

# Adsorption

## 1. Einleitung

Die Tendenz fluider Komponenten (Flüssigkeiten oder Gase), sich an festen Oberflächen anzureichern, wird als Adsorption bezeichnet. Die Adsorption findet ihre technische Anwendung insbesondere bei Trennprozessen, bei heterogen katalysierten Reaktionen, bei Analyseverfahren, wie der Chromatographie, sowie bei Prozessen, bei denen die Benetzung eine wichtige Rolle spielt (Flotationsverfahren, Schmierung aufeinander gleitender Werkstücke u.a.). Man kann zwischen physikalischer und chemischer Adsorption unterscheiden. Während die chemische Adsorption (Chemisorption) für die heterogene Katalyse große Bedeutung besitzt, ist für Stofftrennungen die physikalische Adsorption (Physisorption) dominierend. In diesem Skript werden die Grundlagen der Adsorption vor dem Hintergrund der Anwendung in der Trenntechnik und bei den heterogen katalytischen Reaktionen dargestellt.

Bei der **adsorptiven Trennung** von Gasgemischen beruht die Trennwirkung auf:

- unterschiedliche Adsorptionsfähigkeit,
- unterschiedliche Adsorptionskinetik,
- sterische Effekte.

Ferner ist ein leichtes und schnelles Desorbieren wichtig. Wenn man von der Trocknung absieht, sollte das Adsorbens eine geringe Tendenz zur Wasseradsorption und eine geringe Anfälligkeit gegenüber Störkomponenten (Komponenten mit einer Tendenz zur irreversiblen Adsorption) zeigen.

Als Trennverfahren wurde die Adsorption erst mit der Entwicklung neuer Adsorptionsmittel (Molekularsiebe) und Regenerationstechniken ausgenutzt. Trennverfahren nach diesem Prinzip sind eine Alternative zur Rektifikation, wenn

- der Trennfaktor  $\alpha$  bei der Rektifikation in der Nähe von 1 liegt und kaum durch selektive Zusatzstoffe beeinflusst werden kann [z. B. bei der Isomerentrennung (*m-/p*-Xylol)],
- sehr hohe oder sehr niedrige Temperaturen zum Verdampfen oder Kondensieren realisiert werden müssten oder
- eine nur sehr geringe Menge eines Stoffes aus einem Strom (Abwasser, Abluft) abgetrennt werden soll.

In der Technik werden adsorptive Trennverfahren insbesondere zur Abtrennung von Lösungsmitteldämpfen aus der Luft, zur Trocknung von Gasen und Lösungsmitteln, zur Entfernung störender Komponenten (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, verschiedene Kohlenwasserstoffe) vor der rektifikativen Luftzerlegung, der Erdgasaufarbeitung, zur Gewinnung von Sauerstoff bzw. Stickstoff aus der Luft, zur Trennung von Kohlenwasserstoffgemischen (geradkettige, verzweigte, cyclische) sowie zur Reinigung von Abwasser- und Abgasströmen eingesetzt. Aber auch bei großtechnischen Verfahren zur Herstellung von Primärrohstoffen können Adsorptionsprozesse eine wirtschaftlichere Herstellung der gewünschten Produkte ermöglichen. So kann aus dem durch Steamreforming und der CO-Konvertierung erzeugten Wasserstoffstrom CO<sub>2</sub> durch Druckwechseladsorption abgetrennt werden.

Bei **heterogen katalysierten Reaktionen** reagieren meist gasförmige Reaktanden an einem festen Katalysator. Durch Chemisorption werden Edukte in einen reaktiven Zustand überführt. Da die Chemisorption die Ausbildung der monomolekularen Schicht bewirkt, sind die Vorgänge der mehrschichtigen Adsorption für heterogen katalytische Reaktionen in der Regel eher störend.

Die heterogene Katalyse hat für die Reaktionstechnik der chemischen Industrie eine zentrale Bedeutung und stellt einen recht komplexen reaktionskinetischen Vorgang dar. So können u.a. diffusive Stoff- und Wärmetransportvorgänge geschwindigkeitslimitierend sein. In den Praktikumsskripten **“heterogene Katalyse“** (adsorptive und reaktive Vorgänge an der Katalysatoroberfläche) sowie **“Reaktionskinetik heterogener Systeme – Makrokinetik“** (Phänomene des diffusiven Stofftransports am und im Katalysatorkorn und Zusammenwirken von Diffusions- und Reaktionskinetiken) wird (aufbauend auf dem hier vorliegenden Skript “Adsorption“) die Komplexität dieser Vorgänge behandelt.

## 2 Adsorbentien und Trägermaterialien

Sehr viele feste Stoffe haben die Fähigkeit, an ihrer Oberfläche Moleküle aus der umgebenden fluiden Phase zu binden. Diese Feststoffe heißen Adsorbens (Adsorptionsmittel); die adsorbierte Komponente wird vor der Adsorption als Adsorptiv und im adsorbierten Zustand als Adsorbat bezeichnet. Im Gegensatz zu den Dampf-Flüssig-Gleichgewichten ändern sich die Eigenschaften wie Druck und Dichte kontinuierlich mit der Entfernung von der Adsorbensoberfläche. Daher muss eine geeignete Grenze zur Beschreibung der Adsorbatphase definiert werden. So geht Langmuir von einer monomolekularen Schicht des Adsorbats auf dem Adsorbens aus, das heißt, dass auf jedem zur Adsorption fähigen Platz (aktives Zentrum) nur ein Molekül des Adsorptivs gebunden ist. Daneben kann es aber auch zur mehrschichtigen Adsorption und (in Abhängigkeit von der Porenstruktur) zur Kapillarkondensation kommen, die sich mit dem einfachen Modell von Langmuir nicht mehr zufriedenstellend beschreiben lassen. Die unterschiedlichen Begriffe sind in der Abb. 1 dargestellt.

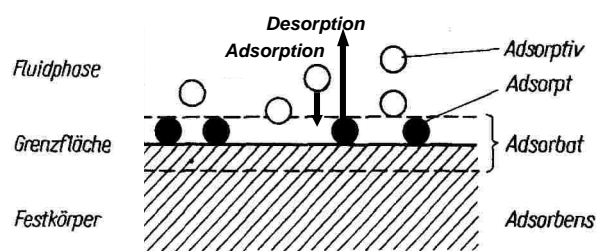


Abb. 1: Grundbegriffe der Adsorption

Da die Adsorption ein Grenzflächenphänomen ist, haben i. allg. nur Feststoffe mit großer innerer Oberfläche eine für technische Belange ausreichende Adsorptionskapazität. Wie in der Tabelle 1 gezeigt, verwendet man Adsorbentien, deren Gefüge von vielen kanal-förmigen Hohlräumen (Poren) durchsetzt ist, so dass eine im Vergleich zur äußeren Oberfläche sehr große innere Oberfläche resultiert. Das Porensystem ist in der Regel verzweigt; die Porenradien unterliegen meist einer Verteilung. Darüber hinaus muss das Adsorbens die benötigte mechanische Stabilität aufweisen; die Größe und die Formgebung werden durch reaktionstechnische und strömungsmechanische Vorgaben optimiert.

Adsorbens	Oberfläche in $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
Aktivkohle (weitporig)	300 - 2500
Aktivkohle (engporig)	750 - 850
Silicagel	300 - 350
$\gamma$ -Aluminiumoxid	200 - 500
Molsiebe	500 - 1100

Tabelle 1: Häufig verwendete Trägermaterialien für die heterogene Katalyse

Man kann zwischen polaren (hydrophilen) und unpolaren (hydrophoben) Adsorptionsmitteln unterscheiden. Zu den **hydrophilen Adsorptionsmitteln** werden Silicagel, Aluminiumoxid, Zeolithe und einige Tonarten gezählt. Diese eignen sich insbesondere für die Abtrennung polarer Komponenten. Darüber hinaus wirken Zeolithe durch das geordnete Porenkanalsystem (= u.a. definierte Porenöffnungen) formselektiv und gewährleisten sterische Effekte. Zu den **hydrophoben Adsorbentien** zählen die aus kohlenstoffhaltigen Komponenten erhaltenen Adsorptionsmittel, wie z. B. Aktivkohle und Kohlenstoffmolekularsiebe. So wird Aktivkohle aufgrund der hydrophoben Eigenschaften zur Entfernung von wenig polaren Schadstoffen aus dem Abwasser eingesetzt. Mit der Entwicklung dealuminiertes NaY-Zeolithe (DAY) wurden die hydrophoben Eigenschaften auch bei Zeolithen realisiert. Dealuminierte Zeolithe besitzen dabei den Vorteil, dass sie neben den hydrophoben Eigenschaften und günstigem Ad- und Desorptionsverhalten eine Regeneration bei sehr hohen Temperaturen ( $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) gestatten, was z. B. das Abbrennen entstandener Polymere oder koksartiger Ablagerungen ermöglicht.

Bei der trägergestützten Katalyse werden die eigentlich katalytisch aktiven Komponenten auf einen porösen Träger auftragen, da sie selbst nicht einen hochporösen Festkörper ausbilden.

**Aufgabe 1:**

Aktivkohle hat eine "wahre Dichte" von ca.  $2\text{ g/cm}^3$ ; die "scheinbare Dichte" (unter Einbeziehung des Porenvolumens resultierende Dichte) beträgt  $0.6 - 0.8\text{ g/cm}^3$ . Ermitteln Sie die äußere Oberfläche von einem Gramm Aktivkohle, wenn die Aktivkohle als zylinderförmige Partikel mit einem Durchmesser  $d = 3\text{ mm}$  und einer Länge  $l = 10\text{ mm}$  angeboten werden. Gehen Sie von einer scheinbaren Dichte von  $0.8\text{ g/cm}^3$  aus. Vergleichen Sie den Zahlenwert mit den in Tabelle 1 angegebenen Werten für die gesamte (innere und äußere) Oberfläche.

**Aufgabe 2:**

Eine große Oberfläche lässt sich durch sehr feines Vermahlen des Feststoffes erreichen. Was spricht gegen dieses Vorgehen beim technischen Einsatz?

**Aufgabe 3:**

Informieren Sie sich über den Aufbau eines Autoabgaskatalysators und erklären Sie die Notwendigkeit der Verwendung von sowohl  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  als auch Cordierit (Mg/Al-Silikat) bei der Herstellung der als Katalysatorträger wirkenden Monolithwaben !

### 3 Physisorption und Chemisorption

Nach der Stärke der Wechselwirkung im Adsorptionskomplex unterscheidet man zwischen physikalischer Adsorption (Physisorption) und Chemisorption. Abb. 2 sowie die Tabelle 2 machen die Unterschiede zwischen beiden Sorptionsarten deutlich. Es ist der Potentialverlauf eines sich der Oberfläche nähernden Gasmoleküls (hier  $H_2$ ) aufgetragen. Während sich die Wärmetönung bei der Physisorption etwa in der Größenordnung der Kondensationswärme bewegt, ergeben sich bei der Chemisorption Wärmeeffekte, die mit Reaktionswärmen zu vergleichen sind.

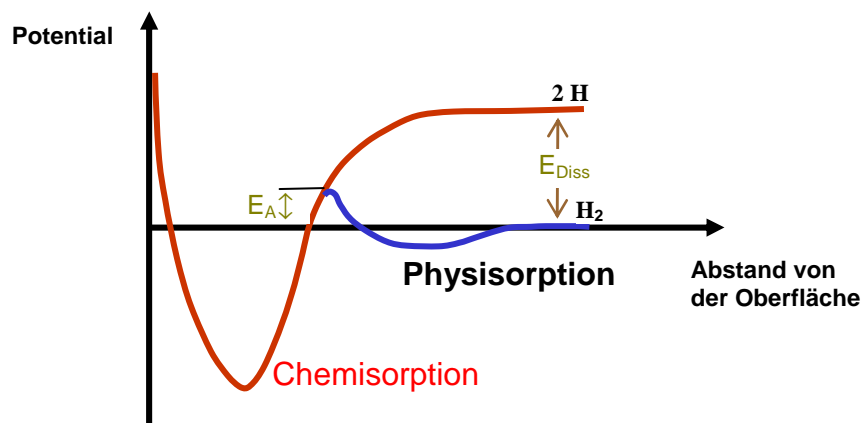


Abb. 2: Potentialverlauf eines sich der Oberfläche nähernden Wasserstoffmoleküls

Tabelle 2: Gegenüberstellung: Physisorption/Chemisorption

Parameter	Physisorption	Chemisorption
Adsorbens	alle Feststoffe	nur spezifische Feststoffe
Adsorbat	alle Gase unterhalb ihrer kritischen Temperatur	einige chemisch reaktive Gase
T-Bereiche	tiefe Temperaturen	üblicherweise hohe Temperaturen
Adsorptionswärme	klein ( $\approx \Delta h_{Kondensation}$ )	hoch, entspricht etwa Reaktionswärmen oder Dissoziationsenergien
Belegung	Mehrfachschichten möglich	Monoschicht
Reversibilität	vollständig reversibel	oft irreversibel (Kat. Desaktiv.)
Oberflächenanalytik	Ermittlung der Oberfläche (BET) + Porenverteilung	Ermittlung der Fläche der aktiven Zentren + Reaktionskinetik

Bei relativ großem Abstand erfolgt zunächst Physisorption mit einer geringen Erniedrigung des Potentials. Es werden relativ schwache Kräfte (*VAN-DER-WAALS*-Kräfte) wirksam, bei denen in der Regel bis  $50 \text{ kJ mol}^{-1}$  freigesetzt werden. Zur Physisorption gehört z. B. die Adsorption von Gasen an Aktivkohle.

Sofern das Gasmolekül befähigt ist, mit Oberflächenmolekülen des festen Stoffes in chemische Wechselwirkung zu treten, erfolgt nach Überwindung einer Aktivierungsenergie die Chemisorption. Hier werden Energiebeträge größer  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$  frei. Die Bindung des Adsorbates entspricht einer Vorstufe einer chemischen Verbindung; häufig

führt die Wechselwirkung sogar zur Bildung einer echten Oberflächenverbindung. Für die heterogene Katalyse stellt die Chemisorption die Basis dar.

#### 4 Beschreibung der Adsorptionsgleichgewichte

Bei der Adsorption stellt sich, ähnlich vieler chemischer Reaktionen, ein von den jeweiligen Bedingungen abhängiges Gleichgewicht ein. Es lässt sich jedoch keine allgemeine Zustandsgleichung, die mit den Zustandsgrößen Druck  $p$  im Gasraum, Temperatur  $T$  und adsorbiertes Gasvolumen  $V_{ads}$  auskommt, der Form  $V_{ads} = f(n, P, T)$  explizit angeben bzw. nicht in einer Form, die praktisch wichtige und allgemeine Zusammenhänge darzustellen ermöglicht. Das Adsorptionsgleichgewicht wird deshalb unter Konstanthaltung einer der Zustandsgrößen  $T$ ,  $P$  oder  $V$  beschrieben. Man erhält so die Darstellung in Form von Isothermen, Isobaren und Isochoren (siehe Abb. 3).

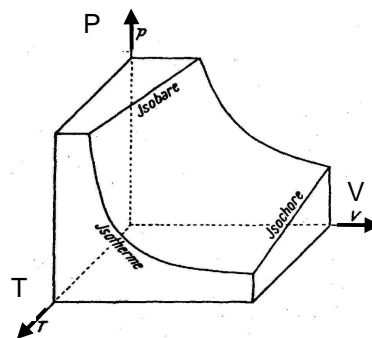


Abb. 3: Darstellung des Adsorptionsgleichgewichts in Form der Isothermen, der Isobaren und der Isochoren

Oftmals wird statt des (pro Masseneinheit Adsorbens) adsorbierten Gasvolumens  $V_{ads}/m_A$  die Beladung  $n_i/m_A$  verwendet. Die Auswertung der P-T-Kurve bei konstanter Beladung  $n_i/m_A$  (also der **Isosteren**) führt zur Ermittlung der Adsorptionswärme. Bei Temperaturerhöhung sinkt aufgrund der Zunahme der kinetischen Energie der adsorbierten Moleküle die adsorbierte Menge auf der Oberfläche. Diese Temperaturabhängigkeit lässt sich in vielen Fällen über eine einfache Beziehung, die der van't Hoff'schen Gleichung analog ist, beschreiben. Für konstante Beladung  $n_i/m_A$  gilt:

$$\ln \frac{p_i}{p_{i,o}} = \frac{\Delta h_{i,iso}}{R} (1/T_o - 1/T). \quad (1)$$

Der Term  $\Delta h_{i,iso}$  wird als isosterische Adsorptionsenthalpie der Komponente  $i$  bezeichnet.

Weit verbreitet ist ferner die Verwendung des Bedeckungsgrades  $\theta$ . Dieser wird als normierte Größe definiert und stellt den Quotienten der durch Adsorption belegten Oberflächenplätze zur Summe aller zur Adsorption fähigen Oberflächenplätze dar. Demzufolge gilt:

- für die monomolekulare Bedeckung:  $\theta = I$
- $(I - \theta)$  = normiertes Maß für die noch nicht belegten aktiven Oberflächenplätze.

Für die adsorptive Stofftrennung (Physisorption, mehrschichtige Adsorption) sollte die "Oberflächenphase" als zweidimensionaler Molekülfilm beschrieben werden. Größen wie Druck und Volumen verlieren zur Charakterisierung eines solchen Films ihren Sinn. Damit dennoch die Gleichungen der klassischen Thermodynamik angewendet werden können, wird statt des Volumens die Adsorbensoberfläche und anstelle des Drucks ein zweidimensionaler Spreizdruck  $\pi$  (Spreitungsdruck, Oberflächendruck, Filmdruck) eingeführt. Der Spreizdruck entspricht der Differenz zwischen der Oberflächenspannung des reinen Lösungsmittels und der der adsorbierten Lösung und hat die Einheit  $[J/m^2]$ .

## Adsorptionsisothermen $\theta_i = f(p_i)_T$

Für die Ermittlung von Gleichungen zur Kinetik heterogen katalysierter Reaktionen werden häufig die Adsorptionsisothermen verwendet. Aufgrund der zentralen Bedeutung dieser Geschwindigkeitsgesetze werden die Adsorptionsisothermen im folgenden Kapitel näher vorgestellt.

Je nach der Tendenz zur Ausbildung einer monomolekularen Schicht und der Neigung zur Porenkondensation resultieren bei der Reinstoffadsorption unterschiedliche Isothermenformen (Abb. 4). In der Regel erfolgt eine Unterscheidung nach der Klassifikation von Brunauer, Emmett und Teller (BET-Klassifikation). Die Isotherme des Typs I wird auch als Langmuir-Isotherme bezeichnet. Sie stellt das typische Aussehen einer Isotherme bei der Ausbildung einer monomolekularen Adsorbatschicht dar. Bei der Adsorption von unpolaren Gasen, wie Methan, Ethan oder Stickstoff an Zeolithen zeigt sich eine Langmuir-Isotherme. Bei der Adsorption von Wasser an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bildet sich in der Regel eine mehrschichtige Adsorbatschicht nach Typ II aus. Wird ein unpolares Adsorbens wie Aktivkohle verwendet, so kommt es bei polaren Komponenten wie Methanol oder Wasser zuerst aufgrund des hydrophoben Charakters des Adsorbens nur zu einer geringen Aufnahme des Adsorptivs. Die Anwesenheit einer Adsorbatschicht erleichtert dann die weitere Adsorption und es ergibt sich eine Isothermenformen des Typs III. Die Typen IV oder V treten vor allem bei der Kapillarkondensation in Mesoporen auf.

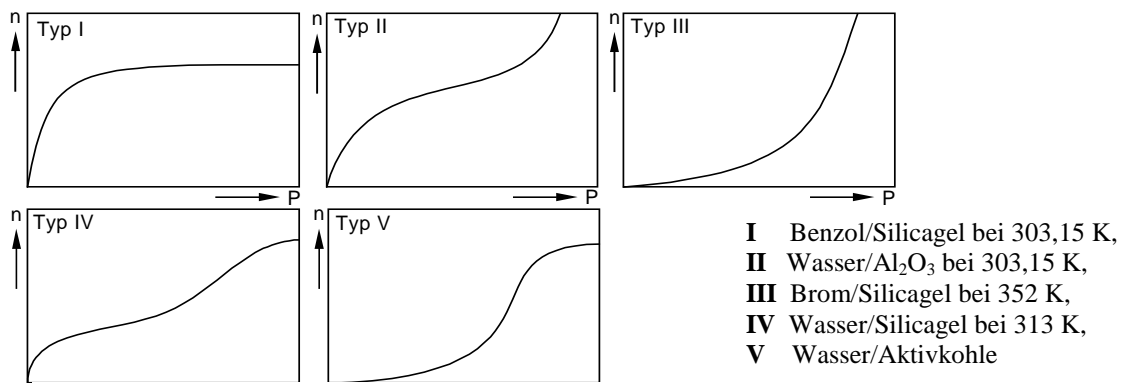


Abb. 4: Experimentell beobachtete Adsorptionsisothermen

Abb. 5 zeigt für mesoporöse Adsorbentien den Adsorptionsvorgang sowie die Adsorptionsisotherme in Abhängigkeit vom normierten Partialdruck. Dargestellt werden die Bildung von mono- und polymolekularen Schichten sowie die Kapillarkondensation.

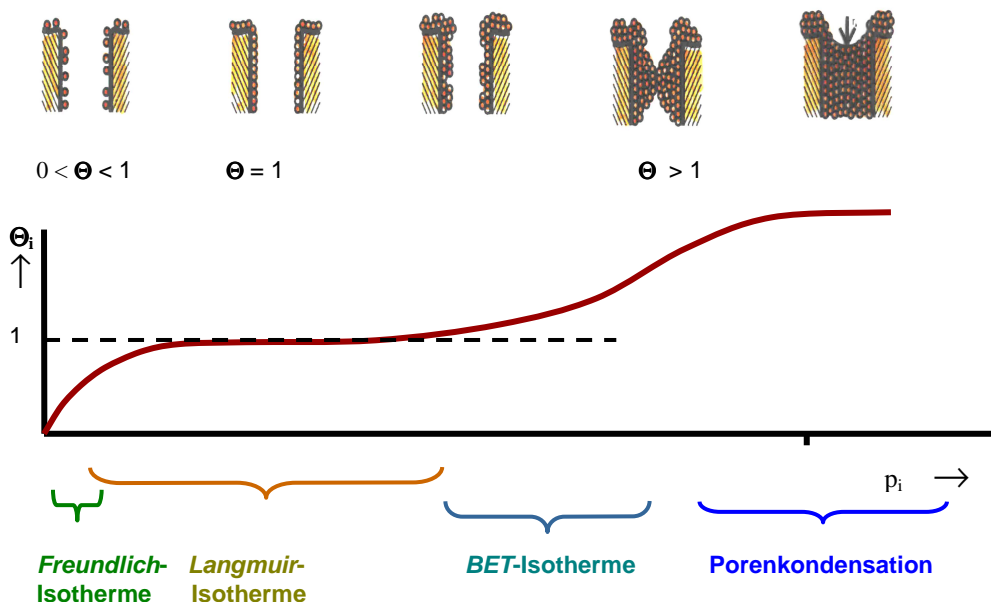


Abb. 5: Darstellung des Adsorptionsvorgangs und des  $\theta_i - p_i$ -Plots

Die Menge des Adsorbats ist abhängig von der Oberfläche des Adsorbens und der Konzentration des Adsorptivs in der umgebenden fluiden Phase (entsprechend dem Partialdruck). Der funktionelle Zusammenhang wird bei konstanter Temperatur und niedrigen Partialdrücken befriedigend durch die Adsorptionsisotherme von *Freundlich* wiedergegeben:

$$\theta = \alpha p^\beta \quad (2)$$

$\theta$  - Beladung

$\alpha, \beta$  - stoffspezifische Konstanten, wobei gilt:  $0 < \beta < 1$

$p$  - Partialdruck

Bei höherer Konzentration (bzw. Partialdruck) beobachtet man ein Sättigungsphänomen: Die Beladung erreicht den Grenzwert der monomolekularen Schicht. Die Freundlich-Isotherme gibt dieses Sättigungsphänomen nicht wieder. Deshalb stellt man den funktionellen Zusammenhang zwischen Beladung ( $\theta$ ) und Konzentration (bzw. Partialdruck) besser durch die Adsorptionsisotherme von *Langmuir* dar. Die Ableitung dieser Isotherme, geht von folgenden Annahmen aus:

- 1) homogene Oberfläche – die Oberfläche enthält eine abzählbare Anzahl energetisch gleichartiger Adsorptionsplätze,
- 2) es treten keine Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen auf  
aus 1) und 2)  $\curvearrowright$  Adsorptionswärme ( $\Delta h_{ads}$ ) ist unabhängig von  $\theta$ .
- 3) monomolekulare Schicht – jeder dieser Plätze kann nur einlagig besetzt werden,
- 4) dynamisches Gleichgewicht = die Adsorptions- und die Desorptionsgeschwindigkeit sind gleich groß:

Adsorptionsgeschwindigkeit

Desorptionsgeschwindigkeit

$$dn_A / dt = K' p_A (1 - \theta_A)$$

$$- dn_A / dt = K'' \theta_A$$

dynamisches Gleichgewicht

$$K' p_A (1 - \theta_A) = K'' \theta_A$$

$$K' p_A = \theta_A (K'' + K' p_A)$$

mit  $\frac{K'}{K''} = K_A$  (Adsorptionsgleichgewichtskonstante) gilt für die *Langmuir*-Isotherme:

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A} \quad (3)$$

Es lassen sich zwei Grenzfälle unterscheiden:

- 1) schwache Adsorbierbarkeit ( $K_A \Rightarrow 0$ ) und/oder niedriger Partialdruck ( $p_A \Rightarrow 0$ )

$$\curvearrowright K_A p_A \ll 1 \quad \curvearrowright \theta_A \approx K_A p_A$$

= lineare Abhängigkeit  $\theta_A$  von  $p_A$ ; da dies nicht korrekt ist, sollte bei niedrigen Drücken die *Freundlich*-Isotherme verwendet werden;

- 2) hohe Adsorbierbarkeit und hoher Partialdruck

$$K_A p_A \gg 1 \quad \curvearrowright 1 + K_A p_A \approx K_A p_A \quad \curvearrowright \theta_A = 1 \quad (\text{monomolekulare Schicht})$$

Während die Gleichung 2 den experimentell ermittelten Verlauf der Isotherme mittels eines Exponentialansatzes (mit zwei Parametern) beschreibt, verwendet die Gleichung 3 einen Hyperbelansatz (ebenfalls mit zwei Parametern) und damit eine algebraische Funktion, die das Sättigungsphänomen besser beschreiben kann. Die auf der Basis der *Langmuir*-Isotherme entwickelte Formalkinetik heterogen katalysierter Reaktionen sind deshalb und trotz der implizierten Annahme, dass  $\Delta h_{ads} \neq f(\theta_A)$ , recht gut erfüllt<sup>#</sup>.

Sollten verschiedene Gase um Adsorptionsplätze konkurrieren, stellt sich die *Langmuir*-Isotherme wie folgt dar:

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + \sum K_i p_i} \quad (4)$$

Neben den vorgestellten Isothermen, die "nur" die Vorgänge der Chemisorption beschreiben können, entwickelten *Brunauer*, *Emmett* und *Teller* die *BET*-Theorie, die auch die Physisorption und damit die Möglichkeit zur Mehrfachbedeckung berücksichtigt. Für die Ausbildung der 2., 3. und weiteren Adsorbatschichten sind *van der Waals*-Kräfte verantwortlich, die durch hohen Gasdruck und tiefe Temperaturen begünstigt werden. Wie bereits in Abb. 4 (Typ II) gezeigt, erfolgt bei der *BET*-Isotherme keine Sättigung. Die *BET*-Isotherme entspricht in ihrem Verlauf bis hin zum Wendepunkt der *Langmuir*-Isotherme, geht also davon aus, dass die Adsorptionsenthalpie  $\Delta h_{ads}$  der ersten Schicht aus der Chemisorption resultiert. Bei allen folgenden Schichten wird  $\Delta h_{ads}$  der Kondensationswärme des flüssigen Adsorbats gleichgesetzt.

Die *BET*-Gleichung zur Beschreibung der Adsorptionsisotherme wird mittels Reihenentwicklung hergeleitet (siehe z. B.: *R. Brdička*, Grundlagen der Physik. Chemie) und ergibt sich zu:

$$v_{ads} = \frac{v_m \cdot C \cdot p}{(p_0 - p) \cdot [1 + p/p_0 \cdot (C-1)]} \quad (5)$$

bzw.

$$\frac{p}{(p_0 - p) \cdot v_{ads}} = \frac{1}{C \cdot v_m} + \frac{(C-1)}{C \cdot v_m} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (6)$$

<sup>#</sup> Da die Katalysatoroberfläche bei technischen Katalysatoren nicht homogen ist, ist die Adsorptionswärme ( $\Delta h_{ads}$ ) von der Bedeckung ( $\theta_A$ ) abhängig. In mittleren Bereichen  $0,2 < \theta < 0,8$  nimmt die Adsorptionswärme nahezu linear mit  $\theta$  ab.



mit

- $V_{ads}$  - adsorbiertes Volumen (unter Normbedingungen)
- $V_m$  - Volumen der monomolekularen Schicht (unter Normbedingungen)
- $C$  - Konstante

Wird  $\frac{p}{((p_0 - p) \cdot v)}$  gegen  $p/p_0$  aufgetragen, ist Gl. 6 eine Geradengleichung mit dem

Achsenabschnitt  $a = \frac{1}{C \cdot v_m}$  und der Steigung  $\tan \varphi = \frac{C-1}{C \cdot v_m}$

Damit können  $v_m$  und  $F$  berechnet werden:  $v_m = \frac{1}{\tan \varphi + a}$ ;  $F = \frac{V_m \cdot \text{Platzbedarf} \cdot N_A}{\text{Normvolumen}}$

Die Dicke der monomolekularen Schicht entspricht etwa dem Durchmesser der adsorbierten Moleküle. Ist dieser Durchmesser bekannt, lässt sich unter Berücksichtigung der Avogadro-Zahl und der Zustandsgleichung für Gase die Oberfläche unmittelbar errechnen. Derartige Bestimmungen der spezifischen Oberfläche von Katalysatoren sind weit verbreitet, sie werden als BET-Methode bezeichnet.

**Aufgabe 4:**

Es wird ein Katalysator untersucht, bei dem Nickel auf ein Trägermaterial aufgebracht ist. Die Probenmenge beträgt 0.7g. Die Adsorption von N<sub>2</sub> bei  $\delta = -195,8$  °C liefert folgende Werte für das adsorbierte Gasvolumen ( $v_{ads}$  ist umgerechnet auf Normalbedingungen):

P / Torr	30	50	100	150	200	250
$v_{ads} / \text{cm}^3$	29.1	32.0	36.3	40.0	44.0	48.5

Bestimmen Sie die Oberfläche nach dem BET-Verfahren!

Bei der Adsorption von H<sub>2</sub> bei  $\delta = 25$  °C steigt das adsorbierte Gasvolumen mit P bis zu einem Grenzwert von etwa 8.22 cm<sup>3</sup>. Welche Oberfläche ergibt sich aus diesem Wert?

Die einem Ni-Atom entsprechende Oberfläche beträgt  $6.7 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$

Der Platzbedarf der jeweiligen Gase beträgt: N<sub>2</sub> –  $16.2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{Molekül}$

H<sub>2</sub> –  $2.5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{Atom (Dissoziation)}$

Da in der Praxis selten nur eine Komponente an einem Feststoff adsorbiert wird (Ausnahme z.B. adsorptive Trocknungsprozesse), besitzen Mehrkomponentenadsorptionsgleichgewichte eine weitaus größere Bedeutung. Im Falle von Mehrkomponentensystemen konkurrieren die verschiedenen Komponenten um den begrenzten Platz auf der Feststoffoberfläche. Gleichung 4 (Seite 8) berücksichtigt dies für die Anwendung der Langmuir-Isothermen und ist bei der Erstellung von formalkinetisch zu interpretierenden Reaktionsgeschwindigkeitsansätzen der heterogenen Katalyse weit verbreitet. Bei der adsorptiven Stofftrennung (hier ist die Physisorption entscheidend) kann zum Auffinden der Phasengleichgewichtsbeziehung von Mehrkomponentensystemen analog dem Dampf-Flüssig-Gleichgewicht vorgegangen werden. Die Adsorbatphase lässt sich (nach der Einführung des Spreizdruckes) wie jede andere Phase beschreiben. Damit ist die Gibbsche Enthalpie G der adsorbierten Phase eine Funktion der Temperatur T, des Spreizdruckes  $\pi$  und der partiellen Beladung  $n_i$ . Das totale Integral von G lautet somit

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{\pi, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial \pi}\right)_{T, n_i} d\pi + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, \pi, n_j \neq i} \quad (7)$$

Durch die Einführung des chemische Potentials  $\mu_i$ , der Entropie  $S$  und der spezifischen Oberfläche  $A$  des Adsorbens ergibt sich

$$dG = -S dT + A d\pi + \sum \mu_i dn_i \quad (8)$$

Da jede extensive Größe in einer Mischung die Summe der Produkte der partiellen molaren Größen mit ihrem Anteil in der Mischung ist, gilt weiterhin

$$G = \sum \mu_i n_i \quad (9)$$

Das totale Differential dieser Gleichung

$$dG = \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i \quad (10)$$

kombiniert mit der Gl. 8, liefert die Gibbs-Duhemsche Gleichung für die Gibbssche Enthalpie

$$S dT - A d\pi + \sum n_i d\mu_i = 0 \quad (11)$$

wobei bei isothermen Bedingungen der Entropie-Term entfällt ( $S dT = 0$ ).

Ferner sind im Gleichgewicht die chemischen Potentiale in der Fluidphase mit denen in der Adsorbatphase identisch. Damit lässt sich über

$$d\mu_i^{Ads} = d\mu_i^f = RT d\ln f_i \quad (12)$$

die Gl. (11) umformen:

$$A d\pi_i = RT \sum n_i d\ln f_i \quad (13)$$

Wird das PVT-Verhalten der Gasphase als ideal angenommen, so kann die Fugazität  $f_i$  der Adsorptivkomponente durch den Partialdruck ersetzt werden. Auf diese Weise erhält man die grundlegende Beziehung der Adsorptionsthermodynamik:

$$(A/RT) d\pi_i = \sum n_i d\ln p_i \quad (14)$$

Im Fall der Adsorption von nur einer Komponente lässt sich jetzt der im allgemeinen nicht zugängliche Adsorbatphasenspreizdruck  $\pi$  in Abhängigkeit vom Partialdruck durch Integration ermitteln:

$$(A/RT) \int_0^{\pi_i} d\pi_i = A\pi_i/RT = \int_0^P n_i d\ln p_i = \int_0^P \frac{n_i}{p_i} dp_i \quad (15)$$

Wird die adsorbierte Molmenge  $n_i$  in Abhängigkeit vom Partialdruck mit Hilfe der Adsorptionsisotherme nach Langmuir beschrieben (siehe Gleichung 3 und berücksichtigt, dass  $\theta_i = n_i/n_{i,mono}$ ), so ist das Integral recht einfach analytisch lösbar:

$$A\pi_i/RT = n_{i,mono} \int_0^{p_i} \frac{K_i p_i}{(1 + K_i p_i) p_i} dp_i = n_{i,mono} \int_0^{p_i} \frac{K_i}{(1 + K_i p_i)} dp_i$$

$$A\pi_i/RT = n_{i,mono} \ln(1 + K_i p_i) \quad (16)$$

Myers und Prausnitz erweiterten diesen Ansatz auf Mehrkomponentensysteme. Nach ihrer Theorie werden Adsorptionsgleichgewichte analog wie Dampf-Flüssig-Gleichgewichte berechnet:

$$p_i = y_i P = x_i \gamma_i f_i^0(\pi) \quad (17)$$

Die gewählte Standardfugazität  $f_i^o(\pi)$  ist dabei die Adsorptivsättigungsfugazität der Komponente  $i$  bei Systemtemperatur und Systemspreizdruck. Bei Vernachlässigung der Realität in der Dampfphase kann der Adsorptivsättigungsdampfdruck  $P_i^o(\pi)$  der Komponente  $i$  als Standardfugazität zur Berechnung herangezogen werden, d. h., die Berechnung des Adsorptionsgleichgewichts erfolgt bei der sog. IAS (ideal adsorbed solution)-Theorie mit einer dem Raoultischen Gesetz vergleichbaren Beziehung. Bei unpolaren Systemen ergeben sich mittels dieser IAS-Theorie in vielen Fällen zufriedenstellende Ergebnisse für Mehrkomponentenadsorptionsgleichgewichte. Bei stärker realen Systemen werden Aktivitätskoeffizienten verwendet. Man spricht dann von der RAS-Theorie (real adsorbed solution theory). Zur befriedigenden Abschätzung der Aktivitätskoeffizienten in der Adsorbatphase ( $g^E$ -Modelle, Gruppenbeitragsmethoden) laufen zur Zeit umfangreiche wissenschaftliche Arbeiten.