

198. Über die Sorption von Gasen an Feststoffen.

2. Mitteilung: Praktische Anwendungsbeispiele einer Thermo/Vakuum- und einer Thermo/Druck-Waage

von B. Böhlen, W. Hausmann und A. Guyer

(23. VII. 64)

1. *Bestimmung der Mikrostruktur poröser Stoffe mittels Adsorption.* Die Methoden der Mikrostrukturbestimmung poröser Stoffe bezwecken eine quantitative Erfassung der spezifischen Oberfläche sowie eine Charakterisierung der Poren hinsichtlich Grösse und Volumen. Diese Strukturdaten werden üblicherweise mittels Adsorption von Stickstoff bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffes ermittelt. Auf Grund der für einen bestimmten Feststoff resultierenden Adsorptionsisotherme ist es möglich, nach verschiedenen Auswertmethoden die spezifische Oberfläche, die Porengrössenverteilung und das Porenvolumen zu berechnen. Die gebräuchlichsten Verfahren zur Bestimmung von Adsorptionsisothermen basieren auf dem volumetrischen Messprinzip, wobei die Sorbatmenge aus Volumen- und Druckänderungen im Messsystem ermittelt wird. Indessen eignet sich auch das gravimetrische Messprinzip für Adsorptions- bzw. Strukturmessungen, wobei die unmittelbare Bestimmung der beiden Messgrössen Gleichgewichtsdruck und Sorbatmenge als wesentlicher Vorteil bezeichnet werden darf.

Die in einer ersten Mitteilung beschriebene Thermo/Vakuum-Waage wurde denn auch zur experimentellen Ermittlung von Adsorptionsisothermen verwendet, wobei Stickstoff als Sorptiv zur Anwendung gelangte. Der für die Thermo/Vakuum-Waage vorgesehene Ofen wurde durch ein geeignetes, als Kältebad dienendes Dewar-Gefäss ersetzt. Es zeigte sich im Verlauf der Untersuchungen, dass bei gravimetrischen Messungen im Tieftemperaturbereich nachfolgend beschriebene geräte- und messtechnische Faktoren zu berücksichtigen sind.

Zur Bestimmung von Adsorptionsisothermen werden im Messsystem die Gleichgewichtsdrucke bekanntlich vom Vakuum ausgehend stufenweise auf den Sättigungsdruck des Stickstoffs erhöht. Da der freihängende Wägebühler mit dem Sorbens von einem Schutzrohr umgeben ist, erfolgt die Kühlung durch den flüssigen Stickstoff mittels Wärmestrahlung und Konvektion. Unter Vakuum wird die Abkühlung des Sorbens ausschliesslich durch die Wärmestrahlung bewerkstelligt. Die derart abgeführten Wärmemengen sind in Anbetracht der tiefen Kältebad-Temperatur gering, selbst wenn bei erhöhten Gleichgewichtsdrücken ein zusätzlicher Wärmetransport durch Konvektion stattfindet. Während des stufenweisen Messvorganges muss nun vor allem die Adsorptionswärme abgeführt werden, die für ein bestimmtes Messsystem im wesentlichen durch die Menge des adsorbierten Stickstoffes gegeben ist. Diesen Verhältnissen kann durch Wahl einer geeigneten Sorbensmenge Rechnung getragen werden.

Weiter ist zu berücksichtigen, dass über die Aufhängevorrichtung ein Wärmetransport durch Konduktion zum Sorbens hin erfolgt. Dieses System muss deshalb

derart dimensioniert sein, dass die mittels Wärmeleitung zugeführte Wärmemenge die bei beliebigen Gleichgewichtsdrucken durch Strahlung und Konvektion wegführbare Wärmemenge nicht übersteigt und dass trotzdem eine gute mechanische Stabilität gewährleistet wird. Die Erfahrung zeigte bei dem vorliegenden Gerät, dass die Aufhängung des Wägebehälters mittels Glasfäden von ca. 1 mm Durchmesser günstige Messcharakteristika liefert und dass die optimale Sorbensmenge derart zu bemessen ist, dass die zu bestimmende Oberfläche 150–250 m² beträgt. Nachfolgende Tabelle zeigt einige typische Sorbenseinwaagen, wie sie zur Bestimmung der Strukturdaten mittels der Thermo/Vakuum-Waage verwendet werden:

Sorbens	Einwaage (g)	spez. Oberfläche (m ² /g)
Aktivkohle	0,15–0,25	1000–1500
Silicagel engporig	0,25–0,40	600–1000
Silicagel weitporig	0,40–1,00	250–600
Aktive Tonerde	1,00–2,50	100–250
Katalysatoren	2,50–25	10–100
Pulver unporös	2,50–150	0,5–100

In Fig. 1 sind die mittels der Thermo/Vakuum-Waage für zwei Silicagele bestimmten Adsorptionsisothermen von Stickstoff im Vergleich mit den nach dem volumetrischen Prinzip resultierenden Messwerten dargestellt.

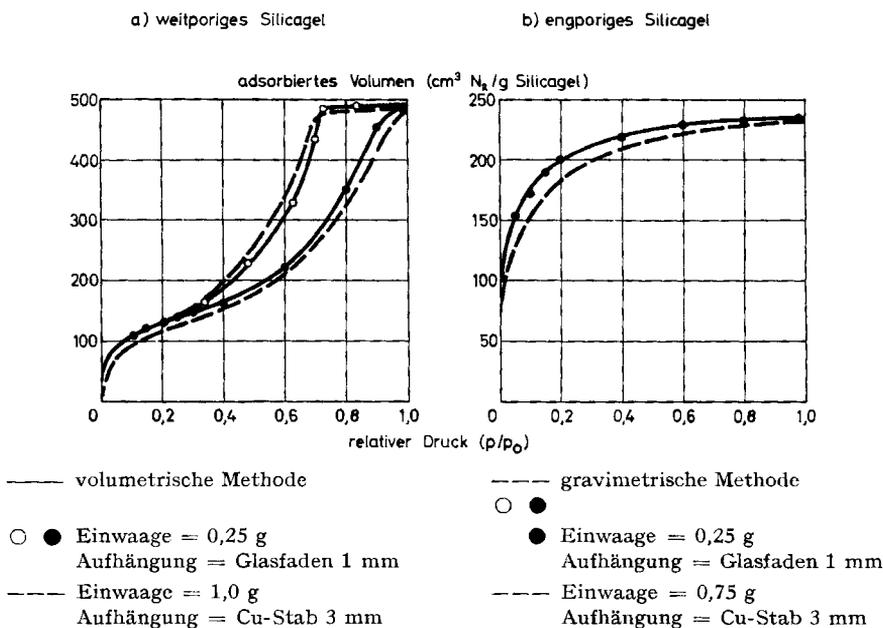


Fig. 1. Adsorptionsisothermen von Stickstoff an 2 Silicagelen bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs

Die beiden graphischen Darstellungen zeigen deutlich, dass bei Verwendung einer massiven, gut wärmeleitenden Aufhängevorrichtung die Wärmeabführung ungenügend ist und dabei offensichtlich zu einem Wärmegleichgewicht führt, bei dem die

Sorbenstemperatur nicht mehr der Kühltemperatur entspricht. Damit erklärt sich auch die Tendenz, wonach Ad- und Desorptionsisotherme keine geschlossene Hysteresis bilden. Bei geeigneter Wahl der Sorbensmenge und richtiger Dimensionierung der Aufhängevorrichtung liefert jedoch die gravimetrische Methode Messwerte, die in ausgezeichneter Übereinstimmung zu volumetrisch gemessenen stehen.

2. *Adsorption von Dämpfen bei erhöhter Temperatur.* Vielfach ergibt sich beim Studium von Problemen auf den Gebieten der Adsorption und der heterogenen Gaskatalyse die Notwendigkeit, gewisse Adsorptionseffekte bei erhöhter Temperatur zu untersuchen. So haben bei katalytischen Reaktionen allfällig entstehende hochsiedende Nebenprodukte die unangenehme Eigenschaft, am Katalysator gegenüber den Hauptprodukten bevorzugt adsorbiert zu werden. Diese Adsorption kann reaktionshemmend wirken, indem nebst Grenzschicht- und Porendiffusion nun zusätzlich eine Diffusion in der flüssigen Phase für den Ablauf der Gesamtreaktion bestimmend wirkt. Diese reaktionshemmende Wirkung kann sich u. a. durch eine merkbare Beeinflussung der Selektivität äussern. Mit Hilfe der Thermo/Vakuum-Waage gelingt es, die Adsorption von Dämpfen an Feststoffen auch bei erhöhter Temperatur zu messen, wie dies in Fig. 2 an einigen Beispielen gezeigt wird.

a) isobare Adsorption an engporigem Silicagel SE und weitporigem Silicagel SW.

b) isobare Adsorption und Chemisorption an Silicagel.

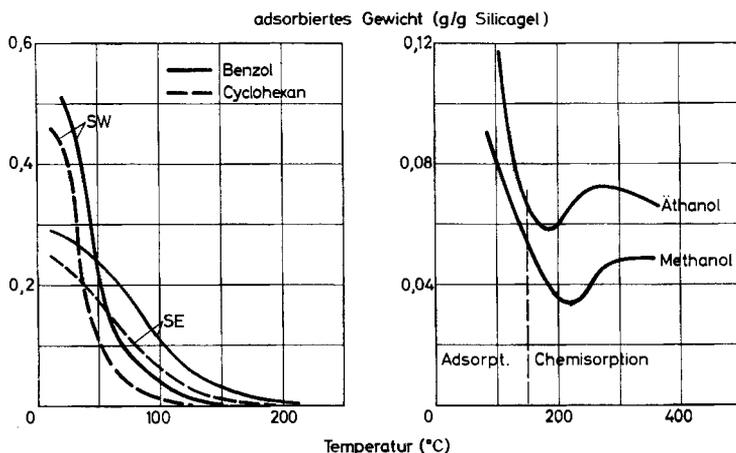


Fig. 2. Sorption von Dämpfen an Silicagel bei erhöhter Temperatur

In Fig. 2a sind die Adsorptionsisobaren von Benzol und Cyclohexan an zwei Silicageltypen dargestellt. Die beiden Dämpfe wurden mit Hilfe eines kontinuierlichen Stickstoffstromes in den Adsorptionsraum transportiert, wobei die Dampfkonzentration ca. 10 Vol.% betrug. Aus der Figur geht deutlich hervor, dass das Rückhaltevermögen des weitporigen Trägers bei Temperaturen von über 60° weit geringer ist als dasjenige des engporigen Trägers.

In Fig. 2b sind analog die Sorptionsisobaren von Methanol und Äthanol an Silicagel dargestellt. Die Sorption der beiden Alkohole durchläuft bei ca. 200°C ein Minimum, um dann entgegen den Gesetzmässigkeiten der physikalischen Adsorption wieder an-

zusteigen. Dieser Befund erklärt sich mit dem Einsetzen einer Chemisorption bei erhöhter Temperatur, wobei auf der Silicageloberfläche Silanolester gebildet werden.

3. *Adsorption von Gasen bei erhöhtem Druck.* Das Studium von Adsorptions- und Chemisorptionsvorgängen an Sorbentien und Katalysatoren wird oft dadurch erschwert, dass die üblichen volumetrischen Messmethoden sehr umständlich sind und relativ ungenaue Messwerte liefern. Die beschriebene Thermo/Druck-Waage erwies sich dagegen als vorzügliches Hilfsgerät zur Bestimmung der Gassorption bei erhöhtem Druck. Im nachfolgenden Beispiel (Fig. 3) sind Adsorptionsisothermen von Methan und Äthan an Aktivkohle bei verschiedenen Temperaturen und bis zu Drucken von 16 ata dargestellt.

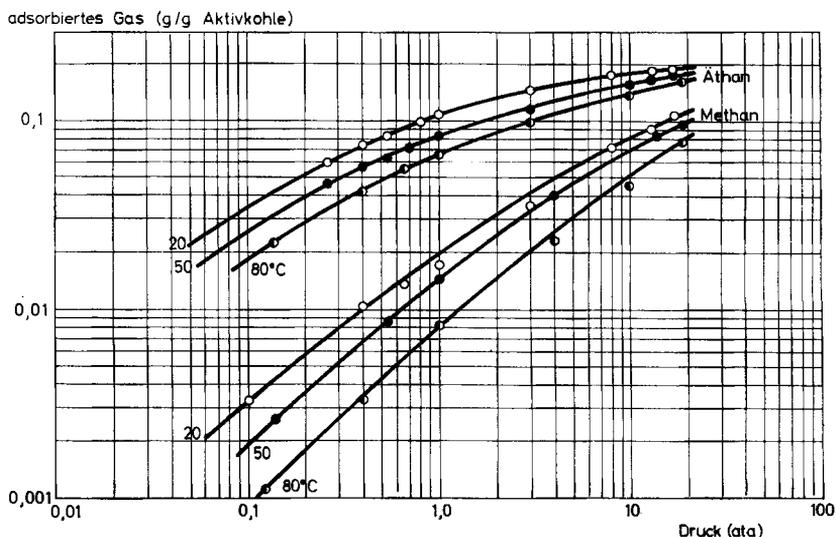


Fig. 3. *Adsorption von Methan und Äthan an Aktivkohle unter erhöhtem Druck*

Im Druckbereich unterhalb 1 ata wurden die Messungen mit Hilfe der Thermo/Vakuum-Waage, oberhalb 1 ata mit der Thermo/Druck-Waage durchgeführt. Die gravimetrische Methode ermöglichte erst die eingehende Untersuchung der Adsorptionsgleichgewichte verschiedenster Kohlenwasserstoffe an Sorbentien unter Druck und der dabei geltenden Gesetzmässigkeiten.

4. *Reduktions- und Oxydationsvorgänge an Feststoffen.* Bei der Herstellung von Katalysatoren sind sehr oft Kalzinier- und Reduktionsoperationen nötig, um die wirksame Katalysatorkomponente in ihre aktive Form überzuführen. Die beiden Operationen werden in ihrem zeitlichen Ablauf durch verschiedene Faktoren beeinflusst, wie z.B. Trägerstruktur, Verunreinigungen und Beimischungen, oder Behandlungstemperatur. Die beiden beschriebenen Waagentypen haben sich für die Untersuchung derartiger Probleme bewährt und zwar umso mehr, als gravimetrische Messungen auch in der strömenden Gasphase durchgeführt werden können. Als Beispiel mögen die Reduktionscharakteristika von gefälltten Eisenkatalysatoren gegenüber Wasserstoff dienen, wie sie in Fig. 4 veranschaulicht sind.

Einerseits liefern die Messergebnisse Anhaltspunkte über die optimale Reduktionstemperatur (Fig. 4a), die offensichtlich schon durch geringe Beimengungen eines Trägers weitgehend verschoben werden kann. Durch Zumischung von 1,5% Silicagel bei der Fällung des Katalysators wurde z.B. die Reduktionsdauer gegenüber dem reinen Eisenkatalysator bereits um ein Mehrfaches erhöht (Fig. 4b).

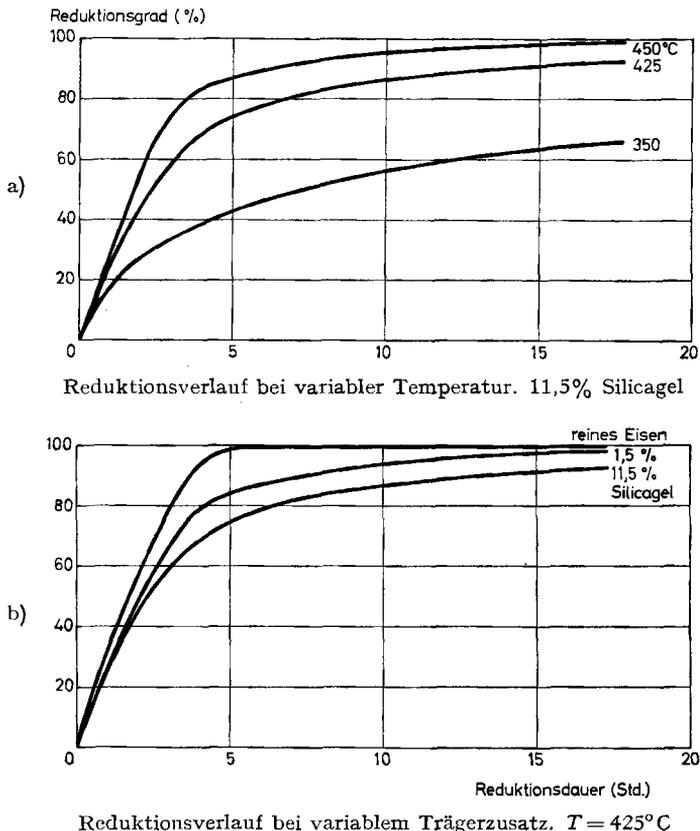


Fig. 4. Zeitlicher Reduktionsverlauf von Eisenkatalysatoren bei variabler Temperatur und variablem Trägerzusatz

Beim Studium von Chemisorptionsvorgängen an Eisenkatalysatoren zeigte sich u. a., dass bei geringer Verunreinigung des Sorptivs mit Kohlendioxid letzteres als störende Komponente auftreten kann, indem es bei relativ niedrigen Temperaturen mit pyrophorem Eisen reagiert. In Fig. 5 sind einige Sorptionsmessungen im System Eisen/Kohlendioxid graphisch dargestellt. Die Messungen wurden bei konstantem Kohlendioxid-Druck in einer statischen Gasatmosphäre durchgeführt.

Als hervorstechendstes Charakteristikum der auftretenden Reaktion darf der aus Fig. 5 deutlich ersichtliche zweistufige Verlauf der Umsetzung angesprochen werden. Die erste Stufe ergibt sich als Folge einer schnellen Reaktion und kann durch Reduktion mit Wasserstoff vollständig reversibel geführt werden. Die zweite Stufe erweist sich demgegenüber als langsame und unter Reduktionsbedingungen irreversible

Reaktion. Bei Zusatz von Silicagel als Trägermaterial verschwindet die zweite Stufe sukzessive mit steigendem Silicagelgehalt (Fig. 5a). Weiter zeigt sich, dass die zweite Stufe umso deutlicher ausgebildet wird, je grösser die spezifische Oberfläche der aktiven Komponente im Katalysator ist (Fig. 5b). Ohne hier näher auf die stattfindenden Reaktionen einzugehen, sei damit gezeigt, dass die gravimetrische Methode die Möglichkeit gibt, komplexe Gleichgewichte zwischen Gasen und Feststoffen zu untersuchen.

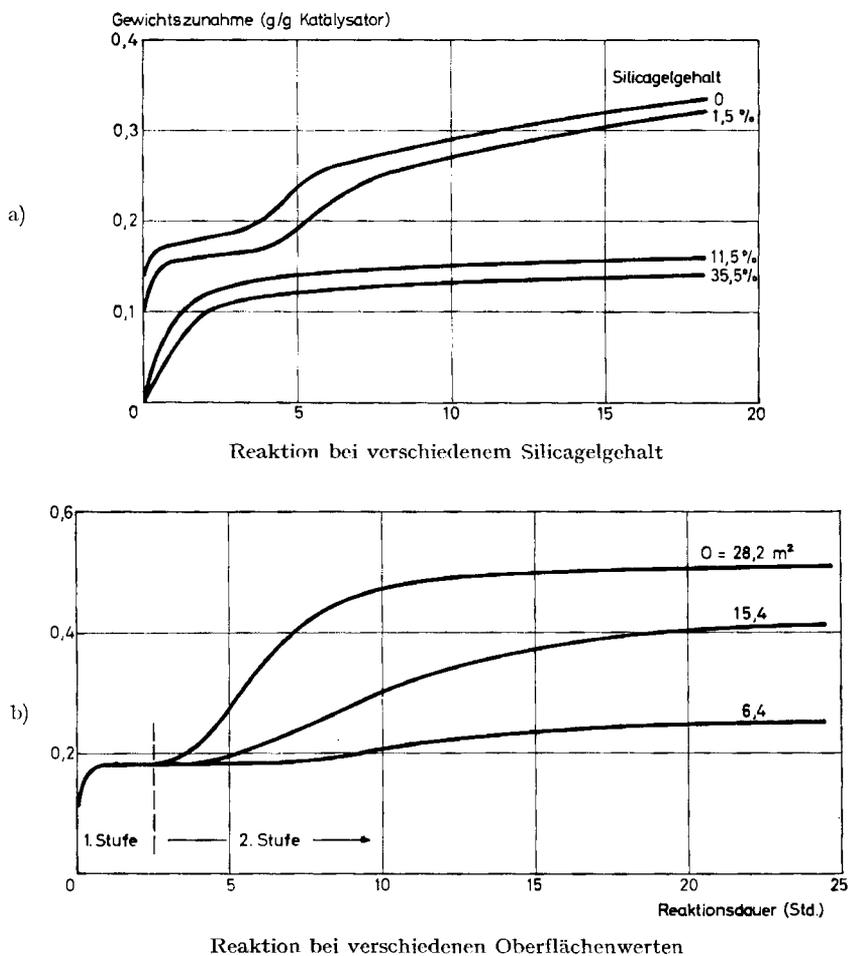


Fig. 5. Reaktion von reinem Kohlendioxid mit pyrophorem Eisen bei 425° C
(O: spez. Oberfläche)

5. Chemisorption und katalytische Reaktion. Wie bereits erwähnt, sind Silicagele befähigt, mit Alkoholen Silanolester zu bilden. Bei variabler Temperatur stellen sich dabei Gleichgewichte ein, die in einem engen Zusammenhang mit der Zahl der reaktionsfähigen Silanolgruppen stehen. Die Chemisorption von Alkohol an Silicagel ist von einer Gewichtserhöhung begleitet und kann deshalb gravimetrisch verfolgt wer-

den. In Fig. 6 ist der zeitliche Verlauf der Chemisorption von Methanol an Silicagel graphisch dargestellt. Die Sorption des Alkohols erfolgte aus einem Trägergasstrom, wobei Stickstoff und Luft als Trägergase zur Anwendung gelangten.

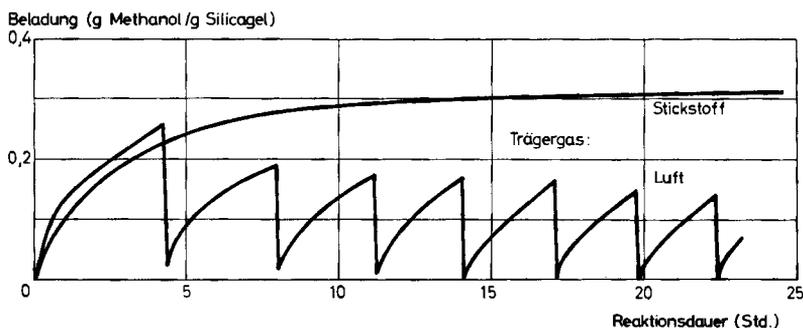


Fig. 6. Zeitlicher Verlauf der Chemisorption von Methanol an engporigem Silicagel
Reaktionstemperatur = 250°C; Methanolkonzentration = 4 Vol.%

Bei Verwendung eines inerten Trägergases (z.B. Stickstoff) wird Methanol bis zu einer Gleichgewichtslage sorbiert. In Gegenwart von Sauerstoff tritt schon vor Erreichen dieses Gleichgewichtes eine Oxydation des sorbierten Methanols ein, die sich als Gewichtsverminderung äussert. Als Reaktionsprodukte können dabei Formaldehyd, Ameisensäure und Kohlendioxid nachgewiesen werden. Dieser Beladungs- und Oxydationszyklus kann beliebig wiederholt werden und liefert die sägezahnartige Kurve der Fig. 6. Die Beladungszeit bis zu Beginn der einsetzenden Oxydation sowie die Beladungshöhe sind temperaturabhängig. Oberhalb einer gewissen Minimaltemperatur geht die in Intervallen ablaufende Reaktion in eine stetige Oxydation über.

Diese Studien wurden z.T. mit Unterstützung des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG ausgeführt; wir möchten dem Forschungsrat unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

ZUSAMMENFASSUNG

Anhand einiger praktischer Beispiele werden verschiedene Anwendungsmöglichkeiten einer neuen Thermo/Vakuum- und einer Thermo/Druck-Waage aufgezeigt.

Die Beispiele sind thermogravimetrischen Untersuchungen von Sorptionsvorgängen auf folgenden Gebieten entnommen: Strukturmessung poröser Stoffe mit Hilfe der Adsorption, Adsorption von Gasen und Dämpfen bei variablen Drucken und Temperaturen, Chemisorptionsvorgänge sowie Reduktions- und Reaktionsphänomene an Feststoffkatalysatoren.

Technisch-chemisches Laboratorium
Eidg. Technische Hochschule, Zürich