

## KINETISCHE ANALYSE VON KOMPLEXEN DESORPTIONSREAKTIONEN

### II. MESSUNG KINETISCHER GRÖSSEN DURCH FRAKTIONIERTER THERMODESORPTION

J. KIRCHHOF\* und H. HOBERT\*\*

*Sektion Chemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 69 Jena, DDR*

(Eingegangen am 20. Februar 1974)

The kinetic parameters  $\bar{E}$  and  $\bar{N}$  can be determined with the aid of fractional thermodesorption. The application of a zig-zag temperature-time function provides the possibility to measure  $\left(\frac{\partial \ln(-\theta)}{\partial 1/T}\right)_{\theta, \text{stat}}$  at an approximately constant surface coverage. The stationarity of the system will be guaranteed if the desorption rates for the increasing and decreasing parts of a temperature zig-zag are nearly the same. The stationarity can be controlled during the experiment and may be corrected by changing the temperature-time programme. The experimental fractional thermodesorption procedure is demonstrated using the system methanol/zeolite 13X as example.

In [1] wurde gezeigt, daß mit

$$\bar{E} = -R \left( \frac{\partial \ln(-\theta)}{\partial 1/T} \right)_{\theta, \text{stat}} \quad (1)$$

und

$$\bar{N} = \frac{-\theta}{\theta \cdot \exp(-\bar{E}/RT)} \quad (2)$$

( $\theta$ : Bedeckungsgrad,  $\dot{\theta}$ : Desorptionsgeschwindigkeit) für komplexe Desorptionsreaktionen zwei pauschale kinetische Parameter definiert werden können, die eine Charakterisierung des Systems ohne detaillierte Untersuchung des Reaktionsmechanismus ermöglichen. Diese Größen sind eindeutig durch den momentanen Zustand des Systems bestimmt und verändern sich mit diesem während des Desorptionsverlaufs. Besonders die Größe  $\bar{E}$  kann als mittlere Aktivierungsenergie der momentan desorbierenden Moleküle anschaulich interpretiert werden.  $\bar{N}$  unterscheidet sich von dem entsprechenden mittleren präexponentiellen Faktor durch eine im allgemeinen kleine Störgröße, in der die Abweichungen der tatsächlichen  $\theta$ -Abhängigkeit von der pauschalen Formulierung (2) ihren Ausdruck finden. Bei der Ermittlung von  $\bar{E}$  nach (1) ist zu beachten, daß neben einem kon-

\* Jetzt Zentralinstitut für Festkörperphysik und Werkstofforschung der Akademie der Wissenschaften der DDR, Institutsteil für magnetische Werkstoffe, Jena

\*\* Adressat für Zuschriften

stanten Gesamtbedeckungsgrad  $\theta$  noch eine zweite, durch den Index stat (= stationär) symbolisierte Bedingung einzuhalten ist: Die Teilbedeckungsgrade  $\theta_j$ , die nach  $\theta = \sum_j \alpha_j \theta_j$  den Gesamtbedeckungsgrad  $\theta$  bilden und Gruppen von identisch gebundenen Molekülen entsprechen, müssen stationär mit der Temperatur verknüpft sein, d. h. entweder konstant sein ( $\bar{E} = \bar{E}_c$ ) oder untereinander im Gleichgewicht stehen ( $\bar{E} = \bar{E}_g$ ). Umlagerungen der  $\theta_j$  bei konstantem  $\theta$ , die neben der Temperatur- noch eine zusätzliche Zeitabhängigkeit verursachen, dürfen nicht auftreten. (Falls bei der Thermodesorption eine Readsorption stattfindet, muß auch der Druck stationär sein.)

Im vorliegenden Artikel wird die Möglichkeit der experimentellen Bestimmung von  $\bar{E}$  und  $\bar{N}$  diskutiert und eine geeignete Methode, die fraktionierte Thermodesorption, am Beispiel der Methanoldesorption von Zeolith 13X demonstriert.

### Zur experimentellen Bestimmung der kinetischen Parameter $\bar{E}$ und $\bar{N}$

Bei der experimentellen Bestimmung der Aktivierungsenergie  $\bar{E}$  nach Gl. (1) treten Schwierigkeiten auf, weil zwar die Größe  $\theta$  als unmittelbare Meßgröße leicht konstant gehalten werden kann, die einzelnen  $\theta_j$  aber, deren Stationarität ja Vorbedingung zur Ermittlung von  $\bar{E}$  ist, im allgemeinen weder direkt gemessen noch direkt beeinflußt werden können. (Die Stationarität des Drucks kann einfach dadurch gewährleistet werden, daß die desorbierten Gase mit großer Geschwindigkeit abtransportiert werden.) Es kommt deshalb darauf an, ein Meßverfahren zu finden, das von vornherein die Einstellung eines stationären Zustands begünstigt und eine Kontrolle dieser Einstellung erlaubt. Die unmittelbar bestimmbare Größe  $\left( \frac{\partial \ln(-\dot{\theta})}{\partial 1/T} \right)_\theta$  muß zunächst auf Übereinstimmung mit  $\left( \frac{\partial \ln(-\dot{\theta})}{\partial 1/T} \right)_{\theta, \text{stat}}$  geprüft werden, anschließend ist zu entscheiden, ob der Grenzfall  $\bar{E}_c$  oder  $\bar{E}_g$  vorliegt.

Einfache Möglichkeiten zur Bestimmung der partiellen Ableitungen bestehen darin, entweder zwei isotherme Messungen bei verschiedenen Temperaturen oder zwei nichtisotherme Messungen bei verschiedenen Heizgeschwindigkeiten [2] durchzuführen und die Differenzenquotienten  $\left( \frac{\ln(-\dot{\theta}_1) - \ln(-\dot{\theta}_2)}{1/T_1 - 1/T_2} \right)_\theta$  zu berechnen. Wenn während des gesamten Prozesses die Geschwindigkeiten der "inneren" Reaktionen wesentlich größer als die totale Reaktionsgeschwindigkeit sind, also ein ständiges inneres Gleichgewicht eingestellt ist, dann liefert dieses Vorgehen die Aktivierungsenergie  $\bar{E}_g$ . Untersucht man aber ein System mit inneren Reaktionen, deren Geschwindigkeiten Null sind (dann wäre  $\bar{E} = \bar{E}_c$ ), dann verändert sich bei konstantem  $\theta$  die relative Größe der  $\theta_j$  in Abhängigkeit von der Heizgeschwindigkeit (bzw. der Temperatur der isothermen Messungen), die Stationaritätsbedingung ist nicht erfüllt. Entsprechendes gilt, wenn die Geschwindigkeiten der inneren Reaktionen mit der totalen Desorptionsgeschwindigkeit vergleichbar sind. Folglich

sind diese Verfahren prinzipiell nicht zur Bestimmung von  $\bar{E}_c$  geeignet. Sie können nur angewendet werden, wenn die Existenz eines ständigen inneren Gleichgewichts gesichert ist.

Eine andere Möglichkeit zur Bestimmung von  $\frac{\partial \ln(-\dot{\theta})}{\partial 1/T}$  besteht in der Wahl eines geeigneten Temperatur-Zeit-Programms, durch das der in der  $\theta$ - $T$ -Ebene darstellbare Reaktionsweg stückweise parallel zur  $T$ -Achse geführt wird. Das kann z. B. mit einem stufenförmigen Temperatur-Zeit-Programm erreicht werden,

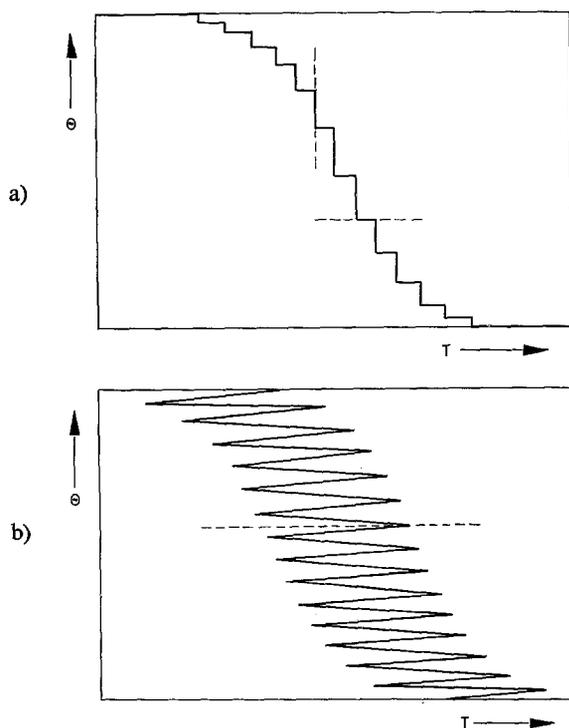


Abb. 1. a)  $\theta$ - $T$ -Verlauf für ein stufenförmiges Temperatur-Zeit-Programm; b)  $\theta$ - $T$ -Verlauf für ein Temperatur-Zeit-Programm nach Abb. 2

das zu dem in Bild 1a dargestellten Reaktionsweg führt. Die aus einem einzigen Experiment bestimmbaren  $\left(\frac{\partial \ln(-\dot{\theta})}{\partial 1/T}\right)_\theta$ -Werte liefern die Energie  $\bar{E}_g$ , wenn sich das System im ständigen inneren Gleichgewicht befindet, und die Energie  $\bar{E}_c$ , wenn die Geschwindigkeiten der "inneren" Reaktionen Null oder mit der totalen Reaktionsgeschwindigkeit vergleichbar sind. Nur wenn die Geschwindigkeiten der "inneren" Reaktionen zwar deutlich größer als die der "äußeren" Reaktionen sind, die Relaxationszeit der inneren Gleichgewichte aber noch nicht wesentlich

kleiner ist als die Zeit, in der der isotherme Reaktionsschritt durchlaufen wird, entspricht die partielle Ableitung nicht der stationären Größe. Man kann dann aber durch eine veränderte Reaktionsführung (z. B. Verkleinerung oder Vergrößerung der isothermen Reaktionsabschnitte, Veränderung des Temperaturgebiets, falls die "inneren" und "äußeren" Reaktionen unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten zeigen) einen der beiden stationären Grenzfälle annähern. Allerdings ist eine direkte Kontrolle der Stationarität während des Reaktionsablaufs bei dieser Methode nicht möglich.

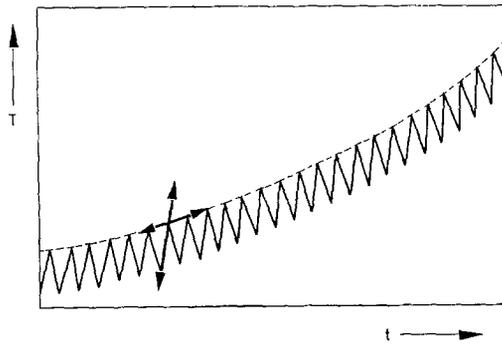


Abb. 2. Temperatur-Zeit-Programm für die fraktionierte Thermodesorption

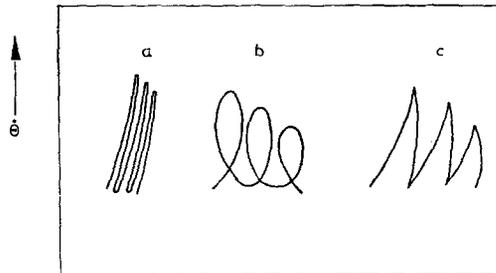


Abb. 3. Abhängigkeit der Desorptionsgeschwindigkeit von der Temperatur bei einer Temperaturoszillation. a) Idealer Verlauf (stationärer Systemzustand); b) und c) nichtideale Verläufe

In Analogie zu einem von Gobrecht und Hofmann [3] für Thermolumineszenzuntersuchungen entwickelten Verfahren ("fractional glow technique"), kann man die Thermodesorption nach einem sägezahnförmigen Temperatur-Zeit-Programm (Bild 2) durchführen und so einen fraktionierten Reaktionsverlauf erreichen. Der Reaktionsweg hat das in Bild 1b gezeigte Aussehen. Wenn die Zahl der Temperaturoszillationen, die zur vollständigen Desorption nötig sind, groß ist, dann bleibt der Bedeckungsgrad  $\theta$  während einer Oszillation annähernd konstant.

Die Übereinstimmung der Ableitung  $\left(\frac{\partial \ln(-\dot{\theta})}{\partial 1/T}\right)_\theta$  mit  $\left(\frac{\partial \ln(-\dot{\theta})}{\partial 1/T}\right)_{\theta, \text{stat}}$  ist gewähr-

leistet, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit  $\dot{\theta}$  entlang des ansteigenden und abfallenden Temperaturastes innerhalb einer Temperaturoszillation (nahezu) identisch ist ("idealer Verlauf", Bild 3). Dann ist nämlich  $\dot{\theta}$  und damit auch  $\theta$ , unabhängig von den äußeren, willkürlichen Reaktionsbedingungen (z. B. der Heizgeschwindigkeit) und eine eindeutige Funktion der Temperatur. Bei diesem Verfahren kann also die Stationarität während des Reaktionsablaufs direkt überprüft und der Prozeß in der gewünschten Richtung gesteuert werden.

Der Temperatur-Zeit-Verlauf hat die in Bild 2 gezeigte, etwa sägezahnförmige Gestalt. Die Methode ist aber nicht an ein definiertes Programm gebunden; wichtig ist nur ein periodisches Ansteigen und Abfallen der Temperatur, das von einem stetigen Anstieg überlagert wird. Die mittlere Zeit der Reaktion kann durch den Anstieg der Verbindungslinie der Temperaturspitzen beeinflusst werden. Wenn dieser Anstieg vergrößert wird, dann verschiebt sich die Desorption zu höheren Temperaturen und die mittleren Reaktionszeiten werden kleiner und umgekehrt. Durch Veränderung des Temperaturanstiegs der einzelnen Oszillationen und des Anstiegs der Maximaltemperatur der Oszillationen muß im konkreten Fall versucht werden, in einen Bereich zu gelangen, in dem die Bestimmung von  $\left(\frac{\partial \ln(-\dot{\theta})}{\partial 1/T}\right)_{\theta, \text{stat}}$  möglich ist. Grundsätzlich muß das Verhältnis dieser Anstiege groß gestaltet werden, damit die Bedingung  $\theta = \text{const}$  erfüllt ist. Wenn dieses Vorgehen allein zu keinem Erfolg führt, kann man noch versuchen, bei konstantem Verhältnis der Temperaturanstiege den Gesamtprozeß zu verlangsamen oder zu beschleunigen und so in andere Temperaturbereiche zu bringen. Allgemeine Regeln können nicht angegeben werden, da die Temperaturkoeffizienten der Teilreaktionen im allgemeinen nicht bekannt sind.

Im Idealfall liefert das Verfahren, das wir als fraktionierte Thermodesorption bezeichnen wollen, eine Folge von Arrhenius-Geraden  $\ln(-\dot{\theta}) = A/T + B$ , deren Anstiege  $A$  gleich  $-\bar{E}/R$  und deren Ordinatenabschnitte  $B$  gleich  $\ln \bar{N} + \ln \theta$  sind.

### Untersuchung der Methanoldesorption von Zeolith 13X durch fraktionierte Thermodesorption

#### *Experimentelles*

20 mg des in Strangform vorliegenden Adsorbens wurden grob zerkleinert und in einem kleinen Quarzofen in direkten Kontakt mit einem Thermoelement gebracht. Die Vorbereitung des Adsorbens durch Ausheizen bei 800 K sowie die Adsorption und Desorption des Methanols erfolgten in einem Ar-Strom bei Atmosphärendruck. Dosiereinrichtung und Flammenionisationsdetektor (FID) eines Gaschromatographen vervollständigten die in Abb. 4 schematisch dargestellte Apparatur. Zur fraktionierten Thermodesorption wurde einer stetig steigenden Heizspannung periodisch eine konstante kleine Spannung überlagert, so daß sich für das Adsorbens ein etwa sägezahnförmiger Temperaturverlauf mit einem stetigen Anstieg der Maxima und Minima ergab.

Bei allen Messungen wurde das FID-Signal als Funktion der Thermospannung und der Zeit registriert. Daraus konnten die Größen  $\dot{\theta}$ ,  $\theta$  und  $T$  direkt bestimmt werden, da das FID-Signal aufgrund der hohen Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases ( $2 \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1}$ ) der effektiven Desorptionsgeschwindigkeit proportional war. (Die Größe  $\theta$  soll in diesem Abschnitt der Quotienten aus der Zahl der mo-

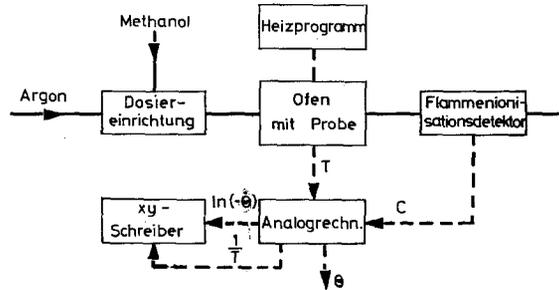


Abb. 4. Blockschema der Desorptionsapparatur

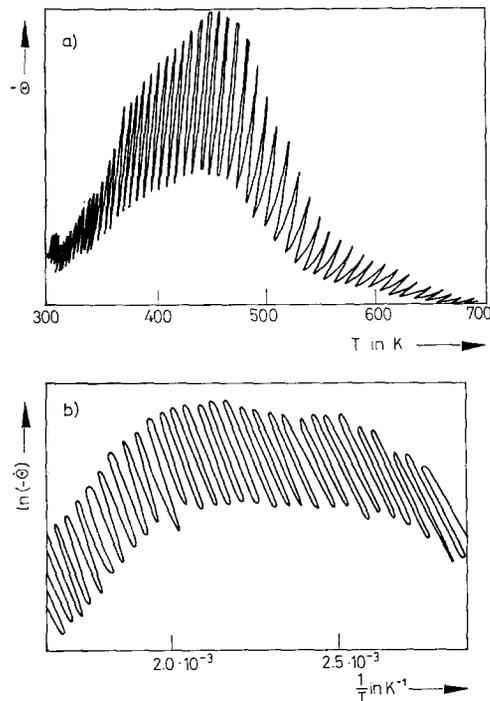


Abb. 5. Verlauf der fraktionierten Thermodesorption für das System Methanol/Zeolith 13X.  
a)  $-\dot{\theta}$  als Funktion von  $T$ ; b) Kurvenverlauf nach der analogen Meßwertverarbeitung:  
 $\ln(-\dot{\theta})$  als Funktion von  $1/T$

mentan adsorbierten und der Zahl der zu Beginn des Experiments adsorbierten Methanolmoleküle bedeuten.) Üblicherweise wird bei der Thermodesorption die Desorptionsgeschwindigkeit  $-\dot{\theta}$  als Funktion der Temperatur registriert (Abb. 5a). Da die Ermittlung der kinetischen Größen aus diesen Kurven sehr zeitaufwendig ist, setzten wir einen Analogrechner zur direkten Meßwertverarbeitung ein. Vom Rechner wurden die Thermospannung und das FID-Signal verstärkt und in die Größen  $1/T$  bzw.  $\ln(-\dot{\theta})$  umgeformt. Die Aufzeichnung dieser Größen mit einem  $x$ - $y$ -Schreiber liefert ein Diagramm (Bild 5b), aus dem  $\bar{E}/R$  und  $\ln(\bar{N}\theta)$  direkt bestimmt werden können. Außerdem berechnete der Analogrechner die während

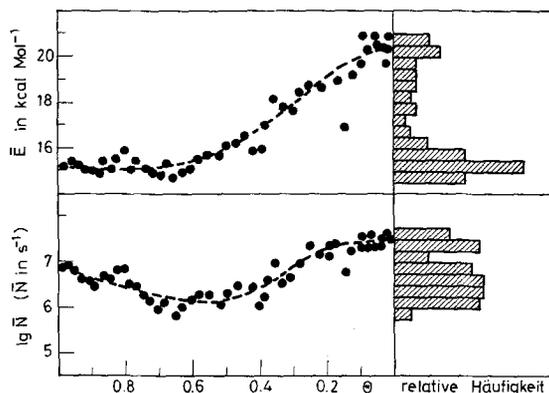


Abb. 6. Ergebnisse der fraktionierten Thermodesorption beim System Methanol/Zeolith 13X; Verteilungs- und Dichtefunktionen von  $\bar{E}$  und  $\lg \bar{N}$

jeder Oszillation desorbierte Menge  $\Delta\theta$  und brachte sie auf einem Digitalvoltmeter zur Anzeige. Aus diesen  $\Delta\theta$ -Werten konnte  $\theta$  berechnet werden. Als Ergebnis ließen sich schließlich die Verteilungsfunktionen  $\bar{E}(\theta)$  und  $\lg \bar{N}(\theta)$  sowie die Häufigkeitsdichten  $\frac{\Delta\theta}{\Delta\bar{E}}(\bar{E})$  und  $\frac{\Delta\theta}{\Delta \lg \bar{N}}(\lg \bar{N})$  angeben.

Ein entscheidendes Problem bei der Durchführung der fraktionierten Thermodesorption besteht darin, die Temperaturhomogenität innerhalb der Probe und die Übereinstimmung von gemessener und tatsächlicher Probentemperatur zu sichern. Sind diese Bedingungen nicht erfüllt, dann ergeben sich – wie auch bei anderen Abweichungen vom idealen Verlauf – starke Unterschiede der Desorptionsgeschwindigkeiten bei steigender und fallender Temperatur innerhalb einer Oszillation (z. B. Schleifenbildung). Es zeigte sich, daß unter den angewendeten Bedingungen eine relativ langsame Prozeßführung notwendig war, um einen annähernd idealen Verlauf zu erreichen. Als optimal erwies sich eine Zeitdauer von 3 min für jede Oszillation. Der Anstieg der Temperaturmaxima bestimmt die Zahl der zur vollständigen Desorption notwendigen Temperaturoszillationen. Sie wurde so gewählt, daß sich etwa 50 Oszillationen ergaben. Für eine kleinere

Zahl konnte kein idealer Verlauf erreicht werden, da die näherungsweise Konstanz von  $\theta$  während einer Oszillation und eventuell die Stationarität noch nicht gewährleistet waren. Um den Fehler, der aus den immer noch sehr großen Unterschieden der Desorptionsgeschwindigkeit bei steigender und fallender Temperatur folgt, zu verkleinern, wurden die Größen  $\bar{E}$  und  $\lg \bar{N}$  als Mittelwerte der entsprechenden Größen für den Temperaturanstieg und -abfall innerhalb einer Oszillation gebildet. Dieses Vorgehen führt, wie Modellrechnungen zeigten, zu einer wesentlichen Reduktion des Fehlers [4].

Zum Vergleich wurden konventionelle Desorptionsmessungen mit einem näherungsweise linearen Temperaturprogramm bei verschiedenen Heizgeschwindigkeiten, verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten des Trägergases und verschiedenen Methanoldosierungen durchgeführt.

### Ergebnisse

Bild 6 zeigt die Verteilungsfunktionen und die (nicht normierten) Dichtefunktionen von  $\bar{E}$  und  $\lg \bar{N}$  ( $\bar{N}$  in  $\text{s}^{-1}$ ). Die Aktivierungsenergie steigt im Verlauf der Desorption von  $15 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  auf  $20.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  an, wobei etwa beim Anfangs- und Endwert der Aktivierungsenergie zwei Häufungen auftreten. Die Maxima der Dichtefunktion von  $\lg \bar{N}$  liegen bei 6.5 und 7.5. (Das Minimum der  $\lg \bar{N}$ -Kurve bei  $\theta = 0.55$  wird vermutlich nicht durch die präexponentiellen Faktoren der Teilreaktionen, sondern durch deren Konzentrationsabhängigkeit verursacht.) Die mit einem linearen Aufheizprogramm erhaltenen Desorptionskurven (Abb. 7) weisen zwei schwach getrennte Maxima auf.

Die Bestimmung der adsorbierten Methanolmenge ergab, daß bei 0.13 mg Methanol pro mg Zeolith eine deutliche Sättigung der Adsorption eintrat. Die in den Bildern 6 und 7 gezeigten Ergebnisse beziehen sich auf diese Anfangs-

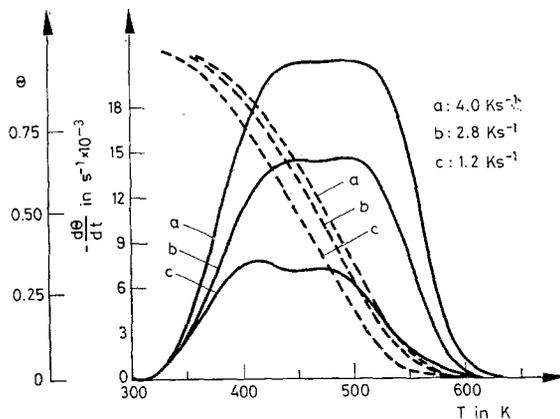


Abb. 7. Konventionelle Thermodesorptionsprogramme für das System Methanol/Zeolith 13X für drei verschiedene Aufheizgeschwindigkeiten: —  $\dot{\theta}$ , ---  $\theta$

bedingung. Eine massenspektrometrische Analyse der Desorptionsprodukte zeigte, daß im wesentlichen nur Methanol desorbiert wird. Nur bei höheren Temperaturen wurden geringe Mengen von Zersetzungprodukten ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ) festgestellt. Mit abnehmenden Dosierungsmengen verringerte sich zunächst die Desorption im Bereich des ersten Desorptionspeaks, anschließend wurde auch die bei höheren Temperaturen desorbierende Menge geringer. Bei kleinen Zugabemengen ist nur eine einzige Desorptionsreaktion feststellbar, die einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung folgt und einfach analysiert werden kann. Sie wird durch die Gleichung

$$\dot{\theta} = -\theta \cdot 10^{7.3} \cdot \exp(-19500/RT)$$

( $\dot{\theta}$  in  $\text{s}^{-1}$ ,  $R$  in  $\text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) beschrieben, die gut mit dem durch die fraktionierte Thermodesorption am Ende des Prozesses gemessenen Verlauf übereinstimmt.

Methanol kann also am Zeolith 13X in (mindestens) zwei verschiedenen Zuständen adsorbiert werden. Aus den Ergebnissen der fraktionierten Thermodesorption folgt aber nicht unmittelbar, ob die verschiedenen Oberflächenzustände im Gleichgewicht stehen ( $\bar{E} = \bar{E}_g$ ) oder voneinander unabhängig desorbieren ( $\bar{E} = \bar{E}_c$ ). Nun zeigten konventionelle Desorptionsmessungen bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten des Trägergases, daß auch im Bereich hoher Geschwindigkeiten, in dem die zeitliche Verschiebung zwischen Desorptionsvorgang und FID-Anzeige vernachlässigt werden kann, ein starker Einfluß der Geschwindigkeit (und somit des Methanolpartialdrucks in der Umgebung des Adsorbens) auf die Desorptionskurven vorhanden ist. Die Desorptionskurven verschieben sich mit steigender Trägergasgeschwindigkeit zu tieferen Temperaturen. Nur eine starke Readsorption der Methanolmoleküle, die zu einem Quasi-Gleichgewicht zwischen gasförmigen und adsorbierten Molekülen führt, kann die beobachteten Erscheinungen erklären. (Eine quantitative Auswertung des experimentell gefundenen Zusammenhangs von Trägergasgeschwindigkeit und Maximumlage der Desorptionskurven bestätigte diese Schlußfolgerungen.) In ähnlicher Weise konnte gezeigt werden, daß die Diffusion im Innern der Zeolithporen für den Desorptionsverlauf unwesentlich ist [5]. Die Existenz eines ständigen Gleichgewichts zwischen Oberfläche und Gasphase bedeutet natürlich auch eine Gleichgewichtseinstellung zwischen den verschiedenen Oberflächenzuständen, d. h.  $\bar{E} = \bar{E}_g$ . Außerdem ist wegen des schnellen Abtransports der desorbierten Moleküle die Desorptiongeschwindigkeit dem Druck proportional, so daß die Aktivierungsenergie des Gesamtprozesses gleich der isothermen Adsorptionswärme wird. Ein Vergleich mit den von Kiselev und Lopatkin [6] kalorimetrisch bestimmten Adsorptionswärmern dieses Systems zeigt, daß unsere Ergebnisse, besonders bei kleinen Bedeckungsgraden, gut mit diesen Werten übereinstimmen. Die Unterschiede im Bereich hoher Bedeckungsgrade (in [6] wird ein flaches Maximum bei  $17.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  angegeben) können mit der Temperaturabhängigkeit von  $\bar{E}$  zusammenhängen (die nur in Gebieten, in denen eine Überlagerung verschiedener Reaktionen auftritt, ins Gewicht fällt).

Schließlich ergibt sich aufgrund der Gleichgewichtseinstellung noch die Möglichkeit,  $\bar{E}$  aus zwei konventionell bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten gemessenen Desorptionskurven als Differenzenquotient  $\left(\frac{\Delta \ln(-\dot{\theta})}{\Delta 1/T}\right)_\theta$  zu bestimmen. Die auf diese Weise aus den Desorptionskurven von Abb. 7 berechneten Werte

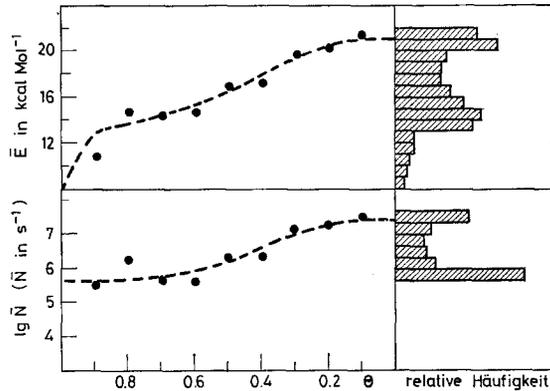


Abb. 8. Verteilungs- und Dichtefunktionen von  $\bar{E}$  und  $\bar{N}$ , berechnet aus den Kurven von Abb. 7

sind in Abb. 8 gezeigt. Lediglich am Beginn der Desorption scheinen gewisse Differenzen zu den Ergebnissen der fraktionierten Thermodesorption aufzutreten, die aber wahrscheinlich damit zusammenhängen, daß zu Beginn der Experimente eine etwas größere Menge Methanol adsorbiert war.

### Literatur

1. J. KIRCHHOF und H. HOBERT, *J. Thermal Anal.*, 11 (1977) 3.
2. V. HOPFE und G. MARX, *Z. Chem.*, 12 (1972) 313.
3. H. GOBRECHT und D. HOFMANN, *J. Phys. Chem. Solids*, 27 (1966) 509.
4. H. HOBERT und J. KIRCHHOF, *Wiss. Zeitschr. Friedrich-Schiller-Univ. Jena, math.-natw. Reihe*, 23 (1974) 767.
5. J. KIRCHHOF, Dissertation, Jena 1973.
6. A. V. KISELEV und A. A. LOPATKIN, *Molecular Sieves, Pap. Conf. 1967 (pub. 1968)*, Soc. Chem. Ind. London, 252–266.

RÉSUMÉ — Les paramètres cinétiques  $\bar{E}$  et  $\bar{N}$  peuvent être déterminés par thermodesorption fractionnée. L'emploi d'une fonction en zig-zag température-temps donne la possibilité de mesurer  $\left(\frac{\partial \ln(-\dot{\theta})}{\partial 1/T}\right)_{\theta, \text{stat}}$  en couvrant une surface approximativement constante. L'état stationnaire du système est garanti à la condition que les vitesses de désorption dans les parties croissantes et décroissantes du zig-zag de température soient sensiblement les mêmes. L'état stationnaire peut être contrôlé pendant l'expérience et peut être corrigé en modifiant le programme température-temps. La mise en oeuvre du procédé de thermodesorption fractionnée est illustrée en prenant le système méthanol-zéolithe 13X comme exemple.

ZUSAMMENFASSUNG — Die kinetischen Parameter  $\bar{E}$  und  $\bar{N}$  können mit Hilfe der fraktionierten Thermodesorption bestimmt werden. Die Anwendung eines sägezahnförmigen Temperatur-Zeit-Programms ermöglicht die Messung von  $\left(\frac{\partial \ln(-\theta)}{\partial 1/T}\right)_{\theta, \text{stat}}$  bei näherungsweise konstantem Bedeckungsgrad. Die geforderte Stationarität des Systems liegt vor, wenn die Desorptionsgeschwindigkeiten für den ansteigenden und abfallenden Teil eines Temperatursägezahns nahezu gleich sind. Diese Bedingung kann während des Experiments geprüft und gegebenenfalls durch Änderung des Temperatur-Zeit-Programms eingestellt werden. Die experimentelle Durchführung der fraktionierten Thermodesorption wird am Beispiel des Systems Methanol/Zeolith 13X demonstriert.

Резюме — Кинетические параметры  $\bar{E}$  и  $\bar{N}$  могут быть определены с помощью фракционированной термодесорбции. Применение зиг-заговой температурно-временной функции, дает возможность измерять  $\left(\frac{\partial \ln(-\theta)}{\partial 1/T}\right)_{\theta \text{ осм.}}$  при приблизительно постоянного заполнения поверхности. Стационарность системы гарантирована, если скорости десорбции для увеличивающейся и уменьшающейся части зиг-заговой температуры почти одинаковые. Стационарность можно контролировать во время эксперимента и можно скорректировать ее изменением температурно-временной программы. Экспериментальная методика проведения фракционированной термодесорбции была продемонстрирована на примере системы метанол/цеолит 13X.