

# **Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur adsorptiven Entschwefelung von Erdgasen mit 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

Annika Starke

aus

Duisburg

Gutachter:

Univ.-Prof. Dr. Dieter Bathen

Univ.-Prof. Dr. Andreas Jupke

Tag der mündlichen Prüfung: 20.12.2022

## **I. Danksagung**

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

Den akademischen Oberräten Herrn Dr. Christoph Pasel, Herrn Dr. Michael Luckas und Herrn Dr. Christian Bläker danke ich für den herausragenden fachlichen Meinungsaustausch, der einen maßgeblichen Teil zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen hat. Besonders die vielen tiefgehenden Diskussionen und Anregungen von Christoph Pasel haben sehr zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen. Den technischen Angestellten Anja Elsner und Guido Schraven danke ich für die stetige Hilfe beim Umbau der Versuchsanlage, sowie für die Unterstützung im Labor und bei den Praktika. Bei unserer Sekretärin Frau Iris Di Nisio möchte ich mich für die organisatorische Unterstützung und allgemeine Hilfsbereitschaft bedanken.

Bei meinen Arbeitskollegen Dirk Bucher, Jan Birkmann, Jonas Moritz Ambrosy, Johanna Muthmann, Sonja Schmittmann, Jan Hojak, Volker Mauer, Julian Steinhaus, Mats Roehnert, Laura Gehrke und Nils van Kessel möchte ich mich für die nette Arbeitsatmosphäre, die regen und ausgiebigen, fachlichen Diskussionen und besonders die Freundschaften, die aus der Promotionszeit entstanden sind, bedanken. Meinen Abschlussarbeitern und wissenschaftlichen Hilfskräften Katharina Tegethoff und Cenk Albayrak danke ich für die Unterstützung im Labor und die fachlichen Anregungen zu dieser Arbeit.

Den Fachleuten aus der Industrie Dr. Tobias Eckardt, Dr. Nele Klingenberg von der BASF Catalysts GmbH und Dr. Jens Zimmermann und Dr. Kristin Gleichmann von der Chemiewerk Bad Köstritz GmbH möchte ich für die herausragende Unterstützung des Projektes, für den regen fachlichen Austausch und die jederzeit freundliche Atmosphäre bei unseren Treffen danken.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich für die großartige Unterstützung in jeglicher Hinsicht während meiner gesamten Ausbildungszeit. Für die immerwährende Unterstützung und den bedingungslosen Rückhalt gilt der größte Dank meinem Mann Peter, ohne dich hätte ich diese Aufgabe nicht in dieser Weise bewältigen können.

## II. Inhaltsverzeichnis

|       |                                                                          |      |
|-------|--------------------------------------------------------------------------|------|
| I.    | Danksagung .....                                                         | II   |
| II.   | Inhaltsverzeichnis .....                                                 | III  |
| III.  | Symbolverzeichnis .....                                                  | V    |
| IV.   | Abbildungsverzeichnis .....                                              | VIII |
| V.    | Tabellenverzeichnis .....                                                | XI   |
| VI.   | Kurzfassung .....                                                        | XII  |
| 1     | Einleitung und Motivation .....                                          | 1    |
| 1.1   | Adsorptive Erdgasaufbereitung.....                                       | 2    |
| 1.2   | Stand des Wissens zur adsorptiven Erdgasaufbereitung mit Zeolithen ..... | 6    |
| 1.3   | Aufgabenstellung .....                                                   | 12   |
| 2     | Theoretischer Hintergrund .....                                          | 13   |
| 2.1   | Adsorption.....                                                          | 13   |
| 2.2   | Thermodynamik der Adsorption .....                                       | 17   |
| 2.3   | Kinetik der Adsorption.....                                              | 23   |
| 2.4   | Dynamik des Adsorptionsprozesses.....                                    | 26   |
| 3     | Physikalisches Modell der Gasphasenadsorption.....                       | 30   |
| 3.1   | Massenbilanz der fluiden Phase .....                                     | 31   |
| 3.2   | Massenbilanz der festen Phase .....                                      | 31   |
| 3.3   | Kinetisches Modell.....                                                  | 32   |
| 3.4   | Randbedingungen und Hilfsgleichungen .....                               | 33   |
| 4     | Experimentelles und Methodisches .....                                   | 35   |
| 4.1   | Materialien .....                                                        | 35   |
| 4.1.1 | Zeolithe .....                                                           | 35   |
| 4.1.2 | Adsorptive und Trägergas .....                                           | 45   |
| 4.2   | Versuchsanlage und -durchführung .....                                   | 46   |
| 4.3   | Versuchsauswertung .....                                                 | 50   |
|       | Berechnung der Gleichgewichtsbeladung.....                               | 50   |

---

|                                                                                                                          |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Fehlerrechnung .....                                                                                                     | 51  |
| Experimentelle Reproduzierbarkeit .....                                                                                  | 54  |
| 5 Ergebnisse und Diskussion .....                                                                                        | 56  |
| 5.1 Adsorption an Linde-Typ-A-Zeolithen .....                                                                            | 56  |
| 5.1.1 Thermodynamik der Adsorption von H <sub>2</sub> S an Linde-Typ-A-Zeolithen bei 25 °C .                             | 57  |
| 5.1.2 Thermodynamik der Adsorption von H <sub>2</sub> S an Linde-Typ-A-Zeolithen bei 85 °C .                             | 59  |
| 5.1.3 Vergleich der Thermodynamik der Adsorption von H <sub>2</sub> S an Linde-Typ-A-Zeolithen bei 25 °C und 85 °C ..... | 64  |
| 5.1.4 Kinetik und Dynamik der Adsorption von H <sub>2</sub> S an Linde-Typ-A-Zeolithen .....                             | 72  |
| 5.1.5 Adsorption von CH <sub>3</sub> SH an Linde-Typ-A Zeolithen bei 25 °C.....                                          | 82  |
| 5.1.6 Adsorption von CH <sub>3</sub> SH an Linde-Typ-A Zeolithen bei 85 °C.....                                          | 84  |
| 5.1.7 Zusammenfassung zur Adsorption an Linde-Typ-A-Zeolithen .....                                                      | 87  |
| 5.2 Adsorption an Faujasit-Zeolithen.....                                                                                | 89  |
| 5.2.1 Thermodynamik der Adsorption von H <sub>2</sub> S an Faujasit-Zeolithen bei 25 °C.....                             | 89  |
| 5.2.2 Thermodynamik der Adsorption von H <sub>2</sub> S an Faujasit-Zeolithen bei 85 °C.....                             | 93  |
| 5.2.3 Vergleich der Thermodynamik der Adsorption von H <sub>2</sub> S an Faujasit-Zeolithen bei 25°C und 85°C.....       | 96  |
| 5.2.4 Kinetik und Dynamik der Adsorption von H <sub>2</sub> S an Faujasit-Zeolithen.....                                 | 100 |
| 5.2.5 Adsorption von CH <sub>3</sub> SH an Faujasit-Zeolithen bei 25 °C.....                                             | 108 |
| 5.2.6 Adsorption von CH <sub>3</sub> SH an Faujasit-Zeolithen bei 85 °C.....                                             | 110 |
| 5.2.7 Zusammenfassung zur Adsorption an Faujasit-Zeolithen.....                                                          | 112 |
| 5.3 Vergleich der Zeolithstruktur NaA und NaX.....                                                                       | 114 |
| 6 Zusammenfassung und Ausblick.....                                                                                      | 117 |
| 6.1 Zusammenfassung der Ergebnisse .....                                                                                 | 117 |
| 6.2 Kritische Diskussion .....                                                                                           | 120 |
| 6.3 Ausblick .....                                                                                                       | 121 |
| 7 Literaturverzeichnis .....                                                                                             | 122 |
| 8 Anhang .....                                                                                                           | 127 |

### III.Symbolverzeichnis

#### Lateinische Buchstaben

| Zeichen                  | Einheit                     | Bezeichnung                                                              |
|--------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| A                        | $\text{J mol}^{-1}$         | Adsorptionspotential                                                     |
| A'                       | $\text{J mol}^{-1}$         | Adsorptionspotential in der Gasphase                                     |
| A <sub>0</sub>           | $\text{J mol}^{-1}$         | Charakteristisches Adsorptionspotential                                  |
| A <sub>p</sub>           | $\text{m}^2$                | Oberfläche des Adsorbenspartikels                                        |
| A <sub>Pore</sub>        | $\text{m}^2$                | Porenquerschnittsfläche                                                  |
| A <sub>sp</sub>          | $\text{m}^2 \text{ m}^{-3}$ | Spezifische Partikeloberfläche                                           |
| b                        | $\text{Pa}^{-1}$            | Energetischer Parameter der Langmuir-Isothermen<br>(Affinitätsparameter) |
| c <sub>A</sub>           | $\text{kg m}^{-3}$          | Konzentration des Adsorptivs in der fluiden Phase                        |
| c <sub>A0</sub>          | $\text{kg m}^{-3}$          | Konzentration des Adsorptivs an der äußeren Oberfläche<br>des Adsorbens  |
| D                        | $\text{C m}^{-1}$           | Dipolmoment                                                              |
| D <sub>ax</sub>          | $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ | Axialer Dispersionskoeffizient                                           |
| D <sub>Diff</sub>        | $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ | Diffusionskoeffizient der freien Porendiffusion                          |
| D <sub>eff</sub>         | $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ | Effektiver Diffusionskoeffizient                                         |
| D <sub>Film</sub>        | $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ | Diffusionskoeffizient im Grenzfilm                                       |
| D <sub>G</sub>           | $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ | Freier Gasdiffusionskoeffizient                                          |
| D <sub>i</sub>           | $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ | Diffusionskoeffizient                                                    |
| D <sub>Kn</sub>          | $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ | Knudsen-Diffusionskoeffizient                                            |
| D <sub>Pore</sub>        | $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ | Porendiffusionskoeffizient                                               |
| D <sub>S</sub>           | $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ | Oberflächendiffusionskoeffizient                                         |
| d <sub>p</sub>           | m                           | Mittlere Porenweite                                                      |
| E                        | $\text{J mol}^{-1}$         | Energie                                                                  |
| E <sub>A</sub>           | $\text{J mol}^{-1}$         | Energiebarriere für einen Platzwechsel auf der<br>Adsorbensoberfläche    |
| E <sub>A,Chem, hin</sub> | $\text{J mol}^{-1}$         | Aktivierungsenergie der Chemisorption                                    |
| E <sub>A,Chem,rück</sub> | $\text{J mol}^{-1}$         | Desorptionsenergie der Chemisorption                                     |
| F                        | -                           | Verteilung des Adsorptionspotentials                                     |
| h <sub>Ads</sub>         | $\text{J mol}^{-1}$         | Spezifische Adsorptionseenthalpie                                        |
| k                        | $\text{J K}^{-1}$           | Boltzmannkonstante                                                       |

---

|                        |                                    |                                                                       |
|------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| $k_{\text{ads}}$       | $\text{mol s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ | Geschwindigkeitskonstante der Adsorption                              |
| $k_{\text{des}}$       | $\text{mol s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ | Geschwindigkeitskonstante der Desorption                              |
| $k_{\text{eff}}$       | $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$   | Effektiver Stoffdurchgangskoeffizient                                 |
| $k_F$                  | $\text{Pa}^{-1}$                   | Freundlich-Koeffizient                                                |
| $k_H$                  | $\text{Pa}^{-1}$                   | Henry-Koeffizient                                                     |
| $L$                    | $\text{m}$                         | Länge des Festbettes                                                  |
| $\dot{m}$              | $\text{kg s}^{-1}$                 | Massenstrom                                                           |
| $M$                    | $\text{kg mol}^{-1}$               | Molare Masse                                                          |
| $m_{\text{Ads}}$       | $\text{kg}$                        | Masse des Adsorbens                                                   |
| $\dot{m}_{\text{Ads}}$ | $\text{kg s}^{-1}$                 | Adsorptivmassenstrom                                                  |
| $\dot{m}_D$            | $\text{kg s}^{-1}$                 | Dispersionsmassenstrom                                                |
| $\dot{m}_K$            | $\text{kg s}^{-1}$                 | Konvektiver Massenstrom                                               |
| $M^{y+}_{x/y}$         | -                                  | Kationentyp im Zeolith mit der Wertigkeit y der Kationen              |
| $n$                    | -                                  | Heterogenitätskonstante der Freundlich-Isotherme                      |
| $n_{\text{Ad}}$        | $\text{mol}$                       | Adsorbierte Stoffmenge                                                |
| $\dot{n}_{\text{ads}}$ | $\text{mol s}^{-1}$                | Adsorbierter Molenstrom                                               |
| $\dot{n}_{\text{des}}$ | $\text{mol s}^{-1}$                | Desorbierter Molenstrom                                               |
| $\dot{n}_{\text{ges}}$ | $\text{mol s}^{-1}$                | Gesamtstoffmengenstrom                                                |
| $P$                    | $\text{mol}^{-1}$                  | Besetzungswahrscheinlichkeit eines Adsorptionsplatzes                 |
| $p_A$                  | $\text{Pa}$                        | Partialdruck des Adsorptivs                                           |
| $p'_A$                 | $\text{Pa}$                        | Partialdruck des Adsorptivs in der fluiden Phase                      |
| $p_{\text{Ads}}$       | $\text{Pa}$                        | Partialdruck des Adsorptivs in der adsorbierten Phase                 |
| $p_{\text{SOA}}$       | $\text{Pa}$                        | Sättigungspartialdruck des Adsorptivs                                 |
| $Q$                    | $\text{J mol}^{-1}$                | Adsorptionseenthalpie                                                 |
| $q$                    | -                                  | Ladung eines Ions                                                     |
| $R$                    | $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  | Universelle Gaskonstante ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) |
| $Re$                   | -                                  | Reynolds-Zahl                                                         |
| $r$                    | $\text{m}$                         | Abstand zwischen Ladungsträgern                                       |
| $Sc$                   | -                                  | Schmidt-Zahl                                                          |
| $T$                    | $\text{s}$                         | Zeit                                                                  |
| $t_{\text{Gl}}$        | $\text{s}$                         | Gleichgewichtszeit                                                    |
| $T$                    | $\text{K}$                         | Temperatur                                                            |
| $u$                    | $\text{m s}^{-1}$                  | Wanderungsgeschwindigkeit der MTZ                                     |

---

|             |                            |                                                              |
|-------------|----------------------------|--------------------------------------------------------------|
| V           | -                          | Gemittelttes, richtungsunabhängiges Wechselwirkungspotential |
| $\dot{V}_G$ | $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ | Volumenstrom innerhalb des Adsorbens                         |
| X           | $\text{kg kg}^{-1}$        | Mittlere Beladung der festen Phase                           |
| $X_{Gl}$    | $\text{mol kg}^{-1}$       | Gleichgewichtsbeladung                                       |
| $X_{mon}$   | $\text{mol kg}^{-1}$       | Monomolekulare Beladung                                      |
| $y_{aus}$   | ppm                        | Ausgangskonzentration des Adsorptivs                         |
| $y_{ein}$   | ppm                        | Eingangskonzentration                                        |
| z           | m                          | Axiale Position im Festbett                                  |

### Griechische Buchstaben

| Zeichen        | Einheit                         | Bezeichnung                                                                           |
|----------------|---------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| $\beta_{Film}$ | $\text{m s}^{-1}$               | Stoffübergangskoeffizient im Grenzfilm                                                |
| $\delta$       | m                               | Dicke des Grenzfilms                                                                  |
| $\delta$       | -                               | Verteilungskoeffizient                                                                |
| $\epsilon_L$   | -                               | Lückengrad der Schüttung                                                              |
| $\epsilon_p$   | -                               | Porosität des Adsorbens                                                               |
| $\epsilon_0$   | $\text{C V}^{-1} \text{m}^{-1}$ | Dielektrische Feldkonstante ( $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C V}^{-1} \text{m}^{-1}$ ) |
| $\theta$       | -                               | Bedeckungsgrad                                                                        |
| $\lambda_F$    | M                               | Freie Weglänge der Moleküle                                                           |
| $\mu$          | -                               | Ladung eines Multipolmoments                                                          |
| $\rho_p$       | $\text{kg m}^{-3}$              | Feststoffdichte des Adsorbens                                                         |
| $\rho_s$       | $\text{kg m}^{-3}$              | Scheinbare Dichte                                                                     |
| $v_S$          | $\text{m s}^{-1}$               | Lehrrohrgeschwindigkeit des Fluids                                                    |
| $v_i$          | $\text{m}^3$                    | Diffusionsvolumen der Komponenten                                                     |

## IV. Abbildungsverzeichnis

|                                                                                                                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abbildung 1: Erdgasaufbereitungsprozess nach [4,16,17].....                                                                                                                | 3  |
| Abbildung 2: Fließbild einer typischen Festbettadsorptionsanlage nach [13] .....                                                                                           | 4  |
| Abbildung 3: Begriffe der Adsorption in Anlehnung an [60] .....                                                                                                            | 13 |
| Abbildung 4: Verlauf der potentiellen Energie abhängig vom Abstand eines Teilchens zur<br>Oberfläche bei der Physisorption nach [63] .....                                 | 16 |
| Abbildung 5: Verlauf der potentiellen Energie abhängig vom Abstand eines Teilchens zur<br>Oberfläche bei der Chemisorption nach [5].....                                   | 17 |
| Abbildung 6: Darstellung des Adsorptionsgleichgewichts [60] .....                                                                                                          | 18 |
| Abbildung 7: Potentialdichteverteilung in Anlehnung an [68] .....                                                                                                          | 22 |
| Abbildung 8: Wärme- und Stofftransport bei der Adsorption in Anlehnung an [64] .....                                                                                       | 23 |
| Abbildung 9: Diffusionsarten beim Prozess der Adsorption [60].....                                                                                                         | 24 |
| Abbildung 10: Exemplarische Konzentrationsfront zum Zeitpunkt t im Festbettadsorber<br>[60].....                                                                           | 27 |
| Abbildung 11: Charakteristischer Verlauf einer Durchbruchskurve.....                                                                                                       | 28 |
| Abbildung 12: (A): Aufsteilendes Profil bei Verringerung der Isothermensteigung, (B):<br>Abflachendes Profil bei steigender Isothermensteigung [60] .....                  | 29 |
| Abbildung 13: Einfluss der Kinetik auf das Konzentrationsprofil im Festbettadsorber [60] ..                                                                                | 29 |
| Abbildung 14: Bilanzierung um den Adsorber für die Modellierung des Prozesses nach<br>[69].....                                                                            | 30 |
| Abbildung 15: LDF-Ansatz.....                                                                                                                                              | 32 |
| Abbildung 16: Schematische Darstellung eines Sodalithkäfigs (links) und eines $\alpha$ -Käfigs<br>umgeben von acht Sodalithkäfigen (rechts) .....                          | 36 |
| Abbildung 17: Schematische Darstellung der Kationenpositionen I, II und III in Anlehnung<br>an [49].....                                                                   | 37 |
| Abbildung 18: Schematische Darstellung eines Sodalithkäfigs und eines Superkäfigs mit<br>der Verteilung der Kationenpositionen im FAU-Zeolith (nach [9,78]).....           | 40 |
| Abbildung 19: Lage der Kationenplätze I und I' im Doppelsechsring .....                                                                                                    | 42 |
| Abbildung 20: Schematisches Fließbild der Festbett-Versuchsanlage; MFC =<br>Massenflussregler; EPC = elektronische Druckregelung; $\mu$ -GC=<br>Mikrogaschromatograph..... | 47 |
| Abbildung 21: Ermittlung der Gleichgewichtsbeladung aus der experimentellen<br>Durchbruchskurve.....                                                                       | 50 |

|                                                                                                                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abbildung 22: Wiederholungsmessungen von Schwefelwasserstoff an NaA (a) und CaNaA(82 %) (b) bei 25 °C und 1100 ppm .....                                                  | 55 |
| Abbildung 23: Vergleich kumulativer Isothermen mit Beladungen aus Einzeldurchbruchskurven von Schwefelwasserstoff an den Zeolithen NaA (a) und CaNaA(82 %) bei 25 °C..... | 56 |
| Abbildung 24: H <sub>2</sub> S-Adsorptionsisothermen an LTA-Zeolithen mit unterschiedlichen Ca <sup>2+</sup> -Austauschgraden bei 25 °C.....                              | 57 |
| Abbildung 25: H <sub>2</sub> S Adsorptionsisothermen an LTA-Zeolithen mit unterschiedlichen Ca <sup>2+</sup> -Austauschgraden bei 85 °C.....                              | 61 |
| Abbildung 26: Einteilung der Adsorptionsisothermen von H <sub>2</sub> S an LTA-Zeolithen bei 85 °C in Gruppe 1 (links) und Gruppe 2 (rechts) .....                        | 61 |
| Abbildung 27: Normierte Adsorptionsisothermen von H <sub>2</sub> S an LTA-Zeolithen bei 85 °C .....                                                                       | 62 |
| Abbildung 28: Veränderungen im $\alpha$ -Käfig eines LTA-Zeoliths beim Kationenaustausch von Na <sup>+</sup> -Kationen gegen Ca <sup>2+</sup> -Kationen .....             | 63 |
| Abbildung 29: H <sub>2</sub> S-Isothermen bei 25 °C und 85 °C an den Zeolithen NaA (links) und CaNaA 19 % (rechts).....                                                   | 65 |
| Abbildung 30: Position der Kationen im Sechsring (Position I, Sauerstoff (rot), Silicium oder Aluminium (blau), Natriumkation (grün) und Calciumkation (orange)) .....    | 68 |
| Abbildung 31: H <sub>2</sub> S-Isothermen, normiert auf die Eingangskonzentration bei 25 °C und 85 °C auf (a) NaA und (b) CaNaA 19 %.....                                 | 70 |
| Abbildung 32: Mechanistischer Vorschlag für die chemisorptive Bindung von H <sub>2</sub> S während der Adsorption an einer Zeolith-Oberfläche .....                       | 71 |
| Abbildung 33: Experimentell ermittelte Durchbruchskurven von H <sub>2</sub> S an LTA-Zeolithen bei 25 °C .....                                                            | 73 |
| Abbildung 34: Vergleich der Durchbruchskurven von H <sub>2</sub> S an LTA Zeolithen bei gleichen Konzentrationen bei 25 °C .....                                          | 75 |
| Abbildung 35: Isothermen der Materialien NaA (links) und CaNaA 19 % (rechts) bei 25 °C und Gleichgewichtsbeladungen der Durchbruchskurven.....                            | 76 |
| Abbildung 36: Experimentelle und simulierte Durchbruchskurven von H <sub>2</sub> S an LTA-Zeolithen bei 25 °C.....                                                        | 78 |
| Abbildung 37: Effektive Diffusionskoeffizienten von H <sub>2</sub> S an LTA-Zeolithen bei 25 °C .....                                                                     | 79 |
| Abbildung 38: CH <sub>3</sub> SH-Adsorptionsisothermen an LTA-Zeolithen mit unterschiedlichen Ca <sup>2+</sup> -Austauschgraden bei 25 °C .....                           | 82 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Abbildung 39: Geometrische Anordnung der Kationen im Vierring und im Achtring, Frontalansicht und seitliche Ansicht, (Sauerstoff (rot), Silicium oder Aluminium (hellblau)), Natriumkation (grün) und Calciumkation (orange), Kationenposition unabhängig von der Kationenart (dunkelblau)) ..... | 84  |
| Abbildung 40: CH <sub>3</sub> SH-Adsorptionsisothermen an LTA-Zeolithen mit unterschiedlichen Ca <sup>2+</sup> -Austauschgraden bei 85 °C .....                                                                                                                                                   | 85  |
| Abbildung 41: H <sub>2</sub> S Adsorptionsisothermen an LTA-Zeolithen mit unterschiedlichen Ca <sup>2+</sup> -Austauschgraden bei 25 °C.....                                                                                                                                                      | 90  |
| Abbildung 42: H <sub>2</sub> S-Isothermen auf FAU-Zeolithen bei 25 °C, links: Austauschraten 0-50 %, rechts: Austauschraten 56-90 % .....                                                                                                                                                         | 91  |
| Abbildung 43: H <sub>2</sub> S-Adsorptionsisothermen an FAU-Zeolithen mit unterschiedlichen Ca <sup>2+</sup> -Austauschgraden bei 85 °C.....                                                                                                                                                      | 94  |
| Abbildung 44: H <sub>2</sub> S-Isothermen an FAU-Zeolithen bei 25 °C, links: Austauschgraden 0-50 %, rechts: Austauschgraden 56-90 % .....                                                                                                                                                        | 94  |
| Abbildung 45: H <sub>2</sub> S-Isothermen bei 25 °C und 85 °C auf (a) NaX und (b) CaNaX 56 %. .....                                                                                                                                                                                               | 98  |
| Abbildung 46: H <sub>2</sub> S-Isothermen, normiert auf die Eingangskonzentration bei 25 °C und 85 °C auf (a) NaX und (b) CaNaX 56 %. .....                                                                                                                                                       | 98  |
| Abbildung 47: Experimentell ermittelte Durchbruchkurven von Schwefelwasserstoff bei unterschiedlichen Konzentrationen an den FAU-Zeolithen bei 25 °C .....                                                                                                                                        | 101 |
| Abbildung 48: Vergleich der Durchbruchkurven von H <sub>2</sub> S an LTA Zeolithen bei gleichen Konzentrationen bei 25 °C .....                                                                                                                                                                   | 102 |
| Abbildung 49: Experimentelle und simulierte Durchbruchkurven von H <sub>2</sub> S an FAU-Zeolithen bei 25 °C.....                                                                                                                                                                                 | 104 |
| Abbildung 50: Effektive Diffusionskoeffizienten von H <sub>2</sub> S an FAU-Zeolithen bei 25 °C.....                                                                                                                                                                                              | 106 |
| Abbildung 51: CH <sub>3</sub> SH-Adsorptionsisothermen an FAU-Zeolithen mit unterschiedlichen Ca <sup>2+</sup> -Austauschgraden bei 25 °C .....                                                                                                                                                   | 109 |
| Abbildung 52: CH <sub>3</sub> SH-Adsorptionsisothermen an FAU-Zeolithen mit unterschiedlichen Ca <sup>2+</sup> -Austauschgraden bei 85 °C .....                                                                                                                                                   | 111 |
| Abbildung 53: Isothermen von H <sub>2</sub> S an den Zeolithen NaX und NaA bei (a) 25 °C und (b) 85 °C .....                                                                                                                                                                                      | 114 |

## V.Tabellenverzeichnis

|                                                                                                                                                                                                                      |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabelle 1: Grenzwerte für Pipelinegas und LNG [4] .....                                                                                                                                                              | 2   |
| Tabelle 2: Beispielhafter Ablauf eines 24-h-Zyklus einer 3+1-Festbettadsorptionsanlage<br>nach [13], A: Adsorptionsschritt, D: Druckentlastungsschritt, H: Heizschritt,<br>K: Kühlschritt, N: Nachdruckschritt ..... | 5   |
| Tabelle 3: Spezifische BET-Oberfläche und Porenvolumen der LTA-Zeolithe .....                                                                                                                                        | 38  |
| Tabelle 4: Kationenverteilung in LTA-Zeolithen bei unterschiedlichen Austauschgraden<br>aus XRD-Messungen .....                                                                                                      | 39  |
| Tabelle 5: Veränderungen in der Einheitszelle während des Austauschs von $\text{Na}^+$ -Kationen<br>gegen $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen .....                                                                           | 44  |
| Tabelle 6: Spezifische BET-Oberfläche und Porenvolumen der FAU-Zeolithe .....                                                                                                                                        | 45  |
| Tabelle 7: Eigenschaften der verwendeten Moleküle [86] .....                                                                                                                                                         | 45  |
| Tabelle 8: Systematische und statistische Fehler der Messgeräte .....                                                                                                                                                | 52  |
| Tabelle 9: Dual-Site-Langmuir-Isothermenparameter für $\text{H}_2\text{S}$ an LTA-Zeolithen (25 °C) .....                                                                                                            | 59  |
| Tabelle 10: Dual-Site-Langmuir-Isothermenparameter für $\text{H}_2\text{S}$ an LTA-Zeolithen (85 °C) ...                                                                                                             | 60  |
| Tabelle 11: Effektiver Diffusionskoeffizient von $\text{H}_2\text{S}$ an den LTA-Zeolithen im<br>Konzentrationsbereich 500 ppm bis 2000 ppm .....                                                                    | 80  |
| Tabelle 12: Freundlich-Isothermenparameter von $\text{CH}_3\text{SH}$ an LTA-Zeolithen bei 25 °C .....                                                                                                               | 83  |
| Tabelle 13: Freundlich-Isothermenparameter von $\text{CH}_3\text{SH}$ an LTA-Zeolithen bei 85 °C .....                                                                                                               | 86  |
| Tabelle 14: Isothermenparameter von $\text{H}_2\text{S}$ an FAU-Zeolithen bei 25 °C .....                                                                                                                            | 90  |
| Tabelle 15: Isothermenparameter von $\text{H}_2\text{S}$ an FAU-Zeolithen bei 85 °C .....                                                                                                                            | 94  |
| Tabelle 16: Effektiver Diffusionskoeffizient von $\text{H}_2\text{S}$ an den FAU-Zeolithen im<br>Konzentrationsbereich 500 ppm bis 2000 ppm .....                                                                    | 107 |
| Tabelle 17: Freundlich-Isothermenparameter von $\text{CH}_3\text{SH}$ an FAU-Zeolithen bei 25 °C .....                                                                                                               | 110 |
| Tabelle 18: Freundlich-Isothermenparameter von $\text{CH}_3\text{SH}$ an FAU-Zeolithen bei 85 °C .....                                                                                                               | 112 |
| Tabelle 19: Kenngrößen zur Berechnung der Anzahl chemisorptiv aktiver Kationen pro<br>Gramm Adsorbens .....                                                                                                          | 115 |

## VI. Kurzfassung

Im Jahr 2020 deckte Erdgas 24,7 % des weltweiten Primärenergieverbrauchs. Prognosen gehen von einem Anstieg der Nachfrage in den nächsten Jahren aus und besonders als Brückentechnologie hin zu erneuerbaren Energiequellen gewinnt Erdgas weiter an Relevanz. Erdgas kann über Pipelines oder in tiefgekühltem, verflüssigtem Zustand (LNG) von den Förderstätten zum Verbraucher transportiert werden. Der Transport als LNG, sowie mittels Pipeline, unterliegt Reinheitsanforderungen in Bezug auf toxische und korrosive Bestandteile, sodass eine Reinigung des Rohgases erforderlich ist. Schwefelkomponenten wie Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ), Mercaptane ( $\text{C}_x\text{H}_{x+2}\text{SH}$ ) und Carbonylsulfid ( $\text{COS}$ ) sind in Spuren im Rohgas vorhanden. Sie werden in zyklischen Temperaturwechseladsorptionsverfahren (TSA) mit polaren Adsorbentien, vorzugsweise mit Zeolithen mit Faujasit- (FAU) oder Linde-Typ-A-Struktur (LTA) durchgeführt. Da Zeolithe Alumosilikate sind und aus einem anionischen Gerüst mit austauschbaren Kationen bestehen, beeinflussen Art und Anzahl der Kationen die Adsorptionseigenschaften stark. Ziel dieser Arbeit war eine systematische Untersuchung des Einflusses von Calcium- und Natriumkationen auf die Thermodynamik und Kinetik der Adsorption von Schwefelkomponenten an binderfreien Linde-Typ-A- und Faujasit-Zeolithen. Bei niedrigen Austauschraten (bis zu ca. 35 %) wird an LTA-Zeolithen ein chemisorptiver Mechanismus angenommen, bei dem der Schwefelwasserstoff dissoziiert und das Proton und das Schwefelwasserstoff-Ion kovalent an das Zeolith-Gitter gebunden werden. An diesem Mechanismus sind Natriumkationen beteiligt, die in der Kationenposition III schwach an das Gitter gebunden sind. Bei höheren Austauschraten verschwinden die Natriumkationen an dieser Position und es dominiert ein physisorptiver Mechanismus, bei dem der Schwefelwasserstoff über elektrostatische Wechselwirkungen überwiegend an die Kationen an verschiedenen Positionen im Zeolithgitter gebunden ist. Einzeldurchbruchskurven wurden bei verschiedenen  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentrationen gemessen. Für LTA-Zeolithe mit geringen Austauschgraden können kleinere effektive Diffusionskoeffizienten ermittelt werden. Bei der Adsorption von  $\text{CH}_3\text{SH}$  an den LTA-Zeolithen werden die höchsten Beladungen bei Zeolithen mit einem hohen Calciumanteil erreicht. Der Einfluss der Kationen auf die Adsorption von Schwefelwasserstoff wurde auch an FAU-Zeolithen untersucht. Bei den FAU-Zeolithen lassen sich bei der Anordnung der Isothermen keine eindeutigen Trends mit zunehmendem Austauschgrad feststellen. Dies wird auf die Überlagerung mehrerer gegenläufiger Effekte zurückgeführt. Auch am FAU-Zeolith wurden Einzeldurchbruchskurven von  $\text{H}_2\text{S}$  aufgenommen und effektive Diffusionskoeffizienten bestimmt.

# 1 Einleitung und Motivation

Im Jahr 2020 deckte Erdgas 24,7 % des weltweiten Primärenergieverbrauchs [1]. Prognosen gehen von einem Anstieg der Nachfrage in den nächsten Jahren aus [2]. Besonders als Brückentechnologie hin zu erneuerbaren Energiequellen gewinnt Erdgas weiter an Relevanz [3]. Erdgas kann über Pipelines oder in tiefgeköhltem, verflüssigtem Zustand (LNG) von den Förderstätten zum Verbraucher transportiert werden. Die weltweite Nachfrage nach LNG kann sich Prognosen zufolge bis 2035 verdoppeln [3]. Der Transport als LNG, sowie mittels Pipeline, unterliegt Reinheitsanforderungen in Bezug auf toxische und korrosive Bestandteile, sodass eine Reinigung des Rohgases erforderlich ist [4]. Schwefelkomponenten wie Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ), Mercaptane ( $\text{C}_x\text{H}_{x+2}\text{SH}$ ) und Carbonylsulfid ( $\text{COS}$ ) sind in Spuren im Rohgas vorhanden. Sie werden in zyklischen Temperaturwechseladsorptionsverfahren (TSA) mit polaren Adsorbentien wie Zeolithen, Kieselsäuregelen oder Kieselsäure-Tonerde-Gelen abgetrennt [5,6]. Insbesondere die Abtrennung von Schwefelkomponenten wird vorzugsweise mit Zeolithen mit Faujasit- (FAU) oder Linde-Typ-A-Struktur (LTA) durchgeführt [7]. Da Zeolithe Alumosilikate sind und aus einem anionischen Gerüst mit austauschbaren Kationen bestehen, beeinflussen Art und Anzahl der Kationen die Adsorptionseigenschaften stark [8–10].

TSA-Prozesse werden bereits kommerziell zur Abtrennung von sauren Komponenten aus Erdgasen verwendet, trotzdem gibt es Potential, für eine zielgerichtete und effizientere Aufreinigung. Dazu sind ein tiefgehendes Verständnis der auftretenden Adsorptionsmechanismen und eine Identifizierung von Einflussfaktoren auf einzelne Adsorptionsmechanismen notwendig. Daher soll in einer systematischen Untersuchung der Einfluss von Calcium- und Natriumkationen auf die Thermodynamik und Kinetik der Adsorption von Schwefelkomponenten an binderfreien Linde-Typ-A- und Faujasit-Zeolithen untersucht werden.

## 1.1 Adsorptive Erdgasaufbereitung

Erdgas wird kommerziell aus unterschiedlichen Quellen gefördert, die weltweit verteilt sind. Je nach Fördergebiet weist das Erdgas eine unterschiedliche Zusammensetzung auf [11]. Der Hauptbestandteil von Erdgas ist Methan, daneben sind einige kurzkettige und langkettige Kohlenwasserstoffe enthalten. Weiterhin ist meist Stickstoff enthalten, zudem kommen Schwefelkomponenten, Kohlenstoffdioxid, Wasser und Spuren von Edelgasen vor [12,13]. Erdgas wird in drei Kategorien eingeteilt: dry, wet und condensate. Die Kategorisierung ist vom Anteil der neben Methan enthaltenen Kohlenwasserstoffe abhängig ( $C_2^+$ -Anteil). Bei einem  $C_2^+$ -Anteil unterhalb von 10 vol.% gehört ein Erdgas zur Kategorie „dry“, bei mehr als 10 vol.% wird das Erdgas als „wet“ bezeichnet. Bei sehr hohem  $C_2^+$ -Anteil im Gas wird dieses als „condensate“ kategorisiert. In solchen Erdgasen ist der  $C_2^+$ -Anteil des Rohgases so hoch, dass dieser in der Produktion zu einem Phasenwechsel führt [5,14,15]. Abhängig vom Anteil der sauren Komponenten kann das Erdgas zusätzlich als „sweet“ oder „sour“ bezeichnet werden. Damit ein Erdgas als „sour“ bezeichnet wird, müssen im Rohgas mehr als 1 vol.% Schwefelwasserstoff und mehr als 2 vol.% Kohlenstoffdioxid enthalten sein [5,15].

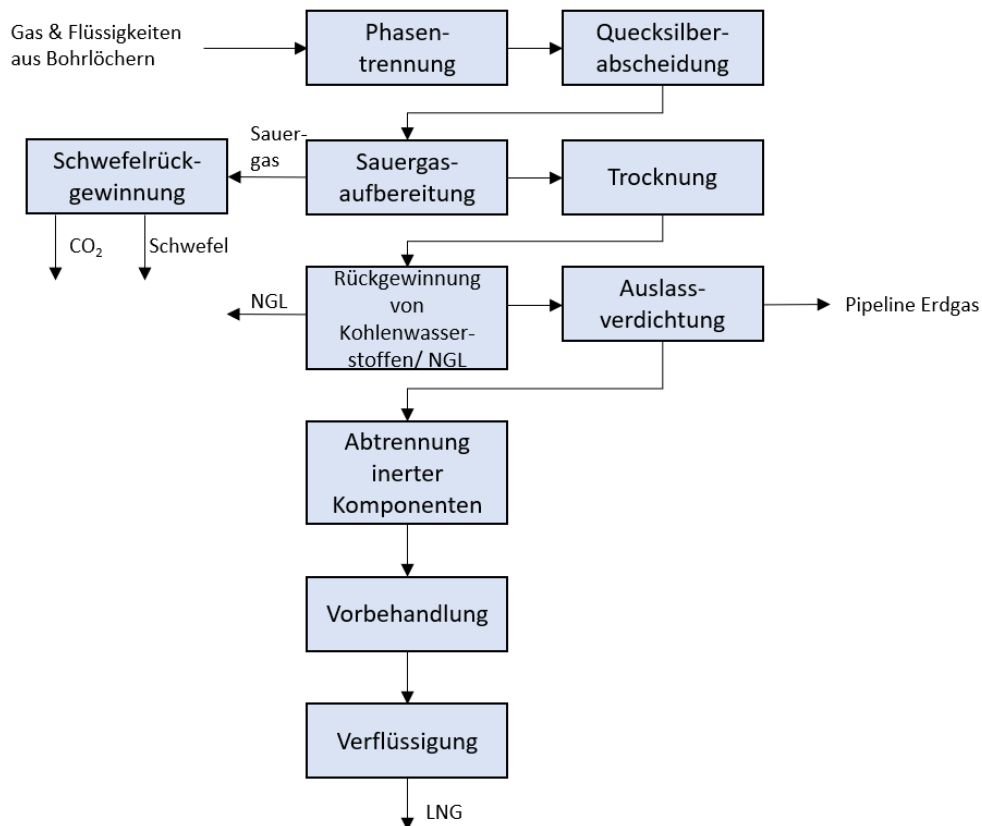
Erdgas kann über Pipelines oder in tiefgekühltem, verflüssigtem Zustand (LNG) von den Förderstätten zum Verbraucher transportiert werden. Tabelle 1 zeigt die Grenzwerte typischer Störkomponenten für Erdgas in Pipeline- und LNG- Qualität.

**Tabelle 1: Grenzwerte für Pipelinegas und LNG [4]**

| Verunreinigung              | Grenzwerte für Pipeline-Gas                     | Grenzwerte für LNG-Anlagen |
|-----------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------|
| H <sub>2</sub> O            | < 120 ppm                                       | < 0,1 ppm <sub>v</sub>     |
| H <sub>2</sub> S            | 2,7-22,9 mg Sm <sup>-3</sup>                    | < 4 ppm <sub>v</sub>       |
| Schwefel gesamt             | 5,7-22,9 mg Sm <sup>-3</sup>                    | < 20 ppm <sub>v</sub>      |
| CO <sub>2</sub>             | < 2 %                                           | < 50 ppm <sub>v</sub>      |
| N <sub>2</sub>              | 3 vol. %                                        | < 1 vol. %                 |
| Hg                          | < 0,01 mg Nm <sup>-3</sup>                      | -                          |
| C <sub>4</sub>              |                                                 | < 2 vol. %                 |
| C <sub>5</sub> <sup>+</sup> | C <sub>3</sub> <sup>+</sup> : Taupunkt > -10 °C | < 0,1 vol. %               |
| Aromaten                    |                                                 | < 2 ppm <sub>v</sub>       |

Der typische Erdgasaufbereitungsprozess besteht aus mehreren Prozessschritten, die in Abbildung 1 dargestellt sind. Aufgrund der geografisch unterschiedlichen

Erdgaszusammensetzungen werden die einzelnen Prozessschritte an die jeweilige lokale Anforderung angepasst [5].

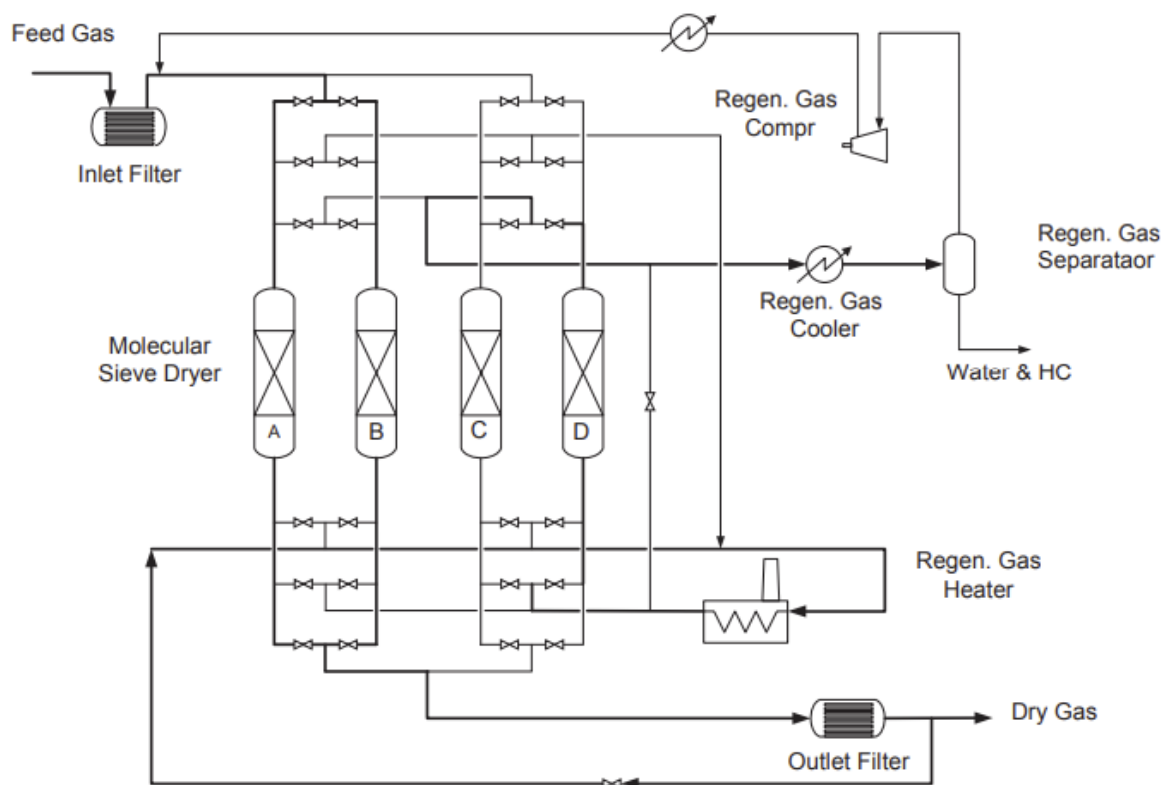


**Abbildung 1: Erdgasaufbereitungsprozess nach [4,16,17]**

Im ersten Schritt (Phasentrennung) erfolgt die Abtrennung schwerer Komponenten, um einen Phasenwechsel in den folgenden Prozessschritten zu verhindern [17]. Anschließend kann eine Entfernung von Quecksilber aus dem Rohgas erfolgen (Quecksilberabscheidung), bevor dann saure Komponenten wie zum Beispiel Schwefelwasserstoff und Kohlenstoffdioxid abgetrennt werden (Sauergasaufbereitung). Deren toxische und korrosive Eigenschaften zu Problemen im Prozessablauf führen. In einer Trocknung folgt die Abtrennung von Wasser und weiteren Störkomponenten wie beispielsweise Mercaptanen und den schwersten Kohlenwasserstoffen (Trocknung) [15,18]. In einer angeschlossenen Kohlenwasserstoff-/NGL-Rückgewinnung (NGL = natural gas liquids) werden Ethan sowie schwere Kohlenwasserstoffe aus dem Erdgas entfernt (Rückgewinnung von Kohlenwasserstoffen/ NGL). Anschließend liegt das Gas als „sale gas“ vor und erfüllt die Reinheitsanforderungen für den Pipelinetransport. Für den Transport als LNG müssen weitere Reinigungsschritte erfolgen, um die strengerer Grenzwerte zu erreichen. In einem der letzten Schritte findet die Abtrennung von inerten Komponenten wie Stickstoff und Helium statt (Abtrennung inerte Komponenten). Bei einem weiteren

zusätzlichen Schritt erfolgt die weitere Verringerung der Störkomponenten (Vorbehandlung) [13]. Erst dann kann das Gas zu LNG verflüssigt werden.

In dieser Arbeit soll die Abtrennung von Schwefelkomponenten aus Erdgasen mit dem Verfahren der Adsorption näher betrachtet werden. Zur Abtrennung des Schwefels in Spurenkonzentrationen eignen sich Festbettadsorptionsanlagen mit Molekularsieben. Die kommerziell vorwiegend eingesetzten Zeolithe sind Linde-Typ-A- (LTA) und Faujasit-Zeolithe (FAU). Eine typische Anlage weist mehrere Festbettkolonnen auf, die zyklisch in Adsorptions-, Desorptions- und Kühlungsschritten gefahren werden. So ist eine kontinuierliche Entschwefelung möglich. Ein Beispiel für eine Molekularsieveanlage ist in Abbildung 2 dargestellt.



**Abbildung 2: Fließbild einer typischen Festbettadsorptionsanlage nach [13]**

Diese Anlage ist in einer 3+1-Betriebsart ausgeführt und dient zur Trocknung und Abtrennung von Kohlenwasserstoffen. In drei Festbetten findet parallel die Adsorption statt, in einem vierten Festbett wird regeneriert. Die Regenerierung erfolgt mit einem abgeführten Teilstrom des trockenen Produktgases (Regen. Gas). Beim parallelen Betrieb von drei Festbetten im Betriebsmodus der Adsorption unterteilen sich die Zykluszeiten in eine ca. 18 Stunden andauernde Adsorption, gefolgt von einer 6-stündigen Regeneration. Der Regenerationsschritt unterteilt sich weiter in einen 30-minütigen Druckentlastungsschritt, einen 3-stündigen

Heizschritt, einen 2-stündigen Kühlschritt und einen 30-minütigen Nachdruckschritt. Diese Angaben dienen nur einer groben Orientierung. Die exakte Zeiteinteilung hängt vom Adsorbens und der Erdgaszusammensetzung ab und kann variiert werden. Tabelle 2 zeigt einen beispielhaften Betriebsablauf einer mit 3 parallel gefahrenen Festbetten ausgestatteten Anlage. [13]

**Tabelle 2: Beispielhafter Ablauf eines 24-h-Zyklus einer 3+1-Festbettadsorptionsanlage nach [13], A: Adsorptionsschritt, D: Druckentlastungsschritt, H: Heizschritt, K: Kühlschritt, N: Nachdruckschritt**

| Dauer [h: min] | Festbett A | Festbett B | Festbett C | Festbett D |
|----------------|------------|------------|------------|------------|
| 0:20           | A          | D          | A          | A          |
| 3:15           | A          | H          | A          | A          |
| 2:05           | A          | K          | A          | A          |
| 0:20           | A          | N          | A          | A          |
| 0:20           | A          | A          | D          | A          |
| 3:15           | A          | A          | H          | A          |
| 2:05           | A          | A          | K          | A          |
| 0:20           | A          | A          | N          | A          |
| 0:20           | A          | A          | A          | D          |
| 3:15           | A          | A          | A          | H          |
| 2:05           | A          | A          | A          | K          |
| 0:20           | A          | A          | A          | N          |
| 0:20           | D          | A          | A          | A          |
| 3:15           | H          | A          | A          | A          |
| 2:05           | K          | A          | A          | A          |
| 0:20           | N          | A          | A          | A          |

Nach dem Austritt aus den Adsorberkolonnen wird das trockene Gas zunächst durch einen Auslassfilter geführt. An diesem Filter sollen mitgetragene Feststoffpartikel wie beispielsweise Molekularsiebteilchen abgefangen werden. Nach Beendigung des 18-stündigen Adsorptionsschrittes folgt der Regenerationsschritt. Dieser beginnt mit einer Druckentlastung des Festbetts. Dieser Schritt ist notwendig, da für die Regeneration des Festbetts ein Teil des trockenen Produktgases verwendet wird, welches bei niedrigerem Druck vorliegt. Sobald der Druckentlastungsschritt abgeschlossen ist, beginnt die Heizphase. Dabei wird trockenes Produktgas über den Erhitzer (Regen. Gas Heater) auf ca. 300 – 315 °C aufgeheizt und anschließend zur Festbettkolonne geleitet. Das heiße Gas erwärmt das Festbett und es kommt zur Desorption, sodass die Beladung der Adsorbenschüttung auf den erforderlichen niedrigen Wert verringert wird. Anschließend wird das beladene Gas auf Umgebungstemperatur abgekühlt (Regen. Gas Cooler), die Störkomponenten wieder aus dem Gasstrom entfernt (Regen. Gas Separator) und das restliche Regenerationsgas nach einer Komprimierung (Regen.

Gas Compressor) dem Feedgas wieder zugeführt. Im Kühlschritt wird mit kaltem, komprimiertem Regenerationsgas gekühlt, um das Festbett auf die normale Adsorptionstemperatur abzukühlen, bevor anschließend der Druck wieder erhöht und der nächste Adsorptionsschritt gestartet wird. Die Bestückung des Adsorbers ist vom Verunreinigungsgrad des Rohgases und von den geforderten Zielwerten des Produktstromes abhängig. Für die Schwefelabtrennung (Schwefelwasserstoff, Mercaptane, Carbonylsulfid und andere Sulfide mit Ausnahme von Schwefelkohlenstoff) werden kommerziell häufig Molekularsiebe (Zeolithe) eingesetzt. Diese können, außer zur Abtrennung von Schwefelkomponenten, noch zur Trocknung und zur Abtrennung von Kohlendioxid eingesetzt werden. Zur Adsorption verschiedener Verunreinigungen ist es sinnvoll, einen Mehrschichtadsorber mit Schichten aus unterschiedlichen Zeolithen und anderen Adsorbentien, zu verwenden [4,13,19]. Eine solche Kombination erhöht die Gesamtkapazität des Bettes, wenn Komponenten wie Wasser,  $H_2S$ , Mercaptane und andere Schwefelkomponenten gleichzeitig aus dem Gasstrom entfernt werden müssen. Wenn  $CO_2$  im Rohgas enthalten ist, kann es bei der Nutzung von Zeolithen während des Adsorptionszyklus zu einer katalytischen Reaktion von  $H_2S$  und  $CO_2$  zu COS und  $H_2O$  kommen. Die Bildung von COS stellt ein großes Problem dar, da es im weiteren Prozess in Gegenwart von Wasser wieder in  $H_2S$  umgewandelt werden kann, was Korrosions- und Emissionsprobleme verursacht. Weiterhin kann im Produktstrom enthaltenes COS als Katalysatorgift wirken [20].

## **1.2 Stand des Wissens zur adsorptiven Erdgasaufbereitung mit Zeolithen**

### **Strukturelle Charakterisierung und Adsorption von Kohlenwasserstoffen an Zeolithen**

Zeolithe sind Gegenstand umfassender Forschung. Eine erste Herausforderung besteht in der Bestimmung der Kristallstruktur der Zeolithe. Diese kann mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) oder Infrarot(IR)-Messungen erfolgen. Es liegen zahlreiche Arbeiten zur Strukturbestimmung sowohl für Zeolithe der Linde-Typ-A-Struktur als auch der Faujasitstruktur vor [10,21–31]. Allerdings herrscht in einigen Punkten noch Uneinigkeit in der Literatur. So wird beim LTA-Zeolith über die am besten zur Beschreibung geeignete Raumgruppe diskutiert. Bei beiden Zeolithstrukturen gibt es verschiedene Theorien und Erklärungsansätze zur Verteilung der Kationen im Zeolithgitter [8,9,27,32–35]. Frising und Leflaive untersuchten die Besetzung von Kationenpositionen im Detail und verfassten eine umfassende Übersichtsarbeit über die Kationenverteilung in X- und Y-Faujasit-Zeolithen. Die Autoren stellten Studien zu FAU-Zeolithen zusammen, die die Kationen  $Na^+$ ,  $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,

$\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  sowie andere Kationen einschließen. Je nach Art des Kations und dem Grad des Austauschs wurden Unterschiede bei der Besetzung der Kationenpositionen festgestellt. Meistens werden die Kationenpositionen I und II bevorzugt. Die Positionen III und III' werden dagegen seltener besetzt und gelten als instabil [32].

Zahlreiche Forschungsgruppen haben sich mit der Adsorption verschiedener Moleküle an Zeolithen beschäftigt. So wurde beispielsweise die Adsorption von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen untersucht. Neben der geringen Kapazität wurde bei Zeolithen beider Strukturen eine Korrelation zwischen der Länge der Kohlenstoffkette und der Adsorptionskapazität festgestellt [36–38]. García-Sánchez et al. führten 2007 eine Simulationsstudie durch, um die Adsorption von C1- bis C5-Alkanen an LTA-Zeolithen mit unterschiedlichen Natrium/Calcium-Verhältnissen (CaNaA) mittels Grand Canonical Monte Carlo (GCMC)-Simulation zu untersuchen. Es wurde beobachtet, dass eine Erhöhung der Anzahl der Kationen in der Struktur die Adsorption von linearen Alkanen bei niedrigem und mittlerem Druck erhöht. Allerdings wurde ein Rückgang der Adsorption bei den höchsten Drücken festgestellt. Dieses Verhalten wird durch unterschiedliche Positionen der an der Adsorption beteiligten Kationen erklärt [39]. Mauer et al. untersuchten den Einfluss der Art und Anzahl der Kationen auf die Adsorption von Methan an Faujasit-Zeolithen. Die gemessenen Adsorptionsisothermen und -enthalpien weisen auf einen signifikanten Einfluss der besetzten Kationenpositionen und des Kationentyps auf die Stärke der Wechselwirkungen hin [40].

### **Adsorption von $\text{H}_2\text{S}$ an Zeolithen**

Aufgrund ihrer Bedeutung für industrielle Anwendungen wurde die Adsorption von  $\text{H}_2\text{S}$  an Zeolithen mehrfach untersucht. Cruz et al. untersuchten die Adsorption von  $\text{H}_2\text{S}$  an verschiedenen Adsorptionsmitteln, darunter FAU-Zeolithe (NaX und NaY) und LTA-Zeolithe (NaA). Auf den FAU-Zeolithen konnte eine höhere Kapazität beobachtet werden. Dies kann nicht mit den Materialparametern korreliert werden, und es sind weitere Untersuchungen erforderlich, um den Mechanismus zu verstehen [41]. Tomadakis et al. untersuchten die Adsorption von  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{CO}_2$  während der Druckwechseladsorption an NaA-, CaNaA- und NaX-Zeolithen. Die drei Zeolithe adsorbierten  $\text{H}_2\text{S}$  stärker als  $\text{CO}_2$ , und die höchsten  $\text{H}_2\text{S}$ -Kapazitäten wurden auf frischen CaNaA- und NaX-Zeolithen gefunden [42].

1996 bestimmten Yeom et al. die Kristallstruktur eines Schwefelwasserstoff-Sorptionskomplexes auf einem NaA-Zeolith mit Hilfe von Einkristall-Röntgenbeugungsmethoden. Bei einer adsorptiven Konzentration von 93 kPa konnten 12  $\text{H}_2\text{S}$ -

Moleküle pro Einheitszelle nachgewiesen werden. Diese Moleküle ordnen sich an den Natriumkationen an [35].

Karge et al. untersuchten die Adsorption von  $\text{H}_2\text{S}$  an FAU-Zeolithen (NaX und NaY) mittels UV/VIS- und IR-Spektroskopie. Bei geringer Bedeckung deuten die Ergebnisse auf eine dissoziative Adsorption von  $\text{H}_2\text{S}$  an NaX-Zeolithen an "starken Zentren" hin. Mit zunehmender Bedeckung scheint es zu einer Physisorption von undissoziierten  $\text{H}_2\text{S}$ -Molekülen zu kommen. Auf dem NaX-Zeolith ist eine größere Adsorptionskapazität für  $\text{H}_2\text{S}$  zu beobachten als auf dem NaY-Zeolith. Dies lässt auf einen anderen Adsorptionsmechanismus schließen [43]. Bei der Untersuchung der Adsorption von  $\text{H}_2\text{S}$  an FAU-Zeolithen mit systematisch variierten Si/Al-Verhältnissen (1,05-3,24) durch IR-Spektroskopie konnten bis zu einem Si/Al-Verhältnis von 2,5 Banden gemessen werden, die auf die dissoziative Adsorption von  $\text{H}_2\text{S}$  zurückzuführen sind. Bei einem Verhältnis  $> 2,5$  konnten diese nicht mehr nachgewiesen werden. Aufgrund des geringeren Aluminiumgehalts sind weniger ladungsausgleichende Kationen im Gitter vorhanden, was zu einer anderen Besetzung der Kationenplätze führt. Somit kann die dissoziative Adsorption mit der Anzahl der schwach an das Gitter gebundenen Kationen korreliert werden [44]. Sigot et al. untersuchten die Adsorption von  $\text{H}_2\text{S}$  an NaX-Zeolithen. Sie beobachteten eine schlechte thermische Desorption bei 350 °C. Daher wird ein chemisorptiver Mechanismus vorgeschlagen, der die Auflösung und Dissoziation von  $\text{H}_2\text{S}$  in den Porenwasserfilmen des Zeoliths mit einer anschließenden Oxidationsreaktion unter Bildung von elementarem Schwefel in den Poren beinhaltet [45].

Fellmuth et al. untersuchten die katalytische Aktivität bei der Reaktion während der Adsorption von  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{CO}_2$  an LTA- und FAU-Zeolithen. Sowohl bei FAU- als auch bei LTA-Zeolithen wurde eine Abnahme der katalytischen Aktivität mit zunehmendem Anteil an zweiwertigen Kationen beobachtet. Außerdem ist die katalytische Aktivität der Zeolithe mit der Anzahl der schwach gebundenen Kationen korreliert [46]. Bei der Untersuchung der Adsorption von  $\text{H}_2\text{S}$  an einem vollständig ausgetauschten CaX-Zeolith mittels Röntgenbeugung konnten Jang et al. 16  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen an Position I und 30  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen an Position II lokalisieren. Die Autoren vermuten, dass drei  $\text{H}_2\text{S}$ -Moleküle an jedes der Kationen in Position II gebunden sind und weitere 59  $\text{H}_2\text{S}$ -Moleküle Wasserstoffbrückenbindungen zu zwei Sauerstoffatomen in jedem der 12-gliedrigen Ringe des Superkäfigs bilden. Eine dissoziative Adsorption von  $\text{H}_2\text{S}$  wurde nicht beobachtet [47].

Für die Adsorption von  $\text{H}_2\text{S}$  an LTA-Zeolithen lassen sich ebenfalls Hinweise auf eine dissoziative Adsorption finden. Förster und Schuldt führten 1975 eine IR-spektroskopische

Studie durch, um die Wechselwirkungen bei der Adsorption von  $\text{H}_2\text{S}$  an NaA- und  $\text{Ca}_{4,4}\text{Na}_{3,8}\text{A}$ -Zeolithen zu untersuchen. Dabei wurde für beide Zeolithe eine Bande bei  $2500\text{ cm}^{-1}$  gefunden. Für den NaA-Zeolith ist eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen zu beobachten, für  $\text{Ca}_{4,4}\text{Na}_{3,8}\text{A}$  bleibt die Bande bei konstanten Wellenzahlen. Die Autoren schlussfolgern, dass bei der Adsorption von  $\text{H}_2\text{S}$  auf dem  $\text{Ca}_{4,4}\text{Na}_{3,8}\text{A}$ -Zeolith andere Adsorptionsstellen besetzt sind als beim NaA-Zeolith. Außerdem wurde im Fall des NaA-Zeolith festgestellt, dass eine zusätzliche Bande in der Nähe von  $2585\text{ cm}^{-1}$  auch nach 70 Stunden Evakuierung bei Raumtemperatur noch vorhanden war. Erst wenn die Temperatur auf 475 K erhöht wurde, verschwand die Bande, so dass sie einer fest gebundenen SH-Spezies zugeordnet wird [48]. Bei der Adsorption von  $\text{H}_2\text{S}$  an kobaltausgetauschten LTA-Zeolithen wurden die Abstände der Kationen zueinander mittels Röntgenbeugung gemessen und die Adsorptionsstellen der  $\text{H}_2\text{S}$ -Moleküle bestimmt. Die Autoren sprechen sich gegen eine dissoziative Adsorption von  $\text{H}_2\text{S}$ -Molekülen und das Auftreten von  $\text{SH}^-$ -Ionen aus [49]. Den bisherigen Studien fehlen systematische experimentelle Daten, die notwendig sind, um die angenommenen Adsorptionsmechanismen genauer zu untersuchen und zu beschreiben. Insbesondere hinsichtlich des Einflusses der austauschbaren Kationen auf das Adsorptionsverhalten von Schwefelkomponenten ist nur eine kleine Datenbasis vorhanden. Es gibt einige Studien zu LTA-Zeolithen, die eine Erhöhung der Adsorptionskapazität an einem calciumausgetauschten Zeolithen CaNaA im Vergleich zu dem Zeolithen NaA zeigen [39,42,50,51].

### **Adsorption von Methylmercaptan**

Eine weitere im Erdgas enthaltene Schwefelkomponente ist Methylmercaptan. Auch zur adsorptiven Entfernung von Methylmercaptan wurden bereits Untersuchungen durchgeführt. Viele Studien beschäftigen sich dabei mit der effektivsten Modifizierung von Aktivkohle zur Erhöhung der Kapazität für Methylmercaptan [52–54]. Neben der Adsorption von Methylmercaptan an Aktivkohlen ist auch die Adsorption an Zeolithen und Silicagelen relevant. So betrachteten Sakano et al. die Adsorption verschiedener Kaffeearomakomponenten, darunter auch  $\text{CH}_3\text{SH}$ , an CaA-Zeolithen. Für Acetaldehyd und Diacetyl wird eine chemisorptive Adsorption vermutet. Bei Methylmercaptan wurden keine Hinweise auf eine Chemisorption gefunden [55].

Im Vergleich der Adsorption von Schwefelkomponenten ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ ,  $\text{COS}$ ) mit  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  kann am CaNaA-Zeolithen eine Zunahme der Kapazität mit zunehmender Molekülpolarität beobachtet werden. Zudem kann beim bei LTA-Zeolithen eine Hinderung

während der Adsorption von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$  beobachtet werden, die durch die Molekülgröße und den zu kleinen Käfigzugang erklärbar ist [56].

Faujasit-Zeolithe haben einen größeren Käfigzugang und werden daher in technischen Prozessen zur Entfernung von Mercaptanen bevorzugt eingesetzt [4,13]. Aus diesem Grund wird die Adsorption von Methylmercaptan sowohl experimentell als auch mit Simulationen untersucht [57–59]. Chen et al. betrachteten die Adsorption von  $\text{CH}_3\text{SH}$  und  $\text{CO}_2$  an NaY-, CoNaY- und CuNaY-Zeolithen. An den ausgetauschten Zeolithen werden höhere Kapazitäten für  $\text{CH}_3\text{SH}$  erreicht. Dies lässt auf stärkere Wechselwirkungen schließen. Mit Hilfe von Simulationen mit der Dichtefunktionaltheorie (DFT) werden stärkere Wechselwirkungen zwischen dem S-Atom und den jeweiligen Kationen belegt [58]. Die Adsorption von  $\text{CH}_3\text{SH}$  und COS an Faujasit-Zeolithen mit unterschiedlichen ausgetauschten Kationen (NaX, CsNaX, CaX, MgNaX, BaX, ZnNaX, NiNaX, NaY, CsY, NiY) wurde von Ryzhikov et al. in einer Festbettanlage untersucht. Die Zeolithe wurden zunächst mittels Bestimmung der BET-Oberfläche und XRD-Messungen charakterisiert. Durch den Kationenaustausch kann keine Veränderung der inneren Oberfläche und der XRD-Signale festgestellt werden. Bei den Adsorptionsversuchen wird aufgrund der besonders bei kationenausgetauschten Zeolithen teils unbekannten Kationenverteilungen im FAU-Zeolith versucht, die Affinität mittels Normierung auf die erreichbaren Kationen zu beurteilen. Mit dieser Methode lässt sich schlussfolgern, dass die Affinität mit Erhöhung der Basizität und der Ladung der Kationen zunimmt. So ordnet sich an  $\text{Na}^+$ -Kationen vermutlich nur jeweils ein Methylmercaptanmolekül an, an divalente Kationen kann eine Anordnung von mehr als einem  $\text{CH}_3\text{SH}$ -Molekül vermutet werden [59].

### **Fazit zum Stand der Forschung**

Insgesamt ist die Datenlage zur Adsorption der beiden Schwefelkomponenten Schwefelwasserstoff und Methylmercaptan an binderfreien LTA- und FAU-Zeolithen als unzureichend zu beurteilen. Dies liegt vermutlich an der Toxizität und Korrosivität der beiden Stoffe, die einen aufwändigen Umgang erfordern. Einige Studien beschäftigten sich mit der Adsorption dieser beiden Komponenten an kommerziellen Zeolithen und Aktivkohlen, jedoch bleibt eine tiefgehende mechanistische Diskussion meistens aus. Besonders im Bereich der Zeolithe mit geringen Ionenaustauschgraden ist die Datenlage sehr dünn. Die Untersuchung an binderfreien Zeolithen, an denen Effekte durch den Ionenaustausch auf die Adsorption frei von zusätzlichen Bindereinflüssen betrachtet werden können, existieren bisher nicht.

Die wichtigsten Erkenntnisse aus der Literatur lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Besetzung der Kationenpositionen im FAU-Zeolithen wird noch intensiv diskutiert. Es gibt widersprüchliche Vorschläge. Über die Verteilung der Kationen im LTA-Zeolith herrscht hingegen Konsens.
- Die im Zeolith enthaltenen Kationen und deren Positionierung haben einen signifikanten Einfluss auf die Adsorption.
- Je polarer die Adsorptive sind, desto höhere Kapazitäten können an den Zeolithen erreicht werden.
- Sowohl bei der Adsorption von  $\text{H}_2\text{S}$  an FAU-Zeolithen als auch bei der Adsorption von  $\text{H}_2\text{S}$  an LTA-Zeolithen kann ein dissoziativer Adsorptionsmechanismus vermutet werden. Bei einigen Zeolithen, bei denen einwertige Kationen gegen zweiwertige Kationen ausgetauscht wurden, kann der dissoziative Adsorptionsmechanismus nicht mehr beobachtet werden.

### 1.3 Aufgabenstellung

Vor diesem Hintergrund ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, die Adsorption von  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{CH}_3\text{SH}$  an verschiedenen Zeolithen und insbesondere den Einfluss von Natrium- und Calcium-Kationen in Linde-Typ-A-Zeolithen und Faujasit-Zeolithen auf die Adsorption der ausgewählten Adsorptive zu untersuchen.

Hierzu werden zunächst die Zieleigenschaften der Adsorbentien festgelegt. Ausgehend von den Zeolithen NaA und NaX, die beide nur Natriumkationen enthalten, wurde jeweils der Calciumgehalt der Materialien schrittweise erhöht. An diesen Zeolithen werden Adsorptionsisothermen von Schwefelwasserstoff und Methylmercaptan aus dem Trägergas Stickstoff bei Temperaturen von 25 °C und 85 °C im Konzentrationsbereich von 50 ppm bis 2000 ppm an einer Festbettadsorptionsanlage aufgenommen. An die experimentellen Daten werden geeignete Isothermenmodelle angepasst. Die Analyse der Isothermenformen in Abhängigkeit des systematisch variierten Calciumgehalts und die Gruppierung der Zeolithe ermöglicht Rückschlüsse auf stattfindende Adsorptionsmechanismen in Abhängigkeit der vorhandenen Kationen. Die Betrachtung der Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsisothermen ermöglicht einen zusätzlichen qualitativen Erkenntnisgewinn für die Identifizierung der Adsorptionsmechanismen und mögliche Einflussfaktoren. Zudem können mechanistische Unterschiede bei der Adsorption zwischen den beiden Adsorptiven Schwefelwasserstoff und Methylmercaptan untersucht werden. So sollen vor dem Hintergrund der experimentellen Ergebnisse chemisorptive und physisorptive Adsorptionsmechanismen unter dem Einfluss der Kationenpositionierung diskutiert werden. Durch einen Vergleich der Ergebnisse an der NaX- und NaA-Zeolithe kann zudem der Einfluss der Zeolithstruktur auf die Adsorption diskutiert werden.

Um den Einfluss des Kationenaustauschs auf die Kinetik zu bestimmen, werden dynamische Einzeldurchbruchskurven von Schwefelwasserstoff bei 25 °C an allen modifizierten Zeolithen aufgenommen. Zur Analyse der Durchbruchskurven wird ein dynamisches Stofftransportmodell verwendet. Durch die Anpassung der simulierten Durchbruchskurven an die experimentellen Durchbruchskurven werden stoffspezifische Kinetikparameter (Diffusionskoeffizienten) ermittelt. Anhand dieser Parameter wird der Einfluss auf die Kinetik der Adsorption analysiert

## 2 Theoretischer Hintergrund

### 2.1 Adsorption

Der exotherme Prozess der Adsorption gehört zu den thermischen Trennverfahren. Er beschreibt die Anlagerung von Molekülen aus einer fluiden Phase an der Oberfläche eines porösen Feststoffs. Der umgekehrte endotherme Prozess wird als Desorption bezeichnet. Dabei erfolgt die Ablösung eines adsorbierten Moleküls von der Oberfläche des Feststoffs in die fluide Phase.

Zur Beschreibung der Adsorption sind einige zentrale Begriffe relevant. Eine exemplarische Darstellung der Begriffsdefinitionen ist in Abbildung 3 dargestellt. Die ungebundenen Moleküle in der fluiden Phase werden als Adsorptiv bezeichnet. Nach dem Passieren des Grenzfilms und der Anlagerung an den porösen Feststoff, das Adsorbens, werden die Moleküle Adsorpt genannt. Der Komplex aus Adsorpt und Adsorbens bildet das Adsorbat [60].

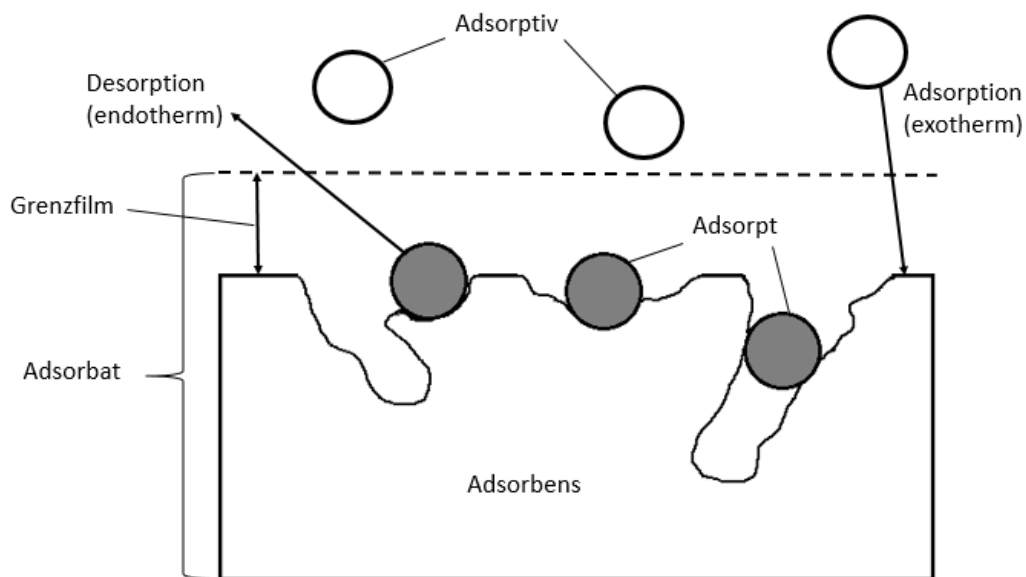


Abbildung 3: Begriffe der Adsorption in Anlehnung an [60]

Wird dem Zweiphasensystem ein Ungleichgewicht in Form eines Gradienten im chemischen Potential, der Temperatur oder der Konzentration aufgeprägt, folgt ein Ausgleich dieses Ungleichgewichts durch den Adsorptionsprozess. Beim Anlagern der Moleküle aus der fluiden Phase an der Adsorbensoberfläche wird ein energetisch günstigerer Zustand erreicht. Die Energiedifferenz wird in Form von Wärme während des exothermen Prozesses freigesetzt.

Die Adsorption kann anhand der dabei auftretenden Bindungsarten in Physisorption, Chemisorption und Kapillarkondensation unterteilt werden.

Bei der Physisorption treten intermolekulare Bindungskräfte wie z.B. Dipol-, Dispersions- oder Induktionskräfte auf. Die dabei freiwerdende Adsorptionsenergie kann für einen Großteil der Gasphasenprozesse mit dem 1,5-2-fachen der Verdampfungsenthalpie des Adsorptivs abgeschätzt werden [33]. Bei der Chemisorption, erfolgt die Bindung zwischen dem Adsorptiv und dem Adsorbens durch eine Reaktion mit Elektronenübergang. Die dementsprechend starken Bindungskräfte führen meist zu technisch und wirtschaftlich unattraktiven Regenerationsmöglichkeiten. Aufgrund dessen wird die Chemisorption überwiegend in Prozessen eingesetzt, bei denen Schadstoffe abgetrennt werden sollen [60]. Als dritter auftretender Mechanismus ist die Kapillarkondensation zu erwähnen. Dabei kommt es zur Ausbildung von konkaven Flüssigkeitsmenisken in Kapillaren des Adsorbens. Infolge dessen findet eine lokale Dampfdruckabsenkung in den Kapillaren statt und die Pore füllt sich mit Kondensat. Die freiwerdende Adsorptionsenthalpie entspricht der Verdampfungsenthalpie des Adsorptivs, da die Wechselwirkungen zwischen den Adsorptivmolekülen dominieren. Damit der Mechanismus der Kapillarkondensation auftreten kann, muss das Adsorbens Mesoporen mit einem Porendurchmesser  $<100$  nm aufweisen. Zudem ist eine hohe Adsorptivkonzentration vorauszusetzen.

Die Physisorption führt zu keiner Veränderung des Adsorbens und ist unter moderaten Bedingungen umkehrbar [61,62]. Die bei der Physisorption auftretenden intermolekularen Wechselwirkungen können in schwache elektrostatische Wechselwirkungen (Dispersions-, Repulsions- und Induktionswechselwirkungen) und starke elektrostatische Wechselwirkungen zwischen permanenten Multipolen unterschieden werden [33].

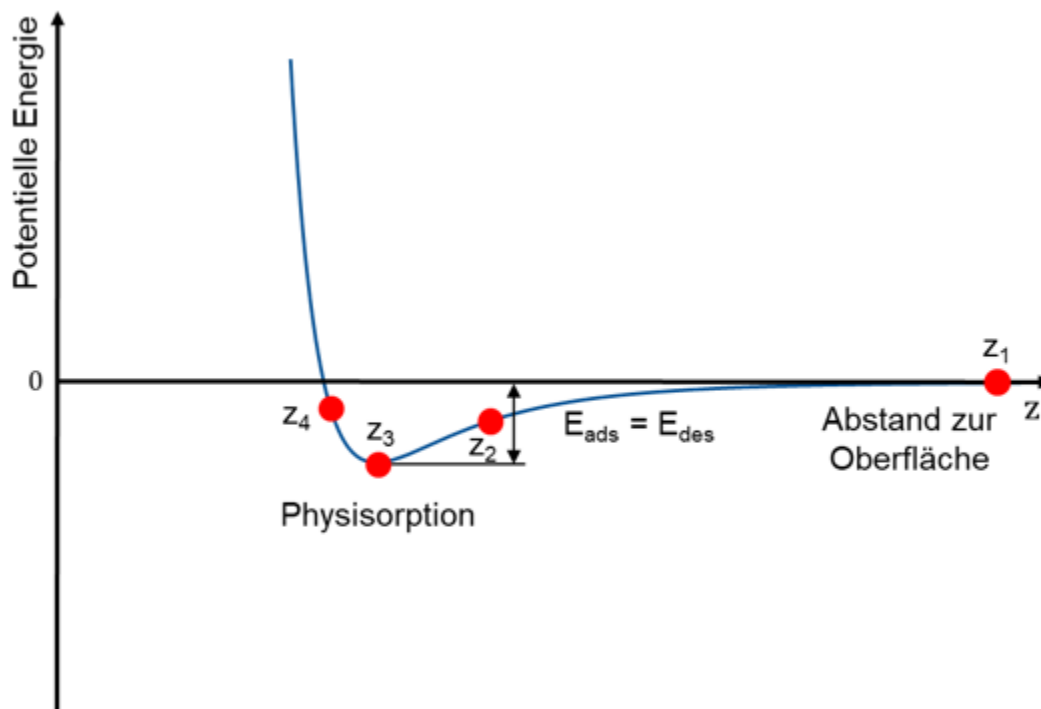
Induzierte Wechselwirkungen können zwischen polaren Molekülen oder Ionen und unpolaren Molekülen entstehen. Bei der Annäherung eines polaren an ein polarisierbares unpolares Molekül verursacht die Partialladung des polaren Moleküls eine temporäre Ladungsverschiebung im unpolaren Molekül. Dadurch weist das unpolare Molekül für die Dauer der Wechselwirkung die Eigenschaften eines Dipols auf und wird zum induzierten Dipol. Die Stärke der Wechselwirkung hängt dabei vom Abstand der Moleküle, der Polarisierbarkeit und dem Dipolmoment des polaren Moleküls oder der elektrischen Ladung des Ions ab. [63]

Starke Wechselwirkungen bilden sich zwischen permanenten Multipolen, beispielsweise zwischen zwei Dipolen, aus. Dabei orientiert sich die negative Partialladung des einen Dipols

zur positiven Partialladung des anderen Dipols, sodass starke Anziehungskräfte ausgebildet werden [60,63]. Die Stärke der Wechselwirkung ist abhängig vom Abstand der Moleküle zueinander, der elektrischen Ladung im Falle eines Monopols und den Momenten im Falle von Multipolen.

Für die Adsorption von polarem Schwefelwasserstoff an einer zeolithischen Oberfläche sind insbesondere starke elektrostatische Wechselwirkungen in Form von Ion-Dipol Wechselwirkungen relevant. Diese werden überwiegend zwischen den Alkali- oder Erdalkalitionen im Zeolithgitter und dem permanenten Dipol des Schwefelwasserstoffmoleküls ausgebildet. Aber auch zwischen den teilweise negativ geladenen Sauerstoffatomen im Zeolithgitter und den Schwefelwasserstoffmolekülen können elektrostatische Wechselwirkungen ausgebildet werden. Für die Adsorption von Methylmercaptan an einer zeolithischen Oberfläche werden neben den starken elektrostatischen Ion-Dipol-Wechselwirkungen auch schwache induzierte Wechselwirkungen zwischen dem Ion und dem Methylrest erwartet. Daher wird in dieser Arbeit auf eine Beschreibung der Dispersions- und der Repulsionswechselwirkungen verzichtet.

In Abbildung 4 ist das Lennard-Jones-Potential für die Physisorption dargestellt. Dieses beschreibt die Abhängigkeit der potentiellen Energie von dem Abstand eines Teilchens zu einer Oberfläche. Befindet sich das Teilchen in großem Abstand zur Oberfläche ( $z_1$ ), wirken noch keinerlei Wechselwirkungen und die potentielle Energie beträgt null. Bei einer Annäherung des Teilchens an die Oberfläche ( $z_2$ ) bilden sich elektrostatische Anziehungskräfte aus, die zu einer Abnahme der potentiellen Energie führen. Im Zustand  $z_3$  wird ein physisorptiver Gleichgewichtszustand erreicht, bei dem ein Kräftegleichgewicht zwischen anziehenden und abstoßenden Kräften herrscht. Die potentielle Energie befindet sich in einem Minimum, welches der Adsorptionseenthalpie  $E_{Ads}$  entspricht. Bei weiterer Verringerung des Abstands zur Oberfläche ( $z_4$ ) dominieren die abstoßenden elektrostatischen Kräfte und das Teilchen begibt sich zurück in den energetisch günstigeren Zustand  $z_3$ . [63]



**Abbildung 4: Verlauf der potentiellen Energie abhängig vom Abstand eines Teilchens zur Oberfläche bei der Physisorption nach [63]**

Die Chemisorption basiert im Gegensatz zur Physisorption auf einem Elektronenübergang, welcher zu einer chemischen Bindung zwischen dem Adsorbens und dem Adsorpt führt. Die Bindungsenergien sind daher größer und liegen im Bereich des 2 bis 3-fachen der Verdampfungsenthalpie des Adsorptivs. [33,60].

Abbildung 5 stellt den Verlauf des Lennard-Jones-Potentials im Falle der Chemisorption dar. Die Teilchen begeben sich zunächst in den physisorbierten Zustand (Abbildung 4,  $z_1$  bis  $z_4$ ). Bei einer weiteren Annäherung an die Oberfläche kann es anschließend zur Chemisorption kommen. Dazu muss eine Potentialbarriere überwunden werden, deren Höhe der Aktivierungsenergie der Chemisorption  $E_{A,Chem,hin}$  entspricht (Abbildung 5,  $z_5$  bis  $z_7$ ). Die benötigte Aktivierungsenergie kann durch die bei der exothermen Physisorption entstehende Wärme geliefert werden. Die Höhe der Potentialbarriere ist von den beteiligten Stoffen abhängig und bestimmt die Geschwindigkeit der Chemisorption. Während eine geringe Aktivierungsenergie zu einer schnellen chemisorptiven Abscheidung führt, läuft eine Chemisorption mit hoher Aktivierungsenergie langsam ab. [61,63,64]

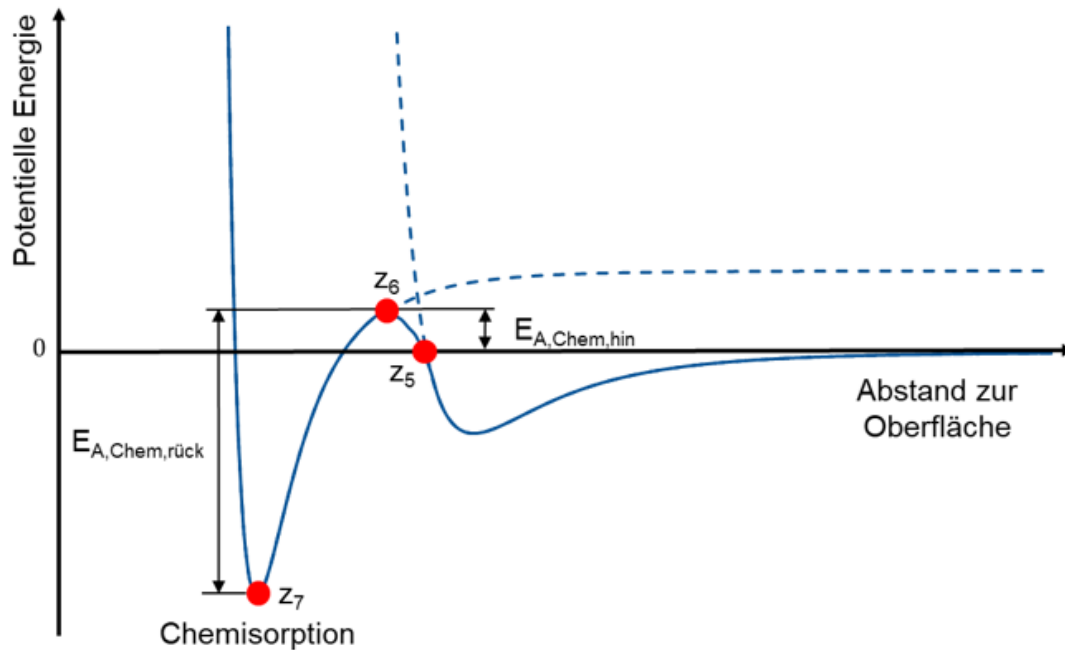


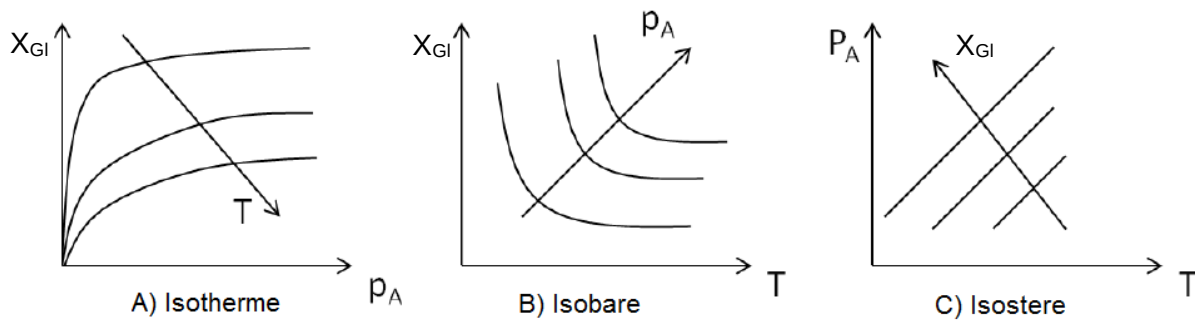
Abbildung 5: Verlauf der potentiellen Energie abhängig vom Abstand eines Teilchens zur Oberfläche bei der Chemisorption nach [5]

Das tiefe Minimum der potentiellen Energie im chemisorbierten Zustand verdeutlicht die hohe Bindungsenergie. Soll das chemisorbierte Teilchen wieder desorbiert werden, ist es notwendig, die Aktivierungsenergie  $E_{A,Chem,rück}$  aufzubringen. Die Energie ist jedoch so hoch, dass eine Regeneration des Adsorbens unter wirtschaftlichen Bedingungen häufig nicht möglich ist.

## 2.2 Thermodynamik der Adsorption

Der Adsorptionsprozess kann zum einen thermodynamisch und zum anderen kinetisch analysiert werden. Bei der Betrachtung der Thermodynamik wird die Erreichung des Gleichgewichtszustands untersucht, bei der Kinetik ist die Geschwindigkeit der Wärme- und Stoffübertragungsprozesse von Bedeutung. Zusammen beschreiben die Thermodynamik und die Kinetik die Prozessdynamik der Adsorption.

Jedes thermodynamische System strebt die Erreichung eines Gleichgewichtszustandes an. Der Adsorptionsprozess wird durch ein von außen erzeugtes Ungleichgewicht ausgelöst, basierend auf einer Differenz des Drucks, der Temperatur oder der Konzentration zwischen den beiden beteiligten Phasen. Durch die Adsorption kann das System ein thermodynamisches Gleichgewicht erreichen. Zur Visualisierung des Gleichgewichtszustandes werden drei verschiedene Darstellungsformen genutzt: Isothermen, Isobaren und Isosteren (Abbildung 6).



**Abbildung 6: Darstellung des Adsorptionsgleichgewichts [60]**

Das Adsorptionsgleichgewicht wird meist mithilfe von Isothermen dargestellt. Dabei wird die Beladung  $X_{Gl}$  des Adsorbens über den Partialdruck  $p_A$  des Adsorptivs bei konstanter Temperatur  $T$  aufgetragen (Abbildung 6A). Bei der isobaren Darstellung erfolgt die Auftragung der Beladung  $X_{Gl}$  des Adsorbens über die Temperatur  $T$  bei konstanten Partialdruck  $p_A$  des Adsorptivs (Abbildung 6B). Die Darstellung des Zusammenhangs zwischen dem Partialdruck  $p_A$  und der Temperatur  $T$  bei konstanter Beladung  $X_{Gl}$  wird als Isostere bezeichnet (Abbildung 6C).

Bei der Einkomponentenadsorption wird von einer adsorbierenden Komponente im Stoffsystem ausgegangen. Alle weiteren vorhandenen Komponenten verhalten sich inert und nehmen keinen Einfluss auf den Adsorptionsprozess. Für den Einkomponentenfall existieren verschiedene mathematische Beschreibungen des Gleichgewichts zwischen der Beladung des Adsorbens und dem Partialdruck des Adsorptivs.

### Henry Isotherme

Die Henry-Isotherme beschreibt einen linearen Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtsbeladung  $X_{Gl}$  des Adsorbens und dem Partialdruck  $p_A$  des Adsorptivs in der fluiden Phase. Der Henry-Koeffizient  $k_H$  stellt dabei einen temperaturabhängigen Proportionalitätsfaktor dar, der die Stärke der Wechselwirkung bei der Adsorption beschreibt (Gl. (2.2.1)).

$$X_{Gl}(T) = k_H(T) \cdot p_A \quad (2.2.1)$$

Die Anwendbarkeit der Henry-Isotherme unterliegt einigen Annahmen. So werden alle Adsorptionsplätze als energetisch gleichwertig, erreichbar und als besetzbar angenommen. Daneben erfolgt lediglich die Berücksichtigung von Wechselwirkungen zwischen dem Adsorbens und den zu adsorbierenden Molekülen. Zwischen den Adsorptmolekülen herrschen keine Wechselwirkungen. Aufgrund dieser Annahme beschränkt sich die Gültigkeit der Henry-

Isotherme auf den Bereich kleiner Partialdrücke. Für den Bereich höherer Beladungen liefert die Henry-Isotherme keine zuverlässige Beschreibung. [60]

### Langmuir-Isotherme

Die Langmuir-Isotherme beschreibt die Gleichgewichtsbeladung des Adsorbens in Abhängigkeit des Partialdrucks mit einer zweiparametrischen-Gleichung. Wie die Henry-Isotherme basiert die Langmuir-Isotherme auf der energetischen Gleichheit und Erreichbarkeit aller Adsorptionsplätze. Des Weiteren werden Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Molekülen vernachlässigt und die fluide Phase als dem idealen Gasgesetz folgend angenommen. Weiterhin wird von einer begrenzten Anzahl an Adsorptionsplätzen ausgegangen, sodass lediglich eine monomolekulare Bedeckung erreicht werden kann. Es kommt nicht zur Mehrschichtadsorption. [60,65]

Ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der Adsorption und Desorption liegt vor, wenn die Anzahl der sich an der Oberfläche anlagernden Moleküle der Anzahl der Moleküle entspricht, die wieder in die Gasphase übergehen (Gl. (2.2.2)).

$$\dot{n}_{ads} = \dot{n}_{des} \quad (2.2.2)$$

Die Adsorptionsgeschwindigkeit ist proportional zum Partialdruck des Adsorptivs  $p_A$  in der Gasphase und zum unbedeckten Oberflächenanteil des Adsorbens  $(1-\theta)$  (Gl. (2.2.3)). Der Bedeckungsgrad  $\theta$  gibt das Verhältnis der realen Beladung zur maximal möglichen Beladung an. Der Parameter  $k_{ads}$  entspricht der Geschwindigkeitskonstante der Adsorption.

$$\dot{n}_{ads} = k_{ads} \cdot (1-\theta) \cdot p_A \quad (2.2.3)$$

Die Größe des desorbierenden Stoffmengenstroms ist proportional zum besetzten Oberflächenanteil  $\theta$  und zu einem Energieterm (Gleichung (2.2.4)). Dieser wird durch die Anzahl der Moleküle definiert, die bei einem Adsorptivpartialdruck in der adsorbierten Phase  $p_{Ads}$  eine ausreichend hohe Aktivierungsenergie  $E_{Des}$  besitzen, um wieder in die Gasphase überzutreten. Die Aktivierungsenergie kann dabei rein formal auch durch die Adsorptionseenthalpie  $\Delta h_{Ads}$  beschrieben werden, da beide Größen betragsmäßig gleich groß sind. Der Parameter  $k_{des}$  stellt die Geschwindigkeitskonstante der Desorption dar.

$$\dot{n}_{des} = k_{des} \cdot \theta \cdot p_{Ads} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta h_{ads}}{R \cdot T}\right) \quad (2.2.4)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (2.2.3) und (2.2.4) in Gleichung (2.2.2) lässt sich folgender Zusammenhang formulieren:

$$k_{ads} \cdot (1 - \theta) \cdot p_A = k_{des} \cdot \theta \cdot p_{Ads} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta h_{Ads}}{R \cdot T}\right) \quad (2.2.5)$$

Für den Anteil der belegten Oberfläche ergibt sich Gleichung (2.2.6).

$$\theta = \frac{k_{ads} \cdot p_A}{k_{des} \cdot p_{Ads} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta h_{Ads}}{R \cdot T}\right) + k_{ads} \cdot p_A} \quad (2.2.6)$$

Durch Ausklammern des Terms für den desorbierenden Stoffmengenstrom folgt Gleichung (2.2.7).

$$\theta = \frac{\frac{k_{ads}}{k_{des}} \cdot \frac{p_A}{p_{Ads}} \cdot \exp\left(\frac{\Delta h_{Ads}}{R \cdot T}\right)}{1 + \frac{k_{ads}}{k_{des}} \cdot \frac{p_A}{p_{Ads}} \cdot \exp\left(\frac{\Delta h_{Ads}}{R \cdot T}\right)} \quad (2.2.7)$$

Aus Gleichung (2.2.7) können die Parameter  $k_{ads}$ ,  $k_{des}$ ,  $p_{Ads}$ ,  $\Delta h_{Ads}$ ,  $R$  und  $T$  zu einer temperaturabhängigen Konstanten  $b(T)$  zusammengefasst werden. Die sich ergebende Gleichung (2.2.8) stellt die klassische Langmuir-Gleichung dar.

$$X_{Gl}(T) = X_{mon}(T) \cdot \frac{b(T) \cdot p_A}{1 + b(T) \cdot p_A} \quad \text{mit } b(T) = \frac{k_{ads}}{k_{des}} \cdot \frac{1}{p_{Ads}} \cdot \exp\left(\frac{\Delta h_{Ads}}{R \cdot T}\right) \quad (2.2.8)$$

Die Langmuir-Isotherme eignet sich zur Beschreibung der Adsorption an Adsorbentien mit einer energetisch homogenen Oberfläche. Zur Berücksichtigung einer weiteren Gruppe von Adsorptionsplätzen, die sich energetisch unterscheidet, kann ein zweiter, gleichartiger Term addiert werden. Diese Erweiterung ist in Gleichung (2.2.9) aufgeführt und wird als Dual-Site-Langmuir-Isotherme bezeichnet. [33,61,66]

$$X_{Gl}(T) = X_{mon1}(T) \cdot \frac{b_1(T) \cdot p_A}{1 + b_1(T) \cdot p_A} + X_{mon2}(T) \cdot \frac{b_2(T) \cdot p_A}{1 + b_2(T) \cdot p_A} \quad (2.2.9)$$

### Freundlich-Isotherme

Die Freundlich-Isotherme ist eine zweiparametrische Gleichung zur Beschreibung der Gleichgewichtsbeladung  $X_{Gl}$  in Abhängigkeit des Partialdrucks  $p_A$  des Adsorptivs. Der Zusammenhang wird mithilfe der beiden temperaturabhängigen Parameter  $k_F(T)$  und  $n(T)$  dargestellt (Gl.(2.2.10)). Der Ursprung der Gleichung ist empirisch, später erfolgte die Herleitung aus der statistischen Thermodynamik.

$$X_{Gl}(T) = k_F(T) \cdot p_A^{n(T)} \quad (2.2.10)$$

In Abhängigkeit des Exponenten  $n(T)$  können sich konkave, lineare oder konvexe Isothermen ausbilden. Im Gegensatz zur Langmuir-Isotherme läuft die Freundlich-Isotherme für große Partialdrücke nicht gegen einen oberen Grenzwert. Auch in Bereichen mit kleinen Partialdrücken entsteht kein linearer Zusammenhang wie bei der Henry-Isotherme. Zur Beschreibung dieser Grenzbereiche sind weitere Isothermenmodelle notwendig.

Um die Freundlich-Isothermengleichung herleiten zu können, ist die Einführung des Begriffs des Adsorptionspotentials nach Urano et al. [67] nötig. Demnach besitzen die Adsorptionsplätze eines Adsorbens mit einer heterogenen Oberfläche eine unterschiedliche Wertigkeit, die durch das Adsorptionspotential ausgedrückt wird. Das Adsorptionspotential  $A$  eines Platzes auf der Oberfläche ergibt sich mit dem Partialdruck  $p_A$  in der Gasphase, dem Sättigungsdampfdruck  $p_{s0A}$ , der Temperatur  $T$  und der universellen Gaskonstante  $R$ . [60,67,68]

$$A = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p_{s0A}}{p_A}\right) \quad (2.2.11)$$

Das Adsorptionspotential  $A'$  der Gasphase lässt sich mit dem Partialdruck  $p'_A$  des Adsorptivs in der fluiden Phase beschreiben.

$$A' = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p_{s0A}}{p'_A}\right) \quad (2.2.12)$$

Solange das Adsorptionspotential  $A$  des Platzes auf dem Adsorbens größer ist als das Adsorptionspotential  $A'$  in der Gasphase, findet Adsorption statt. Im Gleichgewichtszustand gilt  $p_A = p'_A$  und  $A = A'$ , somit sind alle Plätze mit einem Potential größer als  $A$  besetzt. Die Verteilung der Adsorptionspotentiale  $F(A)$  auf einer heterogenen Oberfläche ist in Abbildung 7 dargestellt.

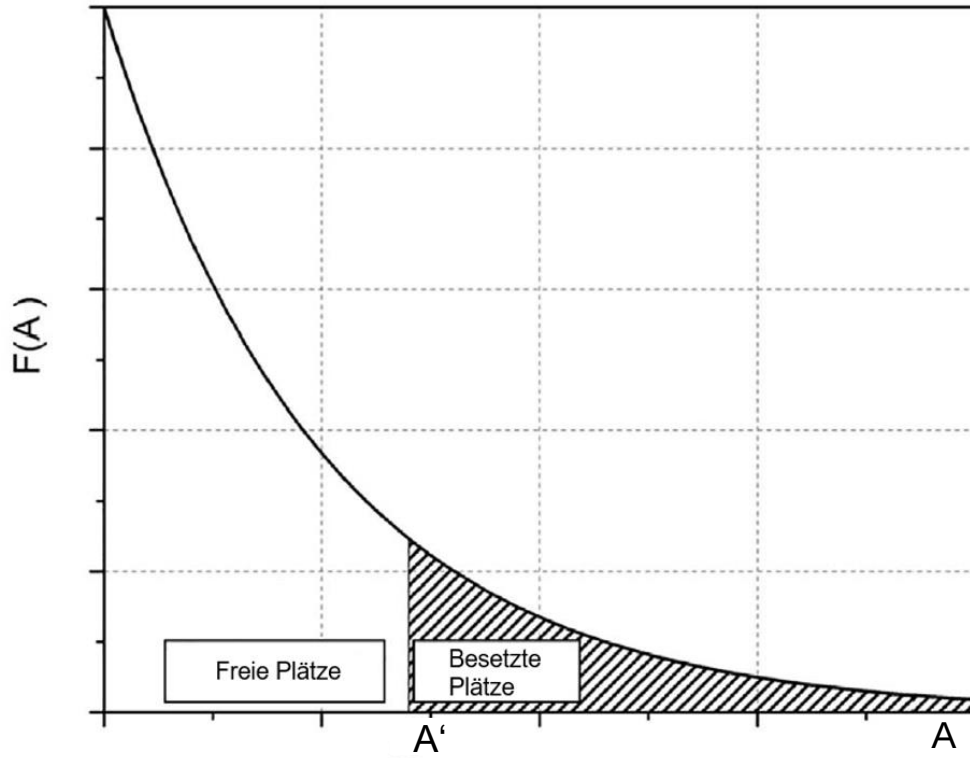


Abbildung 7: Potentialdichteverteilung in Anlehnung an [68]

Die Beladung zwischen einem Potential  $A$  und  $A + dA$  kann durch die Integration der Fläche unter der Potentialdichteverteilung erhalten werden (Gl. (2.2.13)).

$$X = \int_{A'}^{\infty} F(A) dA \quad (2.2.13)$$

Für die Dichtefunktion  $F(A)$  wird ein exponentieller Zusammenhang mit dem Verteilungskoeffizienten  $\delta$  und einem charakteristischen Adsorptionspotential  $A_0$  angenommen.

$$F(A) = \delta \cdot \exp\left(-\frac{A}{A_0}\right) \quad (2.2.14)$$

Nach Integration von (2.2.13) ergibt sich die Freundlich-Gleichung der Form (2.2.15) mit den temperaturabhängigen Parametern  $k_F$  und  $n(T)$  nach Gl. (2.2.16) und Gl. (2.2.17).

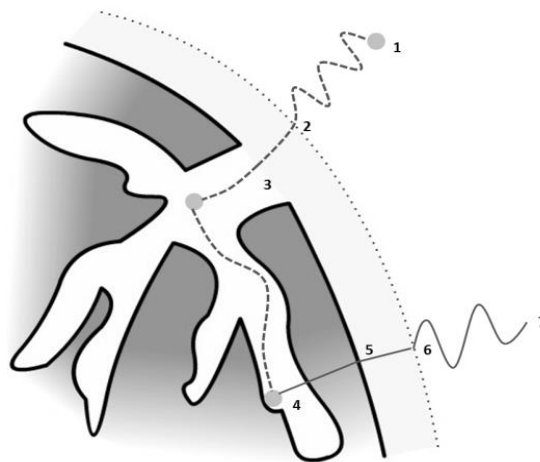
$$X = \delta \cdot A_0 \cdot \exp\left(\frac{R(\beta - \alpha \cdot T)}{A_0}\right) \cdot p^{\frac{RT}{A_0}} \quad (2.2.15)$$

$$k_F(T) = \delta \cdot A_0 \cdot \exp\left(\frac{R(\beta - \alpha \cdot T)}{A_0}\right) \quad (2.2.16)$$

$$n(T) = \frac{RT}{A_0} \quad (2.2.17)$$

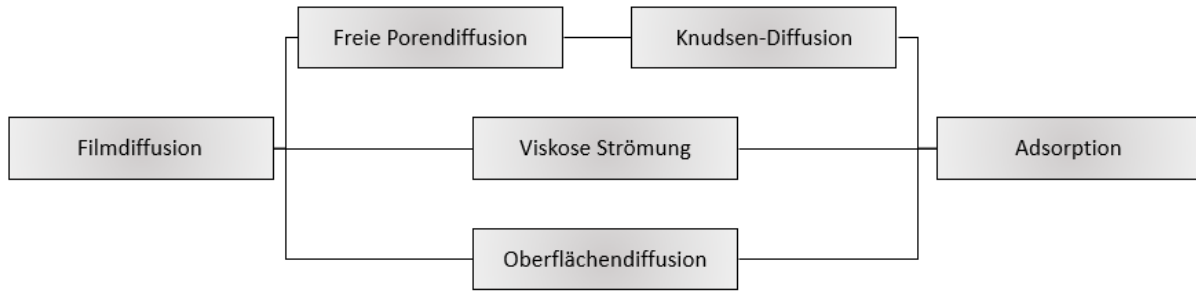
## 2.3 Kinetik der Adsorption

Die Adsorptionskinetik beschreibt die Geschwindigkeit der auftretenden Stoff- und Wärmetransportvorgänge bis zur Erreichung des Gleichgewichtszustands. Der Stoff- und Energietransport während des Adsorptionsprozesses lässt sich in mehrere Schritte teilen. Zu Beginn gelangt das Adsorptivmolekül aus der fluiden Phase mittels Diffusion und Konvektion an den Grenzfilm des Adsorbens. Als nächster Schritt erfolgt der diffusive Transport der Adsorptivmoleküle durch den Grenzfilm zur Oberfläche des Adsorbens. Beim Stofftransport im Inneren des Porensystems treten verschiedene Diffusionsmechanismen auf. Der exotherme Schritt der eigentlichen Adsorption setzt Energie frei. Anhand von Wärmeleitung gelangt die Energie zum Grenzfilm, anschließend erfolgt der Energietransport durch den Grenzfilm in die fluide Phase. Durch Konvektion und Wärmeleitung kann die Adsorptionswärme in der fluiden Phase abtransportiert werden (Abbildung 8).



**Abbildung 8: Wärme- und Stofftransport bei der Adsorption in Anlehnung an [64]**

Als limitierender Schritt gilt zum einen der Stofftransport in den Poren und zum anderen der Stofftransport durch den Grenzfilm. Der Transportmechanismus durch den Grenzfilm des Adsorbens wird als Filmdiffusion bezeichnet. Zu den in der Pore auftretenden Diffusionsarten zählen die freie Porendiffusion, die Knudsendiffusion, die viskose Strömung und die Oberflächendiffusion (Abbildung 9). Im Folgenden wird näher auf diese Transportarten eingegangen. Der Schritt der Adsorption verläuft nahezu instantan und wird hier bei der Betrachtung des Stofftransports vernachlässigt.



**Abbildung 9: Diffusionsarten beim Prozess der Adsorption [60]**

Der Stofftransportprozess kann, analog zum Fickschen Gesetz, allgemein mit dem Massenstrom des Adsorptivs  $\dot{m}$ , dem Diffusionskoeffizienten  $D_i$ , der spezifischen Partikeloberfläche  $A_{sp}$  und einer Triebkraft  $\frac{\partial Y}{\partial r}$  mit Gleichung (2.3.18) beschrieben werden.

$$\dot{m} = -D_i \cdot A_{sp} \cdot \frac{\partial Y}{\partial r} \quad (2.3.18)$$

Die Triebkraft kann dabei durch eine Totaldruckdifferenz  $\partial p$ , eine Partialdruckdifferenz  $\partial p_i$  oder eine Beladungs- oder Konzentrationsdifferenz  $\partial X$  verursacht werden. Die spezifische Partikeloberfläche in der Schüttung  $A_{sp}$  beschreibt die Partikeloberfläche des Adsorbens pro Volumeneinheit. Der Diffusionskoeffizient  $D_i$  stellt eine Funktion verschiedener Einflussgrößen dar. [60,65]

### Filmdiffusion

Wird das Adsorptiv mit einem Trägergas zum Adsorbens transportiert, kommt es zur Ausbildung eines laminaren Grenzfilms um das Adsorbenspartikel. Damit die Adsorptivmoleküle in das Porensystem des Adsorbens gelangen können, muss der Grenzfilm passiert werden. Der dabei herrschende Diffusionswiderstand ist abhängig von der Dicke der Grenzschicht. Als treibende Kraft beim Prozess der Filmdiffusion wirkt der Konzentrationsgradient zwischen der fluiden Phase und der Oberfläche des Adsorbenspartikels. Der Massenstrom kann mit der äußeren Oberfläche des Partikels  $A_P$ , dem Stoffübergangskoeffizienten im Grenzfilm  $\beta_{Film}$  und der Konzentration des Adsorptivs an der äußeren Oberfläche des Adsorbens  $c_{A0}$  dargestellt werden (Gl. (2.3.19)). [60,64]

$$\dot{m} = \beta_{Film} \cdot A_P \cdot (c_A - c_{A0}) \quad (2.3.19)$$

Der Stoffübergangskoeffizient  $\beta_{Film}$  fasst den Filmdiffusionskoeffizienten  $D_{Film}$  und die Grenzschichtdicke  $\delta$  zusammen (Gl (2.3.3)) [64].

$$\beta_{Film} = \frac{D_{Film}}{\delta} \quad (2.3.3)$$

### Viskose Strömung

Einer der innerhalb der Pore stattfindenden Stofftransportmechanismen ist die viskose Strömung. Diese wird durch eine von außen aufgeprägte Druckdifferenz verursacht, beispielsweise bei einer Druck-Wechsel-Adsorption [60]. Da der in dieser Arbeit betrachtete Adsorptionsprozess bei isobaren Bedingungen stattfindet, kann die viskose Strömung vernachlässigt werden.

### Freie Porendiffusion und Knudsendiffusion

In der fluiden Phase treten die freie Porendiffusion und die Knudsendiffusion auf. Welche der beiden Stofftransportmechanismen dabei dominiert, ist abhängig vom Porendurchmesser und der freien Weglänge der Adsorptivmoleküle. Mithilfe der Knudsenzahl (Gl.(2.3.4)), die das Verhältnis aus freier Weglänge  $\lambda_F$  und mittlerem Porendurchmesser  $d_p$  beschreibt, kann eine Unterteilung in drei Bereiche getroffen werden.

$$Kn = \frac{\lambda_F}{d_p} \quad (2.3.4)$$

Ist die freie Weglänge  $\lambda_F$  kleiner als der Porendurchmesser  $d_p$  ( $Kn < 0,1$ ), findet freie Porendiffusion statt. Der Stofftransport erfolgt dabei hauptsächlich durch Zusammenstöße der Adsorptivmoleküle untereinander. Eine Beschreibung des Massenstroms kann mit dem Diffusionskoeffizienten  $D_{Diff}$ , der Porenquerschnittsfläche  $A_{Pore}$  und dem Partialdruckgradienten  $\frac{\partial p_i}{\partial r}$  nach Gleichung (2.3.5) erfolgen.

$$\dot{m} = -D_{Diff} \cdot A_{Pore} \cdot \frac{\partial p_i}{\partial r} \quad (2.3.5)$$

Bei Poren, deren Durchmesser  $d_p$  kleiner als die freie Weglänge  $\lambda_F$  ist ( $Kn > 10$ ), überwiegt die Knudsen-Diffusion. Der Stofftransport ist geprägt durch Stöße zwischen den Adsorptivmolekülen und der Porenwand. Mit dem Knudsendiffusionskoeffizient  $D_{Kn}$  ergibt sich Gleichung (2.3.6).

$$\dot{m} = -D_{Kn} \cdot A_{Pore} \cdot \frac{\partial p_i}{\partial r} \quad (2.3.6)$$

Die Knudsendiffusion findet vorwiegend in Mikroporen statt [65]. Im Übergangsbereich  $0,1 \leq Kn \leq 10$  tritt die Überlagerung von freier Diffusion und Knudsendiffusion auf. Für die

reziproke Überlagerung kann ein Diffusionskoeffizient  $D_{pore}$  mit dem Diffusionskoeffizienten der Knudsendiffusion und der freien Diffusion bestimmt werden (Gl. (2.3.7)). [60,62,65]

$$D_{pore} = \left( \frac{1}{D_{Kn}} + \frac{1}{D_{Diff}} \right)^{-1} \quad (2.3.7)$$

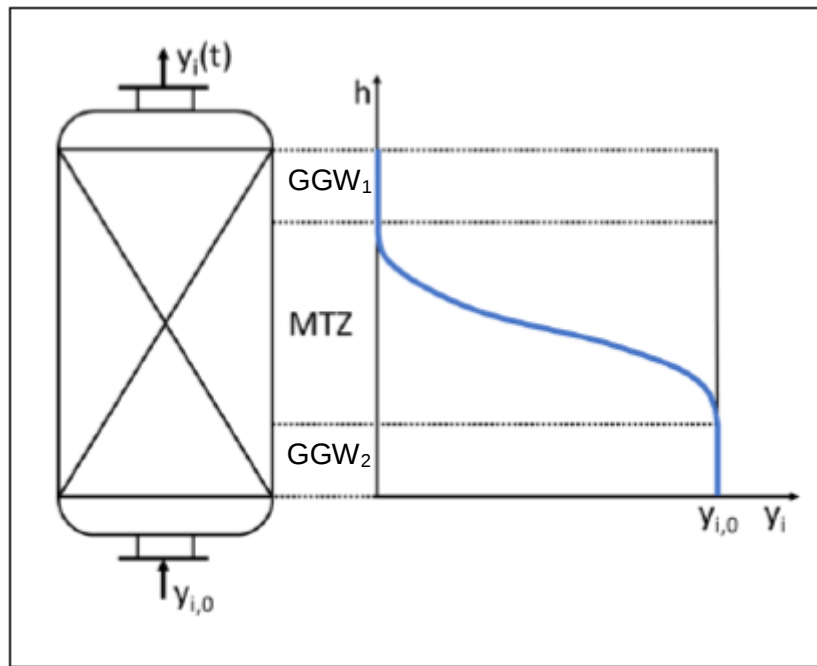
### Oberflächendiffusion

Der Stofftransport in der adsorbierten Phase wird als Oberflächendiffusion bezeichnet. Die Oberflächendiffusion ist ein aktivierter Prozess und wird durch die Stärke der Bindungskräfte beeinflusst. Damit ein Platzwechsel der bereits adsorbierten Moleküle stattfinden kann, muss durch Energieeintrag eine Energiebarriere  $E_A$  überwunden werden. Die unterschiedliche energetische Wertigkeit der Adsorptionsplätze einer heterogenen Adsorbensoberfläche führt bei einem höheren Bedeckungsgrad zu mehr Oberflächendiffusion. Bei einem hohen Bedeckungsgrad werden auch die geringerwertigen Plätze besetzt. Die Energiebarriere für einen Platzwechsel ist bei diesen Plätzen niedriger und es tritt vermehrt Oberflächendiffusion auf. Mit dem Oberflächendiffusionskoeffizienten  $D_s$  ergibt sich Gleichung (2.3.8). [62,68]

$$\dot{m} = -D_s \cdot A_{pore} \cdot \rho_p \cdot \frac{\partial X}{\partial r} \quad (2.3.8)$$

## **2.4 Dynamik des Adsorptionsprozesses**

Die Dynamik des Adsorptionsprozesses setzt sich aus thermodynamischen und kinetischen Aspekten zusammen. Wird ein Festbett mit einem Gasgemisch durchströmt, bestehend aus einem inerten Trägergas und einer abzutrennenden Komponente, entsteht eine gekoppelte Konzentrations- und Beladungsfront. Diese wandert durch den Adsorber und es bildet sich ein charakteristisches Profil mit drei Zonen aus. Abbildung 10 zeigt eine Momentaufnahme eines solchen Profils, wobei das Rohgas das Adsorberbett der Höhe  $h$  von unten nach oben durchströmt. Am Ende des Adsorbers tritt die gemessene zeitabhängige Konzentration des Adsorptivs aus.  $y_{i,0}$  entspricht der vorgegebenen Eintrittskonzentration des Adsorptivs.



**Abbildung 10: Exemplarische Konzentrationsfront zum Zeitpunkt  $t$  im Festbettadsorber [60]**

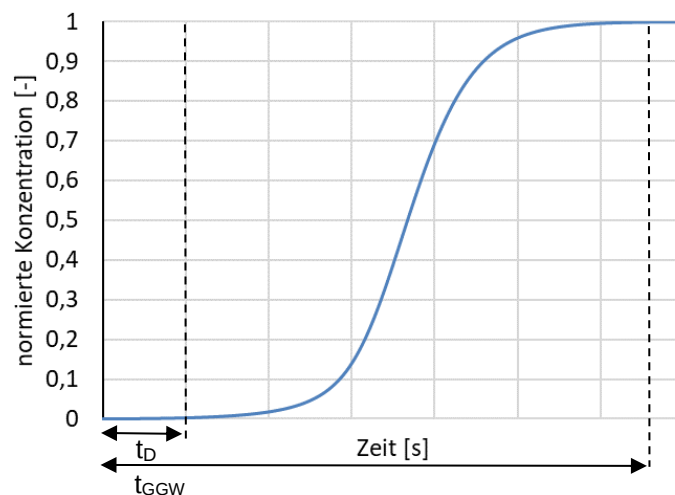
Anhand des Profils kann zwischen drei Zonen im Adsorber unterschieden werden.

Gleichgewichtszone 1 ( $GGW_1$ ): In dieser Zone ist das Adsorbens noch vollständig unbeladen und der Partialdruck des Adsorptivs in der fluiden Phase ist null. Diese Zone liegt zum Start des Adsorptionsprozesses im gesamten Adsorber vor und wird mit zunehmenden Voranschreiten des Prozesses von den beiden weiteren Zonen verdrängt.

Massentransferzone (MTZ): In der Massentransferzone findet der eigentliche Adsorptionsschritt statt. Es bildet sich eine sogenannte Beladungs- und eine Konzentrationsfront aus, die mit der Geschwindigkeit  $u$  durch den Adsorber wandert. Eine Beeinflussung der Frontenkrümmung erfolgt durch die Form der Isothermen und die Kinetik.

Gleichgewichtszone 2 ( $GGW_2$ ): Die dritte Zone zeichnet sich durch ein vollständig beladenes Adsorbens aus. Der Partialdruck des Adsorptivs entspricht dem Partialdruck des Rohgases am Adsorbereintritt. Zum Prozessende nimmt diese Zone den gesamten Adsorber ein. [60,62]

Die Messung der Adsorptivkonzentration in Abhängigkeit der Position im Festbett ist schwierig durchzuführen. Eine mit geringerem Aufwand verbundene Methode zum Informationsgewinn über die Dynamik von Adsorptionsprozessen ist die Aufnahme von Durchbruchkurven. Dabei wird die Adsorptivkonzentration am Austritt des Adsorbers in Abhängigkeit der Zeit aufgezeichnet. Abbildung 11 zeigt eine typische Durchbruchkurve. Solange die Konzentrations- und Beladungsfront durch den Adsorber wandert, wird das Adsorptiv vollständig adsorbiert und die am Austritt gemessene Konzentration beträgt null. Wenn die Konzentrations- und Beladungsfront das Ende des Festbetts erreicht hat, ist ein Anstieg der Adsorptivkonzentration zu beobachten. Dies wird als Durchbruch bezeichnet. Zu diesem Zeitpunkt  $t_D$  ist das Adsorbens mit der Durchbruchbeladung  $X_D$  beladen. Es erfolgt ein weiterer Anstieg der Adsorptivkonzentration am Austritt bis zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes zum Zeitpunkt  $t_{GGW}$ . Im Gleichgewicht ist die gemessene Austrittskonzentration gleich der Eingangskonzentration und das Adsorbens mit der Gleichgewichtsbeladung  $X_{GGW}$  beladen. [60]

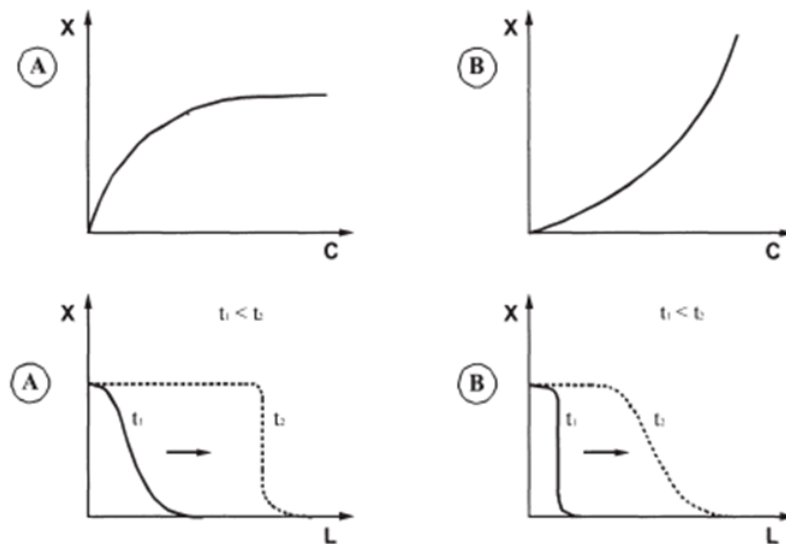


**Abbildung 11: Charakteristischer Verlauf einer Durchbruchkurve**

Die Form des Profils hängt im Wesentlichen von der Thermodynamik und der Kinetik ab. Abhängig von den Randbedingungen können steilere oder flachere Profilverläufe entstehen. Thermodynamische Einflüsse äußern sich durch eine veränderte Isothermensteigung. Die Wanderungsgeschwindigkeit  $u$  der Konzentrations- und Beladungsfront verhält sich reziprok proportional zur Isothermensteigung (Gl. (2.4.1)).

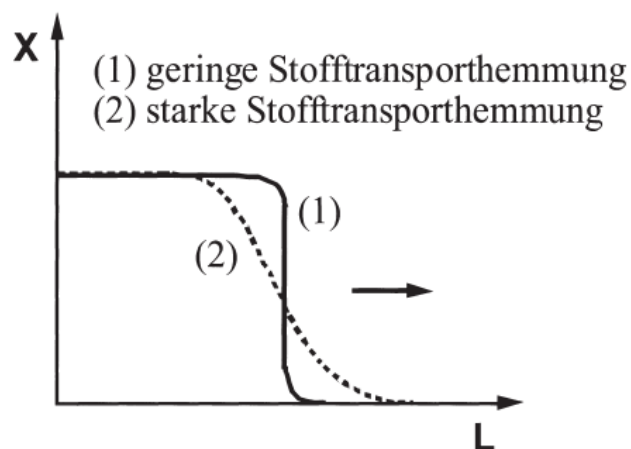
$$u = \frac{\frac{v_S}{\epsilon_L}}{1 + \frac{1 - \epsilon_L}{\epsilon_L} \cdot \rho_P \cdot \frac{\partial X_{Gl}}{\partial p_{A,Gl}}} \quad (2.4.1)$$

Zeigt sich bei der Isotherme ein steiler werdender Verlauf, verursacht dies bei der Wanderung durchs Bett eine Abflachung des Profils (Abbildung 12B). Bei einer erhöhten Adsorptivkonzentration ergibt sich eine langsamer durch das Festbett wandernde Konzentrationsfront als bei niedrigeren Konzentrationen. Eine sinkende Isothermensteigung führt zu einer steileren Konzentrationsfront und einer erhöhten Wanderungsgeschwindigkeit bei höheren Konzentrationen (Abbildung 12A). [33,60]



**Abbildung 12: (A): Aufsteilendes Profil bei Verringerung der Isothermensteigung, (B): Abflachendes Profil bei steigender Isothermensteigung [60]**

Auch die Kinetik hat einen profilverändernden Einfluss auf das Konzentrationsprofil. Bei einer Hemmung des Stofftransports durch einen hohen Stofftransportwiderstand entsteht ein flacheres Profil. Geringe Stofftransportwiderstände und damit schnell ablaufende Prozesse verursachen dagegen ein Rechteckprofil (Abbildung 13).



**Abbildung 13: Einfluss der Kinetik auf das Konzentrationsprofil im Festbettadsorber [60]**

### 3 Physikalisches Modell der Gasphasenadsorption

Für die dynamische Simulation von Durchbruchkurven wurde ein Modell in dem Programm Aspen Custom Modeler der Firma AspenTech implementiert. Zur mathematischen Beschreibung eines Festbettadsorbers wird ein physikalische Modell der Gasphasenadsorption genutzt. Zur Ermittlung der Adsorptivkonzentration in der festen und der fluiden Phase bei der Simulation werden für eine Komponente zwei Massenbilanzen und zwei Energiebilanzen benötigt. Für die Bilanzierung erfolgt die Unterteilung des Adsorbers in  $n$  gleich große Inkremente der Höhe  $dz$  (Abbildung 14).

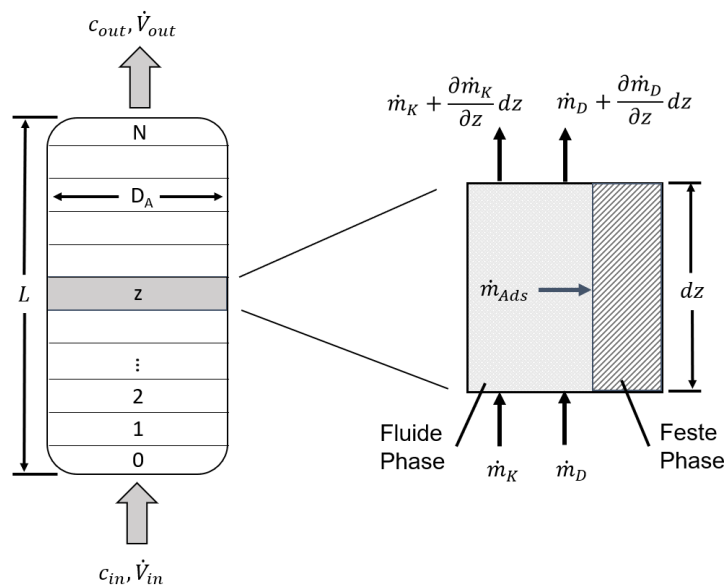


Abbildung 14: Bilanzierung um den Adsorber für die Modellierung des Prozesses nach [69]

Für jedes Inkrement werden die aus den Bilanzen resultierenden Differentialgleichungen aufgestellt und iterativ gelöst. Bei der Adsorption im Spurenbereich können die Energiebilanzen vernachlässigt werden, da die beim Adsorptionsprozess freiwerdende Wärme gering ist. Somit ergeben sich pro Komponente jeweils eine Massenbilanz für die feste und die fluide Phase. Es gelten die folgende Annahmen für die Simulation [60]:

- Es erfolgt keine Adsorption des Trägergases.
- Es gibt keine radialen Konzentrations- und Beladungsgradienten.
- Es liegt eine idealisierte Pfropfenströmung im Festbett vor.
- Die Adsorbenspartikel werden als äquivalente Kugeln angenommen.
- Die fluide Phase unterliegt dem idealen Gasgesetz.
- Der Prozess ist isobar und der Druckverlust über die Schüttung wird vernachlässigt.
- Axiale Dispersion und Filmdiffusion werden berücksichtigt.

### 3.1 Massenbilanz der fluiden Phase

Zur Beschreibung der örtlichen und zeitlichen Änderung des Volumenstromes und der Konzentration in einem Volumenelement wird eine Massenbilanz für die fluide Phase genutzt. Diese beinhaltet einen Dispersionsterm, einen Konvektionsterm und einen Austauschterm. Der Austauschterm (auch Speicherterm) beschreibt den Stoffübergang zwischen der fluiden und der festen Phase. [60,70]

$$\dot{m}_K + \dot{m}_D = \dot{m}_K + \dot{m}_D + \frac{\partial \dot{m}_K}{\partial z} dz + \frac{\partial \dot{m}_D}{\partial z} dz + d\dot{m}_{Ads} + \frac{\partial}{\partial t} (c_A \cdot \varepsilon_L \cdot A dz) \quad (3.1.1)$$

Mit der Konzentration des Adsorptivs in der fluiden Phase  $c_A$ , dem axialen Dispersionskoeffizienten  $D_{ax}$ , dem Lückengrad der Schüttung  $\varepsilon_L$ , dem Volumenstrom  $\dot{V}_G$ , dem Kolonnenquerschnitt  $A$  und der spezifischen Partikeloberfläche  $A_{sp}$  folgt für die Massenbilanz der fluiden Phase Gleichung (3.1.2). Der Austauschterm wird über den Linear-Driving-Force-Ansatz modelliert.

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} - \frac{\dot{V}_G}{A \cdot \varepsilon_L} \cdot \frac{\partial c_A}{\partial z} - \frac{c_A}{A \cdot \varepsilon_L} \cdot \frac{\partial \dot{V}_G}{\partial z} - \frac{k_{eff} \cdot A_{sp} \cdot (1 - \varepsilon_L)}{\varepsilon_L} \cdot (X_{Gl} - X) \quad (3.1.2)$$

Für die Adsorption im Spurenbereich kann die Änderung des Volumenstroms vernachlässigt werden [65]. Damit folgt aus Gleichung (3.1.2) Gleichung (3.1.3).

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} - \frac{\dot{V}_G}{A \cdot \varepsilon_L} \cdot \frac{\partial c_A}{\partial z} - \frac{c_A}{A \cdot \varepsilon_L} \cdot \frac{\partial c_A}{\partial z} - \frac{k_{eff} \cdot A_{sp} \cdot (1 - \varepsilon_L)}{\varepsilon_L} \cdot (X_{Gl} - X) \quad (3.1.3)$$

### 3.2 Massenbilanz der festen Phase

Die Massenbilanz der festen Phase enthält einen instationären Speicherterm des aus der fluiden in die feste Phase wandernden Adsorptivs und einen Term zur Beschreibung des adsorbierenden Massenstroms [60]. Daraus folgt für die zeitabhängige Beladungsänderung  $\frac{\partial X_i}{\partial t}$  Gleichung (3.2.1).

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{k_{eff} \cdot A_{sp}}{\rho_s} (X_{Gl} - X) \quad (3.2.1)$$

Der Stoffdurchgangskoeffizient  $k_{eff}$  drückt dabei die Geschwindigkeit des Adsorptionsprozesses aus. Die Beschreibung der Stofftransportvorgänge kann anhand verschiedener Modelle unterschiedlicher Komplexität erfolgen.

### 3.3 Kinetisches Modell

Ein Modell zur vereinfachten Beschreibung der Stofftransportvorgänge ist der Linear-Driving-Force-Ansatz (LDF). Dabei wird der gesamte Stofftransport innerhalb der Pore zusammengefasst und durch eine lineare Triebkraft ausgedrückt. Der gesamte Stofftransportwiderstand wird in einem fiktiven Grenzfilm positioniert (Abbildung 15). Es ergibt sich der effektive Stoffdurchgangskoeffizient  $k_{eff}$  [65,70,71].

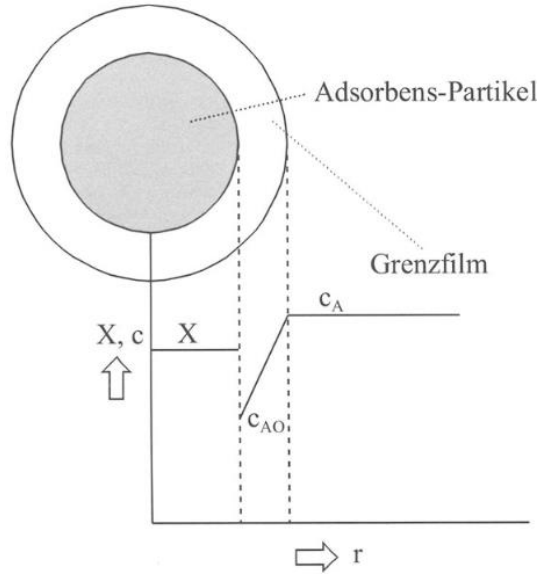


Abbildung 15: LDF-Ansatz

Mit dem effektiven Stoffdurchgangskoeffizienten  $k_{eff}$ , der scheinbaren Dichte  $\rho_s$ , der spezifischen Partikeloberfläche der Schüttung  $A_{sp}$  und dem Beladungsgradienten  $(X_{Gl} - X)$  ergibt sich ein Ausdruck für die zeitlich abhängige Beladungsänderung  $\frac{\partial X}{\partial t}$  (Gl. (3.3.1)).[60,62] [65]

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{k_{eff} \cdot A_{sp}}{\rho_s} \cdot (X_{Gl} - X) \quad (3.3.1)$$

Zwei Transportschritte liefern einen Beitrag zum Stofftransportvorgang. Im ersten Schritt findet die Filmdiffusion durch den ein Partikel umgebenden Grenzfilm statt. Den zweiten Schritt bildet die Porendiffusion im Inneren des Adsorbenskorns. Die Diffusion innerhalb des Porensystems wird durch einen empirisch ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{eff}$  berücksichtigt.

$$k_{eff} = \frac{\rho_s}{A_{sp}} \cdot \frac{15}{R_p^2} \cdot \frac{1}{\frac{\rho_p}{\varepsilon_p} \cdot \frac{\partial X}{\partial c}} \cdot \frac{1}{\frac{1}{D_{eff}} + \frac{\varepsilon_p \cdot 15}{R_p^2 \cdot \beta_{Film} \cdot A_{sp}}} \quad (3.3.2)$$

Über die Isothermensteigung  $\frac{\partial X}{\partial c_i}$  wird der thermodynamische Einfluss auf die Adsorptionsdynamik ausgedrückt. Eine Berücksichtigung der externen Filmdiffusion im Grenzfilm erfolgt mit dem Stoffübergangskoeffizienten  $\beta_{Film}$ . Dieser ist mit der Sherwood-Korrelation abschätzbar [68]. Mit dem effektiven Stoffdurchgangskoeffizienten nach Gleichung (3.3.2) folgt für die Massenbilanz der festen Phase Gleichung (3.3.3).

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{15}{R_p^2} \cdot \frac{1}{\frac{\rho_p}{\varepsilon_p} \cdot \frac{\partial X}{\partial c}} \cdot \frac{1}{\frac{1}{D_{eff}} + \frac{\varepsilon_p \cdot 15}{R_p^2 \cdot \beta_{Film} \cdot A_{sp}}} \cdot (X_{Gl} - X) \quad (3.3.3)$$

### 3.4 Randbedingungen und Hilfsgleichungen

Zur numerischen Lösung des Gleichungssystems werden die folgenden Anfangs- und Randbedingungen festgelegt:

Zu Beginn des Adsorptionsprozesses ( $t=0$ ) liegt im gesamten Adsorber ein stoffliches Gleichgewicht mit der Beladung  $X_0$  und der Konzentration  $c_{A,0}$  vor (Gleichung (3.4.1) und (3.4.2)). Handelt es sich bei dem Adsorbens um unbeladenes Material, ist sowohl  $X_0 = 0$  als auch  $c_{A,0} = 0$ .

$$X(z, t = 0) = X_0 \quad (3.4.1)$$

$$c_A(z, t = 0) = c_{A,0} \quad (3.4.2)$$

Die örtlichen Startbedingungen im ersten Inkrement des Festbetts werden durch den Zustand des eintretenden Gasstromes mit der Eingangskonzentration, der Dichte und des Volumenstroms vorgegeben. Der Zustand des eintretenden Gasstromes wird als zeitlich konstant angenommen (Gleichung (3.4.3) bis (3.4.5)).

$$\dot{V}_G(z = 0, t) = \dot{V}_{G,in} \quad (3.4.3)$$

$$\rho_G(z = 0, t) = \rho_{G,in} \quad (3.4.4)$$

$$c_A(z = 0, t) = c_{A,in} \quad (3.4.5)$$

Für die Simulation wird ein halboffenes Modell ohne Rückströmung in den Adsorber verwendet (Gleichung (3.4.6)).

$$\frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2}(z = L, t) = 0 \quad (3.4.6)$$

Die gekoppelten Massenbilanzen der fluiden und festen Phase enthalten drei orts- und zeitabhängige Variablen: die Gasphasenkonzentration  $c_A$ , die mittlere Beladung  $X$  und die

Gleichgewichtsbeladung  $X_{GL}$ . Zur Bestimmung der mittleren und der Gleichgewichtsbeladung wird eine an die experimentell ermittelten Gleichgewichtsbeladungen angepasste Isothermengleichung verwendet. Alle nicht experimentell bestimmbar GröÙen werden mit den folgenden Hilfgleichungen abgeschätzt. Für die Berechnung des Diffusionskoeffizienten der freien Gasdiffusion kann bei niedrigen Drücken die Gleichung (3.4.7) verwendet werden [72].

$$D_G = \frac{0,00143 \cdot T^{1,75} \cdot [(M_1)^{-1} - (M_2)^{-1}]^{\frac{1}{2}}}{p \cdot \sqrt{2} \cdot \left[ (\sum \Delta v_1)^{\frac{1}{3}} + (\sum \Delta v_2)^{\frac{1}{3}} \right]^2} \quad (3.4.7)$$

Eine Abschätzung der Diffusionsvolumina  $v_i$  erfolgt nach der Fuller-Methode.  $M_i$  bezeichnet die molare Masse der Komponente i im Gasgemisch [73]. Weiterhin ist zur Lösung der Massenbilanz der fluiden Phase nach Gleichung (3.1.3) die Bestimmung des axialen Dispersionkoeffizienten nötig. Dieser kann mit dem Diffusionskoeffizienten der freien Gasdiffusion  $D_G$  nach Gleichung (3.4.8) bestimmt werden [72].

$$D_{ax} = \frac{20}{\varepsilon_L} \cdot D_G + 0,5 \cdot \frac{\dot{V}_G \cdot d_p}{A \cdot \varepsilon_L} \quad (3.4.8)$$

Die Filmdiffusion berücksichtigt den Widerstand im Grenzfilm. Die Abschätzung des Stoffübergangskoeffizienten  $\beta_{Film}$  erfolgt nach Gleichung (3.4.9) [74].

$$\beta_{Film} = \frac{D_G}{d_p} \cdot \left( 2 + 1,1 \cdot Re^{0,6} \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \right) \quad (3.4.9)$$

Zur numerischen Lösung des Gleichungssystems werden die partiellen Differentialgleichungen mit der Finite-Differenz-Methode in nichtlineare Gleichungssysteme überführt. Anschließend erfolgt die Lösung mittels Mixed-Newton-Verfahren. Alle unbekannten kinetischen Parameter werden durch iteratives Anpassen der simulierten Durchbruchskurve an die experimentell ermittelte Durchbruchskurve bestimmt. Bei dem verwendeten Diffusionsmodell wird der effektive Diffusionskoeffizient  $D_{eff}$  variiert und durch die Minimierung der Summe der Fehlerquadrate optimiert.

## 4 Experimentelles und Methodisches

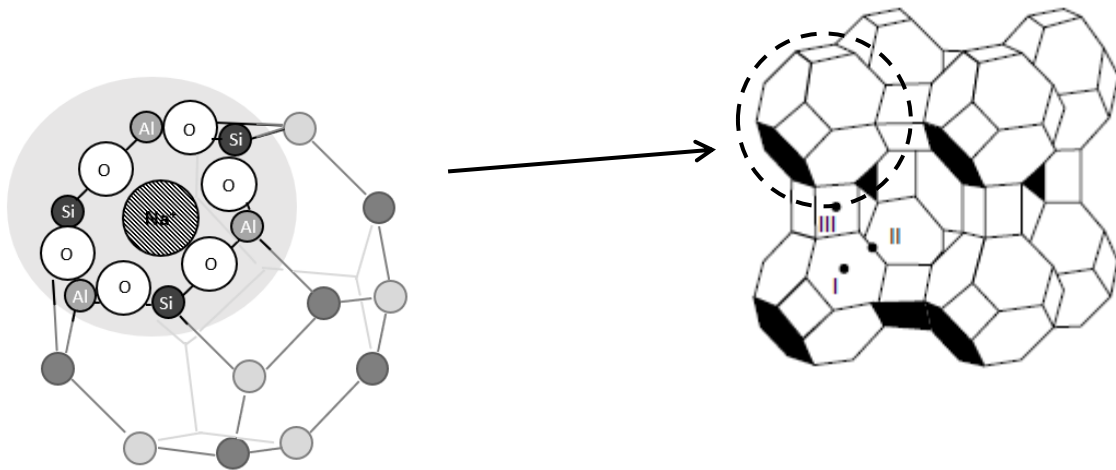
### 4.1 Materialien

Zeolithe existieren in unterschiedlichster Zusammensetzung und mit unterschiedlichen Strukturen. Vielfach werden Zeolithe mit einer Linde-Typ-A- oder einer Faujasit-Struktur genutzt. Der Aufbau und die Eigenschaften dieser beiden Zeolithe werden im Folgenden detailliert dargestellt.

#### 4.1.1 Zeolithe

##### Linde-Typ-A-Zeolithe

Zeolithe bestehen aus  $SiO_4$ - und  $AlO_4$ -Tetraedern, die über die Sauerstoffatome miteinander verknüpft sind. Das Si/Al-Verhältnis der Linde-Typ-A-Zeolithe (LTA-Zeolithe) ist 1, sodass abwechselnd Silicium- und Aluminiumatome jeweils über die Sauerstoffatome miteinander verbunden sind [75]. Die Tetraeder können zu sekundären Bauelementen (SBU – secondary building unit) verknüpft werden, diese wiederum bilden zusammen die polyedrische Tertiärstruktur der Zeolithe. Eine typische Polyederform ist der Sodalithkäfig, bestehend aus 24 Tetraedern. Das Kristallgitter der LTA-Zeolithe besteht aus Sodalithkäfigen, die über Doppelvierringe miteinander verknüpft sind (Abbildung 16 links). So bildet sich aus acht Sodalithkäfigen der  $\alpha$ -Käfig mit den entstehenden Achtringen als Zugängen (Abbildung 16 rechts). In der Literatur herrscht Uneinigkeit über die Symmetrie des Kristallgitters [21,22,29]. Folglich gibt es eine Debatte darüber, ob die Raumgruppe  $Fm3c$  oder  $Pm3m$  für die Beschreibung des Kristallgitters besser geeignet ist. In den grundlegenden Arbeiten von Baerlocher et al. und Kulprathipanja werden beide Raumgruppen für LTA-Zeolithe angegeben [9,10]. In dieser Arbeit werden die Arbeiten aller Autoren, die eine dieser beiden Raumgruppen für die Auswertung ihrer XRD-Daten verwendet haben, berücksichtigt.



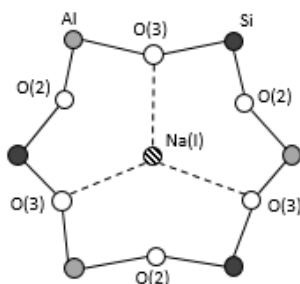
**Abbildung 16:** Schematische Darstellung eines Sodalithkäfigs (links) und eines  $\alpha$ -Käfigs umgeben von acht Sodalithkäfigen (rechts)

Da durch die Aluminiumatome jeweils eine negative Ladung in das Kristallgitter eingebracht wird, befinden sich zum Ladungsausgleich Alkali- oder Erdalkalikationen (bspw. Na, Ca, Mg, K) auf verschiedenen Kationenpositionen innerhalb des  $\alpha$ -Käfigs. Durch die Kationen entsteht eine polare Oberfläche. Dabei stehen den Kationen drei verschiedene Positionen zur Verfügung, die jeweils einen spezifischen Abstand zu den Sauerstoffatomen ermöglichen. Je kürzer dieser Abstand ist, desto stärker wird die freie Energie des Systems minimiert, sodass eine bevorzugte Besetzung des Platzes durch die Kationen stattfindet. Auf der anderen Seite erlauben die verschiedenen Abstände der Kationen zu den Sauerstoffatomen unterschiedliche räumliche Anordnungen von Adsorptivmolekülen, sodass die Ausbildung verschieden starker Wechselwirkungen ermöglicht wird. Die einzelnen Kationenpositionen stellen energetisch unterschiedlich wertige Adsorptionsplätze zur Verfügung. [8,9,76,77] In Abbildung 17 sind die im LTA-Zeolith auftretenden SBUs mit den jeweiligen Kationenpositionen schematisch dargestellt. Die Sauerstoffatome sind zur Unterscheidung mit Zahlen gekennzeichnet. Als Kationenposition I wird der Platz innerhalb des Sechsrings bezeichnet. Pro  $\alpha$ -Käfig stehen acht Plätze auf Kationenposition I zur Verfügung. In dieser Position weisen die Kationen den im Vergleich kleinsten Abstand zu den Sauerstoffatomen auf [49]. Position II befindet sich im Achtring und damit im Käfigzugang. Anders als bei den Kationen an Position I im Sechsring befindet sich das Kation an Position II nicht mittig im Achtring, sondern ist an den Rand des Rings verschoben (Abbildung 17). Kationen an dieser Stelle können somit einen starken Einfluss auf die Diffusion von Adsorptivmolekülen haben [9]. Pro  $\alpha$ -Käfig können drei Positionen vom Typ II von Kationen besetzt werden. Position III befindet sich im Vierring. Davon sind in jedem  $\alpha$ -Käfig insgesamt 12 Plätze vorhanden. Die Positionen werden von Kationen in einer bevorzugten Reihenfolge besetzt. So stellt die Position I die für die Kationen

attraktivste Stelle dar. Im nächsten Schritt wird die Position II und zuletzt Position III besetzt [9,77].

#### 6-Ring/ Kationposition I

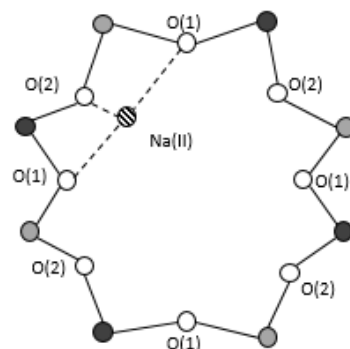
O(3) – Na(I): 2,34 Å



#### 8-Ring/ Kationposition II

O(1) – Na(II): 2,66 Å

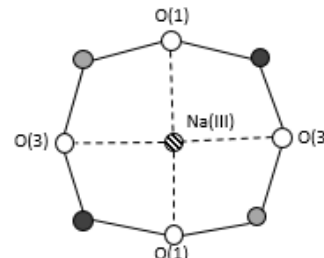
O(2) – Na(II): 2,39 Å



#### 4-Ring/ Kationposition III

O(3) – Na(III): 2,7 Å

O(1) – Na(III): 2,73 Å



**Abbildung 17: Schematische Darstellung der Kationenpositionen I, II und III in Anlehnung an [49]**

Beim NaA-Zeolith befinden sich 12 Natriumkationen in jedem  $\alpha$ -Käfig. Diese verteilen sich auf die Kationenpositionen so, dass alle acht Plätze an Position I, alle drei Plätze an Position II und ein Platz an Position III besetzt sind [34]. Wird nun ein Ionenaustausch mit Calciumkationen vorgenommen, so werden jeweils zwei einwertige Natriumkationen gegen ein zweiwertiges Calciumkation getauscht. Dadurch verringert sich die Gesamtanzahl der Kationen pro  $\alpha$ -Käfig [24].

Die Adsorption von  $\text{H}_2\text{S}$  wurde in dieser Arbeit an acht Linde-Typ-A-Zeolithen untersucht, die von der Chemiewerk Bad Köstritz GmbH synthetisiert wurden. Die Zeolithe wurden aus Natriumsilikat, Natriumaluminat und Natriumhydroxid in flüssiger Phase nach den üblichen Syntheserouten [6,7] synthetisiert. Die Primärkristalle weisen eine Größe von  $2,0\text{ }\mu\text{m}$ - $5,0\text{ }\mu\text{m}$  auf. Alle untersuchten Zeolithe sind bindemittelfrei (BF) und haben ein Si/Al-Verhältnis von 1. An sieben Materialien wurde ein Ionenaustausch durchgeführt, so dass sich die Zeolithe in der Art und Anzahl der enthaltenen Kationen unterscheiden. Das Basismaterial NaA enthält nur Natriumkationen zum Ladungsausgleich. Der Kationenaustausch einiger Natriumkationen gegen Calciumkationen erfolgte durch Austausch in der flüssigen Phase. Bei diesem Verfahren wurde die granulierten Natriumform der Zeolithe in Ionenaustauscherkolonnen kontinuierlich mit dem Lösungsmittel durchströmt. Das Lösungsmittel bestand aus Wasser und Calciumchlorid mit einer Molarität von  $0,1\text{--}0,5\text{ mol l}^{-1}$  bei  $298,15\text{ K}$ . Die anschließende Aktivierung der Zeolithe erfolgte bei Temperaturen von ca.  $723,15\text{--}798,15\text{ K}$ . Der Austauschgrad gibt die Menge an Natriumkationen an, die aus dem Ausgangsmaterial NaA

entfernt und gegen Calciumkationen ausgetauscht wurden. Die untersuchten Materialien zeigen Austauschraten von 19 %, 35 %, 50 %, 70 %, 82 %, 89 % und 92 %. Zur Charakterisierung wurden Stickstoffisothermen volumetrisch bei 77 K mit dem Messgerät Bel-Sorb Mini von Bel Japan für die LTA-Zeolithe mit einem Austauschgrad über 67 % aufgenommen. Bei Austauschraten unter 67 % sind noch Kationen an der Kationenposition II vorhanden und blockieren die Öffnung zum  $\alpha$ -Käfig. Daher können auswertbare Messergebnisse für die Volumetrie nur bei höheren Austauschraten erzielt werden. Für die volumetrische Messung wurden die Materialien zunächst für 6 Stunden im Vakuum konditioniert. Tabelle 3 zeigt die spezifische Oberfläche nach BET (DIN ISO 9277) und das Porenvolumen nach Gurvich (DIN 66134).

**Tabelle 3: Spezifische BET-Oberfläche und Porenvolumen der LTA-Zeolithe**

| Adsorbens  | BET Oberfläche [ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ] | Porenvolumen [ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ] |
|------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------|
| CaNaA 70 % | 694                                           | 0,27                                         |
| CaNaA 82 % | 686                                           | 0,27                                         |
| CaNaA 89 % | 696                                           | 0,27                                         |
| CaNaA 92 % | 681                                           | 0,26                                         |

Alle Materialien haben eine ähnliche BET-Oberfläche (durchschnittlich  $689 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ ) und ein ähnliches Porenvolumen (durchschnittlich  $0,267 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ ). Daher wird davon ausgegangen, dass die spezifische BET-Oberfläche und das Porenvolumen bei allen untersuchten LTA-Zeolithen unabhängig vom Austauschgrad sind.

Um Auskunft über die besetzten Kationenpositionen bei den unterschiedlichen Austauschgraden zu erhalten, wurden einzelne LTA-Zeolithproben vom Max-Planck-Institut für Kohleforschung (MPI) mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Dazu wurden die Zeolithe in situ bei  $550^\circ\text{C}$  ausgeheizt und unter Stickstoffatmosphäre auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Bestimmung der Gitterstruktur und der Kationenbesetzung erfolgte mittels Rietveld-Verfeinerungen und Differenz-Fourier-Analysen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zu sehen.

**Tabelle 4: Kationenverteilung in LTA-Zeolithen bei unterschiedlichen Austauschgraden aus XRD-Messungen**

| Austauschgrad | Kationen-anzahl | Position I           |                   | Position II          |                     | Position III       |                     |
|---------------|-----------------|----------------------|-------------------|----------------------|---------------------|--------------------|---------------------|
| 0 %           | 12              | 8                    |                   | 3                    |                     | 1                  |                     |
|               |                 | 0 Ca <sup>2+</sup>   | 8 Na <sup>+</sup> | 0 Ca <sup>2+</sup>   | 3 Na <sup>+</sup>   | 0 Ca <sup>2+</sup> | 1 Na <sup>+</sup>   |
| 8,6 %         | 11,5            | 8                    |                   | 3                    |                     | 0,5                |                     |
|               |                 | 0 Ca <sup>2+</sup>   | 8 Na <sup>+</sup> | 0,5 Ca <sup>2+</sup> | 2,5 Na <sup>+</sup> | 0 Ca <sup>2+</sup> | 0,5 Na <sup>+</sup> |
| 18,6 %        | 11              | 8                    |                   | 3                    |                     | -                  |                     |
|               |                 | 0 Ca <sup>2+</sup>   | 8 Na <sup>+</sup> | 1 Ca <sup>2+</sup>   | 2 Na <sup>+</sup>   | -                  | -                   |
| 35,6 %        | 10              | 8                    |                   | 2                    |                     | -                  |                     |
|               |                 | 0 Ca <sup>2+</sup>   | 8 Na <sup>+</sup> | 2 Ca <sup>2+</sup>   | 0 Na <sup>+</sup>   | -                  | -                   |
| 50,1 %        | 9               | 8                    |                   | 1                    |                     | -                  |                     |
|               |                 | 2 Ca <sup>2+</sup>   | 6 Na <sup>+</sup> | 1 Ca <sup>2+</sup>   | 0 Na <sup>+</sup>   | -                  | -                   |
| 68,6 %        | 8               | 8                    |                   | -                    |                     | -                  |                     |
|               |                 | 4 Ca <sup>2+</sup>   | 4 Na <sup>+</sup> | -                    | -                   | -                  | -                   |
| 92,1 %        | 6               | 6,5                  |                   | -                    |                     | -                  |                     |
|               |                 | 5,5 Ca <sup>2+</sup> | 1 Na <sup>+</sup> | -                    | -                   | -                  | -                   |

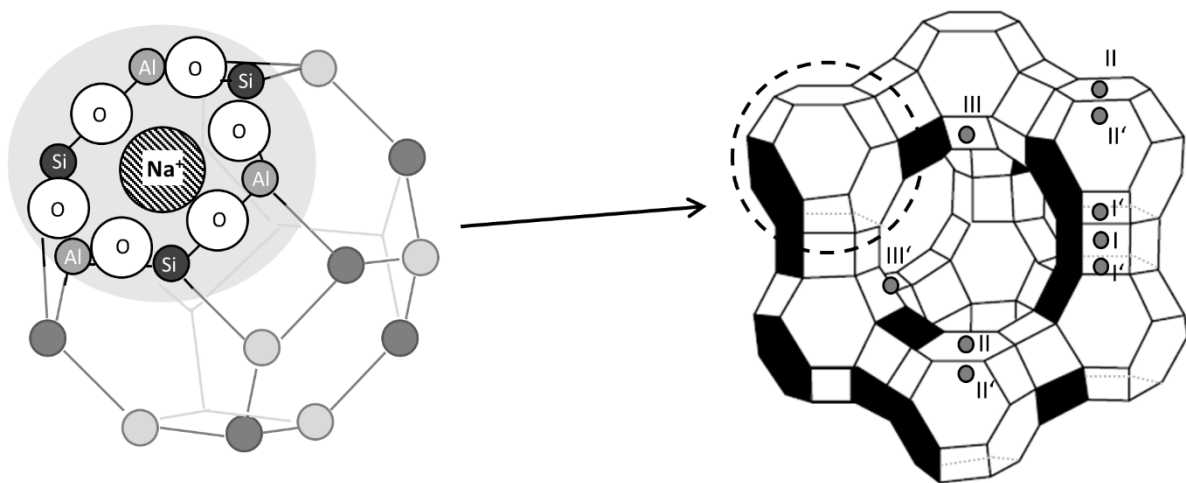
Aus den Verteilungsergebnissen des MPI wird sichtbar, dass die Natriumkationen nach der Reihenfolge III – II – I aus dem Zeolithgitter entfernt werden. Die Calcium-Kationen setzen sich dann auf die energetisch hochwertigsten Plätze, die frei verfügbar sind. Bis zu einem Austauschgrad von ca. 35 % sitzen die Calcium Kationen auf der Kationenposition II, bei Austauschgraden größer als 35 % werden Kationenplätze auf der Position I frei und durch Calciumkationen besetzt. [31]

### Faujasit-Zeolithe

Neben den Linde-Typ-A-Zeolithen wurden in dieser Arbeit auch Faujasit-Zeolithe (FAU-Zeolithe) untersucht, die sich durch die Anzahl der Natrium- und Calciumkationen unterscheiden. Diese Zeolithe bestehen ebenfalls aus SiO<sub>4</sub>- und AlO<sub>4</sub>-Tetraedern, die über Sauerstoffatome miteinander verbunden sind. Das Si/Al-Verhältnis kann bei Faujasit-Zeolithen zwischen 1 und 3 liegen. Im Bereich von 1 bis 1,5 werden Faujasit-Zeolithe als Typ-X-Zeolithe bezeichnet, bei Si/Al-Verhältnissen von 1,5 bis 3 als Typ-Y-Zeolithe [8]. In dieser Arbeit wurden Zeolithe mit einem Si/Al-Verhältnis von 1,17, die zum Typ X gehören, untersucht. In der Faujasitstruktur sind die Sodalithkäfige durch doppelte Sechseringe verbunden. Acht

Sodalithkäfige bilden einen Superkäfig (Abbildung 18) mit einem freien Durchmesser von 1,37 nm. Er ist über vier Öffnungen zugänglich, die aus 12-gliedrigen Ringen mit einem effektiven Durchmesser von 0,74-0,8 nm bestehen, abhängig von der Anzahl und Art der Kationen. Die Symmetrie des Faujasit-Zeoliths wird in der Literatur mit der Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$  beschrieben [9].

Die Kationen befinden sich an verschiedenen Positionen in der Käfigstruktur. In der wissenschaftlichen Literatur gibt es keinen Konsens über die Anzahl und Verteilung sowie die Besetzung der Kationenpositionen, es wurden verschiedene Ansätze und Modelle veröffentlicht. Am weitesten verbreitet ist die Annahme, dass es sechs Kationenpositionen gibt (Abbildung 18) [8,76].



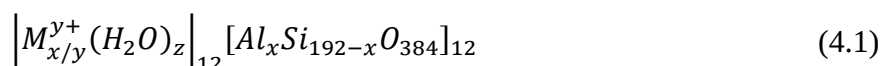
**Abbildung 18: Schematische Darstellung eines Sodalithkäfigs und eines Superkäfigs mit der Verteilung der Kationenpositionen im FAU-Zeolith (nach [9,78])**

- Position I: Diese Position befindet sich in der Mitte des doppelten sechsgliedrigen Rings, der die Sodalith-Käfige miteinander verbindet. Pro Superkäfig ist diese Position 16-mal vorhanden. Für Adsorptivmoleküle mit Durchmessern groer als 0,28 nm ist diese Kationenposition nicht zu erreichen.
- Position I': Die Position I' befindet sich auf den Oberflächen des Doppelsechsrings der Sodalithkäfige. Insgesamt ist diese Position 32-mal pro Superkäfig vorhanden. Auch diese Kationenposition kann von Adsorptivmolekülen mit einem groeren Durchmesser als 0,28 nm nicht erreicht werden.
- Position II: Die Kationenposition II befindet sich auf den sechsgliedrigen Ringflächen der Sodalithkäfige, die zum Superkäfig hin ausgerichtet sind. Diese

sind 32-mal pro Superkäfig vorhanden und für adsorbierende Moleküle zugänglich.

- Position II': Diese Kationenposition entspricht der Position II und ist ebenfalls 32-mal pro Superkäfig vorhanden. Allerdings ist die Kationenposition II' in den Sodalithkäfig verlagert. Somit ist diese Position für viele adsorbierende Moleküle unzugänglich. Außerdem können die Positionen II und II' nicht gleichzeitig besetzt werden. Da die Position II' innerhalb des Sodalithkäfigs liegt ist auch diese Position für Adsorptivmoleküle mit größeren Durchmessern nicht zu erreichen.
- Position III: Diese Position befindet sich im Inneren des Superkäfigs in der Nähe der viergliedrigen Ringe. Von diesen Plätzen sind insgesamt 48 Plätze pro Superkäfig verfügbar. Adsorbierende Moleküle können Kationen in dieser Position leicht erreichen.
- Position III': Während die Position III zentral auf der Oberfläche des Vierrings liegt, befindet sich die Position III' versetzt zum Vierring. Entsprechend wird diese Position als im Zwölferring liegend beschrieben, der den Eingang zum Superkäfig bildet. Die Kationenposition III' kommt bis zu 96 Mal pro Superkäfig vor.

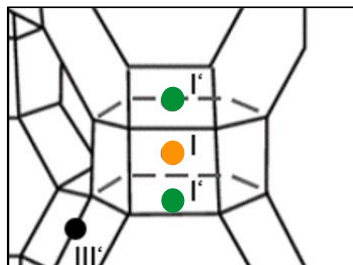
Die Kationenpositionen II, III und III' sind für Adsorptionsprozesse wichtig, da sie für adsorbierende Moleküle über den Superkäfig zugänglich sind. Im Gegensatz dazu sind die Kationenpositionen I, I' und II' nur über die sechsgliedrigen Ringe der Sodalithkäfige zugänglich. Der freie Durchmesser dieser Ringe beträgt 0,28 nm, sodass nur adsorbierende Moleküle mit einem kleineren kritischen Durchmesser in die Sodalithkäfige eindringen und die Kationenpositionen I, I' und II' erreichen können. Die Anzahl der Ladungen, die zum Ausgleich der Gesamtladung erforderlich sind, wird durch das Si/Al-Verhältnis bestimmt. Alle hier untersuchten Zeolithe haben ein Si/Al-Verhältnis von 1,17. Nach der Strukturformel der FAU-Zeolithe (Gl. (4.1)) besteht eine Einheitszelle mit diesem Si/Al-Verhältnis aus 88 Aluminiumatomen und 104 Siliziumatomen. Dementsprechend müssen zum Ladungsausgleich 88 Ladungen über die Kationen eingebracht werden. M steht für den Kationentyp und y für die Wertigkeit der Kationen.



Um die Gibbs-Energie zu verringern, nehmen die Kationen zunächst Positionen mit starken Wechselwirkungen ein. In der Literatur gibt es unterschiedliche Ansichten über die Besetzung

und die Reihenfolge der energetischen Werte der Positionen. In dieser Arbeit wird dem Vorschlag von Frising und Leflaive gefolgt, da dieser sehr umfassend ist und viele Quellen einschließt [32].

Entscheidende Faktoren, die die Verteilung der Kationen an den entsprechenden Positionen beeinflussen, sind der Aktivierungsprozess, der Kationentyp und Verunreinigungen im Zeolith. Darüber hinaus ist zu berücksichtigen, dass selbst bei identischen Zeolithen eine leicht unterschiedliche Kationenverteilung aufgrund kleiner Unterschiede im Herstellungsprozess nicht auszuschließen ist. Es besteht Einigkeit darin, dass die Kationenpositionen I, I' und II energetisch höherwertige Plätze darstellen als die Positionen III und III'. Nach Takaishi et al. ist die Reihenfolge der energetischen Wertigkeit I, I', II, III', wobei die Position I den höchsten Wert aufweist [79]. Im Gegensatz dazu betrachten Abrioux et al. die Position II als die stabilste Position im FAU-Zeolithgitter, da die elektrostatischen Abstoßungskräfte dort am geringsten seien [80]. Dies stimmt mit Ergebnissen von Frising und Leflaive überein, die ebenfalls die Position II als die bevorzugte Position für bestimmte Kationenarten identifizieren [32]. Darüber hinaus können die benachbarten Kationenpositionen I und I' nicht gleichzeitig besetzt werden [79,81,82]. Es können also maximal 32 Kationen an diesen beiden Positionen platziert werden. Dies lässt sich durch Abstoßungskräfte zwischen den Kationen erklären, die sich aus der Geometrie ergeben (Abbildung 19) [9,80,81,83,84].



**Abbildung 19: Lage der Kationenplätze I und I' im Doppelsechsring**

Die Besetzung der Positionen ist nur durch ein Kation auf Position I oder durch zwei Kationen auf den beiden Positionen I' möglich. Je nach Austauschrate ändert sich die Gesamtzahl der Kationen, wenn einwertige  $\text{Na}^+$ -Kationen durch zweiwertige  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen ausgetauscht werden. Die Beziehungen zwischen der energetischen Wertigkeit der Kationenplätze und ihrer Belegung führen dann zu folgendem Verteilungsschema für eine Superkäfereinheit:

- < 32 Kationen pro Einheitszelle: je nach Art der Kationen wird die Position I oder II bevorzugt, z. B.  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen bevorzugen Position I [32]

- 32 - 64 Kationen pro Einheitszelle: je nach Art der Kationen wird die Position I oder II bevorzugt, wenn die Position I aufgrund zu vieler Kationen nicht besetzt werden kann, ordnen sich die Kationen auf den Positionen I' und II an
- > 64 Kationen pro Einheitszelle: Position I' und II sind vollständig besetzt, alle anderen Kationen befinden sich in Position III und III' [18].

Das Basismaterial NaX wurde, wie auch die LTA-Zeolithe, von der Chemiewerk Bad Köstritz GmbH aus Natriumsilikat, Natriumaluminat und Natriumhydroxid in flüssiger Phase synthetisiert [85]. Die Primärkristalle haben eine Größe von 2,0  $\mu\text{m}$ -5,0  $\mu\text{m}$ . In einem Ionenaustausch in der flüssigen Phase wurden Natriumionen gegen Calciumionen ausgetauscht. Dazu wurde die granuliert Natriumform (NaX) in einer Ionenaustauscherkolonne bei 298,15 K kontinuierlich von einer Lösung aus Wasser und Calciumchlorid mit einer Molarität zwischen 0,1-0,5  $\text{mol l}^{-1}$  durchströmt. Anschließend erfolgte eine Aktivierung der Zeolithe bei Temperaturen von 573,15 K - 673,15 K. Die Austauschrate gibt die Menge an Natriumkationen an, die aus dem Ausgangsmaterial NaX entfernt und durch Calciumkationen ausgetauscht wurden. Die Materialien in dieser Arbeit haben Austauschraten von 0 %, 19 %, 36 %, 50 %, 56 %, 71 % und 90 %. Alle untersuchten Zeolithe sind bindemittelfrei.

In Tabelle 5 sind Veränderungen im Zeolith mit zunehmendem Austauschgrad veranschaulicht. Ausgehend von den oben beschriebenen Überlegungen wird für die Natriumform NaX von einer vollständigen Besetzung der Kationenpositionen I' und II mit jeweils 32 Kationen ausgegangen (Austauschrate 0 %, 88  $\text{Na}^+$ -Kationen). Die restlichen 24 Kationen besetzen die Positionen III und III'. Da für  $\text{H}_2\text{S}$ -Moleküle nur Kationen an den Positionen II, III und III' zugänglich sind, ergibt sich eine Anzahl von 56 zugänglichen Kationen. Beim Kationenaustausch werden zwei einwertige Natriumkationen gegen ein zweiwertiges Calciumkation ausgetauscht. Mit zunehmender Austauschrate nimmt die Gesamtzahl der Kationen ab. So beträgt bei einer Austauschrate von 19 % die Gesamtzahl der Kationen 80, aufgeteilt in 72  $\text{Na}^+$ - und 8  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen. Es wird angenommen, dass die an den Positionen III und III' schwach gebundenen Kationen beim Ionenaustausch als erste entfernt werden. Da die Gesamtzahl der Kationen immer noch größer als 64 ist, sind die beiden Kationenpositionen I' und II weiterhin vollständig besetzt. Die restlichen 16 Kationen besetzen die Positionen III und III'. Die Zahl der zugänglichen Kationen ergibt 48. Die eingebrachten Calciumkationen reichern sich vermutlich an den höherwertigen Positionen I' und II an, nicht an den Positionen III oder III'. Wenn also der Austauschgrad schrittweise auf 50 % erhöht wird, werden die Kationen auf den Positionen III und III' nach und nach entfernt. Ab einem Austauschgrad von

56 % sind keine Kationen mehr in dieser Position vorhanden. Unterhalb einer Gesamtzahl von 64 Kationen (Austauschgrad von 54,5 %) wird eine Aussage über die Belegung der Kationenpositionen I, I' und II schwierig. Da nicht eindeutig bestimmt werden kann, welche und wie viele Kationen sich jeweils in Position I und I' befinden, was sich direkt auf die Anzahl und Art der für die Adsorption relevanten Kationen in Position II auswirkt, wird hier keine Zahl für die Besetzung der jeweiligen Positionen angegeben. Dementsprechend beschränkt sich die Interpretation der experimentellen Ergebnisse auf diejenigen Effekte, die sich mit der Kenntnis der Kationenverteilung eindeutig erklären lassen. Für eine detailliertere Diskussion wäre es notwendig, die genaue Besetzung der Kationenpositionen zu bestimmen. Analog zu den LTA-Zeolithen wurden auch von einigen Proben der Faujasit-Zeolithe XRD-Messungen vom Max-Planck-Institut für Kohleforschung durchgeführt. Aufgrund der komplexeren Kristallstruktur war jedoch keine Bestimmung der Kationenpositionen möglich, sodass zu diesem Zeitpunkt die Interpretation der Ergebnisse auf Grundlage der theoretischen Überlegungen stattfinden muss.

**Tabelle 5: Veränderungen in der Einheitszelle während des Austauschs von Na<sup>+</sup>-Kationen gegen Ca<sup>2+</sup>-Kationen**

| Austauschgrad                    | 0%                                                                                          | 19%                                                                                         | 36%                                                                                         | 50%                                                                                         | 56%                                                                 | 71%                                                                 | 90%                                                                 | 100%                                                                |
|----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Anzahl der Kationen              | 88                                                                                          | 80                                                                                          | 72                                                                                          | 66                                                                                          | 59                                                                  | 52                                                                  | 50                                                                  | 44                                                                  |
| Anzahl der erreichbaren Kationen | 56                                                                                          | 48                                                                                          | 40                                                                                          | 36                                                                                          | 34                                                                  | 32                                                                  | 32                                                                  | 32                                                                  |
| Anzahl und Art der Kationen      | 88 Na <sup>+</sup><br>0 Ca <sup>2+</sup>                                                    | 72 Na <sup>+</sup><br>8 Ca <sup>2+</sup>                                                    | 56 Na <sup>+</sup><br>16 Ca <sup>2+</sup>                                                   | 44 Na <sup>+</sup><br>22 Ca <sup>2+</sup>                                                   | 30 Na <sup>+</sup><br>29 Ca <sup>2+</sup>                           | 16 Na <sup>+</sup><br>36 Ca <sup>2+</sup>                           | 12 Na <sup>+</sup><br>38 Ca <sup>2+</sup>                           | 0 Na <sup>+</sup><br>44 Ca <sup>2+</sup>                            |
| Na <sup>+</sup> Positionierung   | Na <sup>+</sup> -I'<br>Na <sup>+</sup> -II<br>Na <sup>+</sup> -III<br>Na <sup>+</sup> -III' | Na <sup>+</sup> -I'<br>Na <sup>+</sup> -II<br>Na <sup>+</sup> -III<br>Na <sup>+</sup> -III' | Na <sup>+</sup> -I'<br>Na <sup>+</sup> -II<br>Na <sup>+</sup> -III<br>Na <sup>+</sup> -III' | Na <sup>+</sup> -I'<br>Na <sup>+</sup> -II<br>Na <sup>+</sup> -III<br>Na <sup>+</sup> -III' | Na <sup>+</sup> -I'<br>Na <sup>+</sup> -II                          | Na <sup>+</sup> -I'<br>Na <sup>+</sup> -II                          | Na <sup>+</sup> -I'<br>Na <sup>+</sup> -II                          | -                                                                   |
| Ca <sup>2+</sup> Positionierung  | -                                                                                           | Ca <sup>2+</sup> -I'<br>Ca <sup>2+</sup> -II                                                | Ca <sup>2+</sup> -I'<br>Ca <sup>2+</sup> -II                                                | Ca <sup>2+</sup> -I'<br>Ca <sup>2+</sup> -II                                                | Ca <sup>2+</sup> -I<br>Ca <sup>2+</sup> -I'<br>Ca <sup>2+</sup> -II | Ca <sup>2+</sup> -I<br>Ca <sup>2+</sup> -I'<br>Ca <sup>2+</sup> -II | Ca <sup>2+</sup> -I<br>Ca <sup>2+</sup> -I'<br>Ca <sup>2+</sup> -II | Ca <sup>2+</sup> -I<br>Ca <sup>2+</sup> -I'<br>Ca <sup>2+</sup> -II |

Zur Charakterisierung der FAU-Zeolithe wurden Stickstoffisothermen volumetrisch bei 77 K mit einem Bel-Sorb Mini Messgerät (Bel Japan) gemessen. Vor der Messung wurden die Zeolithe 6 Stunden lang unter Vakuum konditioniert. Die spezifische BET-Oberfläche (DIN ISO 9277) und das Porenvolumen nach Gurvich (DIN 66134) sind in Tabelle 6 dargestellt.

**Tabelle 6: Spezifische BET-Oberfläche und Porenvolumen der FAU-Zeolithe**

| Adsorbens   | BET Oberfläche [ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ] | Porenvolumen [ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ] |
|-------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------|
| NaX         | 847                                           | 0,32                                         |
| CaNaX(19 %) | 831                                           | 0,32                                         |
| CaNaX(36 %) | 831                                           | 0,32                                         |
| CaNaX(50 %) | 830                                           | 0,32                                         |
| CaNaX(56 %) | 833                                           | 0,32                                         |
| CaNaX(71 %) | 842                                           | 0,33                                         |
| CaNaX(90 %) | 837                                           | 0,33                                         |

Die Werte für die BET-Oberfläche und das Porenvolumen liegen jeweils in der gleichen Größenordnung und innerhalb des Fehlerbereichs von 2 %. Außerdem ist mit zunehmendem Austauschgrad kein Trend zu erkennen (durchschnittliche BET-Oberfläche  $835,8 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$  und durchschnittliches Porenvolumen  $0,3215 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ ). Es wird daher davon ausgegangen, dass die BET-Oberfläche und das Porenvolumen der untersuchten FAU-Zeolithe unabhängig vom Grad des Kationenaustauschs sind.

#### 4.1.2 Adsorptive und Trägergas

An den beschriebenen Zeolithen wurde die Adsorption der Schwefelkomponenten Schwefelwasserstoff und Methylmercaptan untersucht. Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) wurde von Air Liquide mit einer Reinheit von  $> 99,5 \%$  und Methylmercaptan ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ) von Sigma Aldrich mit einer Reinheit von  $> 98 \%$  bezogen. Tabelle 7 zeigt die relevanten physikalischen Eigenschaften der beiden Adsorptive.

**Tabelle 7: Eigenschaften der verwendeten Moleküle [86]**

|                                       | Schwefelwasserstoff  | Methylmercaptan        |
|---------------------------------------|----------------------|------------------------|
| Summenformel                          | $\text{H}_2\text{S}$ | $\text{CH}_3\text{SH}$ |
| Molmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]      | 34,08                | 48,11                  |
| Kritischer Moleküldurchmesser<br>[nm] | 0,36                 | 0,45                   |
| Dipolmoment [D]                       | 0,98                 | 1,52                   |

Schwefelwasserstoff gilt mit einem Dipolmoment von 0,98 D als polar. Daher wird erwartet, dass die Adsorption an den Zeolithen hauptsächlich durch anziehende elektrostatische

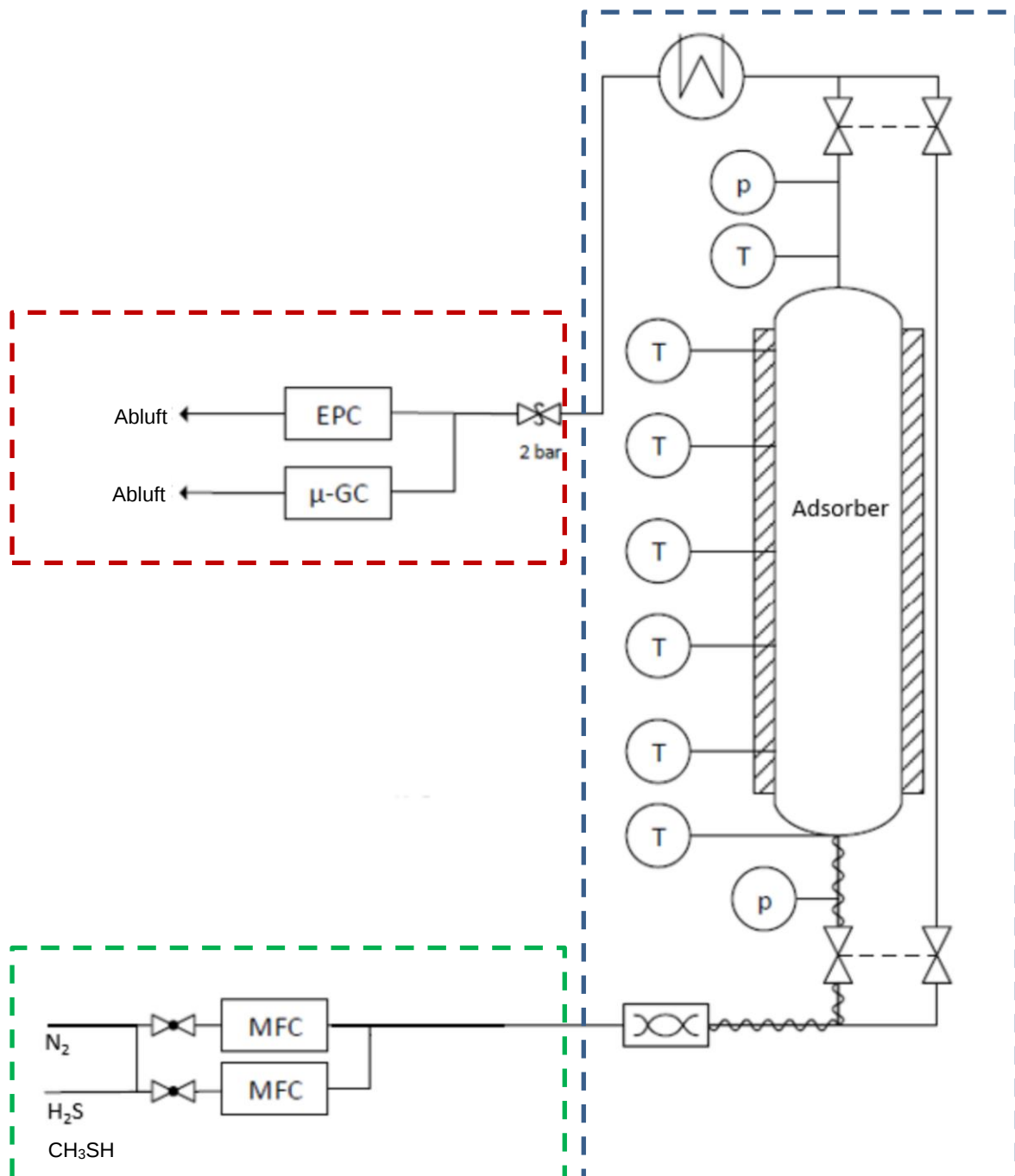
Kationen-Dipol-Wechselwirkungen mit den Kationen und Anionen-Dipol-Wechselwirkungen mit den Sauerstoffatomen des Zeolithgitters, die delokalisierte negative Ladungen tragen, verursacht wird [87]. Methylmercaptan besteht aus einer Methylgruppe ( $\text{CH}_3$ ) und einer funktionellen Thiolgruppe ( $-\text{SH}$ ). Durch den elektronenschiebenden induktiven Effekt (+I-Effekt) der Methylgruppe kommt es zu einer permanenten Ladungsverschiebung und zur Ausbildung eines Dipolmoments von 1,52 D. Für Methylmercaptan werden somit ebenfalls anziehende elektrostatische Wechselwirkungen zu den Kationen und den Sauerstoffatomen des Zeolithgitters erwartet. Durch die Methylgruppe ist zudem die Ausbildung Dispersionswechselwirkungen (Van-der-Waals-Kräfte) möglich.

Als Trägergas wird Stickstoff aus der universitätseigenen Infrastruktur mit einer Reinheit von 99,999 % und einem Taupunkt unter  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  verwendet.

## **4.2 Versuchsanlage und -durchführung**

Zur Durchführung der Adsorptionsversuche wurde eine Festbettadsorptionsanlage verwendet. Abbildung 20 zeigt schematisch den Versuchsaufbau. Die Versuchsanlage kann dabei in drei Bereiche unterteilt werden:

- A) Gasmischstrecke (grün)
- B) Adsorbereinheit (blau)
- C) Analyseeinheit (rot)



**Abbildung 20: Schematisches Fließbild der Festbett-Versuchsanlage; MFC = Massenflussregler; EPC = elektronische Druckregelung;  $\mu$ -GC= Mikrogaschromatograph**

In der Gasmischstrecke erfolgt die Einstellung des Rohgasstroms. Die Volumenströme des Matrixgases und der Adsorptive können mit Massendurchflussreglern (Mass Flow Controller, „MFC“) festgelegt werden. Dadurch wird eine konstante und zeitunabhängige Regelung möglich. Die hier verbauten MFCs stammen von der Firma Bronkhorst High-Tech. Ein Peltier-Element sorgt für eine konstante Temperierung von 27 °C der MFCs, um Umwelteinflüsse zu minimieren. Als Matrixgas kann Stickstoff über einen der verwendeten MFCs zugegeben werden. Der Stickstoff dient ebenfalls als Trägergas für die Adsorptive, die in gewünschter

Konzentration zum Matrixgas hinzudosiert werden können. Die Adsorptiv-Trägergasströme und der Matrixgasstrom werden zusammengeführt und statischen Mischer durchmischt. Es entsteht ein homogenes Rohgasgemisch, welches wahlweise durch den Bypass oder in den Adsorber geleitet werden kann. Die Adsorbereinheit beinhaltet einen Festbettadsorber aus Edelstahl mit einer maximalen Festbetthöhe von 17,5 cm und einem Innendurchmesser von 3,8 cm. Die Doppelmantelausführung der Adsorberwand ermöglicht eine Temperatureinstellung des Innenraums des Adsorbers mit einem temperierten Fluid. Die Temperierung des Fluids erfolgt mithilfe eines Kälteumwälzthermostaten der Firma Julabo Typ F32 ME. Über die Länge des Adsorbers sind fünf Temperaturmessstellen in gleichmäßigen Abständen integriert. Diese ermöglichen eine Überwachung des Prozessablaufs im Adsorber. Am Eintritt und Austritt des Adsorbers sind jeweils eine zusätzliche Temperaturmessstelle sowie eine Druckmessung eingebaut. Für die Temperaturmessung werden Thermoelemente des Typ T genutzt. Diese sind für einen Anwendungsbereich von -185 °C bis 400 °C geeignet und weisen einen Messfehler von  $\pm 0,5$  K auf. Die Thermoelemente nutzen die Thermospannung bei einem Temperaturgefälle zwischen einer Messstelle und einer Vergleichsstelle. Für die Druckmessung werden Druckmessumformer vom Typ BMP 331 Pi der Firma BD Sensors verwendet. Mit zwei parallelen Zwei-Wege-Ventilen kann der Gasstrom über einen Bypass am Adsorber vorbeigeleitet werden. Über die am Adsorber vorbeigeführte Verdünnungsleitung kann bei einem Desorptionsprozess eine Verdünnung mit Stickstoff zur Verhinderung von Kondensation infolge einer zu hohen Stoffkonzentration vorgenommen werden. Die in der Anlage verbauten Rohrleitungen haben einen Durchmesser von 6 mm bzw. 10 mm. Zum Aufheizen des eintretenden Gasstroms werden zwei Heizleitungen der Firma Horst verwendet. Eine Heizleitung weist eine Leistung von 160 W und eine Länge von 3 m auf, die andere erbringt 500 W bei 4 m Länge. Mithilfe von Heizelementen kann eine weitere Temperatureinstellung erfolgen. Die Einstellung der Solltemperatur der Heizelemente wird dabei durch eine Temperaturregeleinheit Typ HA MC1 der Firma Horst realisiert. Somit können Temperaturen zwischen 25 °C und 300 °C stufenlos eingestellt werden.

Die Analyseeinheit besteht zum einen aus einem Druckregelement und zum anderen aus einem Mikro-Gaschromatograph zur Bestimmung der Adsorptivkonzentration im Gasstrom. Der verwendete Mikro-Gaschromatograph (CP-4900) stammt von der Firma Agilent Technologies. Durch den herrschenden Überdruck in der gesamten Anlage von 1,3 bar abs. gelangt das Probengas zur Probenschleife des Gaschromatographen. Zur Analyse des Gasgemisches erfolgt eine Verdünnung mit dem Trägergas Helium. Das entstehende Gemisch wird anschließend in Trennsäulen geleitet. Der Mikro-Gaschromatograph ist mit zwei

Trennsäulen ausgestattet (PoraPLOT Q, CPSil 5 CB). Das Messintervall zwischen zwei Analysen kann zwischen 60 s und 120 s variiert werden. Die untere Auflösungsgrenze liegt bei 2 ppm. Die Druckeinstellung der gesamten Anlage wird über einen elektronischen Druckregler (electronic pressure controller, „EPC“) der Firma Bronkhorst High-Tech realisiert. Mithilfe eines Regelventils des Typ F-004BI-NU-44-K können die digitalen Druckmessgeräte des Typ P502C-&K04-RBD-49-K innerhalb der Regeleinheit den Druck des Systems messen.

Bevor ein Adsorptionsversuch durchgeführt werden kann, ist eine Konditionierung der Adsorbentien notwendig, um Wasser und andere Verbindungen zu desorbieren. Der Restwassergehalt nach der Konditionierung wurde mittels Karl-Fischer-Titration bestimmt. Nach der Konditionierung sollten die Zeolithe einen Restwassergehalt von ca. 1 Ma.-% aufweisen. Dieser Wert kann durch Ausheizen erreicht werden, ohne die Struktur der Zeolithe anzugreifen. Die Konditionierung erfolgt für 4 h unter Stickstoffatmosphäre. Für die LTA-Zeolithe wird der angestrebte Restwassergehalt bereits bei einer Ausheiztemperatur von 300 °C erreicht, die Faujasite benötigen eine Konditionierung bei 350 °C.

Nach dem Ausheizen kann das konditionierte Adsorbens abgewogen und heiß in den Adsorber gefüllt werden. Der Adsorber wird im Anschluss mit einem trockenen Stickstoffstrom von 10 NL min<sup>-1</sup> durchströmt. Dieser kühlt das Adsorbens bis zur Erreichung des thermischen Gleichgewichts ab. Die Durchführung aller Versuche erfolgte im Temperaturbereich zwischen 25 °C und 85 °C und bei einem Druck von 1,3 bar. Nachdem das thermische Gleichgewicht erreicht ist, wird der Gasstrom zur Konzentrationseinstellung des Gasgemischs über zwei pneumatisch betriebene Ventile auf den Bypass umgeleitet. Über die Massendurchflussregler wird die gewünschte Adsorptivkonzentration eingestellt. Sobald sich konstante Konzentrationswerte der Adsorptive im Gasstrom über einen Zeitraum von 30 min ausgebildet haben, kann der Versuch gestartet werden. Dazu wird der Gasstrom vom Bypass-Betrieb wieder auf den Adsorber umgeleitet. Die Datenerfassung und Steuerung der Versuchsanlage erfolgt mit einer Labview-Benutzeroberfläche und dem Steuerprogramm des Gaschromatographen Galaxy Chromatography Data System.

Wenn die vom Gaschromatographen detektierte Konzentration der Adsorptive am Ausgang des Adsorbers der Eingangskonzentration entspricht und die maximale Abweichung innerhalb der letzten 45 min geringer als 0,3 % ist, befindet sich das System im Gleichgewicht. Nun kann der nächste Gleichgewichtspunkt eingestellt oder der Versuch beendet werden. Mit diesem Verfahren sind Messungen von einzelnen Durchbruchkurven und kumulativen

Durchbruchskurven zur anschließenden Isothermenbestimmung für Adsorptivkonzentrationen von 30 ppm bis zu 2000 ppm möglich.

### 4.3 Versuchsauswertung

Zur Versuchsauswertung wurde die Gleichgewichtsbeladung aus den aufgenommenen Durchbruchskurven berechnet und eine Fehlerrechnung durchgeführt.

#### Berechnung der Gleichgewichtsbeladung

Die Gleichgewichtsbeladung eines Adsorbens  $X_{Gl}$  beschreibt das Verhältnis der adsorbierten Stoffmenge  $n_{Ad}$  zur Masse des Adsorbens  $m_{Ads}$  (Gleichung (4.3.1)). Die Gleichgewichtsbeladung  $X_{Gl}$  für eine bestimmte Adsorptivkonzentration kann aus der Durchbruchskurve berechnet werden. So kann für jeden Isothermenmesspunkt die Gleichgewichtsbeladung  $X_{Gl}$  für die entsprechende Adsorptivkonzentration bestimmt werden.

$$X_{Gl} = \frac{n_{Ad}}{m_{Ads}} \quad (4.3.1)$$

Die adsorbierte Stoffmenge kann aus einer Massenbilanz um den Adsorber und der anschließenden Integration vom Start der Messung  $t_0$  bis zum Gleichgewichtszeitpunkt  $t_{Gl}$  (Abbildung 21) erhalten werden. Mit dem Stoffstrom  $\dot{n}_{ges}$  ergibt sich Gleichung (4.2.2).

$$n_{Ad} = \dot{n}_{ges} \int_{t_0}^{t_{Gl}} \left( \frac{y_{ein} - y_{aus}}{1 - y_{aus}} \right) dt \quad (4.2.2)$$

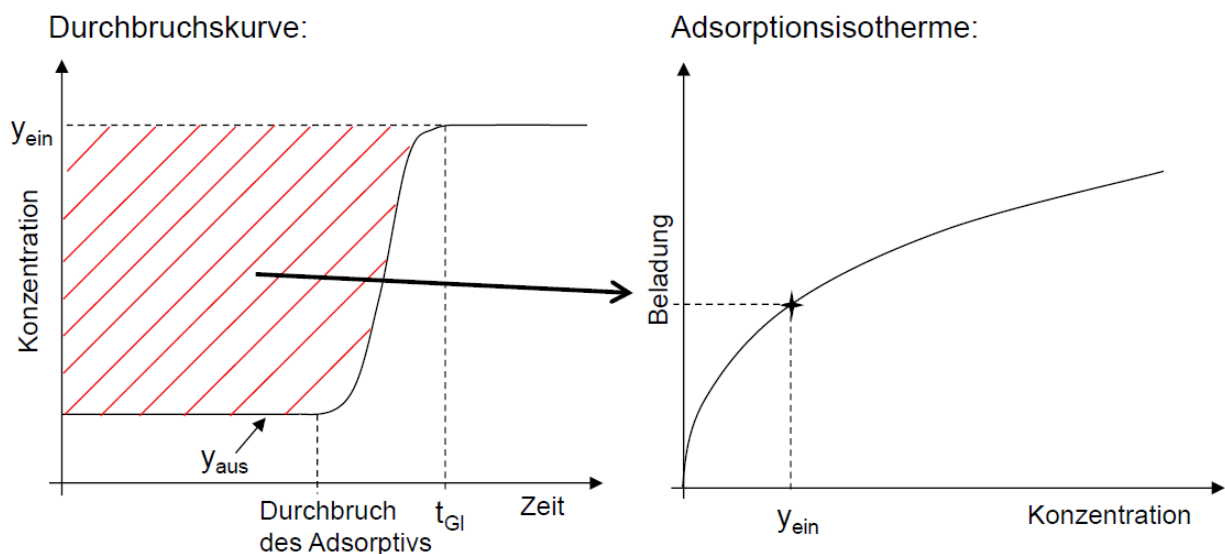


Abbildung 21: Ermittlung der Gleichgewichtsbeladung aus der experimentellen Durchbruchskurve

Vereinfacht kann Gleichung (4.2.2) als Summe der Konzentrationsdifferenzen über das entsprechende Zeitintervall geschrieben werden. So ergibt sich für die Gleichgewichtsbeladung  $X_{Gl}$  bei der Einkomponentenadsorption Gleichung (4.3.3).

$$X_{Gl} = \frac{\dot{n}_{ges}}{m_{Ads}} \sum_{i=1}^n \left( \frac{y_{ein} - y_{i,aus}}{1 - y_{i,aus}} \right) \cdot \Delta t_i \quad (4.3.3)$$

Bei der kumulativen Isothermenmessung wird die Beladung des folgenden Messpunktes zur Beladung des vorherigen Messpunktes addiert.

Um eine mathematische Darstellung der Gleichgewichtskapazität über der Konzentration zu ermöglichen, erfolgt die Bestimmung von Isothermengleichungen. Dazu werden die Parameter der Isothermengleichung an die experimentell ermittelten Daten angepasst. Dabei gilt die Annahme, dass das Trägergas nicht adsorbiert wird. Alle in dieser Arbeit vermessenen Stoffsysteme weisen Isothermenverläufe auf, die sich entweder der Dual-Site-Langmuir-Isotherme (DSL) (Gl. (4.3.4)) oder der Freundlichisotherme (Gl. (4.3.5)) beschreiben lassen.

$$X_{Gl}(T) = X_{mon_A}(T) \cdot \frac{b_A(T) \cdot y}{1 + b_A(T) \cdot y} + X_{mon_B}(T) \cdot \frac{b_B(T) \cdot y}{1 + b_B(T) \cdot y} \quad (4.3.4)$$

$$X_{Gl}(T) = k_F(T) \cdot y^{n(T)} \quad (4.3.5)$$

Die Ermittlung der temperaturabhängigen Parameter  $X_{mon_i}(T)$  und  $b_i(T)$  bzw.  $k_F(T)$  und  $n(T)$  erfolgt mithilfe des Programms Origin.

### Fehlerrechnung

Die aus den experimentellen Daten berechneten Gleichgewichtsbeladungen beinhalten Fehler, die bei der Versuchsdurchführung entstehen. Dabei kann zwischen statistischen und systematischen Fehlern unterschieden werden. Systematische Fehler sind auf äußere Einflüsse zurückzuführen und verursachen eine dauerhafte Abweichung in eine Richtung vom tatsächlichen Messwert. Diese Fehler können durch eine fehlerhafte Bedienung der Versuchsanlage oder eine falsche Kalibration der Messgeräte entstehen. Statistische Fehler stellen eine zufällige Streuung des Messwerts dar. Die gemessenen Werte enthalten positive und negative Abweichungen vom tatsächlichen Wert. Diese Abweichungen entstehen durch Ungenauigkeiten der verwendeten Messgeräte und werden vom Hersteller als Messfehler des

Geräts angegeben. Für die Bestimmung der Gleichgewichtsbeladung ist die Messung der Adsorbensmasse, des Stoffstroms und der Adsorptivkonzentration im Gas erforderlich. Die vom Hersteller angegebenen Messfehler der dazu verwendeten Geräte sind in Tabelle 8 aufgelistet.

**Tabelle 8: Systematische und statistische Fehler der Messgeräte**

| Messgröße                     | Messgerät               | Angegebener Fehler              |
|-------------------------------|-------------------------|---------------------------------|
| Masse des Adsorbens $m_{Ads}$ | Waage                   | $\pm 0,02$ g Linearität         |
|                               | Acculab 3100.2          | $\pm 0,01$ g Reproduzierbarkeit |
| Gaskonzentration $y$          | Gaschromatograph        | $\pm 3$ % vom Messwert          |
|                               | Varian Micro GC CP 4900 | $\pm 0,5$ % Reproduzierbarkeit  |
| Stoffstrom $\dot{n}$          | Massendurchflussregler  | $\pm 0,5$ % vom Messwert        |
|                               | Bronkhorst EL-FLOW      | $\pm 0,1$ % vom Endwert         |
|                               |                         | $\pm 0,2$ % Reproduzierbarkeit  |

Der systematische Fehler für jede Komponente kann nach Gleichung (4.3.3) bestimmt werden.

$$\left(\frac{\Delta X}{X}\right)_{\text{sys}} = \left(\frac{\Delta m_{\text{Ads}}}{m_{\text{Ads}}}\right)_{\text{sys}} + \left(\frac{\Delta y}{y}\right)_{\text{sys}} + \left(\frac{\Delta \dot{n}}{\dot{n}_{\text{ges}}}\right)_{\text{sys}} \quad (4.3.3)$$

Die Adsorptivströme sind im Vergleich zum Matrixgasstrom vernachlässigbar klein. Für die Bestimmung des systematischen Fehlers reicht demnach die Betrachtung des Matrixgasstroms aus. Im Folgenden wird der systematische Fehler beispielhaft für eine Durchbruchkurvenmessung in einem System mit binderfreien NaA Zeolithen (NaA) und der adsorbierenden Komponente Schwefelwasserstoff berechnet. Die Messung fand bei einer Temperatur von 25 °C und einer Adsorptivkonzentration von 1000 ppm statt.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta X_i}{X_i}\right)_{\text{sys}} &= \pm \left( \frac{0,02 \text{ g}}{129,11 \text{ g}} + 0,03 + 0,005 + 0,001 \cdot \frac{10 \frac{\text{nl}}{\text{min}}}{10,01 \frac{\text{nl}}{\text{min}}} \right) \cdot 100 \% \\ &= \pm 3,62 \% \end{aligned} \quad (4.3.4)$$

Zur Bestimmung des statistischen Fehlers wird die Gaußsche Fehlerfortpflanzung verwendet. Damit kann der Fehler einer Funktion  $f$ , die von  $n$  unabhängigen Größen abhängig ist, durch Bildung der partiellen Ableitungen  $\frac{\partial f}{\partial x_n}$  und Multiplikation mit dem vom Hersteller angegebenen Fehler berechnet werden (Gl. (4.3.5)).

$$\Delta f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \cdot \Delta x_1\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \cdot \Delta x_2\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n} \cdot \Delta x_n\right)^2} \quad (4.3.5)$$

Zur Bestimmung der Gleichgewichtsbeladung werden der Stoffstrom, die Adsorbensmasse, die Zeit sowie die Ein- und Austrittskonzentrationen der Adsorptive benötigt. Aufgrund der präzisen Zeiterfassung kann der statistische Fehler der Zeit vernachlässigt werden. Daraus folgt für den statistischen Fehler der Gleichgewichtsbeladung Gleichung (4.3.6).

$$\left(\frac{\Delta X}{X}\right)_{stat} = \sqrt{\left(\frac{\frac{\partial X}{\partial \dot{n}}}{X_1}\right)^2 \cdot (\Delta \dot{n})^2 + \left(\frac{\frac{\partial X}{\partial m_{Ads}}}{X_1}\right)^2 \cdot (\Delta m_{Ads})^2 + \left(\frac{\frac{\partial X}{\partial y_{ein}}}{X}\right)^2 \cdot (\Delta y_{ein})^2 + \left(\frac{\frac{\partial X}{\partial y_{aus}}}{X}\right)^2 \cdot (\Delta y_{aus})^2} \quad (4.3.6)$$

Für die partiellen Ableitungen multipliziert mit den Messfehlern nach Herstellerangaben ergeben sich die folgenden Gleichungen (4.3.7) bis (4.3.10).

$$\left(\frac{\frac{\partial X}{\partial \dot{n}}}{X}\right)^2 \cdot (\Delta \dot{n})^2 = \left(\frac{\Delta \dot{n}}{\dot{n}}\right)^2 \quad (4.3.7)$$

$$\left(\frac{\frac{\partial X}{\partial m_{Ads}}}{X}\right)^2 \cdot (\Delta m_{Ads})^2 = \left(\frac{\Delta m_{Ads}}{m_{Ads}}\right)^2 \quad (4.3.8)$$

$$\left(\frac{\frac{\partial X}{\partial y_{ein}}}{X}\right)^2 \cdot (\Delta y_{ein})^2 = \frac{\sum_i^n \left(\frac{\Delta t_i}{1 - y_{aus,i}}\right)^2 \cdot (\Delta y_{ein})^2}{\left(\sum_i^n \left(\frac{y_{ein} - y_{aus,i}}{1 - y_{aus,i}}\right) \cdot \Delta t_i\right)^2} \quad (4.3.9)$$

$$\left(\frac{\frac{\partial X}{\partial y_{aus}}}{X_1}\right)^2 \cdot (\Delta y_{aus,2})^2 = \frac{\sum_i^n \left(\frac{y_{ein} - 1}{(y_{aus,i} - 1)^2} \cdot \Delta t_i \cdot y_{aus}\right)^2 \cdot \left(\frac{\Delta y_{aus,2}}{y_{aus,2}}\right)^2}{\left(\sum_i^n \left(\frac{y_{ein} - y_{aus}}{1 - y_{aus,i}}\right) \cdot \Delta t_i\right)^2} \quad (4.3.10)$$

Da die Eintrittskonzentration aus dem arithmetischen Mittel der Austrittskonzentration mit einer großen Anzahl an Messwerten berechnet wird, ist der Fehler für diesen Wert vernachlässigbar klein.

Für die beispielhafte Berechnung des Systems mit Schwefelwasserstoff ergibt sich ein statistischer Fehler der Beladung von  $\left(\frac{\Delta X}{X}\right)_{stat} \approx \pm 0,1 \%$ .

Der relative Gesamtfehler der Durchbruchskurvenmessung kann aus der Addition des systematischen und des statistischen Fehlers erhalten werden (Gl. (4.3.11)).

$$\left(\frac{\Delta X}{X}\right)_{ges} = \left(\frac{\Delta X}{X}\right)_{sys} + \left(\frac{\Delta X}{X}\right)_{stat} = 3,62 \% + 0,1 \% = \pm 3,72 \% \quad (4.3.11)$$

Für die Bestimmung des Fehlers der Beladung bei der kumulativen Isothermenmessung wird eine kumulative Berechnung des Messfehlers verwendet. Der Messfehler der Beladung der im ersten Gleichgewichtspunkt kann analog zur Durchbruchskurvenmessung bestimmt werden (Gl. (4.3.12)).

$$\Delta X_n = \left( \left(\frac{\Delta X}{X}\right)_{sys} + \left(\frac{\Delta X}{X}\right)_{stat,n} \right) \cdot X_n \quad (4.3.12)$$

Der systematische Fehler wird für die folgenden Gleichgewichtspunkte auf die Gesamtbeladung bezogen. Für den statistischen Fehler wird der statistische Fehler der Beladung des vorherigen Gleichgewichtspunkts mit dem Fehler des aktuellen Punkts verrechnet. Gleichung (4.3.13) ergibt sich somit für den Gesamtfehler der Beladung.

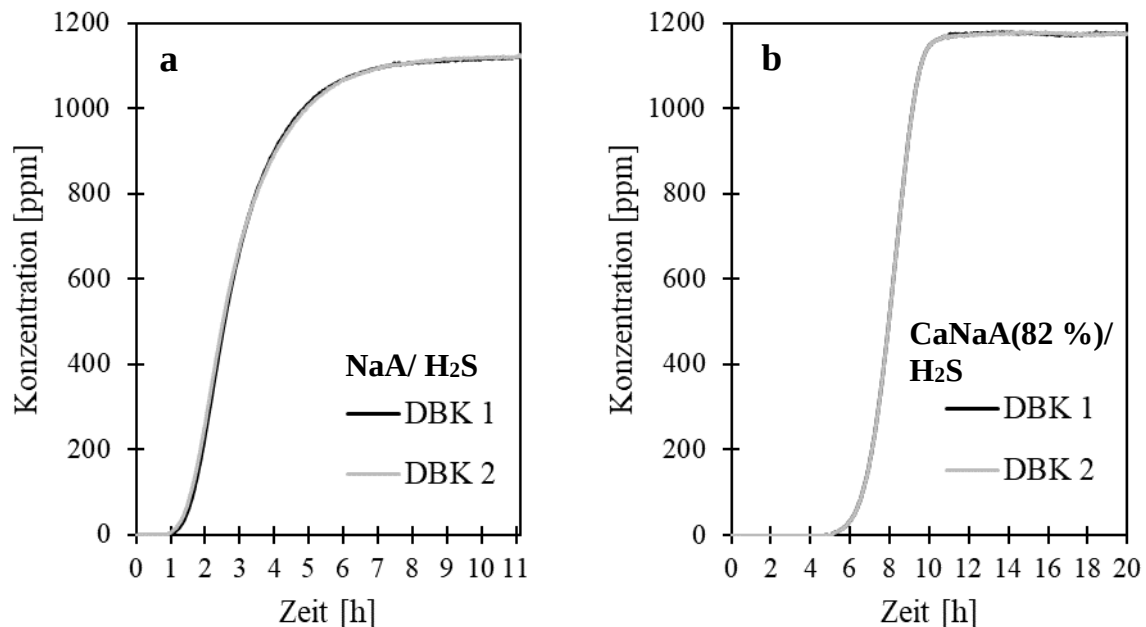
$$\Delta X_n = \left(\frac{\Delta X}{X}\right)_{sys} \cdot X_n + \left( \left(\frac{\Delta X}{X}\right)_{stat,n-1} + \left(\frac{\Delta X}{X}\right)_{stat,n} \right) \cdot (X_n - X_{n-1}) \quad (4.3.13)$$

Abhängig vom Stoffsystem und der jeweiligen Adsorptivkonzentration kann ein Gesamtfehler der Gleichgewichtsbeladung von 3 bis 10 % bestimmt werden

### Experimentelle Reproduzierbarkeit

Die Trennung des Gasgemisches mit einem Mikro-Gaschromatographen beruht auf Wechselwirkungen zwischen einer mobilen Phase (Gasgemisch) und einer stationären Phase (Trennsäulen des  $\mu$ GC). Durch die Alterung der stationären Phase kann es zu Veränderungen der Retentionszeit und der Peakform kommen [88]. Diesem kann mit einer regelmäßigen Kalibration des Gaschromatographen entgegengewirkt werden. Vor jeder Messreihe wurde eine Kalibration des Mikrogaschromatographen mit zertifizierten Prüfgasen vorgenommen. So können systematische Verfälschungen des Messsignals durch Veränderungen oder Alterung der Trennsäule verhindert werden. Weiterhin minimiert der hohe Grad der Automatisierung der Versuchsanlage den Einfluss durch Bedienfehler des Anwenders. Umwelteinflüsse werden weitgehend eliminiert durch die Temperierung des Adsorbers und der Massendurchflussregler sowie die Einstellung des Drucks in der Anlage mittels elektronischer Druckregelung. Zusätzlich zu den theoretischen Bestimmungen des Messfehlers wurde der experimentelle

Fehler mittels Reproduzierbarkeitsmessungen abgeschätzt. Dazu sind in Abbildung 22 jeweils zwei Durchbruchkurvenmessungen mit dem Adsorptiv Schwefelwasserstoff an dem Zeolith NaA und an dem Zeolith CaNaA(82 %) dargestellt.



**Abbildung 22: Wiederholungsmessungen von Schwefelwasserstoff an NaA (a) und CaNaA(82 %) (b) bei 25 °C und 1100 ppm**

Bei beiden Materialien weisen die gemessenen Durchbruchkurven einen identischen Verlauf auf. Für den Zeolith NaA ergeben sich nach Gleichung (4.3.3) Beladungen von  $0,7313 \text{ mol kg}^{-1}$  (DBK 1) und  $0,7351 \text{ mol kg}^{-1}$  (DBK 2). Dies entspricht einer Abweichung von 0,52 %. Ähnlich verhält es sich bei den Beladungen der beiden Durchbruchkurvenmessungen am Zeolith CaNaA(82 %), es können Beladungen von  $2,15 \text{ mol kg}^{-1}$  (DBK 1) und von  $2,13 \text{ mol kg}^{-1}$  (DBK 2) ermittelt werden. Daraus folgt eine Abweichung von 0,93 %. Die experimentell ermittelten Abweichungen der Gleichgewichtsbeladungen sind somit kleiner als der mathematisch abgeschätzte Fehler.

Neben der Überprüfung der Reproduzierbarkeit von Durchbruchkurven wurden die Beladungen aus den kumulativ gemessenen Isothermen mit den Beladungen aus Einzeldurchbruchkurvenmessungen verglichen. Dazu wurden für Schwefelwasserstoff an den Zeolithen NaA und CaNaA(82 %) neben den kumulativen Messungen jeweils vier Einzeldurchbruchkurven bei vier verschiedenen Adsorptivkonzentrationen aufgenommen und die Beladungen verglichen. Die Ergebnisse der kumulativen Isothermenmessung von

Schwefelwasserstoff an dem Zeolithen sind in Abbildung 23 als schwarze Symbole dargestellt. Die grauen Symbole zeigen die ermittelten Beladungen aus Einzeldurchbruchskurven. Die Beladungen aus den Einzeldurchbruchskurven stimmen weitgehend mit den Beladungen aus den kumulativen Isothermenmessungen überein. Für die Beladungen am NaA Zeolith ergibt sich eine mittlere Abweichung von 2,49 %, für die Beladungen am CaNaA(82 %) Zeolith eine mittlere Abweichung von 3,77 %. Demnach kann das zeiteffizientere kumulative Messprinzip zur Bestimmung von Isothermen ohne signifikanten Verlust der Genauigkeit verwendet werden

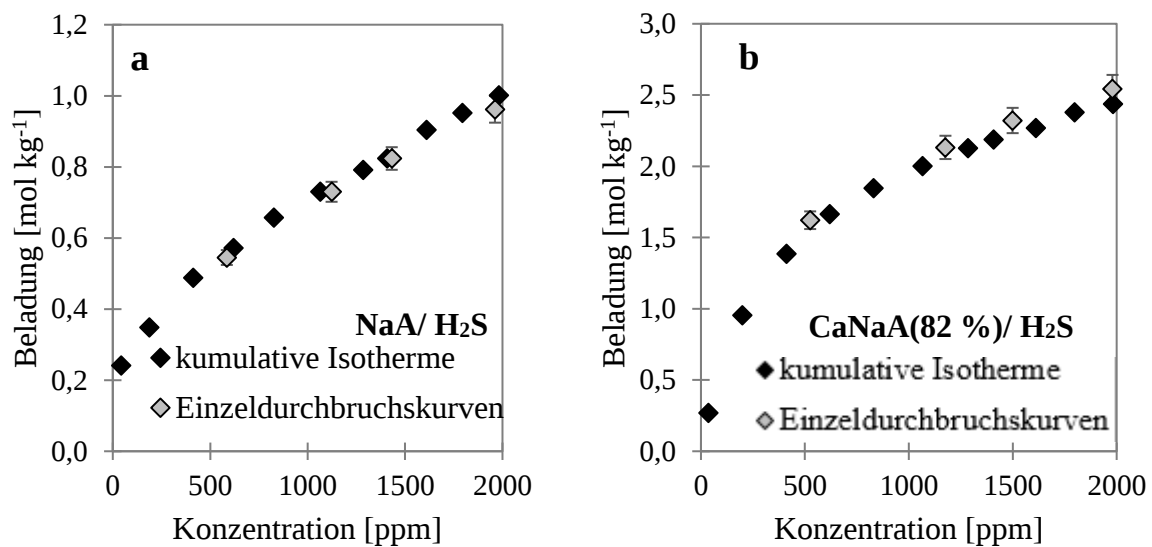


Abbildung 23: Vergleich kumulativer Isothermen mit Beladungen aus Einzeldurchbruchskurven von Schwefelwasserstoff an den Zeolithen NaA (a) und CaNaA(82 %) bei 25 °C

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Adsorption an Linde-Typ-A-Zeolithen

An den acht Linde-Typ-A-Zeolithen wurden H<sub>2</sub>S- und CH<sub>3</sub>SH-Isothermen bei Temperaturen von 25 °C und 85 °C in einem Konzentrationsbereich von 50 ppm bis 2000 ppm gemessen. In den Diagrammen sind Beladungen in [mol kg<sup>-1</sup>] gegen die Gasphasenkonzentration in [ppm] aufgetragen. Die Symbole zeigen die experimentellen Daten an, und die Linien stellen die angepassten Isothermen dar. Die Isothermen-Parameter sind in Tabelle 9 und Tabelle 10 angegeben, und die gemessenen Datenpunkte sind in den Tabellen S1 und S2 im Anhang aufgeführt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Fehlerbalken für die H<sub>2</sub>S-Isothermen bei 85 °C und die CH<sub>3</sub>SH-Isothermen nicht angegeben.

### 5.1.1 Thermodynamik der Adsorption von H<sub>2</sub>S an Linde-Typ-A-Zeolithen bei 25 °C

Abbildung 24 zeigt die gemessenen Adsorptionsisothermen von H<sub>2</sub>S an den acht untersuchten LTA-Zeolithen. Anhand der Form der Isothermen lassen sich die Zeolithmaterialien in zwei Gruppen einteilen. Die Beladungen auf Zeolith NaA und Zeolith CaNaA (19%) zeigen einen steilen Anstieg der Kapazität im niedrigen Konzentrationsbereich (bei ca. 50 ppm). Anschließend folgt bei einer weiteren Erhöhung der Adsorptivkonzentration ein langsamerer Kapazitätsanstieg. Die Stoffe mit dieser charakteristischen Isothermenform werden im Folgenden als „Gruppe 1“ bezeichnet. Der steile Isothermenverlauf bei niedrigen Konzentrationen deutet auf sehr starke Wechselwirkungen bei der Adsorption hin. Im höheren Konzentrationsbereich wird ein flacherer Kapazitätsanstieg beobachtet, was auf die Ausbildung schwächerer Wechselwirkungen hinweist. Dementsprechend lassen sich zwei energetisch sehr unterschiedliche Typen von Adsorptionsstellen identifizieren. „Typ A“ bietet eine geringe Anzahl energetisch hochwertiger Adsorptionsplätze, die bereits bei Konzentrationen von ca. 200 ppm vollständig gesättigt sind. Im Gegensatz dazu gibt es viele Adsorptionsplätze des „Typs B“, die energetisch weniger wertvoll sind. Eine Sättigung dieser Plätze ist in dem untersuchten Konzentrationsbereich nicht zu beobachten.

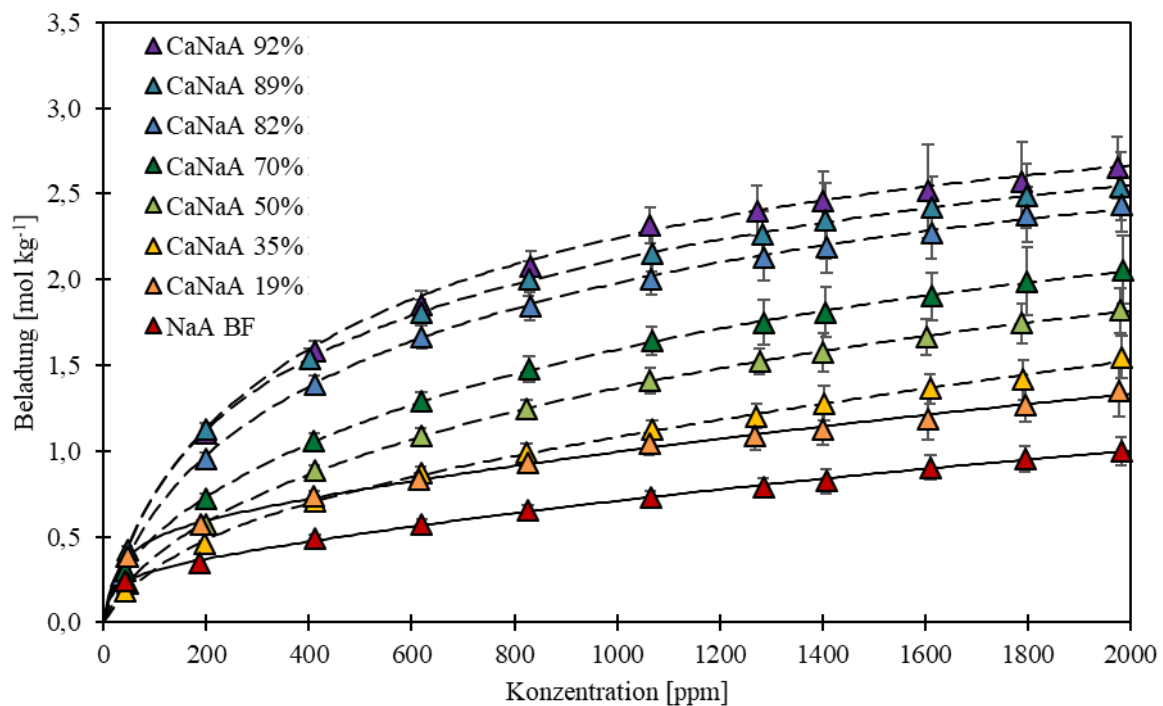


Abbildung 24: H<sub>2</sub>S-Adsorptionsisothermen an LTA-Zeolithen mit unterschiedlichen Ca<sup>2+</sup>-Austauschgraden bei 25 °C

Die Adsorptionsisothermen von  $\text{H}_2\text{S}$  an den Materialien NaCaA (35%) bis NaCaA (92%) weisen eine andere Isothermenform auf ("Gruppe 2"). Zwar zeigen auch diese Isothermen einen steilen Kapazitätsanstieg mit anschließender Abflachung der Isotherme bei höheren Konzentrationen, doch ist der Abfall der Steigung im Vergleich zu den Isothermen der "Gruppe 1" weniger stark ausgeprägt, sodass kein Knick zu erkennen ist. Hinweise auf die Existenz der beiden energetisch unterschiedlichen Typen von Adsorptionsplätzen ist bei Austauschraten zwischen 35 % und 92 % bei 25 °C nicht zu erkennen. Daher wird eine Verringerung der Anzahl der „Typ A“-Plätze bei einer Erhöhung des Austauschgrades angenommen, bis hin zum vollständigen Verschwinden dieser Plätze. Die energetisch hochwertige Adsorption an Plätzen des „Typs A“ folgt einem chemisorptiven Mechanismus, der im weiteren Verlauf des Kapitels diskutiert wird. Oberhalb eines Austauschgrades von 35 % scheinen nur noch Adsorptionsstellen des „Typs B“ zu existieren. Die Adsorptionsstellen des „Typs B“ werden physikalischen Wechselwirkungen zwischen den Kationen im  $\alpha$ -Käfig und den  $\text{H}_2\text{S}$ -Molekülen zugeordnet. Im hohen Konzentrationsbereich ist eine Kapazitätzunahme mit zunehmendem Austauschgrad zu beobachten. Beim Ionenaustausch werden die einwertigen Natriumkationen gegen die zweiwertigen Calciumkationen ausgetauscht. Aufgrund der höheren Ionenladung können sich zwischen den  $\text{H}_2\text{S}$ -Molekülen und den Calcium-Kationen stärkere elektrostatische Ion-Dipol-Wechselwirkungen bilden als zwischen den  $\text{H}_2\text{S}$ -Molekülen und den Natrium-Kationen. Dies führt zu einer größeren Kapazität bei einem großen Calciumanteil im Zeolith.

An die experimentellen Werte wurden die Parameter einer Dual-Site-Langmuir Isotherme gefittet. Die Dual-Site-Langmuir-Isotherme ist in der Lage, dass Adsorptionsverhalten an Adsorbentien mit zwei unterschiedlichen Arten von Adsorptionsplätzen abzubilden. Die beiden Platzarten haben eine sehr unterschiedliche energetische Wertigkeit. Die Parameter sind in Tabelle 9 dargestellt. Formal kann so dem ersten Langmuir-Term der Adsorptionsplatz „Typ A“ und dem zweiten Langmuir-Term der Platz „Typ B“ zugeordnet werden. Der Verlauf der Zahlenwerte der gefitteten Parameter mit zunehmendem Austauschgrad zeigt aber keinen eindeutigen Trend. Die These des Verschwindens des Adsorptionsplatzes „Typ A“ bei Erhöhung des Austauschgrads kann somit anhand der Isothermenparameter nicht gestützt werden. Vermutlich ist die Reduzierung der Adsorptionsplätze auf 2 verschiedene Arten zu stark vereinfacht. Vielmehr kann zwar eine Unterscheidung in 2 Adsorptionsplätze mit unterschiedlichem Mechanismus getroffen werden, jedoch sind die in diesen Gruppen jeweils befindlichen Plätze energetisch nicht vollkommen homogen. Als Beispiel kann der Adsorptionsplatz „Typ B“ herangezogen werden. Dieser wird mit der Physisorption der  $\text{H}_2\text{S}$ -

Moleküle an den enthaltenen Kationen in Verbindung gebracht. Je nach Austauschgrad unterschieden sich die betrachteten LTA-Zeolithe in der Anzahl und Art der enthaltenen Kationen. Dieses geht mit einer unterschiedlichen Positionierung der Kationen im Zeolith einher. So befinden sich die Calciumkationen bei Austauschgraden zwischen 36 % und 50 % auf der Kationenposition II, bei höheren Austauschgraden aber auf der Position I. Die übrigen Positionen werden mit Natriumkationen aufgefüllt (siehe Kapitel 4.1.1). Aufgrund der unterschiedlichen geometrischen Anordnung der Positionen und der veränderten Abschirmung seitens der Sauerstoffatome stellen die Kationen in den verschiedenen Materialien wahrscheinlich Plätze von etwas unterschiedlicher energetischer Wertigkeit zur Verfügung. Diese in einem Langmuir-Term zusammenzufassen stellt somit eine Vereinfachung der physikalischen Beschreibung dieser Plätze dar. Trotzdem kann mit der Dual-Site Langmuir-Isotherme eine sehr gute Abbildung der experimentellen Daten erzielt werden mit durchweg sehr hohen Genauigkeitswerten ( $R^2$ ). Insbesondere für die Analyse der Kinetik und der Durchführung dynamischer Simulationen ist eine gute Wiedergabe der Gleichgewichtspunkte relevant, sodass an dieser Stelle auf die Findung einer physikalisch besser interpretierbaren Isotherme zugunsten der Funktionalität und der hohen Genauigkeit der Isotherme verzichtet wurde.

**Tabelle 9: Dual-Site-Langmuir-Isothermenparameter für H<sub>2</sub>S an LTA-Zeolithen (25 °C)**

| Zeolith     | $X_{\text{mon1}}$<br>[mol kg <sup>-1</sup> ] | $b_1$<br>[-] | $X_{\text{mon2}}$<br>[mol kg <sup>-1</sup> ] | $b_2$<br>[-] | $R^2$<br>[-] |
|-------------|----------------------------------------------|--------------|----------------------------------------------|--------------|--------------|
| NaA         | 0,292                                        | 0,066        | 2,248                                        | 2,31E-4      | 0,998        |
| CaNaA(19 %) | 0,558                                        | 0,036        | 2,928                                        | 1,83E-4      | 0,998        |
| CaNaA(35 %) | 0,712                                        | 0,006        | 5,237                                        | 1,00E-4      | 0,999        |
| CaNaA(50 %) | 0,469                                        | 0,011        | 2,526                                        | 5,92E-4      | 0,999        |
| CaNaA(70 %) | 0,476                                        | 0,020        | 2,606                                        | 7,78E-4      | 0,999        |
| CaNaA(82 %) | 0,930                                        | 0,009        | 2,327                                        | 9,67E-4      | 0,999        |
| CaNaA(89 %) | 1,626                                        | 0,007        | 1,977                                        | 5,55E-4      | 0,999        |
| CaNaA(92 %) | 0,890                                        | 0,010        | 2,485                                        | 1,36E-4      | 0,999        |

### 5.1.2 Thermodynamik der Adsorption von H<sub>2</sub>S an Linde-Typ-A-Zeolithen bei 85 °C

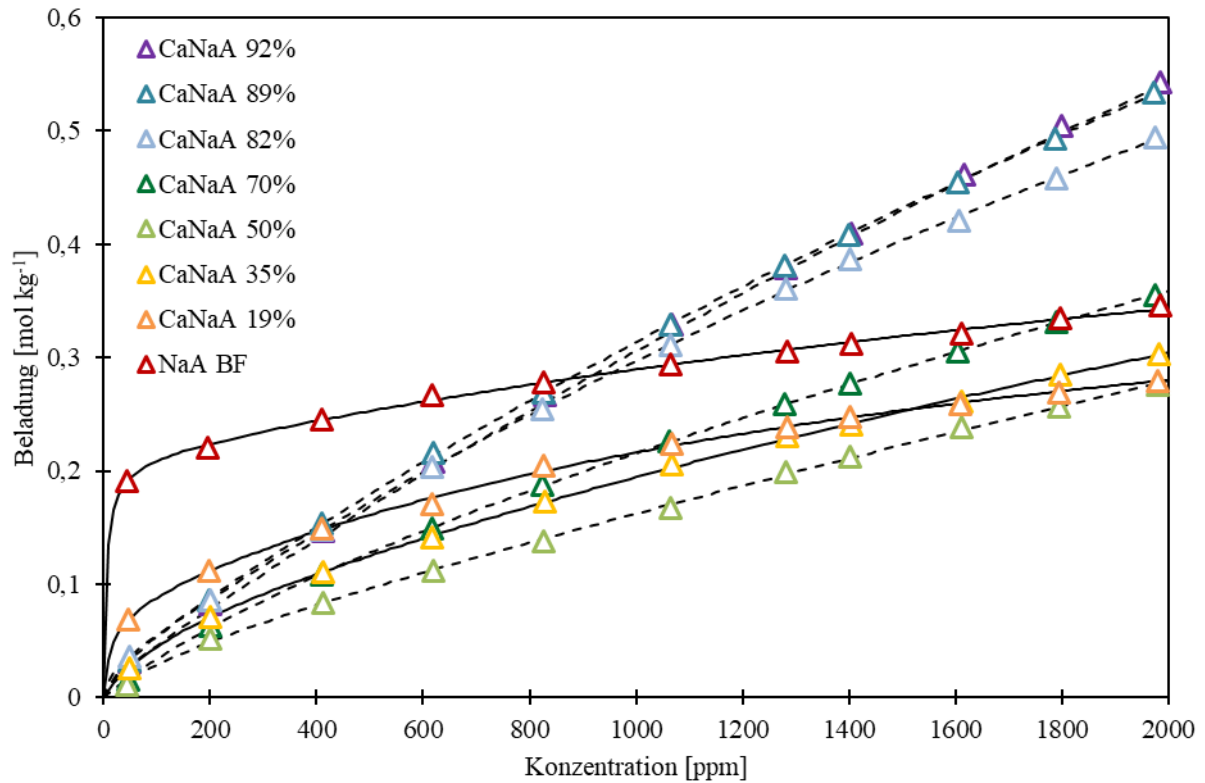
Das Isothermenfeld von H<sub>2</sub>S an den acht LTA-Zeolithen bei einer Temperatur von 85 °C kann anhand der Form der Isothermen ebenfalls in zwei Gruppen unterteilt werden (Abbildung 25

und Abbildung 26). An die experimentellen Daten wurden die Parameter einer Dual-Site-Langmuir-Isotherme angepasst (Tabelle 13). Bei 85 °C lässt sich eine ähnliche Isothermenform für die Materialien NaA, CaNaA (19 %) und CaNaA (35 %) finden („Gruppe 1“, Abbildung 26 links). Die Isothermen weisen bei niedriger Adsorptionskonzentration einen steilen Anstieg auf und werden dann deutlich flacher. Diese Eigenschaft ist für das Material NaA am stärksten ausgeprägt und wird mit zunehmendem Austauschgrad weniger ausgeprägt.

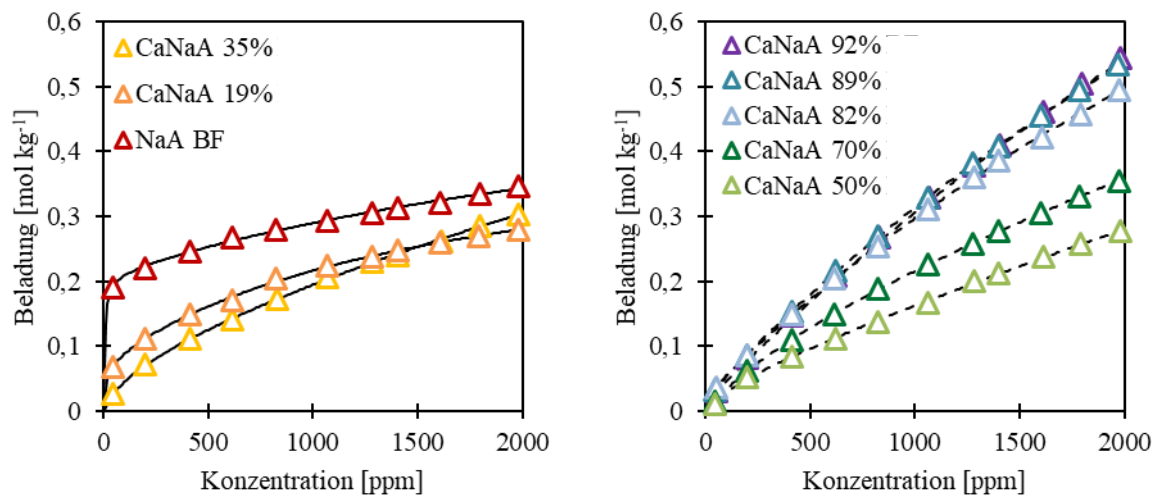
Bei den Zeolithen mit einem Austauschgrad zwischen 50 % und 92 % zeigen die Isothermen eine gleichmäßige Steigung ohne charakteristische Bereiche („Gruppe 2“, Abbildung 26 rechts). Zur Verdeutlichung dieser Einteilung in zwei Gruppen sind in Abbildung 27 die Isothermen jeweils auf ihre Konzentration bei 2000 ppm normiert dargestellt. In dieser Darstellung ist der Knick in den Isothermen, der auf zwei verschiedene Adsorptionsmechanismen hindeutet, beim Zeolith NaA am stärksten ausgeprägt. Bei der Erhöhung des Austauschgrads auf 19 % ist, trotz einer abgeschwächten Ausprägung, der Knick immer noch deutlich erkennbar. Auch bei 35 % ist immer noch eine schwache Ausprägung des Knicks zu erkennen, sodass bei diesen drei Zeolithen auf 2 verschiedene Mechanismen geschlossen wird. Auch wenn sich der Anteil eines dieser Mechanismen mit Erhöhung des Austauschgrads zu verringern scheint, was zu einer geringeren Ausprägung des Knicks in der Isotherme führt. Bei allen Zeolithen mit Austauschgraden oberhalb von 50 % ist kein Knick mehr zu erkennen, sodass bei diesen Zeolithen nur noch von einem stattfindenden Adsorptionsmechanismus ausgegangen wird.

**Tabelle 10: Dual-Site-Langmuir-Isothermenparameter für H<sub>2</sub>S an LTA-Zeolithen (85 °C)**

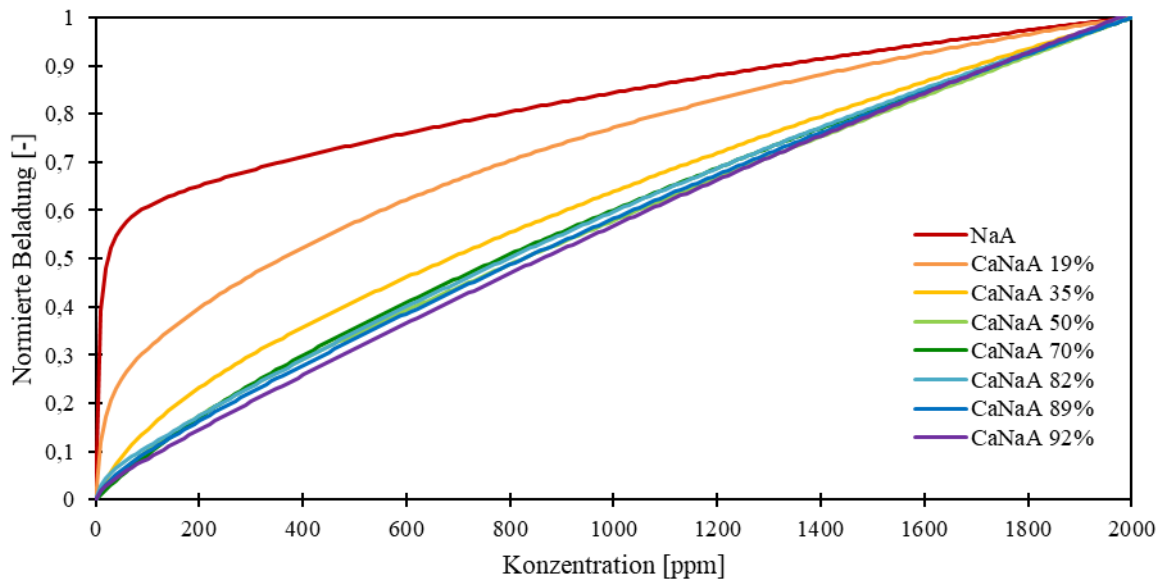
| Zeolith     | $X_{\text{mon1}}$<br>[mol kg <sup>-1</sup> ] | $b_1$<br>[-] | $X_{\text{mon2}}$<br>[mol kg <sup>-1</sup> ] | $b_2$<br>[-] | $R^2$<br>[-] |
|-------------|----------------------------------------------|--------------|----------------------------------------------|--------------|--------------|
| NaA         | 0,210                                        | 0,174        | 0,388                                        | 2,62E-4      | 0,997        |
| CaNaA(19 %) | 0,076                                        | 0,068        | 0,371                                        | 6,14E-4      | 0,998        |
| CaNaA(35 %) | 0,066                                        | 0,008        | 1,111                                        | 1,40E-4      | 0,999        |
| CaNaA(50 %) | 0,044                                        | 0,005        | 2,985                                        | 4,37E-4      | 0,999        |
| CaNaA(70 %) | 0,085                                        | 0,003        | 2,038                                        | 8,21E-4      | 0,999        |
| CaNaA(82 %) | 0,026                                        | 0,072        | 1,788                                        | 1,79E-4      | 0,999        |
| CaNaA(89 %) | 0,030                                        | 0,026        | 2,362                                        | 1,37E-4      | 0,999        |
| CaNaA(92 %) | 0,017                                        | 0,055        | 2,922                                        | 1,10E-4      | 0,999        |



**Abbildung 25:** H<sub>2</sub>S Adsorptionsisothermen an LTA-Zeolithen mit unterschiedlichen Ca<sup>2+</sup>-Austauschgraden bei 85 °C

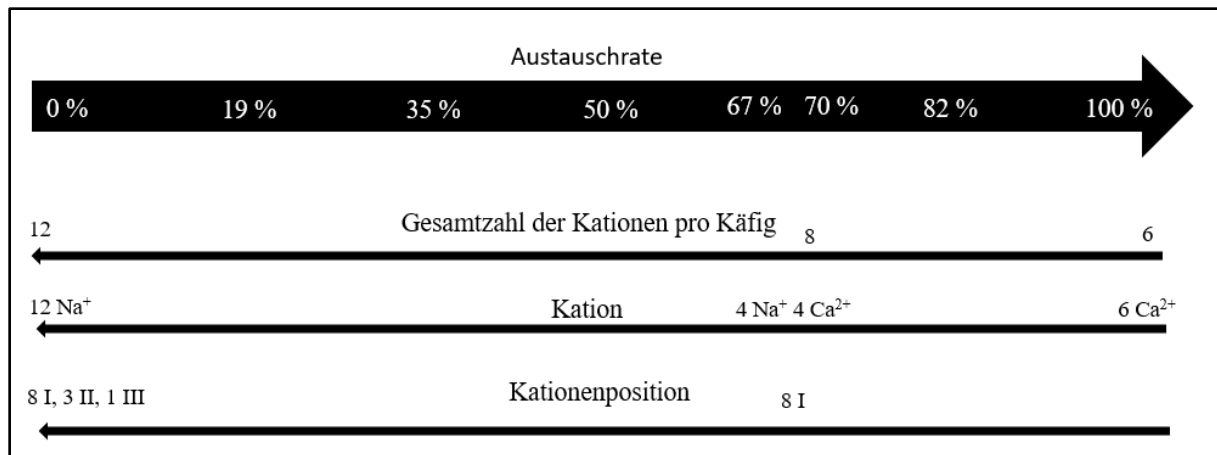


**Abbildung 26:** Einteilung der Adsorptionsisothermen von H<sub>2</sub>S an LTA-Zeolithen bei 85 °C in Gruppe 1 (links) und Gruppe 2 (rechts)



**Abbildung 27: Normierte Adsorptionsisothermen von H<sub>2</sub>S an LTA-Zeolithen bei 85 °C**

Im niedrigen Konzentrationsbereich (bis ca. 600 ppm, Abbildung 16) ist eine Verringerung der Kapazität in der Reihenfolge  $\text{NaA} > \text{CaNaA (19\%)} > \text{CaNaA (35\%)} > \text{CaNaA (50\%)}$  zu beobachten. Über den gesamten Konzentrationsbereich hat das Material NaCaA (50%) die geringste H<sub>2</sub>S-Kapazität. Bei Zeolithen mit einem Austauschgrad größer als 50 % ist ein starker Anstieg der Kapazität mit Zunahme der Adsorptivkonzentration und des Austauschgrads zu beobachten. Die Anordnung der H<sub>2</sub>S-Isothermen ist wahrscheinlich auf die Überlagerung verschiedener Effekte zurückzuführen. Abbildung 28 veranschaulicht die Veränderungen, die in Zeolithmaterialien auftreten, wenn  $\text{Na}^+$ -Kationen gegen  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen ausgetauscht werden. Ein Austauschgrad von 0 % entspricht dem Basismaterial NaA, das nur Natriumkationen enthält. Es gibt 12 Natriumkationen pro  $\alpha$ -Käfig. Diese sind so auf die Kationenpositionen verteilt, dass alle Plätze an Position I (8 Kationen) und II (3 Kationen) vollständig besetzt sind (siehe Kapitel 4.1.1). Ein Kation pro Käfig belegt einen der 12 verfügbaren Plätze an Position III.



**Abbildung 28:** Veränderungen im  $\alpha$ -Käfig eines LTA-Zeoliths beim Kationenaustausch von  $\text{Na}^+$ -Kationen gegen  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen

Da beim Kationenaustauschprozess jeweils zwei einwertige Natriumkationen gegen ein zweiwertiges Calciumkation ausgetauscht werden, nimmt die Gesamtzahl der Kationen pro  $\alpha$ -Käfig mit zunehmendem Austauschgrad ab. Gleichzeitig ändert sich auch die Art der Kationen. Liegt der Austauschgrad unter 67 %, überwiegen die Natriumkationen. Bei einem Austauschgrad von 67 % sind 4  $\text{Na}^+$ -Kationen und 4  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen pro  $\alpha$ -Käfig vorhanden, und bei einem Austauschgrad von über 67 % überwiegen die Calcium-Kationen. Die Änderungen der Kationenanzahl und -spezies führen auch zu einer Änderung der besetzten Plätze an den Kationenpositionen I, II und III. Die Kationen auf den Positionen III und II, die nur schwach an das Gitter gebunden sind, werden zuerst entfernt. Die Kationenverteilung der mittels XRD-Messung untersuchten Zeolithe ist in Tabelle 4 angegeben. Nach Gl.(5.1) ist die Besetzungswahrscheinlichkeit eines Platzes mit der Energie  $E$ ,  $P(E)$ , proportional zum Boltzmann-Faktor  $\exp(-E/k_B \cdot T)$ . Stehen zwei energetisch unterschiedliche Plätze zur Verfügung, werden beide Plätze mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit besetzt. Unterscheiden sich die Energien nicht sehr stark, wie wahrscheinlich im Fall der Kationenpositionen II und III, kann keine scharfe Grenze gezogen werden, ab welchem Austauschgrad ein Platz nicht mehr besetzt ist. Stattdessen werden beide Plätze gleichzeitig mit unterschiedlicher Gewichtung besetzt.

$$P(E) \propto \exp\left(-\frac{E}{k_B \cdot T}\right) \quad (5.1)$$

Anhand der Veränderungen des  $\alpha$ -Käfigs während des Kationenaustauschs lässt sich nun der Einfluss der Kationen auf die Adsorption von  $\text{H}_2\text{S}$  diskutieren.

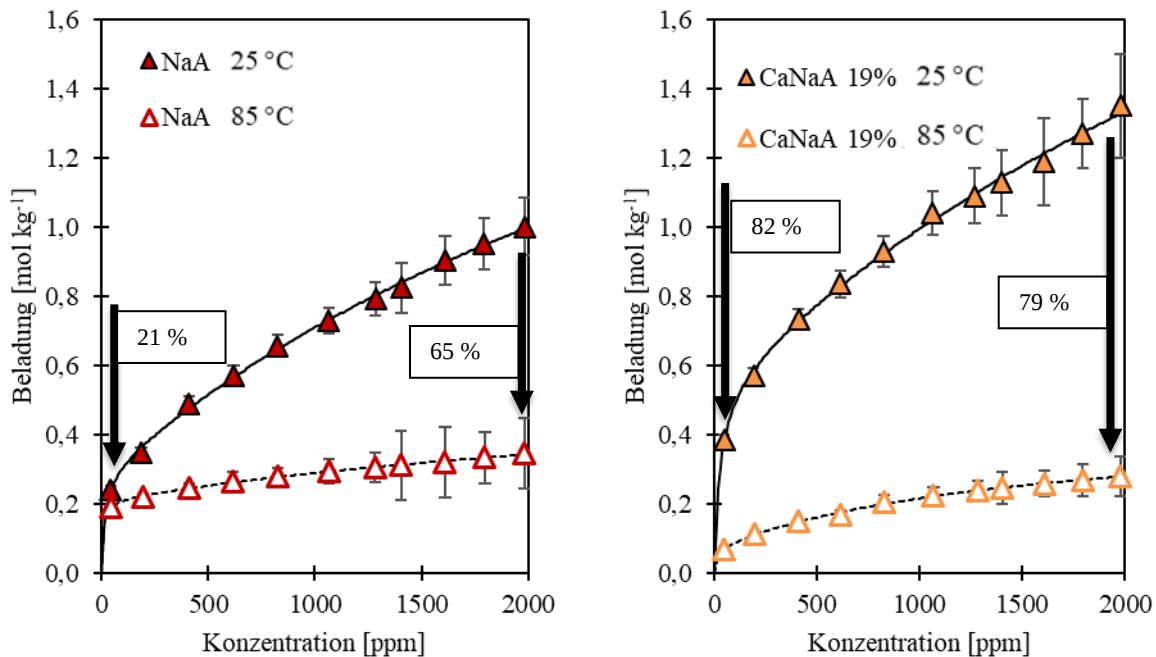
Auch in den Adsorptionsisothermen bei 85 °C (Abbildung 25) ist ein kapazitätssteigernder Effekt für Zeolithe mit niedrigen Austauschraten im niedrigen Konzentrationsbereich in Form

eines steilen Anstiegs der Isotherme zu erkennen, der wieder auf das Vorhandensein von Adsorptionsplätzen des „Typs A“ zurückzuführen ist. Da nur eine geringe Anzahl dieser Plätze vorhanden ist, kommt es bei niedrigen Konzentrationen zu einer Sättigung. Darüber hinaus scheint die Zahl der Adsorptionsplätze des Typs A mit zunehmendem Austauschgrad immer kleiner zu werden, bis es im Material CaNaA (50 %) keinen steilen Anstieg am Anfang der Isotherme mehr gibt, der auf das Vorhandensein von Typ-A-Plätzen hinweist.

Bei Zeolithen mit hohen Austauschraten ist im hohen Konzentrationsbereich ein kapazitätserhöhender Effekt zu beobachten. Wie beim Isothermenfeld bei 25 °C kann die Kapazitätssteigerung auch hier auf die größere Anzahl von Calciumkationen im  $\alpha$ -Käfig zurückgeführt werden, was zu starken elektrostatischen Wechselwirkungen mit den H<sub>2</sub>S-Molekülen führt (Adsorptionsplätze „Typ B“). Das Material CaNaA (50%) weist über den gesamten Konzentrationsbereich die geringste Kapazität auf, da die energetisch hochwertigen Adsorptionsplätze des „Typs A“ nicht mehr zur Verfügung stehen und gleichzeitig erst eine geringe Anzahl von Calciumkationen vorhanden ist. Alle Materialien mit einem Austauschgrad unterhalb von 50 % profitieren vom Vorhandensein der Adsorptionssplätze „Typ A“, während alle Materialien mit einem Austauschgrad oberhalb von 50 % von einem hohen Calciumgehalt an den Adsorptionssplätzen des „Typs B“ profitieren.

### **5.1.3 Vergleich der Thermodynamik der Adsorption von H<sub>2</sub>S an Linde-Typ-A-Zeolithen bei 25 °C und 85 °C**

Zur genaueren Charakterisierung der Adsorptionsplätze der Typen A und B sind in Abbildung 29 die Veränderungen der Adsorptionisothermen der Materialien NaA und CaNaA (19 %) bei 25 °C und bei 85 °C dargestellt.



**Abbildung 29: H<sub>2</sub>S-Isothermen bei 25 °C und 85 °C an den Zeolithen NaA (links) und CaNaA 19 % (rechts)**

Bei der Adsorption an Zeolith NaA im niedrigen Konzentrationsbereich ist eine leichte Abnahme der H<sub>2</sub>S-Kapazität um ca. 20 % beim Erhöhen der Temperatur auf 85 °C zu beobachten. Dies deutet auf eine geringe Temperaturabhängigkeit im niedrigen Konzentrationsbereich hin, bei der die Adsorption hauptsächlich an den energetisch hochwertigen Adsorptionsstellen („Typ A“) stattfindet. Im hohen Konzentrationsbereich sinkt die Kapazität um ca. 65 %, wenn die Temperatur von 25 °C auf 85 °C erhöht wird. Da bei hohen Konzentrationen die hochwertigen Adsorptionsplätze vollständig gesättigt sind, adsorbieren die H<sub>2</sub>S-Moleküle bei diesen Konzentrationen an den energetisch weniger wertvollen Adsorptionsplätzen („Typ B“), die von den Kationen im  $\alpha$ -Käfig bereitgestellt werden. Die Adsorption an diesen Stellen ist stärker von der Temperatur abhängig.

Bei dem Material CaNaA (19 %) ist dagegen über den gesamten Konzentrationsbereich eine Abnahme der Kapazität für H<sub>2</sub>S um 80 % zu beobachten, wenn die Temperatur erhöht wird. Daraus folgt, dass der Anteil der nahezu temperaturunabhängigen Adsorptionsstellen („Typ A“) im CaNaA (19%)-Zeolith im Vergleich zum NaA-Zeolith geringer ist. Dies deutet darauf hin, dass die energetisch wertvolle „Typ A“-Stelle mit dem Vorhandensein von Natriumkationen an Kationenposition III zusammenhängt. Diese Ionen sind am schwächsten an das Zeolithgitter gebunden und werden beim Ionenaustausch als erste aus dem Zeolith entfernt (Abbildung 28). Der Zeolith NaA weist von allen untersuchten LTA-Zeolithen die meisten Kationen an Position III auf (1 Kation pro  $\alpha$ -Käfig). Mit dem fortschreitenden Kationenaustausch und der Verringerung der Gesamtzahl der Kationen pro  $\alpha$ -Käfig bleibt die Kationenposition III

zunehmend unbesetzt. Auch bei allen anderen untersuchten LTA-Zeolithen ist eine konstante Abnahme der Kapazität von 25°C bis 85°C über den gesamten Konzentrationsbereich zu erkennen.

Für die physikalische Interpretation der Adsorptionsplätze des „Typs A“ sind mehrere Erklärungen möglich. Diese sollen im Folgenden vorgestellt und diskutiert werden. Als erste Option wird die Bereitstellung energetisch hochwertiger Adsorptionsplätze durch die Wechselwirkung von einzelnen H<sub>2</sub>S-Molekülen mit mehreren Kationen gleichzeitig betrachtet. Aufgrund sterischer Probleme wäre die Ausbildung simultaner Wechselwirkungen für H<sub>2</sub>S-Moleküle nur mit Kationen an den Positionen II und III möglich. Alle anderen Kationen liegen zu weit auseinander [35]. Aus dieser Überlegung ergeben sich drei Bedingungen, die zur Prüfung der These diskutiert werden sollen.

1. Die Wechselwirkung zwischen dem H<sub>2</sub>S-Molekül und den zwei Kationen muss stärker sein als die Wechselwirkung zwischen einem H<sub>2</sub>S-Molekül und einem Na<sup>+</sup>-Kation
2. Die Wechselwirkung zwischen dem H<sub>2</sub>S-Molekül und den zwei Kationen muss stärker sein als die Wechselwirkung zwischen einem H<sub>2</sub>S-Molekül und einem Ca<sup>2+</sup>-Kation
3. Die Wechselwirkung zwischen dem H<sub>2</sub>S-Molekül und den zwei Kationen muss temperaturunabhängiger sein als die Wechselwirkungen zwischen jeweils einem H<sub>2</sub>S-Molekül und einem Na<sup>+</sup>- oder einem Ca<sup>2+</sup>-Kation

Zur Betrachtung der Bedingungen (1) und (2) wird das Wechselwirkungspotential zur Beurteilung der Bindungsstärke herangezogen. Für die Interaktion zwischen einem Dipol und einem Kation in Form des als gemittelten, richtungsunabhängigen Wechselwirkungspotentials kann Gleichung (5.2) herangezogen werden. Hier bedeutet  $q$  die Ladung des Kations,  $\mu_{H_2S}$  das Dipolmoment des H<sub>2</sub>S-Moleküls,  $\epsilon_0$  die dielektrische Feldkonstante,  $k_B$  die Boltzmannkonstante,  $T$  die Temperatur und  $r$  den Abstand zwischen der Ladung und dem Dipol [63].

$$\langle V \rangle = \frac{1}{3} \cdot \frac{q^2 \cdot \mu_{H_2S}^2}{(4\pi \cdot \epsilon_0)^2 \cdot k_B \cdot T \cdot r^4} \quad (5.2)$$

Die Boltzmannkonstante, die Temperatur, die dielektrische Feldkonstante und das Dipolmoment des H<sub>2</sub>S-Moleküls sind unabhängig vom betrachteten Kation. Damit bleiben die Ladung des Kations  $q$  und der Abstand  $r$  zwischen dem Kation und dem Dipol als veränderliche Variablen übrig. Zunächst soll der Einfluss der Ladung der Kationen auf die Wechselwirkungsstärke betrachtet werden.

Die Ladung des beteiligten Kations geht in der Berechnung des gemittelten Wechselwirkungspotentials zum Quadrat in den Zähler ein. Da die Ladung der Calcium-Kationen doppelt so groß ist wie die der Natriumkationen, ergibt sich für das Wechselwirkungspotential  $V_{Ca^{2+}-H_2S}$  ein viermal so großer Wert wie für das Wechselwirkungspotential  $V_{Na^+-H_2S}$  (Gleichung (5.3)).

$$q_{Ca^{2+}}^2 = (2 \cdot q_{Na^+})^2 = q_{Na^+}^2 \cdot 4 \quad (5.3)$$

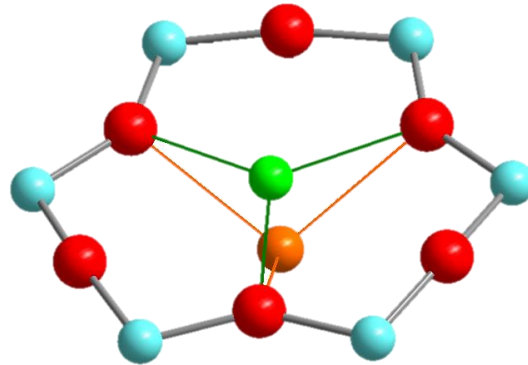
Wenn nun vereinfacht angenommen wird, dass das Wechselwirkungspotential einer gleichzeitigen Wechselwirkung zwischen einem  $H_2S$ -Molekül und zwei Natriumkationen dem doppelten Wechselwirkungspotential zwischen einem  $H_2S$ -Molekül und einem Natriumkation entspricht, so folgt mit Gleichung (5.4), dass diese Wechselwirkungspotential immer noch schwächer wäre als das Wechselwirkungspotential zwischen einem  $H_2S$ -Molekül und einem Calciumkation.

$$q_{Na^+-H_2S-Na^+}^2 = q_{Na^+}^2 \cdot 2 = q_{Ca^{2+}}^2 \cdot \frac{1}{2} \quad (5.4)$$

Damit der Platz, an dem ein  $H_2S$ -Molekül mit zwei Kationen gleichzeitig wechselwirken kann, den energetisch hochwertigen Adsorptionsplatz „Typ A“ darstellt, muss demnach die zweite relevante Variable in die Betrachtung mit einbezogen werden. Da der Abstand  $r$  des Kations zum Dipol mit dem Exponenten 4 in den Nenner eingeht (Gleichung (5.2)), hat dieser ebenfalls einen starken Einfluss auf das Wechselwirkungspotential.

Daraus folgt, dass der Abstand zwischen den  $H_2S$ -Molekülen und den  $Ca^{2+}$ -Kationen größer sein muss als zwischen den  $H_2S$ -Molekülen und den  $Na^+$ -Kationen, damit das Wechselwirkungspotenzial zwischen einem  $H_2S$ -Molekül und zwei  $Na^+$ -Kationen größer ist als das Wechselwirkungspotential zwischen  $H_2S$ -Molekülen und nur jeweils einem der beiden Kationen. Dies lässt darauf schließen, dass die  $Ca^{2+}$ -Kationen in den Sodalithkäfig verschoben sein müssen. So würden sie stärker von den Sauerstoffatomen abgeschirmt werden und es entsteht ein größerer Abstand zwischen den  $Ca^{2+}$ -Kationen und den adsorbierten  $H_2S$ -Molekülen. Dies konnten Seff und Shoemaker bei einer X-ray-powder-diffraction-Messung (XRPD) feststellen [28]. Sie untersuchten einen CaNaA-Zeolithen, der pro  $\alpha$ -Käfig 4  $Na^+$ -Kationen und 4  $Ca^{2+}$ -Kationen aufweist. Bei dieser Anzahl an Kationen werden nur noch die Kationenpositionen I in den Sechsringen besetzt. Aus den Messergebnissen kann geschlossen werden, dass sich die Positionierung der Calciumkationen in den Sechsringen von der Positionierung der Natriumkationen unterscheidet. Die Calciumkationen sind dabei in Richtung des Sodalithkäfigs verschoben. Die Position kann deshalb auch als Position I' bezeichnet

werden. Dies konnte auch bei den durchgeführten XRD-Messungen des Max-Planck-Instituts für Kohleforschung an den in dieser Arbeit untersuchten Zeolithen beobachtet werden. Abbildung 30 zeigt die Position des Calciumkations (orange) im Sechsring und des Natriumkations (grün) im Sechsring. Das Calciumkation ist im Vergleich zum Natriumkation in den Sodalithkäfig hinein verschoben. Die Abstände zwischen den Sauerstoffatomen und den Natriumkationen betragen ca. 2,3 Å, zwischen den Sauerstoffatomen und den Calciumkationen beträgt der Abstand ca. 2,6 Å.



**Abbildung 30: Position der Kationen im Sechsring (Position I, Sauerstoff (rot), Silicium oder Aluminium (blau), Natriumkation (grün) und Calciumkation (orange))**

Insgesamt können also die Bedingungen (1) und (2) mit Hilfe der Unterscheidung einer Kationenposition I ( $\text{Na}^+$ -Kationen am Sechsring) und einer Kationenposition I' ( $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen am Sechsring) als erfüllbar betrachtet werden.

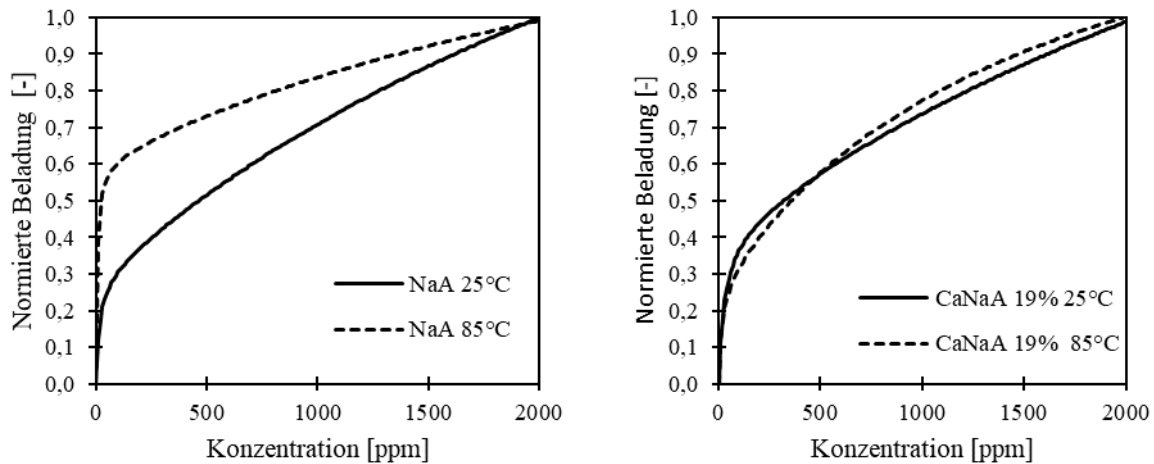
Somit bleibt die Bedingung (3): Die Wechselwirkung zwischen dem  $\text{H}_2\text{S}$ -Molekül und den zwei Kationen muss temperaturunabhängiger sein als die Wechselwirkungen zwischen jeweils einem  $\text{H}_2\text{S}$ -Molekül und einem  $\text{Na}^+$ - oder einem  $\text{Ca}^{2+}$ -Kation. Zur Beurteilung der Temperaturabhängigkeit kann die Affinitätskonstante  $b(T)$  der Langmuir-Isotherme betrachtet werden. Diese kann als temperaturabhängige Variable nach Gleichung (5.5) mit einem präexponentiellen Faktor  $b_0(T)$ , der allgemeinen Gaskonstante  $R$  und der Adsorptionseenthalpie  $Q$  ausgedrückt werden [68].

$$b(T) = b_0(T) \cdot \exp\left(\frac{Q}{R \cdot T}\right) \quad (5.5)$$

Die Affinitätskonstante ist ein Maß dafür, wie stark ein Adsorptivmolekül von der Oberfläche des Adsorbens angezogen wird. Die Affinität der Adsorptivmoleküle ist exponentiell abhängig von der Temperatur  $T$  und der Adsorptionseenthalpie  $Q$ . Die Adsorptionseenthalpie  $Q$  stellt ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Adsorbens dar. Aus Gleichung (5.5) lässt sich schließen, dass bei starken Wechselwirkungen und damit einer hohen

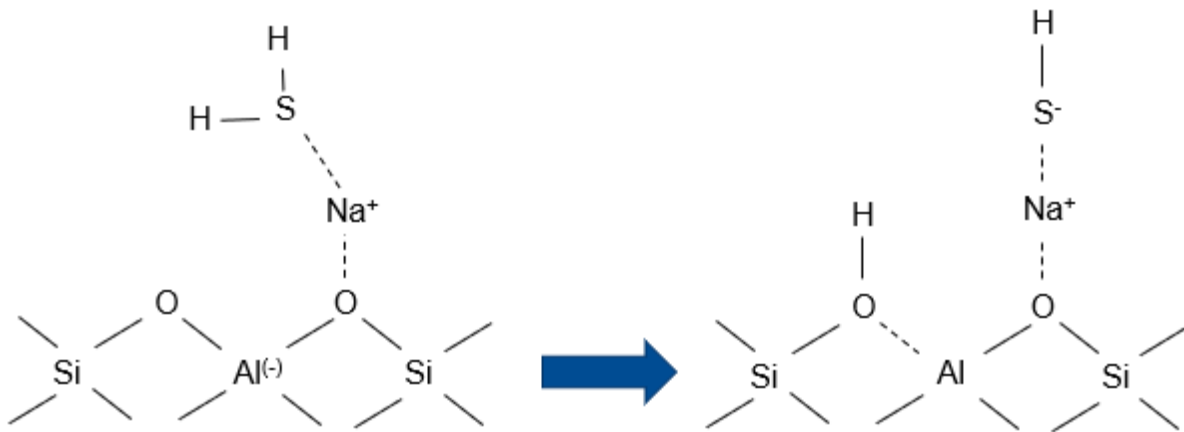
Adsorptionsenthalpie  $Q$  eine stärkere Temperaturabhängigkeit folgt als bei schwächeren Wechselwirkungen und einer entsprechend kleineren Adsorptionsenthalpie. Bei gleichartigen Wechselwirkungen (physisorptive elektrostatische Wechselwirkungen entsprechend Gleichung 5.5) müssten die energetisch hochwertigen Adsorptionsplätze „Typ A“ bei Erhöhung der Temperatur eine stärkere Verringerung der Kapazität als die Adsorptionsplätze „Typ B“ erfahren. Dies widerspricht der Bedingung (3) und kann bei den Messergebnissen in 5.1.3 nicht beobachtet werden. Die Kapazität von  $\text{H}_2\text{S}$  am NaA Zeolithen verringert sich bei der Temperaturerhöhung von 25 °C auf 85 °C bei niedrigen Konzentrationen lediglich gering. Im höheren Konzentrationsbereich kann dann eine stärkere Kapazitätsverringerng beobachtet werden. Daraus wird geschlussfolgert, dass den Adsorptionsplätzen des „Typs A“ ein anderer Adsorptionsmechanismus zugrunde liegt als den Adsorptionsplätzen des „Typs B“. Somit wird die Bereitstellung energetisch hochwertiger Adsorptionsplätze durch die Möglichkeit zur Wechselwirkung einzelner  $\text{H}_2\text{S}$ -Moleküle mit 2 Kationen gleichzeitig als unwahrscheinlich bewertet.

In Abbildung 31 sind die Isothermen aus Abbildung 29 an den Zeolithen NaA und CaNaA 19 % bei beiden Temperaturen auf die jeweilige Endkonzentration normiert dargestellt. Diese Darstellung erlaubt einen Vergleich der Isothermenformen. Dabei ist erkennbar, dass sich die Form der Isotherme beim NaA-Zeolith durch die Temperaturerhöhung stark verändert. Bei der höheren Temperatur ist die Krümmung der Isotherme im niedrigen Konzentrationsbereich stärker ausgeprägt. Anders ist dies bei den Isothermen des CaNaA 19 % Zeolithen. Bei diesem wird die Form der Isotherme bei der Temperaturerhöhung beibehalten. Die starke Änderung der Isothermensteigung an der Knickstelle beim NaA stützt die These einer Änderung des vorherrschenden Adsorptionsmechanismus. Gleichzeitig ist der Knick bei 85 °C stärker ausgeprägt, weil - wie oben beschrieben - die Adsorption bei kleinen Konzentrationen (am Platz vom „Typ A“) im Falle der Temperaturerhöhung weniger zurückgeht als die Adsorption bei höheren Konzentrationen (am Platz vom „Typ B“).



**Abbildung 31:** H<sub>2</sub>S-Isothermen, normiert auf die Eingangskonzentration bei 25 °C und 85 °C auf (a) NaA und (b) CaNaA 19 %

Eine geringe Temperaturabhängigkeit wie beim Platz des Typs A ist typisch für nahezu irreversible Prozesse mit einem stark zu einer Seite verschobenen Gleichgewicht. Bei der Adsorption gilt dies für chemisorptive Plätze [63,66]. Daher wird als Erklärung ein chemisorptiver Mechanismus vorgeschlagen. Das Material NaA hat die meisten Adsorptionsstellen des „Typs A“. Wird der Austauschgrad erhöht, nimmt die Zahl dieser Plätze ab, und ab einem Austauschgrad von 50 % konnten keinerlei Hinweise auf noch vorhandene Plätze des „Typs A“ mehr gefunden werden. Somit kann der Mechanismus für die Adsorptionsstelle „Typ A“ mit den an Position III schwach an das Gitter gebundenen Natriumkationen erklärt werden, die beim Ionenaustausch zuerst ersetzt werden. Zur experimentellen Überprüfung einer chemisorptiven Bindung wurden Desorptionsexperimente durchgeführt. Dabei konnten sowohl der NaA-Zeolith als auch die beiden CaNaA-Zeolithe mit Austauschgraden von 19 % und 35 % nach der Adsorption von H<sub>2</sub>S bei 25 °C nicht vollständig desorbiert werden (siehe Tabelle S3 im Anhang), während bei allen Materialien mit höherem Austauschgrad eine vollständige Regeneration erreicht wird. Aufgrund dieser Beobachtungen wird als besserer Erklärungsansatz ein chemisorptiver Mechanismus für die Adsorptionsplätze des „Typ A“ vorgeschlagen. Abbildung 32 zeigt die mechanistische Idee im Prinzip:



**Abbildung 32: Mechanistischer Vorschlag für die chemisorptive Bindung von  $\text{H}_2\text{S}$  während der Adsorption an einer Zeolith-Oberfläche**

Zunächst bindet ein  $\text{H}_2\text{S}$ -Molekül physisorptiv an ein Kation im  $\alpha$ -Käfig. Die freigesetzte Adsorptionseenthalpie unterstützt die Dissoziation des  $\text{H}_2\text{S}$ -Moleküls in ein Sulfidion ( $\text{SH}^-$ ) und ein Proton ( $\text{H}^+$ ), die dann chemisorptiv gebunden werden. Das Sulfidion lagert sich vermutlich an dem Natriumkation an, während das Proton mit einem benachbarten Sauerstoffatom im Gitter wechselwirkt [48,89,90]. Der gleiche Mechanismus wird als Ursache für die katalytische Aktivität bei der Bildung von COS während der Koadsorption von  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{CO}_2$  an Typ-A-Zeolithen angesehen, die bei höheren Natriumgehalten stärker ausgeprägt ist [46,90].

Da mit zunehmendem Austauschgrad weniger Hinweise auf die energetisch hochwertigen Stellen vorliegen, scheint der vorgeschlagene Mechanismus nur an den schwach an das Gitter gebundenen Natriumkationen an Position III stattzufinden, die beim Ionenaustausch zuerst ersetzt werden. Vermutlich werden die Kationen an den Positionen I und II durch die Ladung des Gitters abgeschirmt und sind stärker an das Gitter gebunden. Die freigesetzte Adsorptionseenthalpie ist geringer und reicht vermutlich nicht aus, um die Dissoziation der  $\text{H}_2\text{S}$ -Moleküle zu bewirken. Somit scheinen diese nicht an der Chemisorption beteiligt zu sein [44,91]. Stattdessen kommt es bei diesen Kationen zur Physisorption. Dies führt zu einer Überlagerung des chemisorptiven Mechanismus an den Natriumkationen auf Position III (Adsorptionsplätze des "Typs A") und der Physisorption an den Calcium- und Natriumkationen auf den Positionen I und II (Adsorptionsplätze des "Typs B").

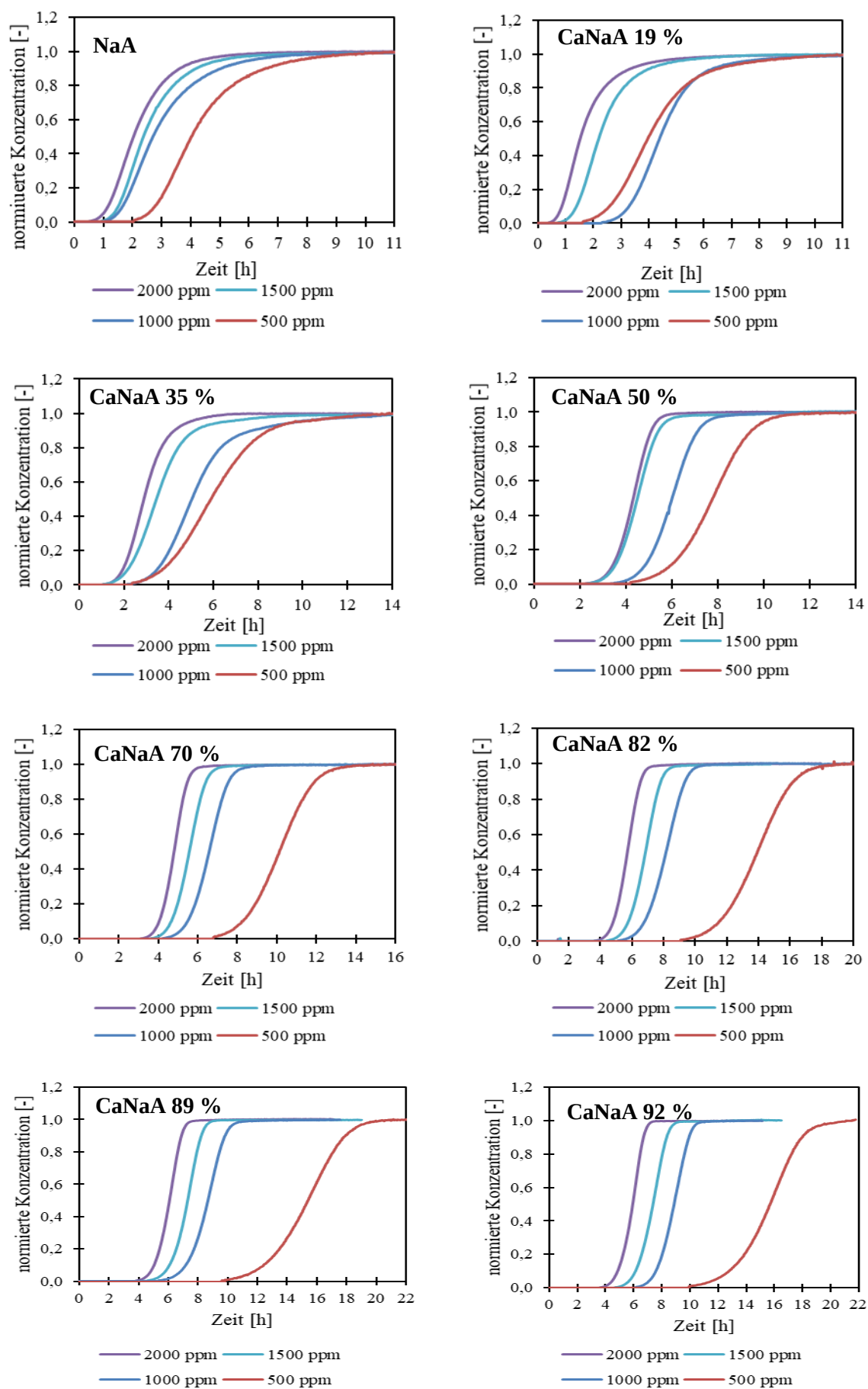
Bei dem Material NaA findet eine starke Chemisorption statt, die bei einer Erhöhung der Temperatur auf  $85\text{ }^\circ\text{C}$  den größten Beitrag zur Kapazität liefert. Die Physisorption beim Material NaA ist dagegen nur an Natriumkationen möglich und wird bei Temperaturerhöhung stark reduziert. Sobald Calciumkationen in den Zeolith eingebracht werden, verschwinden die

Chemisorptionsplätze und der physisorptive Mechanismus gewinnt an Bedeutung. Dementsprechend lässt sich beim Zeolith CaNaA nur noch ein geringer Anteil an Chemisorption nachweisen (19 %). Darüber hinaus unterliegt dieses Material der Physisorption an den Calciumkationen, so dass bei 25 °C eine Kapazitätssteigerung im Vergleich zu Zeolith NaA zu beobachten ist (Abbildung 24). Für das Material CaNaA (35%) ist ein sehr geringer chemisorptiver Effekt erst bei 85 °C erkennbar, so dass ein großer Teil der Kapazität durch physisorptive Stellen bereitgestellt wird (Abbildung 26 und Abbildung 27). Ab einem Austauschgrad von 50 % gibt es keine Hinweise mehr auf chemisorptive Stellen und es findet nur noch Physisorption an den Calcium- und Natriumkationen statt sowie an den negativ geladenen Sauerstoffatomen des Zeolithgitters.

Es muss betont werden, dass diese mechanistische Diskussion der H<sub>2</sub>S-Chemisorption spekulativ und skizzenhaft ist, so dass Abbildung 32 lediglich symbolisch ist. In der Literatur wurde die dissoziative H<sub>2</sub>S-Adsorption bereits durch den Nachweis von gebundenen SH<sup>-</sup>-Spezies sowohl auf NaA-Zeolithen als auch auf aluminiumreichen NaX-Zeolithen nachgewiesen [43,44,46,48,89,92]. Beide Zeolithstrukturen haben eine sterisch sehr ähnliche Kationenposition III (Na<sup>+</sup>-Kation an dem Vierring). Im Gegensatz dazu wurde bei der Adsorption von H<sub>2</sub>S an LTA-Zeolithen, die in hohem Maße mit zweiwertigen Kationen ausgetauscht sind, bisher keine Chemisorption festgestellt [47,49]. In diesen Materialien ist die Kationenposition III, die mit der dissoziativen Adsorption von H<sub>2</sub>S-Molekülen in Verbindung gebracht wird, nicht mehr besetzt.

#### **5.1.4 Kinetik und Dynamik der Adsorption von H<sub>2</sub>S an Linde-Typ-A-Zeolithen**

Zur Untersuchung der Kinetik der Adsorption von H<sub>2</sub>S an den Linde-Typ-A-Zeolithen wurden Durchbruchkurven gemessen. In Abbildung 33 sind die Ergebnisse der Durchbruchkurvenmessungen von Schwefelwasserstoff an den acht Zeolithen bei den Adsorptivkonzentrationen von 500 ppm, 1000 ppm, 1500 ppm und 2000 ppm dargestellt. Die Messungen wurden bei 25 °C durchgeführt. Im Diagramm ist jeweils die auf die Eingangskonzentration normierte Austrittskonzentration gegen die Zeit in [h] aufgetragen. So ist ein Vergleich der Durchbruchkurven bei verschiedenen Konzentrationen möglich. Alle gemessenen Durchbruchkurven an den LTA-Zeolithen weisen eine für konkave Isothermen typische S-Form auf.

Abbildung 33: Experimentell ermittelte Durchbruchkurven von  $\text{H}_2\text{S}$  an LTA-Zeolithen bei 25 °C

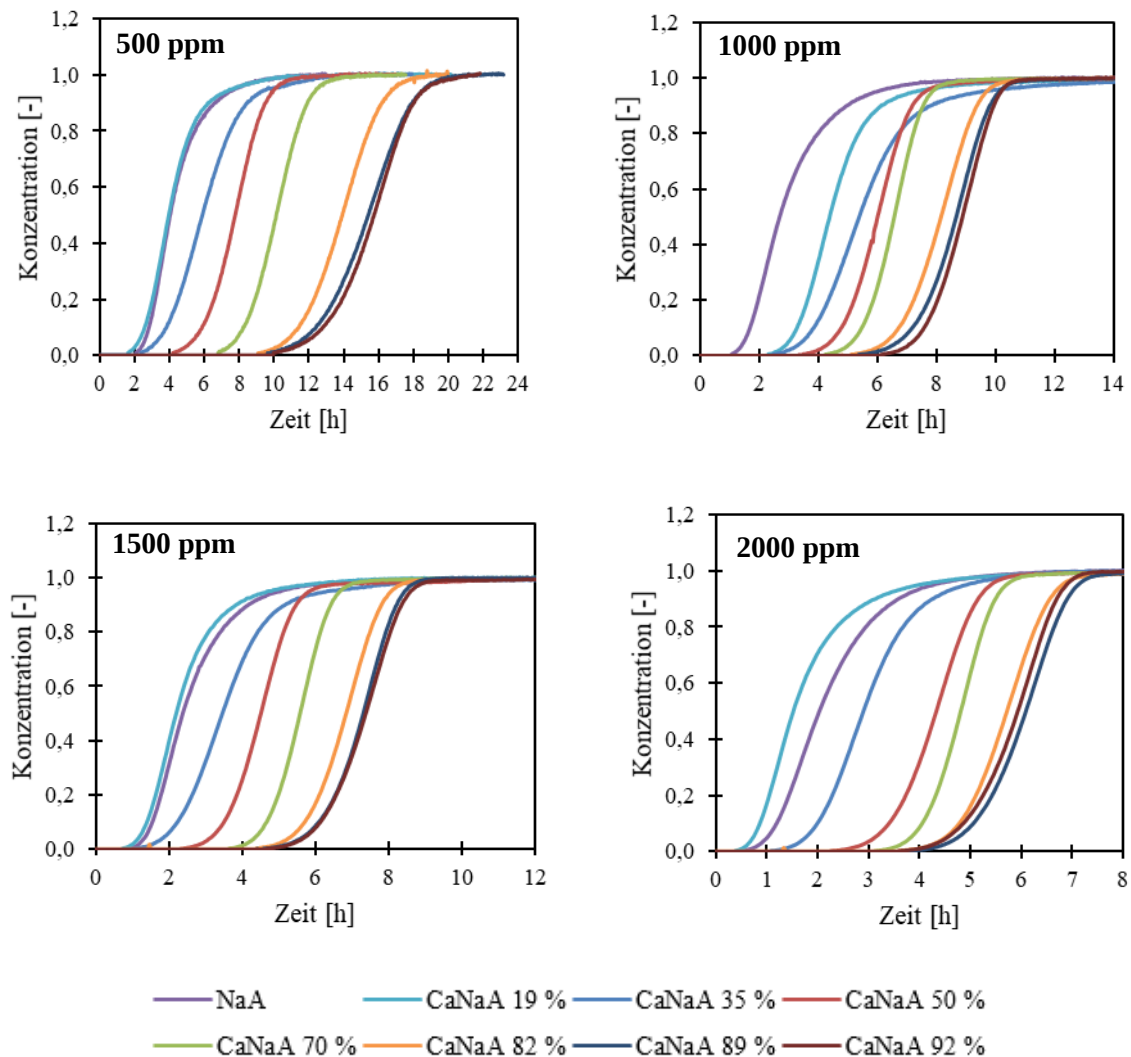
Bei allen LTA-Zeolithen verschiebt sich der Durchbruchzeitpunkt bei einer Erhöhung der Adsorptivkonzentration zu kürzeren Versuchslaufzeiten. Auch das Erreichen des Gleichgewichtszustands kann nach kürzerer Versuchszeit festgestellt werden. Dies ist mit der erhöhten Triebkraft der Adsorption und der Zunahme des Adsorptivstoffmassenstroms infolge der Konzentrationserhöhung zu erklären. Die zeitlich abhängige Beladungsänderung  $\frac{\partial X}{\partial t}$  beinhaltet die Triebkraft der Adsorption in Form der Beladungsdifferenz zwischen der Gleichgewichtsbeladung der entsprechenden Adsorptivkonzentration  $X_{Gl}$  und der mittleren Beladung  $X$  (Gl. (3.2.1)). Hohe Adsorptivkonzentrationen weisen ein größeres  $X_{Gl}$  auf als geringe Konzentrationen, sodass auch die Differenz und entsprechend die Triebkraft größer sind. Pro Zeitinkrement adsorbieren somit viele Adsorptivmoleküle, die Steigung der Durchbruchskurve  $\frac{\partial X}{\partial t}$  ist groß und das Durchbruchkurvenprofil ist schmal. Bei einer geringeren Beladungsdifferenz, die bei geringeren Adsorptivkonzentrationen auftritt, adsorbieren pro Zeitinkrement weniger Moleküle, die Steigung der Durchbruchskurve ist kleiner und es bildet sich ein breiteres Durchbruchkurvenprofil aus.

Des Weiteren kann bei allen Zeolithen ein Aufsteilen der Durchbruchkurven mit Erhöhung der Schwefelwasserstoffkonzentration beobachtet werden. Dies kann auf den Einfluss der Isothermenform auf die Adsorptionsdynamik zurückgeführt werden. Die Wanderungsgeschwindigkeit  $u$  der Konzentrationsfront im Festbett beinhaltet die Isothermensteigung in Form der Beladungsänderung in Abhängigkeit der Konzentrationsänderung  $\frac{\partial X}{\partial p}$  im Nenner (Gl. (2.4.1)). Die Isothermen aller hier betrachteten Adsorbentien sind konkav gekrümmt. In diesem Fall ist die Wanderungsgeschwindigkeit in gering beladenen Bereichen des Festbetts mit hoher Steigung kleiner als in höher beladenen Bereichen mit geringer Steigung. Daher unterscheidet sich die Wanderungsgeschwindigkeit in gering und höher beladenen Bereichen des Bettes. Im Zuge des Durchlaufs durch das Festbett wird die Durchbruchskurve steiler, weil der vorausseilende Bereich mit geringerer Beladung langsamer durch das Bett wandert als der nachlaufende Bereich mit höherer Beladung.

Bei konkav gekrümmten Isothermen verringert sich die Isothermensteigung umso stärker, je höher die Adsorptivkonzentration im Gleichgewicht  $X_{Gl}$  ist. Damit ist der Effekt der Aufsteilung beim Durchlauf der Konzentrationsfront durch das Festbett bei höheren Konzentrationen in der eintretenden Gasphase deutlicher ausgeprägt. Besonders klar wird dieses Verhalten für die Zeolithe mit Austauschgraden  $\geq 35$  %. Die Isothermensteigung dieser Zeolithe verringert sich im Konzentrationsbereich zwischen 500 ppm und 2000 ppm stärker

und es folgt ein stärkeres Aufsteilen der Durchbruchkurven als bei den Zeolithen NaA und CaNaA(19 %).

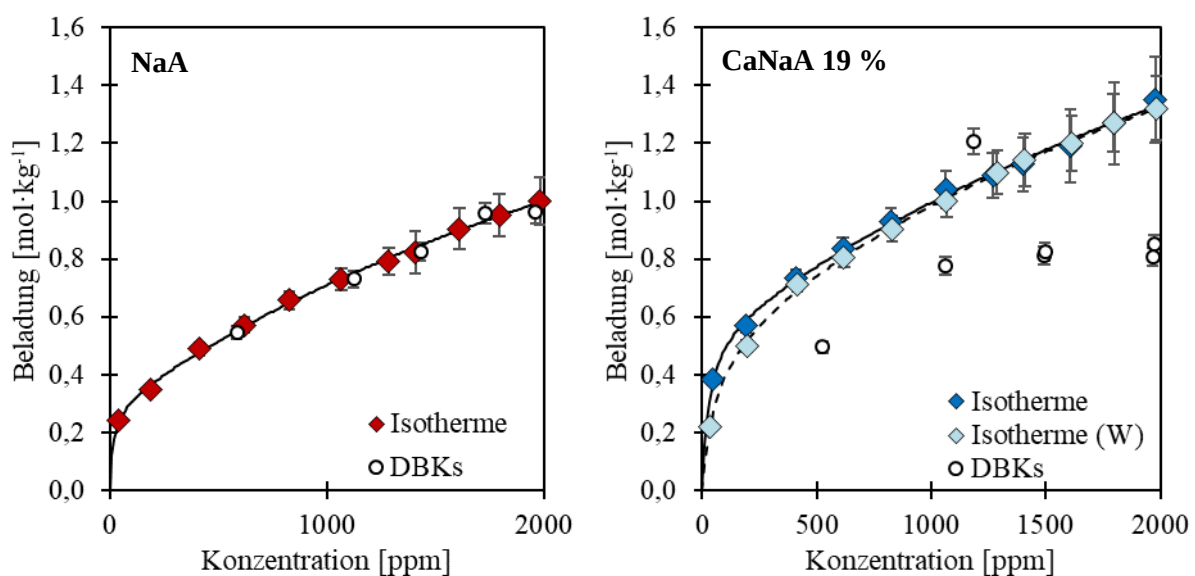
Die Auftragung der Durchbruchkurven abhängig vom Austauschgrad in Abbildung 34 lässt den Zusammenhang zwischen der Durchbruchzeit und den Gleichgewichtskapazitäten erkennen.



**Abbildung 34: Vergleich der Durchbruchkurven von  $\text{H}_2\text{S}$  an LTA Zeolithen bei gleichen Konzentrationen bei 25 °C**

Die Durchbruchkurven ordnen sich von links nach rechts entsprechend der Austauschgrade der Zeolithe an. Die Zeolithe mit hohem Austauschgrad weisen bei allen Konzentrationen höhere Durchbruchzeiten auf, da ihre Gleichgewichtskapazitäten am höchsten sind (siehe Abbildung 24). Die Austauschgrade der Zeolithe CaNaA 89 % und CaNaA 92 % und deren Gleichgewichtskapazitäten liegen nahe beieinander. Damit sind die Überschneidungen der Durchbruchkurven zu erklären, die im Rahmen des experimentellen Fehlers liegen. Auffällig ist, dass der Zeolith CaNaA 19 % bei 1500 ppm und 2000 ppm die geringsten

Durchbruchzeiten aufweist. Diese Durchbruchkurven ergeben eine geringere Kapazität des Materials CaNaA 19 % im Vergleich zu dem Zeolithen mit einem Austauschgrad von 0 %. Das steht im Widerspruch zu den Isothermenverläufen bei 25 °C, da die Isotherme für CaNaA 19 % im gesamten Konzentrationsbereich oberhalb der Isotherme für NaA liegt. Entsprechend ist eine genauere Betrachtung der Isothermen und Durchbruchkurven dieser beiden Materialien sinnvoll. In Abbildung 35 sind daher die Isothermenmesspunkte (Rauten) ergänzt um die Gleichgewichtsbeladungen der Durchbruchkurven (Kreise). Es wurde eine Wiederholungsmessung der Isotherme für CaNaA 19 % (W) durchgeführt. Des Weiteren wurden einzelne Durchbruchkurven doppelt bestimmt.



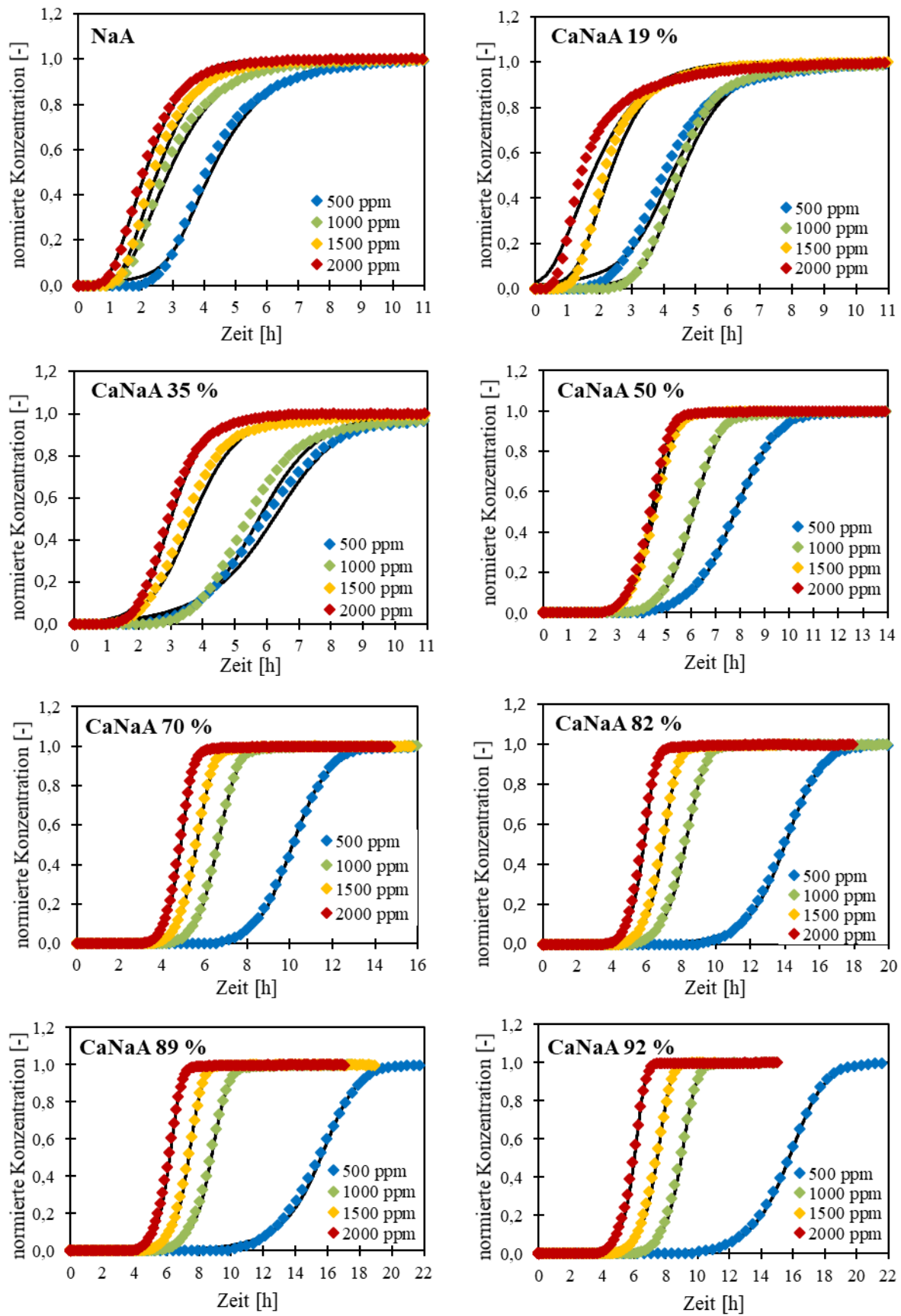
**Abbildung 35: Isothermen der Materialien NaA (links) und CaNaA 19 % (rechts) bei 25 °C und Gleichgewichtsbeladungen der Durchbruchkurven**

Die berechneten Gleichgewichtsbeladungen der Durchbruchkurven sollten unter Berücksichtigung der Messungenauigkeiten identisch mit den Beladungen der Isotherme sein. Während dies für den NaA und die weiteren Zeolithe der Fall ist, weichen die Beladungen der Durchbruchkurven bei dem Zeolithen mit einem Austauschgrad von 19 % stark von denen der Isotherme ab. Da die beiden Isothermen des Materials nur in geringem Maße voneinander abweichen, ist ein Fehler bei deren Bestimmung eher unwahrscheinlich. Die Wiederholungsversuche der Durchbruchkurven bei 1500 ppm und 2000 ppm zeigen, dass auch die Messungen der Durchbruchkurven nicht fehlerhaft zu sein scheinen. Die Abweichungen zwischen den Isothermen und den Durchbruchkurvenpunkten liegen außerhalb der Fehlerbalken und sind im Betrag sowohl positiv als auch negativ. Ein systematischer Fehler kann daher ebenfalls als eher unwahrscheinlich angesehen werden. Als eine mögliche Erklärung wird eine Instabilität des ausgetauschten Zeolithen in Form einer Alterung des

Materials oder ähnliches vermutet. Die Messung der Durchbruchskurve bei 1000 ppm wurde zeitlich als erstes durchgeführt. Kurze Zeit später wurden die Isothermen gemessen. Die restlichen Durchbruchskurven wurden mehrere Monate später aufgenommen. Die Beladungen der Messungen sind entsprechend ihrer Zeitpunkte angeordnet. Bei den anderen LTA-Zeolithen sind keine signifikanten Abweichungen größer als der Messfehler zwischen der Durchbruchskurvenbeladung und den Isothermen festgestellt worden. Letztendlich kann ohne weiterführende Charakterisierungen des Zeolithen nicht eindeutig von einer Materialalterung ausgegangen werden. Eine genaue Klärung der Abweichungen bleibt aus, da diese Abweichungen lediglich bei einem Material beobachtet werden konnten. Aufgrund dieser Unstimmigkeiten werden die folgenden Ergebnisse unter Berücksichtigung dieses Umstands analysiert und entsprechend eingeordnet.

Neben der Thermodynamik hat auch die Kinetik einen Einfluss auf die Adsorptionsdynamik und damit die Form der Durchbruchskurven (Kapitel 2.4). Um einen Aufschluss über die Stofftransportvorgänge von Schwefelwasserstoff in den untersuchten Zeolithen zu erhalten und um stoffspezifische Kinetikparameter zu bestimmen, wurden die experimentell ermittelten Durchbruchskurven mit dem in Abschnitt 3 erläuterten Modell simuliert.

In Abbildung 36 sind die Durchbruchskurven und die Ergebnisse der Simulation dargestellt. Die experimentell ermittelten Durchbruchskurven sind durch die farbigen Symbole markiert. Die durchgezogenen schwarzen Linien kennzeichnen die simulierten Durchbruchskurven.

Abbildung 36: Experimentelle und simulierte Durchbruchkurven von  $\text{H}_2\text{S}$  an LTA-Zeolithen bei 25 °C

Die Übereinstimmung der Simulationen mit den experimentell ermittelten Durchbruchkurven ist für alle Zeolithe im untersuchten Konzentrationsbereich gut. Eine besonders gute Wiedergabe der Durchbruchkurven kann bei den Zeolithen mit Austauschgraden ab 50 % beobachtet werden. Diese Zeolithe weisen eine erhöhte Symmetrie und steilere Massentransferzonen auf als die Zeolithe mit einem niedrigeren Austauschgrad. Die breiten und langgezogenen Massentransferzonen bei den Materialien NaA, CaNaA 19 % und CaNaA 35 % lassen auf eine Stofftransporthinderung schließen, die durch den zusammenfassenden effektiven Diffusionskoeffizienten nicht optimal beschrieben werden kann. Um die Stofftransportvorgänge in den untersuchten Systemen zu beurteilen, erfolgt ein Vergleich der iterativ bestimmten effektiven Diffusionskoeffizienten. Die in den Simulationen ermittelten Werte sind für alle Adsorbentien in Abbildung 37 dargestellt. Die effektiven Diffusionskoeffizienten in  $[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$  sind in Abhängigkeit der Adsorptivkonzentration in [ppm] aufgetragen. Zusätzlich sind jeweils die Mittelwerte der effektiven Diffusionskoeffizienten für jeden Zeolith als gestrichelte Linie eingetragen.

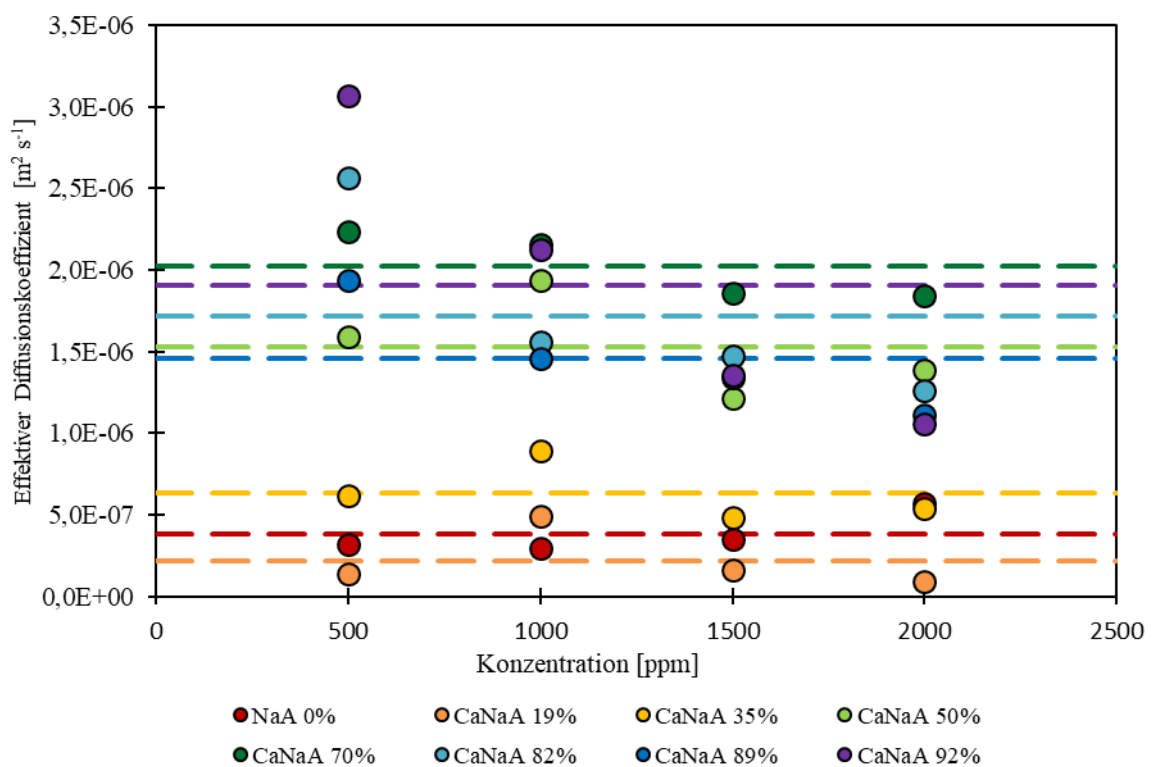


Abbildung 37: Effektive Diffusionskoeffizienten von  $\text{H}_2\text{S}$  an LTA-Zeolithen bei 25 °C

In Tabelle 11 sind die Werte der effektiven Diffusionskoeffizienten für alle Adsorbentien bei allen Konzentrationen aufgeführt.

**Tabelle 11: Effektiver Diffusionskoeffizient von H<sub>2</sub>S an den LTA-Zeolithen im Konzentrationsbereich 500 ppm bis 2000 ppm**

| Zeolith    | D <sub>eff</sub> bei 500 ppm<br>[m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ] | D <sub>eff</sub> bei 1000 ppm<br>[m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ] | D <sub>eff</sub> bei 1500 ppm<br>[m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ] | D <sub>eff</sub> bei 2000 ppm<br>[m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ] |
|------------|--------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| NaA        | 3,16·10 <sup>-7</sup>                                              | 2,98·10 <sup>-7</sup>                                               | 3,54·10 <sup>-7</sup>                                               | 5,73·10 <sup>-7</sup>                                               |
| CaNaA 19 % | 1,73·10 <sup>-7</sup>                                              | 4,91·10 <sup>-7</sup>                                               | 1,61·10 <sup>-7</sup>                                               | 9,30·10 <sup>-8</sup>                                               |
| CaNaA 35 % | 6,17·10 <sup>-7</sup>                                              | 8,94·10 <sup>-7</sup>                                               | 4,82·10 <sup>-7</sup>                                               | 5,38·10 <sup>-7</sup>                                               |
| CaNaA 50 % | 1,60·10 <sup>-6</sup>                                              | 1,94·10 <sup>-6</sup>                                               | 1,21·10 <sup>-6</sup>                                               | 1,38·10 <sup>-6</sup>                                               |
| CaNaA 70 % | 2,24·10 <sup>-6</sup>                                              | 2,16·10 <sup>-6</sup>                                               | 1,86·10 <sup>-6</sup>                                               | 1,84·10 <sup>-6</sup>                                               |
| CaNaA 82 % | 2,57·10 <sup>-6</sup>                                              | 1,56·10 <sup>-6</sup>                                               | 1,48·10 <sup>-6</sup>                                               | 1,27·10 <sup>-6</sup>                                               |
| CaNaA 89 % | 1,94·10 <sup>-6</sup>                                              | 1,46·10 <sup>-6</sup>                                               | 1,34·10 <sup>-6</sup>                                               | 1,11·10 <sup>-6</sup>                                               |
| CaNaA 92 % | 3,07·10 <sup>-6</sup>                                              | 2,13·10 <sup>-6</sup>                                               | 1,36·10 <sup>-6</sup>                                               | 1,06·10 <sup>-6</sup>                                               |

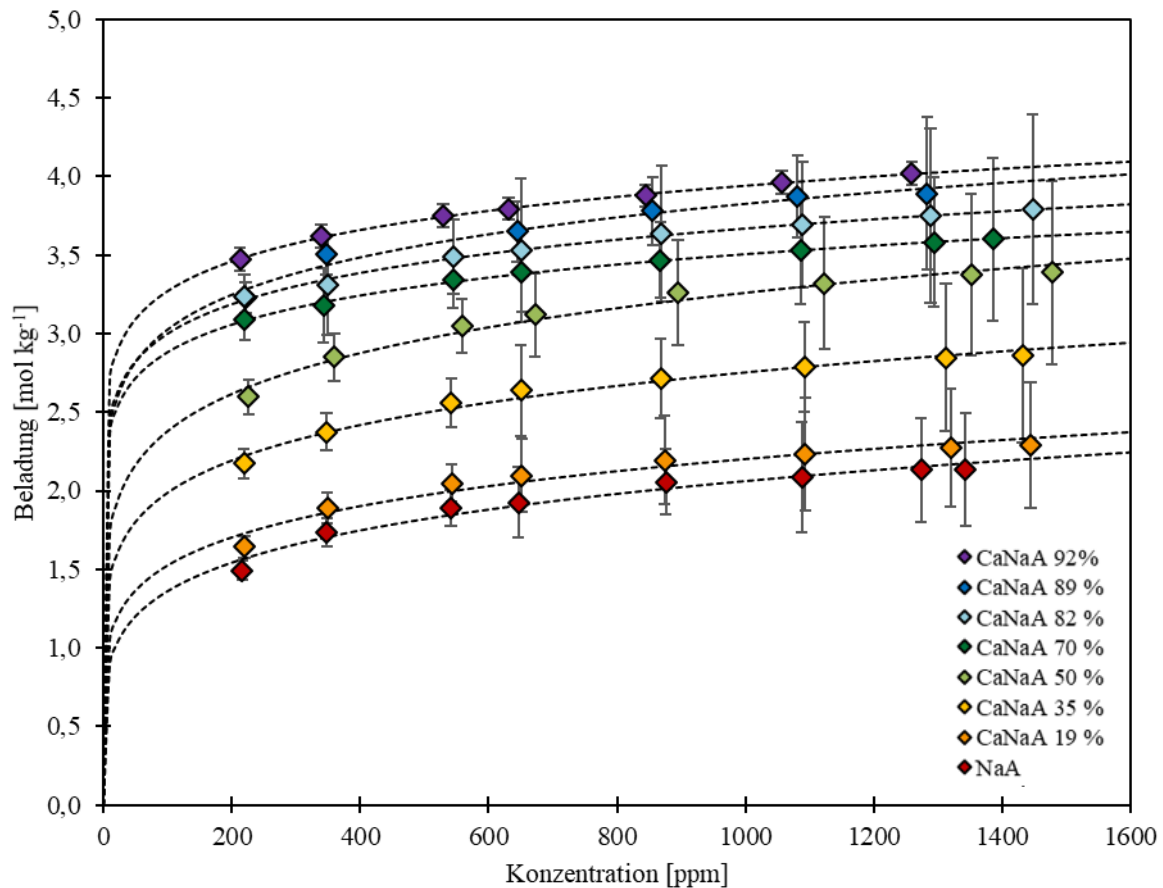
Anhand der Größenordnungen der effektiven Diffusionskoeffizienten ist eine Gruppenbildung erkennbar. Die Zeolithe NaA, CaNaA 19 % und CaNaA 35 % weisen Diffusionskoeffizienten im Größenordnungsbereich 10<sup>-7</sup> m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> und kleiner auf. Die arithmetischen Mittelwerte liegen bei 3,85·10<sup>-7</sup> m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> (NaA), 2,20·10<sup>-7</sup> m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> (CaNaA 19 %) und, 6,33·10<sup>-7</sup> m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> (CaNaA 35 %).

Die mittleren effektiven Diffusionskoeffizienten der hochausgetauschten Zeolithe liegen mit Werten von 1,53·10<sup>-6</sup> m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> (CaNaA 50 %), 2,03·10<sup>-6</sup> m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> (CaNaA 70 %), 1,72·10<sup>-6</sup> m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> (CaNaA 82 %), 1,46·10<sup>-6</sup> m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> (CaNaA 89 %) und 1,90·10<sup>-6</sup> m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> (CaNaA 92 %) allesamt im Bereich um 10<sup>-6</sup> m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>. Damit sind die Diffusionskoeffizienten dieser zweiten Gruppe um den Faktor zehn größer als die der ersten Gruppe. Anhand dieses Größenordnungsunterschieds kann auf einen schnelleren Stofftransport in den Poren der hochausgetauschten Zeolithe als in denen der gering ausgetauschten Zeolithe geschlossen werden. Eine Erklärung liefert die Kationenverteilung im Zeolithgitter. Bei den Zeolithen mit Austauschgraden zwischen 0 % und 35 % ist noch ein Großteil der Kationenposition Position II von Kationen besetzt. Diese beeinflussen die Diffusion der Adsorptivmoleküle in den Poren des Adsorbens, da die Kationen die Eingänge zu den  $\alpha$ -Käfigen blockieren [39,62,93]. Mit steigendem Austauschgrad nimmt die Anzahl an Kationen, die sich auf Position II befinden, ab. Bei einem Austauschgrad von 35 % sind noch ca. 2/3 der Position II besetzt, bei einem Austauschgrad von 50 % ist es nur noch 1/3. Bei LTA-Zeolithen mit einem Austauschgrad von 67% befinden sich die Kationen nur noch auf Position I. Demnach sind die Käfigöffnungen nicht besetzt und die Diffusion der Adsorptivmoleküle wird nicht gehemmt.

Bei den effektiven Diffusionskoeffizienten der CaNaA-Zeolithe mit Austauschgraden zwischen 50 % und 92 % kann eine Verringerung mit höheren Konzentrationen beobachtet werden. Diese könnte durch die starke Porenfüllung bei höheren Konzentrationen erklärt werden. Ein hoher Austauschgrad hat eine erhöhte Kapazität für  $\text{H}_2\text{S}$  zufolge (siehe Abbildung 24). Die Poren des Adsorbens sind vermutlich so stark befüllt, dass die bereits adsorbierten Moleküle die Diffusion der Adsorptivmoleküle beeinflussen. Die Hinderung des Stofftransports mit zunehmender Konzentration erklärt auch die ähnlichen Durchbruchkurvenformen bei den Konzentrationen 1000 ppm, 1500 ppm und 2000 ppm. Während mit zunehmender Konzentration die Isothermensteigungen abnehmen, was zu einem Aufsteilen der Durchbruchkurve führen müsste, verursacht die langsamere Kinetik breitere Massentransferzonen. Diese beiden Effekte heben sich gegenseitig auf, sodass sich eine konstante Form der Durchbruchkurve einstellt.

### 5.1.5 Adsorption von $\text{CH}_3\text{SH}$ an Linde-Typ-A Zeolithen bei 25 °C

Neben der Adsorption von  $\text{H}_2\text{S}$  wurde auch die Adsorption von  $\text{CH}_3\text{SH}$  an den acht LTA Zeolithen untersucht. Abbildung 38 zeigt die Messergebnisse bei einer Temperatur von 25 °C im Konzentrationsbereich von 200 ppm bis 1500 ppm.



**Abbildung 38:**  $\text{CH}_3\text{SH}$ -Adsorptionsisothermen an LTA-Zeolithen mit unterschiedlichen  $\text{Ca}^{2+}$ -Austauschgraden bei 25 °C

Alle Isothermen weisen eine ähnliche, rechtsgekrümmte Form auf. Diese ist charakterisiert durch einen starken Anstieg im geringen Konzentrationsbereich, gefolgt von einem deutlichen Abflachen der Isotherme. Bei weiterer Erhöhung der Konzentration findet nur noch eine geringe Zunahme der Kapazität statt. Die starke Verringerung der Steigung lässt eine Annäherung an einen Sättigungszustand vermuten.

Aufgrund des Dipolmoments von 1,52 D der Methylmercaptanmoleküle werden Kation-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Adsorptivmolekülen und den Kationen im Zeolithgitter ausgebildet. Zudem können zwischen dem Methylmercaptan und den Kationen der Zeolithoberfläche induzierte Wechselwirkungen ausgebildet werden. Zusätzlich können Van-der-Waals-Kräfte zwischen den Adsorptivmolekülen und der Zeolithoberfläche, besonders

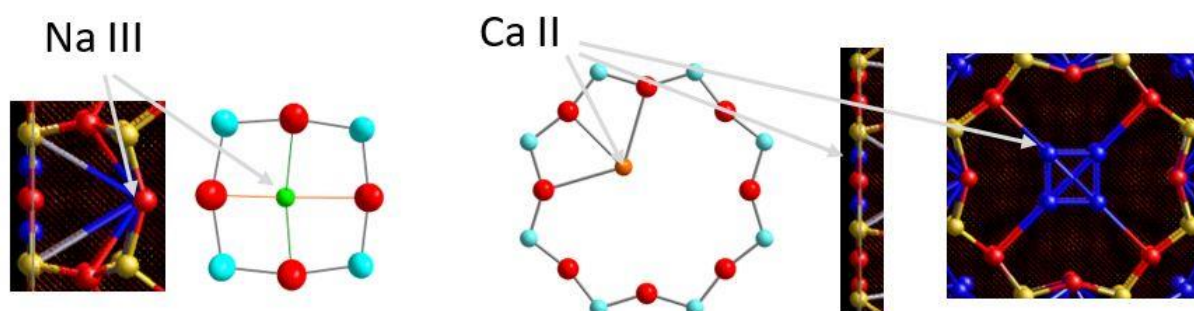
zwischen dem Methylrest des Methylmercaptans und der Oberfläche, wirken. Die Isothermen lassen sich sehr gut mit einer Freundlich-Isothermengleichung approximieren, die gefitteten Parameter sind in Tabelle 12 angegeben.

**Tabelle 12: Freundlich-Isothermenparameter von CH<sub>3</sub>SH an LTA-Zeolithen bei 25 °C**

| Zeolith     | Parameter $k_f$ | Exponent $n$ | $R^2$ |
|-------------|-----------------|--------------|-------|
| NaA         | 0,593           | 0,180        | 0,966 |
| CaNaA(19 %) | 0,732           | 0,160        | 0,951 |
| CaNaA(35 %) | 1,036           | 0,141        | 0,982 |
| CaNaA(50 %) | 1,268           | 0,137        | 0,978 |
| CaNaA(70 %) | 1,948           | 0,085        | 0,996 |
| CaNaA(82 %) | 2,005           | 0,088        | 0,993 |
| CaNaA(89 %) | 1,893           | 0,102        | 0,971 |
| CaNaA(92 %) | 2,253           | 0,081        | 0,999 |

Bei Erhöhung des Austauschgrads kann eine höhere Kapazität für CH<sub>3</sub>SH beobachtet werden. Dies kann, wie schon bei den H<sub>2</sub>S-Isothermen, ebenfalls mit der Ladung der jeweils vorhandenen Kationen erklärt werden. Bei einem hohen Austauschgrad sind viele Calciumkationen im Zeolithen enthalten. Diese zweiwertig geladenen Calciumkationen bilden stärkere elektrostatische Wechselwirkungen mit den CH<sub>3</sub>SH-Molekülen aus als die einwertigen Natriumkationen. Auffällig ist die geringe Kapazitätserhöhung bei Erhöhung des Austauschgrads von 0 % (NaA) auf 19 % (CaNaA). Dazu verglichen findet bei Veränderung des Austauschgrads von 19 % auf 35 % eine sehr große Kapazitätserhöhung statt. Das kann möglicherweise mit den geometrischen Unterschieden der jeweils besetzten Kationenpositionen erklärt werden. Beim Austausch von 0 % zu 19 % werden nahezu alle Na(III)-Kationen sowie ca. 1/3 der vorhandenen Na(II)-Kationen entfernt und durch Ca(II)-Kationen ersetzt (siehe Kapitel 4.1.1). Somit kann der Einfluss der Na(III)-Kationen mit dem Einfluss der Ca(II)-Kationen auf die Beladung verglichen werden. Da beim Material CaNaA(19 %) nur eine geringfügig höhere Beladung erreicht wird, kann geschlossen werden, dass der Adsorptionsplatz am Ca(II)-Kation trotz der zweifachen Ladung nur etwas hochwertiger ist als der Platz am Na(III)-Kation. Dies liegt an der unterschiedlichen Geometrie der Kationenpositionen II und III. Das Na(III)-Kation befindet sich nicht innerhalb des 4-Rings, sondern in einer versetzten Ebene vor dem Ring und ist somit sehr gut zugänglich für Adsorptivmoleküle. Auf der Position II befindet sich das Kation dagegen innerhalb des 8-Rings.

An dieser Position werden die Kationen vermutlich stärker durch die Sauerstoffatome abgeschirmt und sind für die Adsorption weniger gut erreichbar.



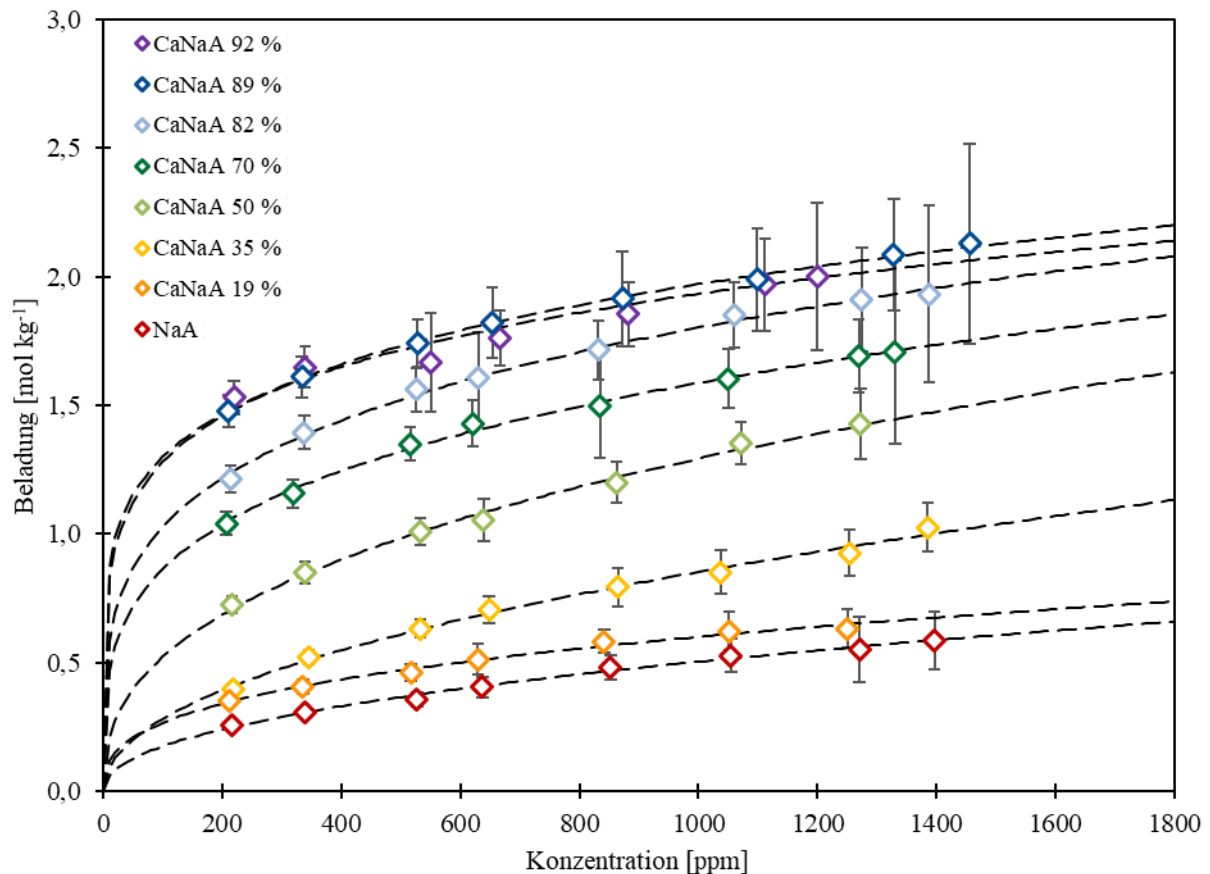
**Abbildung 39: Geometrische Anordnung der Kationen im Vierring und im Achtring, Frontalansicht und seitliche Ansicht, (Sauerstoff (rot), Silicium oder Aluminium (hellblau)), Natriumkation (grün) und Calciumkation (orange), Kationenposition unabhängig von der Kationenart (dunkelblau))**

Beim Kationenaustausch von 19 % auf 35 % kann eine vergleichsweise große Kapazitätserhöhung beobachtet werden (Abbildung 38). Seitens der Kationenplätze werden während des Austauschs zwei  $\text{Na}^+$ -Kationen von der Position II entfernt und ein  $\text{Ca}^{2+}$ -Kation auf der Position II eingebracht. Da die eingebrachten Kationen die gleiche Position wie die entfernten Natriumkationen besetzen, zeigt sich der Einfluss der höherwertigen Ladung der Calcium-Kationen direkt in der Kapazitätserhöhung. Die Geometrie des Kationenplatzes verändert sich nicht.

Bei allen weiteren Austauschgradschritten werden zahlreiche Kationen an unterschiedlichen Positionen entfernt und eingebracht, sodass keine klare Unterscheidung und Zuordnung zur Kapazitätsveränderung möglich ist. So verursacht beispielsweise die Änderung von 35 % auf 50 % eine große Kapazitätssteigerung, beim Kationenaustausch werden zwei  $\text{Na(I)}$ -Kationen entfernt und ein  $\text{Ca(I)}$ -Kation eingebracht, außerdem wechselt ein Calciumkation von Position II auf die Position I.

### 5.1.6 Adsorption von $\text{CH}_3\text{SH}$ an Linde-Typ-A Zeolithen bei 85 °C

Analog zu den  $\text{H}_2\text{S}$ -Messungen wurden auch für  $\text{CH}_3\text{SH}$  Isothermen bei 85 °C bestimmt. Diese sind in Abbildung 40 dargestellt.



**Abbildung 40:** CH<sub>3</sub>SH-Adsorptionsisothermen an LTA-Zeolithen mit unterschiedlichen Ca<sup>2+</sup>-Austauschgraden bei 85 °C

Auch bei 85 °C haben die Isothermen von CH<sub>3</sub>SH an allen untersuchten LTA-Zeolithen eine ähnliche, rechtsgekrümmte Form. Alle Isothermen weisen eine große Steigung im niedrigen Konzentrationsbereich auf. Mit zunehmender Konzentration verringert sich die Steigung der Isothermen bei allen untersuchten Zeolithen. Der Verlauf der Isothermen kann gut mit einer Freundlich-Isotherme beschrieben werden. Die gefitteten Parameter können Tabelle 13 entnommen werden. Ab einer Konzentration oberhalb von 600 ppm verläuft die Isotherme des Zeolith CaNaA(92 %) unterhalb der Isotherme des Zeolith CaNaA(89 %). Der Unterschied der Isothermen liegt allerdings im Bereich der Fehlerbalken, sodass Messungenauigkeiten als Ursache dieser Überschneidung angesehen werden. Bei den Isothermen der anderen Materialien kann wieder eine höhere Kapazität bei höheren Austauschgraden beobachtet werden, was auf die stärkeren Wechselwirkungen aufgrund des größeren Anteils der zweiwertigen Calciumkationen zurückzuführen ist. Analog zu den Isothermen bei 25 °C kann auch bei den Isothermen bei 85 °C ein geringer Kapazitätsanstieg beim Austauschgradschritt von 0 % auf 19 % und eine verhältnismäßig hohe Kapazitätserhöhung beim

Austauschgradschritt von 19 % auf 35 % beobachtet werden. Die Gründe dafür werden in Kapitel 5.1.5 diskutiert.

**Tabelle 13: Freundlich-Isothermenparameter von CH<sub>3</sub>SH an LTA-Zeolithen bei 85 °C**

| Zeolith     | Parameter $k_f$ | Exponent $n$ | $R^2$ |
|-------------|-----------------|--------------|-------|
| NaA         | 0,021           | 0,021        | 0,992 |
| CaNaA(19 %) | 0,053           | 0,053        | 0,987 |
| CaNaA(35 %) | 0,031           | 0,031        | 0,993 |
| CaNaA(50 %) | 0,085           | 0,394        | 0,994 |
| CaNaA(70 %) | 0,256           | 0,264        | 0,996 |
| CaNaA(82 %) | 0,334           | 0,244        | 0,995 |
| CaNaA(89 %) | 0,540           | 0,187        | 0,998 |
| CaNaA(92 %) | 0,588           | 0,172        | 0,949 |

Beim Vergleich der Isothermenfelder von CH<sub>3</sub>SH bei 25 °C und 85 °C kann an allen Zeolithen eine Verringerung der Kapazität für CH<sub>3</sub>SH durch die Erhöhung der Temperatur beobachtet werden. Dies ist mit der Erhöhung der kinetischen Energie der Adsorptivmoleküle zu erklären. Dadurch können Adsorptionsplätze, an denen nur schwache Wechselwirkungen zwischen den Adsorptivmolekülen und der Oberfläche herrschen, nicht mehr besetzt werden. Die Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsplätze ist über den gesamten Konzentrationsbereich konstant, sodass von einem gleichbleibenden Adsorptionsmechanismus ausgegangen wird. Anhand der experimentellen Ergebnisse sind keine Hinweise auf eine chemisorptive Adsorption zu finden, anders als bei der Adsorption von H<sub>2</sub>S. Daher wird bei der Adsorption von CH<sub>3</sub>SH von einer reinen Physisorption ausgegangen. Dies kann mit dem induktiven Effekt erklärt werden. Infolge der Asymmetrie der Elektronenverteilung in einer Elektronenpaarbindung zwischen Atomen mit unterschiedlicher Elektronegativität entstehen eine positive und eine negative Partialladungen auf den beteiligten Atomen. Die Partialladungen werden induktiv teilweise auf benachbarte Atome verschoben. Der induktive Effekt kann elektronenschiebend (+I-Effekt) oder elektronenziehend (-I-Effekt) sein. Die Methylgruppe im CH<sub>3</sub>SH-Molekül wirkt elektronenschiebend (+I-Effekt) [94] und erhöht die Elektronendichte auf dem Schwefelatom. Dies führt im Falle der Abspaltung des Protons vom Schwefelatom zu einer Destabilisierung der negativen Ladung auf dem Schwefel und verringert die Neigung des Moleküls zu dissoziieren. Im Vergleich zum Schwefelwasserstoff dissoziiert Methylmercaptan damit weniger einfach. Die bei der Adsorption freiwerdende Enthalpie reicht nicht mehr aus, um die CH<sub>3</sub>SH-Moleküle zum Dissoziieren zu bringen [95]. Damit ist bei der

Adsorption von Methylmercaptan am Zeolith ein chemisorptiver Mechanismus wie der Adsorption von Schwefelwasserstoff nicht zu vermuten.

### 5.1.7 Zusammenfassung zur Adsorption an Linde-Typ-A-Zeolithen

Die Untersuchung der Adsorption von  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{CH}_3\text{SH}$  an LTA-Zeolithen mit verschiedenen Calciumkationen-Austauschgraden bei zwei verschiedenen Temperaturen lässt auf unterschiedliche Adsorptionsmechanismen schließen. Diese werden von den Eigenschaften des verwendeten Adsorptivs und dem Kationenaustauschgrad des Zeolithen beeinflusst. Im Folgenden werden die wichtigsten Erkenntnisse zusammengefasst, unterteilt in die Ergebnisse zur Untersuchung der Thermodynamik und der Kinetik.

#### Thermodynamik:

- Der Kationenaustausch an den LTA-Zeolithen sorgt aufgrund der größeren Partialladung der Calcium-Kationen für eine Erhöhung der Kapazität für  $\text{CH}_3\text{SH}$  und  $\text{H}_2\text{S}$ , da stärkere elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Adsorptivmolekülen und den zweifach geladenen Calciumkationen ausgebildet werden können. Der Effekt der Ausbildung stärkerer Wechselwirkungen überwiegt den Effekt der Verringerung der Kationenanzahl beim Ionenaustausch von jeweils zwei einwertigen Natriumkationen gegen ein zweiwertiges Calciumkation.
- Bei der Adsorption von  $\text{H}_2\text{S}$  am LTA-Zeolithen, der nur Natriumkationen enthält (NaA), und an gering ausgetauschten Zeolithen wird die Überlagerung von Chemisorption und Physisorption vermutet. Die Verringerung der Gesamtkationenanzahl durch den Ionentausch eliminiert die katalytisch aktiven Plätze ( $\text{Na}^+$ -Kationen an der Position III). Bei der Adsorption von  $\text{CH}_3\text{SH}$  kann dagegen nur Physisorption beobachtet werden, was auf eine Erhöhung der Ladungsdichte am S-Atom im  $\text{CH}_3\text{SH}$ -Molekül aufgrund des +I-Effekts der Alkylgruppe und der dadurch verminderten Dissoziationsneigung des Moleküls zurückzuführen ist.
- Die Temperaturabhängigkeit der Beladung ist vom vorherrschenden Adsorptionsmechanismus abhängig. Bei Physisorption verringert sich mit steigender Temperatur die Affinität der Adsorptivmoleküle zur Oberfläche exponentiell und die Beladung nimmt bei einer Temperaturerhöhung von 25 °C auf 85 °C unabhängig von der Adsorptivkonzentration stark ab. Bei einem chemisorptiven Mechanismus mit dissoziativer Adsorption ist das Gleichgewicht soweit auf die Seite des adsorbierten

Zustands verschoben, dass die Temperaturerhöhung von 25 °C auf 85 °C lediglich eine geringe Beladungsveränderung zufolge hat.

**Kinetik:**

- Die Erhöhung der Konzentration von H<sub>2</sub>S führt aufgrund der erhöhten Triebkraft zu steileren Durchbruchskurven.
- Im Simulationsmodell wird angenommen, dass die Transportvorgänge durch den äußeren Grenzfilm um ein Adsorbenspartikel und in den Poren geschwindigkeitsbestimmend sind. Da das Modell die experimentellen Durchbruchskurven gut abbildet, kann gefolgert werden, dass weder die physisorptive noch die chemisorptive Bindung an der Oberfläche einen bestimmenden Einfluss auf die Geschwindigkeit haben und somit beide Schritte im Vergleich zu den Transportvorgängen schnell ablaufen.
- Kationen im Käfigzugang des  $\alpha$ -Käfigs wirken sich hindernd auf den Stofftransport der Adsorptivmoleküle aus. Daher weisen Zeolithe, bei denen die Kationenposition im Käfigzugang (Position II) vollständig oder zu großen Teilen belegt ist, einen geringeren effektiven Diffusionskoeffizienten auf, als Zeolithe, bei denen diese nur gering besetzt sind oder vollständig unbesetzt bleiben.

## 5.2 Adsorption an Faujasit-Zeolithen

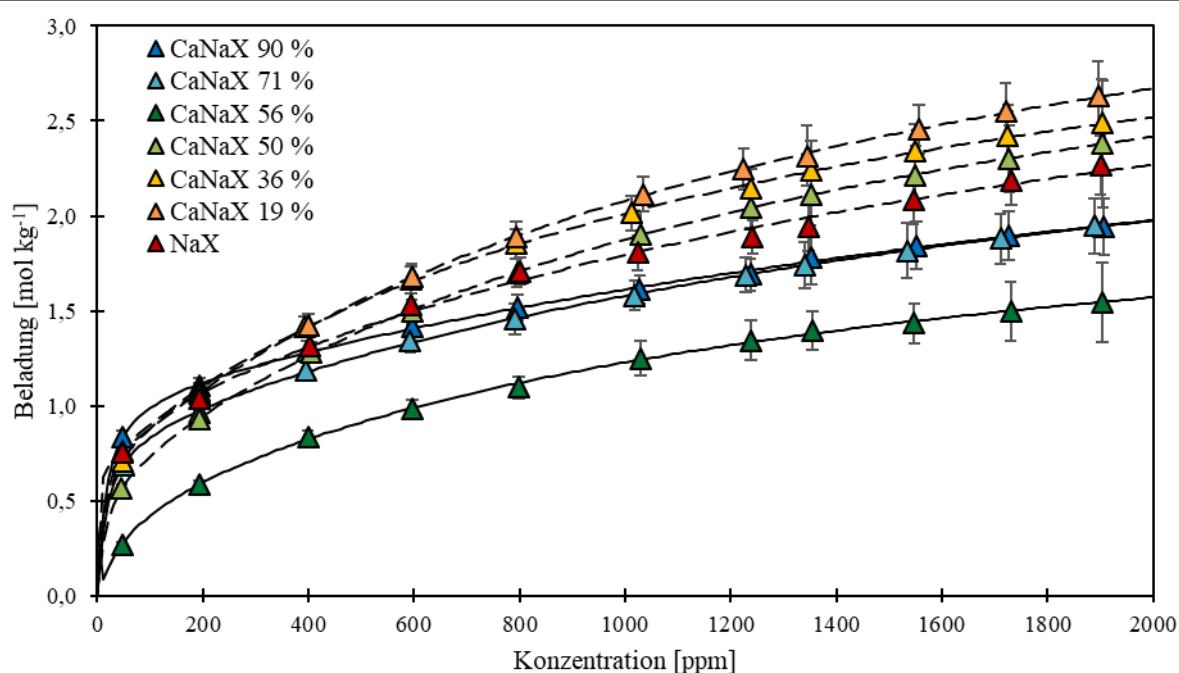
Neben der Adsorption an LTA-Zeolithen wurde die Adsorption von Schwefelkomponenten an FAU-Zeolithen untersucht. Dazu wurden an sieben FAU-Zeolithen mit unterschiedlichen Verhältnissen von  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen  $\text{H}_2\text{S}$ - und  $\text{CH}_3\text{SH}$ -Isothermen bei Temperaturen von 25 °C und 85 °C gemessen. Im Folgenden werden die Isothermen im Diagramm als Beladung in  $[\text{mol kg}^{-1}]$  über der Konzentration in  $[\text{ppm}]$  aufgetragen. Die experimentell ermittelten Gleichgewichtsbeladungen sind als Symbole dargestellt, und die Linien geben die daran angepassten Isothermengleichungen an. Die entsprechenden Isothermen Parameter sind in Tabelle 14 und Tabelle 15 angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Isothermen bei 85 °C nicht mit Fehlerbalken dargestellt.

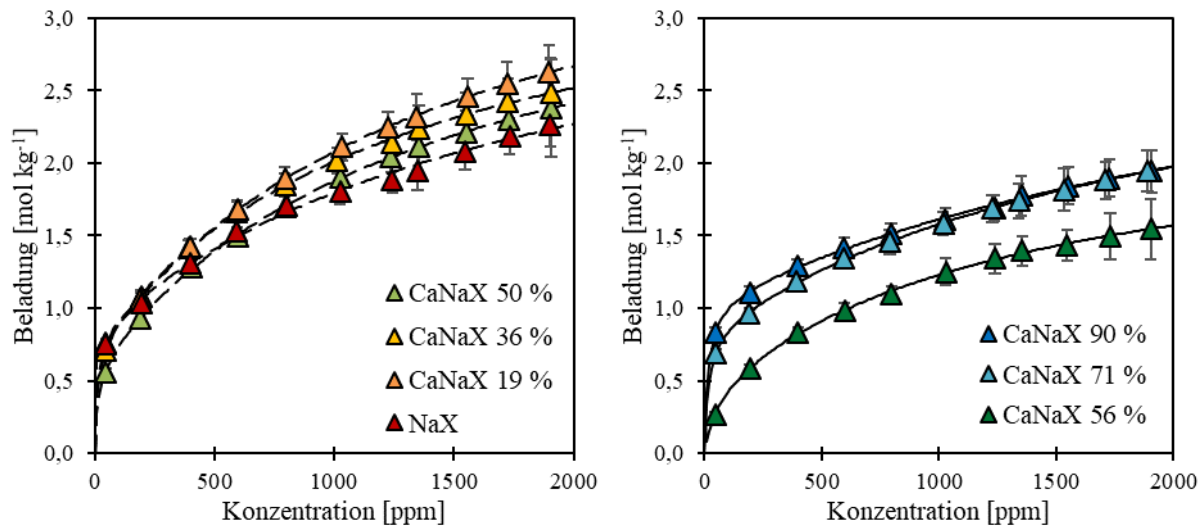
### 5.2.1 Thermodynamik der Adsorption von $\text{H}_2\text{S}$ an Faujasit-Zeolithen bei 25 °C

Abbildung 41 zeigt die gemessenen Adsorptionsisothermen von  $\text{H}_2\text{S}$  an den sieben untersuchten FAU-Zeolithen. Der Übersichtlichkeit halber ist das Isothermenfeld in Abbildung 42 aufgeteilt. An die experimentellen Daten wurden die Parameter einer Dual-Site-Langmuir-Isothermen angepasst. Die Parameter sind in Tabelle 14 angegeben. Abbildung 42 links zeigt die  $\text{H}_2\text{S}$ -Isothermen bei 25 °C an den Faujasit-Zeolithen mit Austauschraten von 0-50 %. Diese 4 Isothermen weisen einen sehr steilen Anstieg im niedrigen Konzentrationsbereich und eine deutliche Abnahme der Isothermensteigung ab etwa 50 ppm auf. Die drei Zeolithe NaX, CaNaX(19 %) und CaNaX(36 %) weisen im Anfangsbereich eine ähnliche Steigung auf und erreichen bei 50 ppm eine vergleichbare Beladung von etwa  $0,75 \text{ mol kg}^{-1}$ . Der Zeolith CaNaX(50 %) erreicht dagegen bei 50 ppm eine Beladung von nur  $0,56 \text{ mol kg}^{-1}$ . Ab Konzentrationen von ca. 200 ppm liegen die Beladungen des CaNaX(19 %)- und des CaNaX(36 %)-Zeoliths über der Beladung des NaX-Zeoliths. Der CaNaX(50 %)-Zeolith hat zu Beginn des Konzentrationsbereichs eine geringere Beladung als die anderen drei Zeolithe. Ab etwa 530 ppm überschneidet sich diese Isotherme mit der NaX-Isotherme. Mit einer Erhöhung des Austauschgrads von 0 auf 19 % führt die Einbringung von Calciumkationen zu einer deutlichen Kapazitätssteigerung. Bei 2000 ppm zeigt CaNaX(19 %) eine Beladung mit  $\text{H}_2\text{S}$  von  $2,68 \text{ mol kg}^{-1}$ , während die Beladung von NaX bei 2000 ppm  $2,28 \text{ mol kg}^{-1}$  beträgt. Bei weiterer Erhöhung des Austauschgrades auf 36 % und 50 % ist eine Abnahme der Beladung zu beobachten.

**Tabelle 14: Isothermenparameter von H<sub>2</sub>S an FAU-Zeolithen bei 25 °C**

| Zeolith     | $X_{\text{mon1}}$<br>[mol kg <sup>-1</sup> ] | $b_1$<br>[-] | $X_{\text{mon2}}$<br>[mol kg <sup>-1</sup> ] | $b_2$<br>[-] | $R^2$<br>[-] |
|-------------|----------------------------------------------|--------------|----------------------------------------------|--------------|--------------|
| NaX         | 0,867                                        | 0,078        | 2,806                                        | 5,04E-4      | 0,995        |
| CaNaX(19 %) | 0,664                                        | 0,997        | 3,438                                        | 7,02E-4      | 0,999        |
| CaNaX(36 %) | 0,764                                        | 0,081        | 2,930                                        | 7,53E-4      | 0,999        |
| CaNaX(50 %) | 0,611                                        | 0,070        | 3,123                                        | 6,90E-4      | 0,997        |
| CaNaX(56 %) | 0,454                                        | 0,018        | 1,928                                        | 7,07E-4      | 0,994        |
| CaNaX(70 %) | 0,845                                        | 0,062        | 2,371                                        | 4,60E-4      | 0,999        |
| CaNaX(90 %) | 1,058                                        | 0,064        | 2,483                                        | 2,98E-4      | 0,999        |

**Abbildung 41: H<sub>2</sub>S Adsorptionsisothermen an LTA-Zeolithen mit unterschiedlichen Ca<sup>2+</sup>-Austauschgraden bei 25 °C**



**Abbildung 42: H<sub>2</sub>S-Isothermen auf FAU-Zeolithen bei 25 °C, links: Austauschraten 0-50 %, rechts: Austauschraten 56-90 %**

Abbildung 42 rechts zeigt die H<sub>2</sub>S-Isothermen bei 25 °C auf den Faujasit-Zeolithen mit den Austauschgraden 56 %, 71 % und 90 %. Der Zeolith CaNaX(56 %) weist über den gesamten Konzentrationsbereich die geringste Beladung auf. Darüber hinaus ist bei diesem Zeolith die Steigung im niedrigen Konzentrationsbereich nicht so groß und die anschließende Abnahme der Steigung nicht so ausgeprägt wie bei den anderen untersuchten Zeolithen. Stattdessen wird eine gleichmäßige Abnahme der Steigung ohne charakteristische Bereiche sichtbar. Die Zeolithe CaNaX(71 %) und CaNaX(90 %) weisen mit ca. 0,7 mol kg<sup>-1</sup> bzw. 0,8 mol kg<sup>-1</sup> bei Adsorptivkonzentrationen von 50 ppm Beladungen in der gleichen Größenordnung auf, mit entsprechend starken Steigungen im niedrigen Konzentrationsbereich. Wird die Konzentration erhöht, ist wieder eine Abflachung der Steigung zu beobachten. Über den weiteren Konzentrationsbereich verlaufen beide Isothermen sehr ähnlich. Bei jedem Austauschgrad sind sowohl Calcium- als auch Natriumkationen an zugänglichen Kationenpositionen vorhanden (mit Ausnahme von 0 % und 100 %) (siehe Tabelle 5). Die Calciumkationen stellen aufgrund ihrer zweiwertigen Ladung die Adsorptionsplätze mit dem höheren energetischen Wert zur Verfügung. Daher bilden Calciumkationen stärkere Ion-Dipol-Wechselwirkungen mit den H<sub>2</sub>S-Molekülen aus als die einwertigen Natriumkationen. Je mehr Calciumkationen enthalten sind, desto mehr H<sub>2</sub>S-Moleküle können also auch mit diesen wechselwirken, was zu einer steilen Isotherme bei niedrigen Konzentrationen führt. Wenn bei höheren Konzentrationen ein großer Teil der Calciumplätze besetzt ist, adsorbieren die H<sub>2</sub>S-Moleküle zunehmend an den Natriumkationen. Dies bedeutet, dass energetisch weniger wertvolle Plätze besetzt werden und die Isotherme abflacht. Beim Schritt von einem Austauschgrad von 50 % auf 56 % ist eine starke Abnahme der Kapazität zu beobachten. Zwischen diesen beiden Zeolithen besteht der

geringste Unterschied im Austauschgrad, gleichzeitig ist der größte Unterschied in der Beladung festzustellen. In diesem Bereich des Austauschgrades wird eine für die Adsorption relevante Veränderung des Materials vermutet. Eine Möglichkeit wäre der Wegfall wichtiger Adsorptionsstellen oder die Einschränkung des Zugangs zu hochwertigen Kationen. Ab diesem Punkt in der Austauschreihe ist die Kationenposition III nicht mehr besetzt, sodass ein Zusammenhang zwischen der unbesetzten Kationenposition III und der Abnahme der Kapazität angenommen wird. Bei weiterer Erhöhung des Austauschgrades auf 71 % und 90 % ist eine Kapazitätssteigerung im Vergleich zu CaNaX(56 %) zu beobachten.

Beim Vergleich der H<sub>2</sub>S-Isothermen bei 25 °C an den sieben untersuchten Faujasit-Zeolithen lassen sich keine klaren Trends erkennen. Dies deutet auf sich überlagernde Einflussfaktoren hin, die zu unterschiedlich starken kapazitätssteigernden und kapazitätsvermindernden Effekten führen. Da sich die Materialien nur in ihrem Anteil an Calcium- und Natriumkationen unterscheiden, scheint die Art und Anzahl der Kationen für die Adsorptionseigenschaften entscheidend zu sein.

Vier Effekte können sich in einer Austauschreihe überlagern:

1.) Stärkere Bindung an Kationen durch Ionenaustausch

In einer Austauschreihe führt die Substitution einwertiger Na<sup>+</sup>-Ionen durch zweiwertige Ca<sup>2+</sup>-Ionen zu stärkeren Wechselwirkungen zwischen den polaren Adsorptivmolekülen und der Zeolithoberfläche und damit zu einer Kapazitätserhöhung.

2.) Änderung der Kationenanzahl

Gleichzeitig wird jedoch die Gesamtanzahl der Kationen im Zeolith verringert, so dass weniger Bindungsstellen zur Verfügung stehen. Dies führt zu einer Abnahme der Kapazität.

3.) Begrenzte Zugänglichkeit der Kationenplätze

Im Faujasit-Zeolith sind nicht alle Kationen für die adsorptiven Moleküle zugänglich. Da nicht eindeutig geklärt werden kann, welche und wie viele Kationen für die Adsorptivmoleküle bei den unterschiedlichen Austauschraten zugänglich sind, kann ein Einfluss auf die Adsorptionseigenschaften an dieser Stelle nicht näher quantifiziert werden.

#### 4.) Veränderung der Kationenpositionen

Eine Verringerung der Gesamtzahl der Kationen im Rahmen eines Kationenaustausches von einwertigen Natriumkationen gegen zweiwertige Calciumkationen führt zu einer Veränderung der Besetzung der Kationenplätze (siehe Abschnitt 4.1.1). Wenn es Kationenplätze mit stark unterschiedlichem energetischem Wert gibt, wie Chemisorptionsplätze und Physisorptionsplätze, könnten diese durch den Kationenaustausch in ihrer Anzahl verändert werden. [46]

Von diesen vier Effekten soll im Folgenden der Einfluss der Kationenpositionen in der Austauschreihe auf die Chemisorption und Physisorption von  $\text{H}_2\text{S}$  diskutiert werden. Für die Diskussion der anderen Effekte fehlen fundierte Informationen zur Positionierung der Kationen. Eine Bestimmung mittels XRD-Messung, wie es bei den LTA-Zeolithen vorgenommen wurde, war aufgrund der komplexeren Struktur der FAU-Zeolithe nicht möglich. Eine detailliertere Interpretation wäre aufgrund der vielen ungeklärten Effekte hochspekulativ, sodass an dieser Stelle darauf verzichtet wird. Chemisorption in Form von dissoziativer Adsorption von  $\text{H}_2\text{S}$  an schwach gebundene Kationen im Faujasit-X-Zeolith wurde bereits in früheren Arbeiten vermutet [46,90]. Um einen schlüssigen Beweis für die dissoziative Adsorption von  $\text{H}_2\text{S}$  zu finden, wurden Isothermen bei 85 °C gemessen, um sie mit den Daten bei 25 °C zu vergleichen.

#### 5.2.2 Thermodynamik der Adsorption von $\text{H}_2\text{S}$ an Faujasit-Zeolithen bei 85 °C

Abbildung 43 zeigt die gemessenen Adsorptionsisothermen von  $\text{H}_2\text{S}$  an den sieben untersuchten Faujasit-Zeolithen bei 85 °C. Auch an diese experimentell ermittelten Gleichgewichtsbeladungen wurden Parameter der Dual-Site-Langmuir-Isotherme angepasst, die Zahlenwerte sind in Tabelle 15 dargestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde das Isothermenfeld in Abbildung 44 in zwei Diagramme aufgeteilt. Das linke Diagramm zeigt die Isothermen der Zeolithe NaX, CaNaX(19 %), CaNaX(36 %) und CaNaX(50 %). Das rechte Diagramm stellt die Isothermen der Zeolithe CaNaX(56 %), CaNaX(71 %) und CaNaX(90 %) dar.

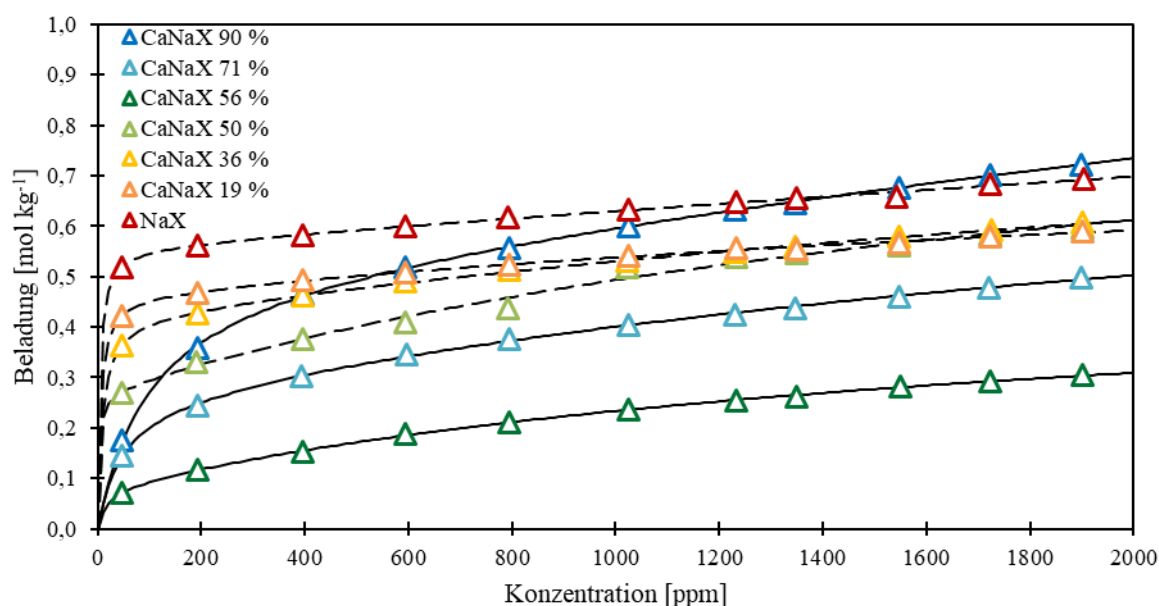


Abbildung 43: H<sub>2</sub>S-Adsorptionsisothermen an FAU-Zeolithen mit unterschiedlichen Ca<sup>2+</sup>-Austauschgraden bei 85 °C

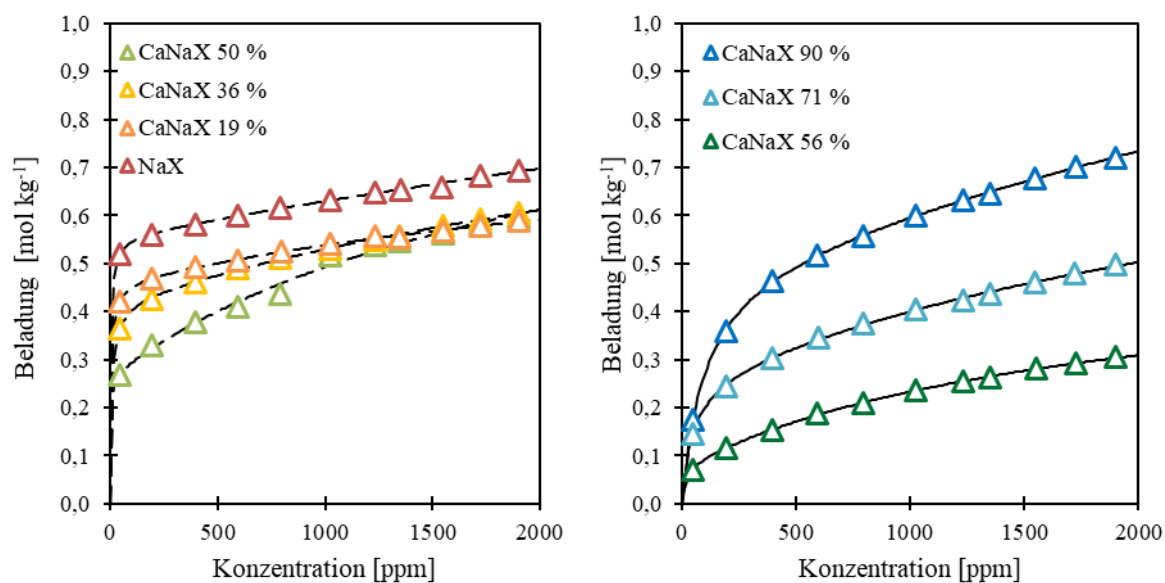


Abbildung 44: H<sub>2</sub>S-Isothermen an FAU-Zeolithen bei 25 °C, links: Austauschgraden 0-50 %, rechts: Austauschgraden 56-90 %

Tabelle 15: Isothermenparameter von H<sub>2</sub>S an FAU-Zeolithen bei 85 °C

| Zeolith     | $X_{\text{mon1}}$<br>[mol kg <sup>-1</sup> ] | $b_1$<br>[-] | $X_{\text{mon2}}$<br>[mol kg <sup>-1</sup> ] | $b_2$<br>[-] | $R^2$<br>[-] |
|-------------|----------------------------------------------|--------------|----------------------------------------------|--------------|--------------|
| NaX         | 0,558                                        | 0,263        | 1,521                                        | 5,13E-5      | 0,995        |
| CaNaX(19 %) | 0,462                                        | 0,198        | 0,401                                        | 2,41E-4      | 0,998        |
| CaNaX(36 %) | 0,421                                        | 0,121        | 0,668                                        | 2,02E-4      | 0,999        |

|             |       |       |       |         |       |
|-------------|-------|-------|-------|---------|-------|
| CaNaX(50 %) | 0,269 | 0,425 | 0,729 | 4,47E-4 | 0,989 |
| CaNaX(56 %) | 0,082 | 0,059 | 0,448 | 5,19E-4 | 0,999 |
| CaNaX(70 %) | 0,262 | 0,022 | 0,702 | 2,71E-4 | 0,999 |
| CaNaX(90 %) | 0,503 | 0,010 | 1,894 | 7,75E-5 | 0,999 |

Die  $\text{H}_2\text{S}$ -Isothermen bei  $85^\circ\text{C}$  auf den FAU-Zeolithen lassen sich aufgrund ihrer unterschiedlichen Form in zwei Gruppen einteilen. Zur ersten Gruppe gehören die Materialien mit Austauschraten zwischen 0 und 50 %. Diese Isothermen zeigen einen sehr steilen Beladungsanstieg im niedrigen Konzentrationsbereich. Bereits bei einer Adsorptivkonzentration von 50 ppm werden Beladungswerte zwischen  $0,27 \text{ mol kg}^{-1}$  (CaNaX(50 %)) und  $0,52 \text{ mol kg}^{-1}$  (NaX) erreicht. Der NaX-Zeolith weist die höchste Kapazität auf. Die Beladungen der Zeolithe CaNaX(19 %), CaNaX(36 %) und CaNaX(50 %) folgen in absteigender Reihenfolge. Bei Konzentrationen oberhalb von 50 ppm kommt es zu einer starken Abnahme der Isothermensteigung. Für den Ausgangszeolith NaX ergibt sich bei 2000 ppm eine Endbeladung von  $0,69 \text{ mol kg}^{-1}$ . Somit können bereits bei Adsorptivkonzentrationen von 50 ppm etwa 75 % der Kapazität am Ende des Konzentrationsbereichs erreicht werden. Mit der Erhöhung des Austauschgrades auf 19 % (CaNaX(19 %)) wird die Beladung bei 2000 ppm auf  $0,59 \text{ mol kg}^{-1}$  reduziert. Auch bei diesem Zeolith werden bei Adsorptivkonzentrationen von 50 ppm bereits ca. 71 % der Endkapazität erreicht ( $0,42 \text{ mol kg}^{-1}$ ). Die Isotherme des Zeolith CaNaX(36 %) liegt zunächst unterhalb der Isotherme des Zeolith CaNaX(19 %). Bei etwa 1300 ppm kreuzen sich die Isothermen und von da an liegt die Beladung des Zeolith CaNaX(36 %) knapp über der Beladung des Zeolith CaNaX(19 %). Bei diesem Austauschgrad werden etwa 59 % der am Ende erreichten Beladung bei 50 ppm erreicht. Für den Zeolith mit einer Austauschrate von 50 % setzt sich dieser Trend fort, die Beladung in niedrigen Konzentrationsbereichen liegt unter den Beladungen der anderen drei Zeolithe. Bei 1600 ppm kreuzt die Isotherme die Isotherme des CaNaX(36 %). Bei einer Adsorptivkonzentration von 2000 ppm erreichen die Zeolithe mit Austauschgraden von 19 %, 36 % und 50 % Beladungen einer ähnlichen Größenordnung. Der Zeolith CaNaX(50 %) erreicht bei 50 ppm etwa 43 % seiner endgültigen Beladung.

Bei der zweiten Gruppe von Zeolithen mit den Austauschraten von 56 %, 71 % und 90 % ist der anfängliche Anstieg bis zum ersten Messpunkt bei 50 ppm weniger steil. Hier liegen die Anfangsbeladungen zwischen  $0,07 \text{ mol kg}^{-1}$  (CaNaX(56 %)) und  $0,17 \text{ mol kg}^{-1}$  (CaNaX(90 %)). Zwischen den Zeolithen CaNaX(50 %) und CaNaX(56 %) besteht die geringste Differenz im Austauschgrad, dennoch kann beim Schritt von 50 % auf 56 % der

größte Kapazitätsverlust beobachtet werden. Dies zeigte sich auch bei 25 °C bei diesen beiden Zeolithen. Der Zeolith CaNaX(56 %) weist bei 85 °C über den gesamten Konzentrationsbereich die geringste Kapazität in der Versuchsreihe auf. Eine Erhöhung des Austauschgrades auf 71 % und 90 % führt jeweils zu einer Kapazitätssteigerung. Dies stellt eine Trendumkehr dar, denn bei Austauschgraden zwischen 0 % und 56 % führt eine Erhöhung des Austauschgrads zur Verringerung der Kapazität. Die Abnahme der Steigung ab Adsorptivkonzentrationen oberhalb von 50 ppm und die damit verbundene Abflachung der Isothermen im Konzentrationsbereich zwischen 50 ppm und 2000 ppm findet bei den Zeolithen mit Austauschgraden zwischen 56 % und 90 % in geringerem Maße statt als noch bei den Zeolithen der ersten Gruppe. Vielmehr erfolgt für die Zeolithe der zweiten Gruppe die stärkste Kapazitätszunahme bei Adsorptivkonzentrationen zwischen 50 ppm und 2000 ppm. Beim Zeolith CaNaX(71 %) steigt beispielsweise die Beladung von  $0,14 \text{ mol kg}^{-1}$  (50 ppm) auf  $0,5 \text{ mol kg}^{-1}$  (2000 ppm). Darüber hinaus zeigen die Isothermen dieser Gruppe einen konkaven Verlauf ohne charakteristische Bereiche.

Wie bereits bei den H<sub>2</sub>S-Isothermen bei 25 °C lassen sich auch bei 85 °C keine eindeutigen Trends erkennen. Beim Vergleich der Kapazitäten am Ende des Messbereichs bei 85 °C kann eine Verringerung der Kapazität bei Erhöhung des Austauschgrads bis 56 % beobachtet werden. Bei höheren Austauschgraden erfolgt eine Steigerung der Kapazität. Diese Trendumkehr lässt auch hier eine Überlagerung verschiedener Einflussfaktoren mit teils kapazitätssteigernder und -senkender Wirkung vermuten.

### **5.2.3 Vergleich der Thermodynamik der Adsorption von H<sub>2</sub>S an Faujasit-Zeolithen bei 25°C und 85°C**

Ein Vergleich der Anordnung der Isothermen von H<sub>2</sub>S bei 25 °C und 85 °C an den FAU-Zeolithen zeigt keine Übereinstimmung. Dies kann auf eine differierende Temperaturabhängigkeit verschiedener Adsorptionsmechanismen hindeuten. Aufbauend auf den Ergebnissen bei der Adsorption von H<sub>2</sub>S an LTA-Zeolithen soll auch bei den Faujasit-Zeolithen die Existenz von temperaturunabhängigen chemisorptiven und temperaturabhängigen physisorptiven Stellen diskutieren werden, deren Anzahl vom Anteil der Calciumkationen abhängt. Dies ist mit der geometrischen Ähnlichkeit der Kationenposition III im LTA-Zeolith und im FAU-Zeolith zu begründen. Bei beiden Zeolithstrukturen ist diese Kationenposition im Vierring vorhanden. Im LTA-Zeolith korrelierte das Auftreten chemisorptiver Adsorptionsplätze mit der Besetzung der Kationenposition durch Na<sup>+</sup>-Kationen, sodass auch im FAU-Zeolith ein solcher Mechanismus bei großen Natriumanteilen

erwartet wird. Um diese Effekte genauer zu untersuchen, wird im Folgenden die Veränderung der  $\text{H}_2\text{S}$ -Adsorption an einigen Zeolithen bei einer Erhöhung der Temperatur von 25 °C auf 85 °C analysiert.

In Abbildung 45 sind die Adsorptionsisothermen ausgewählter FAU-Zeolithe bei 25 °C und 85 °C dargestellt. Das Basismaterial NaX zeigt bei niedrigen Konzentrationen (50 ppm) eine mäßige Verringerung der Beladung durch den Temperaturanstieg um 31 %. Im hohen Konzentrationsbereich (2000 ppm) steigt die Verringerung auf 68 %. Dies deutet auf eine geringere Temperaturabhängigkeit im niedrigen Konzentrationsbereich und auf eine stärkere Temperaturabhängigkeit im höheren Konzentrationsbereich hin. Ähnliche Ergebnisse werden für die Materialien bis zu einer Austauschrate von 50 % gefunden. Für diese Zeolithe kann auf die Existenz von Adsorptionsplätzen mit energetisch unterschiedlicher Wertigkeit geschlossen werden. Im niedrigen Konzentrationsbereich findet ein großer Anteil der Adsorption an Plätzen mit hohem energetischem Wert und geringer Temperaturabhängigkeit statt. Eine geringe Temperaturabhängigkeit ist typisch für nahezu irreversible Prozesse mit einem stark zu einer Seite verschobenen Gleichgewicht. Bei der Adsorption gilt dies für chemisorptive Stellen. Ein weiterer Hinweis ergibt sich aus Experimenten, bei denen nach der Adsorption ein Desorptionsschritt erfolgte. In diesen Experimenten konnte der NaX-Zeolith nach der Adsorption von  $\text{H}_2\text{S}$  bei 25 °C nicht vollständig desorbiert werden (siehe Tabelle S8 im Anhang).

Im Gegensatz dazu weisen die Materialien mit den Austauschraten von 56 % bis 90 % eine konstante Abnahme der Beladung über den gesamten Konzentrationsbereich auf. Beim Zeolith CaNaX(56 %) beispielsweise ist eine Verringerung der Beladung um 74 % im niedrigen Konzentrationsbereich und um 80 % im hohen Konzentrationsbereich festzustellen. Für diese Zeolithe sind vermutlich nur noch physisorptive Adsorptionsplätze übrig, die eine stärkere Temperaturabhängigkeit aufweisen. Die in den FAU-Zeolithen mit Austauschgraden von bis zu 50 % beobachteten energetisch hochwertigen und weniger temperaturabhängigen chemisorptiven Stellen könnten von Natriumkationen in Kationenposition III und III' bereitgestellt werden. Bei Austauschraten über 54,5 % bleiben die Kationenpositionen III und III' vollständig unbesetzt (siehe Tabelle 5). Ab einer Austauschrate von 56 % zeigen die Isothermen keine Hinweise mehr auf energetisch hochwertige Adsorptionsplätze, sodass eine Korrelation zwischen energetisch hochwertigen Adsorptionsplätzen und der Besetzung der Kationenpositionen III und III' angenommen werden kann.

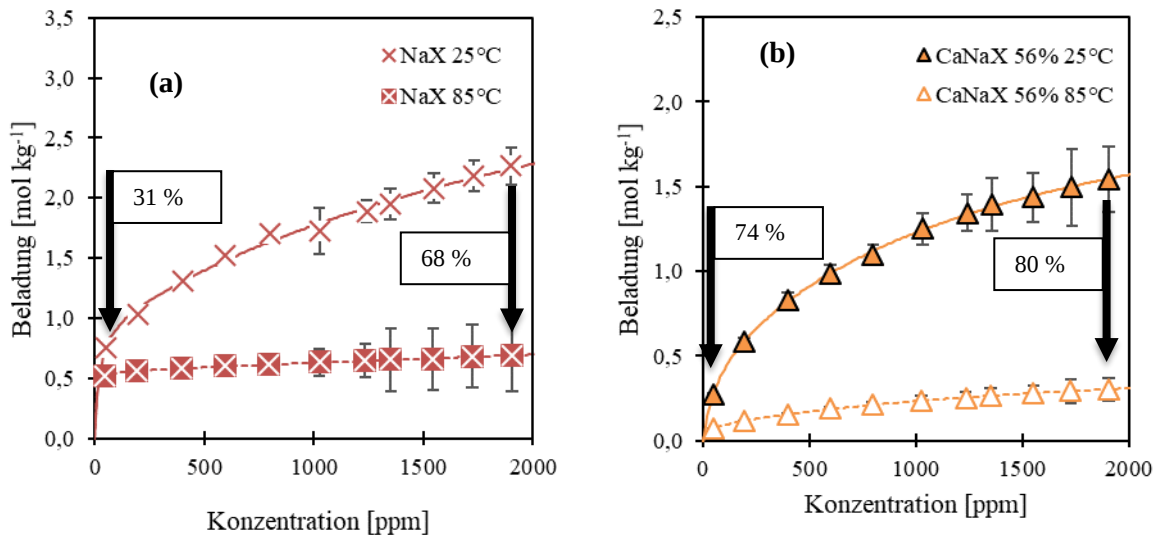


Abbildung 45: H<sub>2</sub>S-Isothermen bei 25 °C und 85 °C auf (a) NaX und (b) CaNaX 56 %.

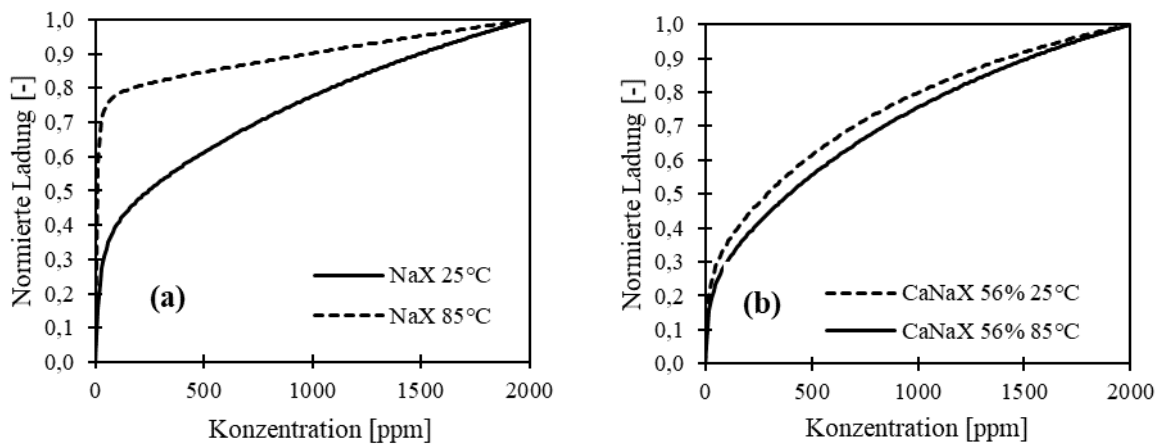


Abbildung 46: H<sub>2</sub>S-Isothermen, normiert auf die Eingangskonzentration bei 25 °C und 85 °C auf (a) NaX und (b) CaNaX 56 %

Abbildung 46 zeigt die Isothermen der Materialien NaX und CaNaX(56 %) bei den beiden Temperaturen 25 °C und 85 °C, normiert auf ihre Endkonzentration. Infolge des Temperaturanstiegs ändert sich die Form der Isothermen beim NaX-Zeolith am stärksten. Bei 85 °C wird ein Knick in der Isotherme sichtbar. Dies ist bei 25 °C nicht der Fall. Ein ähnlicher Knick bei 85 °C ist bei den Zeolithen mit Austauschraten von 19 %, 36 % und 50 % zu beobachten. Im Gegensatz dazu weisen die Isothermen des Zeoliths CaNaX(56 %) bei beiden Temperaturen jeweils eine ähnliche Form ohne einen ausgeprägten Knick auf. Ein ähnliches Verhalten wurde für die Materialien mit Austauschraten von 71 % und 90 % festgestellt.

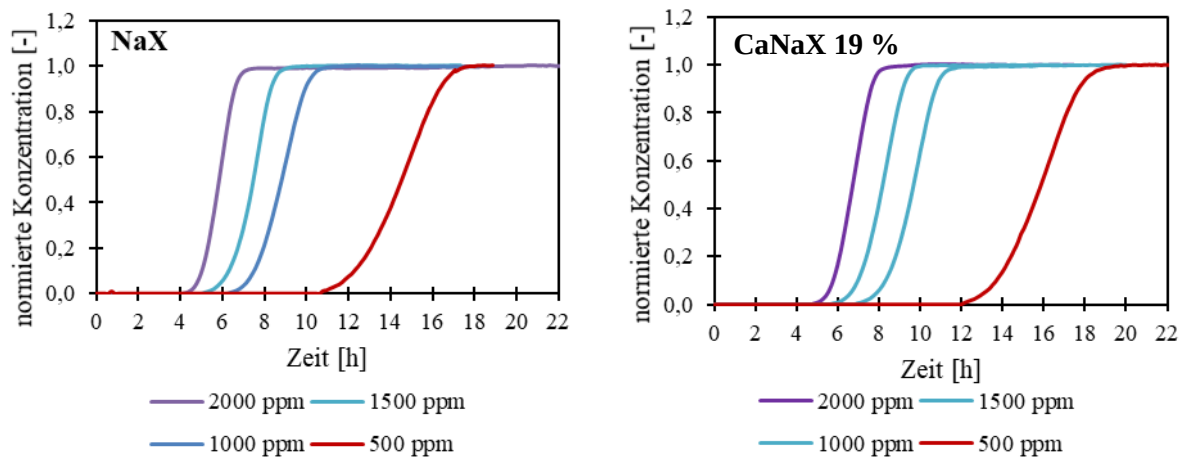
Die abrupte Änderung des Isothermengradienten an der Knickstelle deutet wieder auf einen sich ändernden vorherrschenden Adsorptionsmechanismus hin. Im Bereich der großen Steigung werden vorwiegend energetisch hochwertige chemisorptive Stellen besetzt, während im Bereich der kleinen Steigung die Adsorption vorwiegend an energetisch weniger hochwertigen physisorptiven Stellen stattfindet. Bei 85 °C nimmt die Physisorption stark ab, während die Chemisorption nur geringfügig temperaturabhängig ist. Daher ist der Übergang vom Bereich der vorherrschenden Chemisorption zum Bereich der vorherrschenden Physisorption bei 85 °C besonders deutlich, und es bildet sich ein Knick in der Isotherme. Da der Knick verschwindet, wenn die Austauschrate auf mehr als 50 % erhöht wird, sind die chemisorptiven Adsorptionsstellen an den Kationenpositionen III und III' vermutlich verschwunden. Kationen in dieser Position sind nur schwach an das Gitter gebunden und werden beim Kationenaustausch zuerst aus dem Zeolithgitter entfernt. Wenn also der Austauschgrad auf über 50 % erhöht wird, sind die Kationen an den Positionen III und III' entfernt worden. Ein ähnliches Verhalten der Isothermenform mit der Erhöhung der Temperatur konnte bereits bei den LTA-Zeolithen mit Natriumkationen und niedrigen Calciumaustauschraten beobachtet werden (Kapitel 5.1.3). Auch dort wurde die Existenz von Adsorptionsstellen mit unterschiedlicher energetischer Wertigkeit sowie das Auftreten einer dissoziativen Adsorption von H<sub>2</sub>S vermutet. Da die Kationenpositionen LTA(III) und FAU(III) geometrisch sehr ähnlich sind, wird an den FAU-Zeolithen ebenfalls von einer dissoziativen Adsorption von H<sub>2</sub>S wie an den LTA-Zeolithen ausgegangen (Abbildung 32). Bei diesem Prozess adsorbiert ein H<sub>2</sub>S-Molekül zunächst an ein Natriumkation an Position III oder III' im Superkäfig. Die freigesetzte Adsorptionseenthalpie führt zur Dissoziation des H<sub>2</sub>S-Moleküls in SH<sup>-</sup> und H<sup>+</sup>, die anschließend chemisorptiv gebunden werden. Das SH<sup>-</sup>-Anion lagert sich an das Natriumkation an, während das Proton mit einem Sauerstoffatom im Gitter wechselwirkt [48,89,90]. An den anderen Kationenpositionen scheint die Adsorptionseenthalpie für die Dissoziation der H<sub>2</sub>S-Moleküle nicht ausreichend zu sein. Dies ist wahrscheinlich an der Kationenposition II durch eine stärkere Abschirmung durch die Sauerstoffatome bedingt, während die Positionen I, I' und II' für die H<sub>2</sub>S-Moleküle nicht zugänglich sind (siehe Tabelle 5).

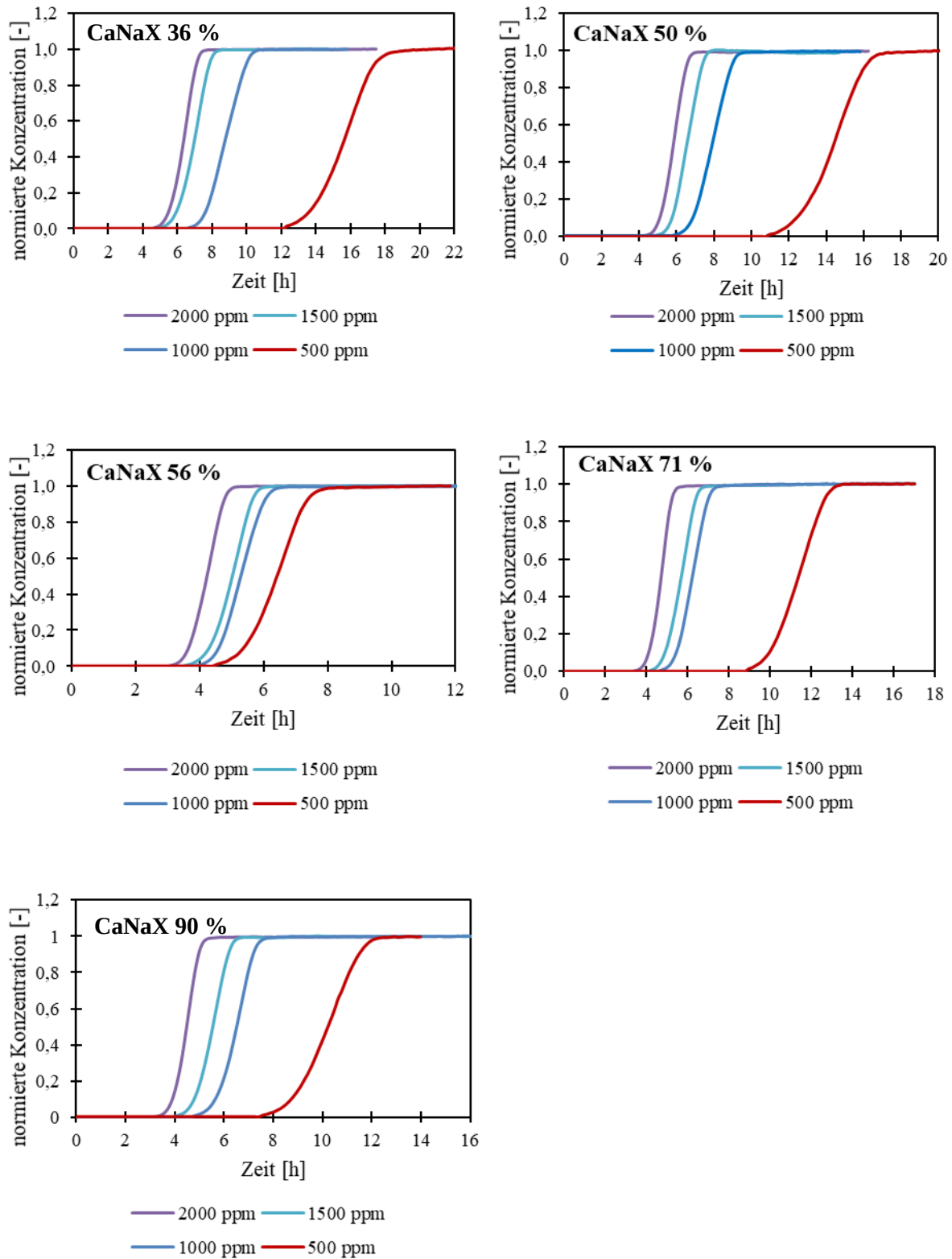
An den in großer Zahl vorhandenen Adsorptionsstellen an Kationen auf Platz II und an den negativ geladenen Sauerstoffatomen ist eine temperaturabhängige Physisorption der H<sub>2</sub>S-Moleküle im Zeolith zu erwarten. Zwischen den Kationen an der Position II und den H<sub>2</sub>S-Molekülen wirken elektrostatische Ion-Dipol-Wechselwirkungen. Im Falle der Calciumkationen sind aufgrund der Doppelladung stärkere Wechselwirkungen zwischen den

Kationen und den  $\text{H}_2\text{S}$ -Molekülen zu erwarten als zwischen den einwertigen Natriumkationen und den  $\text{H}_2\text{S}$ -Molekülen. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Austauschgrad und der Beladung, die aufgrund der stärkeren Wechselwirkungen zunehmen sollte, ist jedoch nicht zu beobachten. Vermutlich positionieren sich die Calcium-Ionen an der Kationenposition I, an denen das Kation mit besonders vielen Sauerstoffatomen wechselwirken kann. Kationen in dieser Position sind jedoch aufgrund der Lage im Sodalithkäfig und im Doppelsechsring für die Adsorptivmoleküle nicht zugänglich (siehe Kapitel 4.1.1).

#### 5.2.4 Kinetik und Dynamik der Adsorption von $\text{H}_2\text{S}$ an Faujasit-Zeolithen

An den sieben FAU-Zeolithen wurden Durchbruchkurven zur Analyse der Adsorptionsdynamik gemessen. In Abbildung 47 sind die Versuchsergebnisse der Durchbruchkurvenmessungen von Schwefelwasserstoff an den verwendeten Adsorbentien bei den Adsorptivkonzentrationen von 500 ppm, 1000 ppm, 1500 ppm und 2000 ppm bei 25 °C dargestellt. In den Diagrammen ist die Austrittskonzentration, normiert auf die Eintrittskonzentration, über der Zeit in [h] aufgetragen (Abbildung 46). Alle Durchbruchkurven weisen einen für konkav verlaufende Isothermen typischen S-förmigen Verlauf auf.

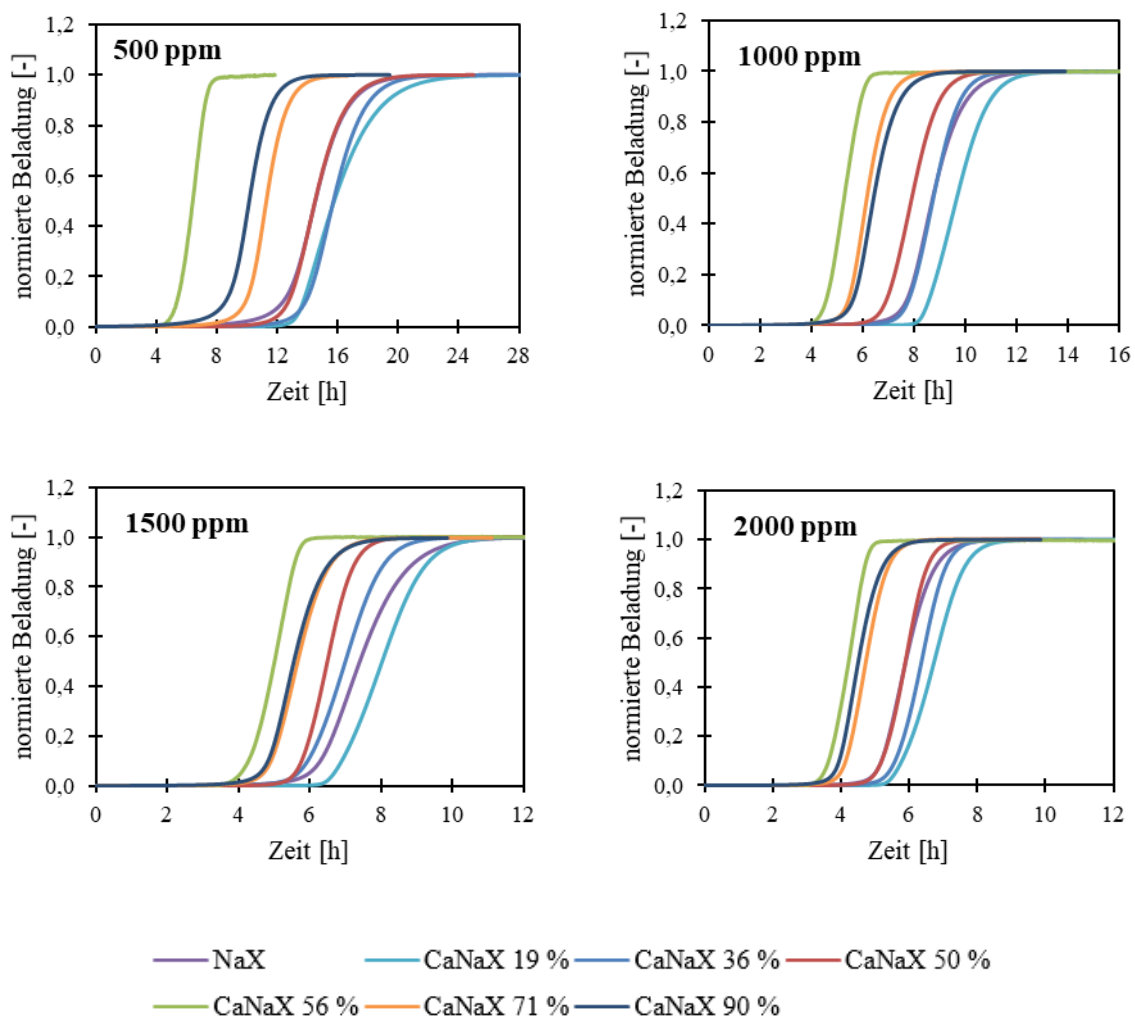




**Abbildung 47:** Experimentell ermittelte Durchbruchskurven von Schwefelwasserstoff bei unterschiedlichen Konzentrationen an den FAU-Zeolithen bei 25 °C

Eine Erhöhung der Adsorptivkonzentration hat bei allen FAU-Zeolithen einen früher eintretenden Durchbruch zur Folge sowie eine verkürzte Zeit bis zum Erreichen des

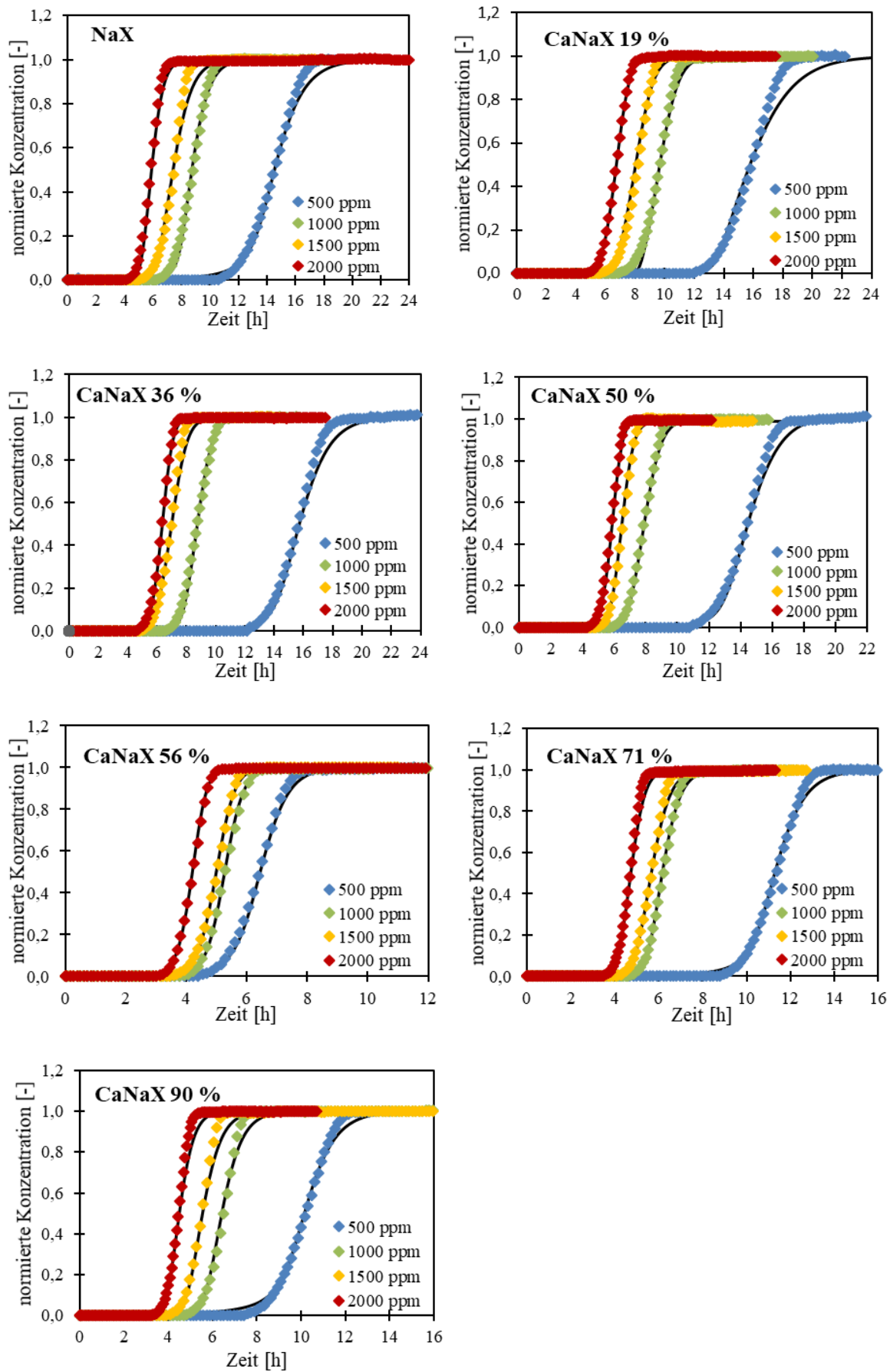
Gleichgewichtszustands. Dies ist, wie auch schon bei den Durchbruchskurven von  $\text{H}_2\text{S}$  an den LTA-Zeolithen, mit der höheren Triebkraft durch die höhere Adsorptivkonzentration zu begründen (Kapitel 5.1.4). Ebenfalls wie bei den LTA-Zeolithen kann auch bei den FAU-Zeolithen das Aufsteilen der Durchbruchskurven bei höheren Adsorptivkonzentrationen beobachtet werden. Dieser Effekt resultiert bei konkav gekrümmten Isothermen aus der erhöhten Wanderungsgeschwindigkeit von Bereichen im Festbett mit großer Adsorptivkonzentration und hoher Beladung im Vergleich zu Bereichen mit niedriger Adsorptivkonzentration und geringer Beladung. Die höhere Wanderungsgeschwindigkeit der nachlaufenden Bereiche mit höherer Beladung führt zum Aufsteilen der Durchbruchskurve (Abbildung 47). Alle an FAU-Zeolithen gemessenen  $\text{H}_2\text{S}$ -Isothermen weisen bei 25 °C eine konkave Form auf (Abbildung 41). Abbildung 48 zeigt die austauschgradabhängigen Durchbruchskurven der FAU-Zeolithe bei den jeweils untersuchten Adsorptivkonzentrationen von 500 ppm, 1000 ppm, 1500 ppm und 2000 ppm.



**Abbildung 48: Vergleich der Durchbruchskurven von  $\text{H}_2\text{S}$  an LTA Zeolithen bei gleichen Konzentrationen bei 25 °C**

Die Durchbruchzeiten sowie die Dauer bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustands von  $\text{H}_2\text{S}$  an den FAU-Zeolithen mit den verschiedenen Austauschgraden korrelieren mit den in Abschnitt 5.2.1 ermittelten Gleichgewichtsbeladungen. Die Zeolithe mit geringeren Austauschgraden weisen bei allen Konzentrationen längere Zeiten bis zum Durchbruch auf, da die Kapazität dieser Zeolithe für  $\text{H}_2\text{S}$  am höchsten ist. Beim gering ausgetauschten Zeolith CaNaX(19 %) kann beispielsweise bei allen Konzentrationen die längste Durchbruchzeit beobachtet werden, gleichzeitig kann bei 25 °C die größte Kapazität der FAU-Zeolithe über den gesamten Beladungsbereich festgestellt werden (Abbildung 41). Simultan dazu kann bei allen Konzentrationen beim Zeolith CaNaX(56 %) die geringste Durchbruchzeit und Dauer bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustands beobachtet werden, da dieser über den gesamten Konzentrationsbereich die geringste Kapazität aufweist. Die anderen Zeolithe ordnen sich gemäß der ermittelten Kapazität zwischen den Durchbruchkurven der beiden Zeolithe an. Da besonders die Zeolithe mit Austauschgraden von 0 % bis 50 % über den Konzentrationsbereich ähnliche Beladungen aufweisen, liegen auch die Durchbruchkurven nah beieinander und nicht immer in der gleichen Reihenfolge vor. Gleiches gilt für die Isothermen und Durchbruchkurven der Zeolithe CaNaX(71 %) und CaNaX(90 %). Dies ist mit experimentellen Ungenauigkeiten zu begründen. Alle Abweichungen liegen im Rahmen des experimentellen Fehlers.

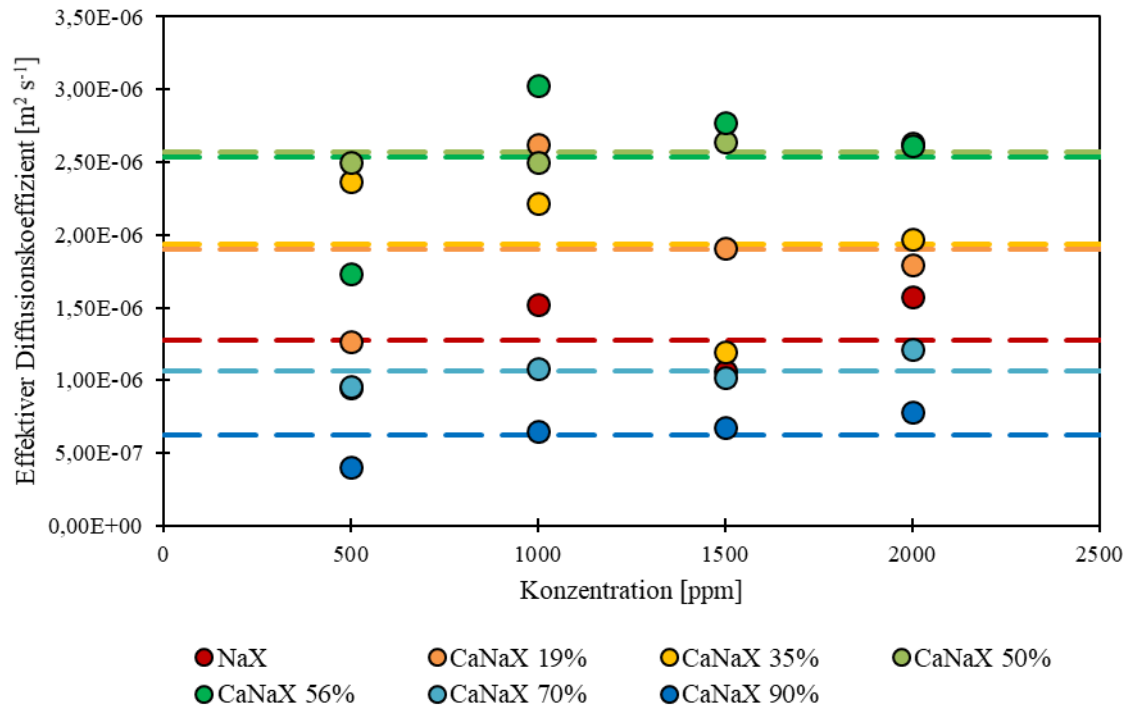
Um Aufschluss über die Stofftransportvorgänge von Schwefelwasserstoff in den Zeolithen zu erhalten und um stoffspezifische Kinetikparameter zu bestimmen, wurden die experimentell ermittelten Durchbruchkurven mit dem in Abschnitt 3 erläuterten Modell simuliert. Die Ergebnisse der Simulationen sind in Abbildung 49 dargestellt. Die farbigen Symbole kennzeichnen die experimentell bestimmten Durchbruchkurven, die durchgezogenen, schwarzen Linien die simulierten Durchbruchkurven.

Abbildung 49: Experimentelle und simulierte Durchbruchkurven von  $\text{H}_2\text{S}$  an FAU-Zeolithen bei  $25^\circ\text{C}$

Für alle FAU-Zeolithe lassen sich mit dem dynamischen Simulationsmodell gute Ergebnisse für die Durchbruchkurven von  $\text{H}_2\text{S}$  erzielen. Lediglich im Bereich des Gleichgewichts werden Abweichungen deutlich. In diesem Bereich wird die Kinetik der Durchbruchkurven von der Simulation unterschätzt. Die simulierte Durchbruchkurve verläuft flacher als die experimentelle Durchbruchkurve. Eine Erklärungsmöglichkeit wäre die Unterschätzung der Oberflächendiffusion. Diese kann mit dem konstanten effektiven Diffusionskoeffizienten nicht in ausreichender Form berücksichtigt werden. Die Oberflächendiffusion beschreibt den Stofftransport in der adsorbierten Phase als aktivierten Prozess. Damit ein Platzwechsel der adsorbierten Moleküle stattfindet, muss Energie eine Energiebarriere überwinden [68]. Bei Oberflächen, die Adsorptionsplätze verschiedener energetischer Wertigkeit aufweisen (heterogene Oberflächen), führt eine hohe Beladung zu einer Zunahme der Oberflächendiffusion. Mit Erhöhung der Beladung werden zunehmend Adsorptionsplätze mit einer geringeren Wertigkeit besetzt. Somit ist für einen Platzwechsel nur noch ein geringerer Energiebetrag nötig. Es kommt zu einer verstärkten Oberflächendiffusion und zu einer schnelleren Kinetik. Bei dem verwendeten Simulationsmodell wird der konstante effektive Diffusionskoeffizient  $D_{eff}$  genutzt. Dieser fasst alle Diffusionsvorgänge zusammen und ist nicht beladungsabhängig. Eine bessere Anpassung der Simulationen an die experimentellen Durchbruchkurven wäre gegebenenfalls durch die Aufteilung und Berücksichtigung der einzelnen Diffusionsarten sowie deren Beladungsabhängigkeit möglich.

In Abbildung 50 sind die iterativ bestimmten effektiven Diffusionskoeffizienten der Adsorption von  $\text{H}_2\text{S}$  an den FAU-Zeolithen dargestellt. Dabei sind die effektiven Diffusionskoeffizienten in  $[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$  über der Adsorptivkonzentration in  $[\text{ppm}]$  aufgetragen. Die gestrichelten Linien geben jeweils den Mittelwert der Diffusionskoeffizienten eines Zeolithen an. In Tabelle 16 sind die Werte der effektiven Diffusionskoeffizienten für alle FAU-Zeolithe bei allen vier untersuchten Adsorptivkonzentrationen aufgeführt.

Für alle Zeolithe können über den gesamten Konzentrationsbereich konstante effektive Diffusionskoeffizienten beobachtet werden. Die Zeolithe CaNaX 50 % und CaNaX 56 % weisen mit arithmetischen Mittelwerten von  $2,57 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (CaNaA 50 %) und  $2,54 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (CaNaA 56 %) die größten Diffusionskoeffizienten auf. Die geringsten Diffusionskoeffizienten können für die Zeolithe CaNaX 71 % ( $1,07 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) und CaNaX 90 % ( $6,26 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) festgestellt werden.



**Abbildung 50: Effektive Diffusionskoeffizienten von H<sub>2</sub>S an FAU-Zeolithen bei 25 °C**

Die niedrigen Diffusionskoeffizienten könnten durch eine Hinderung im Zeolithgitter aufgrund einer Blockierung durch stark an Ca<sup>2+</sup>-Kationen adsorbierten H<sub>2</sub>S-Molekülen entstehen. Bei den Diffusionskoeffizienten an den LTA-Zeolithen (Abbildung 37) konnten allerdings keine Hinweise auf eine solche Blockierung beobachtet werden. Die LTA-Zeolithe mit einem hohen Calciumanteil weisen eine schnellere Diffusion auf als die LTA-Zeolithe mit einem geringen Calciumanteil. Die Gitterstruktur der LTA-Zeolithe ist enger als die beim FAU-Zeolith, sodass eine Blockierung durch an Ca<sup>2+</sup>-Kationen adsorbierte H<sub>2</sub>S-Moleküle auch bei den LTA-Zeolithen auftreten müsste. Somit wird diese Erklärung als eher unwahrscheinlich angesehen. Ebenfalls ausgeschlossen werden kann eine Hinderung der Diffusion durch eine starke Porenfüllung, da die Kapazität der hochausgetauschten FAU-Zeolithe (71 % und 90 %) unterhalb der gering ausgetauschten FAU-Zeolithe (NaX und 19 %) liegt. Die langsame Kinetik der beiden hochausgetauschten FAU-Zeolithe kann mit den bisher vorliegenden Untersuchungen physikalisch nicht erklärt werden. Möglicherweise würden weiterführende Untersuchungen, beispielsweise die exakte Bestimmung der besetzten Kationenpositionen mittels XRD-Messung, zu weiteren Erkenntnissen und Erklärungen führen.

Werden die beiden hochausgetauschten Zeolithe bei der Betrachtung der Diffusionskoeffizienten ausgeklammert, so ist ein Trend zu erkennen. Mit Erhöhung des Austauschgrads steigt der Diffusionskoeffizient und der Stofftransport wird weniger stark

gehemmt. Dies könnte mit der bei höheren Austauschgraden zunehmend unbesetzten Kationenposition III' erklärt werden. Diese liegt im 12-Ring und damit im Zugang zum Superkäfig (siehe Abbildung 18). Wenn diese Position mit Kationen besetzt ist, wirken diese hindernd auf die Diffusion von Adsorptivmolekülen. Da bei dem Zeolith mit einem Austauschgrad von 50 % nur noch sehr wenige Kationen auf den Positionen III und III' vorhanden sind und beim Austauschgrad von 56 % die Positionen III und III' komplett unbesetzt bleiben, weisen diese beiden Zeolithe die größten Diffusionskoeffizienten und damit die schnellste Kinetik auf. Eine genauere Bestimmung der Kationenbesetzung jeweils auf den Positionen III und III' beim Zeolith CaNaX 50 % ist leider nicht möglich. Diese Erklärung deckt sich mit den Ergebnissen zur Kinetik und Dynamik an LTA-Zeolithen. Dabei konnte für die drei LTA-Zeolithe mit den geringsten Austauschgraden eine langsame Kinetik festgestellt werden, da die Diffusion durch Kationen im Zugang zu dem  $\alpha$ -Käfig gehindert wird. Sobald der Austauschgrad so hoch ist, dass keine Kationen mehr in den Zugängen sitzen, wird eine schnellere Kinetik festgestellt (Kapitel 5.1.4).

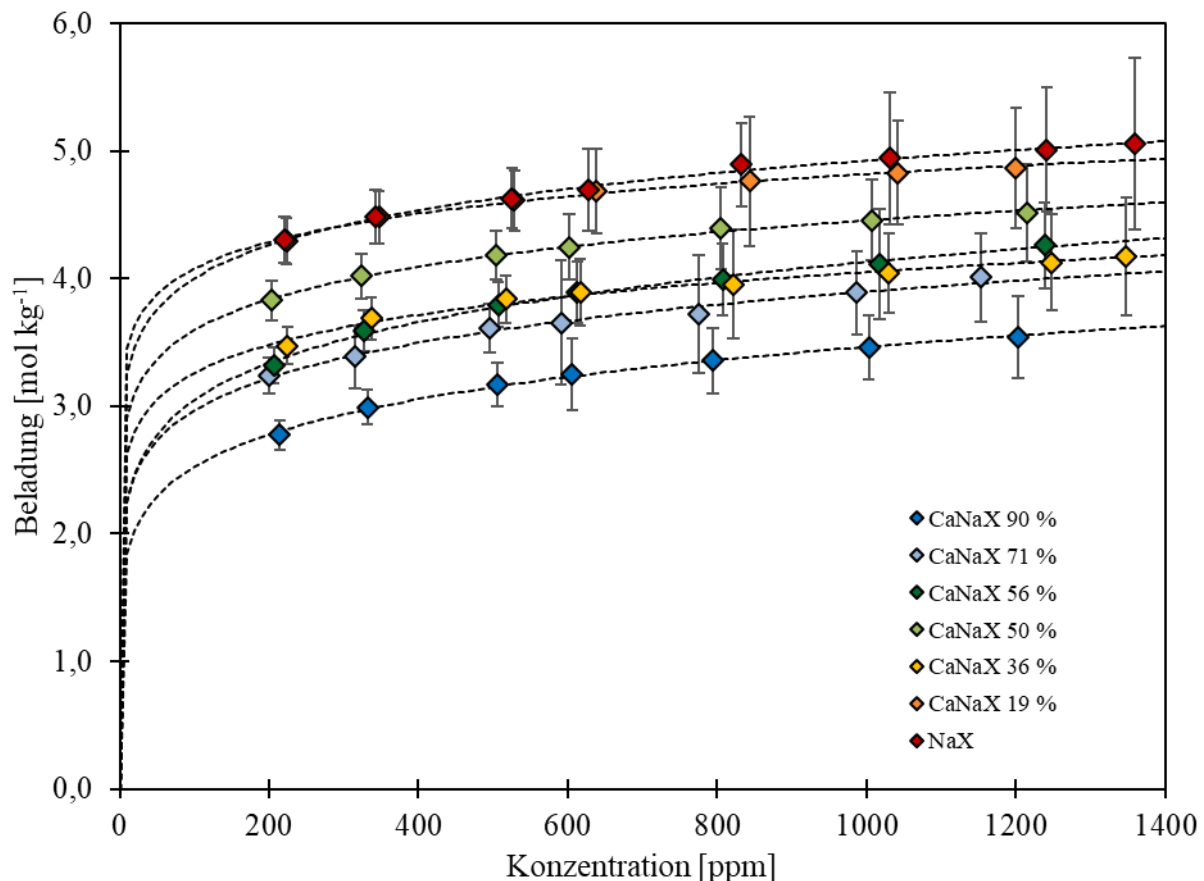
**Tabelle 16: Effektiver Diffusionskoeffizient von H<sub>2</sub>S an den FAU-Zeolithen im Konzentrationsbereich 500 ppm bis 2000 ppm**

| Zeolith    | D <sub>eff</sub> bei 500 ppm<br>[m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ] | D <sub>eff</sub> bei 1000 ppm<br>[m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ] | D <sub>eff</sub> bei 1500 ppm<br>[m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ] | D <sub>eff</sub> bei 2000 ppm<br>[m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ] |
|------------|--------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| NaX        | 9,51·10 <sup>-7</sup>                                              | 1,52·10 <sup>-6</sup>                                               | 1,07·10 <sup>-6</sup>                                               | 1,57·10 <sup>-6</sup>                                               |
| CaNaX 19 % | 1,27·10 <sup>-6</sup>                                              | 2,62·10 <sup>-6</sup>                                               | 1,91·10 <sup>-6</sup>                                               | 1,79·10 <sup>-6</sup>                                               |
| CaNaX 36 % | 2,37·10 <sup>-6</sup>                                              | 2,22·10 <sup>-6</sup>                                               | 1,20·10 <sup>-6</sup>                                               | 1,97·10 <sup>-6</sup>                                               |
| CaNaX 50 % | 2,50·10 <sup>-6</sup>                                              | 2,50·10 <sup>-6</sup>                                               | 2,64·10 <sup>-6</sup>                                               | 2,64·10 <sup>-6</sup>                                               |
| CaNaX 56 % | 1,73·10 <sup>-6</sup>                                              | 3,03·10 <sup>-6</sup>                                               | 2,77·10 <sup>-6</sup>                                               | 2,62·10 <sup>-6</sup>                                               |
| CaNaX 71 % | 2,57·10 <sup>-6</sup>                                              | 1,56·10 <sup>-6</sup>                                               | 1,48·10 <sup>-6</sup>                                               | 1,27·10 <sup>-6</sup>                                               |
| CaNaX 90 % | 4,01·10 <sup>-7</sup>                                              | 6,50·10 <sup>-7</sup>                                               | 6,73·10 <sup>-7</sup>                                               | 7,81·10 <sup>-7</sup>                                               |

### 5.2.5 Adsorption von CH<sub>3</sub>SH an Faujasit-Zeolithen bei 25 °C

Analog zu der Untersuchung der Adsorption an Linde-Typ-A Zeolithen wurde auch für die Faujasit-Zeolithe die Adsorption von CH<sub>3</sub>SH untersucht. Abbildung 51 zeigt die experimentell bestimmten Gleichgewichtsbeladungen und die daran angepassten Freundlich-Isothermen im Konzentrationsbereich von 200 ppm bis 1400 ppm. Die Parameter der Freundlich-Isothermen sind in Tabelle 17 aufgelistet. Ähnlich wie bei der Adsorption von CH<sub>3</sub>SH an den LTA-Zeolithen kann bei der Adsorption an den FAU-Zeolithen für alle Zeolithe eine ähnliche Isothermenform beobachtet werden. Alle Isothermen weisen eine rechtsgekrümmte Form auf. Dabei zeigt sich im geringen Konzentrationsbereich eine große Isothermensteigung. Daraus resultieren bereits bei Adsorptivkonzentrationen von 200 ppm Beladungen zwischen 4,30 mol kg<sup>-1</sup> (NaX) und 2,78 mol kg<sup>-1</sup> (CaNaX(90 %)). Im weiteren Konzentrationsverlauf findet eine Abflachung der Isothermen durch eine Verringerung der Isothermensteigung statt, sodass die Beladungen am Ende des betrachteten Konzentrationsbereichs zwischen 5,05 mol kg<sup>-1</sup> (NaX) und 3,54 mol kg<sup>-1</sup> (CaNaX(90 %)) liegen.

Bei der Anordnung der Isothermen im Isothermenfeld kann der Trend zu einer Verringerung der Beladung bei einer Erhöhung des Austauschgrads erkannt werden. Jedoch ist dieser Trend nicht durchgehend konsistent. So weisen der Zeolith ohne Calciumkationen NaX und der Zeolith mit dem geringsten Austauschgrad CaNaX(19 %) über den gesamten Konzentrationsbereich eine ähnlich hohe Beladung auf. Diese Beladung ist die größte Beladung im gesamten Isothermenfeld. Unterhalb dieser beiden Isothermen liegt die Isotherme des Zeolith CaNaX(50 %), gefolgt von den Isothermen der Zeolithe mit den Austauschgraden 36 %, 56 % und 71 %. Diese drei Zeolithe zeigen eine ähnliche Beladung. Die geringsten Beladungen lassen sich beim Zeolith CaNaX(90 %) beobachten.



**Abbildung 51:**  $\text{CH}_3\text{SH}$ -Adsorptionsisothermen an FAU-Zeolithen mit unterschiedlichen  $\text{Ca}^{2+}$ -Austauschgraden bei 25 °C

Die Anordnung der Isothermen lässt sich erneut auf mehrere, sich überlagernde Effekte zurückführen. Ähnlich wie bei der Adsorption von  $\text{H}_2\text{S}$  können kapazitätsbeeinflussende Effekte vermutet werden, die mit dem Ionenaustausch verbunden sind oder infolge der begrenzten räumlichen Zugänglichkeit der Kationenplätze entstehen (siehe Kapitel 5.2.1):

#### 1.) Stärkere Bindung der Kationen durch Ionenaustausch

Wie bereits bei der Adsorption von  $\text{CH}_3\text{SH}$  an calciumausgetauschten LTA-Zeolithen zu beobachten war, führt der Ionenaustausch von einwertigen  $\text{Na}^+$ -Kationen gegen  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen zu stärkeren Wechselwirkungen zwischen den  $\text{CH}_3\text{SH}$ -Molekülen und den höherwertigen Kationen. Dies wiederum verursacht eine größere Kapazität.

#### 2.) Änderung der Kationenanzahl

Beim Ionenaustausch der  $\text{Na}^+$ -Kationen gegen die  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen wird die Gesamtanzahl der Kationen im Zeolithen verringert, sodass weniger Bindungsstellen zur Verfügung stehen und eine Verringerung der Kapazität folgt.

### 3.) Begrenzte Zugänglichkeit der Kationenplätze

Da im Faujasitzeolith einzelne Kationenpositionen nicht für Adsorptivmoleküle erreichbar sind und nicht geklärt werden kann, welche und wie viele Kationen sich auf diesen Positionen befinden, kann der Einfluss auf die Kapazität nicht weiter quantifiziert werden.

Diese drei Effekte waren auch bei der Adsorption von  $\text{H}_2\text{S}$  an den Faujasit-Zeolithen zu beachten. Der dort diskutierte vierte Effekt „Veränderungen der Kationenpositionen“ als Einflussfaktor auf die Anzahl der Kationen mit einer sich stark unterscheidenden energetischen Wertigkeit kann dagegen eher ausgeschlossen werden. Dieser Effekt bezieht sich auf eine dissoziativen Adsorption, die sich mit Physisorption überschneidet und deren Anteile sich bei Veränderungen des Kationenaustauschgrads verschieben. Bei der Adsorption von  $\text{CH}_3\text{SH}$  an LTA-Zeolithen konnten keine Hinweise auf eine dissoziative Adsorption beobachtet werden, während dies bei der Adsorption von  $\text{H}_2\text{S}$  an LTA-Zeolithen der Fall war. Bei  $\text{CH}_3\text{SH}$  wird eine verminderte Neigung zur Dissoziation infolge der Destabilisierung des Anions aufgrund des +I-Effekts der Alkylgruppe vermutet (siehe Kapitel 5.1.6). Somit liegt die Vermutung nahe, dass auch bei der Adsorption von  $\text{CH}_3\text{SH}$  an FAU-Zeolithen keine dissoziative Adsorption stattfindet. Zudem lassen sich in den experimentellen Ergebnissen keinerlei Hinweise darauf finden.

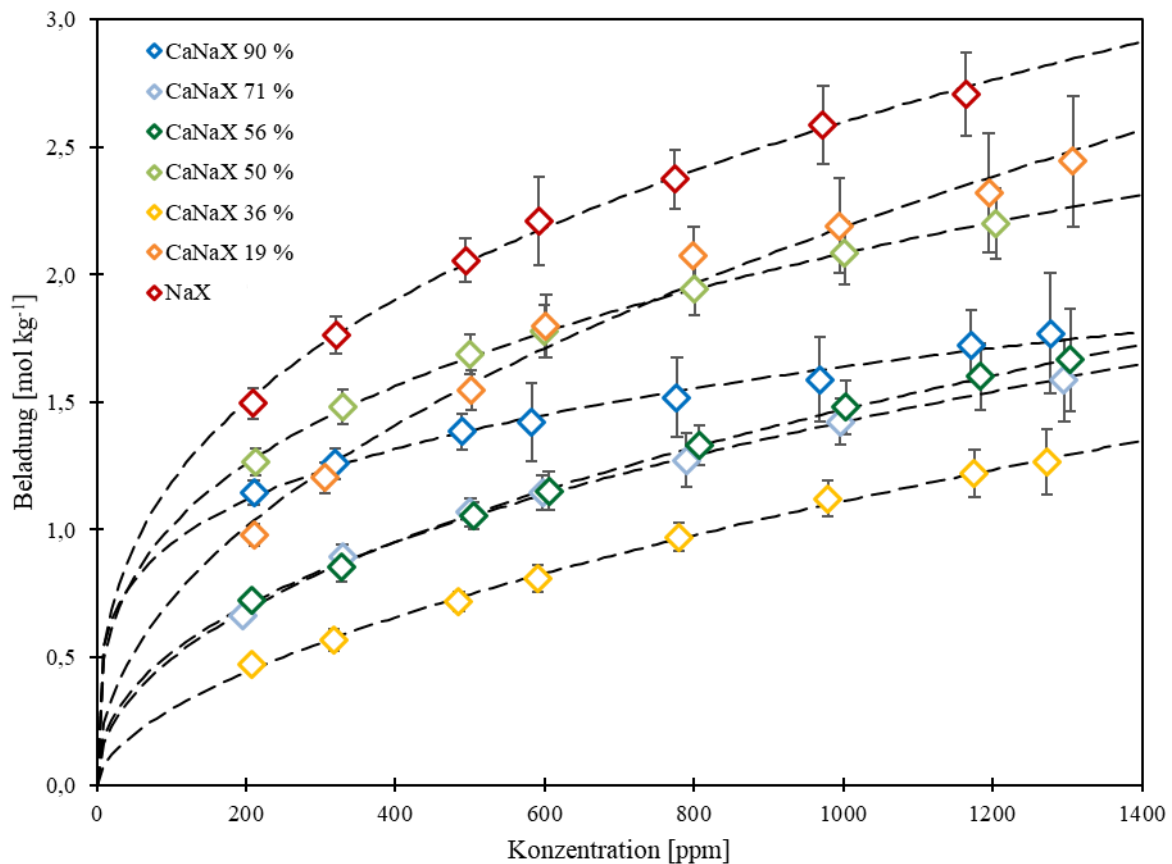
**Tabelle 17: Freundlich-Isothermenparameter von  $\text{CH}_3\text{SH}$  an FAU-Zeolithen bei 25 °C**

| Zeolith     | Parameter $k_f$ | Exponent n | $R^2$ |
|-------------|-----------------|------------|-------|
| NaA         | 2,656           | 0,090      | 0,993 |
| CaNaX(19 %) | 2,920           | 0,073      | 0,992 |
| CaNaX(36 %) | 2,114           | 0,094      | 0,985 |
| CaNaX(50 %) | 2,346           | 0,093      | 0,996 |
| CaNaX(56 %) | 1,660           | 0,132      | 0,993 |
| CaNaX(71 %) | 1,720           | 0,118      | 0,983 |
| CaNaX(90 %) | 1,340           | 0,138      | 0,995 |

### 5.2.6 Adsorption von $\text{CH}_3\text{SH}$ an Faujasit-Zeolithen bei 85 °C

Die Adsorption von  $\text{CH}_3\text{SH}$  an Faujasitzeolithen wurde auch bei einer Temperatur von 85 °C untersucht, Abbildung 52 zeigt die gemessenen Gleichgewichtsbeladungen. An die

experimentellen Werte wurden die Parameter von Freundlich-Isothermen angepasst (Tabelle 18).



**Abbildung 52: CH<sub>3</sub>SH-Adsorptionsisothermen an FAU-Zeolithen mit unterschiedlichen Ca<sup>2+</sup>-Austauschgraden bei 85 °C**

Alle Isothermen weisen eine Verringerung der Kapazität aufgrund der Temperaturerhöhung im Vergleich zur Kapazität bei 25 °C auf. Die Kapazitätsverringern ist bei allen Materialien über den gesamten Konzentrationsbereich konstant. Dies spricht dafür, dass in allen Experimenten der gleiche Adsorptionsmechanismus vorherrscht. Es wird von Physisorption überwiegend an den Kationen ausgegangen. In der Anordnung der Isothermen im Isothermenfeld bei 85 °C lässt sich allerdings kein Trend erkennen. Dies kann durch die oben genannten, sich überlagernden Effekte verursacht werden, die sich unterschiedlich auf die Kapazität auswirken. Ohne weitergehende Informationen über die Positionierung der einzelnen Kationen im Zeolith ist eine Interpretation der Isothermen hochspekulativ, sodass an dieser Stelle auf eine tiefergehende Analyse verzichtet wird.

**Tabelle 18: Freundlich-Isothermenparameter von CH<sub>3</sub>SH an FAU-Zeolithen bei 85 °C**

| Zeolith     | Parameter $k_f$ | Exponent $n$ | $R^2$ |
|-------------|-----------------|--------------|-------|
| NaA         | 0,247           | 0,340        | 0,997 |
| CaNaX(19 %) | 0,080           | 0,478        | 0,985 |
| CaNaX(36 %) | 0,021           | 0,574        | 0,997 |
| CaNaX(50 %) | 0,240           | 0,313        | 0,999 |
| CaNaX(56 %) | 0,056           | 0,474        | 0,999 |
| CaNaX(71 %) | 0,069           | 0,439        | 0,996 |
| CaNaX(90 %) | 0,315           | 0,239        | 0,987 |

### 5.2.7 Zusammenfassung zur Adsorption an Faujasit-Zeolithen

Bei der Untersuchung der Adsorption von H<sub>2</sub>S und CH<sub>3</sub>SH an sieben FAU-Zeolithen mit verschiedenen Calciumkationen-Austauschgraden bei den Temperaturen 25 °C und 85 °C kann auf unterschiedliche Adsorptionsmechanismen geschlossen werden. Wie bereits bei der Adsorption an LTA-Zeolithen sind diese Mechanismen von den Eigenschaften des verwendeten Adsorptivs und des Kationenaustauschgrads des Zeolithen abhängig. Nachfolgend werden die wichtigsten Erkenntnisse zusammengefasst, unterteilt in die Ergebnisse zur Untersuchung der Thermodynamik und der Kinetik.

#### **Thermodynamik:**

- Der Einfluss des Kationenaustausches auf die Adsorption kann nicht klar herausgestellt werden, da es aufgrund der Struktur des FAU-Zeolithen zu mehreren, teils gegenläufigen Effekten kommt. Durch den Ionenaustausch treten stärkere Wechselwirkungen zwischen der Zeolithoberfläche und den Adsorptivmolekülen auf, da höherwertige Kationen in das Gitter eingebracht werden (Ca<sup>2+</sup>-Kationen). Gleichzeitig verringert sich die Anzahl der Kationen im Gitter (2 Na<sup>+</sup>-Kationen werden gegen 1 Ca<sup>2+</sup>-Kation getauscht) und die Kationen weisen eine begrenzte Zugänglichkeit auf (Kationenposition I, I' und II' sind nicht für Adsorptivmoleküle erreichbar). Die Verteilung der Kationen auf die Positionen konnte nicht geklärt werden, sodass auf eine Quantifizierung dieser Effekte verzichtet wird. Als vierter Effekt ergibt sich der aus der Positionierung der Kationen folgende Adsorptionsmechanismus.
- Wie bereits bei der Adsorption von H<sub>2</sub>S an LTA-Zeolithen kann auch bei der Adsorption von H<sub>2</sub>S an FAU-Zeolithen eine Überlagerung von Chemisorption und

Physisorption vermutet werden. Durch den Kationenaustausch wird die Anzahl der katalytisch aktiven Plätze ( $\text{Na}^+$ -Kationen an der Position III/III') verringert. Ab einem Austauschgrad von 56 % sind keine Hinweise mehr für eine Chemisorption zu beobachten. Bei der Adsorption von  $\text{CH}_3\text{SH}$  kann dagegen nur Physisorption beobachtet werden. Dies kann auf die Verschiebung negativer Ladungsdichte auf die SH-Gruppe aufgrund des +I-Effekts der Methylgruppe erklärt werden, die eine Dissoziation mit folgender Chemisorption verhindert, und entspricht den Beobachtungen der Adsorption von  $\text{CH}_3\text{SH}$  am LTA-Zeolith.

- Die Veränderung der Temperatur wirkt sich in Abhängigkeit des vorherrschenden Mechanismus auf die Adsorption aus. Bei der Physisorption ist die Temperaturabhängigkeit exponentiell und die Erhöhung der Temperatur von 25 °C auf 85 °C führt zu einer starken Verringerung der Kapazität. Durch die stark auf die Seite des adsorbierten Zustands verschobene Gleichgewichtslage folgt beim chemisorptiven Mechanismus lediglich eine geringe Verringerung der Beladung bei einer Temperaturerhöhung von 25 °C auf 85 °C.

#### Kinetik:

- Die Erhöhung der Konzentration von  $\text{H}_2\text{S}$  führt aufgrund der erhöhten Triebkraft zu steileren Durchbruchskurven.
- Im Simulationsmodell wird angenommen, dass die Transportvorgänge durch den äußeren Grenzfilm um ein Adsorbenspartikel und in den Poren geschwindigkeitsbestimmend sind. Da das Modell die experimentellen Durchbruchskurven gut abbildet, kann gefolgert werden, dass weder die physisorptive noch die chemisorptive Bindung an der Oberfläche einen bestimmenden Einfluss auf die Geschwindigkeit haben und somit beide Schritte im Vergleich zu den Transportvorgängen schnell ablaufen.
- Abweichungen der simulierten Durchbruchskurve von der gemessenen Durchbruchskurve lassen eine Unterschätzung der Oberflächendiffusion durch den konstanten Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{eff}}$  vermuten.

### 5.3 Vergleich der Zeolithstruktur NaA und NaX

Anhand der Adsorptionsisothermen von  $\text{H}_2\text{S}$  am NaX-Zeolith und am NaA-Zeolith kann der Einfluss der Zeolithstruktur auf die Adsorption betrachtet werden. Beide Zeolithe weisen nur Natriumkationen auf. Abbildung 53 zeigt die Isothermen beider Zeolithe bei 25 °C (a) und 85 °C (b).

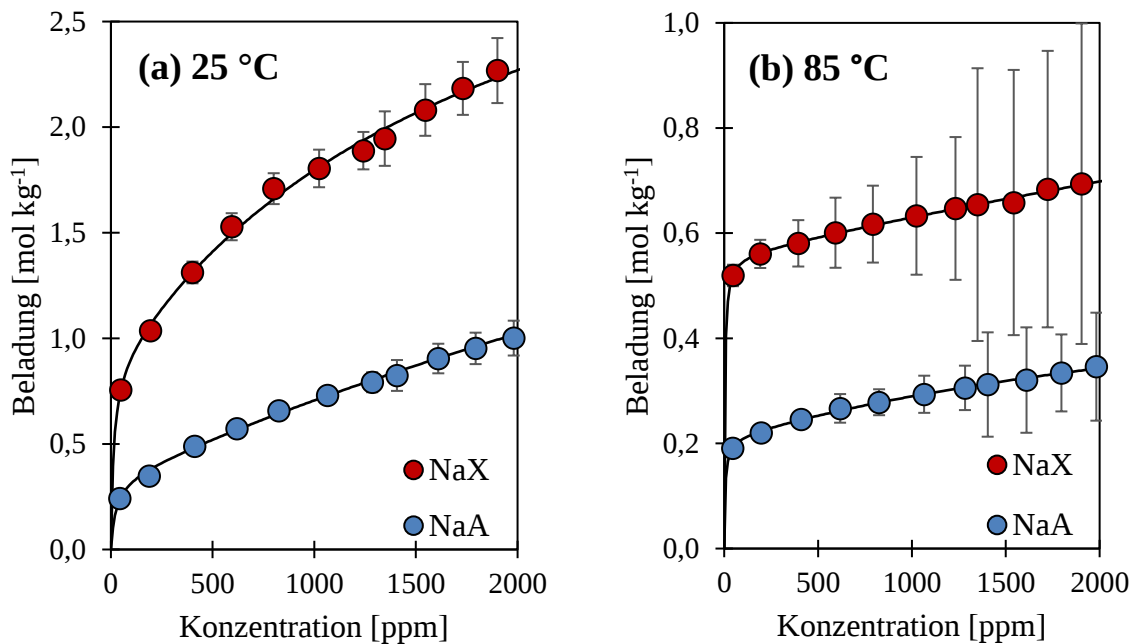


Abbildung 53: Isothermen von  $\text{H}_2\text{S}$  an den Zeolithen NaX und NaA bei (a) 25 °C und (b) 85 °C

Sowohl bei 25 °C als auch bei 85 °C weist der NaX-Zeolith eine größere Kapazität für  $\text{H}_2\text{S}$  auf. Dies ist ein unerwarteter Befund. Die Zeolithe weisen ein unterschiedliches Si/Al-Verhältnis auf. Der Zeolith NaA hat ein Si/Al-Verhältnis von 1, der Zeolith NaX hat ein Si/Al-Verhältnis von 1,17. Demnach sind im NaA-Zeolith bezogen auf die Masse mehr Al-Atome enthalten als im NaX-Zeolith. Da mit den Aluminiumatomen negative Ladungen in das Zeolithgitter eingebracht werden, müssen zur Herstellung der Neutralität im NaA-Zeolith bezogen auf die Masse mehr Kationen vorhanden sein als im NaX-Zeolith. Die Anzahl der enthaltenen Kationen übt einen wesentlichen Einfluss auf die Kapazität für  $\text{H}_2\text{S}$  aus, da mehr Kationen in der Regel für mehr Bindungsstellen sorgen. Somit muss es einen weiteren Einflussfaktor der Zeolithstruktur auf die Kapazität geben, um die Beladungen am NaX- und NaA-Zeolith zu erklären.

Bei beiden Zeolithen konnten bei der Adsorption von  $\text{H}_2\text{S}$  Hinweise auf eine dissoziative Adsorption gefunden werden. Als Ursache können die Kationenposition III im LTA-Zeolith und die Positionen III und III' im FAU-Zeolith identifiziert werden. Adsorptionsplätze, die eine

dissoziative Adsorption von  $H_2S$  verursachen, weisen eine besonders hohe Affinität und energetische Wertigkeit auf. Eine Adsorption an diesen Plätzen führt zu einem besonders starken Kapazitätsanstieg, sodass der Vergleich der Anzahl dieser vorhandenen Plätze in den beiden Zeolithen sinnvoll ist.

Da sich die Einheitszellen der Zeolithe NaX (Superkäfig) und NaA ( $\alpha$ -Käfig) stark unterscheiden, wird die Anzahl der dissoziativen Adsorptionsplätze pro Gramm Adsorbens ermittelt. Diese lässt sich mithilfe der Kenntnis der Einheitszelle des jeweiligen Zeolithgitters, dem Si/Al-Verhältnis und des Restwassergehalts im Zeolith berechnen. Tabelle 19 gibt einen Überblick über die verwendeten Daten zur Berechnung und die Ergebnisse.

**Tabelle 19: Kenngrößen zur Berechnung der Anzahl chemisorptiv aktiver Kationen pro Gramm Adsorbens**

|                                                              | NaX                                                                     | NaA                                                                   |
|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Summenformel<br>Einheitszelle                                | $\left  M_{\frac{x}{y}}^{y+}(H_2O)_z \right  [Al_x Si_{192-x} O_{384}]$ | $\left  M_{\frac{x}{y}}^{y+}(H_2O)_z \right  [Al_x Si_{24-x} O_{24}]$ |
| Si/Al-Verhältnis                                             | 1,17                                                                    | 1                                                                     |
| Anzahl $Na^+$ -Kationen<br>pro Einheitszelle                 | 88                                                                      | 12                                                                    |
| Restwassergehalt (via<br>Karl-Fischer-Titration<br>von CWK)  | 0,96 Ma.-%                                                              | 1,16 Ma.-%                                                            |
| Anzahl Einheitszellen<br>pro g Adsorbens                     | 4,43025 E+19                                                            | 3,49165 E+20                                                          |
| Anzahl chemisorptiv<br>aktiver Kationen pro<br>Einheitszelle | 24                                                                      | 1                                                                     |
| Anzahl chemisorptiv<br>aktiver Kationen pro g<br>Adsorbens   | 1,06326 E+21                                                            | 3,49165 E+20                                                          |

Aus dieser Rechnung geht hervor, dass im NaX-Zeolith verglichen mit dem NaA Zeolith die dreifache Anzahl an potentiell chemisorptiv aktiven Kationen vorhanden ist. Demnach kann von einem größeren Anteil dissoziativer Adsorption von  $H_2S$  im NaX Zeolith ausgegangen werden.

Mit der Betrachtung der Isothermen bei 85 °C kann diese Vermutung bestätigt werden. Aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit der Physisorption von H<sub>2</sub>S an den Kationen kann eine starke Verringerung der Kapazität durch die Temperaturerhöhung erwartet werden. Der Anteil der Physisorption an der Gesamtbeladung wird demnach als sehr gering angenommen. Der überwiegende Anteil der Gesamtbeladung wird durch die Chemisorption ermöglicht. Da die Beladung des NaX-Zeoliths bei 85 °C mit 0,52 mol kg<sup>-1</sup> bei einer Adsorptivkonzentration von ca. 50 ppm größer ist als die Beladung des NaA-Zeoliths mit 0,19 mol kg<sup>-1</sup>, kann ein größerer Anteil dissoziativer Adsorption vermutet werden. Dies stimmt mit den Berechnungen überein.

Obwohl also im NaA-Zeolith mehr Kationen pro Gramm Adsorbens enthalten sind als im NaX Zeolith, findet man eine geringere Beladung auf dem NaA-Zeolith, da die unterschiedliche Struktur zu starken Unterschieden in der Kationenpositionierung führt. Dabei stehen im NaX-Zeolith für die H<sub>2</sub>S-Moleküle mehr Kationen zur Verfügung, die aufgrund ihrer Positionierung eine dissoziative Adsorption von H<sub>2</sub>S ermöglichen können. Diese dissoziative Adsorption leistet aufgrund der hohen energetischen Wertigkeit einen großen Beitrag zur Gesamtkapazität, sodass der NaX Zeolith über den gesamten Konzentrationsbereich und sowohl bei 25 °C als auch bei 85 °C eine größere Kapazität für H<sub>2</sub>S aufweist als der NaA-Zeolith. Ein Vergleich des Einflusses der Struktur bei calciumausgetauschten LTA- und FAU-Zeolithen gestaltet sich aufgrund der unterschiedlichen Einflüsse der Calciumkationen abhängig von der jeweiligen Zeolithstruktur schwierig. Selbst bei gleichem Austauschgrad führen die Positionierung, Art, Anzahl, und Erreichbarkeit der Kationen zu unterschiedlichen Einflüssen auf den Mechanismus der Adsorption, sodass auf diesen Vergleich verzichtet wird.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

### 6.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung des Einflusses von Kationen auf das Adsorptionsverhalten von Schwefelkomponenten an Zeolithen. Dazu wurde an fünfzehn modifizierten Zeolithen die Adsorption von Schwefelwasserstoff und Methylmercaptan systematisch untersucht. Für beide Adsorptive erfolgte an allen Zeolithen die experimentelle Bestimmung von Isothermen bei 25 °C und 85 °C in einer Festbettadsorptionsanlage. Für H<sub>2</sub>S wurden zudem Einzeldurchbruchskurven bei 25 °C gemessen. Zur Analyse der Kinetik wurden dynamische Simulationen der Einzeldurchbruchskurven durchgeführt und kinetische Parameter bestimmt. Der Einfluss der Kationen in LTA-Zeolithen auf die Adsorption von Schwefelwasserstoff wurde an Zeolithen mit Calciumaustauschgraden von 0 %, 19 %, 35 %, 50 %, 70 %, 82 %, 89 % und 92 %. Sowohl bei 25 °C als auch bei 85 °C wurden zwei unterschiedliche Isothermenformen beobachtet, was auf zwei Adsorptionsmechanismen an Adsorptionsstellen mit unterschiedlicher energetischer Wertigkeit hinweist. Bei niedrigen Austauschraten (bis zu ca. 35 %) wird ein chemisorptiver Mechanismus angenommen, bei dem der Schwefelwasserstoff dissoziiert und das Proton und das Schwefelwasserstoff-Ion kovalent an das Zeolith-Gitter gebunden werden. An diesem Mechanismus sind Natriumkationen beteiligt, die in der Kationenposition III schwach an das Gitter gebunden sind. Bei höheren Austauschraten verschwinden die Natriumkationen an dieser Position und es dominiert ein physisorptiver Mechanismus, bei dem der Schwefelwasserstoff über elektrostatische Wechselwirkungen überwiegend an die Kationen an verschiedenen Positionen im Zeolithgitter gebunden ist. Einzeldurchbruchskurven wurden bei H<sub>2</sub>S-Konzentrationen von 500 ppm, 1000 ppm, 1500 ppm und 2000 ppm gemessen. Durch die Erhöhung der Triebkraft in Form der Konzentrationserhöhung erfolgt ein Aufsteilen der Durchbruchskurven. Für LTA-Zeolithe mit Austauschgraden zwischen 0 % und 35 % können kleinere effektive Diffusionskoeffizienten ermittelt werden. Dies ist auf die Hinderung der Diffusion durch Kationen im  $\alpha$ -Käfig-Zugang zurückzuführen. Da mit dem Ionenaustausch eine Entfernung dieser Kationen stattfindet und keine starke Hinderung mehr auftritt, kann für alle höher ausgetauschten Zeolithe ein größerer effektiver Diffusionskoeffizient ermittelt werden. Bei der Adsorption von CH<sub>3</sub>SH an den LTA-Zeolithen werden die höchsten Beladungen bei Zeolithen mit einem hohen Calciumanteil erreicht. Da alle Kationen im Zeolithgitter für die Adsorptivmoleküle erreichbar sind, kann durch die stärkeren Wechselwirkungen zwischen den Adsorptivmolekülen und den zweiwertigen Calciumkationen eine höhere Beladung, sowohl bei 25 °C als auch bei 85 °C,

erreicht werden. Da durch den +I-Effekt der Alkylgruppe im Methylmercaptanmolekül eine Verschiebung der Ladungsdichte stattfindet, wird die Neigung zur Dissoziation verringert. Entsprechend kann kein Hinweis auf eine Chemisorption gefunden werden. Der Einfluss der Kationen auf die Adsorption von Schwefelwasserstoff wurde auch an FAU-Zeolithen untersucht, bei denen Natrium gegen Calcium mit Austauschgraden von 0 %, 19 %, 36 %, 50 %, 56 %, 71 %, 90 % getauscht wurde. Bei den FAU-Zeolithen lassen sich bei der Anordnung der Isothermen keine eindeutigen Trends mit zunehmendem Austauschgrad feststellen. Dies wird auf die Überlagerung mehrerer gegenläufiger Effekte zurückgeführt. So haben die Art und Anzahl der Kationen aufgrund der unterschiedlich starken Wechselwirkungen mit  $\text{H}_2\text{S}$ -Molekülen einen Einfluss auf die Beladung. In der Austauschreihe nimmt mit steigendem Anteil an Calciumionen die Gesamtzahl der Kationen ab. Zugleich sind mehr zweiwertige Kationen vorhanden. Außerdem gibt es in den FAU-Zeolithen verschiedene Kationenpositionen, die unterschiedlich attraktiv für Kationen sind. Einige dieser Positionen sind jedoch für die  $\text{H}_2\text{S}$ -Moleküle aufgrund ihrer Lage im Zeolith-Gitter nicht zugänglich. Unterschiedlich starke Temperaturabhängigkeiten in verschiedenen Konzentrationsbereichen der Isothermen bei Austauschraten von bis zu 50 % deuten auf zwei energetisch unterschiedliche Arten von Adsorptionsstellen hin. Die weitgehend temperaturunabhängigen Adsorptionsstellen, die im niedrigen Konzentrationsbereich besetzt werden, werden auf einen chemisorptiven Mechanismus zurückgeführt, bei dem eine Dissoziation von  $\text{H}_2\text{S}$ -Molekülen stattfindet. Die stark temperaturabhängigen Plätze, die im höheren Konzentrationsbereich besetzt werden, werden als physisorptive Plätze betrachtet. Auch am FAU-Zeolith wurden Einzeldurchbruchskurven von  $\text{H}_2\text{S}$  bei Konzentrationen von 500 ppm, 1000 ppm, 1500 ppm und 2000 ppm aufgenommen und effektive Diffusionskoeffizienten bestimmt. Beim FAU-Zeolith erfolgt ebenfalls eine Hinderung der Diffusion durch Kationen im Superkäfizugang. Mit zunehmenden Austauschgrad verschwinden diese Kationen und die Stofftransporthinderung nimmt ab. Lediglich die beiden FAU-Zeolithe mit Austauschgraden von 71 % und 90 % weisen nicht erklärbar geringe Diffusionskoeffizienten auf. Bei der Adsorption von  $\text{CH}_3\text{SH}$  an den FAU-Zeolithen wurde, wie bereits bei der Adsorption an LTA-Zeolithen, ein rein physisorptiver Adsorptionsmechanismus gefunden. Weiterhin entstehen bei der Veränderung der Kationenanordnung im Zeolithgitter durch den Kationenaustausch konkurrierende Effekte, die sich in komplexer Weise auf die Kapazität auswirken, wie dies auch bei der Adsorption von  $\text{H}_2\text{S}$  beobachtet werden konnte.

Beim Vergleich des Einflusses der Struktur der beiden Zeolithe NaA und NaX auf die Adsorption von  $\text{H}_2\text{S}$  zeigt sich, dass der NaX-Zeolith bezogen auf die Masse über mehr

katallytisch aktive Kationen verfügt. Aufgrund deren hoher Affinität für  $\text{H}_2\text{S}$ -Moleküle werden am NaX-Zeolith sowohl bei 25 °C als auch bei 85 °C durchgängig höhere Beladungen erreicht.

## 6.2 Kritische Diskussion

Die Diskussion der Mechanismen bei der Adsorption von Schwefelwasserstoff geht auf eine theoretische Verteilung der Kationen im Zeolith zurück. Zwar konnten beim Linde-Typ-A Zeolith die Positionierungen der Kationen mittels XRD-Messung und anschließender Rietveld-Verfeinerung bestimmt werden, allerdings geben die Ergebnisse nur eine mittlere Verteilung über das gesamte Gitter an. Lokale Abweichungen können nicht abgebildet werden. Weiterhin herrscht in der Literatur Uneinigkeit über die Symmetrie des Kristallgitters des LTA-Zeoliths. So wird diskutiert, ob die Symmetrie mit der Raumgruppe  $Fm3c$  oder  $Pm3m$  besser beschrieben werden kann [21,29]. Bei der Ausarbeitung der theoretischen Verteilungen wurden alle Ergebnisse mit einbezogen, die eine der beiden Raumgruppen verwendet haben. Daneben wurden die Ergebnisse der mittleren Verteilung sowie Literaturangaben berücksichtigt. Trotzdem können Abweichungen und Unsicherheiten seitens der Kationenverteilung nicht zweifelsfrei ausgeschlossen werden. Bei Faujasit-Zeolithen war aufgrund der komplizierteren Gitterstruktur keine Bestimmung einer durchschnittlichen Kationenverteilung möglich. Daher stützen sich die Interpretationen nur auf theoretische Verteilungen, die sich aus Literaturangaben ergeben [8–10,22,24,28,30,32–35,43,46,48,49,76,77,91,96].

Die Diskussion der Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsplätze erfolgt ohne Kenntnis der Adsorptionsenthalpie. Kalorimetrische Messungen sind aufgrund der korrosiven Eigenschaften der Schwefelkomponenten nicht möglich, die entsprechenden und vorhandenen Messgeräte sind nicht für korrosive Gase geeignet. Die Bestimmung der Adsorptionsenthalpie über die Isosterenmethode führte aufgrund der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten der Adsorptionsmechanismen zu keinen interpretierbaren Ergebnissen. Weitere Enthalpieberechnungsmethoden wurden getestet, jedoch ergab sich wegen der vielen unbekannten Parameter kein eindeutiges Ergebnis.

Bei der dynamischen Simulation des instationären Adsorptionsprozesses mit dem LDF-Ansatz wurden vereinfachende Annahmen getroffen. Diese können sich auf den ermittelten Kinetikparameter auswirken. So werden in dem Modell keine radialen Effekte berücksichtigt [65,97].

### 6.3 Ausblick

Aus der vorliegenden Arbeit ergeben sich Fragestellungen, die in weiterführenden Forschungsarbeiten betrachtet werden sollten. Das verwendete Kinetikmodell für die dynamische Simulation der Adsorption von  $\text{H}_2\text{S}$  an LTA- und FAU-Zeolithen fasst alle ablaufenden Diffusionsmechanismen in einem effektiven Diffusionskoeffizienten zusammen. Eine Erweiterung des Diffusionsmodells in die Aufteilung des effektiven Diffusionskoeffizienten in mehrere parallel und seriell ablaufende Diffusionskoeffizienten wäre möglich. Dadurch könnten weiterführende Erkenntnisse über die ablaufenden Adsorptionsmechanismen erhalten werden.

In zukünftigen Arbeiten wäre es für LTA- und FAU-Zeolithe zudem wichtig, die vermuteten Adsorptionsmechanismen bei der Adsorption von  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{CH}_3\text{SH}$  zu validieren. So wäre es hilfreich, die exakte Verteilung der Kationen auf die entsprechenden Positionen im Zeolith zu bestimmen, gegebenenfalls mittels Röntgenbeugungsstudien. Dadurch könnten die Einflüsse durch die Kationen, besonders im FAU-Zeolith, quantifiziert werden. Daneben könnten temperaturprogrammierte Desorptionsexperimente Aufschluss über die energetische Wertigkeit der vermuteten Adsorptionsplätze geben. Kalorimetrische Messungen mit einem für korrosive Gase geeigneten Gerät wären hilfreich, um den chemisorptiven Mechanismus zu bestätigen.

Aufbauend auf den experimentellen Ergebnissen wurde in der vorliegenden Arbeit ein Mechanismus für eine dissoziative Adsorption von  $\text{H}_2\text{S}$  an Zeolithen vorgeschlagen, die  $\text{Na}^+$ -Kationen an spezifischen Positionen enthalten. Dieser Mechanismus entspricht dem ersten Reaktionsschritt bei der katalytischen Reaktion während der simultanen Adsorption und Reaktion von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  zu  $\text{COS}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Es ist zu vermuten, dass die Entfernung von Natriumkationen an bestimmten Positionen im Zeolith die  $\text{COS}$ -Konversion limitieren würde. Dies könnte in einem neuen Projekt untersucht werden.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] bp, Statistical Review of World Energy 2021, 2021.
- [2] IEA, Gas 2020, 2020.
- [3] bp, Energy Outlook 2022 Edition, 2022.
- [4] F. Berg, C. Pasel, T. Eckardt, D. Bathen, ChemBioEng Reviews 6 19 (2019) 59–71.
- [5] S. Mokhatab, W.A. Poe, Handbook of natural gas transmission and processing, 2nd ed., Gulf Professional Pub, Waltham [Mass.], 2012.
- [6] A.L. Kohl, R.B. Nielsen, Gas purification, 5th ed., Gulf Pub, Houston, Tex, 1997.
- [7] C. Belviso (Ed.), Zeolites - Useful Minerals: Industrial Zeolite Molecular Sieves, IntechOpen, 2016.
- [8] R.T. Yang, Adsorbents: Fundamentals and applications, Wiley-Interscience, Hoboken, N.J, 2003.
- [9] S. Kulprathipanja, Zeolites in industrial separation and catalysis, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, 2010.
- [10] C. Baerlocher, D. Olson, L.B. McCusker, W.M. Meier, Atlas of zeolite framework types, 6th rev. ed., Structure Commission of the International Zeolite Association by Elsevier, Amsterdam, Boston, 2007.
- [11] A. Demirbas, Methane Gas Hydrate, 1st ed., Springer London Limited, London, 2010.
- [12] S. Mokhatab, P. Meyer, Selecting best technology lineup for designing gas processing units, Sitges, Spain, 13th–15th 2009.
- [13] S. Mokhatab (Ed.), Handbook of liquefied natural gas, Elsevier/Gulf Professional Publishing, Amsterdam, 2014.
- [14] S. Faramawy, T. Zaki, A.A.-E. Sakr, J. Nat. Gas Sci. Eng. 34 (2016) 34–54.
- [15] M. Tagliabue, D. Farrusseng, S. Valencia, S. Aguado, U. Ravon, C. Rizzo, A. Corma, C. Mirodatos, Chem. Eng. J. 155 (2009) 553–566.
- [16] A.J. Kidnay, W.R. Parrish, D.G. McCartney, Fundamentals of Natural Gas Processing, CRC Press, 2011.
- [17] Y. Alcheikhhamdon, M. Hoorfar, J. Nat. Gas Sci. Eng. 34 (2016) 689–701.
- [18] M. Mitariten, W. Lind, U.o. Oklahoma, in: Laurance Reid gas conditioning conference; LRGCC 2007, pp. 125–138.
- [19] F. Berg, Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur adsorptiven Aufreinigung von Erdgasen. Dissertation, Duisburg, 2019.
- [20] M.R. Cines, D.M. Haskell, C.G. Houser, Phillips Petroleum Co. 72:8 (1976).

- 
- [21] J.M. Adams, D.A. Haselden, A.W. Hewat, J. Solid State Chem. 44 (1982) 245–253.
- [22] A.A. Amaro, K. Seff, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1972) 1201.
- [23] D.W. Breck, W.G. Eversole, R.M. Milton, T.B. Reed, T.L. Thomas, J. Am. Chem. Soc. 78 (1956) 5963–5972.
- [24] K. Pilchowski, R. Gaedeke, J. Karch, F. Wolf, Krist. Techn. 13 (1978) 47–55.
- [25] J.J. Pluth, J.V. Smith, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 4704–4708.
- [26] J.J. Pluth, J.V. Smith, J. Am. Chem. Soc. 104 (1982) 6977–6982.
- [27] K. Seff, Acc. Chem. Res. 9 (1976) 121–128.
- [28] K. Seff, D.P. Shoemaker, Acta Crystallogr. 22 (1967) 162–170.
- [29] K. Seff, M.D. Mellum, J. Phys. Chem. 88 (1984) 3560–3563.
- [30] R.Y. Yanagida, A.A. Amaro, K. Seff, J. Phys. Chem. 77 (1973) 805–809.
- [31] V. Mauer, H. Petersen, C. Bläker, C. Pasel, C. Weidenthaler, D. Bathen, Microporous Mesoporous Mater. 337 (2022) 111940.
- [32] T. Frising, P. Leflaive, Microporous Mesoporous Mater. 114 (2008) 27–63.
- [33] D.M. Ruthven, Principles of adsorption and adsorption processes, Wiley, New York, 1984.
- [34] A. Al Ezzi, H. Ma, Proc. ASME Int. Mech. Eng. Congr. Expo.-2017.
- [35] Y.H. Yeom, Y. Kim, Y.W. Han, K. Seff, Zeolites 17 (1996) 495–500.
- [36] R.J. Harper, G.R. Stifel, R.B. Anderson, Can. J. Chem. 47 (1969) 4661–4670.
- [37] K.F. Loughlin, M.A. Hasanain, H.B. Abdul-Rehman, Ind. Eng. Chem. Res. 29 (1990) 1535–1546.
- [38] S. Schmittmann, C. Pasel, M. Luckas, D. Bathen, J. Chem. Eng. Data 65 (2020) 706–716.
- [39] A. García-Sánchez, E. García-Pérez, D. Dubbeldam, R. Krishna, S. Calero, Adsorpt. Sci. Technol. 25 (2007) 417–427.
- [40] V. Mauer, C. Bläker, C. Pasel, D. Bathen, Catalysts 11 (2021) 98.
- [41] A.J. Cruz, J. Pires, A.P. Carvalho, M.B. de Carvalho, Adsorption 11 (2005) 569–576.
- [42] M.M. Tomadakis, H.H. Heck, M.E. Jubran, K. Al-Harthi, Sep. Sci. Technol. 46 (2011) 428–433.
- [43] H.G. Karge, M. Ziólek, M. Łaniecki, Zeolites 7 (1987) 197–202.
- [44] H.G. Karge, J. Raskó, J. Colloid Interface Sci. 64 (1978) 522–532.
- [45] L. Sigot, G. Ducom, P. Germain, Chem. Eng. J. 287 (2016) 47–53.
- [46] P. Fellmuth, W. Lutz, M. Bülow, Zeolites 7 (1987) 367–371.

- 
- [47] S.B. Jang, M.S. Jeong, Y. Kim, Y.W. Han, K. Seff, *Microporous Mesoporous Mater.* 23 (1998) 33–44.
- [48] H. Förster, M. Schuldt, *J. Colloid Interface Sci.* 52 (1975) 380–385.
- [49] Y.H. Yeom, Y. Kim, K. Seff, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 8373–8377.
- [50] V.N. Choudary, R.V. Jasra, T.S.G. Bhat, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 548–552.
- [51] D.A. Kennedy, M. Mujcin, E. Trudeau, F.H. Tezel, *J. Chem. Eng. Data* 61 (2016) 3163–3176.
- [52] L. Wang, X. Wang, P. Ning, W. Liu, F. Wang, Y. Ma, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 75 (2017) 156–163.
- [53] A. Bagreev, S. Bashkova, T.J. Bandosz, *Langmuir* 18 (2002) 8553–8559.
- [54] S. Bashkova, A. Bagreev, T.J. Bandosz, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 2777–2782.
- [55] T. Sakano, H. Tamon, M. Miyahara, M. Okazaki, *FSTI* 2 (1996) 174–179.
- [56] B. Steuten, C. Pasel, M. Luckas, D. Bathen, *J. Chem. Eng. Data* 58 (2013) 2465–2473.
- [57] M. Khalkhali, A. Ghorbani, B. Bayati, *Polyhedron* 171 (2019) 403–410.
- [58] X. Chen, B.-x. Shen, H. Sun, G.-x. Zhan, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 10164–10173.
- [59] A. Ryzhikov, V. Hulea, D. Tichit, C. Leroi, D. Anglerot, B. Coq, P. Trens, *Appl. Catal., A* 397 (2011) 218–224.
- [60] D. Bathen, M. Breitbach, *Adsorptionstechnik*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l., 2001.
- [61] H.G. Karge, J. Weitkamp, *Adsorption and Diffusion*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2008.
- [62] J. Kärger, D.M. Ruthven, D.N. Theodorou, *Diffusion in nanoporous materials*, John Wiley & Sons, Hoboken, 2012.
- [63] P.W. Atkins, J. de Paula, J.J. Keeler, *Physikalische Chemie*, Sechste Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2022.
- [64] J.U. Keller, R. Staudt, *Gas adsorption equilibria: Experimental methods and adsorptive isotherms*, Springer US, Boston, MA, 2005.
- [65] W. Kast, *Adsorption aus der Gasphase: Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren*, VCH, Weinheim, 1988.
- [66] P.A. Webb, C. Orr, *Analytical methods in fine particle technology*, Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA, 1997.
- [67] K. Urano, Y. Koichi, Y. Nakazawa, *J. Colloid Interface Sci.* 81 (1981) 477–485.
- [68] D.D. Do, *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, World Scientific Publishing Company, Incorporated, Hackensack, 1998.

- 
- [69] A. Mersmann, J. Stichlmair, M. Kind (Eds.), Thermische Verfahrenstechnik: Grundlagen und Methoden, 2., wesentlich erweiterte and aktualisierte Auflage, Springer, Berlin, 2005.
- [70] D. Birkmann, Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Adsorption kurzkettiger Kohlenwasserstoffe bei tiefen Temperaturen. Dissertation, Duisburg, 2018.
- [71] P.J. Schweighart, Adsorption mehrerer Komponenten in biporösen Adsorbentien, 1994.
- [72] Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, VDI-Wärmeatlas: Mit 320 Tabellen, 11., bearb. und erw. Aufl., Springer Vieweg, Berlin, 2013.
- [73] E.N. Fuller, K. Ensley, J.C. Giddings, J. Phys. Chem. 73 (1969) 3679–3685.
- [74] N. Wakao, S. Kaguei, Heat and mass transfer in packed beds, Gordon and Breach, New York, 1982.
- [75] W. Loewenstein, Am. Mineral. (1954) 92–96.
- [76] R. Xu, Chemistry of zeolites and related porous materials: Synthesis and structure, Wiley, Hoboken, NJ, 2010.
- [77] K. Seff, Acc. Chem. Res. 9 (1976) 121–128.
- [78] P.L. Llewellyn, G. Maurin, C. R. Chim. 8 (2005) 283–302.
- [79] T. Takaishi, Zeolites 17 (1996) 389–392.
- [80] C. Abrioux, B. Coasne, G. Maurin, F. Henn, M. Jeffroy, A. Boutin, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 10696–10705.
- [81] S. Buttefey, A. Boutin, C. Mellot-Draznieks, A.H. Fuchs, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 9569–9575.
- [82] G. Calestani, G. Bacca, G.D. Andreotti, Zeolites 7 (1987) 54–58.
- [83] A. Di Lella, N. Desbiens, A. Boutin, I. Demachy, P. Ungerer, J.-P. Bellat, A.H. Fuchs, Phys. Chem. Chem. Phys. 8 (2006) 5396–5406.
- [84] C. Beauvais, X. Guerrault, F.-X. Coudert, A. Boutin, A.H. Fuchs, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 399–404.
- [85] O. Bey, G. Eigenberger, Chem. Eng. Sci. 52 (1997) 1365–1376.
- [86] W.M. Haynes, D.R. Lide, T.J. Bruno, CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data, 95th edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2014.
- [87] M.S. Shah, M. Tsapatsis, J.I. Siepmann, Chem. rev. 117 (2017) 9755–9803.
- [88] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen, 6., vollständig überarbeitete erweiterte Auflage, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, 2013.

- [89] M. Bülow, W. Lutz, M. Suckow, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 120, Part A (1999) 301–345.
- [90] V. Chowanietz, C. Pasel, T. Eckardt, A. Siegel, D. Bathen, *Oil Gas Eur. Mag.* 42 (2016) 82–85.
- [91] K. Möller, Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von Schwefelwasserstoff und einigen Mercaptanen an Zeolithen des Typs X mit Hilfe der Infrarotspektroskopie. Dissertation, Berlin, 1979.
- [92] H. Lechert, H.J. Hennig, *Z. physik. Chem. Neue Folge* 76 (1971) 319–327.
- [93] K.-H. Bergk, F. Wolf, *Z. Chem.* 14 (1974) 344–349.
- [94] H.P. Latscha, U. Kazmaier, H.A. Klein (Eds.), *Organische Chemie*, 6. Aufl., Softcover 2013, Springer Spektrum, Berlin, 2013.
- [95] E. Heilbronner, *Tetrahedron* 19 (1963) 289–313.
- [96] W. Lutz, M. Suckow, M. Bülow, *Gas Sep. Purif.* 4 (1990) 190–196.
- [97] E. Tsotsas, E.-U. Schlünder, *Chem. Ing. Tech.* 61 (1989) 243–246.

## 8 Anhang

**Tabelle S1: Gemessene Gleichgewichtsbeladung von H<sub>2</sub>S an LTA Zeolithen bei 25 °C**

| Zeolith    | Konzentration [ppm] | Beladung [mol/kg] |
|------------|---------------------|-------------------|
| NaA        | 43                  | 0,24              |
|            | 187                 | 0,35              |
|            | 412                 | 0,49              |
|            | 620                 | 0,57              |
|            | 826                 | 0,66              |
|            | 1065                | 0,73              |
|            | 1285                | 0,79              |
|            | 1407                | 0,82              |
|            | 1610                | 0,90              |
|            | 1794                | 0,95              |
|            | 1981                | 1,00              |
| CaNaA 19 % | 48                  | 0,38              |
|            | 191                 | 0,57              |
|            | 411                 | 0,73              |
|            | 615                 | 0,84              |
|            | 825                 | 0,93              |
|            | 1063                | 1,04              |
|            | 1269                | 1,09              |
|            | 1400                | 1,13              |
|            | 1605                | 1,19              |
|            | 1795                | 1,27              |
|            | 1977                | 1,35              |
| CaNaA 35 % | 44                  | 0,18              |
|            | 196                 | 0,46              |
|            | 411                 | 0,71              |
|            | 618                 | 0,87              |
|            | 824                 | 0,99              |
|            | 1068                | 1,13              |
|            | 1271                | 1,20              |
|            | 1403                | 1,28              |
|            | 1609                | 1,36              |
|            | 1790                | 1,42              |
|            | 1982                | 1,55              |
| CaNaA 50 % | 48                  | 0,23              |
|            | 199                 | 0,57              |
|            | 411                 | 0,88              |

|            |      |      |
|------------|------|------|
|            | 618  | 1,09 |
|            | 823  | 1,24 |
|            | 1064 | 1,41 |
|            | 1277 | 1,52 |
|            | 1401 | 1,58 |
|            | 1602 | 1,66 |
|            | 1788 | 1,74 |
|            | 1979 | 1,82 |
| CaNaA 70 % | 42   | 0,30 |
|            | 200  | 0,72 |
|            | 411  | 1,06 |
|            | 619  | 1,29 |
|            | 828  | 1,48 |
|            | 1068 | 1,64 |
|            | 1285 | 1,75 |
|            | 1406 | 1,81 |
|            | 1613 | 1,90 |
|            | 1798 | 1,99 |
|            | 1984 | 2,06 |
| CaNaA 82 % | 36   | 0,27 |
|            | 199  | 0,96 |
|            | 411  | 1,39 |
|            | 620  | 1,67 |
|            | 830  | 1,85 |
|            | 1067 | 2,00 |
|            | 1285 | 2,13 |
|            | 1408 | 2,19 |
|            | 1612 | 2,27 |
|            | 1798 | 2,38 |
|            | 1982 | 2,44 |
| CaNaA 89 % | 46   | 0,43 |
|            | 199  | 1,12 |
|            | 402  | 1,54 |
|            | 618  | 1,81 |
|            | 828  | 2,00 |
|            | 1068 | 2,16 |
|            | 1283 | 2,27 |
|            | 1405 | 2,34 |
|            | 1613 | 2,42 |
|            | 1797 | 2,49 |
|            | 1980 | 2,54 |

|            |      |      |
|------------|------|------|
| CaNaA 92 % | 45   | 0,38 |
|            | 201  | 1,10 |
|            | 412  | 1,58 |
|            | 619  | 1,85 |
|            | 832  | 2,08 |
|            | 1064 | 2,32 |
|            | 1273 | 2,40 |
|            | 1401 | 2,46 |
|            | 1605 | 2,52 |
|            | 1788 | 2,57 |
|            | 1974 | 2,66 |

**Tabelle S2: Gemessene Gleichgewichtsbeladung von H<sub>2</sub>S an LTA Zeolithen bei 85 °C**

| Zeolith        | Konzentration [ppm] | Beladung [mol/kg] |
|----------------|---------------------|-------------------|
| NaA            | 45                  | 0,19              |
|                | 196                 | 0,22              |
|                | 411                 | 0,25              |
|                | 617                 | 0,27              |
|                | 825                 | 0,28              |
|                | 1066                | 0,29              |
|                | 1283                | 0,31              |
|                | 1404                | 0,31              |
|                | 1610                | 0,32              |
|                | 1796                | 0,33              |
|                | 1983                | 0,35              |
| CaNaA(19 %) BF | 48                  | 0,07              |
|                | 199                 | 0,11              |
|                | 411                 | 0,15              |
|                | 617                 | 0,17              |
|                | 827                 | 0,20              |
|                | 1068                | 0,22              |
|                | 1283                | 0,24              |
|                | 1403                | 0,25              |
|                | 1609                | 0,26              |
|                | 1793                | 0,27              |
|                | 1979                | 0,28              |
| CaNaA(35 %) BF | 48                  | 0,03              |
|                | 200                 | 0,07              |
|                | 412                 | 0,11              |
|                | 618                 | 0,14              |
|                | 828                 | 0,17              |

|                |      |      |
|----------------|------|------|
|                | 1068 | 0,21 |
|                | 1284 | 0,23 |
|                | 1404 | 0,24 |
|                | 1611 | 0,26 |
|                | 1796 | 0,29 |
|                | 1981 | 0,30 |
| CaNaA(50 %) BF | 45   | 0,01 |
|                | 201  | 0,05 |
|                | 411  | 0,08 |
|                | 619  | 0,11 |
|                | 826  | 0,14 |
|                | 1065 | 0,17 |
|                | 1281 | 0,20 |
|                | 1402 | 0,21 |
|                | 1611 | 0,24 |
|                | 1793 | 0,26 |
|                | 1980 | 0,28 |
| CaNaA(70 %) BF | 47   | 0,02 |
|                | 200  | 0,06 |
|                | 410  | 0,11 |
|                | 617  | 0,15 |
|                | 824  | 0,19 |
|                | 1063 | 0,23 |
|                | 1280 | 0,26 |
|                | 1400 | 0,28 |
|                | 1604 | 0,31 |
|                | 1788 | 0,33 |
|                | 1973 | 0,36 |
| CaNaA(82 %) BF | 49   | 0,04 |
|                | 200  | 0,07 |
|                | 411  | 0,15 |
|                | 618  | 0,20 |
|                | 823  | 0,25 |
|                | 1064 | 0,31 |
|                | 1281 | 0,36 |
|                | 1402 | 0,39 |
|                | 1607 | 0,42 |
|                | 1790 | 0,46 |
|                | 1975 | 0,49 |
| CaNaA(89 %) BF | 49   | 0,03 |
|                | 199  | 0,09 |

|                |      |      |
|----------------|------|------|
|                | 411  | 0,15 |
|                | 619  | 0,22 |
|                | 826  | 0,27 |
|                | 1064 | 0,33 |
|                | 1279 | 0,38 |
|                | 1398 | 0,41 |
|                | 1604 | 0,45 |
|                | 1786 | 0,49 |
|                | 1972 | 0,53 |
| CaNaA(92 %) BF | 50   | 0,03 |
|                | 201  | 0,08 |
|                | 412  | 0,15 |
|                | 620  | 0,21 |
|                | 829  | 0,27 |
|                | 1067 | 0,33 |
|                | 1282 | 0,38 |
|                | 1404 | 0,41 |
|                | 1615 | 0,46 |
|                | 1798 | 0,50 |
|                | 1983 | 0,54 |

**Tabelle S3: Massenbilanz nach H<sub>2</sub>S-Desorption bei 25 °C für einige der Materialien. Die Desorption wurde unmittelbar nach der Adsorption gemessen, bis mit dem  $\mu$ -GC keine Konzentration mehr nachweisbar war.**

| Zeolith     | Konzentration<br>[ppm] | Beladung nach der<br>Adsorption<br>[mol/kg] | Desorbierte<br>Beladung<br>[mol/kg] | Differenz<br>[mol/kg] |
|-------------|------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|
| NaA         | 1727,73                | 0,95                                        | 0,78                                | 0,17                  |
| CaNaA(19 %) | 1500,20                | 1,02                                        | 0,93                                | 0,09                  |
| CaNaA(35 %) | 1498,46                | 1,23                                        | 1,21                                | 0,02                  |

**Tabelle S4: Gemessene Gleichgewichtsbeladung von CH<sub>3</sub>SH an LTA Zeolithen bei 25 °C**

| Zeolith | Konzentration [ppm] | Beladung [mol/kg] |
|---------|---------------------|-------------------|
| NaA     | 216                 | 1,49              |
|         | 348                 | 1,73              |
|         | 541                 | 1,89              |
|         | 646                 | 1,93              |
|         | 876                 | 2,06              |
|         | 1087                | 2,09              |
|         | 1273                | 2,13              |
|         | 1342                | 2,14              |

|             |      |      |
|-------------|------|------|
| CaNaA(19 %) | 220  | 1,64 |
|             | 349  | 1,89 |
|             | 543  | 2,05 |
|             | 652  | 2,10 |
|             | 874  | 2,20 |
|             | 1093 | 2,23 |
|             | 1319 | 2,27 |
|             | 1444 | 2,29 |
| CaNaA(35 %) | 219  | 2,17 |
|             | 347  | 2,37 |
|             | 542  | 2,56 |
|             | 650  | 2,64 |
|             | 868  | 2,71 |
|             | 1091 | 2,79 |
|             | 1312 | 2,84 |
|             | 1431 | 2,86 |
| CaNaA(50 %) | 226  | 2,60 |
|             | 359  | 2,85 |
|             | 558  | 3,05 |
|             | 672  | 3,12 |
|             | 895  | 3,26 |
|             | 1123 | 3,32 |
|             | 1351 | 3,37 |
|             | 1477 | 3,39 |
| CaNaA(70 %) | 220  | 3,09 |
|             | 343  | 3,18 |
|             | 544  | 3,34 |
|             | 652  | 3,39 |
|             | 867  | 3,47 |
|             | 1085 | 3,53 |
|             | 1293 | 3,58 |
|             | 1385 | 3,60 |
| CaNaA(82 %) | 219  | 3,23 |
|             | 348  | 3,31 |
|             | 545  | 3,49 |
|             | 651  | 3,53 |
|             | 870  | 3,64 |
|             | 1088 | 3,69 |
|             | 1288 | 3,75 |
|             | 1447 | 3,79 |
| CaNaA(89 %) | 221  | 3,23 |

|             |      |      |
|-------------|------|------|
|             | 347  | 3,50 |
|             | 644  | 3,65 |
|             | 855  | 3,78 |
|             | 1081 | 3,87 |
|             | 1283 | 3,89 |
| CaNaA(92 %) | 213  | 3,47 |
|             | 339  | 3,62 |
|             | 529  | 3,75 |
|             | 631  | 3,79 |
|             | 844  | 3,87 |
|             | 1057 | 3,97 |
|             | 1259 | 4,02 |

**Tabelle S5: Gemessene Gleichgewichtsbeladung von CH<sub>3</sub>SH an LTA Zeolithen bei 85 °C**

| Zeolith     | Konzentration [ppm] | Beladung [mol/kg] |
|-------------|---------------------|-------------------|
| NaA         | 217                 | 0,26              |
|             | 339                 | 0,31              |
|             | 527                 | 0,36              |
|             | 637                 | 0,41              |
|             | 852                 | 0,48              |
|             | 1055                | 0,53              |
|             | 1270                | 0,55              |
|             | 1397                | 0,59              |
| CaNaA(19 %) | 212                 | 0,35              |
|             | 336                 | 0,41              |
|             | 517                 | 0,46              |
|             | 630                 | 0,51              |
|             | 872                 | 0,58              |
|             | 1052                | 0,62              |
|             | 1250                | 0,63              |
| CaNaA(35 %) | 218                 | 0,40              |
|             | 345                 | 0,52              |
|             | 532                 | 0,63              |
|             | 648                 | 0,71              |
|             | 865                 | 0,79              |
|             | 1037                | 0,85              |
|             | 1254                | 0,93              |
|             | 1385                | 1,03              |
| CaNaA(50 %) | 217                 | 0,73              |

|             |      |      |
|-------------|------|------|
|             | 338  | 0,85 |
|             | 532  | 1,01 |
|             | 639  | 1,05 |
|             | 863  | 1,20 |
|             | 1072 | 1,35 |
|             | 1272 | 1,43 |
| CaNaA(70 %) | 207  | 1,04 |
|             | 319  | 1,16 |
|             | 516  | 1,35 |
|             | 621  | 1,43 |
|             | 835  | 1,50 |
|             | 1050 | 1,60 |
|             | 1269 | 1,69 |
|             | 1331 | 1,71 |
| CaNaA(82 %) | 214  | 1,21 |
|             | 338  | 1,40 |
|             | 526  | 1,56 |
|             | 630  | 1,61 |
|             | 832  | 1,72 |
|             | 1060 | 1,85 |
|             | 1274 | 1,91 |
|             | 1387 | 1,93 |
| CaNaA(89 %) | 211  | 1,48 |
|             | 334  | 1,61 |
|             | 528  | 1,74 |
|             | 654  | 1,82 |
|             | 872  | 1,91 |
|             | 1099 | 1,99 |
|             | 1328 | 2,09 |
|             | 1455 | 2,13 |
| CaNaA(92 %) | 220  | 1,53 |
|             | 338  | 1,65 |
|             | 550  | 1,67 |
|             | 667  | 1,76 |
|             | 883  | 1,86 |
|             | 1112 | 1,97 |
|             | 1199 | 2,00 |

Tabelle S6: Gemessene Gleichgewichtsbeladung von H<sub>2</sub>S an FAU Zeolithen bei 25 °C

| Zeolith | Konzentration [ppm] | Beladung [mol kg <sup>-1</sup> ] |
|---------|---------------------|----------------------------------|
| NaX     | 48                  | 0,76                             |

|            |      |      |
|------------|------|------|
|            | 194  | 1,04 |
|            | 401  | 1,31 |
|            | 594  | 1,53 |
|            | 800  | 1,71 |
|            | 1024 | 1,80 |
|            | 1242 | 1,89 |
|            | 1347 | 1,95 |
|            | 1546 | 2,08 |
|            | 1731 | 2,18 |
|            | 1901 | 2,27 |
| CaNaX 19 % | 48   | 0,76 |
|            | 193  | 1,06 |
|            | 399  | 1,43 |
|            | 596  | 1,68 |
|            | 793  | 1,89 |
|            | 1033 | 2,11 |
|            | 1224 | 2,25 |
|            | 1345 | 2,32 |
|            | 1556 | 2,46 |
|            | 1721 | 2,55 |
|            | 1896 | 2,63 |
| CaNaX 36 % | 48   | 0,71 |
|            | 193  | 1,08 |
|            | 393  | 1,42 |
|            | 594  | 1,66 |
|            | 793  | 1,85 |
|            | 1012 | 2,01 |
|            | 1239 | 2,14 |
|            | 1353 | 2,24 |
|            | 1549 | 2,34 |
|            | 1725 | 2,42 |
|            | 1903 | 2,49 |
| CaNaX 50 % | 46   | 0,56 |
|            | 192  | 0,93 |
|            | 405  | 1,28 |
|            | 596  | 1,49 |
|            | 795  | 1,70 |
|            | 1028 | 1,90 |
|            | 1237 | 2,05 |
|            | 1352 | 2,11 |
|            | 1550 | 2,22 |

|            |      |      |
|------------|------|------|
|            | 1728 | 2,30 |
|            | 1905 | 2,38 |
| CaNaX 56 % | 47   | 0,27 |
|            | 193  | 0,58 |
|            | 399  | 0,83 |
|            | 597  | 0,99 |
|            | 798  | 1,10 |
|            | 1029 | 1,25 |
|            | 1238 | 1,35 |
|            | 1355 | 1,40 |
|            | 1547 | 1,44 |
|            | 1730 | 1,50 |
|            | 1904 | 1,55 |
| CaNaX 71 % | 49   | 0,69 |
|            | 192  | 0,96 |
|            | 394  | 1,19 |
|            | 593  | 1,34 |
|            | 791  | 1,46 |
|            | 1018 | 1,58 |
|            | 1229 | 1,69 |
|            | 1341 | 1,74 |
|            | 1534 | 1,82 |
|            | 1711 | 1,88 |
|            | 1890 | 1,95 |
| CaNaX 90 % | 48   | 0,83 |
|            | 193  | 1,11 |
|            | 398  | 1,29 |
|            | 597  | 1,42 |
|            | 796  | 1,51 |
|            | 1027 | 1,61 |
|            | 1237 | 1,69 |
|            | 1352 | 1,78 |
|            | 1552 | 1,84 |
|            | 1727 | 1,89 |
|            | 1907 | 1,94 |

Tabelle S7: Gemessene Gleichgewichtsbeladung von H<sub>2</sub>S an FAU Zeolithen bei 85 °C

| Zeolith | Konzentration [ppm] | Beladung [mol kg <sup>-1</sup> ] |
|---------|---------------------|----------------------------------|
| NaX     | 47                  | 0,52                             |
|         | 192                 | 0,56                             |
|         | 395                 | 0,58                             |

|                |      |      |
|----------------|------|------|
|                | 593  | 0,60 |
|                | 792  | 0,62 |
|                | 1025 | 0,63 |
|                | 1232 | 0,64 |
|                | 1350 | 0,65 |
|                | 1542 | 0,66 |
|                | 1723 | 0,68 |
|                | 1904 | 0,69 |
| CaNaA(19 %) BF | 46   | 0,42 |
|                | 192  | 0,47 |
|                | 396  | 0,49 |
|                | 594  | 0,51 |
|                | 795  | 0,52 |
|                | 1024 | 0,54 |
|                | 1233 | 0,55 |
|                | 1349 | 0,56 |
|                | 1547 | 0,57 |
|                | 1724 | 0,58 |
|                | 1902 | 0,59 |
| CaNaX(36 %) BF | 47   | 0,36 |
|                | 192  | 0,43 |
|                | 396  | 0,46 |
|                | 594  | 0,49 |
|                | 794  | 0,51 |
|                | 1023 | 0,53 |
|                | 1231 | 0,55 |
|                | 1348 | 0,56 |
|                | 1547 | 0,58 |
|                | 1724 | 0,59 |
|                | 1902 | 0,61 |
| CaNaX(50 %) BF | 46   | 0,27 |
|                | 191  | 0,33 |
|                | 395  | 0,38 |
|                | 593  | 0,41 |
|                | 793  | 0,44 |
|                | 1023 | 0,52 |
|                | 1233 | 0,54 |
|                | 1349 | 0,55 |
|                | 1547 | 0,56 |
|                | 1723 | 0,58 |
|                | 1901 | 0,60 |

|                |      |      |
|----------------|------|------|
| CaNaX(56 %) BF | 47   | 0,15 |
|                | 192  | 0,24 |
|                | 393  | 0,30 |
|                | 596  | 0,35 |
|                | 795  | 0,38 |
|                | 1024 | 0,41 |
|                | 1230 | 0,42 |
|                | 1347 | 0,44 |
|                | 1547 | 0,46 |
|                | 1721 | 0,48 |
|                | 1899 | 0,50 |
| CaNaX(71 %) BF | 47   | 0,15 |
|                | 192  | 0,24 |
|                | 393  | 0,30 |
|                | 596  | 0,35 |
|                | 795  | 0,38 |
|                | 1024 | 0,41 |
|                | 1230 | 0,42 |
|                | 1347 | 0,44 |
|                | 1547 | 0,46 |
|                | 1721 | 0,48 |
|                | 1899 | 0,50 |
| CaNaX(90 %) BF | 47   | 0,17 |
|                | 192  | 0,36 |
|                | 395  | 0,46 |
|                | 595  | 0,52 |
|                | 796  | 0,56 |
|                | 1024 | 0,60 |
|                | 1231 | 0,63 |
|                | 1348 | 0,65 |
|                | 1548 | 0,68 |
|                | 1723 | 0,70 |
|                | 1898 | 0,72 |

**Tabelle S8: Massenbilanz nach H<sub>2</sub>S-Desorption bei 25 °C für einige der Materialien. Die Desorption wurde unmittelbar nach der Adsorption gemessen, bis mit dem  $\mu$ -GC keine Konzentration mehr nachweisbar war.**

| Zeolith | Konzentration<br>[ppm] | Beladung nach der<br>Adsorption<br>[mol kg <sup>-1</sup> ] | Desorbierte<br>Beladung [mol kg <sup>-1</sup> ] | Differenz [mol kg <sup>-1</sup> ] |
|---------|------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------|
| NaX     | 1883,71                | 2,49                                                       | 1,85                                            | 0,64                              |

|            |         |      |      |   |
|------------|---------|------|------|---|
| CaNaX 56 % | 1892,72 | 1,36 | 1,36 | 0 |
|------------|---------|------|------|---|

**Tabelle S9: Gemessene Gleichgewichtsbeladung von CH<sub>3</sub>SH an FAU Zeolithen bei 25 °C**

| Zeolith     | Konzentration [ppm] | Beladung [mol/kg] |
|-------------|---------------------|-------------------|
| NaX         | 211                 | 4,30              |
|             | 343                 | 4,48              |
|             | 525                 | 4,63              |
|             | 628                 | 4,70              |
|             | 833                 | 4,90              |
|             | 1031                | 4,95              |
|             | 1241                | 5,01              |
|             | 1359                | 5,06              |
| CaNaX(19 %) | 224                 | 4,30              |
|             | 347                 | 4,48              |
|             | 529                 | 4,61              |
|             | 639                 | 4,69              |
|             | 844                 | 4,76              |
|             | 1042                | 4,83              |
|             | 1200                | 4,87              |
| CaNaX(36 %) | 225                 | 3,48              |
|             | 337                 | 3,69              |
|             | 517                 | 3,84              |
|             | 617                 | 3,90              |
|             | 822                 | 3,96              |
|             | 1030                | 4,04              |
|             | 1249                | 4,13              |
| CaNaX(50 %) | 1348                | 4,18              |
|             | 204                 | 3,83              |
|             | 324                 | 4,02              |
|             | 504                 | 4,19              |
|             | 602                 | 4,25              |
|             | 805                 | 4,39              |
|             | 1008                | 4,46              |
| CaNaX(56 %) | 1215                | 4,51              |
|             | 206                 | 3,32              |
|             | 327                 | 3,59              |
|             | 507                 | 3,80              |
|             | 613                 | 3,89              |
|             | 807                 | 3,99              |

|             |      |      |
|-------------|------|------|
|             | 1018 | 4,12 |
|             | 1239 | 4,26 |
| CaNaA(71 %) | 200  | 3,24 |
|             | 315  | 3,39 |
|             | 495  | 3,61 |
|             | 591  | 3,65 |
|             | 775  | 3,72 |
|             | 988  | 3,89 |
|             | 1153 | 4,01 |
| CaNaA(90 %) | 214  | 2,78 |
|             | 331  | 2,99 |
|             | 505  | 3,17 |
|             | 605  | 3,25 |
|             | 794  | 3,36 |
|             | 1003 | 3,46 |
|             | 1203 | 3,54 |

**Tabelle S10: Gemessene Gleichgewichtsbeladung von CH<sub>3</sub>SH an FAU Zeolithen bei 85 °C**

| Zeolite     | Concentration [ppm <sub>mol</sub> ] | Loading [mol/kg] |
|-------------|-------------------------------------|------------------|
| NaX         | 209                                 | 1,50             |
|             | 320                                 | 1,76             |
|             | 494                                 | 2,06             |
|             | 592                                 | 2,21             |
|             | 774                                 | 2,37             |
|             | 973                                 | 2,59             |
|             | 1164                                | 2,71             |
| CaNaX(19 %) | 211                                 | 0,98             |
|             | 305                                 | 1,20             |
|             | 502                                 | 1,55             |
|             | 602                                 | 1,80             |
|             | 799                                 | 2,07             |
|             | 995                                 | 2,19             |
|             | 1195                                | 2,32             |
|             | 1308                                | 2,45             |
| CaNaX(36 %) | 208                                 | 0,47             |
|             | 318                                 | 0,57             |
|             | 485                                 | 0,72             |
|             | 590                                 | 0,81             |
|             | 780                                 | 0,97             |
|             | 979                                 | 1,12             |
|             | 1176                                | 1,22             |

|             |      |      |
|-------------|------|------|
|             | 1272 | 1,26 |
| CaNaX(50 %) | 212  | 1,27 |
|             | 330  | 1,48 |
|             | 500  | 1,69 |
|             | 599  | 1,78 |
|             | 801  | 1,94 |
|             | 1002 | 2,08 |
|             | 1204 | 2,20 |
| CaNaX(56 %) | 208  | 0,72 |
|             | 328  | 0,85 |
|             | 505  | 1,06 |
|             | 605  | 1,15 |
|             | 807  | 1,33 |
|             | 1003 | 1,48 |
|             | 1184 | 1,60 |
|             | 1304 | 1,67 |
| CaNaX(71 %) | 196  | 0,66 |
|             | 329  | 0,90 |
|             | 500  | 1,07 |
|             | 597  | 1,15 |
|             | 790  | 1,27 |
|             | 996  | 1,42 |
|             | 1296 | 1,59 |
| CaNaA(90 %) | 210  | 1,14 |
|             | 319  | 1,26 |
|             | 489  | 1,38 |
|             | 582  | 1,42 |
|             | 777  | 1,52 |
|             | 969  | 1,59 |
|             | 1171 | 1,72 |
|             | 1277 | 1,77 |

**Tabelle S11: Versuchparameter und gemessene Beladung der H<sub>2</sub>S Durchbruchskurven an LTA Zeolithen**

| Zeolith     | $y_{\text{in}}$ [ppm] | $m_a$ [g] | $\dot{V}$ [l <sub>N</sub> min <sup>-1</sup> ] | $X_{\text{GI}}$ [mol kg <sup>-1</sup> ] |
|-------------|-----------------------|-----------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------|
| NaA         | 585                   | 127,85    | 10,005                                        | 0,55                                    |
|             | 1123                  | 128,21    | 10,012                                        | 0,73                                    |
|             | 1432                  | 124,88    | 10,015                                        | 0,82                                    |
|             | 1962                  | 123,82    | 10,020                                        | 0,96                                    |
| CaNaA(19 %) | 527                   | 122,32    | 10,005                                        | 0,50                                    |

|             |      |        |        |      |
|-------------|------|--------|--------|------|
|             | 1186 | 123,23 | 10,012 | 1,21 |
|             | 1497 | 120,27 | 10,013 | 0,84 |
|             | 1967 | 119,68 | 10,020 | 0,82 |
| CaNaA(35 %) | 524  | 121,83 | 10,005 | 0,71 |
|             | 1178 | 124,92 | 10,012 | 1,10 |
|             | 1495 | 120,50 | 10,015 | 1,24 |
|             | 1971 | 121,26 | 10,020 | 1,33 |
| CaNaA(50 %) | 526  | 125,01 | 10,005 | 0,88 |
|             | 1183 | 118,37 | 10,012 | 1,62 |
|             | 1481 | 123,91 | 10,015 | 1,44 |
|             | 1971 | 124,52 | 10,017 | 1,84 |
| CaNaA(70 %) | 530  | 118,29 | 10,005 | 1,22 |
|             | 1180 | 119,15 | 10,012 | 1,74 |
|             | 1497 | 119,41 | 10,015 | 1,87 |
|             | 1976 | 122,14 | 10,020 | 2,09 |
| CaNaA(82 %) | 526  | 120,21 | 10,005 | 1,62 |
|             | 1176 | 119,98 | 10,012 | 2,13 |
|             | 1499 | 118,30 | 10,015 | 2,32 |
|             | 1890 | 119,52 | 10,020 | 2,54 |
| CaNaA(89 %) | 531  | 120,27 | 10,005 | 1,81 |
|             | 1182 | 118,57 | 10,012 | 2,30 |
|             | 1504 | 119,21 | 10,015 | 2,44 |
|             | 1976 | 122,86 | 10,020 | 2,61 |
| CaNaA(92 %) | 527  | 119,68 | 10,005 | 1,83 |
|             | 1180 | 119,28 | 10,012 | 2,34 |
|             | 1489 | 118,99 | 10,015 | 2,45 |
|             | 1974 | 119,62 | 10,020 | 2,60 |

**Tabelle S12: Versuchparameter und gemessene Beladung der H<sub>2</sub>S Durchbruchkurven an LTA Zeolithen**

| Zeolith     | $y_{in}$ [ppm] | $m_a$ [g] | $\dot{V}$ [l <sub>N</sub> min <sup>-1</sup> ] | $X_{GI}$ [mol kg <sup>-1</sup> ] |
|-------------|----------------|-----------|-----------------------------------------------|----------------------------------|
| NaX         | 509            | 126,94    | 10,005                                        | 1,49                             |
|             | 1134           | 127,17    | 10,012                                        | 2,09                             |
|             | 1433           | 124,76    | 10,015                                        | 2,28                             |
|             | 1901           | 122,46    | 10,020                                        | 2,45                             |
| CaNaX(19 %) | 513            | 128,13    | 10,005                                        | 1,69                             |
|             | 1144           | 126,62    | 10,012                                        | 2,33                             |
|             | 1438           | 123,93    | 10,015                                        | 2,53                             |
|             | 1896           | 123,47    | 10,020                                        | 2,76                             |
| CaNaX(35 %) | 513            | 125,93    | 10,005                                        | 1,72                             |
|             | 1140           | 116,75    | 10,012                                        | 2,29                             |

|             |      |        |        |      |
|-------------|------|--------|--------|------|
|             | 1442 | 108,87 | 10,015 | 2,45 |
|             | 1904 | 120,70 | 10,020 | 2,67 |
| CaNaX(50 %) | 522  | 121,57 | 10,005 | 1,66 |
|             | 1137 | 113,40 | 10,012 | 2,12 |
|             | 1431 | 122,38 | 10,015 | 2,04 |
|             | 1902 | 123,82 | 10,020 | 2,44 |
| CaNaX(56 %) | 511  | 127,85 | 10,005 | 1,07 |
|             | 1137 | 111,38 | 10,012 | 1,45 |
|             | 1439 | 121,23 | 10,015 | 1,58 |
|             | 1902 | 120,46 | 10,020 | 1,79 |
| CaNaX(71 %) | 521  | 117,33 | 10,005 | 1,07 |
|             | 1137 | 115,76 | 10,012 | 1,45 |
|             | 1439 | 120,05 | 10,015 | 1,58 |
|             | 1902 | 120,34 | 10,020 | 1,98 |
| CaNaX(90 %) | 506  | 101,47 | 10,005 | 1,35 |
|             | 1137 | 118,78 | 10,012 | 1,36 |
|             | 1439 | 118,77 | 10,015 | 1,81 |
|             | 1897 | 118,65 | 10,020 | 1,91 |