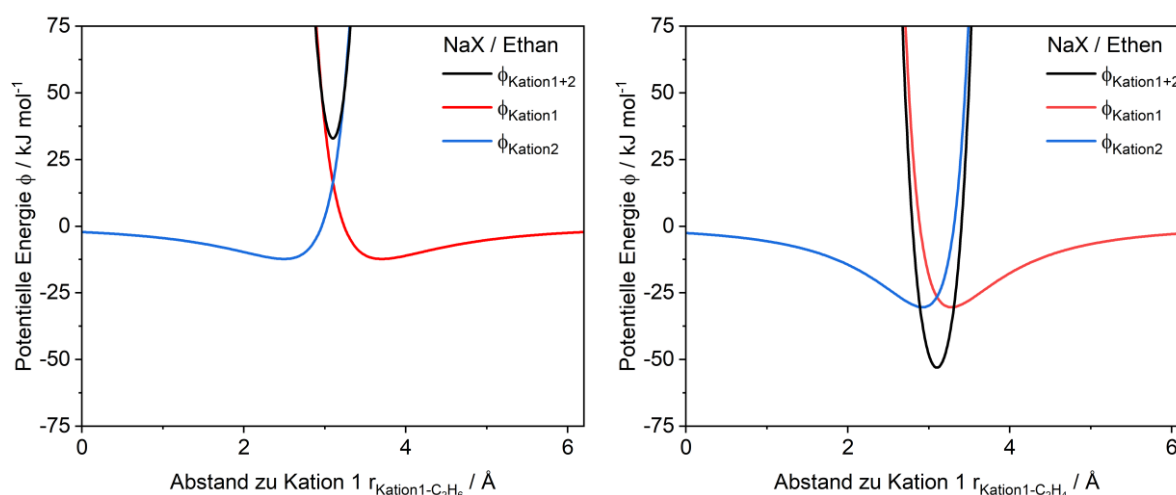
**Tabelle 10: Abstände zwischen Kationenpositionen**

Kationenpaar	Kürzester Abstand	Kommentar
II zu III	5,68 Å	II und III liegen an benachbarten Sodalithkäfigen.
II zu III	5,23 Å	II und III liegen am selben Sodalithkäfig.
II zu III'	4,31 Å	II und III' liegen im selben Superkäfig.
III zu III'	6,01 Å	III und III' liegen im selben Superkäfig, aber nicht in derselben Vier-Ringkette.
III' zu III'	5,85 Å	III' und III' liegen im selben Superkäfig, aber nicht in derselben Vier-Ringkette.

Der Vergleich der Abstände mit simulierten Daten aus der Literatur lässt vermuten, dass das hier verwendete einfache Modell die Abstände unterschätzt. So beträgt laut einer Monte Carlo Simulation von Mellot-Draznieks et al. [113] der kürzeste Abstand zwischen benachbarten Kationen auf den Positionen II und III' 4,7 Å und zwischen zwei Kationen auf der Position III' 6,2 Å.

Da der Abstand zwischen zwei Kationen auf Position III' mit 6,2 Å dem doppelten Abstand der optimalen Anlagerung von Ethan (3,7 Å) und Ethen (3,28 Å) an einem Kation am nächsten kommt, wurde für dieses Kationenpaar eine beispielhafte Berechnung durchgeführt, welche

die Wechselwirkungen des Adsorptivs mit beiden Kationen berücksichtigt. Als Vereinfachung wurden die Gitterwechselwirkungen vernachlässigt. Außerdem wurde angenommen, dass sich die Adsorptivmoleküle als Punktladung auf der direkten Verbindungsachse zwischen den Kationen befinden.



**Abbildung 25: Verläufe der Gesamtwechselwirkungen mit Kation 1 und Kation 2 sowie die resultierende Überlagerung aufgetragen gegen den Abstand zwischen dem Adsorptivmolekül und Kation 1 für Ethan (links) und Ethen (rechts).**

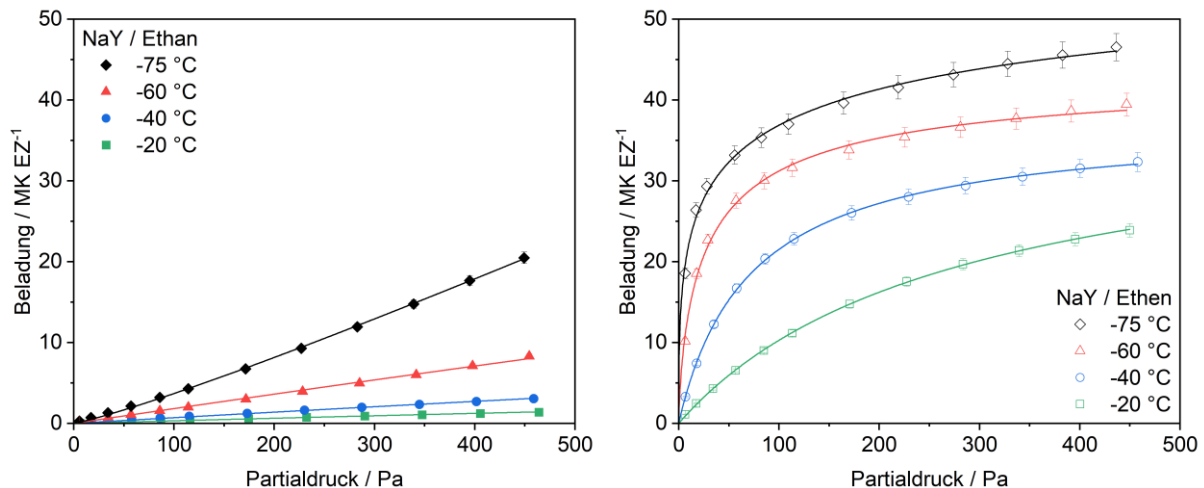
Abbildung 25 zeigt die Verläufe der potentiellen Energie in Abhängigkeit des Abstands zwischen dem Adsorptivmolekül und Kation 1. Für beide Kohlenwasserstoffe bildet sich bei dem halben Abstand von 3,1 Å eine Potentialmulde aus. Diese entsteht durch die Überlagerung der Wechselwirkungen, welche mit den beiden Kationen auftreten. Die Potentialmulde für die Summe der Wechselwirkungen beider Kationen (schwarze Kurve) liegt sowohl für Ethan als auch für Ethen bei genau dem halben Abstand zwischen den Kationen. Sie unterscheidet sich damit von der Lage der Potentialmulden für die Wechselwirkung mit einem Kation (rote und blaue Kurve). Eine optimale Anlagerung an ein Kation ist nicht möglich, weil dann die Abstoßungskräfte des anderen Kations zu groß werden. Für den Fall, dass sich ein Molekül zwischen zwei Kationen auf einer planaren Ebene anlagert, schieben beide Kationen das Molekül somit in Richtung des anderen Kations. Entsprechend wirkt in der Mitte der beiden Kationen die gleiche Kraft von beiden Seiten auf das Molekül ein und es bildet sich ein Kräftegleichgewicht aus. Links von der Potentialmulde werden die repulsiven Wechselwirkungen durch den geringen Abstand zu Kation 1 so groß, dass auch die Gesamtwechselwirkungsstärke stark ansteigt und somit repulsiv ist. Rechts von der Potentialmulde tritt derselbe Effekt infolge der abstoßenden Wechselwirkungen durch den geringen Abstand zu Kation 2 auf. Für Ethan beträgt die potentielle Energie in der Potentialmulde +32,93 kJ·mol<sup>-1</sup>. Die abstoßenden Wechselwirkungen sind also größer als die anziehenden Wechsel-

wirkungen. Entsprechend würde das Molekül diese Positionierung in der Mitte der beiden Kationen nicht einnehmen. Stattdessen würde sich das Ethanmolekül parallel zum Gitter verschieben und einen Abstand einnehmen, bei dem in der Summe anziehende Wechselwirkungen auftreten. Beträgt der Abstand des Ethanmoleküls zu beiden Kationen beispielsweise 3,7 Å, was dem optimalen Abstand aus der Berechnung mit einem Kation entspricht, würde die resultierende, attraktive Gesamtwechselwirkungsstärke maximiert werden. Für Ethen liegt die Potentialmulde bei  $-53,01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Es treten also anziehende Wechselwirkungen auf, welche sogar größer sind als die Stärke der Wechselwirkung mit nur einem Kation ( $-30,39 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Ethen bildet daher im Gegensatz zu Ethan an dieser Position vermutlich Wechselwirkungen mit zwei Kationen aus. Dass anziehende Wechselwirkungen ausgebildet werden, kann auf die geringe Differenz des Abstandes auf der direkten Verbindungsachse von 3,1 Å zum optimalen Abstand von 3,28 Å bei der Adsorption an einem Kation zurückgeführt werden. Für den beispielhaft gewählten Abstand gilt für Ethen demnach, dass die mit abnehmendem Abstand zwischen Adsorptivmolekül und Kation stark ansteigenden repulsiven Wechselwirkungen durch die anziehenden Wechselwirkungen von dem zweiten Kation überkompensiert werden. Bei geringeren Abständen zwischen den Kationen (siehe Tabelle 10) kann es auch für Ethen bei der Interaktion mit zwei Kationen zu abstoßenden Wechselwirkungen kommen. Das Beispiel verdeutlicht jedoch, dass für Ethen im Vergleich zu Ethan eine größere Anzahl an unterschiedlichen Adsorptionsplätzen existiert, an denen anziehende Wechselwirkungen mit mehreren Kationen auftreten können. Dies bestätigt also die zuvor aufgestellte These, dass der Zeolith und die Kationen für Ethen eine heterogenere Adsorbensoberfläche darstellen.

### Adsorption von Ethan und Ethen am Zeolith NaY

In Abbildung 26 sind die Adsorptionsisothermen von Ethan (links) und Ethen (rechts) am Zeolith NaY bei Temperaturen zwischen  $-20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $-75 \text{ }^{\circ}\text{C}$  dargestellt. Die Ethan-Isothermen zeigen am Zeolith NaY ausschließlich lineare Verläufe. Es tritt also keine Sättigung und keine Änderung der energetischen Wertigkeit der Adsorptionsplätze auf. Der Zeolith NaY weist aufgrund des höheren  $Si/Al$ -Verhältnisses im Vergleich zum Zeolith NaX eine geringere Gesamtanzahl an Kationen (55 pro Einheitszelle) und auch eine geringere Anzahl an erreichbaren Kationen auf. Nach dem Modell von Frising und Leflaive lagern sich 32  $Na^{+}$ -Kationen auf der für die Adsorptivmoleküle erreichbaren Position II im Superkäfig an. Die restlichen Kationen befinden sich in den nicht-zugänglichen Sodalithkäfigen auf den Positionen I und I'. Aufgrund der Linearität der Isothermen und da die Beladung von  $32 \text{ MK}\cdot\text{EZ}^{-1}$  nicht überschritten wird, kann angenommen werden, dass die Ethanmoleküle an den Kationen auf Position II adsorbieren. Alle Adsorptionsplätze scheinen dabei energetisch gleichwertig zu sein. Die Berechnungen der Wechselwirkungsstärken, welche für den Zeolith NaX durchgeführt wurden, können auf den Zeolith NaY übertragen werden (siehe Tabelle 9).

Anzumerken sei an dieser Stelle, dass die Gitterwechselwirkungen vermutlich noch schwächer sind als am Zeolith NaX, da das Zeolithgitter aufgrund des geringeren Aluminiumanteils schwächer geladen ist. Die Ergebnisse zeigen, dass auch hier zeitgleich Wechselwirkungen mit dem Zeolithgitter und den Kationen ausgebildet werden.



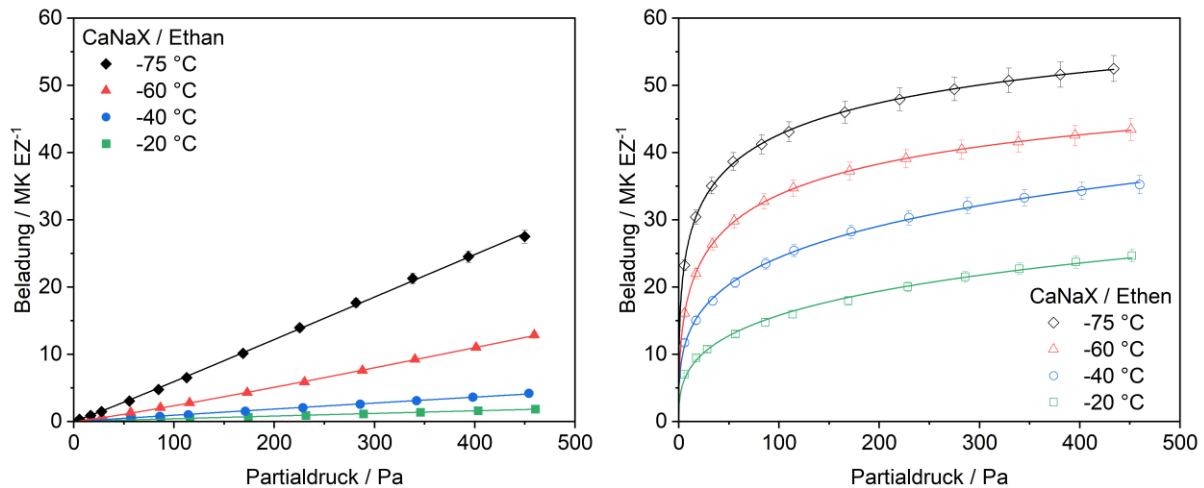
**Abbildung 26: Adsorptionsisothermen von Ethan (links) und Ethen (rechts) am Zeolith NaY bei Temperaturen zwischen -20 °C und -75 °C.**

Wie schon die Ethen-Isothermen am Zeolith NaX sind auch die Ethen-Isothermen am Zeolith NaY rechtsgekrümmt. Die Oberfläche des Zeolithen mit ihren Adsorptionsplätzen ist für Ethen somit energetisch heterogen. Der Vergleich mit den Isothermen des Zeolithen NaX zeigt jedoch, dass die Isothermen am Zeolith NaY weniger stark gekrümmt sind. Da der Zeolith NaX zwei verschiedene Kationenposition bei der Adsorption zur Verfügung stellt und mehr Kationen erreichbar sind, existiert eine größere Anzahl an verschiedenen Adsorptionsplätzen im Vergleich zum Zeolith NaY, der ausschließlich Kationen auf Position II besitzt. Auch bei den Wechselwirkungen mit zwei Kationen stellt der Zeolith NaY im Vergleich zum Zeolith NaX eine homogenere Oberfläche dar, da nur eine Kationenposition besetzt ist.

### Adsorption von Ethan und Ethen am Zeolith CaNaX

Abbildung 27 zeigt die Adsorptionsisothermen von Ethan (links) und Ethen (rechts) am Zeolith CaNaX für die Temperaturen -20 °C, -40 °C, -60 °C und -75 °C. Alle Adsorptionsisothermen von Ethan am Zeolith CaNaX sind linear. Auch hier scheint die Zeolithoberfläche energetisch homogene Adsorptionsplätze für die Ethanmoleküle bereitzustellen. Der Zeolith CaNaX besitzt das gleiche  $Si/Al$ -Verhältnis wie der Zeolith NaX, benötigt jedoch aufgrund der zweifach positivgeladenen Calciumkationen lediglich 54 Kationen für die elektrische Neutralität des Zeolithen. Bei 35 Kationen handelt es sich um  $Ca^{2+}$ -Kationen. Die restlichen 19 Kationen sind einfach positivgeladene Natriumkationen. In der Literatur besteht kein Konsens, wo sich die unterschiedlichen Kationen in einem Mischzeolith anordnen [93]. Die Ethan-Isothermen

deuten darauf hin, dass sich entweder ausschließlich eine Kationenart auf den erreichbaren Positionen befindet oder kein signifikanter Unterschied in der energetischen Wertigkeit der Kationenarten bei der Adsorption von Ethan auftritt. Alle Ethen-Isothermen weisen wieder eine Rechtskrümmung auf. Nach einem steilen Anstieg im niedrigen Partialdruckbereich verlaufen die Isothermen ab einem Partialdruck von 150 Pa deutlich flacher.

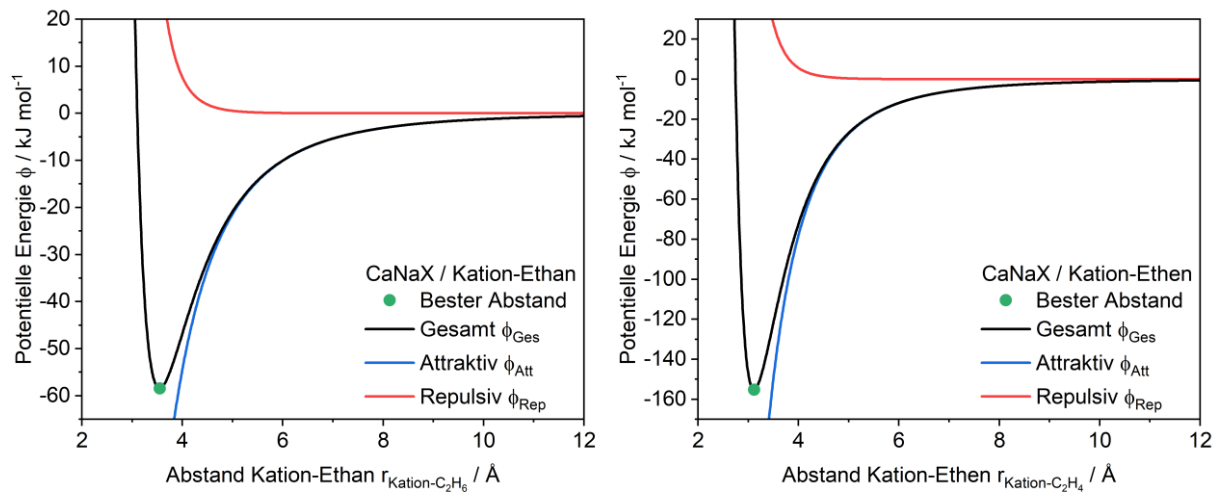


**Abbildung 27: Adsorptionsisothermen von Ethan (links) und Ethen (rechts) am Zeolith CaNaX bei Temperaturen zwischen -20 °C und -75 °C.**

Analog zu den Berechnungen der Wechselwirkungsstärken mit den  $Na^+$ -Kationen wurden die energetischen Beiträge bei der Adsorption an  $Ca^{2+}$ -Kationen berechnet. Die abstandsabhängigen Verläufe der attraktiven, repulsiven und der Gesamtwechselwirkungsstärken von Ethan (links) und Ethen (rechts) mit einem  $Ca^{2+}$ -Kation sind in Abbildung 28 dargestellt.

Im Vergleich zu den Natriumkationen des Zeolithen NaX nehmen die attraktiven Wechselwirkungen mit den zweiwertigen Calciumkationen zu. Die höhere Ladung der Calciumkationen führt bei beiden Kohlenwasserstoffen zu stärkeren Induktions- und Quadrupol-Kation-Wechselwirkungen verglichen mit den einwertigen Natriumkationen. Obwohl die repulsiven Wechselwirkungen nicht von der Ladung abhängen, sind die Verhältnisse der attraktiven zu den repulsiven Wechselwirkungen dennoch nahezu identisch zu denen bei der Adsorption an den Natriumkationen. Das höhere Polarisierbarkeitsvolumen und die höhere magnetische Suszeptibilität des Calciums führen zu stärkeren Repulsionswechselwirkungen als im Falle des Natriums. Beide Moleküle nehmen im Vergleich zur Adsorption an den Natriumkationen bei der optimalen Anlagerung an den Calciumkationen nur einen geringfügig kleineren Abstand ein. Die größeren Beiträge der anziehenden und der abstoßenden Wechselwirkungen bei gleichbleibendem Verhältnis sorgen dafür, dass die Gesamtstärke der Wechselwirkungen bei der Adsorption an den  $Ca^{2+}$ -Kationen sowohl für Ethan als auch für Ethen jedoch fast um den Faktor 5 größer ist als bei den  $Na^+$ -Kationen. Die Berechnungen zeigen demnach, dass

sich die Adsorption von Ethan an  $Na^+$ -Kationen und  $Ca^{2+}$ -Kationen stark unterscheiden sollte. Entsprechend diesen Überlegungen müssten die linearen Ethan-Isothermen auf eine homogene Verteilung von Kationen auf den erreichbaren Positionen zurückzuführen sein. Es sollte sich also nur eine Kationenart, aufgrund der höheren Anzahl vermutlich die Calciumkationen, auf der erreichbaren Position II befinden.



**Abbildung 28: Verläufe der attraktiven, repulsiven und Gesamtwechselwirkungen mit einem  $Ca^{2+}$ -Kation in Abhängigkeit des Abstands der Wechselwirkungspartner für Ethan (links) und Ethen (rechts).**

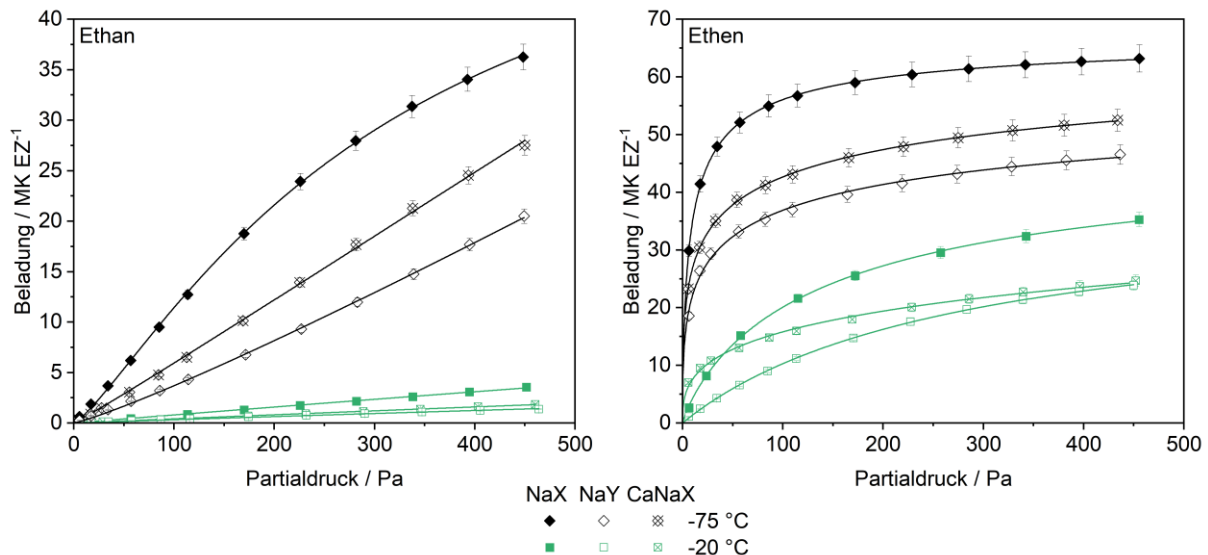
Die Beiträge der einzelnen Wechselwirkungsarten zu den attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen im optimalen Anlagerungsabstand (siehe grüner Punkt in Abbildung 28) sind in Tabelle 11 aufgeführt.

**Tabelle 11: Energetische Beiträge bei Wechselwirkungen von Ethan und Ethen mit  $Ca^{2+}$ -Kationen im Gleichgewichtsabstand**

		Ethan	Ethen
$-\phi_{Ges}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	58,43	155,19
$r_{Kation-i}$	Å	3,55	3,12
$-\phi_{ElQu}(Ca^{2+}-i)$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	10,18	137,92
$-\phi_{Ind_{Ca^{2+}}}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	77,86	124,63
$-\phi_{Dis_{Ca^{2+}}}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	2,55	4,07
$-\phi_{Rep_{Ca^{2+}}}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-32,16	-111,42

### Vergleich der Adsorptionseigenschaften der Zeolithe

Um die Adsorption von Ethan und Ethen an den drei Zeolithen NaX, NaY und CaNaX miteinander zu vergleichen, sind in Abbildung 29 die Isothermen bei den Temperaturen  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$  dargestellt.



**Abbildung 29: Adsorptionsisothermen von Ethan (links) und Ethen (rechts) an den Zeolithen NaX, NaY und CaNaX bei den Temperaturen  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ .**

Die Anordnung der Isothermen der verschiedenen Materialien bei den gleichen Temperaturen und gleichem Adsorptiv kann wie folgt erklärt werden. Die Ethan-Isotherme am Zeolith NaX liegt bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  über der Isotherme des Zeolithen NaY, da der Typ X Zeolith aufgrund des höheren Aluminiumanteils mehr Kationen aufweist, welche sich zum Teil auf den hochwertigen Plätzen III/III' anordnen. Die möglichen Bindungsstellen sind beim Zeolith NaX im Vergleich zum Zeolith NaY also nicht nur in ihrer Anzahl größer, sondern auch in ihrer Attraktivität für die Adsorptivmoleküle. Basierend auf der Annahme, dass Ethan gleichzeitig mit Kationen und dem Zeolithgitter Wechselwirkungen ausbildet, kann auch die stärkere Ladung des Gitters, erneut aufgrund des höheren Aluminiumanteils beim Zeolith NaX, ein verstärkender Faktor für die höheren Beladungen sein. Die höhere Gitterladung bei den Typ X Zeolithen kann auch als Argument für die höheren Beladungen des Zeolithen CaNaX im Vergleich zum Zeolith NaY angeführt werden. Zusätzlich dazu können die zweiwertigen Calciumkationen ein stärkeres Dipolmoment im Ethanmolekül induzieren und folglich auch stärkere Wechselwirkungen ausbilden als die einfachgeladenen Natriumkationen. Dass die Ethan-Isothermen des Zeolithen NaX oberhalb der Isothermen des Zeolithen CaNaX liegen, bedeutet, dass bei der Adsorption von Ethan die Positionierung der Kationen einen größeren Einfluss hat als die Ladung der Kationen. Die  $\text{Na}^+$ -Kationen auf Position III/III' im Zeolith NaX stellen bessere Adsorptionsplätze dar als die zweifachgeladenen Calciumkationen, welche sich vermutlich auf

Position II befinden. Eine weitere Möglichkeit ist, dass die höhere Anzahl an erreichbaren Kationen in einer Einheitszelle des Zeolithen NaX dazu führt, dass mehr Adsorptionsplätze existieren, an denen Wechselwirkungen mit mehreren Kationen ausgebildet werden können. Die Reihenfolge der Isothermen ( $\text{NaX} > \text{CaNaX} > \text{NaY}$ ) bleibt bei der Temperaturabsenkung von  $-20\text{ °C}$  auf  $-75\text{ °C}$  gleich, lediglich die Abstände zwischen den Isothermen werden größer. Dies ist im Einklang mit der van't Hoff Gleichung (Gleichung 4.1), welche besagt, dass stärkere Wechselwirkungen auch in größerem Maße temperaturabhängig sind. Entsprechend profitieren die Wechselwirkungen am Zeolith NaX am stärksten von der Temperaturabsenkung und die Kapazitätssteigerung fällt am größten aus. Die Wechselwirkungen des Zeolithen CaNaX, welche bei  $-20\text{ °C}$  nur geringfügig stärker sind als die des Zeolithen NaY, profitieren ebenfalls in einem höheren Maße als die Wechselwirkungen am Zeolith NaY.

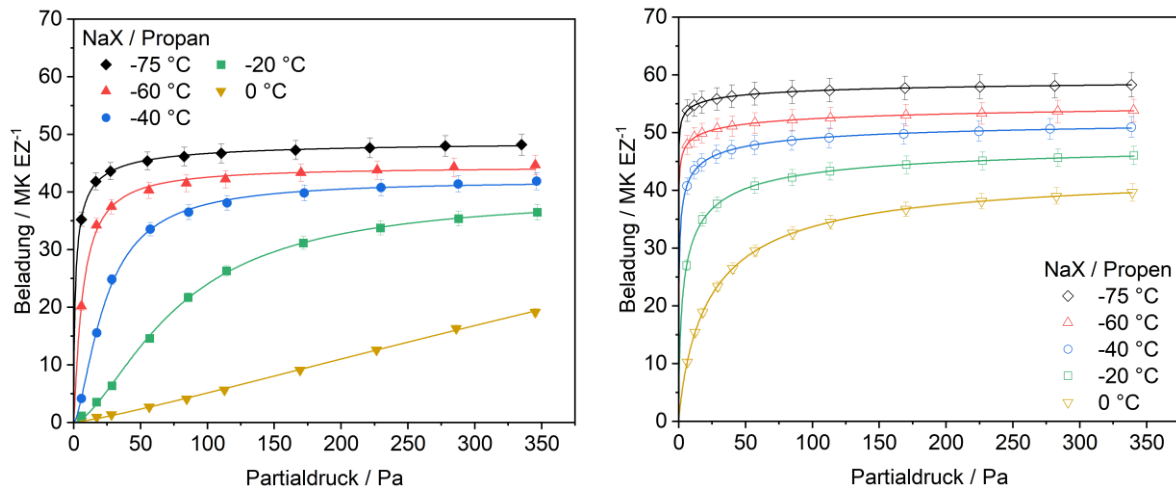
$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta h_{ads}}{R \cdot T^2} \quad 4.1$$

Die Anordnung der Ethen-Isothermen kann ebenfalls über die verschiedenen Eigenschaften der Zeolithe erklärt werden. Dass die Isotherme des Zeolithen NaX sowohl bei  $-20\text{ °C}$  als auch bei  $-75\text{ °C}$  oberhalb der Isotherme des Zeolithen NaY verläuft, ist erneut auf die größere Anzahl an Kationen und das Vorhandensein von Kationen auf Position III/III' zurückzuführen. Im Fall von Ethen haben die zweiwertigen Calciumkationen des Zeolithen CaNaX einen größeren positiven Einfluss. So liegt die Isotherme des Zeolithen CaNaX zu Beginn deutlich über der des Zeolithen NaY, nähert sich dieser bei hohen Partialdrücken jedoch an. Vermutlich befinden sich nur wenige starke  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen auf erreichbaren Plätzen, weshalb die Isotherme zu Beginn stark ansteigt, jedoch auch schnell abflacht. Während die Ethenmoleküle am Zeolith CaNaX bereits schwächere Wechselwirkungen ausbilden, lateral oder mit dem Zeolithgitter, sind am Zeolith NaY noch Natriumkationen verfügbar. Auch der frühe Schnittpunkt der Zeolith CaNaX Isotherme mit der Zeolith NaX Isotherme bei ca.  $14\text{ MK} \cdot \text{EZ}^{-1}$  deutet auf wenige erreichbare  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen hin, die bereits bei geringen Partialdrücken abgesättigt werden, während am Zeolith NaX noch Wechselwirkungen mit den attraktiven Kationen an Position III/III' ausgebildet werden können. Die Temperaturabsenkung auf  $-75\text{ °C}$  führt dazu, dass im betrachteten Partialdruckbereich kein Schnittpunkt der Zeolith CaNaX und der Zeolith NaX Isotherme auftritt. Der Zeolith NaX erreicht bereits beim ersten Messpunkt eine höhere Beladung als der Zeolith CaNaX. Die größere Anzahl an Bindungsstellen überkompensiert also die höhere Kationenladung. Die höheren Beladungen des Zeolithen CaNaX bei  $-75\text{ °C}$  im Vergleich zum Zeolith NaY können erneut durch die stärkere Temperaturabhängigkeit der stärkeren Wechselwirkungen zwischen den  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen und dem Ethen und den Wechselwirkungen mit dem stärker geladenen Zeolithgitter des Zeolithen vom Typ X begründet werden.



#### 4.1.2 Adsorption von Propan und Propen am Zeolith NaX

Zur Untersuchung des Einflusses der Kohlenwasserstoffkettenlänge auf die Adsorption wurden die  $C_3$ -Moleküle Propan und Propen untersucht. Da der Zeolith NaX die höchsten Kapazitäten für Ethan und Ethen aufweist, wurde dieser auch für die  $C_3$ -Kohlenwasserstoffe verwendet. Die Isothermen von Propan (links) und Propen (rechts) am Zeolith NaX im Temperaturbereich zwischen 0 °C und -75 °C sind in Abbildung 30 dargestellt.



**Abbildung 30: Adsorptionsisothermen von Propan (links) und Propen (rechts) am Zeolith NaX bei Temperaturen zwischen 0 °C und -75 °C.**

Die in Abbildung 30 gezeigten Adsorptionsisothermen von Propan weisen größtenteils rechtsgekrümmte Verläufe auf. Lediglich die Isotherme bei 0 °C ist linear. Wie bei Ethan lässt sich auch für die Propan erkennen, dass die Isothermen bis zu einer Beladung von ca. 24 Molekülen pro Einheitszellen linear verlaufen. Die Moleküle lagern sich vermutlich an den Kationen auf Position III/III' an. Sobald diese Adsorptionsplätze besetzt sind, tritt eine Krümmung bedingt durch einen Wechsel der energetischen Wertigkeit der Adsorptionsplätze auf. Für Temperaturen unterhalb von -40 °C gehen die Isothermen in ein Sättigungsplateau über, welches sich mit Absenken der Temperatur zu höheren Beladungswerten verschiebt. Die Erhöhung der Sättigungsbeladung lässt sich dabei auf die Ähnlichkeit der adsorbierten Phase mit einer Flüssigkeit zurückführen. Die Dichte einer Flüssigkeit nimmt mit Absenken der Temperatur zu und so verhält es sich auch mit den Sättigungsplateaus der Propan-Isothermen. Die zunehmende Dichte der adsorbierten Phase mit Absenken der Temperatur führt dazu, dass mehr Moleküle in eine Einheitszelle passen. Um die Analogie zwischen der adsorbierten Phase und einer Flüssigphase zu untermauern, wurde eine Simulation mit der Software *Aspen Plus* durchgeführt, um die temperaturabhängige Flüssigkeitsdichte mit den maximalen Beladungen im Sättigungszustand zu vergleichen. Die Simulation wurde mithilfe eines Flashes unter Anwendung des Rackett Modells bei den Sättigungsdampfdrücken

durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Simulation sind in Tabelle 12 aufgeführt. Als Sättigungsbeladung wurde die monomolekulare Beladung  $X_{mon}$  der Sips-Fits angenommen. Da für die Propan-Isotherme bei 0 °C mit  $119,66 \text{ MK} \cdot \text{EZ}^{-1}$  kein physikalisch sinnvoller Wert erreicht wird, kann kein Vergleich mit der Flüssigkeitsdichte gezogen werden.

**Tabelle 12: Temperaturabhängige Flüssigkeitsdichten von Propan und Propen**

Temperatur	Propan		Propen	
	Beladung, $\text{MK} \cdot \text{EZ}^{-1}$	Flüssigkeitsdichte, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Beladung, $\text{MK} \cdot \text{EZ}^{-1}$	Flüssigkeitsdichte, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
0 °C	-	528,95	43,68	547,90
-20 °C	39,57	555,15	48,81	576,10
-40 °C	41,99	579,40	53,51	602,10
-60 °C	44,38	602,13	58,59	626,40
-75 °C	49,03	618,37	61,78	643,74

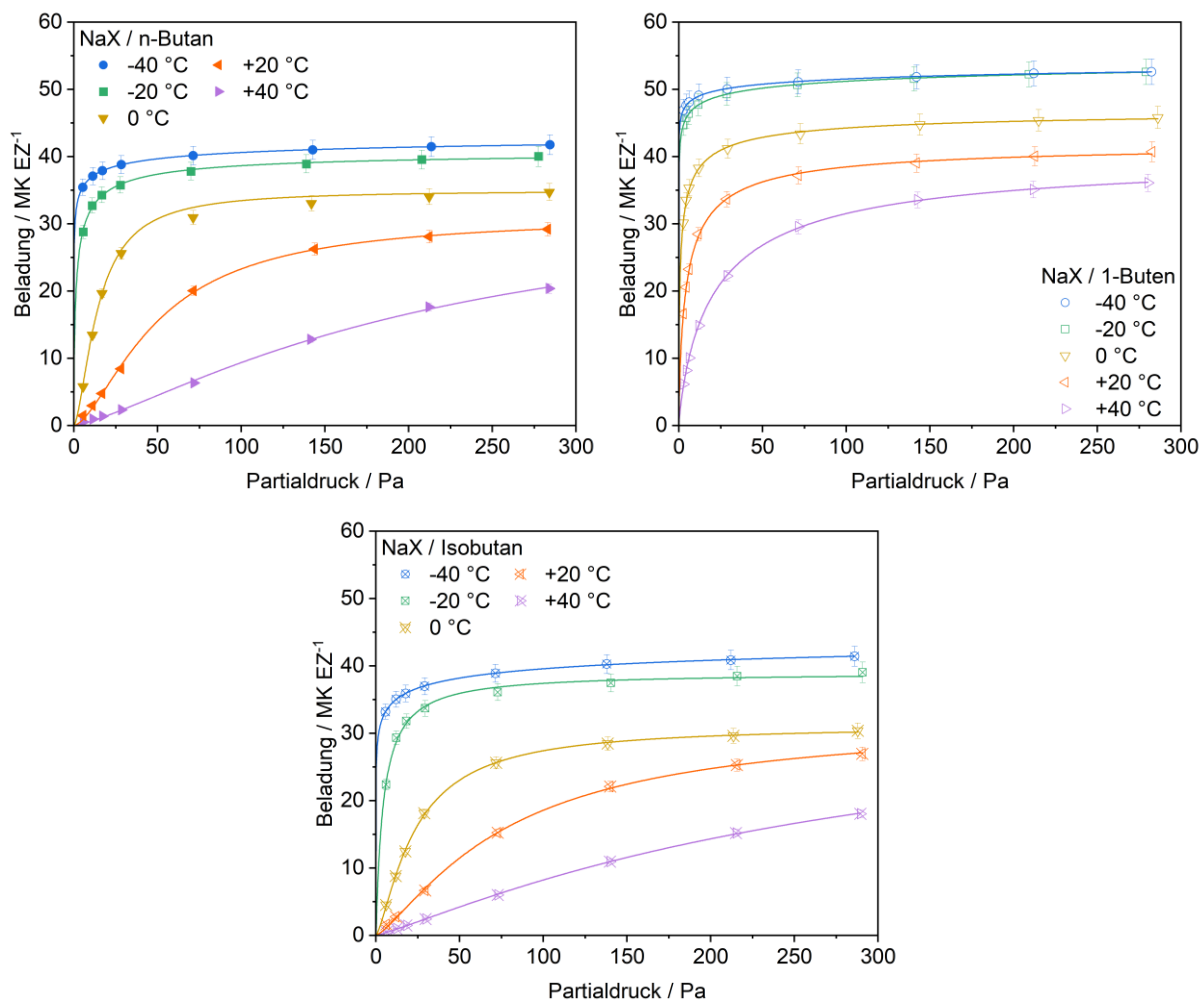
Die Änderungen der Sättigungsbeladungen mit Absenken der Temperatur liegen in einer ähnlichen Größenordnung wie die Dichteänderungen. Die geringen Abweichungen können dadurch erklärt werden, dass bei der Adsorption nicht nur Wechselwirkungen zwischen gleichartigen Molekülen auftreten, sondern auch Wechselwirkungen mit der Adsorbensoberfläche, die eine andere Temperaturabhängigkeit besitzen können.

Die Adsorptionsisothermen von Propen erreichen für alle Temperaturen näherungsweise die jeweilige Sättigungsbeladung. Die Werte der Sättigungsbeladungen liegen dabei höher als die des Propan. Dies lässt sich durch die Molekülgröße erklären. Da Propen aufgrund der Doppelbindung zwei Wasserstoffatome weniger besitzt als Propan und die Doppelbindung zu einer stärkeren Anziehung zwischen den Kohlenstoffatomen führt, ist das Molekülvolumen geringer. Beim Vergleich der  $\text{C}_3$ -Kohlenwasserstoffe fällt auf, dass der Unterschied zwischen den Isothermen bei gleicher Temperatur kleiner ist als zwischen Ethan und Ethen. Dies kann auf die unterschiedlichen Bindungen bzw. deren Anzahl zurückgeführt werden. Da Ethan und Ethen nur zwei Kohlenstoffatome besitzen, gibt es in beiden Molekülen nur eine C-C Bindung. Während Ethan eine einfache  $\sigma$ -Bindung zwischen den beiden C-Atomen hat, liegt im Ethen eine zusätzliche  $\pi$ -Bindung vor. Die Art der Bindung zwischen den C-Atomen ist also unterschiedlich. Bei den  $\text{C}_3$ -Kohlenwasserstoffen liegen jeweils zwei C-C Bindungen vor. Bei Propan liegen  $\sigma$ -Bindungen vor und im Propenmolekül besitzt eine der C-C Bindungen eine zusätzliche  $\pi$ -Bindung. Der Unterschied der Bindungsarten bei Propan und Propen ist kleiner,

da beide eine Einfachbindung besitzen und sich somit nur eine C-C Bindung unterscheidet. Diese Überlegung führt dazu, dass auch die Adsorptionsisothermen der C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffe geringere Unterschiede aufweisen als die Isothermen der C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffe.

#### 4.1.3 Adsorption von n-Butan, 1-Buten und Isobutan am Zeolith NaX

Um die Trends, welche bei der Erhöhung der Kettenlänge von C<sub>2</sub> zu C<sub>3</sub> beobachtet wurden, zu verifizieren, wurden Versuche mit den C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen n-Butan und 1-Buten durchgeführt. Als Adsorbens wurde erneut der Zeolith NaX verwendet. Zusätzlich zu den linearen C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen wurde das verzweigte Butanisomer Isobutan untersucht.



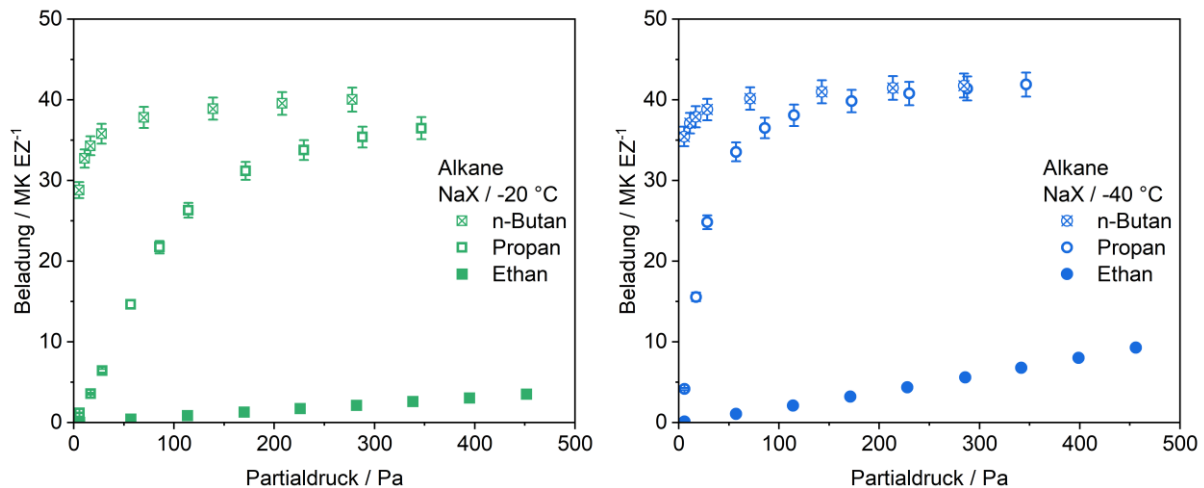
**Abbildung 31: Adsorptionsisothermen von n-Butan (oben links), 1-Buten (oben rechts) und Isobutan (unten) am Zeolith NaX bei Temperaturen zwischen +40 °C und -40 °C.**

Die Adsorptionsisothermen von n-Butan am Zeolith NaX im Temperaturbereich von +40 °C bis -40 °C sind in Abbildung 31 links oben dargestellt. In dem Diagramm ist zu erkennen, dass bereits bei +40 °C eine Krümmung der Isotherme auftritt. Diese Krümmung nimmt mit Absenken der Temperatur weiter zu. Im Gegensatz zu den Alkan-Isothermen der C<sub>2</sub>- und C<sub>3</sub>-

Kohlenwasserstoffe weisen die Isothermen von n-Butan bereits eine Krümmung unterhalb von 24 Molekülen pro Einheitszelle auf. Es treten also keine Wechselwirkungen ausschließlich mit den Kationen der Position III auf. Vermutlich sind die n-Butanmoleküle so groß, dass sie mit mehreren Kationen gleichzeitige Wechselwirkungen ausbilden können und der Zeolith somit keine energetisch homogene Oberfläche für n-Butan ist. Auffällig sind außerdem die identischen Sättigungsplateaus bei den Temperaturen  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Eine Temperaturabsenkung in diesem Bereich führt nicht mehr zu einer Erhöhung der Sättigungsbeladung, wie es bei den anderen Kohlenwasserstoffen der Fall ist. Lediglich die Steigung im Anfangsbereich nimmt zu. Dass es zu keiner Kapazitätserhöhung mehr kommt, liegt vermutlich an einer sterischen Hinderung bei der Adsorption. Die Moleküle können sich aufgrund der Größe und Positionierung nicht mehr richtig anordnen und blockieren für weitere Adsorptivmoleküle den Zugang zu den Adsorptionsplätzen. Derselbe Effekt tritt auch bei den Adsorptionsisothermen von 1-Buten auf. Auch hier erreichen die Isothermen bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  die gleiche Sättigungsbeladung. Diese liegt, wie bei den  $\text{C}_3$ -Kohlenwasserstoffen auch, aufgrund des kleineren Molekülvolumens für das Alken etwas höher als für das Alkan. Der Trend, dass sich die Isothermen der Alkane und Alkene mit zunehmender Kettenlänge immer stärker ähneln, setzt sich auch für die  $\text{C}_4$ -Kohlenwasserstoffe fort. Neben dem n-Alkan n-Butan wurde die Adsorption des iso-Alkans Isobutan untersucht. Beim Vergleich der n-Butan- und Isobutan-Isothermen zeigen sich nur geringfügig höhere Beladungen für das n-Alkan. Da die beiden Butanisomere sehr ähnliche physikalische Eigenschaften besitzen, ist die geringe Differenz in den Beladungen auf die geometrische Struktur der Moleküle zurückzuführen. Das lineare n-Butan ist weniger sperrig als das verzweigte Isomer und kann sich in der Zeolithstruktur vermutlich näher an die Wechselwirkungspartner anlagern. Damit kann n-Butan im Vergleich zu Isobutan stärkere Wechselwirkungen mit mehreren Bindungsstellen ausbilden.

#### 4.1.4 Einfluss der Kohlenwasserstoffkettenlänge auf die Adsorption

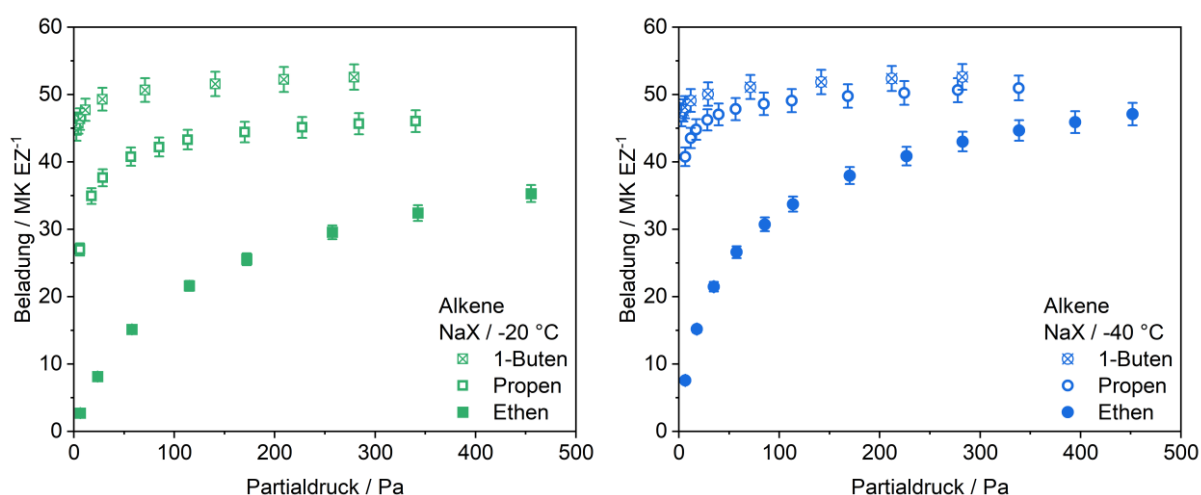
Der direkte Vergleich der Adsorptionsisothermen der n-Alkane am Zeolith NaX ist in Abbildung 32 dargestellt. Da für alle Kettenlängen Isothermen bei den Temperaturen  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufgenommen wurden, erfolgt der Vergleich anhand dieser Isothermen.



**Abbildung 32: Adsorptionsisothermen der n-Alkane am Zeolith NaX bei den Temperaturen -20 °C (links) und -40 °C (rechts).**

Bei beiden Temperaturen ordnen sich die Isothermen der Kettenlänge nach an. Der  $\text{C}_4$ -Kohlenwasserstoff n-Butan erreicht die höchsten Beladungen, während der Zeolith für Ethan die geringsten Beladungen zeigt. Dazwischen liegen jeweils die Isothermen von Propan. Außerdem führt eine größere Kettenlänge zu einer stärkeren Krümmung der Adsorptionsisotherme und somit zu einer bei geringeren Partialdrücken einsetzenden Sättigung. Dies lässt sich auf die Art der Wechselwirkung zurückführen, die die Alkane mit dem Zeolithen ausbilden. Die Berechnungen für Ethan zeigen, dass die Induktionswechselwirkungen mit den Kationen dominieren. Entscheidend für diese Art der Wechselwirkung ist die Polarisierbarkeit, welche mit steigender Kettenlänge zunimmt, was einen positiven Einfluss auf die Adsorptionseigenschaften hat. Für die länger-kettigen Moleküle steigt auch das Quadrupolmoment an. Da dieses quadratisch in die Berechnung der Quadrupol-Kation-Wechselwirkungen eingeht, steigt der Anteil dieser Wechselwirkungsart an der Gesamtwechselwirkungsstärke an. Der Beladungsunterschied zwischen den Adsorptionsisothermen nimmt mit größerer Kettenlänge ab. So weist der Zeolith für Propan eine im Durchschnitt 25mal höhere Kapazität als für Ethan auf. Die Kapazität für n-Butan ist wiederum durchschnittlich nur 10mal so hoch wie die für Propan. Mit Absenken der Temperatur werden die Unterschiede geringer. Bei -40 °C ist die Propankapazität nur noch 17mal so hoch wie die Ethankapazität und die Kapazität von n-Butan beträgt durchschnittlich nur noch das 3-fache der Propankapazität. Aus diesen Werten wird erkennbar, dass eine zunehmende Kettenlänge zu geringeren Unterschieden in den Adsorptionseigenschaften führt. Erklärt werden kann dies durch die prozentuale Molekülveränderung. Während der Kettenlängenunterschied von Ethan zu Propan ein Kohlenstoffatom, also 50 % der Kettenlänge des Ethans, ist, nimmt die Kettenlänge von Propan zu n-Butan nur noch um 33 % zu. Außerdem lässt sich aus diesen Werten ableiten, dass der Temperatureinfluss auf die kleinen Kettenlängen größer ist, was vor

allem daran liegt, dass die Isothermen der längerkettigen Moleküle bereits bei höheren Temperaturen in die Sättigung übergehen, sodass diese Moleküle nicht mehr so stark von einer Temperaturabsenkung profitieren können. Weiterhin wird anhand der Isothermen bei -40 °C der Einfluss der Molekülgröße auf die Sättigungsbeladung erkennbar. So schneidet die Propan-Isotherme die Isotherme des n-Butans und nimmt in der Sättigung höhere Beladungswerte an. Entsprechend dieser Überlegung sollte die Ethan-Isotherme in der Nähe der Sättigung bei hohen Partialdrücken erst die C<sub>4</sub>- und im Anschluss die C<sub>3</sub>-Isotherme schneiden und in ein höheres Sättigungsplateau übergehen.



**Abbildung 33: Adsorptionsisothermen der Alkene am Zeolith NaX bei den Temperaturen -20 °C (links) und -40 °C (rechts).**

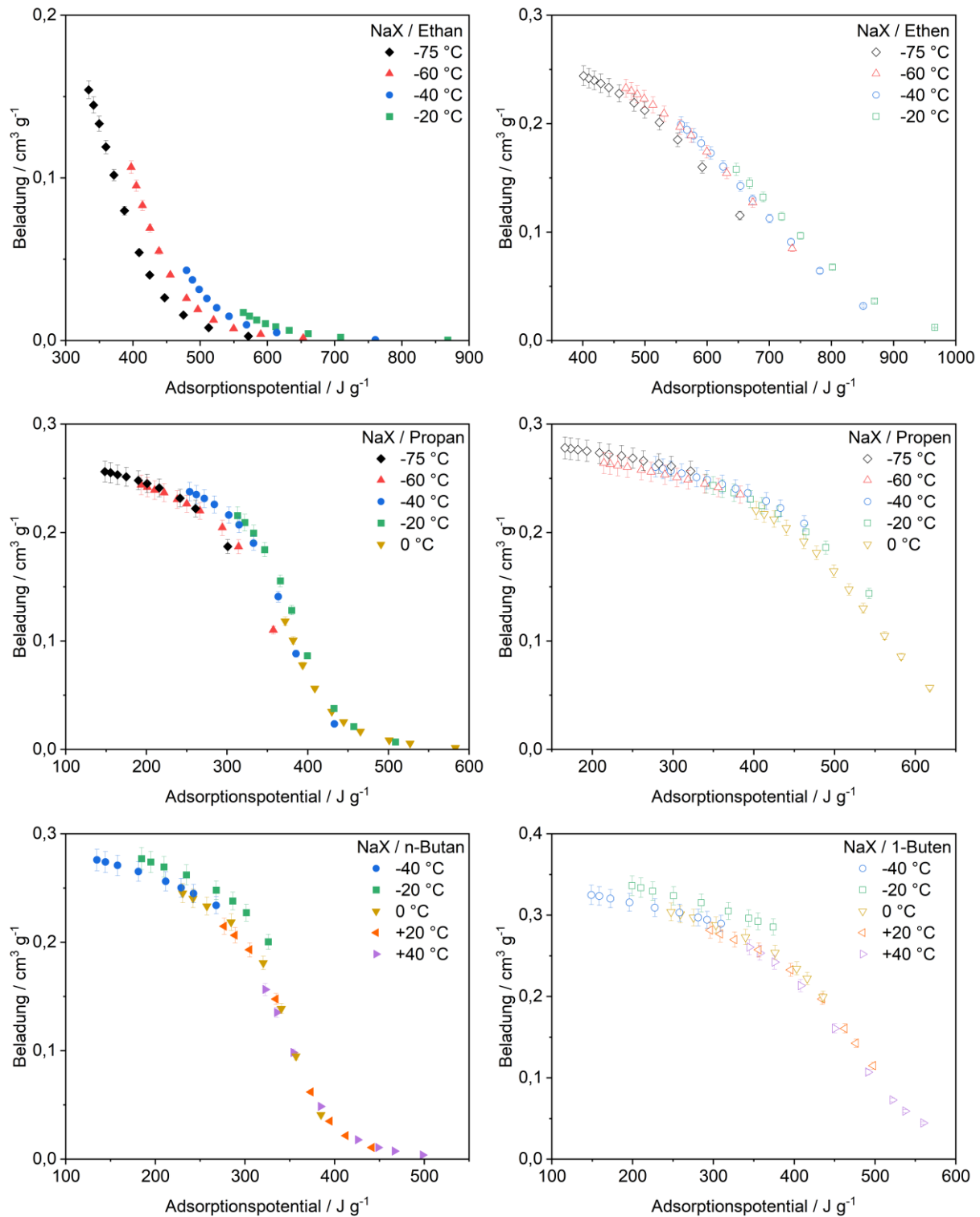
Die in Abbildung 33 dargestellten Isothermen der Alkene Ethen, Propen und 1-Buten bei -20 °C (links) und -40 °C (rechts) zeigen wie die Alkane das Verhalten, dass eine höhere Kettenlänge zu einer früheren Sättigung führt. Bei den Alkenen ist der Unterschied zwischen den Kettenlängen jedoch weniger stark ausgeprägt als bei den Alkanen. Bei -20 °C ist die Propenkapazität etwa 3mal so hoch wie die Kapazität für Ethen, während die Kapazität von 1-Buten im Vergleich zum C<sub>3</sub>-Alken lediglich um den Faktor 1,2 höher liegt. Die Temperaturabsenkung auf -40 °C führt dazu, dass die Propenkapazität dem 1,8-fachen der Ethenkapazität entspricht und die 1-Butenbeladung im Durchschnitt nur noch 1,06mal höher ist als die des Propens. Der geringere Unterschied zwischen den Adsorptionsisothermen kann darauf zurückgeführt werden, dass ein wesentlicher Teil der Wechselwirkungsstärke bei der Adsorption von Alkenen durch die Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen beigetragen wird. Da alle drei Moleküle eine  $\pi$ -Bindung besitzen und somit diese Art der Wechselwirkung ausbilden können, ist entsprechend auch der Unterschied in den Adsorptionseigenschaften geringer. Zusätzlich zeigt sich wie bei den Alkanen auch, dass der Temperatureinfluss auf das kurzkettigste

Molekül am größten ist, da sich die Isothermen der längerkettigen Moleküle bereits in die Sättigung begeben.

#### 4.1.5 Modellierung der Reinstoffadsorption mit dem Adsorptionspotential

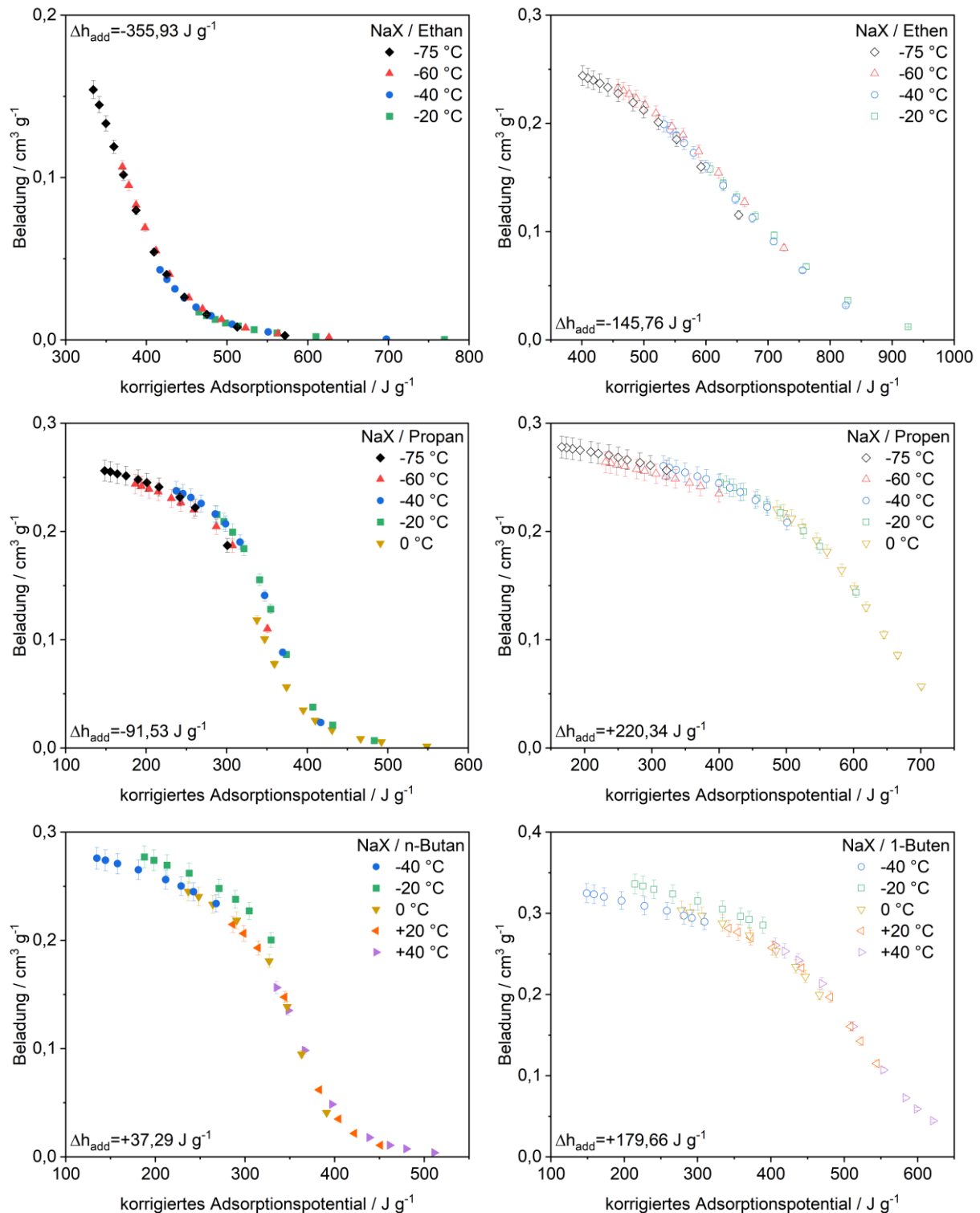
In diesem Abschnitt werden die Anwendungsmöglichkeiten des Adsorptionspotentialmodells vorgestellt. Beginnend mit den Isothermen der Reinstoffe Ethan, Ethen, Propan, Propen, n-Butan und 1-Buten am Zeolith NaX als Beladung in der Einheit  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  über dem Adsorptionspotential in  $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$  in Abbildung 34 wird im Anschluss die Korrektur durch das Potentialmodell nach Teicht und die daraus folgenden Möglichkeiten der Temperaturinterpolation und Partialdruckextrapolation diskutiert. Die Beladung wurde dabei mit dem Cook-Basmdjan-Dichtemodell (siehe Kapitel 3.4.3) von der Einheit  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  in das adsorbierte Volumen in  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  umgerechnet.

Die Diagramme in Abbildung 34 zeigen für keines der untersuchten Adsorptiv-Adsorbens-Systeme die Ausbildung einer gemeinsamen charakteristischen Kurve. Zwar weisen die Kurven bei unterschiedlichen Temperaturen ähnliche Verläufe auf, sie sind jedoch auf der Abszisse gegeneinander verschoben, wobei die Verschiebung mit zunehmender Kettenlänge kleiner wird. Dies deutet daraufhin, dass für alle Stoffsysteme die charakteristische Energie  $E$ , die in der Dubinin-Theorie die Wechselwirkungsstärke beschreibt (siehe Kapitel 2.3.2), temperaturabhängig ist. Um die Adsorption der Kohlenwasserstoffe am Zeolith NaX temperaturunabhängig beschreiben und somit eine Temperaturinterpolation und Partialdruckextrapolation durchführen zu können, ist eine Korrektur des Adsorptionspotentials erforderlich. Diese Korrektur wird nach dem in Kapitel 3.4.3 erläuterten Vorgehen mit dem Potentialmodell nach Teicht durchgeführt. Die Ergebnisse des Modells sind in Abbildung 35 dargestellt. Angegeben ist zusätzlich der jeweilige Wert des Fittingparameters  $\Delta h_{add}$ , welcher keine physikalische Bewandnis hat und nicht interpretierbar ist. Als Referenztemperatur wurde die niedrigste Messtemperatur des Adsorbens-Adsorptiv-Systems gewählt. Mit Hilfe der Korrektur kann für alle Systeme eine charakteristische Kurve gebildet werden, welche die Adsorption temperaturunabhängig beschreibt. Es zeigt sich jedoch bereits eine Grenze bei der Anwendbarkeit des Modells. Der vermutlich sterisch-bedingte Effekt der identischen Sättigungsbeladungen der  $\text{C}_4$ -Kohlenwasserstoffe bei  $-20\text{ °C}$  und  $-40\text{ °C}$  (siehe Kapitel 4.1.3) führt bei der Anwendung des Potentialmodells nach Teicht zu einer Abweichung von der charakteristischen Kurve. Eine genaue Anpassung der Kurven kann nur für eine der Temperaturen erreicht werden. Die Kurve für die andere Temperatur liegt entsprechend nicht auf der charakteristischen Kurve. Für die in Abbildung 35 gezeigten Beispiele wurde der Fittingparameter so angepasst, dass die Messung bei  $-40\text{ °C}$  sowohl für n-Butan als auch 1-Buten auf einer charakteristischen Kurve mit den anderen Temperaturen liegt.



**Abbildung 34: Adsorptionsisothermen der Kohlenwasserstoffe am Zeolith NaX in Abhängigkeit des Adsorptionspotentials.**



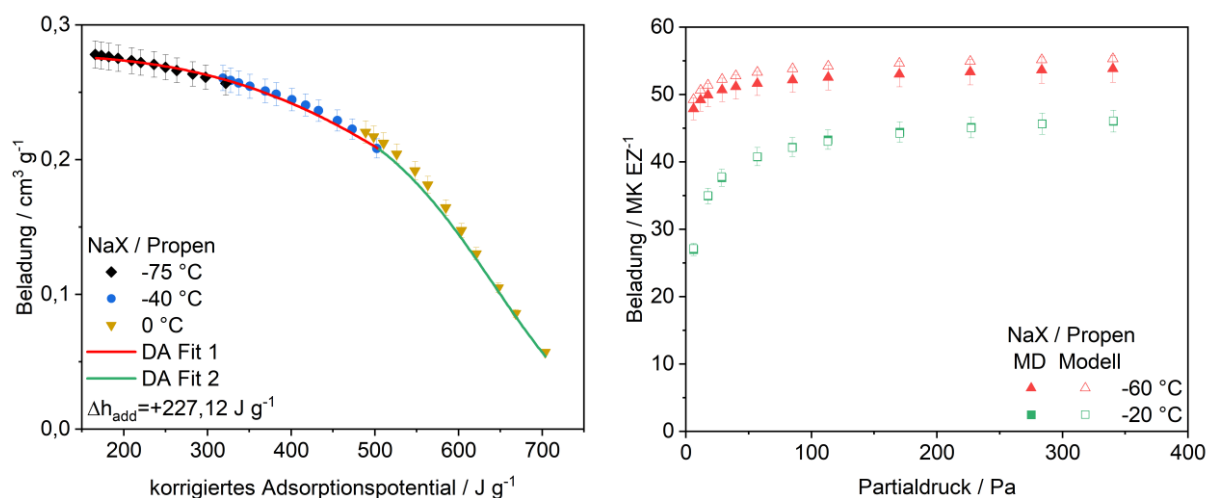


**Abbildung 35: Adsorptionsisothermen der Kohlenwasserstoffe am Zeolith NaX in Abhängigkeit des korrigierten Adsorptionspotentials nach Teicht.**

### Temperaturinterpolation

Die Temperaturinterpolation nach dem in Kapitel 3.4.3 beschriebenen Verfahren soll beispielhaft für die Propenmessungen am Zeolith NaX durchgeführt werden. Dafür werden die beiden Grenztemperaturen 0 °C und -75 °C und zusätzlich die Messung bei -40 °C mit dem

Potentialmodell zu einer charakteristischen Kurve zusammengelegt. Die Berücksichtigung der Isotherme bei  $-40\text{ °C}$  ist bei der Anpassung der charakteristischen Kurve erforderlich, da die Isothermen bei  $0\text{ °C}$  und  $-75\text{ °C}$  in keinem Punkt die gleiche Beladung aufweisen und sich nicht überlappen. Die entstandene charakteristische Kurve wird anschließend mit zwei Dubinin-Astakhov-Funktionen abschnittsweise angepasst. Mit der zusammengesetzten Gesamtfunktion können dann die Beladungen bei  $-20\text{ °C}$  und  $-60\text{ °C}$  für vorgegebene Partialdrücke berechnet werden. Die Anpassung der drei vorgegebenen Messungen mit dem Potentialmodell ist in Abbildung 36 links dargestellt. Als Referenztemperatur wurde erneut die niedrigste Messtemperatur gewählt. Der Fittingparameter liegt bei  $+227,12\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Rechts in der Abbildung sind die Ergebnisse der Vorhersage bei  $-20\text{ °C}$  und  $-60\text{ °C}$  durch nicht-ausgefüllte Symbole abgebildet. Die ausgefüllten Symbole stellen die experimentell ermittelten Messdaten dar.



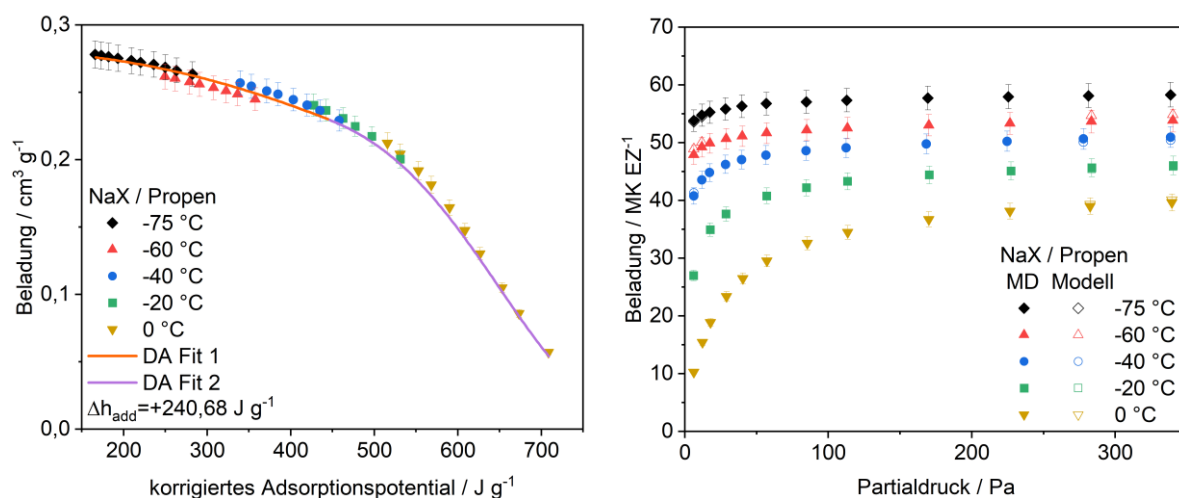
**Abbildung 36: Adsorptionsisothermen von Propen am Zeolith NaX bei  $0\text{ °C}$ ,  $-40\text{ °C}$  und  $-75\text{ °C}$  in Abhängigkeit des korrigierten Adsorptionspotentials nach Teicht und abschnittsweise Dubinin-Astakhov-Fits (links); Messdaten und modellierte Daten der Propen-Isothermen am Zeolith NaX bei  $-20\text{ °C}$  und  $-60\text{ °C}$  (rechts).**

Die aus dem Modell berechneten Daten beschreiben insbesondere die experimentellen Daten der Isotherme bei  $-20\text{ °C}$  sehr gut. So beträgt die durchschnittliche Abweichung lediglich  $0,32\text{ %}$ . Auch die Vorhersage der Isotherme bei  $-60\text{ °C}$  liegt innerhalb der Fehlerbalken, wobei die durchschnittliche Abweichung bei  $3,00\text{ %}$  liegt. Mit Hilfe des korrigierten Adsorptionspotentials nach Teicht können somit für das untersuchte Adsorptiv-Adsorbens-System sehr gute Ergebnisse bei der Temperaturinterpolation erzielt werden.

### Partialdruckextrapolation

Auch die Partialdruckextrapolation wird am Beispiel der Propen-Isothermen am Zeolith NaX diskutiert. Dabei werden alle Isothermen zu einer charakteristischen Kurve zusammengelegt und durch zwei Dubinin-Astakhov-Funktionen abschnittsweise angepasst. Um die Anwend-

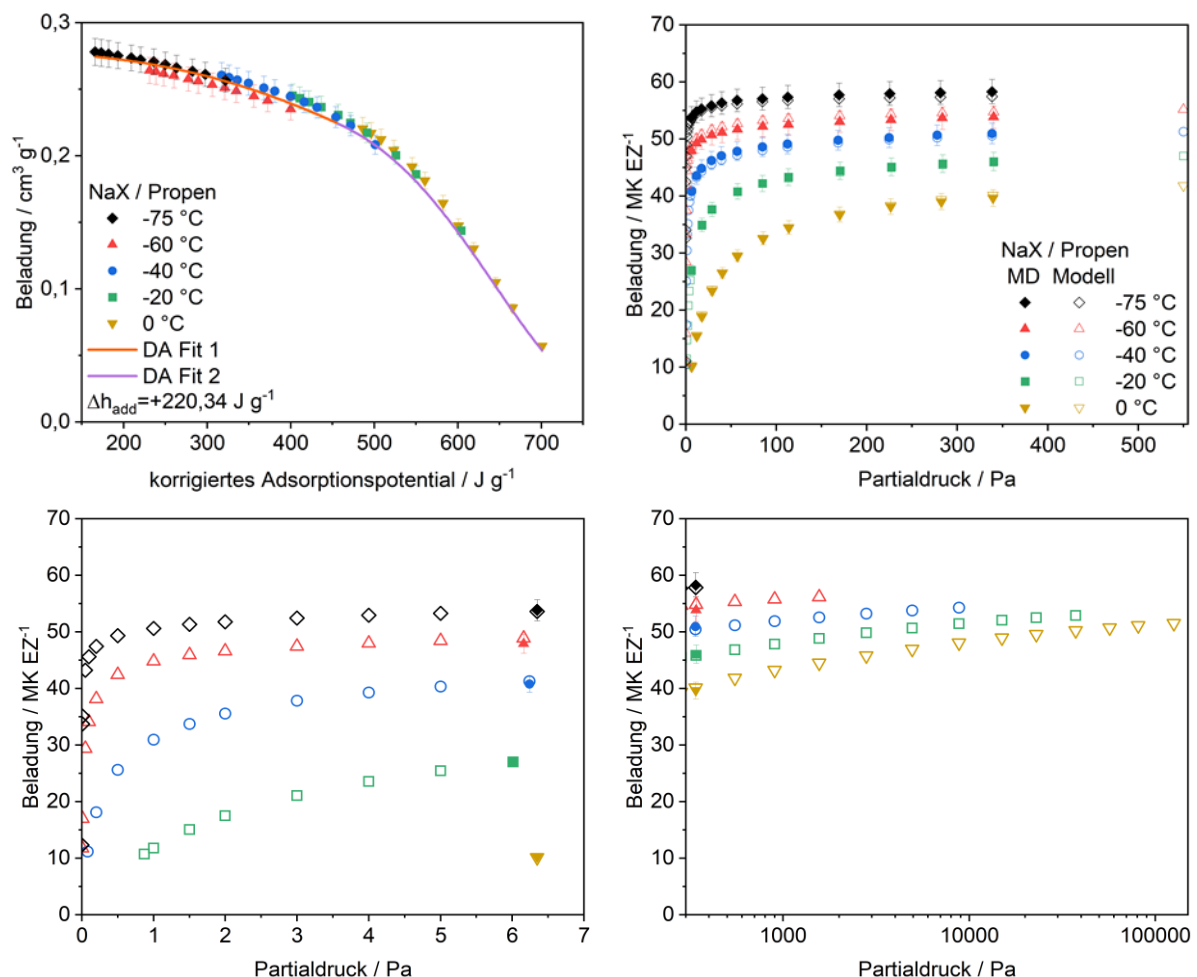
barkeit der Partialdruckextrapolation zu validieren, wurden jeweils die ersten beiden und die letzten beiden Beladungspunkte der Isothermen nicht zur Anpassung des Potentialmodells genutzt. Das Ergebnis dieser Anpassung ist in Abbildung 37 links dargestellt. Mit dem Fit können anschließend entlang der charakteristischen Kurve alle Beladungen berechnet werden. Die zur Anpassung nicht genutzten Isothermenpunkte können modelliert und mit den Messdaten verglichen werden, um die Güte des Modells zu überprüfen. Die durchschnittliche Abweichung zwischen den Messdaten und dem Modell liegt bei 0,91 %. Die Messdaten werden somit sehr gut vorhergesagt. Da die modellierten Punkte teilweise auf den Messdaten liegen und somit in dem Diagramm nicht zu erkennen sind, befindet sich in Anhang A6 eine Tabelle mit den Messdaten, den modellierten Daten und den Abweichungen.



**Abbildung 37: Adsorptionsisothermen von Propen am Zeolith NaX in Abhängigkeit des korrigierten Adsorptionspotentials nach Teicht und abschnittsweise Dubinin-Astakhov-Fits (links); Vergleich der Messdaten und des Modells (rechts).**

Eine weitere Möglichkeit ist die Extrapolation der Isothermen zu niedrigeren und höheren Partialdrücken und somit die Generierung von Datenpunkten bei nicht-gemessenen Partialdrücken. Für die Messungen bei  $0^\circ\text{C}$  bedeutet dies, dass zu niedrigeren Adsorptionspotentialen also höheren Partialdrücken extrapoliert werden kann. Für den anderen Grenzfall, also die Messungen bei  $-75^\circ\text{C}$ , können Beladungen bei deutlich höheren Adsorptionspotentialen bzw. niedrigeren Partialdrücken berechnet werden. Für die Isothermen dazwischen ist eine Extrapolation in beide Richtungen möglich. Zur Anpassung der charakteristischen Kurve wurden in diesem Fall alle Isothermenpunkte der Messdaten herangezogen. In Abbildung 38 links oben ist das Ergebnis der Anpassung dargestellt, während rechts oben die Ergebnisse der Modellierung abgebildet sind. Die experimentellen Daten werden von der Modellierung mit einer durchschnittlichen Abweichung von 0,99 % sehr gut abgebildet. Um den niedrigen Partialdruckbereich besser sichtbar zu machen, wurde in

Abbildung 38 links unten die Abszisse bis zu einem Maximalwert von 7 Pa ausgedehnt. Rechts unten ist hingegen der hohe Partialdruckbereich dargestellt, wobei die x-Achse logarithmisch aufgetragen ist. Die unterschiedlichen Endwerte der Extrapolation ergeben sich aus einem festen Relativdruck ( $p/p_0$ ), bis zu dem extrapoliert werden kann, und den Temperaturen der Isothermen sowie den temperaturabhängigen Sättigungsdampfdrücken. Mit der Partialdruckextrapolation lassen sich also Beladungswerte bei messtechnisch nicht-erfassbaren Partialdrücken generieren. Vor allem bei der Anpassung von Isothermengleichungen kann dies zu einer Erhöhung der Genauigkeit führen. Isothermen, die einen sprunghaften Anstieg im niedrigen Partialdruckbereich aufweisen, führen bei der Anpassung mit der Sips-Isotherme beispielsweise zu sehr hohen Affinitätskonstanten, die eine hohe Unsicherheit beinhalten. Durch die höhere Anzahl an Daten im niedrigen Partialdruckbereich sinkt diese Unsicherheit und man erhält belastbare Isothermenparameter.



**Abbildung 38: Adsorptionsisothermen von Propen am Zeolith NaX in Abhängigkeit des korrigierten Adsorptionspotentials nach Teicht und abschnittsweise Dubinin-Astakhov-Fits (links oben); Messdaten und modellierte Daten (rechts oben); niedriger (links unten) und hoher (rechts unten) Partialdruckbereich.**

#### 4.1.6 Zusammenfassung der Erkenntnisse aus der Reinstoffadsorption

Die Ergebnisse der systematischen Untersuchung der Reinstoffadsorption von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen an Faujasit-Zeolithen zeigen verschiedene Adsorptionsmechanismen je nach Kettenlänge und Stoffklasse. Nachfolgend werden die wichtigsten Erkenntnisse zusammengefasst.

- Für die C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffe Ethan und Ethen besteht ein signifikanter Unterschied in den adsorptiven Eigenschaften. Die linearen Ethan-Isothermen legen nahe, dass die Adsorptionsplätze für Ethan homogen verteilt sind. Die Ethen-Isothermen hingegen deuten auf eine heterogene Adsorption hin. Während die Wechselwirkungen von Ethan mit dem Zeolith durch induktive Wechselwirkungen mit den Kationen dominiert werden, setzt sich die Bindungsstärke bei Ethen zu gleichen Teilen aus Induktions- und Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen zusammen.
- Anhand eines einfachen Modells wurde gezeigt, dass Ethen im Vergleich zu Ethan bei Wechselwirkungen mit mehreren Kationen eine größere Anzahl verschiedener Adsorptionsplätze einnehmen kann.
- Bei der Adsorption von Ethan an den drei Faujasit-Zeolithen NaX, NaY und CaNaX weist der Zeolith NaX die höchste Kapazität über den gesamten Partialdruckbereich und für alle Temperaturen auf. Die sich überschneidenden Verläufe der Ethen-Isothermen an den unterschiedlichen Zeolithen sind durch die Verteilung und Erreichbarkeit der Kationen zu erklären. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass sich nur wenige Calciumkationen im Zeolith CaNaX auf erreichbaren Positionen befinden. Infolge der Temperaturabsenkung erreicht der Zeolith NaX mit den energetisch hochwertigen Kationen auf den Positionen III und III' somit auch für Ethen die höchsten Kapazitäten.
- Die Isothermen der C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffe Propan und Propen zeigen, dass auch für diese Komponenten ein Unterschied in den adsorptiven Eigenschaften besteht. Das Alken adsorbiert stärker und erreicht aufgrund der geringeren Molekülgröße höhere Sättigungsbeladungen. Der Unterschied zwischen dem Alkan und Alken bei der Adsorption am Zeolith NaX ist jedoch aufgrund der höheren Kettenlänge geringer.
- Die Isothermen der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe n-Butan und 1-Buten zeigen noch geringere Unterschiede als im Fall der C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffe. Das Alken adsorbiert etwas stärker. Die Größe der Moleküle führt im kryogenen Bereich bei Absenken der Temperatur nicht mehr zu einer Steigerung der Kapazität. Dies ist vermutlich auf sterische Effekte zurückzuführen. Beim Vergleich der Adsorption von n-Butan und dem Isomer Isobutan ist nur ein geringfügiger Unterschied zu erkennen. Das lineare n-Alkan

weist aufgrund einer besseren Anlagerung etwas höhere Beladungen auf als das verzweigte Isobutan.

- Das Adsorptionspotentialmodell nach Teicht wurde für alle Stoffsysteme dieser Arbeit erfolgreich angepasst. Mit dem Modell wurden am Beispiel der Adsorptionsisothermen von Propen am Zeolith NaX bei  $-60\text{ °C}$  die Temperaturinterpolation und die Partialdruckextrapolation durchgeführt. Die modellierten Daten weichen nur in geringem Maße von den Messdaten ab.

## 4.2 Mehrkomponentenadsorption

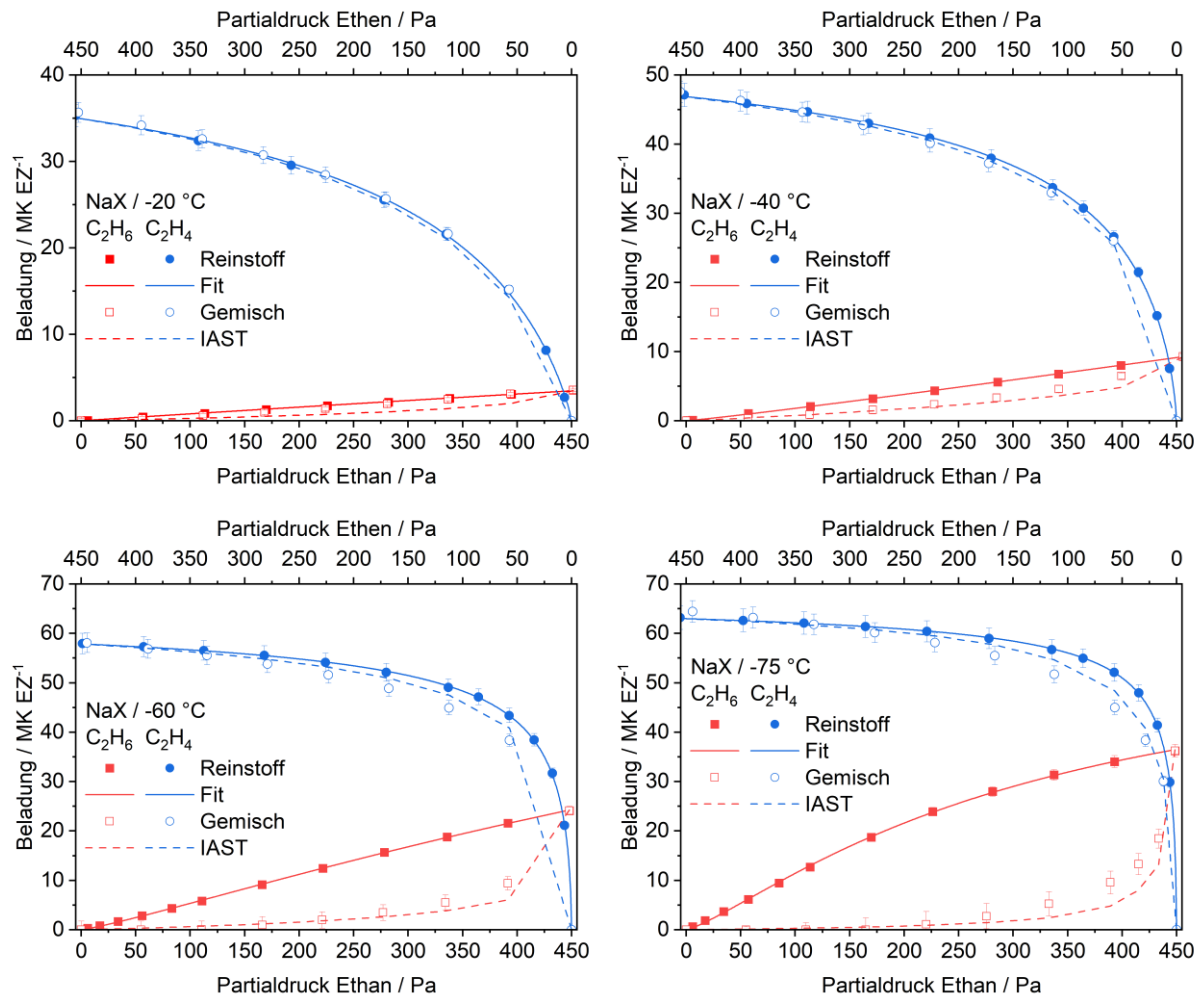
### 4.2.1 Adsorption der C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffe an verschiedenen Zeolithen

Aufbauend auf den Ergebnissen der Reinstoffadsorption wird im Folgenden die Adsorption von Ethan und Ethen im Gemisch an den verschiedenen Zeolithen diskutiert.

#### Adsorption von Ethan und Ethen am Zeolith NaX

In Abbildung 39 sind die Adsorptionsisothermen der beiden kurzkettigen Kohlenwasserstoffe Ethan und Ethen im Reinstoff und im binären Gemisch am Zeolith NaX bei den Temperaturen -20 °C, -40 °C, -60 °C und -75 °C dargestellt. Die Berechnung der IAST-Verläufe (gestrichelte Linien) erfolgt nach der in Kapitel 3.4.4 vorgestellten Methodik.

Bei -20 °C verlaufen die Reinstoffisothermen und Gemischmessungen fast deckungsgleich. Für eine äquimolare Gasphasenzusammensetzung ( $p_{\text{Ethan}} = p_{\text{Ethen}} = 225 \text{ Pa}$ ) ist unter Berücksichtigung der Messfehler eine um 4 % niedrigere Beladung von Ethan im Gemisch im Vergleich zur Reinstoffisotherme zu beobachten. Entsprechend ist die Verdrängung von Ethan durch Ethen nur wenig ausgeprägt. Es stehen offensichtlich ausreichend Adsorptionsplätze in Form von Kationen auf erreichbaren Positionen für beide Adsorptive zur Verfügung. Dies ist konsistent mit der Annahme, dass der Zeolith NaX 56 erreichbare Kationen besitzt, während die Gesamtbeladung maximal etwa 35 Moleküle pro Einheitszelle beträgt. Mit Absenken der Temperatur auf -40 °C steigt die Verdrängung bei äquimolarer Gasphasenzusammensetzung auf ca. 46 % an. Ethen bildet aufgrund der Doppelbindung stärkere Wechselwirkungen aus als Ethan und verdrängt das Alkan von den hochwertigen Adsorptionsplätzen. Das Alken hingegen erreicht im Gemisch über den gesamten Partialdruckbereich die Reinstoffbeladung. Die Konkurrenz um die Adsorptionsplätze und die Verdrängung nehmen bei -60 °C weiter zu. Dabei kommt es nicht nur zur Verdrängung des Alkans, auch das Alken erreicht nicht mehr die Reinstoffbeladung. Vermutlich werden Beladungen erreicht, bei denen Ethen im Reinstoff Wechselwirkungen an Adsorptionsplätzen ausbilden würde, die im Gemisch jedoch von Ethan blockiert werden. Beim Betrachten der Messungen bei -75 °C wird eine noch stärker ausgeprägte Verdrängung des Ethans durch Ethen erkennbar. Bereits bei geringen Partialdrücken von Ethen in der Gasphase wird ein Großteil der Ethanmoleküle von der Oberfläche des Adsorbens verdrängt. Bei  $p_{\text{Ethen}} = 60 \text{ Pa}$  ist die Beladung von Ethan im Gemisch bereits um 72 % geringer als im Reinstoff. Jedoch erreicht auch das Alken bei  $p_{\text{Ethen}} = 60 \text{ Pa}$  nicht die Reinstoffbeladung (-14 %). Wird der Anteil von Ethen in der Gasphase weiter erhöht, so wird Ethan ab einem Ethenpartialdruck von 275 Pa vollständig von der Oberfläche des Adsorbens verdrängt. Die Konkurrenz der Adsorptive um die verfügbaren Adsorptionsplätze ist also sehr stark.



**Abbildung 39: Reinstoff- und Gemischisothermen der C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffe Ethan und Ethen am Zeolith NaX bei Temperaturen zwischen -20 °C und -75 °C mit Reinstoff-Fits und IAST Vorhersage.**

In Tabelle 13 sind die prozentualen Beladungsänderungen zwischen Reinstoff und Gemisch für Ethan und Ethen bei äquimolarer Gasphasenzusammensetzung ( $p_{\text{Ethan}} = p_{\text{Ethen}} = 225 \text{ Pa}$ ) angegeben. In Spalte 3 und 5 sind die unter Berücksichtigung der Messfehler berechneten maximalen (unten) und minimalen (oben) Werte der Verdrängung aufgelistet. Für die minimalen Werte wurde der obere Fehler der Gemischbeladung und der untere Fehler der Reinstoffbeladung verwendet. Zur Berechnung der maximalen Verdrängung sind die jeweils anderen Fehlerrichtungen verwendet worden.

Die IAST-Verläufe in Abbildung 39 sagen die Größenordnung der Verdrängung der Komponenten grundsätzlich treffend vorher und beschreiben die Gemischmessungen gut. Der Grad der Genauigkeit, mit dem die IAST die Gemischmessungen beschreibt, lässt Rückschlüsse auf die im Gemisch auftretenden Wechselwirkungen zu. Da die IAST auf der Annahme beruht, dass sich die Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Adsorbens im



Reinstoff und im Gemisch nicht unterscheiden, deutet eine genaue Beschreibung der Gemischmessungen durch die IAST auf identische Wechselwirkungen im Gemisch und im Reinstoff hin.

**Tabelle 13: Prozentuale Beladungsänderungen zwischen Reinstoff und Gemisch für Ethan und Ethen bei äquimolarer Gasphasenzusammensetzung am Zeolith NaX**

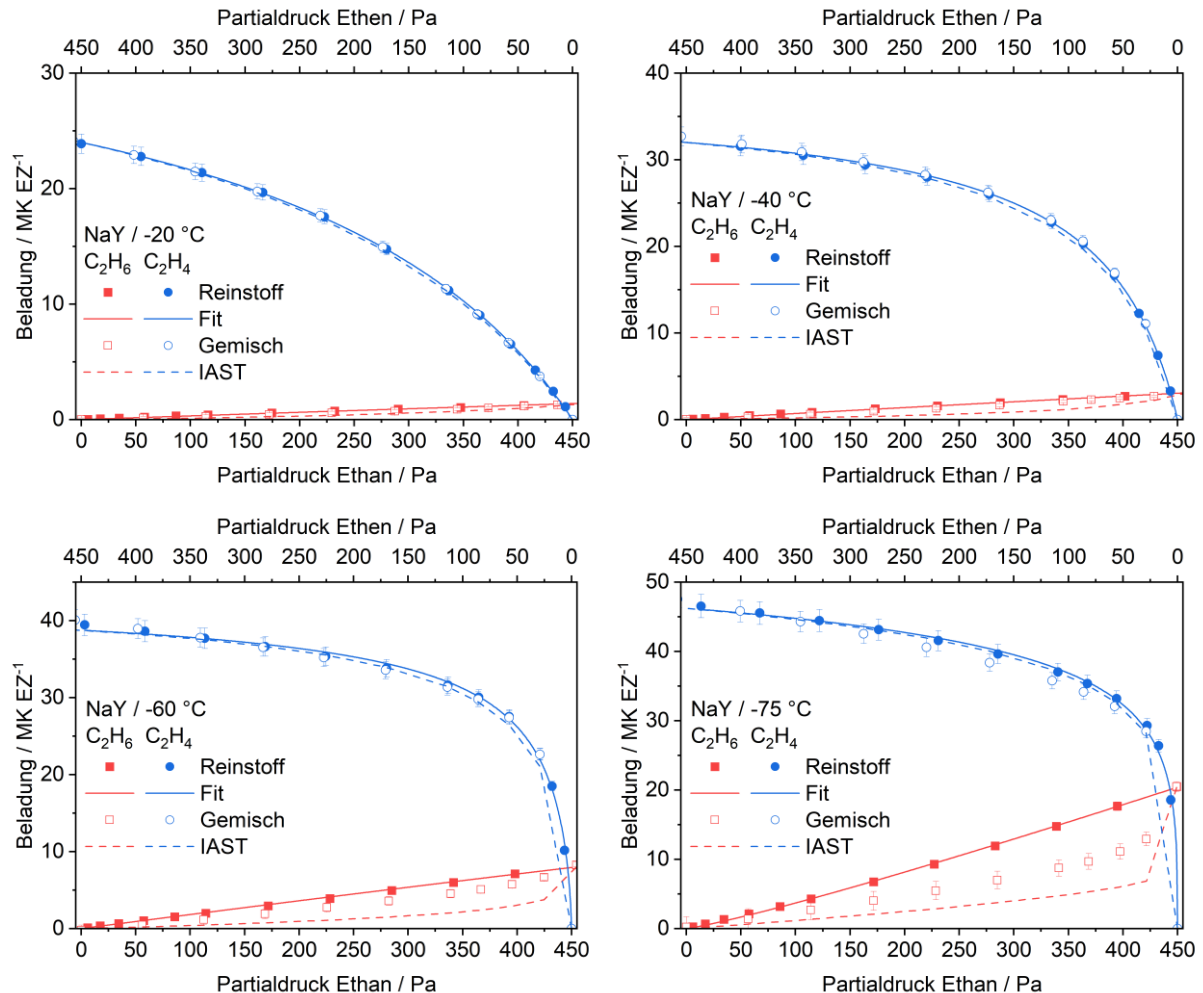
Temperatur	Verdrängung Ethan	Verdrängung Ethen
-20 °C	-19,98 %	-3,74 %
		-0,25 %
		+6,86 %
		-6,86 %
-40 °C	-45,91 %	-30,67 %
		-60,16 %
		-1,83 %
		+4,84 %
-60 °C	-83,89 %	-69,54 %
		-97,29 %
		-4,66 %
		+2,02 %
-75 °C	-95,40 %	-83,91 %
		-100 %
		-3,72 %
		+3,13 %
		-10,11 %

Abweichungen zwischen Gemischmessung und IAST-Vorhersage können auf eine Änderung der Wechselwirkungssituation im Gemisch im Vergleich zum Reinstoff zurückgeführt werden. Aus der hohen Vorhersagegenauigkeit der Gemischmessung bei -20 °C kann also gefolgert werden, dass die Kohlenwasserstoffe noch eine ausreichende Anzahl an Adsorptionsplätzen zur Verfügung haben. Die Adsorptivmoleküle lagern sich an denselben Adsorptionsplätzen wie im Reinstoff an. Mit Absenken der Temperatur trifft die Vorhersage mit der IAST den grundsätzlichen Verlauf der Gemischmessungen weiterhin gut. Bei niedrigen Ethenpartialdrücken im Gemisch weicht die Vorhersage bei beiden Komponenten leicht von den Messergebnissen ab. Ursache dafür kann eine Änderung der Wechselwirkungen bei der Adsorption aus dem Gemisch im Vergleich zur Adsorption des Reinstoffs sein. Da die Beladungen bei der Adsorption von Ethan aus dem Gemisch oberhalb der IAST-Vorhersage liegen, scheint Ethan im Gemisch stärkere Wechselwirkungen ausbilden zu können als im Reinstoff. Die Ethanmoleküle profitieren von der insgesamt höheren Beladung im Gemisch im Vergleich zum Reinstoff und bilden vermutlich zusätzlich zu den induzierten Wechselwirkungen mit den Kationen laterale Wechselwirkungen mit anderen adsorbierten Molekülen aus. Die erhöhte Ethanbeladung führt zu einer geringeren Ethenbeladung in der Gemischmessung im Vergleich zur IAST-Vorhersage. Da Ethan mehr Adsorptionsplätze in Anspruch nimmt als aus den Reinstoffdaten zu vermuten ist und die verfügbaren Adsorptionsplätze in

ihrer Anzahl begrenzt sind, ist entsprechend die experimentell bestimmte Ethenbeladung geringer als die der Vorhersage.

### Adsorption von Ethan und Ethen am Zeolith NaY

Die Adsorptionsisothermen im Reinstoff und im Gemisch der beiden Kohlenwasserstoffe bei Temperaturen zwischen  $-20\text{ °C}$  und  $-75\text{ °C}$  am Zeolith NaY sind in Abbildung 40 dargestellt.



**Abbildung 40: Reinstoff- und Gemischisothermen der  $\text{C}_2$ -Kohlenwasserstoffe Ethan und Ethen am Zeolith NaY bei Temperaturen zwischen  $-20\text{ °C}$  und  $-75\text{ °C}$  mit Reinstoff-Fits und IAST Vorhersage.**

Auch bei diesem Material ist die Verdrängung von Ethan durch Ethen bei  $-20\text{ °C}$  und einem Partialdruck der Adsorptive von 225 Pa gering. Sie beträgt unter Berücksichtigung der Messfehler nur 2 %. Die Gesamtbeladung beträgt maximal etwa 25 Moleküle pro Einheitszelle. Der Zeolith NaY stellt mit seinen 32 erreichbaren Kationen und dem Gitter also ausreichend Adsorptionsplätze zur Verfügung. Mit Absenken der Temperatur nimmt die Verdrängung wie schon am Zeolith NaX zu. Jedoch ist das Maß der Verdrängung erheblich geringer als beim Zeolith NaX. Bei  $-75\text{ °C}$  nimmt die Ethanbeladung im Gemisch bei äquimolarer Zusammen-

setzung der Gasphase beispielweise nur um 41 % ab. Ethen erreicht im Gemisch bei allen Temperaturen unter Berücksichtigung der Messfehler in etwa die gleichen Beladungswerte wie im Reinstoff. Die geringere Verdrängung im Vergleich zum Zeolith NaX kann auf die geringeren Beladungswerte infolge der kleineren Anzahl an erreichbaren Kationen und auf die geringere Ladung des Gitters infolge des höheren  $Si/Al$ -Verhältnisses zurückgeführt werden. Eine genaue Aufschlüsselung der prozentualen Verdrängung im Gemisch bei äquimolarer Gasphasenzusammensetzung ( $p_{Ethan} = p_{Ethen} = 225 \text{ Pa}$ ) im Vergleich zum Reinstoff ist in Tabelle 14 angegeben. Außerdem sind die maximalen und minimalen Werte der Verdrängung unter Berücksichtigung der Fehlerbalken aufgeführt.

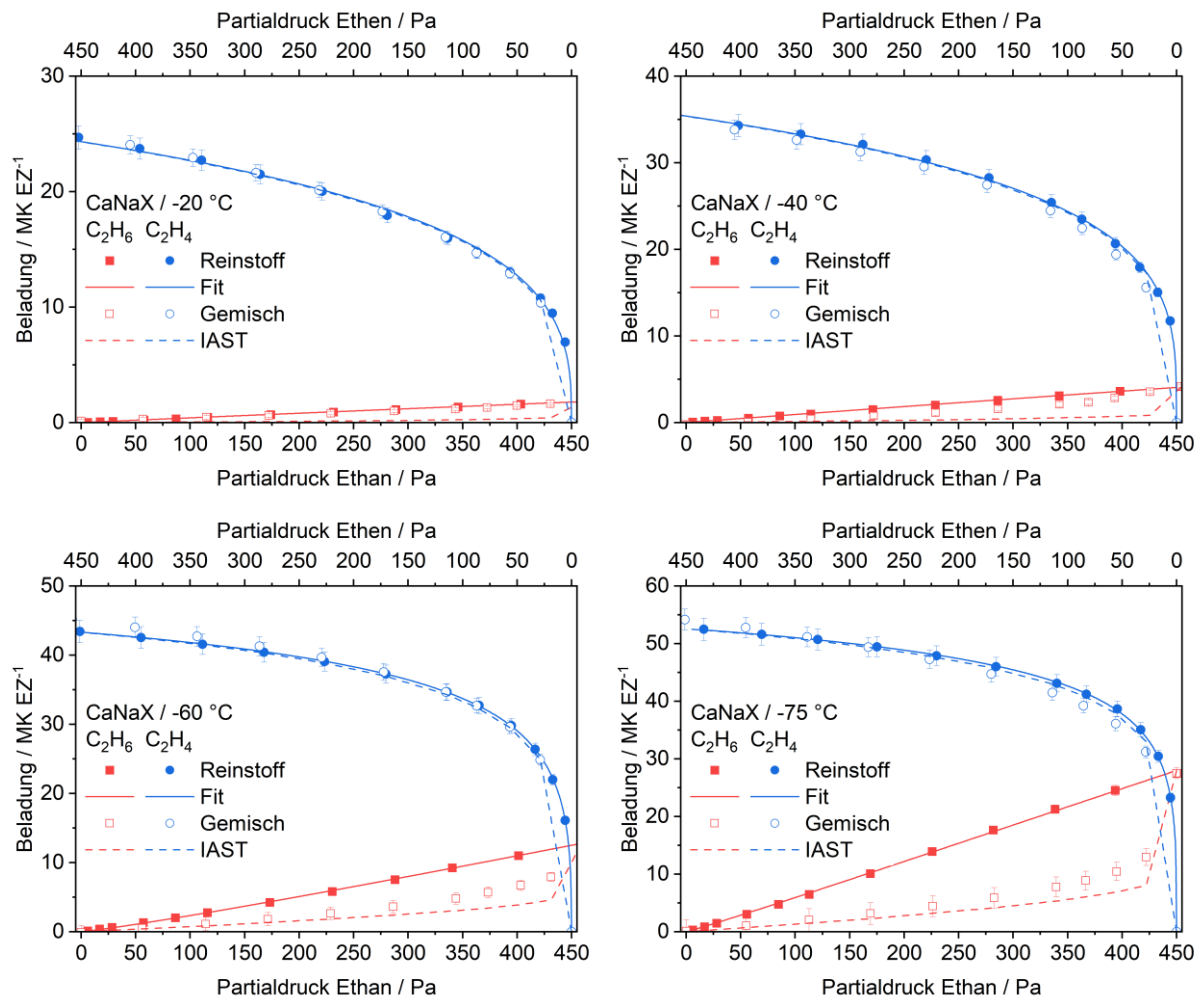
**Tabelle 14: Prozentuale Beladungsänderungen zwischen Reinstoff und Gemisch für Ethan und Ethen bei äquimolarer Gasphasenzusammensetzung am Zeolith NaY**

Temperatur	Verdrängung Ethan		Verdrängung Ethen	
-20 °C	-23,16 %	-2,29 %	+0,63 %	+7,54 %
		-42,53 %		-5,82 %
-40 °C	-19,06 %	+20,09 %	+0,92 %	+7,85 %
		-55,55 %		-5,56 %
-60 °C	-30,39 %	-11,79 %	-0,47 %	+6,43 %
		-47,62 %		-6,92 %
-75 °C	-41,07 %	-24,26 %	-2,26 %	+4,64 %
		-56,76 %		-8,70 %

Während die IAST die Gemischmessungen bei -20 °C und -40 °C gut beschreibt, tritt bei den tieferen Temperaturen eine Abweichung für das Alkan auf. Auch hier unterschätzt die IAST die Beladungswerte. Die Vorhersage mit der IAST deutet bei -60 °C und -75 °C also auf eine Verstärkung der Wechselwirkungen für Ethan bei der Adsorption aus dem Gemisch verglichen mit der Adsorption aus dem Reinstoff hin. Da keine Abweichung für das Alken zu beobachten ist, handelt es sich bei den veränderten Ethanwechselwirkungen vermutlich um zusätzliche laterale Wechselwirkungen mit den Ethenmolekülen, die die Adsorption des Alkens nicht behindern.

### Adsorption von Ethan und Ethen am Zeolith CaNaX

Abbildung 41 zeigt die Gemisch- und Reinstoffisothermen von Ethan und Ethen am Zeolith CaNaX bei Temperaturen zwischen  $-20\text{ °C}$  und  $-75\text{ °C}$ .



**Abbildung 41: Reinstoff- und Gemischisothermen der  $C_2$ -Kohlenwasserstoffe Ethan und Ethen am Zeolith CaNaX bei Temperaturen zwischen  $-20\text{ °C}$  und  $-75\text{ °C}$  mit Reinstoff-Fits und IAST-Vorhersage.**

Bei einer Temperatur von  $-20\text{ °C}$  ist an diesem Material unter Berücksichtigung der Fehlerbalken keine Abweichung der Gemischmessungen von den Messungen im Reinstoff zu erkennen (siehe Tabelle 15, Werte ermittelt bei äquimolarer Gasphase ( $p_{\text{Ethan}} = p_{\text{Ethen}} = 225\text{ Pa}$ )), sodass auch hier noch ausreichend Kationen und Gitterplätze für beide Adsorptive bereitstehen. Mit Absenken der Temperatur tritt erneut eine Konkurrenzsituation auf. Dabei wird das Alkan durch das Alken verdrängt. Bei  $-75\text{ °C}$  ist die Verdrängung von Ethan durch Ethen bei äquimolarer Zusammensetzung der Gasphase mit einem Kapazitätsverlust für Ethan von 68 % deutlich größer als die Verdrängung beim Zeolith NaY. Beide Zeolithe weisen eine ähnliche Anzahl an erreichbaren Kationen auf. Die hohen Beladungen bei den tiefen Temperaturen führen bei beiden Zeolithen zu einer Konkurrenz. Die zweifach geladenen

Calciumkationen des Zeolithen CaNaX und die höhere Gitterladung scheinen also erheblich selektiver für das Alken zu sein als die einfach geladenen Natriumkationen und das schwächer geladene Gitter des Zeolithen NaY. Dass die Verdrängung im Vergleich zum Zeolith NaX weniger stark ausgeprägt ist, kann auf die geringere Gesamtbeladung zurückgeführt werden. Diese resultiert aus der geringeren Anzahl an erreichbaren Kationen in den Superkäfigen des Zeolithen CaNaX.

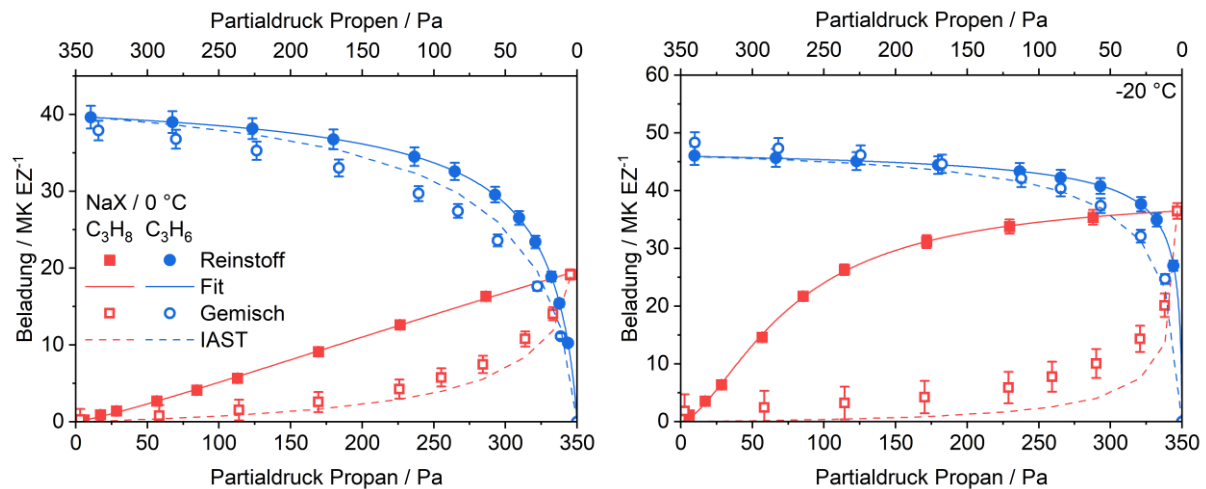
**Tabelle 15: Prozentuale Beladungsänderungen zwischen Reinstoff und Gemisch für Ethan und Ethen bei äquimolarer Gasphasenzusammensetzung am Zeolith CaNaX**

Temperatur	Verdrängung Ethan		Verdrängung Ethen	
-20 °C	-12,77 %	+5,34 %	+0,55 %	+7,81 %
		-29,66 %		-6,18 %
-40 °C	-43,10 %	-25,54 %	-2,48 %	+4,39 %
		-59,50 %		-8,88 %
-60 °C	-54,54 %	-37,04 %	+1,55 %	+8,71 %
		-70,87 %		-5,13 %
-75 °C	-68,13 %	-53,29 %	-1,32 %	+5,67 %
		-81,98 %		-7,83 %

Auch am Zeolith CaNaX bildet die IAST die Gemischmessungen gut ab. Lediglich im niedrigeren Partialdruckbereich von Ethen ist eine Abweichung zwischen der Vorhersage und den Messwerten für Ethan zu beobachten, was erneut durch die höhere Gesamtbeladung im Gemisch und die dadurch vermehrt auftretenden lateralen Wechselwirkungen für das Alkan erklärt werden kann.

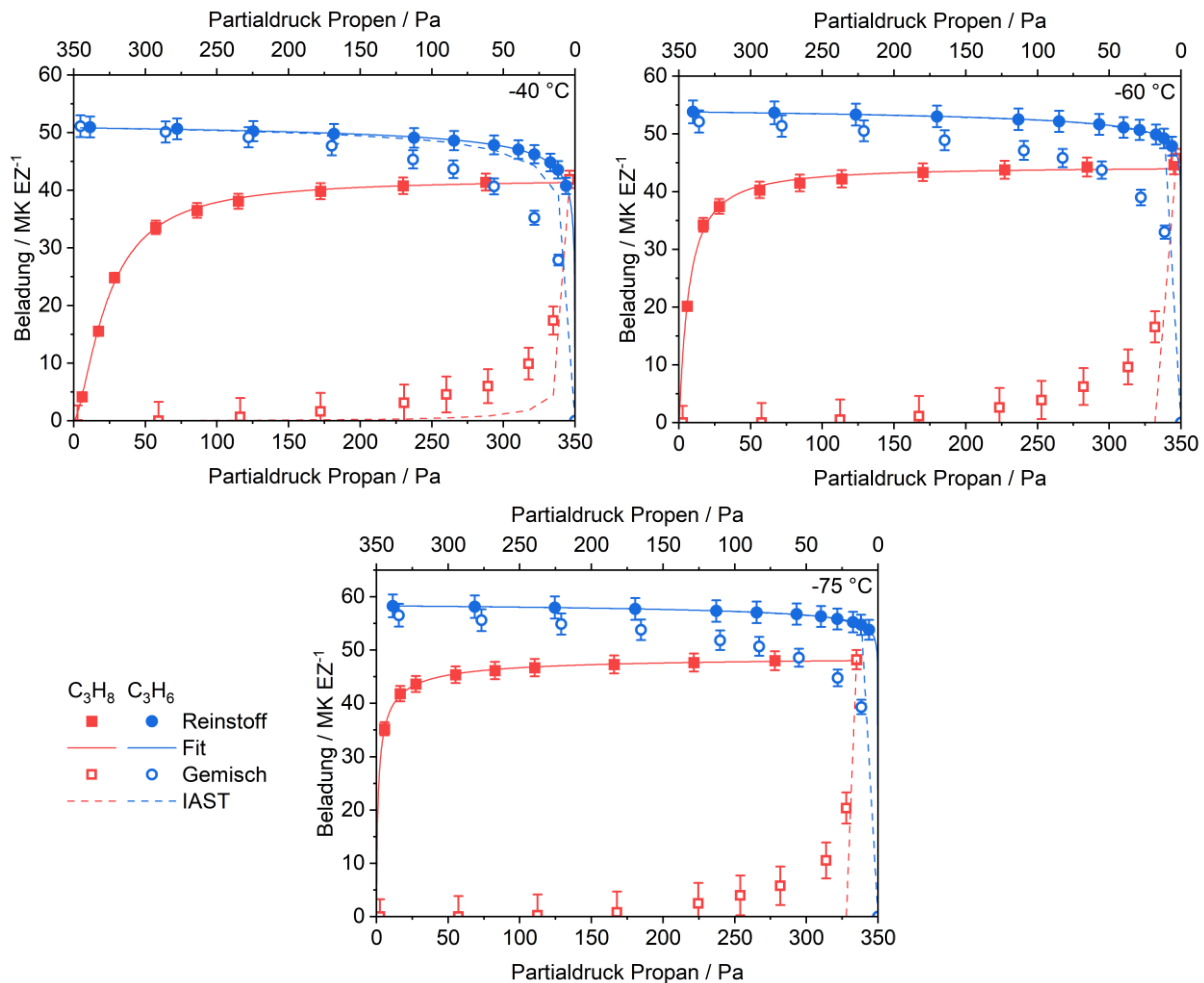
#### 4.2.2 Adsorption der C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffe am Zeolith NaX

In Abbildung 42 sind die Reinstoff- und Gemischisothermen der C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffe Propan und Propen bei den Temperaturen 0 °C und -20 °C aufgetragen.



**Abbildung 42: Reinstoff- und Gemischisothermen der C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffe Propan und Propen am Zeolith NaX bei 0 °C und -20 °C mit Reinstoff-Fits und IAST-Vorhersage.**

Für beide Messungen ist eine hohe Differenz zwischen den Propanbeladungen im Reinstoff und im Gemisch zu erkennen. Jedoch erreicht auch das Alken im Gemisch nicht die Reinstoffbeladungen. Es herrscht also eine starke Konkurrenz an der Oberfläche des Adsorbens. Die im Vergleich zu den C<sub>2</sub>-Molekülen erhöhte Konkurrenz bei höheren Temperaturen kann auf die höheren Beladungen zurückgeführt werden. Während Ethan und Ethen bei -20 °C im ersten Gemischpunkt eine Gesamtbeladung von ca. 20 Molekülen pro Einheitszelle erreichen, beträgt die aufsummierte Beladung von Propan und Propen bereits 45 Moleküle pro Einheitszelle. Entsprechend tritt für die C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffe bereits bei dieser Temperatur eine Verdrängung auf. Die Verdrängung nimmt mit Absenken der Temperatur zu. Während die Propanbeladung im Gemisch bei 0 °C im Punkt der äquimolaren Gasphasenzusammensetzung ( $p_{\text{Propan}} = p_{\text{Propen}} = 170 \text{ Pa}$ ) um 72 % geringer ist als im Reinstoff, nimmt sie bei -20 °C bereits um 86 % ab. Die Abweichungen zwischen IAST und Gemischmessungen zeigen ein ähnliches Bild wie bei den C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffen. Die Alkanbeladung wird leicht unterschätzt, während die Alkenbeladung im Gemisch meist niedriger ist als die IAST-Vorhersage. Die IAST zeigt bei -20 °C und äquimolarer Gasphasenzusammensetzung eine nahezu vollständige Verdrängung von Propan durch Propen an. Dies ist bei der Gemischmessung jedoch nicht zu beobachten. Auch hier profitiert das Alkan anscheinend von zusätzlichen lateralen Wechselwirkungen mit dem Alken.



**Abbildung 43: Reinstoff- und Gemischisothermen der  $\text{C}_3$ -Kohlenwasserstoffe Propan und Propen am Zeolith NaX bei Temperaturen zwischen  $-40\text{ °C}$  und  $-75\text{ °C}$  mit Reinstoff-Fits und IAST-Vorhersage.**

In Abbildung 43 sind die weiteren Reinstoff- und Gemischisothermen der  $\text{C}_3$ -Kohlenwasserstoffe bei den Temperaturen  $-40\text{ °C}$ ,  $-60\text{ °C}$  und  $-75\text{ °C}$  dargestellt. Die Verdrängung nimmt mit abnehmender Temperatur weiter zu. Bei  $-40\text{ °C}$  ist bei ausgeglichenem Partialdruck bereits eine nahezu vollständige Verdrängung erreicht. Für die tieferen Temperaturen steigt die Propanbeladung im Gemisch weiter leicht an, während sich die ausgeprägte Verdrängung bereits bei geringeren Propenpartialdrücken zeigt. Die ebenfalls starke Verdrängung des Propens kann auf die bereits im Reinstoff-Kapitel diskutierte höhere Ähnlichkeit der  $\text{C}_3$ -Kohlenwasserstoffe zurückgeführt werden. Die bei den Alkenen dominierende Quadrupol-Kation-Wechselwirkung profitiert nicht von der zunehmenden Kettenlänge, während das Alkan durch die höhere Kettenlänge stärkere Induktions- und Dispersionswechselwirkungen ausbilden kann. Propan profitiert in höherem Maße als Propen von der Verlängerung der Kohlenwasserstoffkette, was zu einer stärkeren Konkurrenz zwischen dem Alkan und dem Alken führt. In Tabelle 16 sind die prozentualen Beladungsänderungen von Propan und

Propen im Gemisch im Vergleich zum Reinstoff bei äquimolarer Gasphasenzusammensetzung ( $p_{Propan} = p_{Propen} = 170 \text{ Pa}$ ) aufgeführt.

**Tabelle 16: Prozentuale Beladungsänderungen zwischen Reinstoff und Gemisch für Propan und Propen bei äquimolarer Gasphasenzusammensetzung am Zeolith NaX**

Temperatur	Verdrängung Propan		Verdrängung Propen	
0 °C	-71,85 %	-56,05 %	-10,11 %	-3,76 %
		-86,62 %		-16,02 %
-20 °C	-86,41 %	-76,62 %	+0,44 %	+7,71 %
		-95,52 %		-6,35 %
-40 °C	-95,96 %	-87,38 %	-4,10 %	+2,90 %
		-100 %		-10,63 %
-60 °C	-97,37 %	-89,03 %	-7,80 %	-1,04 %
		-100 %		-14,10 %
-75 °C	-98,31 %	-89,73 %	-6,74 %	+0,15 %
		-100 %		-13,16 %

Trotz der sehr ähnlichen Reinstoffisothermen von Propan und Propen bei den tiefen Temperaturen und obwohl sich die Beladungen beider Adsorptive bei den untersuchten Partialdrücken im Bereich der Sättigung befinden, kommt es im Gemisch zu einer starken Verdrängung des Alkans. Dies kann anhand der Differenzen der Adsorptionswärmen zwischen Alkan und Alken und der Wahrscheinlichkeit, mit der ein Molekül einen Adsorptionsplatz besetzt, erklärt werden. Das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten, dass sich ein Molekül in einem Zustand 1 oder einem Zustand 2 befindet, kann unter Verwendung des Boltzmann-Faktors ausgedrückt werden und ist abhängig von den Energien  $E_1$  und  $E_2$  in den Zuständen 1 und 2 und der absoluten Temperatur  $T$ .

$$\frac{P(E_2)}{P(E_1)} \propto \frac{\exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right)}{\exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)} = \exp\left(\frac{-\Delta E_{21}}{RT}\right) \quad 4.2$$

Für die Adsorption kann dieser Term übertragen werden, indem für Zustand 1 die fluide Phase gewählt wird und für Zustand 2 der adsorbierte Zustand an der Adsorbensoberfläche. Die Energiedifferenz  $\Delta E_{21}$  entspricht dann der Adsorptionswärme  $\Delta h_{Ads}$ . Für ein binäres Alkan-



Alken-Gemisch ist das Verhältnis der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der beiden Komponenten entscheidend:

$$\frac{\left(\frac{P(E_2)}{P(E_1)}\right)_{Alkan}}{\left(\frac{P(E_2)}{P(E_1)}\right)_{Alken}} \propto \frac{\exp\left(\frac{-\Delta h_{Ads,Alkan}}{RT}\right)}{\exp\left(\frac{-\Delta h_{Ads,Alken}}{RT}\right)} = \exp\left(\frac{-(\Delta h_{Ads,Alkan} - \Delta h_{Ads,Alken})}{RT}\right) \quad 4.3$$

Die Differenzen der Adsorptionswärmen zwischen Alkan und Alken betragen nach Bläker et al. für die C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffe ca. 5 kJ·mol<sup>-1</sup> und für die C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe 10 kJ·mol<sup>-1</sup>. Diese Messungen wurden ebenfalls an einem Zeolith NaX durchgeführt, welcher jedoch von einem anderen Hersteller stammt und binderhaltig ist. Die Übertragbarkeit, auf die in dieser Arbeit untersuchten Systeme, ist also nur unter Vorbehalt möglich. Das Verhältnis der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der beiden Komponenten ist aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit auch für geringe Differenzen der Adsorptionswärme sehr klein, sodass trotz ähnlicher Isothermen und Sättigungsbeladungen eine starke Verdrängung möglich ist. Das Verhältnis liegt z.B. für  $T = 233,15 \text{ K}$  und  $\Delta h_{(Alkan-Alken)} = 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  bei 0,006. Das Alkan nimmt also im Vergleich zum Alken eine deutlich geringere Anzahl an Adsorptionsplätzen ein.

Die IAST liefert sowohl für die Messung bei 0 °C als auch für die Messung bei -20 °C eine gute Vorhersage. Bei den tieferen Temperaturen sagt sie eine annähernd vollständige Verdrängung von Propan in Gegenwart von Propen voraus. Außerdem wird ein instantaner Sprung der Propenbeladung auf die Reinstoffisotherme prognostiziert. Entsprechend sind die Abweichungen zwischen der IAST und den Gemischmessungen sehr hoch. Dieses Verhalten deckt sich nicht mit den bisherigen Beobachtungen. In den folgenden Kapiteln werden daher die mögliche Ursache und Lösungsansätze anhand der Messung bei -60 °C diskutiert.

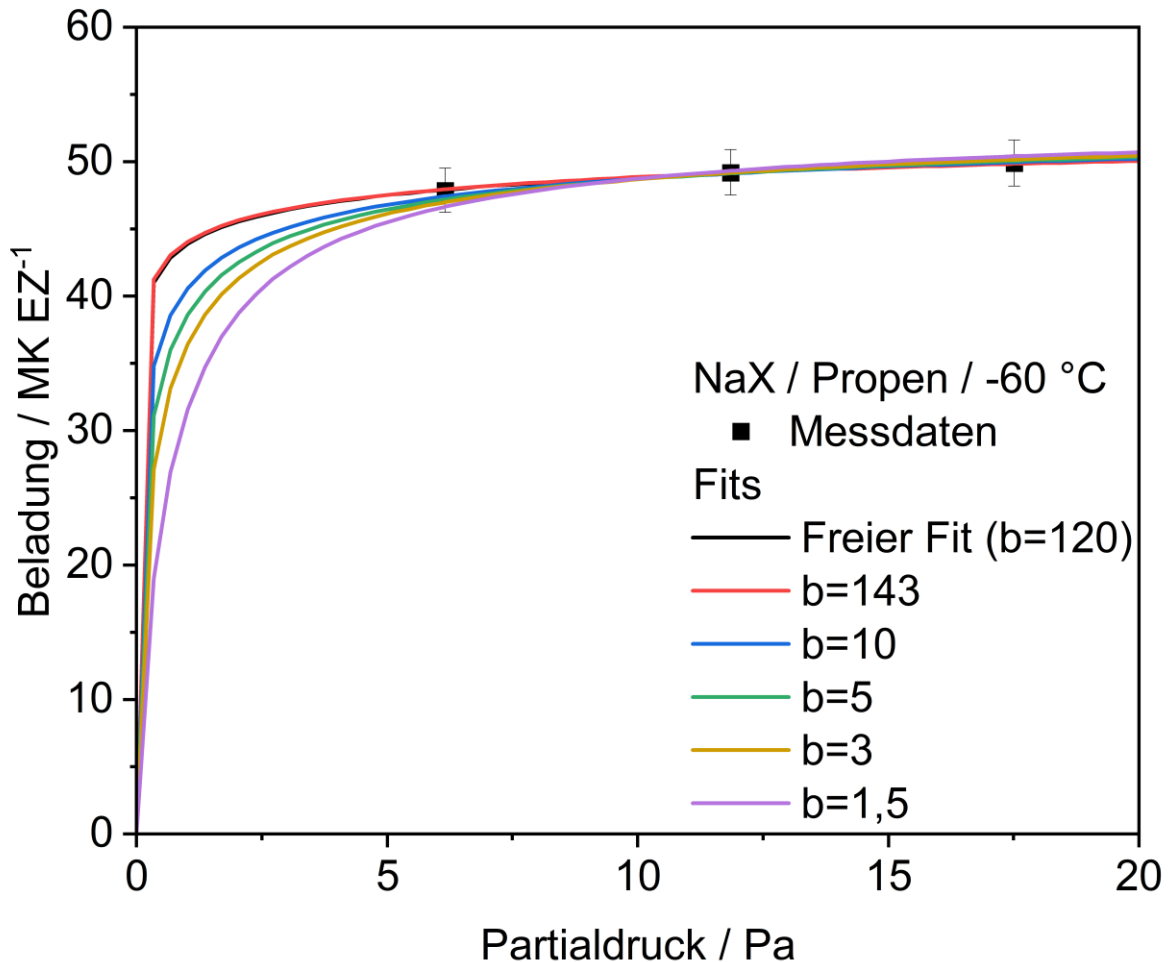
#### 4.2.2.1 Grenzen der IAST-Vorhersage bei steilen Reinstoffisothermen

Die Grundlage der IAST-Berechnungen bilden die Reinstoffisothermen-Fits, die über eine mathematische Funktion einen Zusammenhang zwischen dem Adsorptivpartialdruck und der Beladung herstellen. Bei der gemessenen Propen-Reinstoffisotherme bei -60 °C ist eine sehr hohe Beladungszunahme vom Nullpunkt zum ersten Isothermenpunkt zu erkennen. Nach diesem sprunghaften Anstieg flacht die Isotherme mit zunehmendem Partialdruck stark ab und geht rasch in ein Sättigungsplateau über. Die Krümmung der Isotherme und der Anstieg im Anfangsbereich werden beim Fit mit der Sips-Isotherme in hohem Maße von der Affinitätskonstanten  $b$  beeinflusst. Für die Propen-Isotherme bei -60 °C ergibt sich ein hoher Wert für den  $b$ -Parameter von  $120,36 \pm 22,68 \text{ Pa}^{-1}$  ( $\pm 19 \%$ ), der stark fehlerbehaftet ist. Diese Unsicherheit überträgt sich entsprechend auch auf die IAST-Vorhersage.

Um den Einfluss der Affinitätskonstanten auf den Reinstoffisothermen-Fit und auf die IAST-Berechnungen zu untersuchen, wurde eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt. Bei der Isothermenanpassung mit der Software *Origin Labs* ist es möglich, einen Fitting-Parameter festzusetzen oder Grenzen festzulegen, zwischen denen der Parameter liegen soll. Mit dieser Funktion wurde der  $b$ -Parameter der Sips-Isotherme so variiert, dass der Isothermenfit die Messdaten im Rahmen der Messfehler beschreibt. Da die Affinitätskonstante vor allem den Anfangsbereich der gefitteten Isotherme beeinflusst, ist in Abbildung 44 der niedrige Partialdruckbereich der Propen-Isotherme bei  $-60\text{ °C}$  dargestellt. Die vollständige Darstellung der Isothermenverläufe ist in Anhang A7 zu finden. Neben dem freien Fit (schwarz,  $b = 120\text{ Pa}^{-1}$ ), bei dem keine Einschränkung der Isothermenparameter vorgenommen wurde, sind die Verläufe der Isothermen-Fits für  $b$ -Parameter zwischen  $1,5\text{ Pa}^{-1}$  und  $143\text{ Pa}^{-1}$  dargestellt. Die obere Grenze von ca.  $143\text{ Pa}^{-1}$  ergibt sich aus dem oberen Fehler des freien Fits ( $120,36\text{ Pa}^{-1} + 22,68\text{ Pa}^{-1}$ ). Die untere Grenze von  $1,5\text{ Pa}^{-1}$  wurde gewählt, da sich der Beladungswert der gefitteten Isotherme im ersten Messpunkt dann gerade noch an der unteren Grenze des Fehlerbalkens befindet (siehe Abbildung 44, erster Messpunkt). In Tabelle 17 sind die Parameter und die Bestimmtheitsmaße der einzelnen Fits angegeben.

**Tabelle 17: Isothermenparameter und Bestimmtheitsmaße für unterschiedliche  $b$ -Parameter**

$b, \text{Pa}^{-1}$	$X_{mon}, \text{MK} \cdot \text{EZ}^{-1}$	$n, -$	$R^2$
1,5	53,26	1,14	0,886
3	53,81	1,51	0,944
5	54,25	1,80	0,967
10	54,93	2,24	0,984
120	58,59	4,40	0,999
143	58,98	4,61	0,999

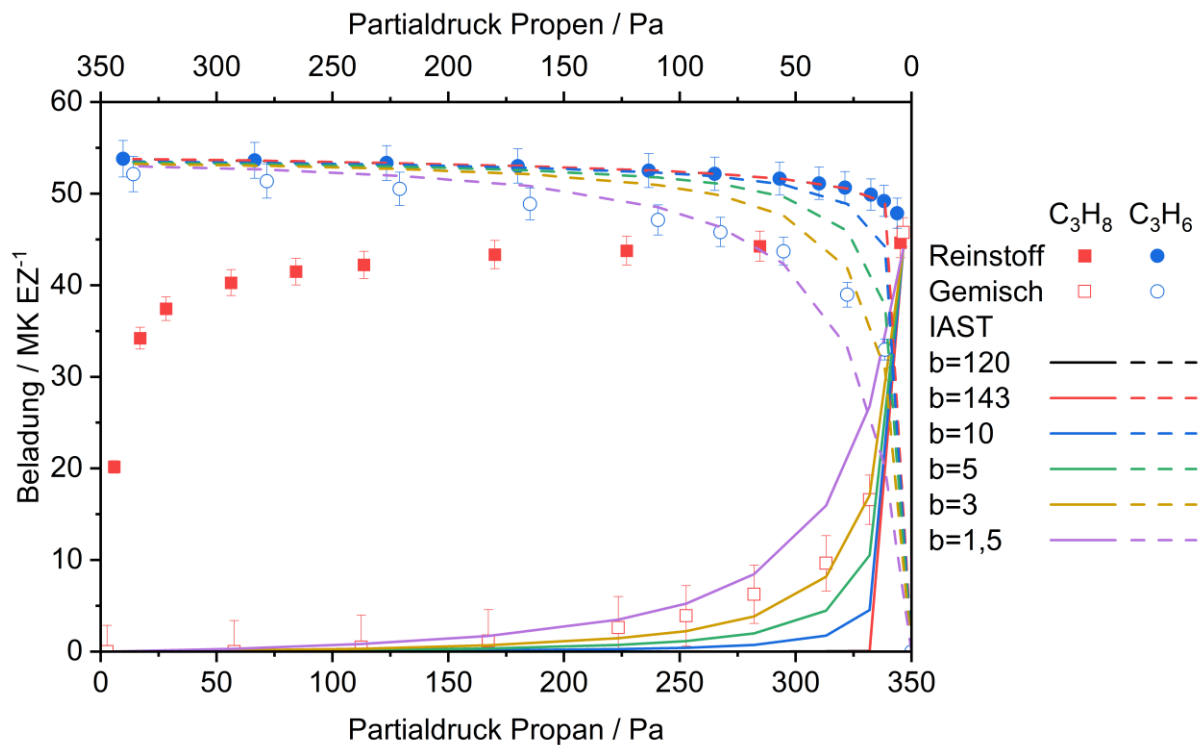


**Abbildung 44: Reinstoffmessdaten der Propen-Isotherme am Zeolith NaX bei -60 °C und Fits mit Variation der Affinitätskonstante  $b$ .**

Alle Isothermen-Fits in Abbildung 44 beschreiben die Messdaten mit guter Genauigkeit und befinden sich innerhalb der Fehlerbalken. Die Fits ordnen sich im niedrigen Partialdruckbereich entsprechend dem Wert der Affinitätskonstante an, wobei der freie Fit und der Fit mit einem  $b$  von  $143 \text{ Pa}^{-1}$  deckungsgleich verlaufen. Ab einem Partialdruck von ca. 12 Pa gleichen sich die Verläufe aller Fits an. Da der erste Messpunkt bei 6 Pa liegt, sind die Verläufe zwischen 0 Pa und 6 Pa extrapoliert. Entsprechend ist nicht bekannt, welcher der Fits den Verlauf der Beladung in diesem Bereich korrekt beschreibt. Die Abweichung zwischen den unterschiedlichen Fits ist jedoch teilweise sehr hoch. Bei einem Partialdruck von 2 Pa beträgt die Beladung für ein  $b$  von  $143 \text{ Pa}^{-1}$  beispielweise  $46 \text{ MK} \cdot \text{EZ}^{-1}$ , während für ein  $b$  in Höhe von  $1,5 \text{ Pa}^{-1}$  nur eine Beladung von  $38 \text{ MK} \cdot \text{EZ}^{-1}$  erreicht wird. Die Beladung des Fits mit der niedrigen Affinitätskonstanten ist also um 17 % geringer.

Für eine gute Vorhersage der Gemischadsorption mit der IAST ist es laut Walton und Sholl erforderlich, den Beladungsverlauf bei geringen Bedeckungsgraden zu kennen. Durch die fehlenden Messwerte bei niedrigen Beladungen wird dieses Kriterium jedoch nicht erfüllt. Die

Variation der Fitverläufe und die großen Abweichungen zwischen den Fits im niedrigen Partialdruckbereich führen auch bei der IAST zu einer hohen Unsicherheit und zu abweichenden Verläufen. Abbildung 45 zeigt die Reinstoff- und Gemischdaten sowie die Verläufe der IAST für Propan und Propen für die unterschiedlichen  $b$ -Parameter der Propen-Reinstoffisotherme. Die IAST-Gemischisothermen für die  $b$ -Parameter in Höhe von  $120 \text{ Pa}^{-1}$  und  $143 \text{ Pa}^{-1}$  verlaufen erneut deckungsgleich.



**Abbildung 45: Reinstoff- und Gemischisothermen der  $C_3$ -Kohlenwasserstoffe Propan und Propen am Zeolith NaX bei  $-60 \text{ }^\circ\text{C}$  mit IAST-Vorhersagen für unterschiedliche Affinitätskonstanten  $b$ .**

Für hohe Werte der Affinitätskonstante zeigt die IAST für Propen einen starken Beladungsanstieg bei niedrigen Propenpartialdrücken und einen starken Abfall der Propanbeladung. Je niedriger der  $b$ -Parameter gesetzt wird, desto geringer fällt die Verdrängung von Propan durch Propen aus. Während die IAST für Werte von  $b > 3 \text{ Pa}^{-1}$  die Propanbeladung im Gemisch unterschätzt, führt ein  $b$  von  $1,5 \text{ Pa}^{-1}$  dazu, dass der IAST-Verlauf oberhalb der Messwerte liegt. Ein ähnliches, gespiegeltes Bild ergibt sich für die Propen-Verläufe. Da alle Isothermen-Fits die Reinstoffmessdaten beschreiben, sind theoretisch alle in Abbildung 45 gezeigten IAST-Verläufe korrekt. Es ist an dieser Stelle jedoch keine Aussage über eine Änderung der Wechselwirkungen zwischen der Reinstoffadsorption und der Gemischadsorption mehr möglich, da die IAST für unterschiedliche Werte von  $b$  sowohl ober- als auch unterhalb der Messwerte liegt. Auch eine Vorhersage für einen

industriellen Anwendungsfall ist mit einer hohen Unsicherheit verbunden. So können die durchschnittlichen Abweichungen (Mittelwert über alle Messpunkte) zwischen den Messdaten und den IAST-Verläufen nach Tabelle 18 für Propan zwischen 30 % für niedrige  $b$ -Parameter und 99 % für hohe  $b$ -Parameter liegen. Für Propen sind die Abweichungen mit 6,75 % für ein  $b$  von  $3 \text{ Pa}^{-1}$  und 17,50 % für eine Affinitätskonstante von  $120 \text{ Pa}^{-1}$  deutlich geringer. Tabelle 18 zeigt zudem die absoluten mittleren Abweichungen zwischen den IAST-Werten und den Messdaten.

**Tabelle 18: Abweichungen zwischen den Messdaten und den IAST-Verläufen für die verschiedenen Isothermenfits**

	$\Delta \text{MK} \cdot \text{EZ}^{-1}$	$\Delta \%$	$\Delta \text{MK} \cdot \text{EZ}^{-1}$	$\Delta \%$
	IAST – Gemisch	IAST – Gemisch	IAST – Gemisch	IAST – Gemisch
	$\text{C}_3\text{H}_8$	$\text{C}_3\text{H}_8$	$\text{C}_3\text{H}_6$	$\text{C}_3\text{H}_6$
$b = 1,5 \text{ Pa}^{-1}$	2,77	48,80	3,32	8,79
$b = 3 \text{ Pa}^{-1}$	0,84	30,21	2,98	6,75
$b = 5 \text{ Pa}^{-1}$	2,65	62,70	4,46	10,46
$b = 10 \text{ Pa}^{-1}$	4,09	85,48	6,03	14,68
$b = 120 \text{ Pa}^{-1}$	5,07	99,85	7,05	17,50
$b = 143 \text{ Pa}^{-1}$	5,07	99,87	7,05	17,50

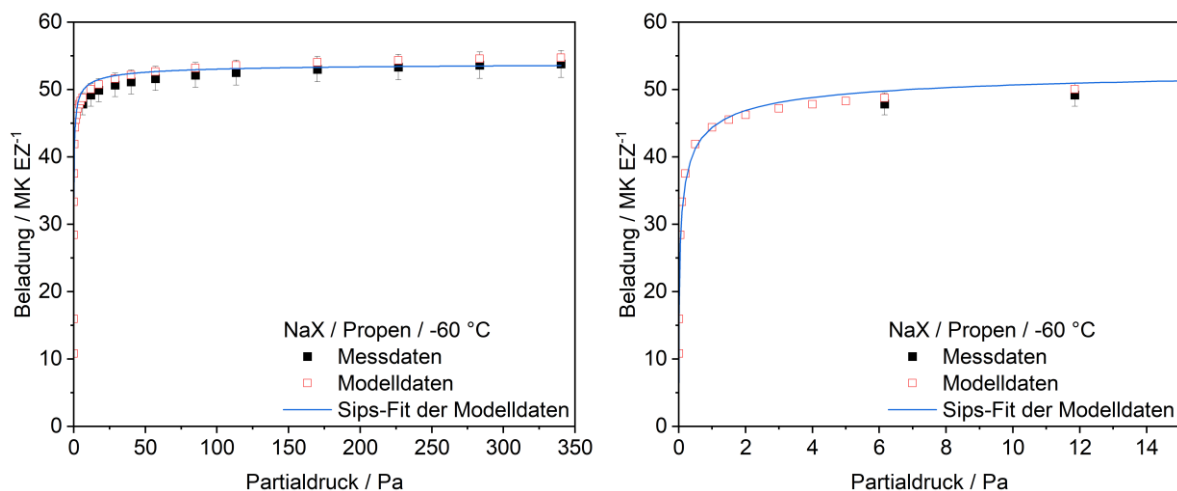
Die Sensitivitätsanalyse der IAST für die Affinitätskonstante  $b$  zeigt, dass die Vorhersage der Beladungen bei der Adsorption aus dem Gemisch stark von der Beschreibung des niedrigen Beladungsbereichs durch die Reinstoffisothermen-Fits abhängt. Obwohl alle Reinstoff-Fits der Propen-Isotherme die Messdaten gut beschreiben, treten bei der Gemischvorhersage signifikante Abweichungen für unterschiedliche  $b$ -Werte auf. Dies führt zu nicht interpretierbaren Verläufen beim Vergleich der Wechselwirkungen zwischen Reinstoffadsorption und Gemischadsorption und verhindert eine Diskussion der Wechselwirkungsmechanismen, wie sie für die  $\text{C}_2$ -Kohlenwasserstoffe geführt wurde.

Der Versuch, die Messdaten mit anderen Isothermenmodellen (u.a. Langmuir und Freundlich) anzupassen, war ebenfalls nicht zielführend. Eine Möglichkeit, den sprunghaften Anstieg der Beladung im niedrigen Partialdruckbereich zu vermeiden und somit den Beladungsverlauf genauer beschreiben zu können, ist die Messung von zusätzlichen Datenpunkte bei tieferen Partialdrücken. Dies würde die Unsicherheit der Isothermen-Fits reduzieren und eine fundierte Aussage über das Verhalten im Gemisch ermöglichen. Eine messtechnisch weniger

aufwändige Methode nutzt das Adsorptionspotentialmodell nach Teicht. Sofern weitere Isothermen bei anderen Temperaturen vorliegen, ist es mit dem Potentialmodell durch eine Partialdruckextrapolation möglich, Datenpunkte bei geringeren Partialdrücken zu generieren (siehe Kapitel 4.1.5). Das Ergebnis unter Verwendung dieser Methode wird im folgenden Kapitel vorgestellt.

#### 4.2.2.2 Verbesserung der IAST-Vorhersage unter Verwendung des Adsorptionspotentials

Um die Unsicherheit des Isothermen-Fits zu verringern, werden für die Propenmessung bei  $-60\text{ °C}$  Datenpunkte bei geringeren Partialdrücken mit Hilfe des Potentialmodells nach Teicht extrapoliert. Dafür werden, wie in Abbildung 38 dargestellt, die Propen-Isothermen im  $W$ - $A$ -Raum zu einer charakteristischen Kurve zusammengelegt und durch Dubinin-Astakhov-Funktionen angepasst. In Abbildung 46 sind die Messdaten und die modellierten Daten aus der Anwendung des Potentialmodells in Kapitel 4.1.5 dargestellt. Weiterhin ist die Anpassung der Modelldaten mit der Sips-Isotherme abgebildet. Die Isothermenparameter der Modellanpassung und deren Unsicherheit sowie das Bestimmtheitsmaß sind in Tabelle 19 aufgeführt.

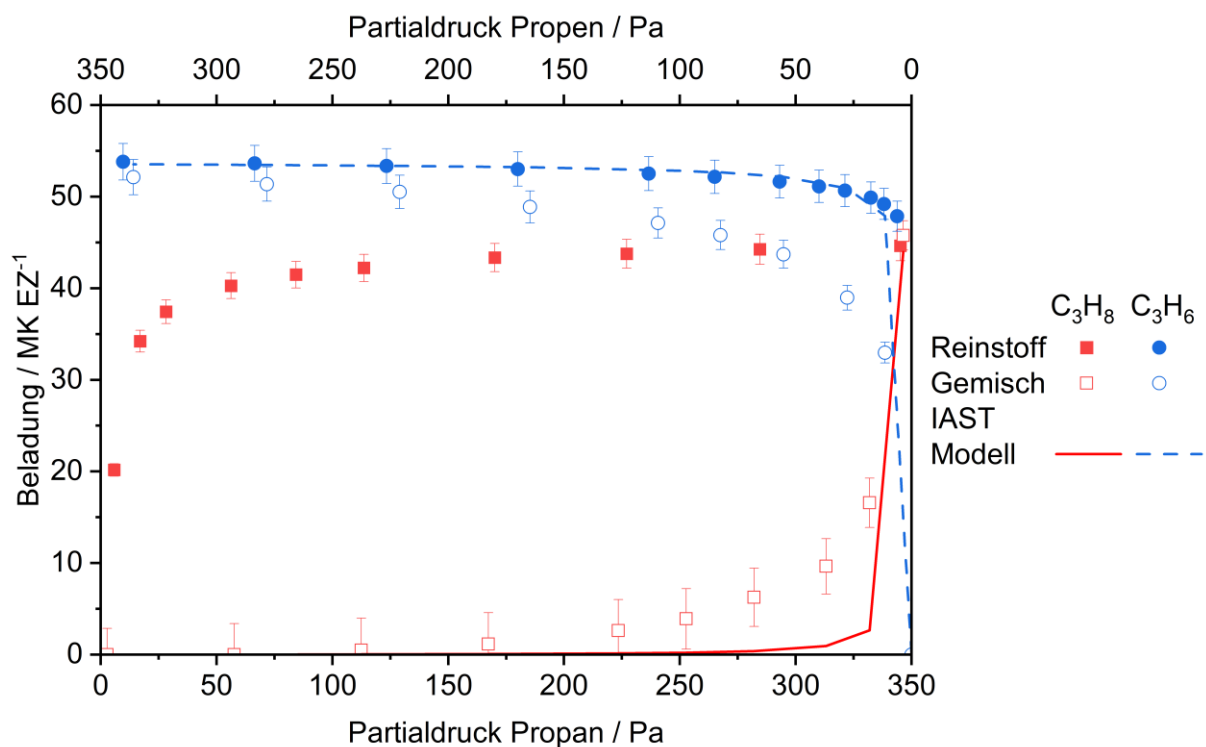


**Abbildung 46: Reinstoffmessdaten und Potentialmodelldaten der Propen-Isotherme am Zeolith NaX bei  $-60\text{ °C}$  mit Sips-Fit der Modelldaten.**

**Tabelle 19: Isothermenparameter und Bestimmtheitsmaß der Modellanpassung**

$X_{mon}, \text{MK} \cdot \text{EZ}^{-1}$	$54,18 \pm 0,44$
$b, \text{Pa}^{-1}$	$20,25 \pm 1,56$
$n, -$	$1,99 \pm 0,08$
$R^2$	0,993

Die angepasste Sips-Isotherme beschreibt die Modelldaten mit guter Genauigkeit. Auch die Messdaten werden im Rahmen der Fehlerbalken gut beschrieben. Die Affinitätskonstante nimmt mit  $20,25 \text{ Pa}^{-1}$  einen deutlich geringeren Wert an als im freien Fit der Messdaten ( $b = 120,36 \text{ Pa}^{-1}$ ). Auch die Unsicherheit des  $b$ -Parameters ist mit einem Wert von  $\pm 1,56 \text{ Pa}^{-1}$  ( $\pm 7,70 \%$ ) im Vergleich zum freien Fit der Messdaten ( $\pm 22,68 \text{ Pa}^{-1}$ ;  $\pm 18,84 \%$ ) weniger stark ausgeprägt. Die Genauigkeit der Werte im Bereich niedriger Bedeckungsgrade wird durch die Modellierung also verbessert. Eine Variation des  $b$ -Parameters, wie sie für die Messdaten durchgeführt wurde, führt zu einer hohen Abweichung des Fits von den Modelldaten. Der Zahlenwert des  $b$ -Parameters für Propen, der zugehörige Verlauf der gefitteten Reinstoffisotherme sowie die IAST-Vorhersage der beiden Gemischisothermen sind somit eindeutig. Das Ergebnis der IAST-Berechnungen mit dem Sips-Fit der modellierten Propendaten und dem unveränderten Sips-Fit der gemessenen Propandaten ist in Abbildung 47 dargestellt.



**Abbildung 47: Reinstoff- und Gemischisothermen der  $\text{C}_3$ -Kohlenwasserstoffe Propan und Propan am Zeolith NaX bei  $-60 \text{ }^\circ\text{C}$  mit der IAST Vorhersage für die Isothermenparameter des Sips-Fits der Modelldaten von Propen.**

Die Steigungen der IAST-Gemischisothermen bei niedrigem Propananteil in der Gasphase sind wie beim freien Fit der Messdaten in Abbildung 45 sehr steil. Die IAST führt, wie bei den Vorhersagen der Gemische bei den höheren Temperaturen und bei der Vorhersage der  $\text{C}_2$ -Gemische, zu einer Unterschätzung der Propanbeladungen und einer Überschätzung der Propenbeladungen. Es treten also ähnliche Effekte wie bei den anderen Messungen auf. Dies

war aufgrund der ähnlichen Isothermenverläufe im Vergleich zu den anderen Messungen zu erwarten.

#### 4.2.3 Adsorption der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe am Zeolith NaX

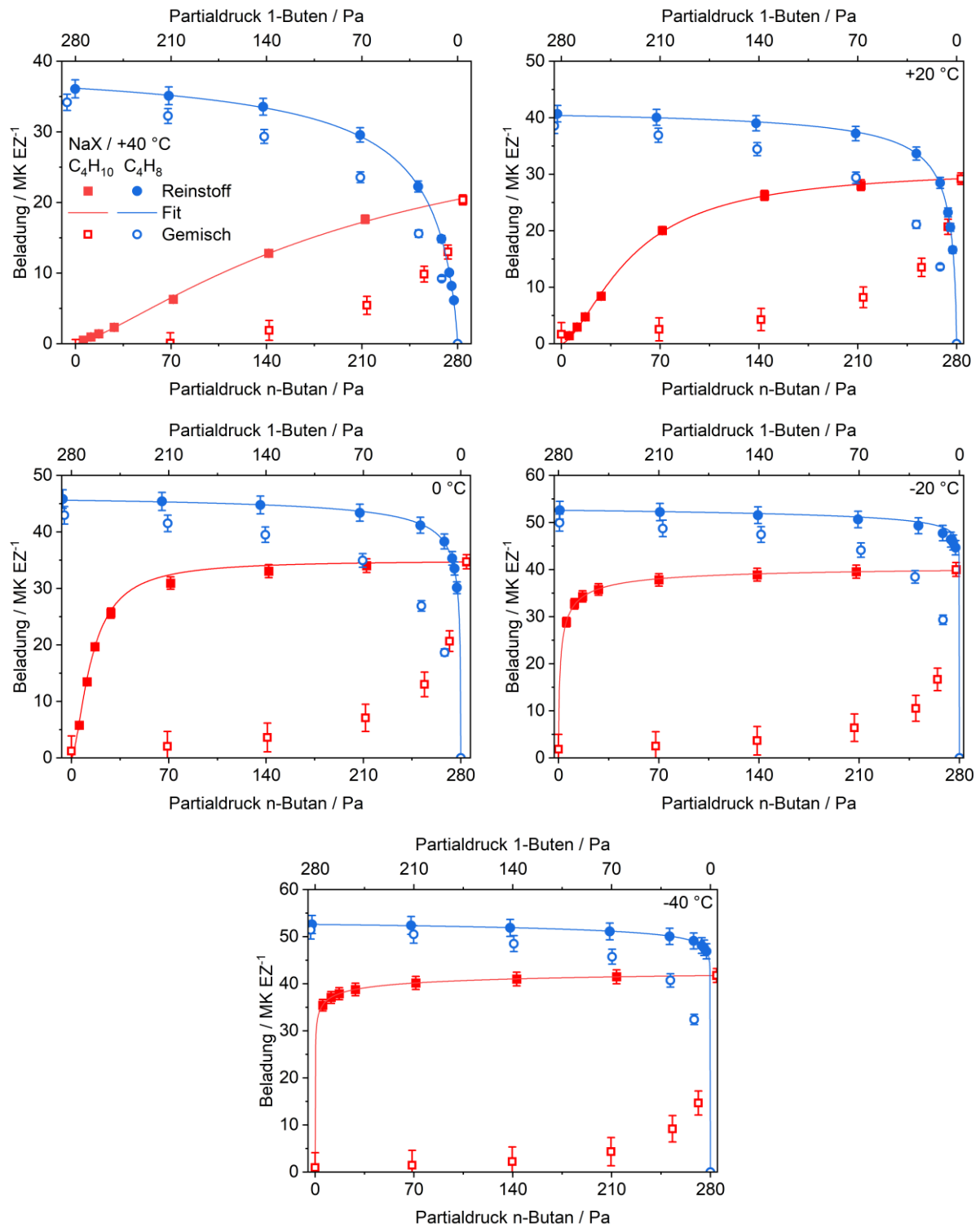
Bei den Darstellungen der C<sub>4</sub>-Gemischmessungen wird aufgrund der oben beschriebenen Problematik auf die Darstellung der IAST-Gemischisothermen verzichtet. Die 1-Buten-Isothermen steigen sprunghaft an und weisen somit wie die Sips-Isothermen von Propen einen hohen *b*-Parameter auf. Das Potentialmodell wird an dieser Stelle nicht angewendet, da es bei der Adsorption der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe einen sterisch bedingten Ausschluss gibt, der bei der Modellierung nicht berücksichtigt werden kann (siehe Kapitel 4.1.5).

##### 4.2.3.1 Gemisch aus n-Butan und 1-Buten

Die Gemisch- und Reinstoffisothermen von n-Butan und 1-Buten im Temperaturbereich von +40 °C bis -40 °C sind in Abbildung 48 dargestellt.

Wie bei den C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffen setzt auch hier die Verdrängung bereits bei hohen Temperaturen ein. So ist die Beladung von n-Butan bei der Gemischadsorption bei einem Partialdruck von 140 Pa und einer Temperatur von +40 °C bereits um 85 % geringer als bei der Reinstoffadsorption. Die Verdrängung nimmt mit Absenken der Temperatur weiter zu und liegt mit 95 % bei -40 °C am höchsten. Der Trend der stärkeren Verdrängung des Alkens durch das Alkan setzt sich ebenfalls fort. Bereits bei hohen Temperaturen wird ein signifikanter Anteil der Adsorptionsplätze, an denen 1-Buten adsorbieren würde, durch n-Butan blockiert.





**Abbildung 48: Reinstoff- und Gemischisothermen der  $\text{C}_4$ -Kohlenwasserstoffe n-Butan und 1-Buten am Zeolith NaX bei Temperaturen zwischen +40 °C und -40 °C mit Reinstoff-Fits.**

In Tabelle 20 sind die prozentualen Verdrängungen bei äquimolarer Gasphasenzusammensetzung ( $p_{n\text{-Butan}} = p_{1\text{-Buten}} = 140 \text{ Pa}$ ) sowie deren oberen und unteren Fehlergrenzen für n-Butan und 1-Buten aufgelistet. Die geringere Verdrängung von 1-Buten

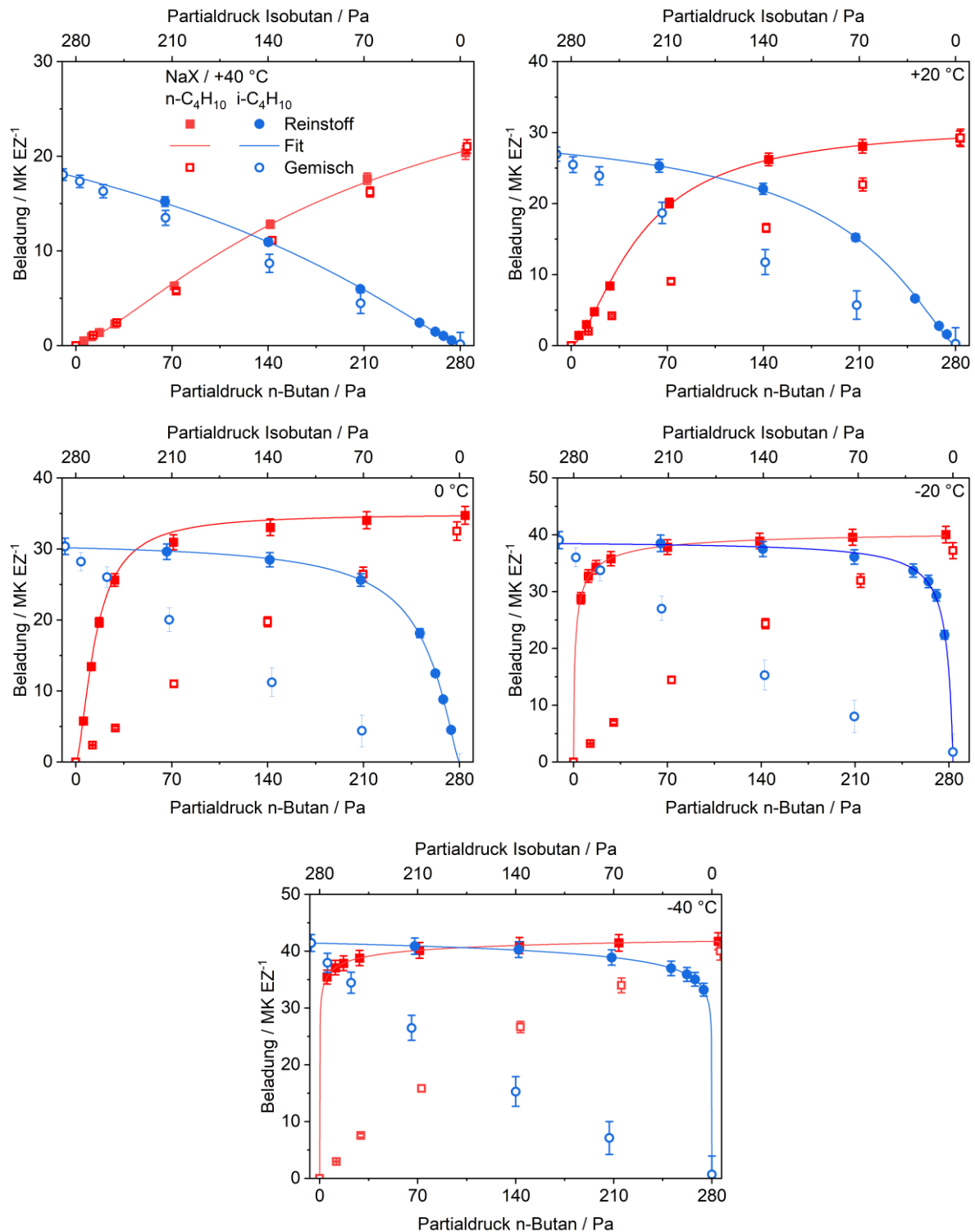
bei -20 °C und -40 °C soll an dieser Stelle aufgrund der großen Fehler nicht überbewertet werden. Trotz ähnlicher Isothermen tritt wie bei den C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffen eine starke Verdrängung auf, was erneut unter Verwendung des Boltzmann-Faktors mit der resultierenden exponentiellen Abhängigkeit von der Differenz der Adsorptionswärme erklärt werden kann.

**Tabelle 20: Prozentuale Beladungsänderungen zwischen Reinstoff und Gemisch für n-Butan und 1-Buten bei äquimolarer Gasphasenzusammensetzung am Zeolith NaX**

Temperatur	Verdrängung n-Butan	Verdrängung 1-Buten
+40 °C	-85,33 %	-73,48 %
		-96,40 %
+20 °C	-83,72 %	-75,37 %
		-91,52 %
0 °C	-89,08 %	-80,65 %
		-96,94 %
-20 °C	-90,60 %	-82,19 %
		-98,45 %
-40 °C	-94,59 %	-86,56 %
		-100 %

#### 4.2.3.2 Gemisch aus n-Butan und Isobutan

Die Versuche zur Trennung von Alkanen und Alkenen im Gemisch zeigen vielversprechende Ergebnisse zur Stofftrennung, was auf die unterschiedlichen Wechselwirkungsmechanismen und die deutlich stärkere Adsorption der Alkene zurückgeführt werden kann. Eine weitere herausfordernde Trennaufgabe besteht in der selektiven Abscheidung von Isomeren. Daher wurden Gemischmessungen mit den Butanisomeren n-Butan und Isobutan am Zeolith NaX bei Temperaturen zwischen +40 °C und -40 °C durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 49 dargestellt.



**Abbildung 49: Reinstoff- und Gemischisothermen der  $\text{C}_4$ -Kohlenwasserstoffe n-Butan und Isobutan am Zeolith NaX bei Temperaturen zwischen +40 °C und -40 °C mit Reinstoff-Fits.**

Die Gemischmessungen der Butanisomere zeigen im Vergleich zu den Alkan-Alken-Gemischen keine ausgeprägte Verdrängung einer schwächer adsorbierenden Komponente. Bei allen Temperaturen werden beide Komponenten im Vergleich zum Reinstoff zu ähnlichen

Anteilen verdrängt, wobei der prozentuale Beladungsverlust für Isobutan vom Reinstoff zum Gemisch etwas größer ist (siehe Tabelle 21, Werte ermittelt bei äquimolarer Gasphase ( $p_{n\text{-Butan}} = p_{\text{Isobutan}} = 140 \text{ Pa}$ ). Weiterhin bleiben bei allen Temperaturen die Gesamtbeladungen konstant. Für jedes Isobutanmolekül, das infolge der Partialdruckverringerung desorbiert, adsorbiert ein n-Butanmolekül. Zusätzlich kommt es durch die Konkurrenz dazu, dass jeweils ein Isobutanmolekül durch ein n-Butanmolekül verdrängt wird. Beide Komponenten adsorbieren also an den gleichen Adsorptionsplätzen, wobei n-Butan aufgrund seiner linearen Struktur etwas stärkere Wechselwirkungen ausbilden kann.

**Tabelle 21: Prozentuale Beladungsänderungen zwischen Reinstoff und Gemisch für n-Butan und Isobutan bei äquimolarer Gasphasenzusammensetzung am Zeolith NaX**

Temperatur	Verdrängung n-Butan	Verdrängung Isobutan
+40 °C	-13,24	-7,23
		-20,67
		-8,90
		-31,68
+20 °C	-36,86	-32,25
		-46,74
		-36,51
		-56,27
0 °C	-40,30	-35,92
		-60,52
		-51,85
		-68,59
-20 °C	-37,39	-32,80
		-59,22
		-50,48
		-67,36
-40 °C	-35,02	-30,20
		-62,05
		-53,95
		-69,60

#### 4.2.4 Zusammenfassung der Erkenntnisse aus der Gemischadsorption

Die binären Gemischmessungen der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe hatten zum Ziel, Konkurrenzeffekte bei der Adsorption im Gemisch zu identifizieren, den Effekt der Temperatur auf das Adsorptionsverhalten im Gemisch zu untersuchen und die Veränderung der Konkurrenzsituation mit zunehmender Kettenlänge zu charakterisieren. Außerdem sollte mit Hilfe der IAST die Gemischadsorption vorhergesagt und Änderungen der Wechselwirkungen vom Reinstoff zum Gemisch diskutiert werden. Nachfolgend sind die Ergebnisse zusammengefasst:

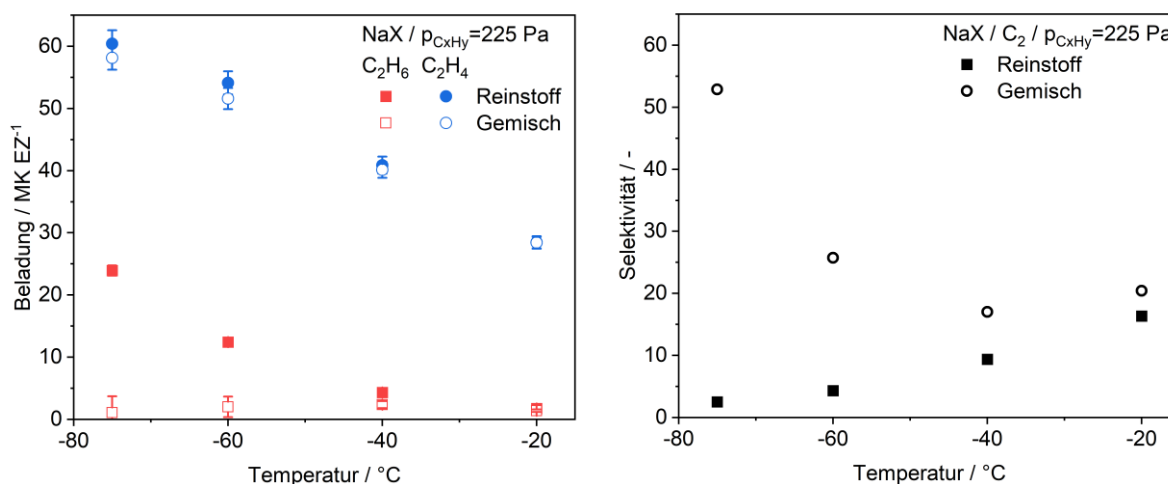
- Bei der binären Gemischadsorption von Ethan und Ethen am Zeolith NaX kommt es mit Absenken der Temperaturen zu einer starken Verdrängung des Alkans durch das Alken. Anhand der Gemischisothermenverläufe aus der IAST-Modellierung lässt sich vermuten, dass die Wechselwirkungsstärke von Ethan im Gemisch aufgrund von lateralen Wechselwirkungen mit Ethen ansteigt, sodass die gemessene Verdrängung geringer ist als die mit den Reinstoffdaten modellierte Verdrängung.
- Bei der Adsorption des C<sub>2</sub>-Alkan-Alken-Gemischs an den Zeolithen NaY und CaNaX ist die Verdrängung bedingt durch die geringere Gesamtbeladung weniger stark ausgeprägt als am Zeolith NaX. Trotz gleicher Kationenanzahl der Zeolithe NaY und CaNaX tritt eine starke Verdrängung des Alkans am Zeolith CaNaX auf. Dies zeigt, dass die Calciumkationen des Typ X Zeolithen selektiver für Ethen sind als die Natriumkationen des Zeolithen NaY.
- Für ein Gemisch der C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffe Propan und Propen ist ebenfalls eine starke Verdrängung des Alkans bei der Adsorption am Zeolith NaX zu beobachten, obwohl die Reinstoffisothermen auf eine ähnliche Adsorptionsaffinität hindeuten. Mit einem Boltzmann-Ansatz wurde gezeigt, dass die geringe Differenz der Adsorptionswärmen bei den untersuchten Temperaturen bereits für die starke Verdrängung ausreicht.
- Da die Reinstoffisothermen für die C<sub>3</sub>-Gemischmessungen bei tiefen Temperaturen im Anfangsbereich sehr steil sind, ist ohne eine gute Extrapolation zu kleineren Beladungen keine verlässliche Modellierung möglich und eine IAST-Berechnung nicht sinnvoll. Das Potentialmodell nach Teicht wurde erfolgreich zur Extrapolation genutzt, um die Unsicherheit der Reinstoffisothermen-Fits deutlich zu reduzieren und somit die Vorhersage mit der IAST zu verbessern.
- Die Gemischadsorption von n-Butan und 1-Buten am Zeolith NaX zeigt auch für die Kettenlänge C<sub>4</sub> noch eine deutliche Bevorzugung des Alkens. Jedoch kommt es nun zu einer erheblichen Verdrängung von 1-Buten. Das Alkan und seine induktiven Wechselwirkungen profitieren stärker von der höheren Kettenlänge als das Alken, dessen Bindungsstärke von den Quadrupol-Kation-Wechselwirkungen mit den Kationen des Zeolithen dominiert wird.
- Für ein Isomerengemisch aus n-Butan und Isobutan ist nur eine geringfügig höhere Affinität des Zeolithen für n-Butan zu erkennen. Beide Komponenten adsorbieren in ähnlichem Maße an denselben Adsorptionsplätzen. Ein Absenken der Prozesstemperatur führt ab 0 °C zu keiner Veränderung des Verdrängungsverhaltens.

### 4.3 Bewertung der Stofftrennung bei der Adsorption

#### 4.3.1 Bewertung der Gemischadsorption anhand der Selektivität

Die Selektivität wird nach der in Kapitel 3.4.5 vorgestellten Methode berechnet. Für Alkan-Alken-Gemische wird die Alkenbeladung als Zähler und die Alkanbeladung als Nenner gewählt. Für das Gemisch aus n-Butan und Isobutan wird die Beladung von n-Butan durch die Beladung von Isobutan geteilt. Eine hohe Selektivität ist gleichbedeutend mit einem hohen relativen Beladungsunterschied und zeigt eine Bevorzugung des Adsorbens für das Alken im Alkan-Alken-Gemisch bzw. n-Butan im  $C_4$ -Isomerengemisch an. Mit diesem Wert kann also die Trennschärfe der Zeolithe für die Kohlenwasserstoffe beurteilt werden. Die Selektivität kann im Grenzfall für hohe Beladungen der Komponente im Zähler und niedrige Beladungen der Komponente im Nenner gegen Unendlich laufen und umgekehrt gegen Null. Das Verhältnis der Partialdrücke, das zur Berechnung der Selektivität miteinbezogen wird (siehe Gleichung 3.18), kann vernachlässigt werden, da die folgenden Diagramme die Selektivitäten für äquimolare Gasphasenzusammensetzungen zeigen.

In Abbildung 50 sind links die temperaturabhängigen Reinstoff- und Gemischbeladungen von Ethan und Ethen bei jeweils 225 Pa am Zeolith NaX dargestellt. Das rechte Diagramm bildet die berechneten Selektivitäten sowohl für den theoretischen Fall von Reinstoffen sowie für die Gemische ab.

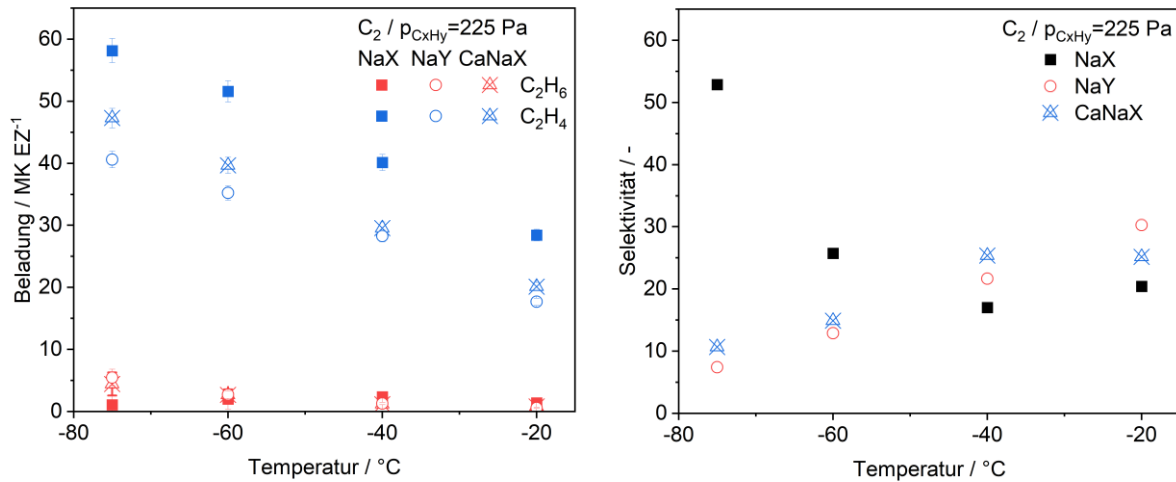


**Abbildung 50: Reinstoff- und Gemischbeladungen von Ethan und Ethen am Zeolith NaX in Abhängigkeit der Temperatur bei Adsorptivpartialdrücken von 225 Pa (links) und temperaturabhängige Selektivität (rechts).**

Der Vergleich der temperaturabhängigen Beladungsverläufe von Ethan im Reinstoff und im Gemisch verdeutlicht den Anstieg der Verdrängung mit Absenken der Temperatur. Während

die Ethanbeladung im Reinstoff für niedrigere Temperaturen deutlich ansteigt, ist im Gemisch aufgrund der Verdrängung durch Ethen nur eine geringe Beladung erkennbar, die für Temperaturen unterhalb von  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  weiter sinkt. Die Ethenbeladungen im Gemisch sind dagegen im Vergleich zum Reinstoff nur marginal niedriger. Für die Selektivität bedeutet dies deutlich unterschiedliche Verläufe zwischen Reinstoff und Gemisch. Für die theoretische Reinstoffselektivität lässt sich ein durchweg sinkender Trend mit Absenken der Temperatur beobachten. Bei Ethen treten bereits Sättigungseffekte aufgrund der hohen Beladungen auf, was dazu führt, dass das Alken von der Temperatur nicht so stark profitieren kann. Für Ethan wiederum ist der relative Beladungsanstieg im Reinstoff deutlich größer, da sich die Isothermen noch im linearen Beladungsanstieg befinden. Bei der Gemischselektivität bilden sich zwei Bereiche aus. Mit einer Verringerung der Prozesstemperatur von  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  sinkt die Selektivität von 20,4 auf 17,0. Anschließend steigt die Selektivität bei weiterer Temperaturabsenkung stark an und erreicht bei  $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$  am Ende des Messbereichs ein Maximum von 52,9. Diese zwei Bereiche können auf verschiedene Effekte zurückgeführt werden. Die Verringerung der Selektivität zwischen  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  kann auf die steigende Gesamtbeladung im Gemisch, welche hauptsächlich durch die Beladung des Alkens bereitgestellt wird, zurückgeführt werden. In diesem Beladungsbereich ist die Konkurrenz um die verfügbaren Adsorptionsplätze jedoch noch nicht so groß, sodass die zunehmende Beladung förderlich für die Adsorption des Alkans ist. Die Anwesenheit der Alkenmoleküle ermöglicht laterale Dispersionswechselwirkungen zwischen den Alkan- und Alkenmolekülen, die für die Alkanadsorption von Bedeutung sind, während die Alkenadsorption von der deutlich stärkeren Quadrupol-Kation-Wechselwirkung dominiert wird. Aus diesem Grund ist die prozentuale Zunahme der Beladung beim Alkan größer als beim Alken. Der Anstieg der Selektivität bei weiterer Temperaturabsenkung tritt aufgrund von Sättigungseffekten auf. Die Gesamtbeladungen sind in diesem Bereich so hoch, dass die Adsorptive um jeden verfügbaren Adsorptionsplatz konkurrieren. Da bei dieser Konkurrenz das Ethen bevorzugt adsorbiert und Ethan stark verdrängt wird, steigt die Selektivität an. Der Vergleich der Reinstoff- und Gemischselektivität zeigt, dass erhebliche Unterschiede zwischen der Adsorption im Gemisch und der theoretischen Adsorption von Reinstoffen auftreten können und eine Beurteilung des Trennprozesses alleine anhand von Reinstoffdaten nicht möglich ist, da im Gemisch Verdrängungseffekte auftreten.

Abbildung 51 zeigt links die temperaturabhängigen Beladungsverläufe von Ethan und Ethen im Gemisch für eine äquimolare Gasphasenzusammensetzung an den drei Zeolithen NaX, NaY und CaNaX. Rechts in der Abbildung sind die Gemischselektivitäten der drei Zeolithe dargestellt.



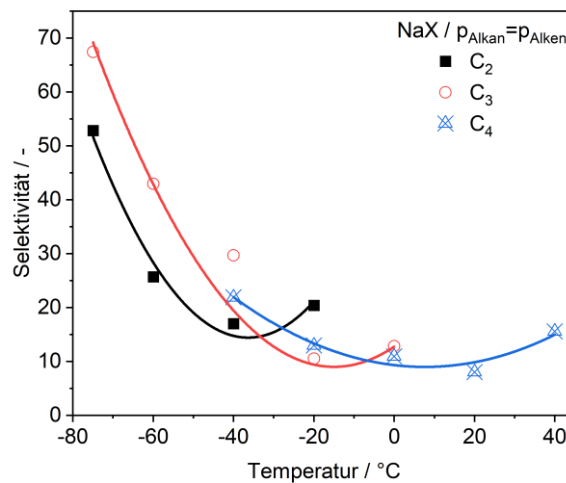
**Abbildung 51: Gemischbeladungen von Ethan und Ethen an den Zeolithen NaX, NaY und CaNaX in Abhängigkeit der Temperatur bei Adsorptivpartialdrücken von 225 Pa (links) und temperaturabhängige Gemischselektivität (rechts).**

Der Zeolith NaX weist, gefolgt von dem Zeolith CaNaX und dem Zeolith NaY, bei allen Temperaturen die höchsten Ethenbeladungen auf. Für Ethan ist keine eindeutige Reihenfolge festzustellen, da beim Zeolith NaX mit abnehmender Temperatur die starke Verdrängung einsetzt, welche zu abnehmenden Ethanbeladungen führt. Für die Zeolithe NaY und CaNaX hingegen steigt die Ethanbeladung mit niedrigerer Temperatur. Die Berechnung der Selektivitäten zeigt aufgrund der geringeren Ethanbeladungen eine höhere Selektivität der Zeolithe NaY und CaNaX bei den Temperaturen  $-20^{\circ}\text{C}$  und  $-40^{\circ}\text{C}$  im Vergleich zum Zeolith NaX. Da der relative Beladungsanstieg von Ethan an den Zeolithen NaY und CaNaX größer ausfällt als für Ethen, sinkt die Selektivität mit abnehmender Temperatur, während die Selektivität des Zeolithen NaX infolge der weitgehenden Verdrängung stark ansteigt. Die Gesamtbeladung an den Zeolithen NaY und CaNaX ist noch zu niedrig, als dass die Verdrängung in so hohem Maße auftritt wie am Zeolith NaX. Bei weiterer Temperaturabsenkung und der damit einhergehenden steigenden Beladung wäre vermutlich ein ähnliches Bild wie beim Zeolith NaX zu beobachten.

Die Selektivitäten von Alkan-Alken-Gemischen verschiedener Kettenlängen sind in Abhängigkeit der Temperatur in Abbildung 52 dargestellt. Die durchgezogenen Linien dienen in dem Diagramm lediglich als optische Hilfe. Die Selektivität weist für alle drei Kettenlängen ähnliche Verläufe auf. Von hohen Temperaturen kommend sinkt die Selektivität auf ein Minimum und steigt anschließend für tiefere Temperaturen wieder an. Dieses Verhalten ist für alle Kettenlänge identisch und kann mit den gleichen Argumenten erklärt werden wie der Verlauf der Ethan-Ethen-Gemischselektivität in Abbildung 50. Mit Erhöhung der Kettenlänge ist eine Verschiebung des Minimums zu höheren Temperaturen zu beobachten. Die Sättigung

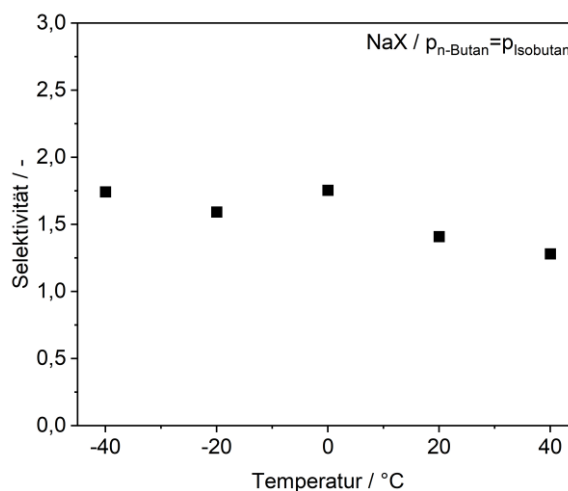


wird mit zunehmender Kettenlänge bereits bei höheren Temperaturen erreicht, entsprechend setzt auch die starke Konkurrenz und Verdrängung bei höheren Temperaturen ein.



**Abbildung 52: Temperaturabhängige Selektivitäten der Alkan-Alken-Gemische bei äquimolarer Gasphasenzusammensetzung am Zeolith NaX.**

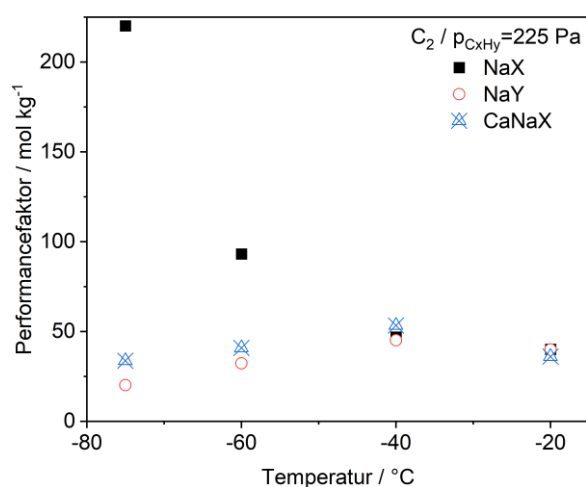
Abbildung 53 zeigt den temperaturabhängigen Selektivitätsverlauf für das Isomerengemisch aus n-Butan und Isobutan am Zeolith NaX. Über den gesamten Temperaturbereich liegt die Selektivität in einem Wertebereich von 1,0 bis 2,0. Die Temperatur hat nur einen geringen Einfluss auf die Trennung der beiden Isomere. Wie bereits die Analyse der Gemischmessungen in Kapitel 4.2.3.2 gezeigt hat, ist der Zeolith NaX nur in geringem Maße selektiver für n-Butan. Da beide Butanisomere ähnliche Wechselwirkungen ausbilden, kommt es nicht zur starken Verdrängung einer Komponente. Eine Trennung der beiden Komponenten ist im Vergleich zur Alkan-Alken-Trennung also deutlich weniger effizient.



**Abbildung 53: Temperaturabhängige Selektivität des Isomerengemischs aus n-Butan und Isobutan bei äquimolarer Gasphasenzusammensetzung am Zeolith NaX.**

### 4.3.2 Bewertung der Trennleistung anhand des Performancefaktors

Da zur Beurteilung der Wirtschaftlichkeit nicht nur die Trennschärfe, sondern auch die erreichten Kapazitäten wichtig sind, wird auch der Performancefaktor nach Schmittmann et al. betrachtet. Dieser berücksichtigt neben dem Beladungsverhältnis auch die Differenz der Beladungen, indem die Selektivität mit der Beladungsdifferenz zwischen Alken und Alkan bzw. n-Butan und Isobutan multipliziert wird (siehe Gleichung 3.19). Entsprechend ist für eine gute Trennung der Komponenten im technischen Prozess ein hoher Performancefaktor wünschenswert. Der Performancefaktor wird aufgrund der technischen Relevanz in  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  berechnet.

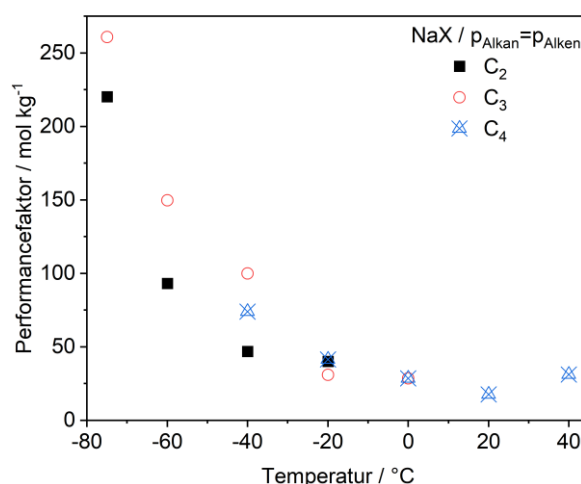


**Abbildung 54: Temperaturabhängige Performancefaktoren von Ethan und Ethen im Gemisch an den Zeolithen NaX, NaY und CaNaX bei Adsorptivpartialdrücken von 225 Pa.**

In Abbildung 54 sind die Performancefaktoren zur Ethan-Ethen-Trennung der drei Zeolithe NaX, NaY und CaNaX in Abhängigkeit der Temperatur für eine äquimolare Gasphase dargestellt. Während die Selektivitäten der beiden Zeolithe NaY und CaNaX bei -20 °C und -40 °C oberhalb der Selektivitäten des Zeolithen NaX liegen (siehe Abbildung 51), führt die Berücksichtigung der Beladungsdifferenzen dazu, dass sich die Performancefaktoren der drei Materialien annähern und für die beiden hohen Temperaturen fast identisch sind. Bei weiterer Absenkung der Temperatur zeigt sich hingegen ein ähnliches Bild wie bei der Selektivität. Der Performancefaktor des Zeolithen NaX steigt stark an, während die Trennleistung der anderen beiden Materialien sinkt. Der Zeolith NaX mit den meisten erreichbaren Kationen bzw. der höchsten Beladung profitiert also im Gegensatz zu dem weniger polaren Zeolith NaY und dem ausgetauschten Zeolith CaNaX mit der geringeren Anzahl an Kationen von der Temperaturabsenkung. Bei Verwendung des Zeolithen NaX ist also eine Temperaturabsenkung zur Verbesserung der Trennleistung ratsam, während für die

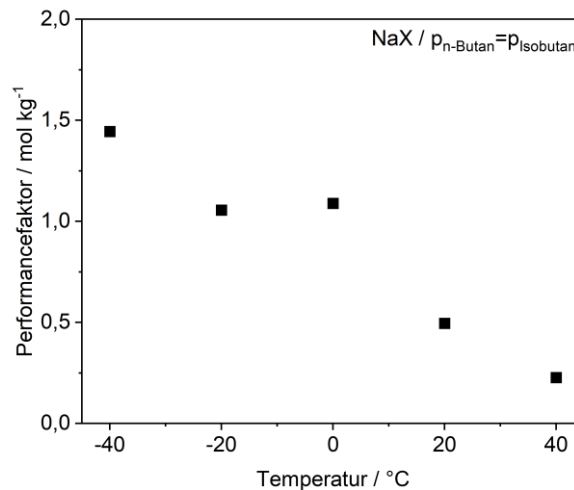
anderen beiden Zeolithen eher moderate Temperaturen von  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  oder  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  zur industriellen Anwendung zu empfehlen sind.

Abbildung 55 zeigt die Performancefaktoren der Alkan-Alken-Trennung für unterschiedliche Kettenlängen am Zeolith NaX in Abhängigkeit der Temperatur bei äquimolarer Gasphasenzusammensetzung im Gemisch. Während der Performancefaktor der  $\text{C}_4$ -Kohlenwasserstoffe ein Minimum durchläuft, steigt er für die  $\text{C}_2$ - und  $\text{C}_3$ -Kohlenwasserstoffe im untersuchten Temperaturbereich mit Absenken der Temperatur kontinuierlich an. Für die Trennung der  $\text{C}_2$ -Kohlenwasserstoffe ist eine Temperatur unterhalb von  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  empfehlenswert. Bei der Trennung der  $\text{C}_3$ -Kohlenwasserstoffe ist bereits ein positiver Effekt bei Temperaturen  $< -20\text{ }^{\circ}\text{C}$  sichtbar. Bei dem  $\text{C}_4$ -Gemisch hat erst eine Temperaturabsenkung auf  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  einen deutlichen positiven Einfluss auf die Trenneffizienz. Zwar ist die Selektivität bei dieser Temperatur nicht viel höher als bei  $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$  (siehe Abbildung 52), jedoch sind die erreichten Beladungen höher, sodass erst der Performancefaktor zeigt, dass eine Temperaturabsenkung bei dieser Stoffkombination sinnvoll ist.



**Abbildung 55: Temperaturabhängige Performancefaktoren der Alkan-Alken-Gemische bei äquimolarer Gasphasenzusammensetzung für unterschiedliche Kohlenwasserstoffkettenlängen am Zeolith NaX.**

In Abbildung 56 ist der Verlauf des temperaturabhängigen Performancefaktors für ein Gemisch der Butan-isomere n-Butan und Isobutan am Zeolith NaX dargestellt. Der Performancefaktor steigt mit Absenken der Temperatur an. Während die Selektivität dieses Gemischs mit Absenken der Temperatur nahezu konstant ist (siehe Abbildung 53), führt die Berücksichtigung der Beladungsdifferenz aufgrund der zunehmenden Beladungen bei geringeren Temperaturen zu einem Anstieg der Trennleistung. Diese ist jedoch deutlich geringer als die Trennleistung der Alkan-Alken-Gemische. Eine Möglichkeit, die Trennung zu verbessern, wäre eine mehrstufige kryogene Adsorption.



**Abbildung 56: Temperaturabhängiger Performancefaktor des Isomerengemischs aus n-Butan und Isobutan bei äquimolarer Gasphasenzusammensetzung am Zeolith NaX.**

#### 4.3.3 Zusammenfassung der Erkenntnisse aus der adsorptiven Stofftrennung

Zur Bewertung der Stofftrennung wurden die Selektivität und der Performancefaktor herangezogen. Die wichtigsten Erkenntnisse sind im Folgenden zusammengefasst:

- Der Vergleich der theoretischen Reinstoffselektivität und der Gemischselektivität zeigt, dass durch die Konkurrenz um die Adsorptionsplätze im Gemisch deutlich andere Verläufe für die Selektivität im Vergleich zur Reinstoffadsorption auftreten. Bei der Gemischadsorption von Ethan und Ethen bildet sich für die Selektivität eine Kurve aus, die von hohen Temperaturen kommend ein Minimum durchläuft und anschließend, infolge der Verdrängung des Alkans, durch weitere Temperaturabsenkung, welche zu hohen Gesamtbeladungen führt, stark ansteigt.
- Das höchste Potential zur adsorptiven Stofftrennung von Ethan und Ethen an den drei Zeolithen NaX, NaY und CaNaX weist der Zeolith NaX bei tiefen Temperaturen auf.
- Eine Erhöhung der Kohlenwasserstoffkettenlänge führt zu einer Verschiebung der Selektivitätskurve zu höheren Temperaturen. Die größeren Molekülvolumina führen zu einer bereits bei höheren Temperaturen einsetzenden Sättigung und somit zu einer früheren Verdrängung.
- Die Trenneffizienz der Butanisomere n-Butan und Isobutan ist aufgrund der ähnlichen Wechselwirkungen sehr gering. Eine Temperaturabsenkung führt zu einer nur geringfügig höheren Selektivität.
- Der Performancefaktor erlaubt eine anwendungsnähere Beurteilung der Trennleistung. In fast allen Fällen führt eine Temperaturabsenkung aufgrund der höheren Beladungen bei niedrigen Temperaturen zu einem Anstieg der Trennleistung.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

### 5.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den Einfluss der Temperatur auf die Adsorption von Kohlenwasserstoffen mit unterschiedlicher Kettenlänge im Reinstoff und im Gemisch zu untersuchen. Dabei sollten insbesondere die auftretenden Adsorptionsmechanismen und die gegenseitige Beeinflussung der Adsorptive im Gemisch analysiert werden. Im ersten Schritt wurden Reinstoffadsorptionsisothermen von Kohlenwasserstoffen der Kettenlänge  $C_2$  bis  $C_4$  bei Temperaturen zwischen  $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$  gemessen. Als Adsorbentien dienten Faujasit-Zeolithe, die systematisch modifiziert wurden, um den Einfluss der Kationenanzahl und -ladung zu quantifizieren. Dabei wurde ein Zeolith NaX mit einer hohen Anzahl an Natriumkationen untersucht sowie ein Zeolith NaY mit einer geringeren Anzahl an Natriumkationen und ein Mischzeolith CaNaX, der Natrium- und Calciumkationen besitzt. Der Austauschgrad des calciumhaltigen Typ X Zeolithen wurde so gewählt, dass er die gleiche Gesamtanzahl an Kationen aufwies wie der Zeolith NaY. Mit Hilfe abschätzender elektrostatischer Berechnungen erfolgte am Beispiel der Adsorption der  $C_2$ -Kohlenwasserstoffe die Identifizierung der dominierenden Wechselwirkungen bei der Adsorption von Alkanen und Alkenen. Es wurde außerdem ein Modell zur Inter- und Extrapolation von Reinstoffisothermendaten angewendet und validiert. Im zweiten Schritt erfolgte die Untersuchung der binären Gemischadsorption chemisch-ähnlicher Kohlenwasserstoffe und des Einflusses der Temperatur auf die Trenneffizienz dieser Gemische. Dazu wurden thermodynamische Gleichgewichtsmessungen von Alkan-Alken-Gemischen und Isomeren-gemischen bei konstanter Gesamtkonzentration über einen weiten Temperaturbereich durchgeführt. Ein thermodynamisches Modell zur Vorhersage der Gemischadsorption auf Basis der Reinstoffisothermen wurde genutzt, um die Veränderung der Wechselwirkungen im Gemisch im Vergleich zum Reinstoff zu analysieren. Es erfolgte außerdem die Diskussion der Grenzen dieser Vorhersagemethode sowie die Vorstellung eines Lösungsansatzes. Abschließend wurden anhand von Selektivitätsparametern Vorschläge zu Temperaturbereichen gemacht, welche in der industriellen Anwendung zur Verbesserung der selektiven Kohlenwasserstoffadsorption beitragen können.

Im Allgemeinen kann festgehalten werden, dass Alkene unabhängig vom Adsorbens bei gleicher Kohlenwasserstoffkettenlänge stärker adsorbieren als die Alkane. Die Berechnung der molekularen Wechselwirkungen zeigt, dass Alkene vor allem Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen und induktive Wechselwirkungen mit den Kationen des Zeolithen ausbilden, während die Wechselwirkungen der Alkane von Induktionswechselwirkungen mit den Kationen dominiert werden. Der Anteil, den das Zeolithgitter zur Gesamtwechselwirkungsstärke beiträgt, ist für die

Kohlenwasserstoffe vergleichsweise gering. Ein einfaches Modell zeigt, dass vermutlich bereits die  $C_2$ -Kohlenwasserstoffe Wechselwirkungen mit mehreren Kationen ausbilden können. Für Ethen steht im Vergleich zu Ethan dabei eine größere Anzahl an energetisch unterschiedlichen Adsorptionsplätzen zur Verfügung. Dies erklärt, warum die Adsorption des Alkans energetisch homogener ist als die Adsorption des Alkens.

Der Vergleich der Adsorbentien zeigt, dass der Zeolith NaX mit Kationen auf der Position III/III' und der höchsten Anzahl an Kationen auch die höchste Kapazität für Alkane und Alkene besitzt. Die zweiwertigen Calciumkationen des Zeolithen CaNaX bilden zwar im Vergleich zu den einwertigen Natriumkationen stärkere Wechselwirkungen mit den Alkenen aus, dies wird jedoch vor allem bei tiefen Temperaturen durch die hohe Kationenanzahl des Zeolithen NaX überkompensiert.

Eine Erhöhung der Kettenlänge führt sowohl für Alkane als auch für Alkene zu einer stärkeren Adsorption. Der Unterschied zwischen Alkanen und Alkenen wird mit zunehmender Kettenlänge geringer. Dies kann auf die jeweils dominierenden Wechselwirkungen zurückgeführt werden. Die Stärke von induktiven Wechselwirkungen wird maßgeblich von der Polarisierbarkeit beeinflusst, welche mit zunehmender Kettenlänge größer wird. Während Alkane vor allem Induktionswechselwirkungen ausbilden und somit in hohem Maße von einer längeren Kohlenwasserstoffkettenlänge profitieren, dominiert bei Alkenen die stärkere Kation- $\pi$ -Wechselwirkung, sodass die Verlängerung der Kette einen geringeren Einfluss hat. Des Weiteren zeigt der Vergleich der Adsorptionsisothermen von Alkanen und Alkenen unterschiedlicher Kettenlänge, dass der positive Effekt einer Temperaturabsenkung auf die Kapazität für Alkane größer ist als für Alkene.

Beim Vergleich der Isomerenadsorption von n-Butan und Isobutan ist nur ein geringer Unterschied in den adsorptiven Eigenschaften zu beobachten. Das lineare n-Butan erreicht aufgrund einer besseren Anlagerung etwas höhere Kapazitäten als das verzweigte Isobutan.

Mit dem Potentialmodell nach Teicht ist es möglich, die Adsorption eines Adsorptiv-Adsorbens-Systems mit einer charakteristischen Kurve im  $W$ - $A$ -Raum temperaturunabhängig zu beschreiben. Mit der charakteristischen Kurve können Isothermen bei nicht gemessenen Temperaturen interpoliert werden. Für ein Isothermenfeld ist außerdem eine Partialdruckextrapolation möglich.

Im binären Gemisch von Alkanen und Alkenen beobachtet man bei hohen Gesamtbeladungen eine Konkurrenz um Adsorptionsplätze. Dabei sind die Wechselwirkungen der Alkene mit den Kationen des Zeolithen deutlich stärker als die der Alkane, sodass die Alkenmoleküle die Plätze der Alkanmoleküle einnehmen. Da eine Temperaturabsenkung zu höheren Beladungen

führt, nimmt die Verdrängung für niedrige Temperaturen zu. Bei den jeweils tiefsten Temperaturen der Gemischmessungen resultiert dies bei bereits sehr kleinen Alkenkonzentrationen in der Gasphase in einer starken Beladungsabnahme des Alkans. Bei der Adsorption eines C<sub>2</sub>-Gemischs zeigt der Zeolith NaX im Vergleich zu den Zeolithen NaY und CaNaX aufgrund der höheren Gesamtbeladung die höchste Verdrängung des Alkans.

Eine Erhöhung der Kettenlänge führt im Gemisch dazu, dass bereits bei höheren Temperaturen eine Verdrängung des Alkans stattfindet.

Die Gemischmessungen der C<sub>4</sub>-Isomere bestätigen die Erkenntnisse der Reinstoffadsorption. Beide Isomere besitzen ähnliche adsorptive Eigenschaften, sodass im Gemisch eine Verdrängung beider Komponenten auftritt. Da n-Butan bereits im Reinstoff etwas höhere Beladungen erreicht als Isobutan, fällt die Verdrängung von n-Butan im Gemisch etwas geringer aus als die Verdrängung von Isobutan.

Die Ideal Adsorbed Solution Theory sagt das Verhalten im Gemisch, also die Verdrängung des Alkans durch das Alken, grundsätzlich gut voraus. Es treten jedoch Abweichungen zwischen den Gemischmessungen und den modellierten Gemischisothermen auf, die auf Änderungen der Wechselwirkungen im Gemisch im Vergleich zum Reinstoff zurückgeführt werden können. Das Alkan bildet im Gemisch stärkere Wechselwirkungen aus als im Reinstoff. Vorrangig handelt sich dabei um zusätzliche laterale Wechselwirkungen mit dem Alken. Die Anwendbarkeit der IAST ist jedoch begrenzt. So führen steile Reinstoffisothermen zu einer hohen Unsicherheit der Fitting-Parameter, was sich auch auf die IAST-Vorhersage überträgt. Abhilfe kann durch die Anwendung des Adsorptionspotentialmodells nach Teicht geschaffen werden. Mit dem Modell können Isothermenpunkte bei niedrigen Partialdrücken extrapoliert und somit die Unsicherheit der Reinstoffisothermen-Fits reduziert werden.

Die Trenneffizienz der Alkan-Alken-Gemische nimmt aufgrund der stärker werdenden Verdrängung mit Absenken der Temperatur zu. Der Zeolith NaX weist für die C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffe die höchste Trennleistung auf. Trotz starker Verdrängung bei höheren Temperaturen ist auch für die C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemische eine Temperaturabsenkung aufgrund der höheren Arbeitskapazitäten sinnvoll. Für das Isomerengemisch aus n-Butan und Isobutan ist nur eine geringe Trennleistung zu verzeichnen.

## 5.2 Kritische Diskussion der Arbeit

Die Adsorptionsexperimente wurden in einem Trägergasstrom aus Stickstoff durchgeführt. Dabei wurde angenommen, dass sich Stickstoff inert verhält und es somit zu keiner Konkurrenzadsorption zwischen den Adsorptiven und dem Trägergas kommt. Gerade bei tiefen Temperaturen ist diese Annahme nicht immer gerechtfertigt [114]. Eine Alternative zu Stickstoff als Trägergas wäre Helium, dessen Adsorptionsaffinität noch geringer ist. Angesichts der hohen Trägergasströme bei den Festbettexperimenten wäre eine Verwendung von Helium jedoch nicht wirtschaftlich. Um Adsorptionsgleichgewichte ohne den Einfluss eines Trägergases zu messen, wären volumetrische Experimente notwendig. Bei diesem Messprinzip wäre die Umsetzung von Mehrkomponentenmessungen jedoch sehr schwierig.

Dem Modell zur Berechnung der molekularen Wechselwirkungen liegen viele Annahmen zugrunde. Insbesondere die Berechnung der Gitterwechselwirkungen ist relativ einfach gestaltet, indem alle Gitteratome in einen Punkt gelegt wurden und somit den gleichen Abstand zum Adsorptivmolekül besitzen. Die gleichmäßige Verteilung der negativen Partialladungen der Sauerstoffatome ist eine weitere Annahme, die zur Berechnung getroffen werden musste. Auch bei der Betrachtung der Möglichkeit, dass Adsorptmoleküle mit mehreren Kationen gleichzeitig wechselwirken, wurden viele Vereinfachungen gemacht.

Die berechneten Selektivitäten und Performancefaktoren sind zum Teil stark fehlerbehaftet. Dies ist auf die geringen Alkanbeladungen zurückzuführen, die teilweise Messfehler in der Größenordnung des Messwerts besitzen. Die Berechnung des Verhältnisses der Messwerte führt unter Berücksichtigung der Messfehler zu sehr großen Fehlerbalken für die Selektivität und entsprechend auch für die Performancefaktoren. Die angegebenen Temperaturen zur Stofftrennung sind also nur unter Vorbehalt empfehlenswert.



### 5.3 Ausblick

Die vorliegende Arbeit liefert Ansätze für weitere Forschungsvorhaben.

Wie der Stand zur Abtrennung von chemisch-ähnlichen Kohlenwasserstoffen (Kapitel 1.1) zeigt, liegen in den meisten Fällen nicht nur binäre Gemische vor. Häufig sind verunreinigte Ablüfte oder Prozessgasströme mit einer Vielzahl unterschiedlicher Kohlenwasserstoffe beladen. Entsprechend wäre die Untersuchung zur gegenseitigen Beeinflussung von Kohlenwasserstoffen in einem Gemisch mit mehr als zwei Komponenten interessant. Die Komplexität der Versuchsdurchführung würde dabei jedoch erheblich steigen und eine Interpretation der Ergebnisse hinsichtlich der Adsorptionsmechanismen wäre sehr schwierig.

Ein weiterer Ansatzpunkt wären in-situ-Untersuchungen der Anlagerungsmechanismen der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe bei der Adsorption an Zeolithen mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie. Auf diese Weise könnten in der vorliegenden Arbeit aufgestellte Thesen zu den dominierenden Wechselwirkungen und Adsorptionsplätzen überprüft werden.

Auch die Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die Adsorption von Alkan-Alken-Gemischen an Adsorbentien, die bevorzugt das Alkan adsorbieren, kann von Interesse sein. So würde im Adsorptionsschritt das häufig wertvollere Alken produziert werden und müsste nicht bei der Desorption mit einem Spülgas ausgetrieben werden.

Eine weitere Möglichkeit wäre die Untersuchung der kinetischen oder sterischen Trennung von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen. Liegen unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten und Moleküldurchmesser der Komponenten vor, kann diese Methode genutzt werden, um die Trenneffizienz zu steigern. Da eine thermodynamische Trennung der Isomergemische nur eine geringe Effizienz zeigte, wären Adsorbentien mit spezifischen Porendurchmessern von Interesse, die beispielsweise bei der Trennung von n-Butan und seinen verzweigteren Isomeren nur die Diffusion des n-Alkans in den Poren zulassen.

## VI Literaturverzeichnis

- [1] S. Matar, L. F. Hatch, in *Chemistry of Petrochemical Processes*, Elsevier **2001**.
- [2] *Chemistry of Petrochemical Processes*, Elsevier **2001**.
- [3] D. S. Sholl, R. P. Lively, *Nature* **2016**, 532 (7600), 435 – 437.  
DOI: <https://doi.org/10.1038/532435a>
- [4] T. Ren, M. Patel, K. Blok, *Energy* **2006**, 31 (4), 425 – 451.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2005.04.001>
- [5] D. Salerno, H. Arellano-Garcia, G. Wozny, *Energy* **2011**, 36 (7), 4518 – 4523.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.03.064>
- [6] K. Gillingham, J. H. Stock, *Journal of Economic Perspectives* **2018**, 32 (4), 53 – 72.  
DOI: <https://doi.org/10.1257/jep.32.4.53>
- [7] K. B. Hogan, J. S. Hoffman, A. M. Thompson, *Nature* **1991**, 354 (6350), 181 – 182.  
DOI: <https://doi.org/10.1038/354181a0>
- [8] A. J. Kidnay, W. R. Parrish, D. G. McCartney, *Fundamentals of natural gas processing*, CRC Press **2020**.
- [9] Q. Zou, C. Yi, K. Wang, X. Yin, Y. Zhang, *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* **2022**, 983 (1), 12051. DOI: <https://doi.org/10.1088/1755-1315/983/1/012051>
- [10] H. Rajabi, M. Hadi Mosleh, P. Mandal, A. Lea-Langton, M. Sedighi, *The Science of the total environment* **2020**, 727, 138654. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138654>
- [11] G. E. King, D. Durham, in *Environmental Issues Concerning Hydraulic Fracturing*, Vol. 1, Advances in Chemical Pollution, Environmental Management and Protection, Elsevier **2017**.
- [12] C. Duan, H. Liao, K. Wang, Y. Ren, *Environmental research* **2023**, 216 (Pt 1), 114386.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114386>
- [13] R. Aronietis, C. Sys, E. van Hassel, T. Vanelslender, *J. shipp. trd.* **2016**, 1 (1).  
DOI: <https://doi.org/10.1186/s41072-016-0007-1>
- [14] G.-Y. Chae, S.-H. An, C.-Y. Lee, *Sustainability* **2021**, 13 (16), 9058.  
DOI: <https://doi.org/10.3390/su13169058>
- [15] *Handbook of Liquefied Natural Gas*, Elsevier **2014**.
- [16] P. Dwivedi, V. Gaur, A. Sharma, N. Verma, *Separation and Purification Technology* **2004**, 39 (1-2), 23 – 37. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.12.016>
- [17] V. K. Gupta, N. Verma, *Chemical Engineering Science* **2002**, 57 (14), 2679 – 2696.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00158-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00158-6)
- [18] T. Gao, W. Lin, A. Gu, *Energy Conversion and Management* **2011**, 52 (6), 2401 – 2404. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.12.040>

- [19] E. A. Roszak, M. Chorowski, *Fuel* **2013**, 111, 755 – 762.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.03.074>
- [20] D. Bathen, F. Birkmann, C. Pasel, G. Schraven, *Patentschrift DE 10 2015 012 423*.
- [21] G. S. Cheripally, A. Mannava, G. Kumar, R. Gupta, P. Saha, B. Mandal, R. Uppaluri, S. Gumma, A. K. Ghoshal, *J. Chem. Eng. Data* **2013**, 58 (6), 1606 – 1612.  
DOI: <https://doi.org/10.1021/je3013217>
- [22] A. A. García Blanco, A. F. Vallone, S. A. Korili, A. Gil, K. Sapag, *Microporous and Mesoporous Materials* **2016**, 224, 323 – 331. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.01.002>
- [23] Y. Yang, N. Burke, S. Ali, S. Huang, S. Lim, Y. Zhu, *RSC Adv.* **2017**, 7 (21), 12629 – 12638. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6RA25509D>
- [24] P. L. J. Mayfield, D. D. Do, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, 30 (6), 1262 – 1270.  
DOI: <https://doi.org/10.1021/ie00054a029>
- [25] S. Pu, J. Wang, L. Li, Z. Zhang, Z. Bao, Q. Yang, Y. Yang, H. Xing, Q. Ren, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, 57 (5), 1645 – 1654. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04391>
- [26] Z. Bao, J. Wang, Z. Zhang, H. Xing, Q. Yang, Y. Yang, H. Wu, R. Krishna, W. Zhou, B. Chen, Q. Ren, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57 (49), 16020 – 16025.  
DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201808716>
- [27] D. Lv, P. Zhou, J. Xu, S. Tu, F. Xu, J. Yan, H. Xi, W. Yuan, Q. Fu, X. Chen, Q. Xia, *Chemical Engineering Journal* **2022**, 431, 133208.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133208>
- [28] J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou, *Chemical Society reviews* **2009**, 38 (5), 1477 – 1504. DOI: <https://doi.org/10.1039/b802426j>
- [29] D. Peralta, G. Chaplais, A. Simon-Masseron, K. Barthelet, C. Chizallet, A.-A. Quoineaud, G. D. Pirngruber, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 (19), 8115 – 8126.  
DOI: <https://doi.org/10.1021/ja211864w>
- [30] F. Xie, L. Yu, H. Wang, J. Li, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2023**, 62 (20), e202300722. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.202300722>
- [31] M. Mofarahi, S. M. Salehi, *Adsorption* **2013**, 19 (1), 101 – 110.  
DOI: <https://doi.org/10.1007/s10450-012-9423-1>
- [32] S. Hosseinpour, S. Fatemi, Y. Mortazavi, M. Gholamhoseini, M. T. Ravanchi, *Sep. Sci. Technol.* **2010**, 46 (2), 349 – 355. DOI: <https://doi.org/10.1080/01496395.2010.508478>
- [33] R. W. Triebe, F. H. Tezel, K. C. Khulbe, *Gas Sep. Purif.* **1996**, 10 (1), 81 – 84.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/0950-4214\(95\)00016-X](https://doi.org/10.1016/0950-4214(95)00016-X)
- [34] A. Romero-Pérez, G. Aguilar-Armenta, *J. Chem. Eng. Data* **2010**, 55 (9), 3625 – 3630.  
DOI: <https://doi.org/10.1021/je100215c>

- [35] R. P. Danner, E. C. F. Choi, *Ind. Eng. Chem. Fund.* **1978**, 17 (4), 248 – 253.  
DOI: <https://doi.org/10.1021/i160068a003>
- [36] K. Chung, D. Park, K.-M. Kim, C.-H. Lee, *Microporous Mesoporous Mater.* **2022**, 343, 112199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112199>
- [37] N. Henson, J. Eckert, P. Hay, A. Redondo, *Chem. Phys.* **2000**, 261 (1-2), 111 – 124.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(00\)00239-1](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(00)00239-1)
- [38] C. Bläker, V. Mauer, C. Pasel, F. Dreisbach, D. Bathen, *Adsorption*, in press.  
DOI: <https://doi.org/10.1007/s10450-023-00392-0>
- [39] G. Calleja, A. Jimenez, J. Pau, L. Domínguez, P. Pérez, *Gas Separation & Purification* **1994**, 8 (4), 247 – 256. DOI: [https://doi.org/10.1016/0950-4214\(94\)80005-7](https://doi.org/10.1016/0950-4214(94)80005-7)
- [40] C. A. Grande, J. Gascon, F. Kapteijn, A. E. Rodrigues, *Chemical Engineering Journal* **2010**, 160 (1), 207 – 214. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.044>
- [41] H. Maghsoudi, *Adsorption* **2015**, 21 (6-7), 547 – 556.  
DOI: <https://doi.org/10.1007/s10450-015-9695-3>
- [42] A. van Miltenburg, J. Gascon, W. Zhu, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Adsorption* **2008**, 14 (2-3), 309 – 321. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10450-007-9101-x>
- [43] Y.-H. Huang, J. W. Johnson, A. I. Liapis, O. K. Crosser, *Sep. Technol.* **1994**, 4 (3), 156 – 166. DOI: [https://doi.org/10.1016/0956-9618\(94\)80018-9](https://doi.org/10.1016/0956-9618(94)80018-9)
- [44] M. C. Campo, A. M. Ribeiro, A. Ferreira, J. C. Santos, C. Lutz, J. M. Loureiro, A. E. Rodrigues, *Sep. Purif. Technol.* **2013**, 103, 60 – 70. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.10.009>
- [45] F. A. Da Silva, A. E. Rodrigues, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38 (5), 2051 – 2057.  
DOI: <https://doi.org/10.1021/ie980640z>
- [46] J.-J. Kim, S.-J. Lim, H. Ahn, C.-H. Lee, *Microporous and Mesoporous Materials* **2019**, 274, 286 – 298. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.07.039>
- [47] M. Tarek, R. Kahn, E. C. de Lara, *Zeolites* **1995**, 15 (1), 67 – 72.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(94\)00008-G](https://doi.org/10.1016/0144-2449(94)00008-G)
- [48] M. A. Granato, N. Lamia, T. J. H. Vlught, A. E. Rodrigues, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47 (16), 6166 – 6174. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie800473q>
- [49] M. J. Ahmed, A. H. A. K. Mohammed, A. A. H. Kadhum, *Transp Porous Med* **2011**, 86 (1), 215 – 228. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11242-010-9617-5>
- [50] L. A. Clark, G. T. Ye, A. Gupta, L. L. Hall, R. Q. Snurr, *The Journal of Chemical Physics* **1999**, 111 (3), 1209 – 1222. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.479306>
- [51] H. Thamm, H. Stach, W. Fiebig, *Zeolites* **1983**, 3 (2), 95 – 97.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(83\)90192-6](https://doi.org/10.1016/0144-2449(83)90192-6)
- [52] A. F. Ferreira, M. C. Mittelmeijer-Hazeleger, A. Bliek, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, 91 (1-3), 47 – 52. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.11.012>

- [53] C. A. Grande, R. Blom, *Energy Fuels* **2014**, 28 (10), 6688 – 6693.  
DOI: <https://doi.org/10.1021/ef501814x>
- [54] F. Birkmann, C. Pasel, M. Luckas, D. Bathen, *J. Chem. Eng. Data* **2017**, 62 (7), 1973 – 1982. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b01068>
- [55] S. Schmittmann, C. Pasel, M. Luckas, D. Bathen, *J. Chem. Eng. Data* **2020**, 65 (2), 706 – 716. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00948>
- [56] J. Park, K. H. Cho, J.-C. Kim, R. Ryoo, J. Park, Y. Lee, M. Choi, *Chem. Mater.* **2023**, 35 (5), 2078 – 2087. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c03645>
- [57] Y. Li, Y. Wang, H. Bai, S. Li, X. Li, X. Wang, L. Li, J. Li, J. Yang, *Separation and Purification Technology* **2024**, 336, 126154. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.126154>
- [58] H. Maghsoudi, *Adsorption* **2016**, 22 (7), 985 – 992.  
DOI: <https://doi.org/10.1007/s10450-016-9805-x>
- [59] H. Jarvelin, J. R. Fair, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32 (10), 2201 – 2207.  
DOI: <https://doi.org/10.1021/ie00022a001>
- [60] F. Wang, W. Wang, S. Huang, J. Teng, Z. Xie, *Chin. J. Chem. Eng.* **2007**, 15 (3), 376 – 386. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(07\)60095-0](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(07)60095-0)
- [61] D. Bathen, M. Breitbach, *Adsorptionstechnik*, VDI-Buch Ser, Springer, New York **2012**.
- [62] D. M. Ruthven, *Principles of adsorption and adsorption processes*, 3rd ed., Wiley, New York **1984**.
- [63] K. Sattler, *Thermische Trennverfahren: Grundlagen, Auslegung, Apparate*, 3rd ed., Wiley-VCH, Weinheim [u.a.] **2012**.
- [64] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 5th ed., Wiley-VCH GmbH, Weinheim **2020**.
- [65] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, 3rd ed., Academic Press, Burlington, MA **2011**.
- [66] R. I. Derrah, D. M. Ruthven, *Can. J. Chem.* **1975**, 53 (7), 996 – 1006.  
DOI: <https://doi.org/10.1139/v75-142>
- [67] J. Čejka, *Introduction to zeolite science and practice*, 3rd ed., Studies in surface science and catalysis, v. 168, Elsevier, Amsterdam, Oxford **2007**.
- [68] R. T. Yang, *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA **2003**.
- [69] D. A. Dougherty, *Accounts of chemical research* **2013**, 46 (4), 885 – 893.  
DOI: <https://doi.org/10.1021/ar300265y>
- [70] D. D. Duong, *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics (Series on chemical engineering ; vol. 2)*, World Scientific **1998**.

- [71] M. Roehnert, C. Pasel, C. Bläker, D. Bathen, *J. Chem. Eng. Data* **2023**, 68 (4), 1031 – 1042. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.2c00650>
- [72] Y. Park, D.-K. Moon, Y.-H. Kim, H. Ahn, C.-H. Lee, *Adsorption* **2014**, 20 (4), 631 – 647. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10450-014-9608-x>
- [73] K. Urano, Y. Koichi, Y. Nakazawa, *Journal of Colloid and Interface Science* **1981**, 81 (2), 477 – 485. DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(81\)90429-X](https://doi.org/10.1016/0021-9797(81)90429-X)
- [74] B. P. Bering, M. M. Dubinin, V. V. Serpinsky, *Journal of Colloid and Interface Science* **1966**, 21 (4), 378 – 393. DOI: [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(66\)90004-3](https://doi.org/10.1016/0095-8522(66)90004-3)
- [75] T. Kohler, M. Hinze, K. Müller, W. Schwieger, *Energy* **2017**, 135, 227 – 236. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.06.115>
- [76] M.-A. Richard, P. Bénard, R. Chahine, *Adsorption* **2009**, 15 (1), 43 – 51. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10450-009-9149-x>
- [77] T. Kohler, *Einfluss unterschiedlicher Stoffpaare auf die Effizienz und Speicherdichte thermochemischer Sorptionsenergiespeicher*, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität **2020**.
- [78] C. Teicht, *Energy* **2023**, 263, 125968. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.125968>
- [79] J. Hojak, C. Bläker, C. Pasel, D. Bathen, *J. Chem. Eng. Data* **2022**, 67 (9), 2845 – 2854. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.2c00132>
- [80] J. A. Ritter/R. T. Yang, in press.
- [81] A. L. Myers, J. M. Prausnitz, *AIChE J.* **1965**, 11 (1), 121 – 127. DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.690110125>
- [82] K. S. Walton, D. S. Sholl, *AIChE J.* **2015**, 61 (9), 2757 – 2762. DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.14878>
- [83] W. Kast, *Adsorption aus der Gasphase: Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren*, VCH, Weinheim **1988**.
- [84] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. Sing, *Pure and Applied Chemistry* **2015**, 87 (9-10), 1051 – 1069. DOI: <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- [85] W. Loewenstein, *Am. Mineral.* **1954** (39), 92 – 96.
- [86] V. Mauer, *Experimentelle und theoretische Untersuchung zur energetischen Charakterisierung von Zeolithen mittels Adsorptionskalorimetrie*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen **2023**.
- [87] R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J. Chen, *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*, 1st ed., New York, NY **2007**.
- [88] C. Baerlocher, *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6th ed., Elsevier Science & Technology, Oxford **2007**.

- [89] S. Kulprathipanja, *Zeolites in industrial separation and catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **op. 2010**.
- [90] G. Vitale, C. F. Mellot, L. M. Bull, A. K. Cheetham, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (23), 4559 – 4564. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp970393x>
- [91] L. Zhu, K. Seff, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (44), 9512 – 9518.  
DOI: <https://doi.org/10.1021/jp991817l>
- [92] A. Daouli, E. P. Hessou, H. Monnier, M.-A. Dziurla, A. Hasnaoui, G. Maurin, M. Badawi, *Physical chemistry chemical physics PCCP* **2022**, *24* (25), 15565 – 15578.  
DOI: <https://doi.org/10.1039/d2cp00553k>
- [93] T. Frising, P. Leflaive, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *114* (1-3), 27 – 63.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.12.024>
- [94] S. Buttefey, A. Boutin, C. Mellot-Draznieks, A. H. Fuchs, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (39), 9569 – 9575. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp0105903>
- [95] A. Starke, *Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur adsorptiven Entschwefelung von Erdgas*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen **2022**.
- [96] V. Mauer, C. Bläker, C. Pasel, D. Bathen, *Catalysts* **2021**, *11* (1), 98.  
DOI: <https://doi.org/10.3390/catal11010098>
- [97] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> (Accessed on March 02, 2024).
- [98] N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99* (25), 8127 – 8134.  
DOI: <https://doi.org/10.1021/ja00467a001>
- [99] *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*, 96th ed., CRC Press, Boca Raton, Fla. **2015**.
- [100] A. D. Buckingham, R. L. Disch, D. A. Dunmur, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90* (12), 3104 – 3107. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01014a023>
- [101] A. D. Buckingham, C. Graham, J. H. Williams, *Mol. Phys.* **1983**, *49* (3), 703 – 710.  
DOI: <https://doi.org/10.1080/00268978300101481>
- [102] G. Autie-Castro, M. Autie, E. Reguera, R. Moreno-Tost, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, J. Santamaría-González, *Applied Surface Science* **2011**, *257* (7), 2461 – 2466. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.003>
- [103] S. Schmittmann, *Einfluss der Temperatur auf die Dynamik der Adsorption kurzkettiger Kohlenwasserstoffe an Aktivkohlen und Zeolithen*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen **2021**.
- [104] O. Bey, G. Eigenberger, *Chem. Eng. Sci.* **1997**, *52* (8), 1365 – 1376.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/s0009-2509\(96\)00509-x](https://doi.org/10.1016/s0009-2509(96)00509-x)
- [105] F. Birkmann, *Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Adsorption kurzkettiger Kohlenwasserstoffe bei tiefen Temperaturen*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen **2018**.

- [106] A. Hauer, *Beurteilung fester Adsorbentien in offenen Sorptionssystemen für energetische Anwendungen*, Dissertation **2002**.
- [107] T. Núñez, *Charakterisierung und Bewertung von Adsorbentien für Wärmetransformationsanwendungen*, Dissertation **2002**.
- [108] J. Mugele, *Optimierung von Speichermaterialien für den Einsatz in geschlossenen thermochemischen Wärmespeichern für gebäudetechnische Anwendungen*, Dissertation **2005**.
- [109] K. M. Nikolaev, M. M. Dubinin, *Russ Chem Bull* **1958**, 7 (10), 1124 – 1133.  
DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00914939>
- [110] W. H. Cook, D. Basmadjian, *Can J Chem Eng* **1964**, 42 (4), 146 – 151.  
DOI: <https://doi.org/10.1002/cjce.5450420403>
- [111] S. B. Jang, M. S. Jeong, Y. Kim, Y. W. Han, K. Seff, *Microporous and Mesoporous Materials* **1998**, 23 (1-2), 33 – 44. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00043-2](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00043-2)
- [112] D. H. Olson, *Zeolites* **1995**, 15 (5), 439 – 443. DOI: [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(95\)00029-6](https://doi.org/10.1016/0144-2449(95)00029-6)
- [113] C. Mellot-Draznieks, S. Buttefey, A. Boutin, A. H. Fuchs, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2001** (21), 2200 – 2201. DOI: <https://doi.org/10.1039/b103808g>
- [114] S. Schmittmann, C. Pasel, M. Luckas, D. Bathen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, 58 (24), 10540 – 10549. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01572>
- [115] V. e. V, *VDI-Wärmeatlas*, Springer Berlin Heidelberg **2013**.



## VII Anhang

### A1 Elementaranalysen der verwendeten Zeolithe

In Tabelle 22 sind die chemischen Zusammensetzungen der verwendeten Zeolithe aufgeführt.

**Tabelle 22: Elementaranalysen der verwendeten Zeolithe**

Zeolith	Chemische Zusammensetzung (Gew.-%)				Kationen pro Einheitszelle		
	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$Na_2O$	$CaO$	$Na^+$	$Ca^{2+}$	gesamt
NaX	27,83	37,19	16,83	0,00	88	0	88
NaY	19,39	56,77	11,72	0,00	55	0	55
CaNaX	27,53	36,71	3,07	11,61	19	35	54

**A2 Fremdgasanteile der Adsorptivgase**

Tabelle 23 listet mögliche Fremdgasanteile der verwendete Adsorptive auf.

**Tabelle 23: Mögliche Fremdgasanteile der Adsorptive**

Fremdgas	Ethan [ppm <sub>mol</sub> ]	Ethen [ppmv]	Propan [ppm <sub>mol</sub> ]	Propen [ppm <sub>mol</sub> ]	n-Butan [ppm <sub>mol</sub> ]	1-Buten [ppm <sub>mol</sub> ]	Isobutan [ppm <sub>mol</sub> ]
$H_2$	$\leq 250$	-	$< 100$	$< 10$	$< 100$	-	$< 40$
$O_2$	$\leq 20$	$< 15$	$< 200$	$< 10$	$< 200$	-	$< 10$
$N_2$	$\leq 200$	-	$< 800$	$< 200$	$< 800$	-	$< 40$
$H_2O$	$\leq 20$	-	$< 50$	$< 25$	$< 50$	-	$< 5$
$CO_2$	$\leq 10$	-	$< 50$	$< 5$	$< 50$	-	$< 5$
$CH_4$	$\leq 500$	-	-	-	-	-	-
$C_2H_4$	$\leq 2000$	-	-	-	-	-	-
$C_2H_6$	-	$< 500$	-	-	-	-	-
$C_3H_6$	-	-	$< 1000$	-	-	-	-
$i - C_4H_{10}$	-	-	-	-	$< 3000$	-	-
Andere $C_xH_y$	$\leq 2000$	$< 1000$	$< 2800$	$< 5020$	$< 800$	$\geq 10000$	$< 400$
$S$ total	-	-	-	$< 2$	-	$\geq 1$	-

**A3 Massenbilanz für ein binäres Gemisch**

Massenbilanz um den Adsorber:

$$\dot{n}_{in,M} + \dot{n}_{in,1} + \dot{n}_{in,2} = \dot{n}_{out,M} + \dot{n}_{out,1} + \dot{n}_{out,2} + \dot{n}_{ads,1} + \dot{n}_{ads,2} \quad A.1$$

Annahme: Keine Adsorption des Matrixgas

$$\dot{n}_{in,M} = \dot{n}_{out,M} \quad A.2$$

$$\dot{n}_{in,1} + \dot{n}_{in,2} = \dot{n}_{out,1} + \dot{n}_{out,2} + \dot{n}_{ads,1} + \dot{n}_{ads,2} \quad A.3$$

Eintretende und austretende Stoffströme:

$$\dot{n}_{in,tot} = \dot{n}_{in,1} + \dot{n}_{in,2} \quad A.4$$

$$\dot{n}_{out,tot} = \dot{n}_{out,1} + \dot{n}_{out,2} \quad A.5$$

Eintretende und austretende Stoffströme können mit dem Produkt aus Gesamtstoffstrom und Stoffmengenanteil der Adsorptive ausgedrückt werden:

$$\dot{n}_{in,1} = \dot{n}_{in,tot} \cdot y_{in,1} \quad A.6$$

$$\dot{n}_{in,2} = \dot{n}_{in,tot} \cdot y_{in,2} \quad A.7$$

$$\dot{n}_{out,1} = \dot{n}_{out,tot} \cdot y_{out,1} \quad A.8$$

$$\dot{n}_{out,2} = \dot{n}_{out,tot} \cdot y_{out,2} \quad A.9$$

Massenbilanzen der einzelnen Komponenten und Gesamtmassenbilanz:

$$\dot{n}_{ads,1} = \dot{n}_{in,1} - \dot{n}_{out,1} = \dot{n}_{in,tot} \cdot y_{in,1} - \dot{n}_{out,tot} \cdot y_{out,1} \quad A.10$$

$$\dot{n}_{ads,2} = \dot{n}_{in,2} - \dot{n}_{out,2} = \dot{n}_{in,tot} \cdot y_{in,2} - \dot{n}_{out,tot} \cdot y_{out,2} \quad A.11$$

$$\dot{n}_{out,tot} = \dot{n}_{in,tot} - \dot{n}_{ads,1} - \dot{n}_{ads,2} \quad A.12$$

Einsetzen der Gleichungen A.10 und A.11 in A.12:

$$\dot{n}_{out,tot} = \dot{n}_{in,tot} \cdot \frac{1 - y_{in,1} - y_{in,2}}{1 - y_{out,1} - y_{out,2}} \quad A.13$$

Einsetzen von Gleichung A.13 in A.10:

$$\dot{n}_{ads,1} = \dot{n}_{in,tot} \cdot \left( y_{in,1} - y_{out,1} \cdot \frac{1 - y_{in,1} - y_{in,2}}{1 - y_{out,1} - y_{out,2}} \right) \quad A.14$$

Integration von Gleichung A.14 über die Zeit  $t$ :

$$n_{ads,1} = \dot{n}_{in,tot} \cdot \int_0^t \left( y_{in,1} - y_{out,1} \cdot \frac{1 - y_{in,1} - y_{in,2}}{1 - y_{out,1} - y_{out,2}} \right) dt \quad A.15$$

Berechnung der Beladung von Komponente 1:

$$X_{Gl,1} = \frac{n_{ads,1}}{m_A} = \frac{\dot{n}_{in,tot}}{m_A} \cdot \int_0^t \left( y_{in,1} - y_{out,1} \cdot \frac{1 - y_{in,1} - y_{in,2}}{1 - y_{out,1} - y_{out,2}} \right) dt \quad A.16$$

**A4 Stoffspezifische PPDS-Koeffizienten zur Berechnung der Flüssigkeitsdichte**

Tabelle 24 listet die stoffspezifischen Koeffizienten auf, die zur Berechnung der Flüssigkeitsdichte mit der PPDS-Gleichung (3.13) verwendet werden.

**Tabelle 24: Stoffspezifische PPDS-Koeffizienten [115]**

	<i>A</i> [kg·m <sup>-3</sup> ]	<i>B</i> [kg·m <sup>-3</sup> ]	<i>C</i> [kg·m <sup>-3</sup> ]	<i>D</i> [kg·m <sup>-3</sup> ]
Ethan	339,4205	278,1378	-326,5550	246,5842
Ethen	364,3614	211,7762	-203,5475	188,4411
Propan	373,2481	324,1771	-431,6048	327,5258
Propen	428,3852	156,2079	-176,3127	217,3514
n-Butan	375,1257	531,6721	-821,5718	584,8143
1-Buten	418,6986	246,8434	-317,6272	274,8875
Isobutan	383,6237	363,6942	-483,9167	353,6428

## A5 Isothermenparameter der Sips-Isothermenfits

**Tabelle 25: Sips-Isothermenparameter der Adsorption von Ethan an den Zeolithen NaX, NaY und CaNaX bei Temperaturen zwischen -20 °C und -75 °C**

Zeolith	Temperatur	$X_{mon}$ [MK·EZ <sup>-1</sup> ]	$b$ [Pa <sup>-1</sup> ]	$n$ [-]	$R^2$ [-]
NaX	-20 °C	80,35	$1,00 \cdot 10^{-4}$	1,00	0,9988
	-40 °C	286,51	$1,00 \cdot 10^{-4}$	0,91	0,9998
	-60 °C	93,55	$9,08 \cdot 10^{-4}$	0,86	0,9999
	-75 °C	59,65	$3,19 \cdot 10^{-3}$	0,79	0,9998
NaY	-20 °C	32,10	$1,00 \cdot 10^{-4}$	1,00	0,9949
	-40 °C	70,58	$1,00 \cdot 10^{-4}$	1,00	0,9982
	-60 °C	184,30	$1,00 \cdot 10^{-4}$	1,00	0,9977
	-75 °C	745,99	$1,00 \cdot 10^{-4}$	0,87	0,9996
CaNaX	-20 °C	41,26	$1,00 \cdot 10^{-4}$	1,00	0,9996
	-40 °C	94,24	$1,00 \cdot 10^{-4}$	1,00	0,9990
	-60 °C	427,99	$1,00 \cdot 10^{-4}$	0,89	0,9997
	-75 °C	755,98	$1,00 \cdot 10^{-4}$	0,95	0,9994

**Tabelle 26: Sips-Isothermenparameter der Adsorption von Ethen an den Zeolithen NaX, NaY und CaNaX bei Temperaturen zwischen -20 °C und -75 °C**

Zeolith	Temperatur	$X_{mon}$ [MK·EZ <sup>-1</sup> ]	$b$ [Pa <sup>-1</sup> ]	$n$ [-]	$R^2$ [-]
NaX	-20 °C	48,35	$6,73 \cdot 10^{-3}$	1,16	0,9996
	-40 °C	59,73	$1,27 \cdot 10^{-2}$	1,35	0,9996
	-60 °C	65,90	$4,88 \cdot 10^{-2}$	1,56	0,9998
	-75 °C	68,14	$1,10 \cdot 10^{-1}$	1,56	0,9998
NaY	-20 °C	39,35	$3,50 \cdot 10^{-3}$	1,01	0,9999
	-40 °C	37,47	$1,35 \cdot 10^{-2}$	1,03	0,9998
	-60 °C	44,19	$3,37 \cdot 10^{-2}$	1,38	0,9967
	-75 °C	67,77	$1,58 \cdot 10^{-2}$	2,56	0,9958
CaNaX	-20 °C	98,53	$1,00 \cdot 10^{-4}$	2,78	0,9964
	-40 °C	156,33	$3,97 \cdot 10^{-5}$	3,28	0,9986
	-60 °C	63,40	$1,35 \cdot 10^{-2}$	2,35	0,9999
	-75 °C	77,78	$1,72 \cdot 10^{-2}$	2,77	0,9997

**Tabelle 27: Sips-Isothermenparameter der Adsorption von Propan am Zeolith NaX bei Temperaturen zwischen 0 °C und -75 °C**

Temperatur	$X_{mon}$ [MK·EZ <sup>-1</sup> ]	$b$ [Pa <sup>-1</sup> ]	$n$ [-]	$R^2$ [-]
0 °C	119,66	$7,17 \cdot 10^{-4}$	0,85	0,9993
-20 °C	39,57	$1,31 \cdot 10^{-2}$	0,61	0,9995
-40 °C	41,99	$4,2 \cdot 10^{-2}$	0,65	0,9988
-60 °C	44,38	$1,51 \cdot 10^{-1}$	0,86	0,9939
-75 °C	49,03	$0,66 \cdot 10^{-1}$	1,40	0,9983

**Tabelle 28: Sips-Isothermenparameter der Adsorption von Propen am Zeolith NaX bei Temperaturen zwischen 0 °C und -75 °C**

Temperatur	$X_{mon}$ [MK·EZ <sup>-1</sup> ]	$b$ [Pa <sup>-1</sup> ]	$n$ [-]	$R^2$ [-]
0 °C	43,68	$4,07 \cdot 10^{-2}$	1,15	1,0000
-20 °C	48,81	$2,37 \cdot 10^{-1}$	1,59	0,9996
-40 °C	53,51	2,35	2,28	0,9986
-60 °C	58,59	120,36	4,40	0,9996
-75 °C	61,78	733,42	4,42	0,9994

**Tabelle 29: Sips-Isothermenparameter der Adsorption von n-Butan am Zeolith NaX bei Temperaturen zwischen +40 °C und -40 °C**

Temperatur	$X_{mon}$ [MK·EZ <sup>-1</sup> ]	$b$ [Pa <sup>-1</sup> ]	$n$ [-]	$R^2$ [-]
+40 °C	34,75	$4,68 \cdot 10^{-3}$	0,76	0,9991
+20 °C	31,31	$1,99 \cdot 10^{-2}$	0,63	0,9993
0 °C	34,97	$6,94 \cdot 10^{-2}$	0,63	0,9979
-20 °C	41,07	$7,02 \cdot 10^{-1}$	1,54	0,9976
-40 °C	45,15	13,45	3,29	1,0000

**Tabelle 30: Sips-Isothermenparameter der Adsorption von 1-Buten am Zeolith NaX bei Temperaturen zwischen +40 °C und -40 °C**

Temperatur	$X_{mon}$ [MK·EZ <sup>-1</sup> ]	$b$ [Pa <sup>-1</sup> ]	$n$ [-]	$R^2$ [-]
+40 °C	40,54	$4,44 \cdot 10^{-2}$	1,19	0,9999
+20 °C	42,14	$2,12 \cdot 10^{-1}$	1,30	0,9995
0 °C	47,40	1,02	1,75	0,9984
-20 °C	59,53	102,16	5,08	0,9997
-40 °C	60,59	2488,94	7,15	0,9993

**Tabelle 31: Sips-Isothermenparameter der Adsorption von Isobutan am Zeolith NaX bei Temperaturen zwischen +40 °C und -40 °C**

Temperatur	$X_{mon}$ [MK·EZ <sup>-1</sup> ]	$b$ [Pa <sup>-1</sup> ]	$n$ [-]	$R^2$ [-]
+40 °C	36,33	$3,45 \cdot 10^{-3}$	0,87	0,9998
+20 °C	31,95	$1,29 \cdot 10^{-2}$	0,76	0,9994
0 °C	31,15	$4,31 \cdot 10^{-2}$	0,73	0,9997
-20 °C	38,99	$2,25 \cdot 10^{-1}$	0,99	0,9920
-40 °C	50,32	3,28	4,45	0,9997



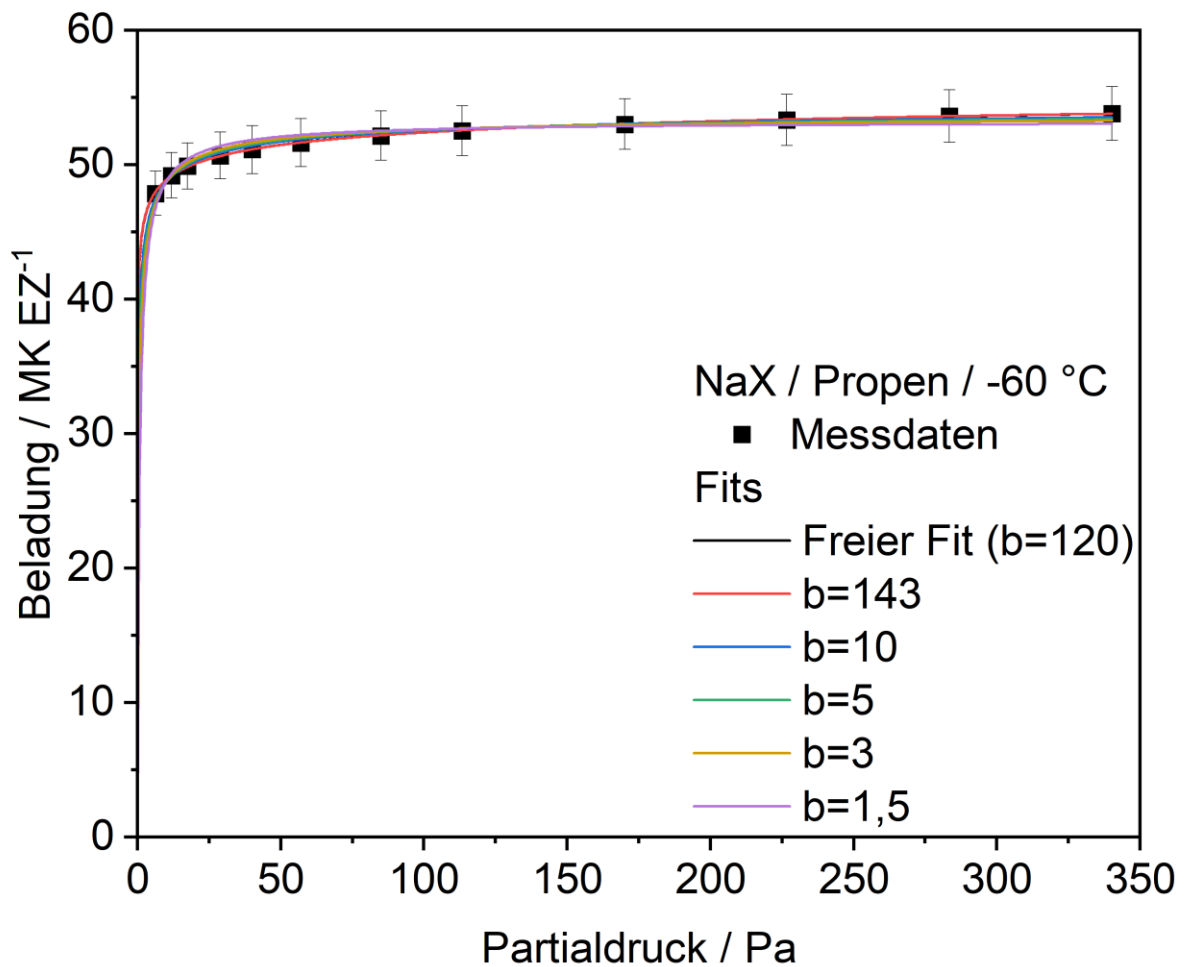
### A6 Vergleich der Messdaten und der modellierten Daten aus der Partialdruckextrapolation

In Tabelle 32 sind die jeweils ersten beiden und letzten beiden Isothermenpunkte der Propen-Isothermen am Zeolith NaX, sowie die mit dem Potentialmodell nach Teicht modellierten Daten und die Abweichungen aufgeführt.

**Tabelle 32: Messdaten und modellierte Daten der Adsorption von Propen am Zeolith NaX sowie Abweichungen für die Partialdruckextrapolation mit dem Potentialmodell**

Temperatur	Partialdruck [Pa]	Messdaten [MK·EZ <sup>-1</sup> ]	Modell [MK·EZ <sup>-1</sup> ]	Abweichung [MK·EZ <sup>-1</sup> ]
0 °C	282,58	39,02	39,35	0,85
	339,39	39,64	40,13	1,23
-20 °C	6,01	27,00	26,99	0,04
	17,61	34,93	34,89	0,10
	283,71	45,67	45,44	0,50
	340,40	46,04	45,84	0,44
-40	6,24	40,75	41,27	1,28
	11,80	43,55	43,53	0,04
	277,72	50,65	50,11	1,06
	338,59	50,97	50,43	1,05
-60	6,16	47,87	48,86	2,07
	11,85	49,21	50,07	1,74
	283,47	53,64	54,65	1,89
	340,27	53,81	54,85	1,93
-75	6,35	53,83	53,61	0,40
	11,77	54,75	54,48	0,51

**A7 Darstellung des gesamten Partialdruckbereichs der Reinstoffmessdaten und der variablen Fits von Propen am Zeolith NaX bei -60 °C**



**Abbildung 57: Reinstoffmessdaten der Propen-Isotherme am Zeolith NaX bei -60 °C und Fits mit Variation der Affinitätskonstante  $b$ .**