

288. Über die Bestimmung von Adsorptionsisothermen

von A. Guyer jr., B. Böhlen, P. Hoch und A. Guyer

(12. X. 59)

Einleitung. – Für die Bestimmung der Oberfläche sowie der Porengrößenverteilung im Bereiche unter 200 Å Porenradius wird üblicherweise die Methodik der Tieftemperatur-Adsorptionsisothermen inerte Gase zu Hilfe genommen. Die theoretischen Grundlagen wie auch eine eingehende Besprechung der Arbeitsmethoden wurde schon an anderer Stelle¹⁾ veröffentlicht, so dass hier nicht mehr darauf eingegangen werden soll. Die herkömmlichen Apparattypen, wie sie auch in der obigen Publikation erwähnt wurden, sind durchwegs Apparate, welche von Hand bedient werden müssen. Da je nach der Art des porösen Stoffes oft Versuchszeiten bis zu 24 Stunden und mehr benötigt werden, haben wir uns mit dem Problem der Automatisierung solcher Anlagen beschäftigt, und es soll im nachfolgenden über ein praktisch angewandtes Prinzip und eine hierfür entwickelte Apparatur berichtet werden.

Apparatives. – Das generelle Arbeitsprinzip der neuen Anlage besteht darin, dass man eine Probe des zu untersuchenden Stoffes in ein kleines Kölbchen einfüllt, welches seinerseits in ein Kältebad von flüssigem Stickstoff gebracht wird. Durch Einschleusen von bestimmten Mengen gasförmigen Stickstoffes in das vorgängig evakuierte System findet ein Druckanstieg in demselben statt. Nimmt nun aber das Adsorbens einen Teil dieses Stickstoffes auf, so ist der Druckanstieg entsprechend der geringeren Menge freien Gases kleiner. Aus dieser Differenz kann das adsorbierte Gasvolumen berechnet und gegenüber dem reduzierten Druck aufgetragen werden, woraus die gewünschte Adsorptionsisotherme erhalten wird. Die Einschleusung des Gases muss, um langwierige Rechnungen zu vermeiden, ohne Totvolumen durchgeführt werden können. Zudem muss die Druckmessung wenn immer möglich mit einer Genauigkeit von $10/100$ des totalen Messbereiches von mindestens 1000 Torr erfolgen. Ferner darf keine Veränderung des Apparatevolumens, wie dies normalerweise bei Verwendung von Quecksilbermanometern eintritt, stattfinden. Schliesslich sollte der Druck in der Apparatur fortlaufend registriert werden.

Die detaillierte *Arbeitsweise* sei anhand von Fig. 1 genauer erläutert: Die Probe befindet sich in einem Adsorptionskölbchen E, welches im Kältebad auf die gewünschte Adsorptionstemperatur gekühlt wird. Vorgängig der eigentlichen Messung wird die Apparatur evakuiert, und zwar müssen zu diesem Zweck nur die Ventile (2) und (5) geschlossen sein. Wenn ein Druck von ca. $1/1000$ Torr erreicht worden ist, werden für die Vorbereitung des Adsorptionsversuches die Ventile (3), (6) und (7) geschlossen, während (5) zu öffnen ist. Das weitere Vorgehen kann nun in ein Adsorptionsprogramm und ein Desorptionsprogramm aufgeteilt werden.

Adsorptionsprogramm. Das Adsorptionsprogramm umfasst sämtliche Operationen der Anlage, die zur Einschleusung eines genau definierten Gasvolumens in das eigentliche Adsorptionssystem dienen sowie auch die Messung des dadurch erzeugten Druckanstieges. Aus einem Vorratsgefäss wird durch die Ventile (5) und (6) ein vorbestimmtes Volumen des Pumpenzylinders A mit

¹⁾ A. GUYER, Dechema-Monographien, Bd. 22 (1954); B. LIST, Dissertation ETH, Zürich 1953.

Stickstoff gefüllt. Dabei müssen Druck sowie Temperatur genau bestimmt und konstant gehalten werden. Die Einschleuspumpe selbst besteht aus einem Metallzylinder mit beweglichem Kolben, der durch einen Synchronmotor angetrieben wird. Am Kopf des Zylinders sind zwei Magnetventile (6) und (7) so eingebaut, dass bei vollständig eingefahrenem Kolben und geschlossenen Ventilen praktisch kein Gasvolumen im Zylinder mehr vorhanden ist (Fig. 2). Durch das Ventil (7) (Fig. 1) kann die in der Einschleuspumpe A vorbereitete Stickstoffmenge in die eigentliche Messapparatur eingeschleust werden. Das Adsorptionskölbchen E steht in direkter Verbindung

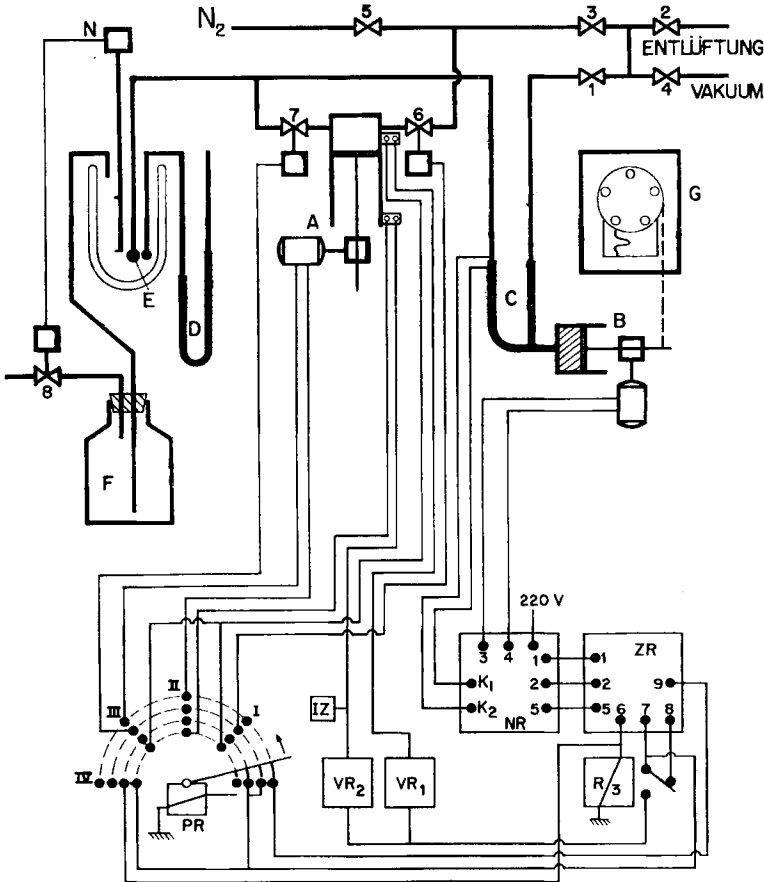


Fig. 1. Schema der Apparatur

mit einem Manometer C, welches die oben geforderten Bedingungen vollkommen zu erfüllen vermag. Zu diesem Zweck ist der mit Quecksilber gefüllte untere Teil eines gewöhnlichen Manometers mit einer ebenfalls mit Quecksilber gefüllten Kolbenpumpe B verbunden. Diese letztere stellt, durch zwei elektrische Kontakte in einem der beiden Manometerschenkel gesteuert und durch einen Synchronmotor angetrieben, stets Niveaunkonstanz her, wodurch auch die geforderte Apparatevolumenkonstanz erreicht wird. Der Weg des Kolbens in der Pumpe B dient zur Messung der Druckdifferenz und wird auf einen Schreiber G übertragen. Um eine genügend grosse Genauigkeit bei der Registrierung zu erhalten, ist der Schreiber mit mehreren Messbereichen ausgerüstet. Der Weg des Pumpenkolbens wird direkt auf eine Scheibe von 40 cm Durchmesser übertragen. Diese trägt mehrere Schreibfedern, welche durch Drehen der Scheibe hintereinander auf dem sich vorwärtsbewegenden 22 cm breiten Registrierpapier Druckintervalle von 200 Torr aufzeichnen, und zwar mit einer Genauigkeit von mindestens 1 Torr.

Im Moment der Einfüllung von Gas in die Messapparatur steigt natürlicherweise der Druck in derselben an, um entsprechend der Adsorptionsgeschwindigkeit langsam abzusinken, bis er einen konstanten Wert angenommen hat. Letzterer ist für die Aufstellung der Adsorptionsisotherme massgebend. Erst wenn die oben erwähnte Druckkonstanz erreicht ist, kann wiederum ein neues Volumen Stickstoff eingeschleust werden und damit beginnt der Zyklus von neuem.

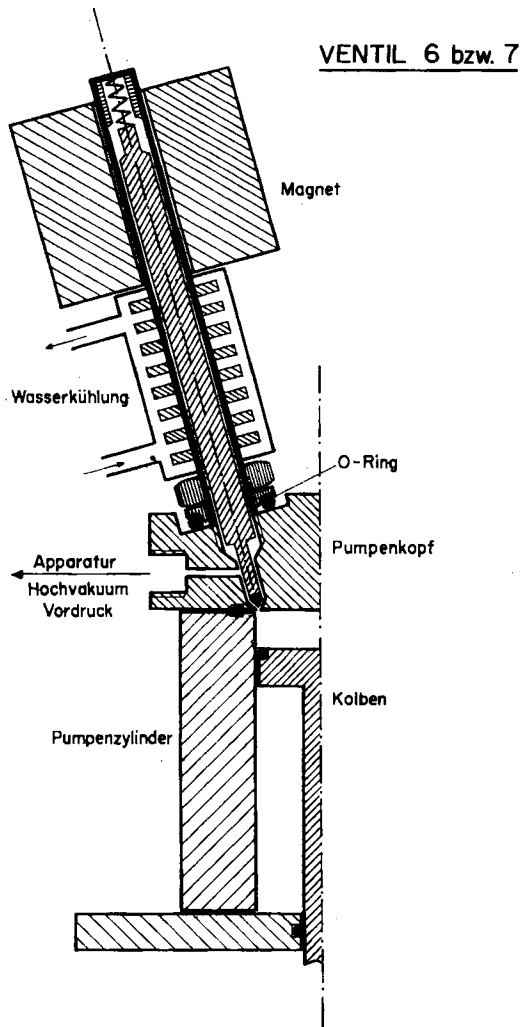


Fig. 2. Einschleuspumpe mit Ventil

Die Automatisierung dieses Programmes besteht u. a. darin, diesen Angleichsvorgang des Druckes genügend berücksichtigen zu können. Zu diesem Zweck wurde ein elektrischer Zeitgeber gebaut, der bei jeder Bewegung des Kolbens in der Pumpe B das Zeitprogramm auf die Ausgangsstellung zurückstellt. Wird während der wählbaren Zeitspanne keine Nachstellung des Quecksilberniveaus im Manometer C nötig, so ist Druckkonstanz erreicht und das Zeitrelais ZR kann das neue Einfüllprogramm auslösen.

Steigt der Druck in der Messapparatur über den Wert des Stickstoff-Dampfdruckes entsprechend der Kältebadtemperatur, so ist das Adsorptionsprogramm beendet und es kann zur

Desorption übergegangen werden. Die Dauer eines solchen Adsorptionsprogrammes hängt nicht nur von der Art des Adsorptionsmittels ab, sondern auch von der Grösse der eingeschleusten Volumina sowie der gewählten Druckangleichszeit. Üblicherweise dauert die Adsorption zwischen 3 und 10 Std., kann aber diese Grenze auch überschreiten.

Desorptionsprogramm. Für die Ausschleusung des Stickstoffes aus der Messapparatur und dem Adsorptionsmittel wird in der Pumpe A ein bestimmtes Zylindervolumen eingestellt. Dieses wird dann durch die Ventile (4), (3) und (6) evakuiert; anschliessend wird Ventil (6) geschlossen und Ventil (7) geöffnet. Dadurch füllt sich die Pumpe A mit einer bestimmten Menge Stickstoff, die aus dem in der Apparatur herrschenden und auf dem Schreiber G registrierten Druck und dem Zylindervolumen berechnet werden kann. Auch hier erfolgt die periodische Auslösung des

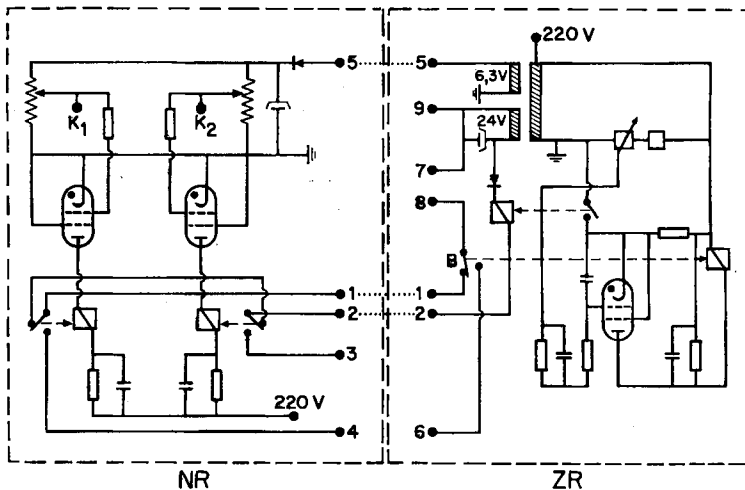


Fig. 3. Schaltschema für Niveau- und Zeitrelais

Programmes durch den bereits erwähnten Zeitgeber, der durch die Kontakte im Manometer C gesteuert wird.

Programmsteuerung. Das Prinzip der gesamten elektrischen Schaltung ist schematisch in Fig. 1 wiedergegeben. Die Schaltungen für das eigentliche Programm erfolgen im Stufenrelais PR. Es erlaubt die Schaltung von vier Stromkreisen auf vier Stufen. Das Relais PR bedient primär die Einschleuspumpe A sowie die Ventile (6) und (7). Nach Ablauf des Programmes bedient es aber auch das Relais R₃, welches die Ausgangslage wieder herstellt. Die Auslösung des Schaltprogrammes erfolgt durch das Zeitrelais ZR, welches mit dem Niveaurelais NR gekoppelt ist und die bereits erwähnte Angleichung des Druckes an einen konstanten Wert berücksichtigt. Um beim Einschleusvorgang mittels Pumpe A stets den nötigen Druckausgleich zu ermöglichen, sind zwei Verzögerungsrelais VR₁ und VR₂ eingebaut. Ein Impulszähler IZ zählt die Anzahl Einschleusoperationen. Für den Desorptionsvorgang werden die Anschlüsse der Ventile (6) und (7) am Programmrelais PR vertauscht.

Im einzelnen spielt sich das Adsorptionsprogramm wie folgt ab: Das Zeitrelais ZR gibt nach Ablauf der wählbaren Zeit einen Stromimpuls auf das Relais R₃. Dadurch wird es möglich, durch Klemme 7 über das Verzögerungsrelais VR₁ und den oberen Endschalter der Pumpe A Strom auf das Relais PR zu geben, wodurch es von Stellung I auf Stellung II umschaltet. In letzterer erhält der Antriebsmotor der Pumpe A Strom und der Kolben bewegt sich rückwärts. Gleichzeitig öffnet sich Ventil (6). Im Moment, da der eingestellte Weg des Kolbens von diesem zurückgelegt ist, wird der untere Endschalter betätigt; dadurch erhält Relais PR über das Verzögerungsrelais VR₂ einen Stromstoss und schaltet auf Stellung III um. Jetzt wird Ventil (6) geschlossen, Ventil (7) hingegen geöffnet, und der Antriebsmotor der Pumpe A bewegt den Kolben vorwärts. Es wird nun das gewünschte Volumen Stickstoff in die Apparatur eingeschleust. Bei Erreichung der Endstellung erhält Relais PR erneut Strom und schaltet Stellung IV ein. Durch diese Um-

stellung erhält das Stromstossrelais R_3 einen Impuls und die Kontakte 7 und 8 werden miteinander verbunden. Gleichzeitig wird das Relais PR auf die Ausgangsstellung I zurückgebracht. Der Einschleusvorgang und damit auch der Programmablauf sind nun beendet. Ein Wiederbeginn ist erst möglich, wenn die im Zeitrelais ZR eingestellte Zeitspanne abgelaufen ist. Diese wird aber bei jeder Betätigung des Niveaurelais NR durch die Niveauekontakte wieder auf die Ausgangsstellung zurückgestellt. Der Wiederbeginn des Einschleusprogrammes kann somit erst erfolgen, wenn während der im Relais ZR eingestellten Zeitspanne keine Druckänderung stattfindet.

Das Schaltschema der Relais NR und ZR ist in Fig. 3 dargestellt und soll die Einzelheiten der elektrischen Schaltung genauer illustrieren. Das Relais NR wird durch den doppelten Niveauekontakt K_1 und K_2 bedient und steuert den Niveauekolben B entsprechend vor- bzw. rückwärts. Das Relais ZR stellt im Prinzip ein gewöhnliches Zeitrelais dar. Die Steuerung des Nachfüllens von flüssigem Stickstoff im Kältebad bis zu einem konstanten Niveau erfolgt durch einen Niveauekontakt N, der ein Magnetventil (8) betätigt, welches seinerseits die Entlüftung der Vorratsflasche F abschliesst. Dadurch wird im Vorratsgefäß ein Überdruck erzeugt (Eigendruck des flüssigen Stickstoffes), welcher die Flüssigkeit durch einen Heber in das Kältebad nachfüllt. Die Temperatur dieses Kältebades wird mittels eines Dampfdruck-Thermometers D gemessen.

Eichung der Anlage. – Bei dem von uns verwendeten Prinzip zur Ermittlung der Adsorptionsisotherme wird das adsorbierte Volumen als Differenz zwischen eingeschleustem und freiem Gasvolumen in der Messapparatur ermittelt. Bei jedem bekannten Druck kann aus Druck und Apparatevolumen das jeweils vorhandene Gasvolumen errechnet werden. Dass dabei Temperaturunterschiede mit berücksichtigt werden müssen, ist wohl selbstverständlich. Es gilt dies aber ganz besonders für denjenigen Teil des Adsorptionskölbchens, der in das Kältebad eintaucht. Wird bei Zimmertemperatur ohne Kältebad und ohne Anwesenheit von Adsorptionsmitteln Stickstoff in das Adsorptionssystem eingeschleust, so steigt der Druck linear an und man erhält eine Gerade, aus welcher sich das Apparatevolumen berechnen lässt. In Fig. 4 gibt die Gerade A die entsprechenden, in unserer Apparatur erhaltenen Messwerte wieder. Die Gerade B, die in gleicher Weise, jedoch unter Verwendung des Kältebades, aufgenommen worden ist, berücksichtigt die Gasvolumenkontraktion desjenigen Teiles der Anlage, welcher in das Kältebad eintaucht. Die Neigung dieser Geraden soll mit μ bezeichnet werden. Die Kurve C stellt eine Adsorptionskurve dar, welche mit einer Probe von Silicagel erhalten wurde. Aus der Differenz zwischen Adsorptionskurve und μ -Wert-Geraden kann das vom Adsorbens aufgenommene Gasvolumen bei verschiedenen Drucken bestimmt werden.

Praktisch wird das adsorbierte Volumen jedoch meist rechnerisch ermittelt. Das totale Einschleusvolumen V_E errechnet sich nach folgender Gleichung:

$$V_E = n \cdot V_Z \cdot 273 \cdot p_1 / 760 \cdot T;$$

n stellt die Zahl der Einschleusoperationen dar; V_Z ist das Volumen des Einschleuszylinders und p_1 der Vordruck im Stickstoffreservoir bzw. in der Einschleuspumpe.

Das adsorbierte Volumen V_A lässt sich aus der Differenz zwischen Einschleusvolumen und freiem Gasvolumen nach folgender Gleichung ermitteln:

$$V_A = V_E - \mu \cdot p$$

μ ist die Steigung der Eichgeraden, wie sie oben beschrieben wurde, und p der jeweilige Druck in der Messapparatur. Das Produkt aus beiden Werten ergibt das freie Gasvolumen.

Bei Verwendung von relativ reinem flüssigem Stickstoff ändert sich der Dampfdruck während eines Versuches nur wenig, selten um mehr als 10 Torr. Eine solche

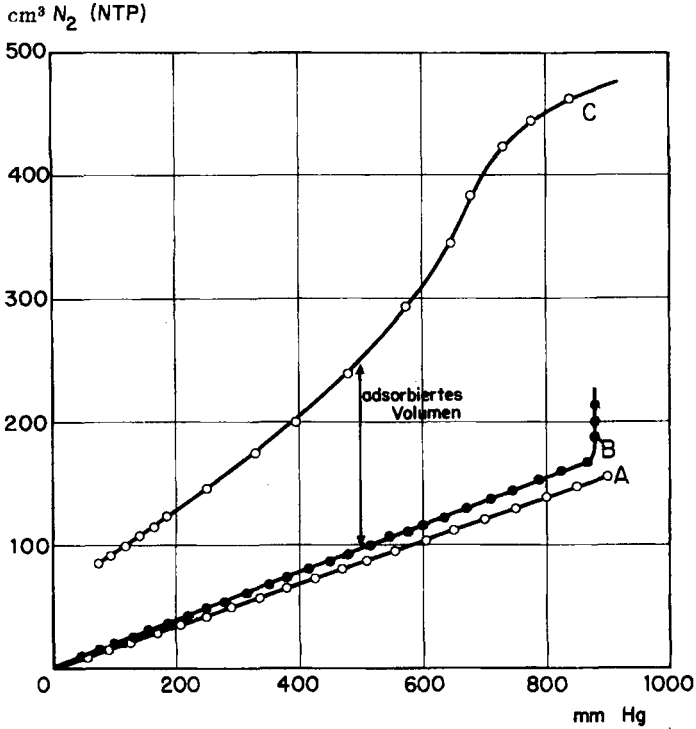


Fig. 4. Eich- und Messresultate

Messresultate

| Substanz | Apparatur | Oberfläche | | Porenradius R_{\max} Å |
|------------------------|---------------|--------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| | | BET m ² /g | HÜTTIG m ² /g | |
| Aktivkohle | Automat | 1480 | 1529 | 19,4 |
| | | 1475 | 1529 | 19,5 |
| | | 1498 | 1537 | 19,2 |
| | Handapparatur | 1417 | 1526 | 18,4 |
| | | 1432 | 1490 | 18,1 |
| | | 1466 | 1460 | 18,5 |
| Silicagel weitporig | Automat | 566 | 597 | 30,0 |
| | | 551 | 571 | 30,9 |
| | | 542 | 549 | 31,4 |
| | Handapparatur | 542 | 553 | 31,8 |
| Silicagel engporig | Automat | 354 | 376 | 12,5 |
| | Handapparatur | 356 | 386 | 11,6 |
| Aktive Tonerde | Automat | 684 | 709 | 14,0 |
| | Handapparatur | 696 | 699 | 12,0 |

Änderung bedingt eine μ -Wert-Korrektur von weniger als $10/100$, was weit innerhalb der übrigen Messgenauigkeit liegt, so dass keine Korrektur für die Schwankungen im Kältebad notwendig ist.

Testmessungen. – Die hier aufgeführten Testmessungen (s. Tabelle) sollen zeigen, mit welcher Genauigkeit Versuche auf der eben beschriebenen automatischen Apparatur reproduziert werden können sowie welche Übereinstimmung mit Werten aus den üblichen handbetriebenen Glasapparaturen besteht. Es fanden hiefür vier

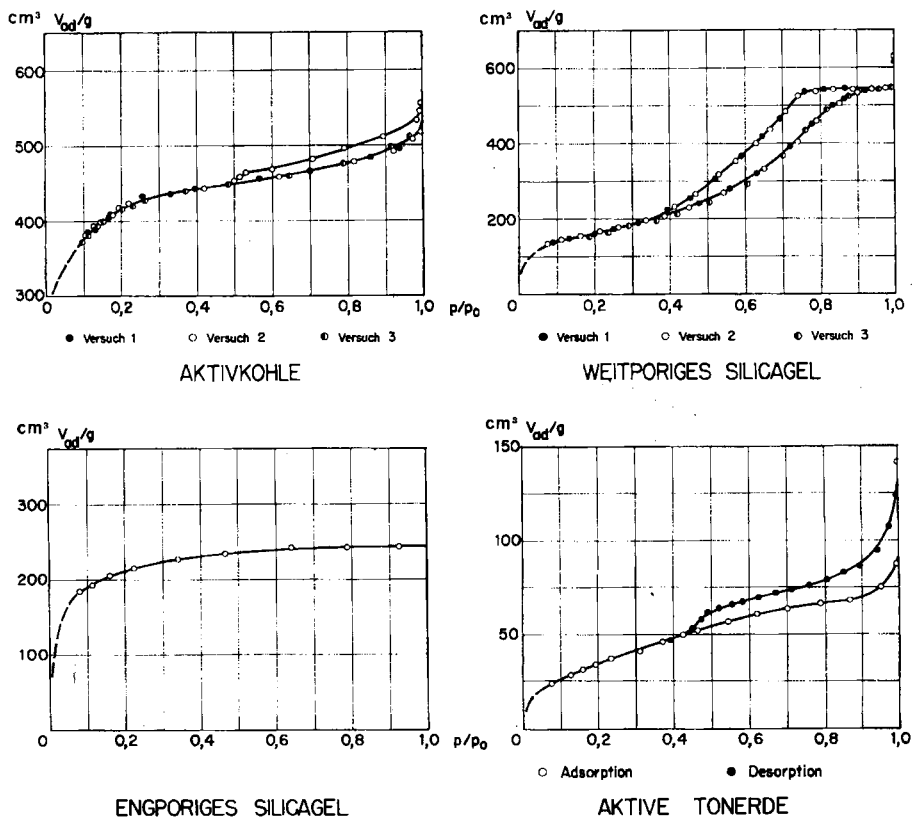


Fig. 5. Adsorptions-Isothermen

Stoffe Anwendung, nämlich eine Aktivkohle, ein weitporiges Silicagel, ein engporiges Silicagel und eine aktive Tonerde.

Ein Vergleich der Resultate zeigt, dass die Reproduzierbarkeit der einzelnen Messungen im Automaten sehr gut ist. Die Schwankungen der mit dem Automat erhaltenen Werte sind eindeutig kleiner, als sie üblicherweise in unseren von Hand betriebenen Apparaten erzielt werden. Auch die Differenzen zwischen den in beiden Apparaturen gewonnenen Resultaten liegen innerhalb der üblichen Schwankungen. Fig. 5 illustriert diese Tatsachen anhand von vier Adsorptionsisothermen typischer Adsorbentien. Bei zwei Fällen sind auch die Werte der Reproduktionsversuche mit-eingezeichnet.

Zusammenfassung

Es wird ein Gerät beschrieben, welches die Messung von Tieftemperatur-Adsorptionsisothermen auf weitgehendst automatische Weise zu ermitteln erlaubt. Anhand einiger Beispiele wird die Arbeitsweise aufgezeigt sowie ein Vergleich mit den in üblichen Handapparaturen erhaltenen Werten angestellt.

Technisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

289. Über die Charakterisierung dynamischer Adsorptionssysteme

1. Mitteilung

von **B. Böhlen** und **A. Guyer**

(13. X. 59)

Die dynamische Adsorption gasförmiger Medien an porösen Stoffen ist im allgemeinen ein recht komplexer Vorgang, und das an und für sich sehr spärliche Versuchsmaterial aus praktischen Untersuchungen vermag nicht über die Schwierigkeiten, die bei der Planung und Berechnung von Adsorbern auftreten, hinwegzuhelfen. Auch die theoretisch-mathematische Behandlung der Probleme erlaubt die dynamischen Adsorptionsvorgänge nur teilweise zu erfassen. Es wurde deshalb versucht, neue Charakterisierungsmöglichkeiten für dynamische Adsorptionssysteme zu finden¹⁾. Die Gegebenheit, wonach der Stoffaustausch in einem Adsorber innerhalb einer wandernden Zone begrenzter Länge stattfindet, führte dazu, das Verhalten dieser Zone unter variablen Betriebsbedingungen experimentell zu untersuchen. Die Länge dieser Zone sei als «Zonenhöhe», ihre Wanderungsgeschwindigkeit als «Zonengeschwindigkeit» definiert.

In einer ersten Mitteilung soll nun über die experimentelle Bestimmung von Zonenhöhe und Zonengeschwindigkeit sowie über die Konzentrationsverhältnisse innerhalb einer Adsorptionszone berichtet werden.

Apparatives

Sämtliche Adsorptionsmessungen wurden mit der in Fig. 1 schematisch skizzierten Apparatur durchgeführt. Prinzipiell besteht die Anlage aus vier Teilen, nämlich einer Lufttrocknungsanlage, einem Sättiger, dem eigentlichen Adsorptionsrohr und dem Analysenteil. Die Lufttrocknungsanlage ist voll automatisiert, so dass periodisch eine Regeneration der Trocknungstürme stattfindet. Der Sättiger dient dazu, einen Teilstrom möglichst vollständig mit dem Lösungsmittel zu sättigen und dann bei konstanter Temperatur mit dem restlichen Luftstrom zu mischen, um die gewünschte Konzentration von Lösungsmittel im Luftstrom zu erhalten. Die Adsorptionsrohre von 2–6 cm Durchmesser und 60 cm Länge sind mittels eines Thermostierbades auf konstanter Temperatur gehalten. Für die Analyse erwies sich das Interferometer als geeignetes Instrument.

Als Adsorptionsmittel wurden ein engporiges Silicagel SE und eine Aktivkohle AK bestimmter Korngrösse verwendet. Die zu deren Charakterisierung dienenden Daten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

¹⁾ B. BÖHLEN, Dissertation ETH, Zürich, 1959.