

Untersuchungen zur Oberflächendiffusion in porösen Medien

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.- Chem. Stefan Reimann
geboren am 4. August 1967 in Hannover

2001

Referent : Prof. Dr. D. Hesse
Korreferent : Prof. Dr. G. Rotzoll
Tag der Promotion : 15. Februar 2001

*Für meine Eltern und Anja,
die es sich leisten konnten, mir die Chance für diese Arbeit zu geben.*

Diese Arbeit entstand in der Zeit vom 01.07.1995 bis 31.12.2000 im Arbeitskreis Katalyse am Institut für Technische Chemie der Universität Hannover.

Herrn Prof. Dr. Hesse danke ich für die Hilfestellung.

Herrn Prof. Dr. Rotzoll danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Mein besonderer Dank gilt Sabine, Andreas, Carl `yo`a the real doc`, Jörn und Matthias für eine unvergessene Zeit und ihren spektakulären Einsätzen, die bereits früh geholfen haben, den Grundstein für diese Arbeit zu legen...

Olaf danke ich für seine vorbildliche Arbeitsmoral, die endlosen, tiefschürfenden Diskussionen (WAS!?) und seine Zurückhaltung im multiplayer mode.

Hajo danke ich für die Erkenntnis, daß nur harte Arbeit zum Erfolg führt.

Für das angenehme Arbeitsklima und die stete Hilfsbereitschaft im AKH geht mein Dank an Jörn, Frank Ma & Frank Mö, Otti, Nils, Günter, Jan, Matthias, Jens, alle ehemaligen und zukünftigen.

Alex danke ich für die gemeinsam erfolgreichen Einsätze in zahllosen Kolloqs.

Noch mehr Dank geht an Stefan `Judge Dredd` für die Grillevents, seine Weisheit schenkenden Soßen und die unendliche Rosi- Geschichte.

Danke auch an Ariane, Senke und Michaela, dafür, daß sie immer ihre Meinung sagen.

Diese Arbeit wurde ausschließlich finanziert durch zahlreiche Nebenjobs und kontinuierliche Spenden der Eheleute Gisela und Manfred Reimann und Frau Anja Reimann, ohne deren Unterstützung eine erfolgreiche Beendigung der Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Inhaltsverzeichnis

VERZEICHNIS WICHTIGER SYMBOLE **VII**

ABSTRACT **IX**

EINLEITUNG **1**

KAPITEL 1 **METHODEN DER FESTSTOFFCHARAKTERISIERUNG** **4**

1.1	DAS ACCELERATED SURFACE AREA AND POROSIMETRY SYSTEM (ASAP 2000)	5
1.2	THERMISCHE ANALYSE	6
1.3	INFRAROTSPEKTROSKOPIE	9
1.4	DIFFUSIONSMESSUNGEN	10
1.4.1	DIE UPTAKE - ANLAGE	16

KAPITEL 2 **MECHANISMEN DES STOFFTRANSPORTES** **20**

2.1	ADSORPTIONSMECHANISMEN	21
2.2	DIFFUSIVER STOFFTRANSPORT	25
2.3	DAS HIO - MODELL UND SEINE ENTWICKLUNG	28
2.4	DAS MODELL VON CHEN UND YANG	30
2.5	STOFFTRANSPORT AUF ENERGETISCH HETEROGENEN OBERFLÄCHEN	33
2.5.1	DAS MODELL VON KAPOOR UND YANG	33
2.5.2	DAS MODELL VON NIETO UND UEBING	35
2.6	PERKOLATIONSTHEORIE	37

KAPITEL 3 **EIGENSCHAFTEN DER VERWENDETEN MATERIALIEN** **41**

3.1	SILICIUMDIOXID	42
3.2	MÖGLICHKEITEN DER CHARAKTERISIERUNG VON SILICAGELEN	46
3.2.1	BESTIMMUNG DES GEBUNDENEN WASSERS IN SILICAGELEN	46
3.2.2	OH - GRUPPEN - UNTERSCHIEDUNG DURCH OH - OD - ISOTOPENAUSTAUSCH	48
3.2.3	BESTIMMUNG DES HYDROXYLGRUPPENGESHALTES IN SILICAGELEN	50
3.3	SUBSTITUTION DER HYDROXYL- GRUPPEN	54
3.4	ASAP - MESSERGEBNISSE	57
3.5	THERMOGRAVIMETRIE	59
3.5.1	MESSERGEBNISSE DER THERMOWAAGE	59

3.6	TG IN KOMBINATION MIT IR - SPEKTROSKOPIE	62
KAPITEL 4 MEßERGEBNISSE		67
<hr/>		
4.1	DIE ADSORPTIONSISOTHERMEN	68
4.1.1	KOHLENSTOFFDIOXID	70
4.1.2	PROPEN	72
4.2	DIE DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN	74
4.2.1	KOHLENSTOFFDIOXID	76
4.2.2	PROPEN	82
KAPITEL 5 AUSWERTUNG		86
<hr/>		
5.1	DAS LANGMUIR - MODELL	88
5.2	DAS CONTINUOUS SURFACE - MODELL	93
5.3	VERGLEICH VON LANGMUIR- UND CS - MODELL	97
5.4	DIE DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN	98
KAPITEL 6 INTERPRETATION		105
<hr/>		
KAPITEL 7 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK		115
<hr/>		
ANHANG		118
<hr/>		
LITERATUR		135
<hr/>		

Verzeichnis wichtiger Symbole

b	Konstante in der Langmuir - Isothermen
C	Konstante in der BET - Isothermen
c	Lichtgeschwindigkeit
C_A	Konzentration A im Volumen der Kornumgebung V_g
$c_A^{*,a}$	auf das Kornvolumen bezogene Konzentration von adsorbiertem A
c_A^*	Konzentration von A im Porenraum
D^{effektiv}	effektiver Diffusionskoeffizient
D_{Gas}	Gasdiffusionskoeffizient
D_{Knudsen}	Knudsendiffusionskoeffizient
D_{surface}	Oberflächendiffusionskoeffizient
$D_{\text{Gas}}^{\text{effektiv}}$	effektiver Gasdiffusionskoeffizient
$D_{\text{Knudsen}}^{\text{effektiv}}$	effektiver Knudsendiffusionskoeffizient
D_{surface}^0	Oberflächendiffusionskoeffizient bei einer Belegung von $\theta = 0$
D_{surface}^{00}	Oberflächendiffusionskoeffizient eines zweidimensionalen Gases bei einer Belegung von $\theta = 0$
D^{gemessen}	gemessener Diffusionskoeffizient
E_a	Aktivierungsenergie für die Oberflächendiffusion
ΔH	Adsorptionsenthalpie
h	Plancksche Konstante
K	Konstante in der CS - Isothermen
k	Boltzmann – Konstante
M	Molmasse
N	Anzahl der besetzten Adsorptionsplätze
N_L	Avogadro - Konstante
N_m	Anzahl der maximal vorhandenen Adsorptionsplätze
n_{ads}	adsorbierte Stoffmenge
$n_{\text{ads}}^{\text{gesamt}}$	adsorbierte Stoffmenge bei $p \approx 600$ mbar
P	relativer Druck
p_0	Sättigungsdampfdruck
p_c	Percolationsschwelle
p_m	Meßdruck
R	allgemeine Gaskonstante
r_m	mittlerer Porenradius

T	Temperatur
V_L	molares Volumen des Adsorbats bei der Siedetemperatur
V_{Mikro}	Mikroporenvolumen
α	Verhältnis der Adsorptionskonstanten im CHEN - YANG – Modell
β	Steigung der Adsorptionsisothermen
γ	Geometrieparameter im CS - Modell
δ	kleinste Entfernung zwischen zwei benachbarten Adsorptionsplätzen
ε	Porosität
η	Verweilzeit eines Teilchens auf einem Adsorptionsplatz (HILL - Modell)
θ	Bedeckungsgrad
θ_{CS}	nach dem CS - Modell berechneter Bedeckungsgrad
θ_{Langmuir}	nach dem Langmuir - Modell berechneter Bedeckungsgrad
θ^{kritisch}	kritischer Bedeckungsgrad
$\theta_{\text{tatsächlich}}$	korrigierter Bedeckungsgrad
λ	Wellenlänge
λ_m	mittlere freie Weglänge
μ	Leitfähigkeitskoeffizient
σ	Oberflächenspannung (Kelvin - Gleichung)
σ_M	Platzbedarf eines adsorbierten Teilchens
σ^2	Stoßdurchmesser
τ	Kantenverhältnis
χ	Labyrinthfaktor
ν	Schwingungsfrequenz eines adsorbierten Teilchens
\bar{v}	mittlere thermische Geschwindigkeit

Abstract

Stefan Reimann

Untersuchungen zur Oberflächendiffusion in porösen Medien

In der vorliegenden Arbeit wird die Oberflächendiffusion in porösen Feststoffen untersucht.

Ausgehend von den adsorbierbaren Komponenten, Kohlenstoffdioxid und Propen, wird der sterische und energetische Einfluß von Substituenten auf den Oberflächen poröser Siliciumdioxidträger auf das Transportverhalten der adsorbierten Spezies untersucht. Hierzu werden drei verschieden große und verschieden polare Hindernisse auf der Oberfläche positioniert: OH - Gruppen, Methoxy - Gruppen und *i* - Propoxy - Gruppen.

Die Bestimmung der Oberflächendiffusionskoeffizienten erfolgt mit der sogenannten Uptake - Methode.

Es wurde ein neuer Bedeckungsgrad $\theta_{\text{tatsächlich}}$ eingeführt, der die permanente Bedeckung der Oberfläche durch die Hindernisse berücksichtigt.

Der Transport von Propen zeigt keine Beeinflussung durch den Substituenten und kann auch noch in einer zweiten Schicht erfolgen. Hierbei liefert das erweiterte HIO - Modell die besten Ergebnisse bei der Beschreibung der Transportkoeffizienten.

Der Transport von Kohlenstoffdioxid zeigt eine erhebliche Beeinflussung durch den Substituenten. Die Migration der Teilchen auf der Oberfläche ist an das Vorhandensein eines freien Adsorptionsplatzes gebunden. Die Oberflächenmigration von CO₂ wird anhand der Perkulationsproblematik diskutiert. Vor dem Hintergrund der Perkulationstheorie erfolgt die Bestimmung eines kritischen Bedeckungsgrades.

Stichworte: Oberflächendiffusion, Bedeckungsgrad, Perkulationstheorie

Abstract

Stefan Reimann

Investigations to the surface diffusion in porous media

In this study the surface diffusion in porous solids is examined.

On the basis of the adsorbable components, carbon dioxide and propene, the sterical and energetic influence of substituents on the surfaces of porous silicon dioxide carriers on transport properties of the adsorbed species is examined. For this three differently large and differently polar obstacles are positioned on the surface: OH - groups, methoxy - groups and i - propoxy - groups.

The determination of the surface diffusion coefficients takes place with the so-called Uptake - method.

A new degree of coverage, $\theta_{\text{tatsächlich}}$, was introduced, the permanent coverage of the surface by the obstacles was considered.

The transport of propene shows no influence by the substituent and can also take place in a second layer. Here the extended HIO – model leads to the best results describing the transport coefficients.

The transport of carbon dioxide shows a substantial influence by the substituent. The migration of the particles on the surface is bound to the presence of a free adsorption site. The surface migration of CO₂ is discussed on the basis percolation theory. Before the background of percolation theory the determination of a critical degree of coverage takes place.

Keywords: surface diffusion, degree of coverage, percolation theory

Einleitung

Der Massetransport über eine Oberfläche ist ein wichtiges Ereignis in zahlreichen Oberflächenprozessen wie der heterogenen Katalyse, dem Kristallwachstum oder von Benetzungsvorgängen. Seit den Experimenten von VOLMER und ESTERMANN [1] zu Beginn der Zwanziger Jahre wurden die Untersuchungen zur Oberflächendiffusion stetig vorangetrieben. In den folgenden Jahren wurden durch bedeutende Weiterentwicklungen der experimentellen Techniken wichtige Fortschritte im Verständnis der Oberflächendiffusion erzielt. So war es Ende der Sechziger Jahre mit der Entwicklung der Feldionenmikroskopie (FIM) erstmals möglich, die Bewegung einzelner Atome auf metallischen Oberflächen direkt zu beobachten [2]. Mit Hilfe empfindlicher Analysemethoden wie der Elektronenbeugung (LEED) und der Auger Elektronenspektroskopie (AES) konnte seit Mitte der Achtziger Jahre die Wanderung von Teilchen auf metallischen und oxidischen Einkristalloberflächen nach laserinduzierter Thermodesorption (LITD) verfolgt werden [3] [4] [5].

All diesen Methoden zur direkten Beobachtung der Oberflächenmigration ist jedoch gemeinsam, daß sie nur unter idealen Bedingungen, wie etwa einkristallinen Oberflächen im Ultrahochvakuum, Ergebnisse liefern. Um auf polykristallinen Oberflächen handelsüblicher Materialien Transportvorgänge nachweisen zu können, bedarf es Meßtechniken, die auch unter Bedingungen wie Normaldruck und Raumtemperatur angewendet werden können. Da für Gas - Feststoff - Systeme mit den in diesem Bereich zur Verfügung stehenden Meßmethoden [11] [12] die Bestimmung eines reinen Oberflächendiffusionskoeffizienten nicht möglich ist, muß aus einem gemessenen Diffusionskoeffizienten der Oberflächenanteil vor dem Hintergrund eines theoretischen Konzeptes rechnerisch ermittelt werden. Dazu sind insbesondere Kenntnisse über das Adsorptionsverhalten des jeweiligen Systems nötig. Im Rahmen dieser Diskussion wäre zu klären, ob gängige Adsorptionsmodelle wie das Langmuir - Modell angewendet werden können und ob ein neues, ursprünglich zur Koadsorption unterschiedlich großer Moleküle von MEYER und HESSE [71] entwickeltes und von FISCHER und HESSE [6] ergänztes Modell, das sogenannte Continuous Surface - Modell, ebenfalls brauchbare Ergebnisse liefert.

Bereits LERCH, HAUL und HESSE [7] haben gezeigt, daß mit sogenannten Uptake - Experimenten die Bestimmung eines Oberflächendiffusionskoeffizienten möglich ist. Auch bei den von BREITHOR [15] angestellten Untersuchungen wurde deutlich, daß die Oberflächendiffusion in den betrachteten Systemen von feinem Ton und Wasser bzw. organischen Komponenten einen erheblichen Anteil am Gesamtstofftransport hat. Weitere Untersuchungen haben gezeigt, daß der Transport auf Oberflächen durch bereits adsorbierte Teilchen beeinflusst werden kann. Wenig bekannt hingegen ist die Abhängigkeit des Transportes von verschiedenen großen Hindernissen auf der Oberfläche. Im Rahmen dieser Problemstellung wird vermutet, daß mit der Belegung der Oberfläche mit Hindernissen eine Ver-

änderung des Transportes einher geht. Wenn der Transport tatsächlich auf der Oberfläche erfolgt, stellt sich die Frage, ob diffundierende Teilchen nur zwischen den Hindernissen beweglich sind, oder ob die Hindernisse auch übersprungen werden können.

Eines der ersten Konzepte zur Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächendiffusion eines reinen Gases war das Modell von HILL [28]. Unter der Annahme von energetisch gleichwertigen Adsorptionsplätzen wird der Diffusionsmechanismus als random walk eines Teilchens von einem Adsorptionsplatz zu einem von z nächsten Nachbarplätzen beschrieben. Ein Sprung verläuft nur dann erfolgreich, wenn der Nachbarplatz unbesetzt ist, die Teilchen können einen besetzten Platz also nicht überspringen. Das Modell von HILL sagt für zunehmende Bedeckung der Oberfläche eine lineare Abnahme des Oberflächendiffusionskoeffizienten voraus. Der Wert des Oberflächendiffusionskoeffizienten erreicht den Wert Null jedoch erst bei einem Bedeckungsgrad von $\theta = 1$, also bei 100 % - iger Belegung der Oberfläche.

Eine neuere Entwicklung stellte das sogenannte HIO - Modell [27] dar. Hierbei nehmen die Autoren an, daß die auf der Oberfläche migrierenden Teilchen nicht nur von einem freien Adsorptionsplatz zum nächsten springen, sondern auch über bereits belegte Plätze zu entfernteren freien Plätzen gelangen können. Es wird vorausgesetzt, daß die Sprünge über die adsorbierten Teilchen unendlich schnell verlaufen. Auf der Basis dieser Vorstellung divergiert der Oberflächendiffusionskoeffizient als Funktion von θ bei der Ausbildung einer Monoschicht, so daß der Oberflächendiffusionskoeffizient bei einem Bedeckungsgrad von $\theta = 1$ unendlich hohe Werte annimmt. Die Brauchbarkeit ist mit dieser Feststellung jedoch begrenzt, da nicht bekannt ist, bis zu welchem Bedeckungsgrad das Konzept zu verwenden ist. Dennoch erfolgt in der Literatur vielfach eine Auswertung von Experimenten mit dem HIO - Modell [8]. YANG ET. AL. [29] haben dann 1973 versucht, durch die Annahme einer endlichen Sprungzeit bei der Migration über bereits adsorbierte Teilchen die Divergenz der Werte der Oberflächendiffusionskoeffizienten in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad zu vermeiden. Durch die Berücksichtigung unterschiedlicher Aktivierungsenergien der Oberflächendiffusion und Verweilzeiten der Teilchen auf einem freien bzw. einem besetzten Platz existiert für den Bedeckungsgrad $\theta = 1$ ein endlicher Wert. 1991 schlugen CHEN und YANG [30] ein Modell zur Beschreibung der Oberflächendiffusion bei Mehrschichtenadsorption vor. Aber auch dieses kinetische Konzept liefert für den Grenzfall der Monoschicht - Adsorption die Divergenz der Werte der Oberflächendiffusionskoeffizienten. Alle erwähnten Modellen sind zunächst als naheliegend und überzeugend anzusehen.

In der Natur können zahlreiche Vorgänge beobachtet werden, bei denen sich ein Fluid zufällig durch ein Medium bewegt. Das Eindringen eines Gases in einen porösen Feststoff oder die Migration eines Elektrons über ein atomares Gitter sind Beispiele dafür. Dieser Zufallsmechanismus kann nun entweder dem Fluid oder dem Medium zugeordnet werden. Im ersten Fall spricht man von einem Diffusionsprozess, im zweiten Fall von einem Per-

kulationsprozess. Dies ist keine unumstößliche Regel, da auch von dieser Definition abweichende Situationen existieren. Geht man aber beispielsweise von der Vorstellung HILLS über den Ablauf von Oberflächendiffusionsprozessen aus, stellt man fest, daß das Modell nicht für alle Werte von θ gelten kann, da die Oberfläche stochastisch mit Teilchen belegt wird. Unter diesen Umständen wäre zu erwarten, daß das Adsorptionssystem einen Phasenübergang zeigt, bei dem die freien Plätze keinen perkolierenden Cluster unendlicher Größe mehr bilden. Der Diffusionsprozess käme dann nach endlich vielen Schritten zum Erliegen. Dieses Verhalten konnte experimentell von LAST und THOULESS [46] bestätigt werden, indem sie in eine elektrisch leitende Oberfläche zufällig Löcher stanzen und die Leitfähigkeit der Oberfläche kontinuierlich überprüften. Bei einer Konzentration der Löcher von 40 % konnte keine Leitfähigkeit der Oberfläche mehr gemessen werden. Diese Ähnlichkeit zu einer mit Hindernissen belegten Oberfläche, über die adsorbierte Teilchen migrieren, legt die Vermutung nahe, daß entsprechende Systeme nicht mit den oben erwähnten und in der Literatur üblicherweise benutzten Modellen beschrieben werden können.

Ausgehend von der Vorstellung einer mit festen Hindernissen belegten Oberfläche werden aufgrund der guten Handhabbarkeit technische Trägermaterialien für die weiteren Untersuchungen ausgewählt. In umfangreichen Voruntersuchungen werden die Eigenschaften der Feststoffe, bei denen es sich ausschließlich um Materialien auf Siliciumdioxidbasis handelt, untersucht. Die Stickstoffkapillarkondensation ermöglicht hierbei eine Charakterisierung des Trägermaterials hinsichtlich BET - Oberfläche und Porenradienverteilung. Thermogravimetrische Untersuchungen liefern Werte für den Gehalt an Oberflächenwasser und Anzahl der Hydroxylgruppen auf der Oberfläche. Diese Informationen werden eingesetzt, um durch Substitution dieser Hydroxylgruppen die Oberfläche zu modifizieren. Durch eine Veresterungsreaktion werden die OH - Gruppen durch Methoxy - bzw. i - Propoxy - Gruppen ersetzt, so daß Oberflächen mit drei verschiedenen Arten von festen Hindernissen zur Verfügung stehen. Die modifizierten wie nicht modifizierten Träger werden benutzt, um mit den Gasen Kohlenstoffdioxid und Propen Diffusionskoeffizienten zu messen, aus denen ein Oberflächendiffusionskoeffizient ermittelt werden kann. Die Interpretation der Meßwerte mit verschiedenen Modellen ist Gegenstand dieser Arbeit und soll abschließend dazu beitragen, das Bild vom Transport von Molekülen auf realen Oberflächen zu erweitern.

Kapitel 1

Charakterisierung poröser Feststoffe

In diesem Kapitel soll auf die einzelnen zur Charakterisierung von porösen Feststoffen angewandten Methoden und deren theoretischen Hintergründe sowie auf Aufbau und Funktionsweise der verwendeten Apparaturen eingegangen werden. Um Informationen über das Porensystem eines Trägermaterials zu bekommen, wurde das Verfahren der Stickstoff - Kapillarkondensation angewendet. Die so bestimmten Parameter wie BET - Oberfläche und mittlerer Porenradius sind wichtig für die Auswertung der durch Thermogravimetrie gewonnenen Meßergebnisse, mit welcher Aussagen über die Belegung der Oberfläche und die Bindungsstärke der adsorbierten Teilchen möglich sind. Der bei thermischen Analysen dieser Art eingestellte Trägergasstrom kann dann gegebenenfalls mit Analyseeinheiten wie zum Beispiel einem Infrarotspektrometer gekoppelt werden, um dessen Zusammensetzung zu bestimmen. Zur Bestimmung der Adsorptionseigenschaften werden zunächst Adsorptionsisothermen aufgenommen und schließlich mit Hilfe eines instationären Verfahrens Diffusionskoeffizienten für unterschiedliche Systeme aus Trägermaterialien und Meßgasen ermittelt.

1.1 Das Accelerated Surface Area and Porosimetry System (ASAP 2000)

Im Rahmen der Stickstoff - Kapillarkondensationsmethode werden aus Gleichgewichtsmessungen von Adsorption und Desorption die BET - Oberfläche und der Porenradius ermittelt. Solche Physisorptionsmessungen stellen allgemein eine Möglichkeit dar, die dem Adsorbat zugängliche Oberfläche sowie das kumulative Porenvolumen zu bestimmen. Bei der Adsorption in mehreren Schichten kommt es in den Poren des Feststoffes zu einer Kondensation des Adsorbats, wobei sich in der Pore ein gekrümmter Meniskus ausbildet. Der Dampfdruck über diesem Meniskus ist von seiner Krümmung abhängig. Dieser Zusammenhang wird quantitativ durch die Kelvin - Gleichung [9]

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{2 \sigma V_L}{RT} \cdot \frac{1}{r_c} \quad (1.1)$$

beschrieben, worin V_L das molare Volumen des Adsorbats bei der Siedetemperatur und σ die Oberflächenspannung und r_c den core - Radius bezeichnen. Dieser entspricht nicht dem Porenradius, da bei der Desorption des Meßgases in der Pore ein Film zurückbleibt, dessen Dicke vom relativen Druck abhängt. Die Dicke t des Films ergibt sich aus der HALSEY - Beziehung [10] zu

$$t = t_M \cdot \sqrt[3]{\frac{5}{\ln \frac{p}{p_0}}} \quad (1.2)$$

In dieser Gleichung bezeichnet t die Adsorbatschichtdicke und t_M die mittlere Dicke einer am Feststoff adsorbierten Monoschicht, die sich mit der Annahme einer hexagonal dichtesten Kugelpackung von Meßgasmolekülen berechnen läßt. Der Porenradius r_P ergibt sich aus der Summe des core - Radius und der Dicke t des bei der Desorption zurückbleibenden Films. Für jeden Punkt der Isothermen läßt sich so ein dem Porenradius zugeordnetes Volumen bestimmen und es ergibt sich die kummulative Porenradienverteilung. Bei diesen Messungen wird unter der Annahme, daß es sich um ein System von zylindrischen Poren handelt, das bis zu einem relativen Druck von p / p_0 erreichbare Porenvolumen direkt zugänglich. Physisorptionsmessungen auf Basis der Stickstoff - Kapillarkondensationsmethode werden mit dem Accelerated Surface Area and Porosimetry System der Firma Micromeritics, kurz ASAP 2000, durchgeführt.

Das Gerät ermöglicht die Aufnahme von Isothermen, aus denen sowohl die BET - Oberfläche als auch das kumulative Porenvolumen in Abhängigkeit des Porenradius bestimmt werden kann. *Abb. 1-1* gibt schematisch den Aufbau der Anlage wieder:

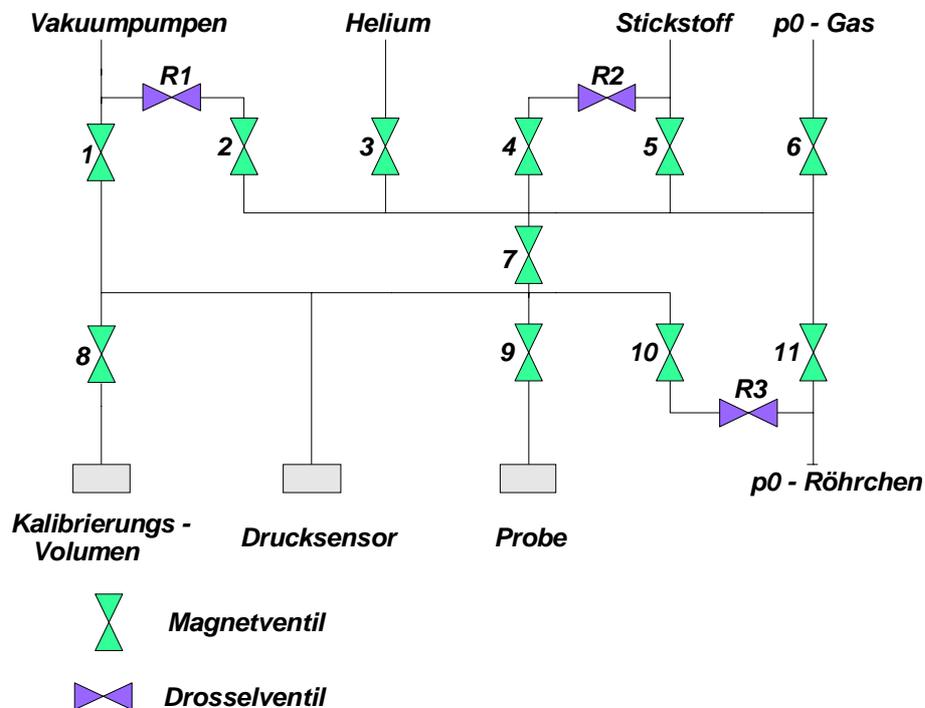


Abb. 1-1: Schematische Darstellung der ASAP 2000.

Hierbei wird, nachdem der zu untersuchende Feststoff in das Probengefäß eingewogen wurde, eine definierte Menge Meßgas in das Probengefäß gegeben, wobei dieses auf die Siedetemperatur des Adsorbats abgekühlt ist, so daß letzteres an der Probenoberfläche zunächst adsorbiert und schließlich bei weiterer Zugabe von Meßgas in den engen Poren bis zur Einstellung eines Gleichgewichtszustandes kondensiert. Die adsorbierte Stoffmenge kann so aus der Differenz des Druckes zu Beginn der Adsorption und des Gleichgewichtsdruckes berechnet werden.

1.2 Thermische Analyse

Unter dem Oberbegriff der Thermischen Analyse versteht man eine Vielzahl von Meßverfahren wie z.B. Thermomikroskopie, Dilatometrie oder Thermogravimetrie. Die Thermische Analyse bezeichnet eine Gruppe von Analysemethoden, bei denen eine physikalische Eigenschaft einer Substanz als Funktion der Temperatur oder der Zeit gemessen wird, während die Substanz einem kontrollierten Temperatur - Programm unterworfen wird. Der Begriff des geregelten Temperaturprogramms kann auch auf quasi - isotherme Bedingun-

gen ausgedehnt werden, so daß die Thermische Analyse auch Messungen bei einer Folge von unterschiedlichen, jeweils konstanten Temperaturen umfaßt. Nachfolgend sollen einige klassische Verfahren der Thermischen Analyse aufgezeigt werden. Bei der Thermogravimetrie (TG) wird die Gewichtsänderung der Probe während des vorgegebenen Temperatur - Zeit - Programms in einer möglichst definierten Atmosphäre gemessen. Wird die Masseänderung über ein Differenziergerät erfaßt, es erfolgt also eine Auftragung von dm / dt gegen T , spricht man von differentieller Thermogravimetrie (DTG). Die dazu verwendete Waage samt Zubehör wird als Thermowaage bezeichnet, und ist in **Abb. 1-1** schematisch dargestellt:

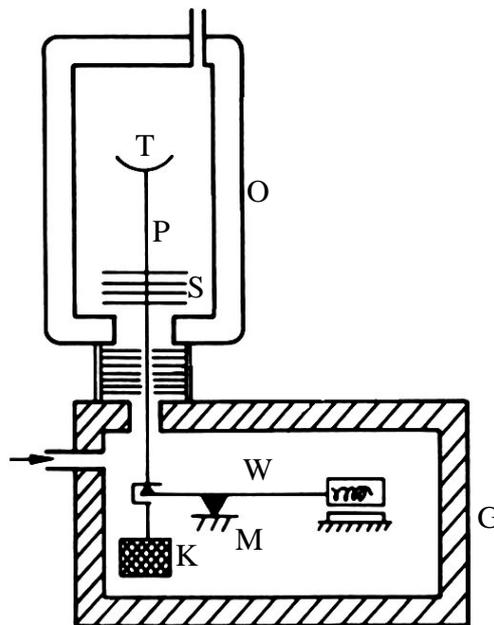


Abb. 1-1: Schematische Darstellung der Thermowaage.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Gerät handelt es sich um die Thermowaage STA 409 der Firma Netzsch - Gerätebau GmbH. Die wichtigsten Teile sind wie folgt gekennzeichnet:

- T : Tiegel aus Al_2O_3 - Sintermaterial zur Aufnahme der Probensubstanz
- P : Probenträger mit integriertem Thermofühler
- S : Strahlungsschutz aus Al_2O_3 - Sintermaterial
- O : Kanthal Edelmetallofen (25 - 1350 °C)
- W : Waagebalken mit Tarsierspiegel
- M : mechanische Schaltgewichte
- K : elektromagnetisches Kompensationssystem
- G : evakuierbares Gehäuse

Wird der Waagebalken W durch eine Masseänderung der Probe aus der Gleichgewichtslage ausgelenkt, so werden Betrag und Richtung der Auslenkung durch ein induktives System, den sogenannten induktiven Wegaufnehmer, gemessen. Das Ausgangssignal dieses Systems bewirkt über einen Regelkreis im elektromagnetischen Kompensationssystem K einen Spulenstrom, und damit ein rückdrehendes Moment im Feld eines Permanentmagneten, so daß die Auslenkung des Waagebalkens rückgängig gemacht wird, die Bewegungen in der Waage können so gering wie möglich gehalten werden. Das Ergebnis thermogravimetrischer Untersuchungen liegt als Meßkurve vor, welche derart interpretiert werden muß, daß charakteristische Temperaturen und die zugehörigen Masseänderungen sichtbar werden.

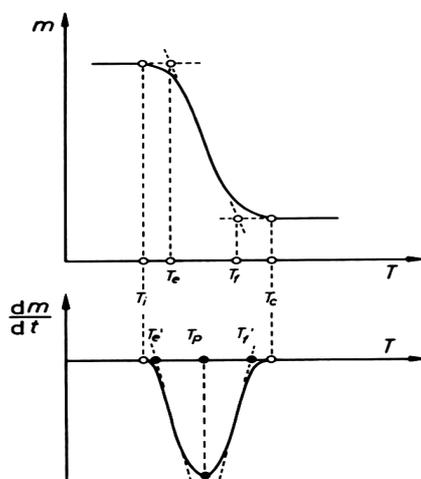


Abb. 1-2: Darstellung geeigneter Bereiche zur Ermittlung charakteristischer Temperaturen.

Abb. 1-2 verdeutlicht, daß für die Ablesung charakteristischer Temperaturen nur solche Bereiche der Meßkurve geeignet sind, die nicht durch Rauschen überlagert sind, also Maxima oder Minima der TG - Kurve sowie Schnittpunkte einer Wendetangenten mit der Basislinie. Wenig geeignet sind dagegen Temperaturen der ersten und letzten erkennbaren Masseänderung (T_i oder T_c). Werden charakteristische Temperaturen aus der differenzierten Meßkurve (DTG - Kurve) entnommen, so ist zu beachten, daß die mit der Wendetangente extrapolierten Temperaturen T_e' und T_f' nicht mit den entsprechenden Temperaturen T_e und T_f identisch sind, die mit $(dm / dt)_{\max}$ aus der TG - Kurve extrapoliert wurden. Die Masseänderung eines einzelnen Reaktionsschrittes ist aus der TG - Kurve leicht zu entnehmen, sofern zwischen zwei Reaktionen ein Plateau erreicht wird. Aus der differenzierten Meßkurve sind sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit dm / dt als auch die Temperatur der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit T_p unmittelbar zu entnehmen. Die Wirkung von Einflußgrößen auf die Meßkurve wird in [Anhang A3.1](#) erläutert.

1.3 Infrarotspektroskopie

Durch Absorption von Strahlung des infraroten Bereiches des elektromagnetischen Spektrums können Moleküle in Rotation und Schwingung versetzt werden. Es werden hierbei zwei Möglichkeiten unterschieden, solche Rotationen und Schwingungen zu messen, entweder indirekt als Streustrahlung im Raman - Spektrum oder direkt als Absorption im Infrarot - Spektrum. Die Lage von Absorptionsbanden im IR - Spektrum kann entweder in Einheiten der Wellenlänge λ des absorbierten Lichtes in μm oder in Einheiten der reziproken Wellenlänge, der sogenannten Wellenzahl, $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} angegeben werden. Die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ gibt die Anzahl der Wellen der Strahlung pro Zentimeter an:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}. \quad (1.3)$$

Zur Umrechnung von Wellenzahlen in Wellenlängen gilt unter Verwendung gebräuchlicher Maßeinheiten:

$$\text{Wellenzahl } \tilde{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \frac{10^4}{\text{Wellenlänge } \lambda \text{ (}\mu\text{m)}}. \quad (1.4)$$

Wellenzahlen haben den Vorteil, daß sie der Frequenz ν der absorbierten Strahlung und damit auch der Energie ΔE direkt proportional sind. Es gilt:

$$\Delta E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \tilde{\nu}, \quad (1.5)$$

mit c als Lichtgeschwindigkeit, h als Planckscher Konstante und ν als Frequenz. Der normale Bereich eines Infrarot - Spektrums liegt zwischen 4000 und 400 Wellenzahlen. Viele funktionelle Gruppen von organischen Molekülen zeigen Schwingungen mit charakteristischen Absorptionsbanden in definierten Bereichen des IR - Spektrums. Da sich diese Schwingungen zumeist auf die funktionelle Gruppe konzentrieren und den Rest des Moleküls nicht erfassen, kann diese relativ zweifelsfrei identifiziert werden. Das klassische IR - Spektrometer mit Prismen oder Beugungsgittern ist heute fast vollständig zugunsten des FT - IR - Spektrometers verdrängt. Zum Verständnis ist das Funktionsprinzip beider Spektrometer in [Anhang A 4](#) erwähnt.

1.4 Diffusionsmessungen

Bei der Betrachtung der zur experimentellen Bestimmung von Diffusionskoeffizienten zur Verfügung stehenden Methoden kann zunächst eine Unterteilung in stationäre und instationäre Verfahren vorgenommen werden.

Die stationären Meßtechniken basieren auf der von E. WICKE und R. KALLENBACH [11] entwickelten Methode, bei der die Untersuchung von Stofftransportprozessen durch die stationäre Gegenstromdiffusion zweier Komponenten erfolgt. Hierbei unterscheiden sich die instationären Verfahren mit ihrem geringeren experimentellen Aufwand von den stationären. Aufgrund dessen eignen sich erstgenannte eher zum Aufbau einer routinemäßig betriebenen Anlage, obgleich die Auswertung der Meßdaten komplizierter verläuft. In der vorliegenden Arbeit erfolgt die Untersuchung des Stofftransportes in Gas - Feststoff - Systemen mittels der instationären Uptake - Methode, die im folgenden beschrieben wird. Voraussetzung für dieses Verfahren ist, daß das Gas, dessen Transportgeschwindigkeit untersucht werden soll, an der Oberfläche des Feststoffes adsorbiert wird. Das Prinzip der Messung besteht darin, daß ein poröser Feststoff in einen Sorptionsraum gegeben wird, welcher anschließend mit dem Meßgas gefüllt wird. Nachdem sich zwischen der Stoffmenge im Gasraum und der Stoffmenge im Probenkörper ein Gleichgewicht eingestellt hat, wird dieses durch eine definierte Konzentrations- bzw. Druckänderung gestört. Durch Verfolgung der Stoffmengenänderung im Sorptionsraum in Abhängigkeit von der Zeit kann ein effektiver Diffusionskoeffizient ermittelt werden. Derartige 'Uptake' - Experimente werden entweder bei konstantem Druck bzw. konstanter Konzentration auf der Sorbensoberfläche, oder, wie in diesem Falle, bei veränderlichem Druck und konstantem Volumen des Sorptionsraumes durchgeführt. Hierbei erfolgt die Messung der Gleichgewichtseinstellung durch Aufnahme der Änderung des Absolutdruckes im Sorptionsraum, wobei dieser ein möglichst kleines Volumen aufweisen sollte, damit die während der Messung auftretende Stoffmengenänderung groß ist, um eine hinreichend große Druckänderung im Sorptionsraum zu erzeugen. Des weiteren erweist sich die Verwendung von hohen Abtastraten bei der Detektion der Meßwerte als vorteilhaft, da so auch sehr schnell verlaufende Diffusionsvorgänge verfolgt werden können. Solche Untersuchungen werden allerdings dadurch begrenzt, daß die Zufuhr des Meßgases zu Beginn der Messung durch verhältnismäßig lange Leitungen erfolgt, so daß dieser Transport schnell geschwindigkeitsbestimmend werden kann. Dieser sogenannte 'Ventil - Effekt' wird in einer verbesserten Weiterentwicklung der Methode vermieden, indem die Konzentrations - bzw. Druckänderung im Sorptionsraum sprunghaft z.B. durch die Verringerung des Sorptionsraumvolumens mittels eines beweglichen Stempels oder eines Metallbalgs herbeigeführt wird [12].

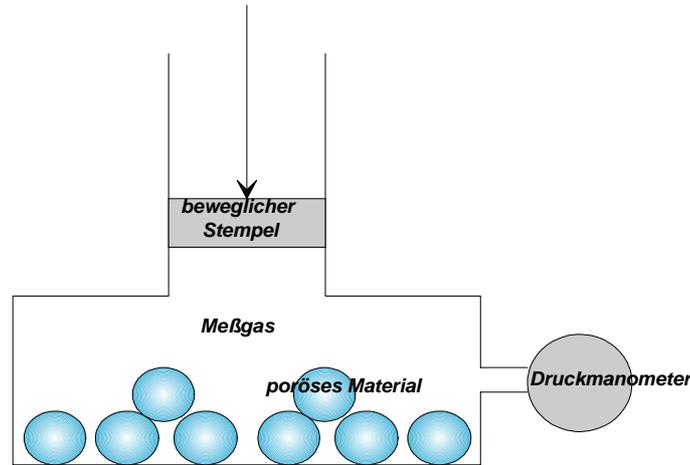


Abb. 1-1: Meßprinzip der Uptake - Anlage.

Die Meßempfindlichkeit der in **Abb. 1-1** schematisch dargestellten Anlage kann noch durch die Kombination mit einer sogenannten Differenz - Meßtechnik gesteigert werden, wobei die Druckänderung im Sorptionsraum nicht gegen den konstanten Außendruck, sondern gegen den Druck in einem zweiten Volumen, welches den gleichen Bedingungen wie der Sorptionsraum unterliegt, gemessen wird. Hierdurch wird erreicht, daß sich äußere Einflüsse wie z.B. Temperaturschwankungen zwischen dem Meßteil der Apparatur und dem Probengefäß sowie innere Einflüsse, etwa die Adsorption an den Gefäßwandungen, nicht auf die Messung auswirken. Obwohl der Druck im Sorptionsraum sprunghaft geändert wird, kann bei engporigen Systemen davon ausgegangen werden, daß der Stofftransport im Porenraum nach einem Mechanismus erfolgt, bei dem nicht mehr zwischen Konvektion und Diffusion unterschieden werden kann. Es kann dann angenommen werden, daß der Stofftransport nur durch Diffusion des Gases A im Korn erfolgt. Auf der Grundlage des Fick'schen Transportgesetzes lautet der Ausdruck für die Stoffstromdichte:

$$\vec{J}_A = -D^{\text{effektiv}} \cdot \nabla c_A^* , \quad (1.6)$$

wobei c_A^* die Konzentration von A im Porenraum in Bezug auf das Kornvolumen und D^{effektiv} den effektiven Diffusionskoeffizienten bezeichnen. Da die Transportuntersuchungen bei gleichzeitiger Adsorption der Komponente A im Innern des Kornes erfolgen, muß die damit verknüpfte Stoffmengenänderung in der Formulierung der Kornbilanzgleichung berücksichtigt werden:

$$\frac{\partial c_A^*}{\partial t} + \frac{\partial c_A^{*,a}}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_A , \quad (1.7)$$

mit $c_A^{*,a}$ als der auf das Kornvolumen bezogenen Mole von adsorbiertem A .

Mit

$$c_A^* = c_A \cdot \varepsilon \quad (1.8)$$

$$c_A^{*,a} = c_A^a \cdot \varepsilon, \quad (1.9)$$

wobei ε die Porosität des Kornmaterials bedeutet, ergibt sich

$$\varepsilon \cdot \left(\frac{\partial c_A}{\partial t} + \frac{\partial c_A^a}{\partial t} \right) = \nabla \cdot (D^{\text{effektiv}} \cdot \nabla \varepsilon \cdot c_A) \quad (1.10)$$

Bei einem lokal eingestellten Adsorptionsgleichgewicht ist c_A^a eine Funktion von c_A :

$$c_A^a = f^*(c_A). \quad (1.11)$$

Einsetzen von (1.7) und (1.11) in (1.6) ergibt

$$(1 + f'(c_A)) \frac{\partial c_A}{\partial t} = \nabla \cdot (D^{\text{effektiv}} \cdot \nabla c_A) \quad (1.12)$$

mit

$$D^{\text{effektiv}} = D^{\text{gemessen}} \cdot (1 + f'(c_A)), \quad (1.13)$$

wobei f' die Ableitung der Funktion (1.11) ist. Die Funktion $f'(c_A)$ erhält man aus der Adsorptionsisothermen. Für die Lösung der Differentialgleichung (1.12) gelten folgende Anfangs- und Randbedingungen:

Anfangsbedingungen:	$c_A = c_{A,0}$	am Kornrand für $t = 0$
	$c_A = c_{A,\infty}$	im Korninnern für $t = 0$.
Randbedingungen:	$\nabla c_A = 0$	im Zentrum des Korns für alle t
	$V_g \cdot \frac{dC_A}{dt} = A_s \cdot j_A$	am Kornrand für alle t

mit A_s als für die diffundierende Komponente zugängliche äußere Kornoberfläche und C_A als Konzentration A im Volumen V_g der Kornumgebung. Des weiteren ist zur Lösung der

Differentialgleichung (1.12) die Korngeometrie vorzugeben. Vorteilhafterweise kann der Drucksprung, welcher das Adsorptionsgleichgewicht stört, so klein gewählt werden, daß die Adsorptionsisotherme im betreffenden Druckbereich näherungsweise als linear angesehen werden kann. Liegt ebenfalls ein konzentrationsunabhängiger effektiver Diffusionskoeffizient vor, so existieren in der Literatur hierfür analytische Lösungen [13] [14]. Dem Programm zur Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten liegt zunächst die Stoffbilanzgleichung für einen entsprechenden geometrischen Körper zugrunde. In dieser Arbeit sind alle behandelten Teilchen kugelförmig, es können jedoch auch Teilchen mit Plattengeometrie berechnet werden [15] [16]. Eine Lösung für Teilchen mit Zylindergeometrie liegt aufgrund der besonderen Bedingungen im Bereich der Kanten zur Zeit noch nicht vor. Zunächst muß jedoch mit Hilfe numerischer Lösungsverfahren die Stoffbilanzgleichung gelöst werden. Die Stoffbilanzgleichung für Kugeln lautet

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \frac{D^{\text{effektiv}}}{(1+f'(c_A))} \cdot \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial c_A}{\partial r} \right). \quad (1.14)$$

$f'(c_A)$ stellt die Steigung der Adsorptionsisothermen dar und wird nachfolgend mit β bezeichnet, r ist die radiale Ortskoordinate in einer Kugel mit dem Radius R . Die Lösung dieser Gleichung erfolgt mit Hilfe eines numerischen Verfahrens, in dessen Verlauf man durch Taylor - Reihenentwicklung ein Gleichungssystem erhält, mit dem mit h als Länge des Ortsintervalls unbekannte c_A - Werte am Ort $n \cdot h$ zum Zeitpunkt k aus bekannten Werten am Ort $n \cdot h$ zu einem früheren Zeitpunkt bestimmt werden können, n ist eine ganze Zahl und größer als eins. Mit Hilfe bekannter Rand- und Anfangswerte kann so die zeitliche Änderung des Konzentrationsprofils im Korn berechnet werden. Zur Bestimmung eines effektiven Diffusionskoeffizienten werden die gemessenen $C_A(t)$ - Werte mit den berechneten $c_A(R, t)$ - Werten verglichen. Diese Anpassung erfolgt mit einem Computerprogramm, das den Diffusionskoeffizienten solange verändert, bis

$$\int_0^{\infty} [C_A(t) - c_A(R, t)]^2 dt = \text{Min} \quad (1.15)$$

erfüllt ist. Dies erfolgt mit Hilfe des sogenannten Thomas - Verfahrens [17]. Hierbei weisen die Gleichungssysteme in Matrixschreibweise eine Koeffizientenmatrix mit tridiagonaler Struktur auf. Das Thomas - Verfahren erweist sich zur Lösung solcher Systeme als vorteilhaft, da es berücksichtigt, daß die meisten Elemente der Matrix Null sind und somit die Zahl der Rechenschritte minimiert. Dadurch werden sowohl Rundungsfehler als auch die Rechenzeit klein gehalten. Im folgenden Schritt muß das Minimum von (1.15) durch geeignete Wahl eines Wertes des Diffusionskoeffizienten bestimmt werden. Hierzu bieten sich Verfahren an, die lediglich die Programmierbarkeit des zu optimierenden Ausdruckes verlangen. Diese Routinen basieren auf dem Prinzip, einen Wert x in einem Intervall

$a \leq x \leq b$ so zu bestimmen, daß eine Funktion $f(x)$ einen Extremwert ergibt. Man erhält hierbei allerdings nicht den exakten x - Wert, sondern ein Intervall, welches diesen Wert enthält. Die Breite des Intervalls gibt somit die Unsicherheit an, mit der der x - Wert bestimmt wurde. In diesem Fall kommt das sogenannte Fibonacci - Verfahren [18] zum Einsatz. Das in dieser Arbeit verwendete Programm [12] zur Bestimmung eines effektiven Diffusionskoeffizienten ist schematisch in **Abb. 1-2** dargestellt:

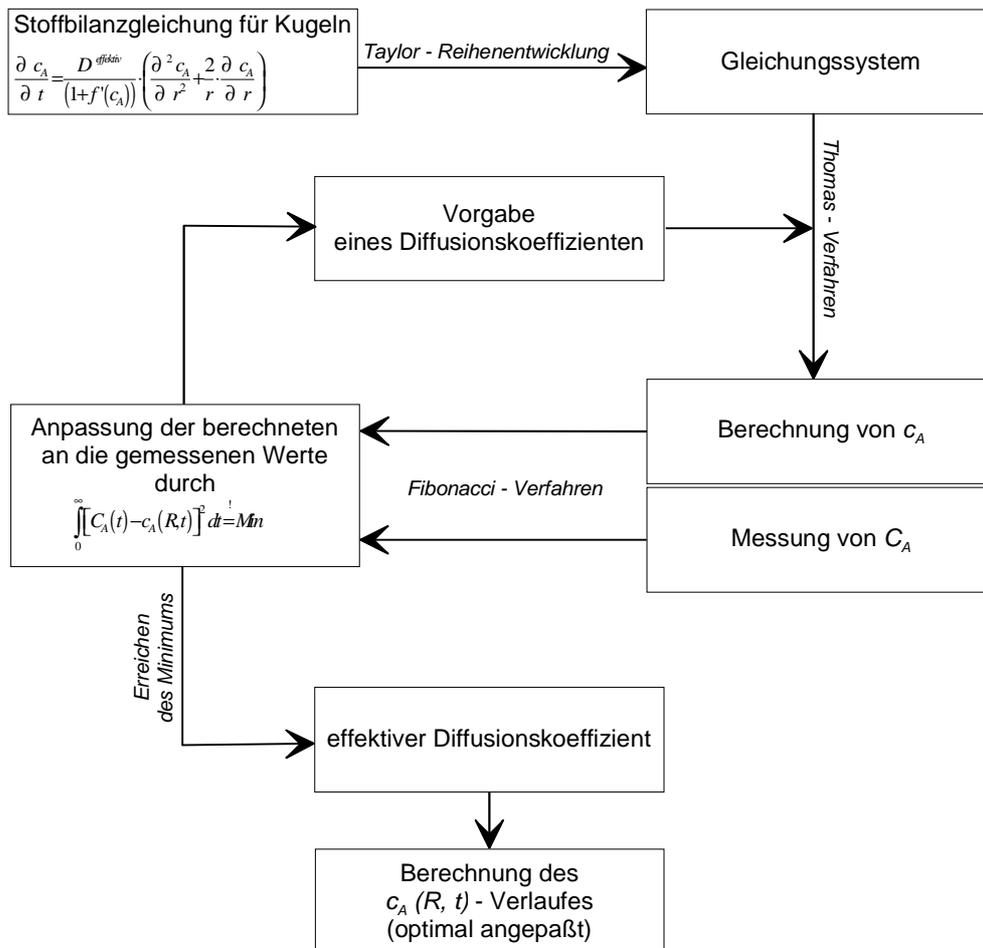


Abb. 1-2: Schematischer Verlauf der Auswertung durch das Computerprogramm.

Es besteht aus einem Hauptprogramm *crani*, in dem dann die Unterprogramme *abweichung()*, *koeff()*, *rvekt()*, und *thoma()* aufgerufen werden. Nachdem im Hauptprogramm im sogenannten Parameter - Block die Werte für einige Variable eingegeben wurden, erfolgt die Festlegung der Anzahl der Ortsintervalle, also die Zahl der theoretischen Segmente, in die die Kugel unterteilt wird, bzw. die Berechnung der Länge eines Teilintervalls. Anschließend werden die entsprechenden Meßwerte aus einer Datei eingelesen. Mit Hilfe des angegebenen Intervalls, in dem der effektive Diffusionskoeffizient vermutet wird, kann über das Thomas - Verfahren im Unterprogramm *thoma()* das Gleichungssystem zur Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten gelöst werden. Dazu wird vorher in den

Routinen $koeff()$ und $rvekt()$ das Gleichungssystem in Matritzenschreibweise abgelegt. Durch den so gewonnenen c_A - Wert kann mit dem Fibonacci - Verfahren in der Routine $abweichung()$ die Abweichung der c_A - Werte von den gemessenen C_A - Werten berechnet werden. Diese Routine wird solange durchlaufen, bis sich für die Abweichung ein minimaler Wert ergibt. Im Verlauf dieser Berechnungen wird das Intervall für den Diffusionskoeffizienten immer kleiner, so daß sich aus den Werten des verbliebenen Intervalls durch Mittelwertbildung der effektive Diffusionskoeffizient ergibt. Mit diesem wird schließlich der $c_A(R, t)$ - Verlauf berechnet und es kann eine Darstellung des Ergebnisses wie in **Abb. 1-3** erfolgen.

Um die Zuverlässigkeit des Programms zu testen, wurden Kontrollmessungen durchgeführt, deren Bedingungen identisch sind mit denen von LERCH. Zu diesem Zweck wurde das Trägermaterial AF 125 mit n - Butan bei 273 K vermessen. Die Ergebnisse stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit gut überein (vgl. [12], S. 96 - 98):

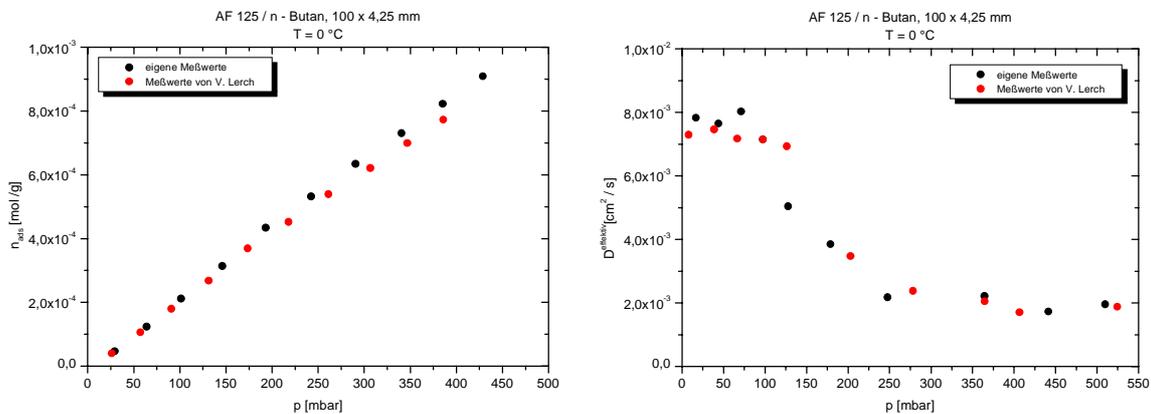


Abb. 1-3: Vergleich der Meßwerte zur Überprüfung der Programmfunktion.

1.4.1 Die Uptake - Anlage

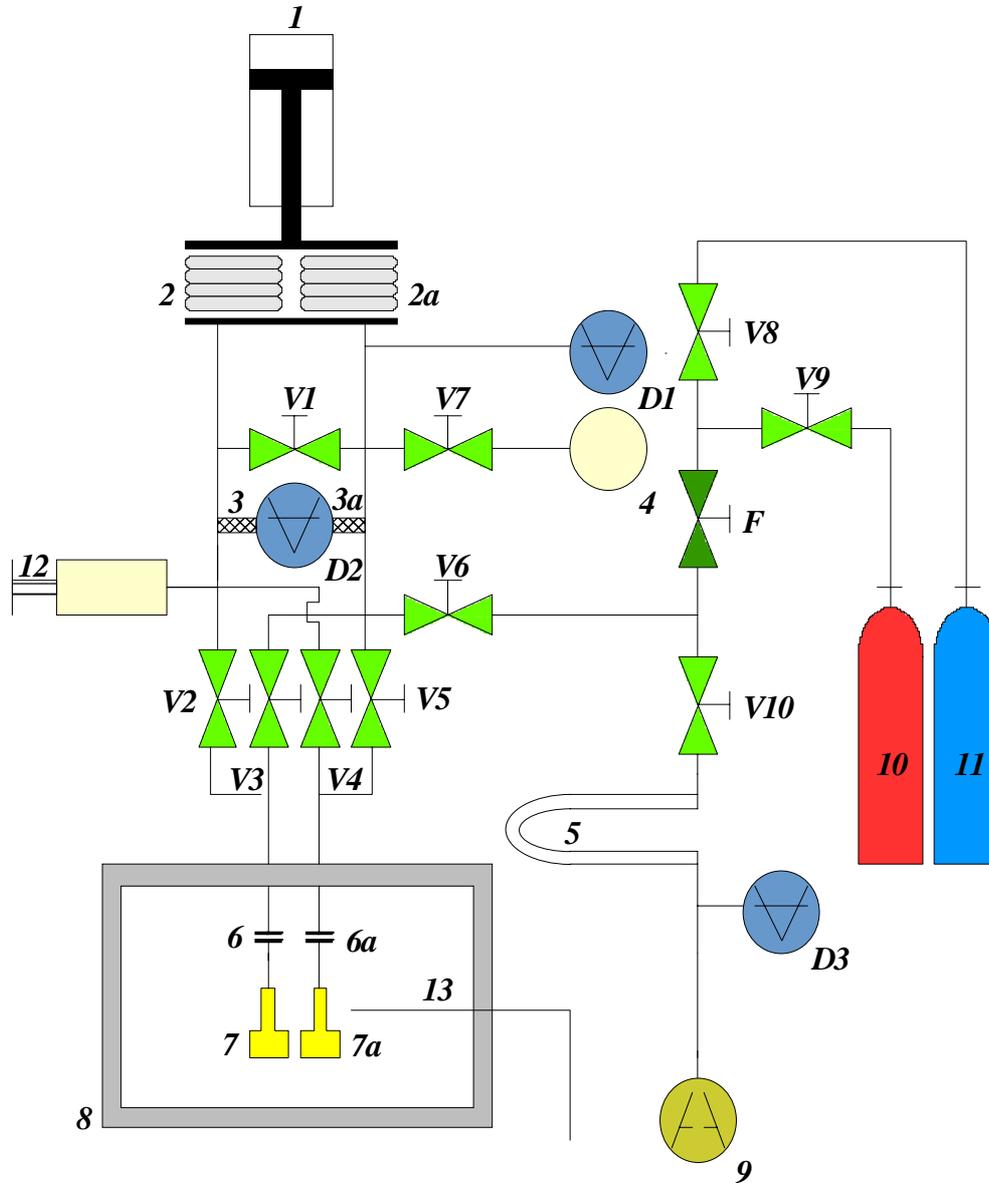


Abb. 1-1: Schematische Darstellung der Uptake - Anlage.

V1 - V10	: pneumatisch gesteuerte Faltenbalg - Ventile	5	: Kühlfalle
F	: Feinregulier - Ventil	6, 6a	: Gefäßanschluß
D1, D3	: Absolutdrucksensoren	7	: Probengefäß
D2	: Differenzdrucksensor	7a	: Referenzgefäß
1	: doppelwirkender Kurzhubzylinder mit Führungseinheit	8	: Flüssigbad - Thermostat
2, 2a	: Metallbälge	9	: Vakuumpumpe
3, 3a	: Metallschläuche	10	: Meßgas
4	: Zusatzvolumen	11	: Helium
		12	: Volumenausgleichseinheit
		13	: Temperaturmeßfühler

Die in **Abb. 1-1** schematisch dargestellte Anlage besteht aus den beiden metallenen Gefäßen 7 und 7a, von denen 7 das Probenmaterial enthält, die über die Ventile V2 und V5 mit den Metallbälgen 2 und 2a verbunden sind, welche über den doppeltwirkenden Kurzhubzylinder 1 gedehnt oder komprimiert werden können. Der Kurzhubzylinder wird mit etwa 7 bar Preßluft oder Stickstoff aus einer Gasflasche betrieben, so daß das Apparatvolumen sowie der Absolutdruck in der Apparatur sprunghaft verändert werden können. Proben- und Referenzgefäß befinden sich zur genauen Temperierung in einem thermostatisierten Flüssigkeitsbad 8, dessen Temperatur über den Meßfühler 13 abgelesen wird. Über die Ventile V6 und V10 ist die Anlage mit einer Vakuumpumpe verbunden. An das Probengefäß 7 angeschlossen ist die Volumenausgleichseinheit 12, mit der durch Komprimieren eines Metallbalges durch eine Schraube das Volumen der Anlage innerhalb enger Grenzen variiert werden kann. So ist es möglich, Abweichungen zum Referenzvolumen 7a, die aus bautechnischen Ungenauigkeiten, wie etwa den Totvolumina der verwendeten Sensoren sowie der Einlage von Probenmaterial entstehen, auszugleichen. Über die Ventile V8 und V9 können mittels des Feinreguliertventils F sowohl Helium als auch das Meßgas zu einem bestimmten Druck, ablesbar über den Absolutdrucksensor D1, in die Anlage dosiert werden. Handelt es sich bei dem Meßgas um einen bei Raumtemperatur gasförmigen Stoff, kann die Dosierung über eine Druckgasflasche erfolgen. Stellt der zu vermessende Stoff dagegen bei Raumtemperatur eine Flüssigkeit dar, wird diese in ein Metallgefäß gefüllt und anstelle der Gasflasche an die Anlage angeschlossen. Dieses Gefäß wird sodann mit flüssigem Stickstoff eingekühlt, um die darin befindliche Flüssigkeit zur extremen Herabsetzung des Dampfdruckes einzufrieren, so daß nun die Anlage samt Vorratsgefäß evakuiert werden kann. Ist das Endvakuum erreicht, werden V9 und V10 geschlossen und der Vorratsbehälter wieder auf Raumtemperatur erwärmt. Über der Flüssigkeit stellt sich der Dampfdruck bei Raumtemperatur ein, so daß dieses Gas als Meßgas in die Anlage dosiert werden kann. Das Ventil V7 trennt das für die Volumenbestimmung der Apparatur benötigte und genau bekannte 'Zusatzvolumen' 4 ab. Die Volumenbestimmung der Apparatur wird bei der Aufnahme einer Adsorptionsisotherme notwendig, da zur Bestimmung der adsorbierten Stoffmenge über das ideale Gasgesetz das Apparatvolumen bekannt sein muß. Für die erste Messung wird nach Erreichen des Endvakuums das Ventil V10, welches die Vakuumpumpe von der Anlage trennt, geschlossen und eine bestimmte Menge Gas eindosiert, so daß der Dosierdruck etwa zehn Prozent des Dampfdruckes des Meßgases bei Raumtemperatur beträgt. Nach dem Öffnen der Ventile zum Probengefäß wird das Adsorptionsgleichgewicht (Druckkonstanz) abgewartet. Wenn die Messung gestartet wird, schließt sich V1 automatisch und die beiden Bälge 2 und 2a verursachen einen definierten Drucksprung und der Differenzdrucksensor D2 mißt nun die Druckänderung im Probengefäß über einen definierten Zeitraum, bis das neue Adsorptionsgleichgewicht erreicht ist. Im Referenzgefäß bleibt der Druck konstant, lediglich im Probengefäß wird das Adsorptionsgleichgewicht gestört. Während dieser Zeit wird mit einer zuvor eingegebenen Abtastrate die Druckänderung verfolgt und vom Rechner gespeichert. Nach dieser Meßzeit begeben sich die Bälge automatisch in die Ausgangsstellung zurück. Mit dem erhaltenen Datensatz

aus Druckdifferenz / Zeit - Wertepaaren kann nun die Auswertung durch Umrechnung der $\Delta p(t)$ - Werte in $c(t)$ - Werte erfolgen. Dieses Verfahren wird, ohne die Apparatur zwischendurch zu evakuieren, mit angemessenen Dosierschritten wiederholt, bis die Meßgrenze erreicht ist. Diese ist entweder durch den Dampfdruck des Meßgases, welches sonst bei zu hohen Drücken kondensieren würde, oder durch den Meßbereich des Absolutdrucksensors bedingt. Letzterer liefert im Druckbereich von 0 - 600 Millibar hinreichend genaue Werte.

Im zweiten Schritt der Auswertung wird durch das oben beschriebene Programm der Diffusionskoeffizient D^{gemessen} für diese Messung errechnet. Bei diesem Diffusionskoeffizienten handelt es sich um folgenden Ausdruck:

$$D^{\text{gemessen}} = \frac{D^{\text{effektiv}}}{1 + \beta} \quad (1.16)$$

Jene berechneten Werte werden dann zusammen mit den experimentellen graphisch gegen die Zeit dargestellt. Liegen die Punkte der experimentellen Werte auf der berechneten Kurve, wurde der Wert für den Diffusionskoeffizienten richtig berechnet. Nachfolgende Abbildung zeigt die Darstellung einer solchen ausgewerteten Messung für das System TPWS / CO₂ mit einer Korngröße von 4,25 mm bei einer Temperatur von 0 °C:

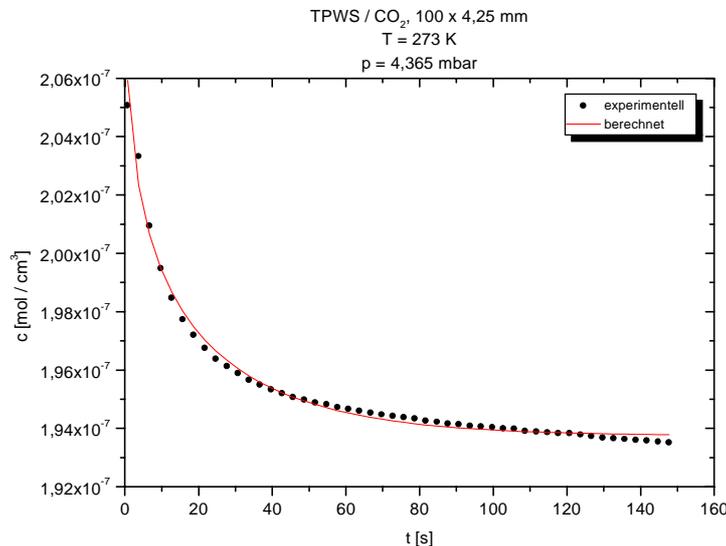


Abb. 1-2: Darstellung einer typischen Meßkurve der Uptake - Anlage.

Mit der Uptake - Anlage können auch Adsorptionsisothermen aufgenommen werden. Hierbei werden der Dosierdruck p_1 und der Gleichgewichtsdruck p_2 sowie die Temperatur T in Kelvin gemessen, das Referenzvolumen V_{Ref} , das Probenraumvolumen V_{Prob} , und das

Apparatevolumen V_{App} der Anlage sind zuvor bestimmt worden. Die gesuchte adsorbierte Stoffmenge n_{ads} kann dann für den ersten Schritt über

$$n_{\text{ads}}^1 = \frac{p_1^1 \cdot V_{\text{Ref}}}{RT} - \frac{p_2^1 \cdot V_{\text{App}}}{RT} \quad (1.17)$$

und für den i -ten Schritt über

$$n_{\text{ads}}^i = \frac{V_{\text{Ref}} \cdot (p_1^i - p_2^i) - V_{\text{Prob}} \cdot (p_2^i - p_2^{i-1})}{RT} \quad (1.18)$$

berechnet werden. Im ersten Schritt wird bei geschlossenem Ventil V1 eine bestimmte Menge Gas eindosiert, der Wert für den entsprechenden Druck gespeichert und V1 wieder geöffnet. Hat sich ein Gleichgewicht eingestellt, wird der Gleichgewichtsdruck gemessen und der Wert ebenfalls gespeichert. Zu diesem Gleichgewichtsdruck wird dann erneut Gas hinzudosiert, auf Gleichgewicht gewartet und der Gleichgewichtsdruck gemessen. Es ergeben sich so Wertepaare aus Dosier- und Gleichgewichtsdruck, die vom Auswertungsprogramm in Wertepaare von Gleichgewichtsdruck und adsorbierter Stoffmenge umgerechnet und automatisch in der Datei 'isotherm.dat' gespeichert werden. Des Weiteren werden die Dateien 'langmuir.dat' und 'bet.dat' angelegt, in denen die Wertepaare von reziproker adsorbierter Stoffmenge und reziprokem Gleichgewichtsdruck sowie $\frac{p}{n_{\text{ads}} \cdot (p_0 - p)}$ und $\frac{p}{p_0}$ gespeichert werden. Hierzu muß der Dampfdruck p_0 bei der entsprechenden Temperatur berechnet und eingegeben werden. Die Berechnung des Dampfdruckes kann mit der folgenden Formel erfolgen [19]:

$$\log p = -\frac{0,05223 \cdot a}{T} + b. \quad (1.19)$$

Diese Formel kann in einem Temperaturintervall angewendet werden. Die Angabe von T erfolgt in Kelvin und der Druck ergibt sich in Torr. Die Werte für a und b können Tabellen entnommen werden [19].

Kapitel 2

Mechanismen des Stofftransportes

Der Prozeß des diffusiven Stofftransportes in porösen Systemen setzt sich in vielen Fällen aus drei Mechanismen zusammen: der normalen Gasdiffusion, der Knudsendiffusion und der Oberflächendiffusion. Wie groß der Anteil der genannten Teilprozesse am Gesamtstofftransport ist, hängt unter anderem vom Gasdruck, der Temperatur und der Porenstruktur des Feststoffes ab. Weist das poröse Material eine BET - Oberflächen von mehr als $500 \text{ m}^2 / \text{g}$ auf, so kann unter der Voraussetzung der Adsorption davon ausgegangen werden, daß ein erheblicher Anteil des im porösen System befindlichen Gases im adsorbierten Zustand vorliegt. Besteht zwischen Kornzentrum und Kornaußenseite ein Konzentrationsunterschied, kann ein großer Teil des Gesamtstofftransportes über die Oberfläche erfolgen. Wie die einzelnen Teilprozesse zum Gesamtprozess zusammengefügt werden müssen, ist nachfolgend beschrieben. Anschließend erfolgt die Betrachtung einiger Modelle zur Oberflächendiffusion.

2.1 Adsorptionsmodelle

Um die Ereignisse auf Oberflächen zu beschreiben, soll zunächst die Terminologie von Adsorptionsvorgängen in der folgenden Graphik veranschaulicht werden:

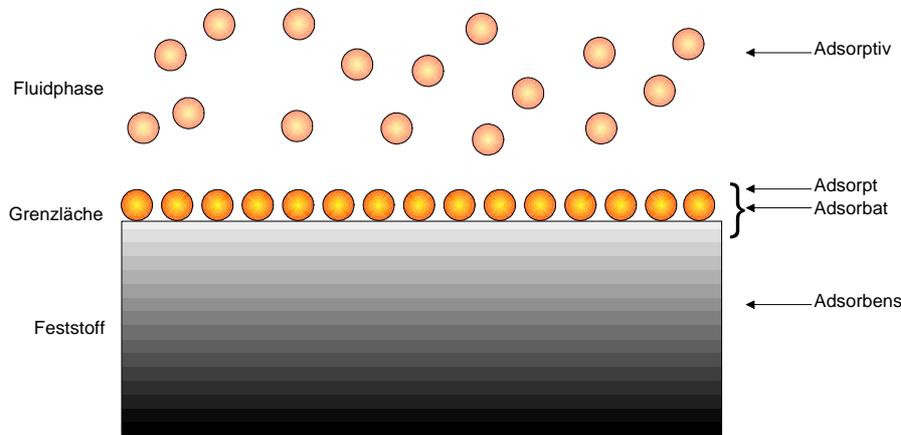


Abb. 2-1: Terminologie der Adsorptionsvorgänge.

Eine gebräuchliche Technik zur Charakterisierung von porösen Feststoffen besteht in der Physisorption von Gasen. Die Menge des Gases (Adsorbat), die vom Feststoff (Adsorbens) aufgenommen wird, ist proportional zur Masse der Probe und hängt zusätzlich von der Temperatur T , dem Gasdruck p sowie den Eigenschaften von Gas und Feststoff ab. Allgemein stellen solche Physisorptionsmessungen eine Möglichkeit dar, die dem Adsorbat zugängliche Oberfläche sowie das kumulative Porenvolumen bis zu einem durch das Adsorbat begrenzten Maximalwert zu bestimmen. Für eine gegebene Kombination von Meßgas und Feststoff kann die adsorbierte Stoffmenge n_{ads} bei konstanter Temperatur als Funktion des relativen Druckes dargestellt werden:

$$n_{\text{ads.}} = f\left(\frac{p_m}{p_0}\right) \quad (2.1)$$

Hierin beschreiben p_0 den Sättigungsdampfdruck des Gases und p_m den Meßdruck. Dies ist eine allgemeine Form der Adsorptionsisothermen, wenn die Temperatur kleiner als die kritische Temperatur des Meßgases ist. Da jedes Adsorptionsgleichgewicht durch die Temperatur, die Konzentration des Adsorptivs sowie die adsorbierte Stoffmenge genau definiert ist, lassen sich durch die entsprechende Auftragung Adsorptionsisothermen erstellen. Zur Beschreibung von Adsorptionsgleichgewichten existieren in der Literatur mehrere Modelle.

Die von LANGMUIR [20] gefundene Isotherme für monomolekulare Bedeckung geht von der Annahme aus, daß die Oberfläche homogen ist und alle Adsorptionsplätze energetisch gleich sind. Dieses einfachste Adsorptionsmodell beruht unter anderem auf der Annahme der Äquivalenz aller Adsorptionsplätze und der Unabhängigkeit von der Besetzung der Nachbarplätze. Es ergibt sich für den Bedeckungsgrad θ folgende Beziehung:

$$\theta = \frac{N}{N_m} \quad (2.2)$$

mit N als Anzahl der besetzten, und N_m als Anzahl der maximal vorhandenen Adsorptionsplätze. Da im Gleichgewicht Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit gleich sein müssen, ist der Bedeckungsgrad θ ferner definiert als

$$\theta = \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (2.3)$$

mit

$$b = \frac{k_{\text{ads}}}{k_{\text{des}}},$$

wobei k_{ads} und k_{des} jeweils die Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption bzw. der Desorption darstellen. Der Bedeckungsgrad nimmt mit dem Druck zu, erreicht aber erst für sehr hohe Drücke den maximalen Wert von eins. Aus (2.2) und (2.3) ergibt sich die Geradengleichung

$$\frac{1}{N} = \frac{1}{N_m} + \frac{1}{N_m \cdot b} \cdot \frac{1}{p}, \quad (2.4)$$

so daß bei einer Auftragung der reziproken adsorbierten Stoffmenge gegen den reziproken Gleichgewichtsdruck die Werte für N_m , also die monomolekulare Bedeckung, und der Geschwindigkeitskonstanten b ermittelt werden können.

Für die Langmuir - Isotherme ergibt sich dann folgendes Bild:

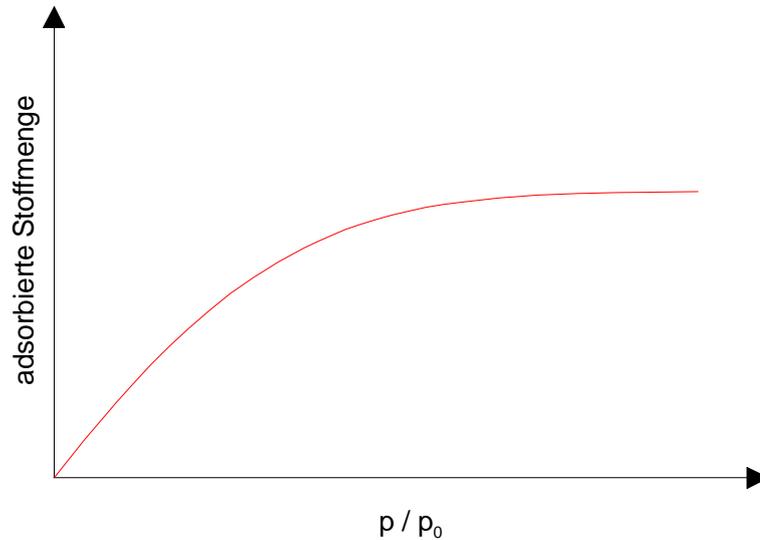


Abb. 2-2: Schematische Darstellung der Langmuir - Isothermen.

Ein weiteres Modell stellt jenes von BRUNAUER, EMMET und TELLER [21] (BET - Modell) dar. Hierfür werden unter anderem folgende Annahmen gemacht:

- ✧ Auf der gesamten Feststoffoberfläche erfolgt zunächst monomolekulare Bedeckung, hierbei sind alle zugänglichen Adsorptionsplätze energetisch gleichwertig.
- ✧ Zwischen benachbarten adsorbierten Molekülen herrschen keine Wechselwirkungen.
- ✧ Bei entsprechend hohen Partialdrücken des Adsorbats kommt es zur mehrschichtigen Bedeckung, jedes adsorbierte Teilchen kann als Adsorptionsplatz für ein anderes Teilchen dienen. Dieser Vorgang ist als Kondensation auf der Monoschicht beschreibbar, wobei die Energien für alle Schichten oberhalb der zweiten konstant sind.

Diese BET - Isotherme wird durch folgende Beziehung beschrieben:

$$\frac{n}{n_M} = \frac{CP}{1-P} \cdot \frac{1-(N+1) \cdot P^N + N \cdot P^{N+1}}{1+(C-1) \cdot P - C \cdot P^{N+1}} \quad (2.5)$$

mit

$$C = k \cdot e^{\frac{q_{\text{Ads}} - q_{\text{Kond}}}{RT}}$$

Hierbei beschreiben n die pro Gramm adsorbierte Stoffmenge, n_M die in der ersten Schicht zu adsorbierende Stoffmenge, N die Zahl der adsorbierten Schichten und P das Verhältnis

des Gleichgewichtsdrucks p bei einer Belegung n zum Sättigungsdruck p_0 . C entspricht einer Konstanten, die von der Differenz aus Adsorptionswärme und Kondensationswärme abhängt, der Faktor k wird meist gleich eins gesetzt. Wenn N gegen unendlich geht, vereinfacht sich Gleichung (2.5) zu

$$\frac{p}{n_{\text{ads}} \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{C \cdot N_m} + \frac{C-1}{C \cdot N_m} \cdot \frac{p}{p_0}. \quad (2.6)$$

Durch die graphische Auftragung von $\frac{p}{n_{\text{ads}} \cdot (p_0 - p)}$ gegen $\frac{p}{p_0}$ resultiert die BET - Darstellung der Isothermen, woraus die monomolekulare Bedeckung N_m und der C - Wert, welcher Informationen über die Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat enthält, ermittelt werden können. Bei entsprechend hohen Partialdrücken kommt es zu multimolekularer Bedeckung, so daß jedes adsorbierte Teilchen wiederum als Adsorptionsplatz für ein anderes Teilchen dient. Im folgenden Bild wird unter der Voraussetzung, daß die adsorbierten Teilchen mit der Unterlage stärker wechselwirken als untereinander, der Übergang von monomolekularer zu multimolekularer Belegung sichtbar:

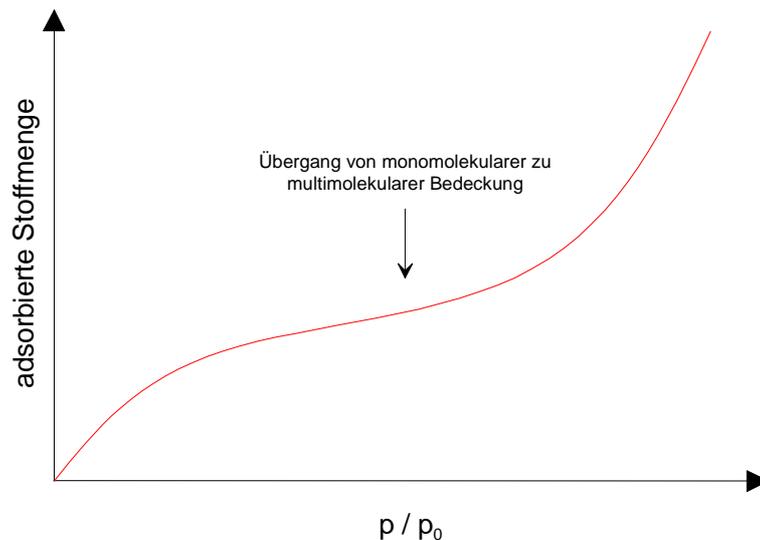


Abb. 2-3: Schematische Darstellung der BET - Isothermen.

Mit diesen Daten kann auch die Oberfläche S_{BET} der Probe berechnet werden:

$$S_{\text{BET}} = \varpi \cdot N_L \cdot N_m, \quad (2.7)$$

wobei ϖ den Platzbedarf pro Teilchen und N_L die Avogadro - Konstante angeben. Die Form der Adsorptionsisothermen ist unter anderem von der Porentextur des Feststoffes abhängig. Aus ihrem Verlauf können Informationen über das Porensystem des Feststoffes

gewonnen werden. Die meisten Isothermen lassen sich in eine der fünf Klassen der von BRUNAUER, DEMING, DEMING und TELLER [22] vorgeschlagenen Klassifikation (BDDT - Klassifikation) einstufen (Anhang A 1). Diese stehen in unmittelbarem Zusammenhang mit der Einstufung der Adsorbentien nach ihrer vorherrschenden Porengröße. Die Einteilung der Porengrößen erfolgt nach einer IUPAC - Norm [23] :

1. Mikroporen : < 2 nm ($< 20 \text{ \AA}$)
2. Mesoporen : 2 - 50 nm (20 - 500 \AA)
3. Makroporen : > 50 nm ($> 500 \text{ \AA}$)

Bei mesoporösen Systemen treten bei der Desorption häufig von der Adsorptionsisothermen abweichende Isothermen auf, was bedeutet, daß es zwei Gleichgewichtszustände für einen Wert von p/p_0 gibt. Nach DE BOER [24] werden verschiedenen Hystereseformen unterschiedliche Porenformen zugeordnet. Einige dieser Sorptionshysteresen sind in Anhang A 2 mit den dazugehörigen Porenformen dargestellt.

2.2 Diffusiver Stofftransport

Der Diffusionsmechanismus in porösen Feststoffen wird durch die Natur der diffundierenden Teilchen sowie deren Wechselwirkungen untereinander und mit dem Feststoff bestimmt. Die verschiedenen Diffusionsmechanismen und die dazugehörigen Stofftransportmodelle, mit deren Hilfe eine Interpretation der gemessenen Diffusionskoeffizienten möglich ist, können unter anderem durch das Verhältnis der mittleren freien Weglänge λ_m der diffundierenden Teilchen zum Porendurchmesser d_p abhängen.

So spricht man von Gasdiffusion, wenn die mittlere freie Weglänge viel kleiner ist als die mittlere Hohlraumweite, Stöße der Moleküle untereinander erfolgen wesentlich häufiger als Stöße mit der Porenwand. Der Gasdiffusionskoeffizient D_{Gas} berechnet sich nach der kinetischen Gastheorie wie folgt:

$$D_{\text{Gas}} = \frac{2}{3\pi\sigma^2} \cdot \left(\frac{kT}{p_m} \right) \cdot \sqrt{\left(\frac{RT}{M\pi} \right)} \quad (2.8)$$

mit p_m als Meßdruck, k als Boltzmann - Konstante und σ als Stoßdurchmesser. In porösen Feststoffen ist der Transport der Teilchen durch das Feststoffgerüst behindert, die Berechnung des Diffusionskoeffizienten gestaltet sich daher schwieriger, da eine genaue Beschreibung der Porenstruktur erforderlich ist. Porenstrukturmodelle werden der tatsächlichen Struktur meist nicht gerecht, so daß der Struktureinfluß durch einen sogenannten Labyrinthfaktor χ oder dessen Kehrwert κ beschrieben wird, der aus dem Transportmecha-

nismus und aus experimentell ermittelten Diffusionskoeffizienten abgeleitet werden kann. Für den effektiven Gasdiffusionskoeffizienten $D_{\text{Gas}}^{\text{effektiv}}$ ergibt sich mit ε als der Porosität:

$$D_{\text{Gas}}^{\text{effektiv}} = \chi \cdot \varepsilon \cdot D_{\text{Gas}} \quad (2.9)$$

Auf diese Weise kann man mit (2.8) und (2.9) einen Wert für den Labyrinthfaktor χ ermitteln, der zwischen null und eins liegen muß. Die beiden Grenzwerte von null bzw. eins werden erwartet, wenn eine totale Blockade der Poren, bzw. wenn geradlinige, parallel zum Konzentrationsgradienten verlaufende Poren vorliegen. In kleinen Poren oder bei niedrigen Drücken ist die mittlere freie Weglänge des diffundierenden Moleküls oft erheblich größer als der Porendurchmesser des Feststoffes. Damit treten Stöße der Teilchen mit der Wand wesentlich häufiger auf, als Stöße der Moleküle untereinander; der Diffusionsmechanismus wird durch molekulare Zusammenstöße nicht beeinflusst. Die Diffusion wird in diesem Falle nur von der Porengröße des Feststoffes und der mittleren Molekülgeschwindigkeit des diffundierenden Teilchens bestimmt. Unter derartigen Bedingungen spricht man von Knudsen - Diffusion. Mit der Annahme, daß eine zylindrische Pore vorliegt, läßt sich der Knudsen - Diffusionskoeffizient wie folgt berechnen:

$$D_{\text{Knudsen}} = \frac{2}{3} \bar{r}_p \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (2.10)$$

mit \bar{r}_p als mittlerem Porenradius, M als Molmasse des Gases, R als allgemeiner Gaskonstante und T als Meßtemperatur. Der Knudsendiffusionskoeffizient unterliegt also nur einem schwachen Temperatureinfluß und ist druckunabhängig. Es ergibt sich der effektive Knudsendiffusionskoeffizient unter Berücksichtigung des Labyrinthfaktors χ und der Porosität ε zu

$$D_{\text{Knudsen}}^{\text{effektiv}} = \chi \cdot \varepsilon \cdot D_{\text{Knudsen}} \quad (2.11)$$

Die Porosität ε berechnet sich wie folgt:

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{Pore}}}{V_{\text{geometrisch}}} \quad (2.12)$$

Unter Zuhilfenahme des Random - Pore - Modells kann der Labyrinthfaktor χ mit

$$\chi \approx \varepsilon \quad (2.13)$$

abgeschätzt werden.

Wenn nun die mittlere freie Weglänge und der mittlere Porendurchmesser die gleiche Größenordnung haben, treten sowohl Molekül - Molekül - Stöße als auch Molekül - Wand - Stöße in nicht zu vernachlässigender Weise auf. In diesem Übergangsbereich von Knudsen- und Gasdiffusion kann die Druckabhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten nach einer Beziehung von BOSANQUET [25] mit p_m als dem Druck, bei dem $D_{\text{Bosanquet}}^{\text{effektiv}}$ bestimmt wurde, beschrieben werden:

$$\frac{1}{D_{\text{Bosanquet}}^{\text{effektiv}}} = \frac{1}{D_{\text{Knudsen}}^{\text{effektiv}}} + \frac{1}{D_{\text{Gas}}^{\text{effektiv}}} \cdot \frac{p_m}{p_0}. \quad (2.14)$$

In engen Poren kann unter der Bedingung der Sorbierbarkeit der diffundierenden Komponente parallel zum Stofftransport über die Gasphase ein wesentlicher Teil des Stofftransportes direkt über die Oberfläche erfolgen, man spricht von Oberflächendiffusion. Da die Diffusion im Porenraum unabhängig von der Oberflächendiffusion ist, läßt sich der gesamte Stofftransport in der Pore durch die Summe beider Anteile angeben:

$$D^{\text{effektiv}} = D_{\text{Knudsen}}^{\text{effektiv}} + \beta \cdot D_{\text{surface}}. \quad (2.15)$$

Der Anteil an Oberflächendiffusion am Gesamttransport ist abhängig von der Temperatur und den Adsorptionseigenschaften des Gas - Feststoff - Systems, dieser Zusammenhang wird durch die dimensionslose Größe β beschrieben, die der Steigung der Adsorptionsisothermen des betrachteten Systems entspricht. Je größer der Wert für β und je enger die Poren des Feststoffes sind, desto größer ist der Anteil an Oberflächendiffusion, der für den Fall

$$\frac{D_{\text{surface}} \cdot \beta}{D_{\text{Knudsen}}} \gg 1 \quad (2.16)$$

zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird. Als aktivierter Prozeß wird die Oberflächendiffusion durch folgende Gleichung beschrieben:

$$D_{\text{surface}} = D_{\text{surface}}^{00} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (2.17)$$

Es bezeichnen E_a die Aktivierungsenergie des Prozesses, die dem Betrag nach etwa halb so groß ist wie die Adsorptionswärme ΔH [26]. Der Faktor D_{surface}^{00} stellt den Oberflächendiffusionskoeffizienten eines zweidimensionalen Gases an einer ideal homogenen Feststoffoberfläche bei einer Belegung von $\theta = 0$ unter der Bedingung, daß die Aktivierungsenergie $E_a = 0$ ist, dar.

2.3 Das HIO - Modell und seine Entwicklung

1963 wurde von HIGASHI, ITO und OISHI [27] ein neues Modell zum Verständnis der Oberflächendiffusion vorgestellt. Bis zu diesem Zeitpunkt wurde nach dem Modell von T. HILL [28] aus dem Jahre 1956 angenommen, daß Moleküle bei niedrigen Bedeckungsgraden mit zufälligen Bewegungen hüpfend über die Oberfläche eines Feststoffes diffundieren. Bis zu monomolekularer Bedeckung kann so folgender Ausdruck für den Diffusionskoeffizienten angegeben werden

$$D_{\text{surface}} = \frac{c \cdot \delta^2}{\eta}, \quad (2.18)$$

wobei c eine dimensionslose Konstante darstellt, die die Geometrie der Oberfläche beschreibt, δ ist die kleinste Entfernung zwischen zwei freien Adsorptionsplätzen und $1 / \eta$ die mittlere Anzahl an Sprüngen pro Zeiteinheit, die ein Molekül benötigt, bis es adsorbiert ist. Weiterhin nimmt HILL an, daß Moleküle nicht auf Plätze springen können, die bereits belegt sind, so daß der Wert des Diffusionskoeffizienten mit steigender Bedeckung der Oberfläche linear abnimmt:

$$D_{\text{surface}} = D_{\text{surface}}^0 \cdot (1 - \theta) \quad (2.19)$$

Experimente jedoch belegen für bestimmte Systeme eine gegenteilige Tendenz. Auch nach dem HIO - Modell kann die Bewegung auf der Oberfläche mit Hilfe des random walk beschrieben werden. Dazu werden folgende Annahmen gemacht:

- ✧ Die Wechselwirkungen zwischen bereits adsorbierten Teilchen ist vernachlässigbar klein.
- ✧ Die Feststoffoberfläche ist energetisch homogen, chemisch inert und undurchdringlich für adsorbierte Moleküle.
- ✧ Jedes Molekül belegt nur einen Adsorptionsplatz.
- ✧ Teilchen können sowohl auf freie als auch auf besetzte Plätze springen.
- ✧ An besetzten Plätzen werden springende Teilchen isotrop gestreut und springen solange weiter, bis sie auf einem freien Platz adsorbiert werden können.

Mit steigender Bedeckung θ nimmt auch die Zahl n der Sprünge zu, bis ein Teilchen einen freien Platz erreicht hat.

Für die Werte von $n(\theta)$ können so folgende Vorhersagen getroffen werden:

- ✧ Die Wahrscheinlichkeit, nach dem ersten Sprung einen freien Platz zu belegen
= $(1-\theta)$.
- ✧ Die Wahrscheinlichkeit, nach dem zweiten Sprung einen freien Platz zu belegen
= $(1-\theta) \cdot \theta$.
- ✧ Die Wahrscheinlichkeit, nach dem k -ten Sprung einen freien Platz zu belegen
= $(1-\theta) \cdot \theta^{k-1}$.

Es ergibt sich folgende Beziehung:

$$n(\theta) = \sum_{k=1}^{\infty} k(1-\theta) \cdot \theta^{k-1} = \frac{1}{1-\theta}. \quad (2.20)$$

Wenn die Zeit, die ein sich zufällig über die Oberfläche bewegendes Teilchen benötigt, um erneut einen freien Platz zu erreichen, vernachlässigt werden kann gegenüber der Zeit τ , die es auf einem Adsorptionsplatz gebunden ist, können während der Zeitspanne τ genau $n(\theta)$ Sprünge ausgeführt werden. Für den Oberflächendiffusionskoeffizienten kann folgender Ausdruck angegeben werden:

$$D_{\text{surface}} = D_{\text{surface}}^0 \cdot \frac{1}{1-\theta}. \quad (2.21)$$

Der Ausdruck D_{surface}^0 gibt den Oberflächendiffusionskoeffizienten für den Bedeckungsgrad Null an. Aus dieser Beziehung ist ersichtlich, daß in gegensätzlichem Verhalten zum HILL - Modell mit steigender Bedeckung θ auch der Wert des Oberflächendiffusionskoeffizienten D_{surface} zunimmt. Strebt der Bedeckungsgrad jedoch gegen eins, steigt der Diffusionskoeffizient auf unendlich große Werte an, was eine Unzulänglichkeit des Modells darstellt. Bis zu einem Bedeckungsgrad von $\theta = 0,6$ stimmen die berechneten Werte gut mit den experimentellen Daten überein, für größere Bedeckungsgrade werden die vorhergesagten Werte für die Diffusionskoeffizienten größer als die gemessenen. Unter diesen Bedingungen geht auch der Wert für $n(\theta)$ gegen unendlich, so daß die Sprungzeit gegenüber der Verweilzeit nicht mehr vernachlässigt werden kann. Auch muß, wenn der Bedeckungsgrad nahe bei eins liegt, Mehrfachadsorption von Teilchen auf einem Adsorptionsplatz angenommen werden, obwohl noch unbesetzte Plätze vorhanden sind, womit die Wechselwirkungen zwischen diesen zu stark werden, um vernachlässigt zu werden. Aus diesen Gründen kann das HIO - Modell bei Bedeckungsgraden von $\theta > 0,6$ nicht angewen-

det werden. Eine Erweiterung hinsichtlich der gemachten Vereinfachungen stellt das 1973 von YANG [29] entwickelte, modifizierte HIO - Modell dar. Während im ursprünglichen Modell die Sprungzeit eines Teilchens gegenüber der Verweilzeit auf einem Adsorptionsplatz vernachlässigt wurde, werden im neuen Modell anziehende Wechselwirkungen zwischen springenden und ruhenden Teilchen auf der Basis von VAN DER WAALS - Kräften berücksichtigt. Somit können der Verweildauer auf einem Platz und der Zeit zwischen zwei erfolgreichen Sprüngen konkrete Werte zugeordnet werden. Mit ΔE_1 bzw. ΔE_2 für die Aktivierungsenergien der Oberflächendiffusion in der ersten bzw. in der zweiten Schicht sowie ν_1 als Schwingungsfrequenz eines Moleküls auf einem freien Platz und ν_2 als Schwingungsfrequenz auf einem bereits besetzten Platz kann für den Oberflächendiffusionskoeffizienten folgender Ausdruck angegeben werden:

$$D_{\text{surface}} = D_{\text{surface}}^0 \cdot \frac{1}{1 - \theta + \theta \cdot \left(\frac{\nu_1}{\nu_2} \cdot e^{-\frac{\Delta E_1 - \Delta E_2}{RT}} \right)}. \quad (2.22)$$

2.4 Das Modell von CHEN und YANG

Das 1991 von Y.D. CHEN und R.T. YANG [30] eingeführte Modell basiert auf der klassischen Theorie des Übergangszustandes, die bereits vorher in einigen Arbeiten [31] [32] zur Beschreibung von Diffusion und Oberflächendiffusion in Zeolithen angewendet wurde. In diesem Modell wird der Transport durch einen Sprungmechanismus des Teilchens von Platz zu Platz über einen aktivierten Übergangszustand A^* angenommen.

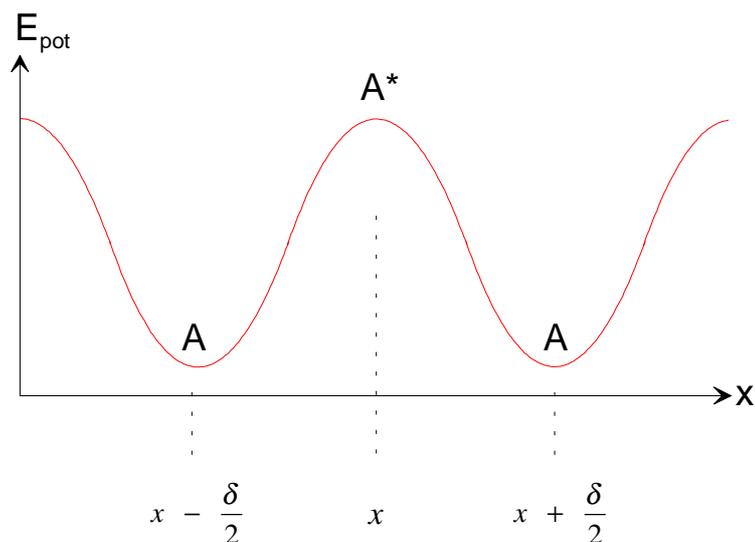


Abb. 2-1: Darstellung der potentiellen Energie auf einer Oberfläche.

In **Abb. 2-1** ist die potentielle Energie entlang einer Oberfläche dargestellt, δ gibt hier die Strecke zwischen zwei Adsorptionsplätzen an. Für einen konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten geben die Autoren den Ausdruck

$$D_{\text{surface}} = D_{\text{surface}}^0 \cdot \frac{1 - \theta + \frac{\omega}{2} \theta (\theta - 2) + \mathbf{H}(1 - \omega)(1 - \omega) \frac{\omega}{2} \theta^2}{\left(1 - \theta + \frac{\omega}{2} \theta\right)^2} \quad (2.23)$$

an, worin \mathbf{H} die HEAVISIDESche Einheitsfunktion und ω das Verhältnis aus Rückwärts - zu Vorwärtsbewegung der adsorbierten Teilchen angeben. Für $\omega = 0$ geht (2.23) über in

$$D_{\text{surface}} = D_{\text{surface}}^0 \cdot \frac{1}{1 - \theta}, \quad (2.24)$$

und es ist sofort ersichtlich, daß dieser Ansatz identisch ist mit dem HIO - Modell. Auch hier werden die bei Oberflächendiffusion bedeutsamen Wechselwirkungen der Teilchen nicht berücksichtigt, so daß erst in einer weiterführenden Arbeit der Autoren von 1993 [33] auch Mehrschichtenadsorption nach der von BRUNAUER, EMMET und TELLER [21] entwickelten BET - Isotherme mit einbezogen wird. Vereinfachenderweise werden hierzu folgende Annahmen gemacht:

- ✧ Die Wanderung der Teilchen erfolgt nur in Richtung der x - Achse (es werden also nur Vorwärts - und Rückwärtsbewegungen ausgeführt), wobei an jedem Ort der x - Achse Mehrschichtenadsorption zulässig ist.
- ✧ Nur Teilchen aus der obersten Schicht können aktiviert werden, um anschließend zu springen.
- ✧ Das Gas - Feststoff - System befindet sich in einem stationären Zustand bezüglich des lokalen, aber nicht des globalen Gleichgewichtes.

Die Verteilung der Flächenelemente $S_0, S_1, S_2, \dots, S_n$ auf der Oberfläche, die mit 0, 1, 2, ..., n Schichten bedeckt sind, wird durch das Gas - Feststoff - Gleichgewicht bestimmt, wobei die Konzentration der Gasphase konstant bleibt. Diese Annahmen sind gerechtfertigt, da Oberflächendiffusion nicht durch Diffusion in der darüberliegenden Gasphase beeinflusst wird und die Desorptionsenergie höher ist als die Aktivierungsenergie für Oberflächendiffusion.

Für die gesamte Oberfläche ergibt sich somit:

$$A = \sum_{i=0}^n S_i . \quad (2.25)$$

Für die Berechnung des Oberflächendiffusionskoeffizienten wird mit N als der Anzahl der Schichten und P als relativem Druck p / p_0 folgender umfangreicher Ausdruck angegeben:

$$\frac{D_{\text{surface}}}{D_{\text{surface}}^0} = \frac{\left(1 + \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{P(1-P^{N-1})}{1-P}\right) \cdot \frac{1-P}{1-P^N}}{1 - \frac{(1-P)(1-P^N) \cdot \theta}{1 - (1+N) \cdot P^N + N \cdot P^{N+1}} + \frac{\alpha \cdot (1-P)(1-P^{N-1}) \cdot \theta^2}{1 - (1+N) \cdot P^N + N \cdot P^{N+1} - (1-P)(1-P^N) \cdot \theta}} . \quad (2.26)$$

Der Faktor α stellt hierbei das Verhältnis der Adsorptionskonstanten für die Belegung der ersten und der zweiten Schicht dar und ist mit E als Aktivierungsenergie für die Oberflächendiffusion in der entsprechenden Schicht und k als Desorptions- bzw. Adsorptionskonstante wie folgt definiert:

$$\alpha = \frac{k_{d_1}}{k_{d_0}} = \frac{k_{a_1}}{k_{a_2}} = e^{-\frac{E_1 - E_2}{RT}} = e^{-\frac{\Delta E}{RT}} . \quad (2.27)$$

Dieser Faktor kann Werte zwischen null und eins annehmen, die durch starke bzw. schwache Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Oberfläche bedingt sind. Für monomolekulare Bedeckung ($N = 1$) geht (2.26) in den HIO - Ansatz

$$\frac{D_{\text{surface}}}{D_{\text{surface}}^0} = \frac{1}{1-\theta} \quad (2.28)$$

über. Für die Grenzwertbetrachtung $N \rightarrow \infty$ ergibt sich für (2.26) der folgende Ausdruck:

$$\frac{D_{\text{surface}}}{D_{\text{surface}}^0} = \frac{1-P + \frac{P}{\alpha}}{1 - (1-P) \cdot \theta + \frac{\alpha \cdot (1-P) \cdot \theta^2}{1 - (1-P) \cdot \theta}} . \quad (2.29)$$

Nach einem Vorschlag von SLADEK, GILLILAND und BADDOUR [34] kann E mit Hilfe der empirischen Beziehung

$$E = \frac{H}{m} \quad (2.30)$$

bestimmt werden, wobei H den Wert für die Adsorptionswärme und m eine ganze Zahl zwischen eins und drei darstellen. Eine Abschätzung des Oberflächendiffusionskoeffizienten auf der unbelegten Oberfläche kann dann mit k als Boltzmann - Konstante und h als Planck - Konstante in der Form

$$D_{\text{surface}}^0 = \frac{1}{2} \left(\frac{kT}{h} \right) \cdot \delta^2 \cdot e^{-\frac{E_i}{RT}} \quad (2.31)$$

erfolgen. Hierbei wird ein Ansteigen der Werte für D_{surface} auf unendlich hohe Werte wie beim HIO - Modell verhindert.

2.5 Stofftransport auf energetisch heterogenen Oberflächen

Allen bisher behandelten Modellen ist gemeinsam, daß eine ideale homogene Feststoffoberfläche vorausgesetzt wird, auf der alle Adsorptionsplätze energetisch gleichwertig sind. Es ist jedoch einsichtig, daß auch Einkristalloberflächen strukturelle wie elektronische Heterogenitäten aufweisen können. Zahlreiche Untersuchungen haben demonstriert, daß die Berücksichtigung energetischer Unterschiede in der Oberflächentopographie von Bedeutung sein können. Im folgenden sollen daher einige Diffusionsmodelle behandelt werden, denen heterogene Oberflächen zugrunde liegen.

2.5.1 Das Modell von KAPOOR und YANG

KAPOOR und YANG [35] haben 1989 ein Modell für Oberflächendiffusion entwickelt, dem die sogenannte effective medium approximation (EMA) zugrunde liegt. Diese geht davon aus, daß eine heterogene Oberfläche aus mehreren in sich homogenen Elementen aufgebaut ist, die verschiedene Adsorptionsenergien ε aufweisen. Es wird angenommen, daß Oberflächendiffusion aufgrund eines Konzentrationsgradienten stattfindet. Der Diffusionskoeffizient für ein homogenes Element der Energie ε wird mit $D_s^{\text{hom}}(\varepsilon)$ bezeichnet. Von den Autoren wird für den Diffusionskoeffizienten auf einer heterogenen Oberfläche mit

der relativen Bedeckung θ im eindimensionalen Fall (EMA 1D - Modell) folgender Ausdruck angegeben

$$D_{s, \theta}^{\text{het}} = \frac{D_{\theta=0}^{\text{hom}} \cdot (e^{2s\theta} - 1)}{\theta \cdot (e^s - e^{2s\theta-s})}, \quad (2.32)$$

dabei stellen $D_{\theta=0}^{\text{hom}}$ als Diffusionskoeffizient der homogenen Oberfläche ohne Bedeckung erwartungsgemäß eine Konstante und s einen Heterogenitätsparameter dar. Im Falle der zweidimensionalen Diffusion (EMA 2D - Modell) wird die Einführung einer Koordinationzahl z nötig, die für Wabengitter, quadratische und dreieckige Gitter die Werte 3, 4 und 6 annimmt. Unter der Voraussetzung, daß die Gleichgewichtsadsorption durch eine Langmuir - Isotherme (2.3) beschrieben werden kann, setzen die Autoren

$$\frac{e^s + bp + \left(\frac{z}{2} - 1\right) \cdot \frac{D_{s, \theta}^{\text{het}}}{D_{\theta=0}^{\text{hom}}}}{e^{-s} + bp + \left(\frac{z}{2} - 1\right) \cdot \frac{D_{s, \theta}^{\text{het}}}{D_{\theta=0}^{\text{hom}}}} = e^{\frac{e^s - e^{-s}}{\frac{z}{2} \cdot \frac{D_{s, \theta}^{\text{het}}}{D_{\theta=0}^{\text{hom}}}}} \quad (2.33)$$

als Verhältnis des Diffusionskoeffizienten auf einer heterogenen Oberfläche mit der relativen Bedeckung θ zum Diffusionskoeffizienten auf einer homogenen Oberfläche mit der Bedeckung Null als Funktion von θ und s .

Alle Modelle sagen für steigende Bedeckung auch einen Anstieg des Wertes des Diffusionskoeffizienten voraus. Dieser Trend stimmt mit den in der Literatur beschriebenen Beobachtungen überein. Für den Diffusionskoeffizienten auf einer heterogenen Oberfläche sagt das EMA 1D - Modell bei niedriger Bedeckung einen niedrigeren Wert voraus als auf einer homogenen Oberfläche und einen höheren Wert bei höherer Bedeckung, wenn der Wert für den Heterogenitätsparameter s zunimmt. Bei niedrigen Werten von θ werden die Teilchen vorzugsweise auf Adsorptionsplätzen mit hoher Energie und damit fester gebunden. Das Diffusionsbestreben ist damit geringer als auf einer homogenen Oberfläche. Wenn die Bedeckung θ zunimmt, werden die Plätze mit höherer Energie allmählich abgesättigt und die Teilchen weichen auf Plätze mit niedriger Energie aus, was sich in einem Anstieg des Wertes für den Diffusionskoeffizienten bemerkbar macht. Das EMA 2D - Modell nimmt an, daß eine heterogene Oberfläche aus zufällig verteilten Flächenelementen mit unterschiedlicher Energie zusammengesetzt ist, wobei Transport zwischen Elementen unterschiedlicher Energie erlaubt ist. Der Wert für den Diffusionskoeffizienten, der mit Hilfe des EMA 2D - Modells vorhergesagt wird, liegt erwartungsgemäß höher als beim EMA 1D - Modell. Wenn der Wert für den Heterogenitätsparameter s ansteigt, steigt auch der Wert für den Diffusionskoeffizienten an.

Die errechneten Diffusionskoeffizienten zeigen, daß sich für den Fall einer homogenen Oberfläche das EMA - Modell in das HIO - Modell übergeht. Allgemein kann bei Vergleichen mit weiteren Systemen aus der Literatur [36] festgestellt werden, daß das EMA 2D - Modell die beste Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Daten aufweist, gefolgt vom HIO - Modell und dem EMA 1D - Modell.

2.5.2 Das Modell von NIETO und UEBING [37]

Die Energiebarriere zwischen zwei Adsorptionsplätzen ist eine wichtige Eigenschaft, durch die die Sprünge adsorbierter Teilchen kontrolliert werden. Im sogenannten „Zweifallenmodell“ wird das Vorhandensein von zwei verschiedenen Arten von Potentialmulden angenommen, flache und tiefe Mulden, die zufällig über die Oberfläche eines Gitters verteilt sind. Hieraus resultieren auch zwei verschiedene Adsorptionsenergien $\Delta\varepsilon_f$ und $\Delta\varepsilon_t$. Die Energiebarriere, die von den springenden Teilchen überwunden werden muß, ergibt sich aus der Energiedifferenz zwischen der Sattelpunktenergie $\Delta\varepsilon_{SP}$ und der entsprechenden Adsorptionsenergie $\Delta\varepsilon_f$ bzw. $\Delta\varepsilon_t$. Als Sattelpunktenergie kann die maximale potentielle Energie eines Teilchen am höchsten Punkt seiner Flugbahn von einem Platz zum nächsten angesehen werden:

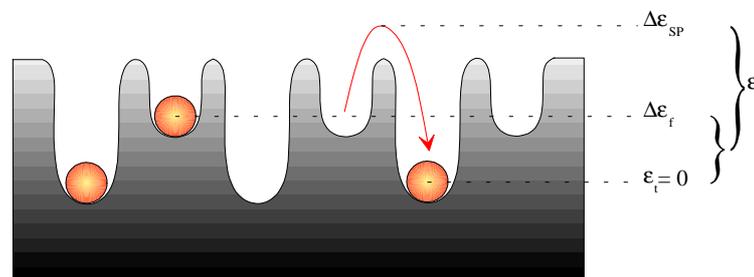


Abb. 2-1: Darstellung der Potentialmulden im „Zweifallenmodell“.

Der Anteil der tiefen Mulden sei durch ϑ gegeben, der der flachen Mulden durch $1 - \vartheta$. Die Adsorptionsplätze sind durch Potentialwände der Höhe ε_i voneinander getrennt und für einen Platzwechsel muß die Sattelpunktenergie $\Delta\varepsilon_{SP}$ überwunden werden. Der Oberflächendiffusionskoeffizient wird von den Autoren im Rahmen der Computersimulation auf zwei verschiedene Arten, mit Hilfe der Feldemissionsfluktuationmethode [38] sowie der KUBO - GREEN Gleichung [39], bestimmt.

Bei tiefen Temperaturen und hohen Bedeckungsgraden θ treten nur kleine Abweichungen zwischen den mit Hilfe der Feldemissionsmethode bestimmten Diffusionskoeffizienten D_F und den über die KUBO - GREEN Gleichung ermittelten Diffusionskoeffizienten D_{KG} auf. Betrachtet man jedoch kleinere Werte von ϑ bei tiefen Temperaturen, treten signifikante Unterschiede auf. Nach UEBING, PEREYRA und ZGRABLICH [40] versagt die Feldemissi-

onsmethode, wenn die Abstände im Gittergassystem die Dimension der untersuchten Probe erreichen. Dieses Problem kann durch die Vergrößerung der Probenfläche gelöst werden, was sich allerdings in extrem verlängerter Rechenzeit bemerkbar macht. So sollen hier nur die Ergebnisse der KUBO - GREEN - Berechnungen dargestellt werden.

Bei genauer Betrachtung des Modells wird deutlich, daß das Vorhandensein der "tiefen Mulden" die Oberflächendiffusion beeinflussen muß. Setzt man voraus, daß keine Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen auftreten, kann die gesamte Bedeckung θ durch

$$\theta = \vartheta \cdot \theta_t + (1 - \vartheta) \cdot \theta_f \quad (2.34)$$

angegeben werden. Besonders bei niedrigen Temperaturen und geringen Konzentrationen bevorzugen adsorbierte Teilchen tiefe Mulden, so daß nahezu vollständige Besetzung der tiefen Mulden ($\theta_t \approx 1$) bereits bei $\theta \geq \vartheta$ erreicht ist, während die flachen Mulden bei $\theta \leq \vartheta$ fast unbesetzt sind ($\theta_f \approx 0$). Der Diffusionskoeffizient hängt bei hohen Temperaturen nur geringfügig von der Gesamtbedeckung ab. Eine andere Situation wird beobachtet, wenn die Temperatur verringert wird. Für kleine Werte von θ ist auch der Diffusionskoeffizient relativ klein, zeigt einen monotonen Anstieg und erreicht einen Sättigungswert, wenn θ gegen eins geht. Für tiefe Temperaturen ist ein Anstieg des Wertes für den Diffusionskoeffizienten bei $\theta \approx \vartheta$ zu beobachten. Dieser Wechsel kennzeichnet den Übergang zwischen zwei verschiedenen Diffusionsmechanismen, bei niedrigen Bedeckungen wird die Diffusion durch die Bewegung von fester in tiefen Mulden gebundenen Teilchen bestimmt, während bei höheren Bedeckungen die Mobilität der in flachen Mulden adsorbierten Teilchen das Verhalten des Systems kennzeichnet. Zusammenfassend zeigt die Arbeit von NIETO und UEBING deutlich, daß Heterogenitäten in der Oberfläche den Diffusionsprozess beeinflussen können. Dieser Effekt wird durch niedrige Temperaturen verstärkt. Bei geringer Gesamtbedeckung ($\theta < \vartheta$) wird der Diffusionsprozess bestimmt durch Teilchen, die in tiefen Mulden gebunden sind, so daß die resultierenden Diffusionskoeffizienten sehr klein sind. Dieser Effekt kann mit steigender Bedeckung mehr und mehr vernachlässigt werden. Bei höheren Bedeckungen ($\theta > \vartheta$) dominiert die Mobilität der Teilchen in den flachen Mulden das Diffusionsverhalten. Der Übergang zwischen diesen beiden Mechanismen zeigt sich in einem sprunghaften Anstieg der Diffusionskoeffizienten bei $\theta \approx \vartheta$.

2.6 Perkolationstheorie

Die Definition der Perkolation soll zunächst an einem quadratischen Gitter erfolgen. Der Einfluß der Ränder sei vernachlässigbar. Ein Teil der N Quadrate ist mit der Wahrscheinlichkeit p durch einen farbigen Punkt gekennzeichnet. Die Besetzung der Quadrate erfolgt zufällig und unabhängig vom Besetzungszustand des Nachbarplatzes. Insgesamt sind also $p \cdot N$ Quadrate besetzt, $(1-p) \cdot N$ Quadrate sind unbesetzt. Es gelten nur solche Quadrate als benachbart, die eine gemeinsame Seite aufweisen. Quadrate, die über gemeinsame Ecken verknüpft sind, werden als übernächste Nachbarn bezeichnet. Eine Gruppe benachbarter gekennzeichnete Quadrate wird als Cluster bezeichnet. Ein Cluster stellt also eine ununterbrochene Kette aus benachbarten Quadraten mit einem Punkt dar, die hier durch eine Linie verbunden sind:

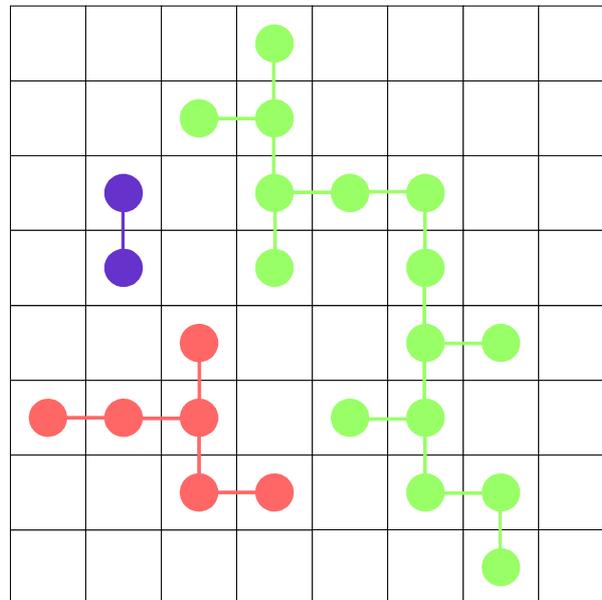


Abb. 2-1: Definition von Perkolation und Clustern in einem quadratischen Gitter: • Außencluster, • isolierter Innencluster, • perkolierender Cluster.

Abb. 2-1 zeigt verschiedene Arten von Clustern. Die grünen Punkte stellen einen Cluster dar, der durch das Gitter perkoliert (*to percolate = durchsickern*). Die Perkolationstheorie beschäftigt sich mit den Eigenschaften von Clustern, also mit der Gruppierung benachbarter besetzter Plätze. Ein Hauptaugenmerk gilt hierbei der kritischen Wahrscheinlichkeit p_c , der sogenannten Perkolationsschwelle, bei der sich zum ersten Mal ein perkolierender Cluster bildet. Nach SYKES und ESSAM [41] gilt im Fall des quadratischen zweidimensionalen Gitters für die Perkolationsschwelle $p_c = 0,593$. Für eine kontinuierliche Oberfläche wird von VICSEK und KERTÉSZ [42] für die Perkolationsschwelle $p_c = 0,312$ angegeben. Der

Begriff der Perkolation wird in der Literatur erstmals von BROADBENT und HAMMERSLEY [43] verwendet. Es wird eine statistische Theorie entwickelt, um den Fluid - Transport durch ein zufällig aufgebautes, als Gittermodell dargestelltes Medium, zu beschreiben. In der Perkolationstheorie kann die Struktur dieses Mediums durch ein Modellnetzwerk simuliert werden, das aus Punkten (*sites*) und Verbindungen (*bonds*) aufgebaut ist. Die Anzahl von *bonds*, die von einem *site* ausgehen, wird als Koordinationszahl z bezeichnet und beschreibt den Vernetzungsgrad der Struktur. Der Perkulationsprozess in einer simulierten Struktur erfolgt durch zufälliges Blockieren von *bonds* oder durch zufälliges Blockieren von *sites*. Der erste Fall wird als *Bond - Percolation* und der zweite Fall als *Site - Percolation* bezeichnet. Der Zusammenhang zwischen der Perkulationsschwelle p_c und der Koordinationszahl z ist für Bethe - Gitter nach ESSAM und FISHER [44] durch

$$p_c = \frac{1}{z-1} \quad (2.35)$$

gegeben, und gilt sowohl für *Site-* als auch für *Bond - Percolation*. Von besonderem Interesse sind Perkulationsphänomene bei der Diskussion verschiedener Probleme, die mit der Leitfähigkeit verdünnter Systeme zusammenhängen, wie z.B. der elektrischen Leitfähigkeit von Metall - Nichtleiter - Legierungen [45]. Mit der Annahme, daß in **Abb. 2-1** die besetzten Quadrate leitend und die unbesetzten Quadrate isolierend sind, soll ein elektrischer Strom nur zwischen solchen Quadraten fließen, die eine gemeinsame Seite haben:

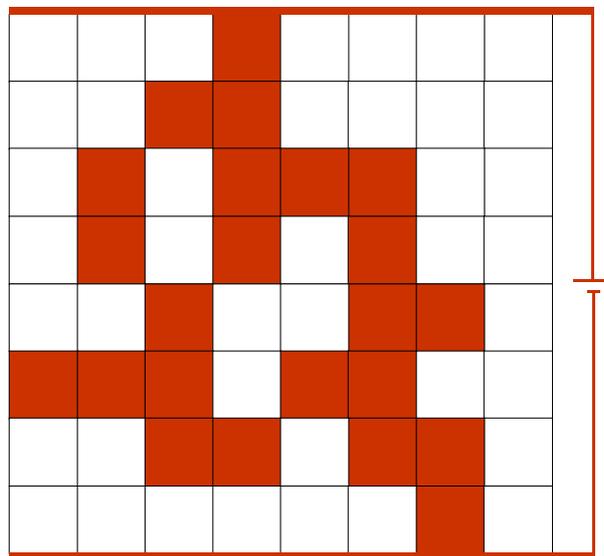


Abb. 2-2: Schematische Darstellung der Leitfähigkeit eines Zufallsnetzes von Leitern.

Der in **Abb. 2-2** zwischen der oberen und unteren Linie fließende Strom soll als Leitfähigkeit bezeichnet werden. Um die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Anzahl der leitenden Segmente zu bestimmen, haben LAST und THOULESS [46] in einem Experiment die

Leitfähigkeit σ von Blättern aus leitendem Papier gemessen, in das zuvor zufällig verteilt Löcher gestanzt wurden. Es gilt

$$\Sigma = \frac{\sigma}{\sigma_0} \quad (2.36)$$

mit σ_0 als Leitfähigkeit des ungelochten Papiers.

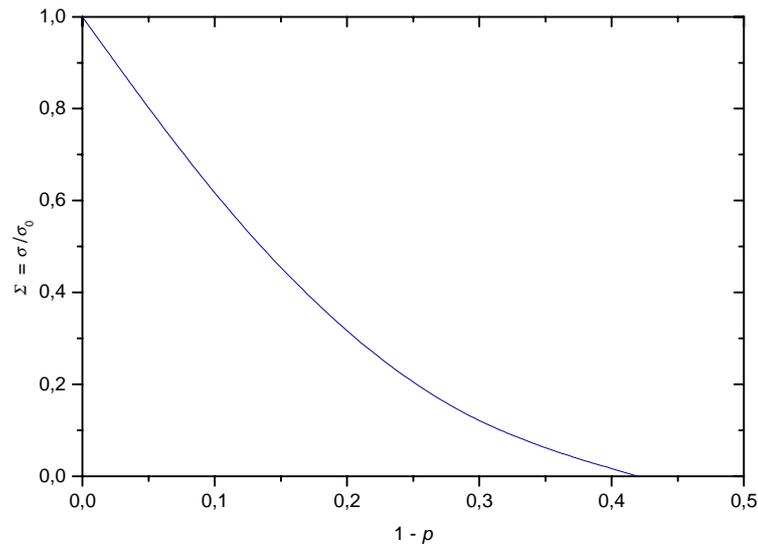


Abb. 2-3: Leitfähigkeit als Funktion der Konzentration der Löcher, nach [46].

Abb. 2-3 zeigt, daß die Leitfähigkeit Null wird, wenn auf dem Papier keine leitenden Wege mehr zur Verfügung stehen. Dieser Fall tritt ein, wenn die Konzentration an Löchern etwa 0,4 beträgt. Dies entspricht einer Konzentration an nicht gelochten bzw. offenen Plätzen von 0,6. Der Wert stimmt gut mit dem von SYKES und ESSAM [41] prognostizierten Wert von 0,593 überein.

Wird dagegen das Verhältnis von Plätzen, die zu einem unendlichen Cluster gehören, $p \cdot P(p)$, nach FRISCH, HAMMERSLEY und WELSH [47] als Funktion der Konzentration der Löcher aufgetragen, ergibt sich ein anderes Bild:

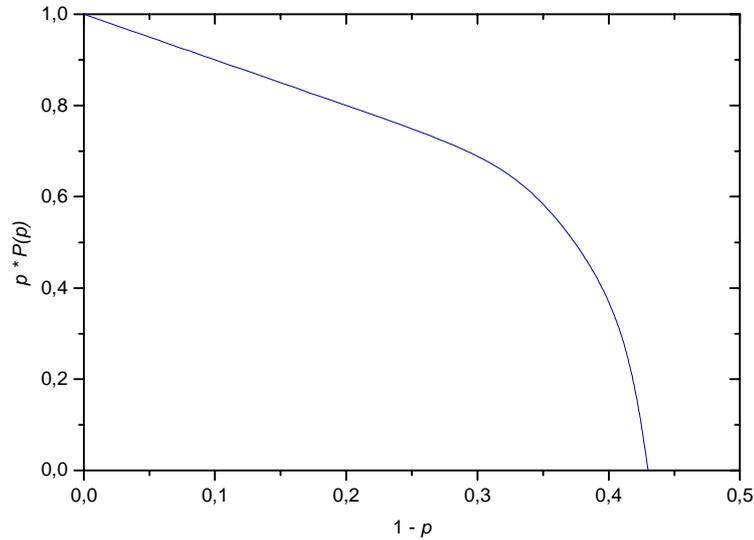


Abb. 2-4: $p \cdot P(p)$ als Funktion der Konzentration der Löcher, nach [46].

Aus **Abb. 2-3** und **Abb. 2-4** wird deutlich, daß die Leitfähigkeit und die Perkolationswahrscheinlichkeit $P(p)$ nicht proportional zueinander sind. Es kann beobachtet werden, daß im Bereich der Perkolationschwelle die Leitfähigkeit weniger steil abfällt als die Perkolationswahrscheinlichkeit. Mit zunehmender Anzahl an Löchern steigt auch die Anzahl der Sackgassen, durch die kein Strom fließt. Im Bereich der Perkolationschwelle gehört der Großteil der Gitterplätze eines unendlichen Clusters zu solchen Sackgassen, die nicht zur Leitfähigkeit beitragen. STAUFFER und AHARONY [45] sowie HAVLIN, BEN-AVRAHAM und SOMPOLINSKY [48] geben für die Leitfähigkeit im Bereich der Perkolationschwelle folgende Beziehung an:

$$\Sigma \propto (p - p_c)^\mu . \quad (2.37)$$

μ wird als Leitfähigkeitskoeffizient bezeichnet und beträgt für ein zweidimensionales Gitter $1,05 \pm 0,05$.

Kapitel 3

Eigenschaften der verwendeten Materialien

Es werden einige grundlegende Eigenschaften des Siliciumdioxids erläutert und sowohl physikalische als auch chemische Verfahren zur Silanolgruppenbestimmung vorgestellt. Diese Informationen werden anschließend benutzt, um in einer einfachen Veresterungsreaktion die Hydroxylgruppen auf der Oberfläche zu ersetzen, und die Auswirkung verschieden großer Blockaden auf das Transportvermögen über die Oberfläche zu untersuchen. Dem Ziel der Arbeit entsprechend, müssen eine Reihe von verschiedenen technischen Trägern hinsichtlich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften untersucht werden, um geeignete Materialien für die Oberflächenmodifikation zu finden. Zu diesem Zweck werden die Proben mit der ASAP 2000 vermessen, um Informationen über Oberfläche, Porenvolumen und Porengröße zu bekommen. Thermogravimetrische Untersuchungen geben Aufschluß über den Gehalt an gebundenem Wasser und an Hydroxyl - Gruppen auf der Oberfläche.

3.1 Siliciumdioxid

In der Natur ist Siliciumdioxid sowohl in kristallisierter als auch in amorpher Form weit verbreitet. Häufige amorphe Formen des Siliciumdioxids sind der Opal und das Kieselgur. Amorphes SiO_2 wird auch zur Verstärkung in das Gewebe verschiedener Pflanzenteile wie Bambusstangen oder Palmenblättern und in den Skeletten niederer Organismen wie Schwämmen oder Kieselalgen eingelagert. Zu den bekanntesten der acht verschiedenen kristallinen Modifikationen gehören Quarz, Cristobalit und Tridymit, wobei der Quarz mit Abarten wie Bergkristall, Amethyst, Onyx oder Achat die weitaus häufigste Erscheinungsform darstellt.

Um die Struktur des in dieser Arbeit verwendeten amorphen Siliciumdioxids zu beschreiben, können nach ILER [49] Eigenschaften wie Dichte und Brechungsindex zum Vergleich herangezogen werden. Hiernach entspricht die Struktur des Cristobalits am ehesten der des amorphen Siliciumdioxids. Die Siliciumatome des kubischen β -Cristobalits nehmen die selben Lagen wie die Kohlenstoffatome im Diamanten ein. Alle Siliciumatome sind also von vier Sauerstoffatomen und alle Sauerstoffatome von zwei Siliciumatomen umgeben, so daß sich die Formel SiO_2 ergibt. Die vier um jedes Siliciumatom angeordneten Sauerstoffatome bilden die Ecken eines Tetraeders, jeder SiO_4 -Tetraeder ist dabei über gemeinsame Sauerstoffatome mit vier anderen Tetraedern verbunden. Im Falle des β -Cristobalits resultiert die dargestellte Struktur von eckenverknüpften Tetraedern:

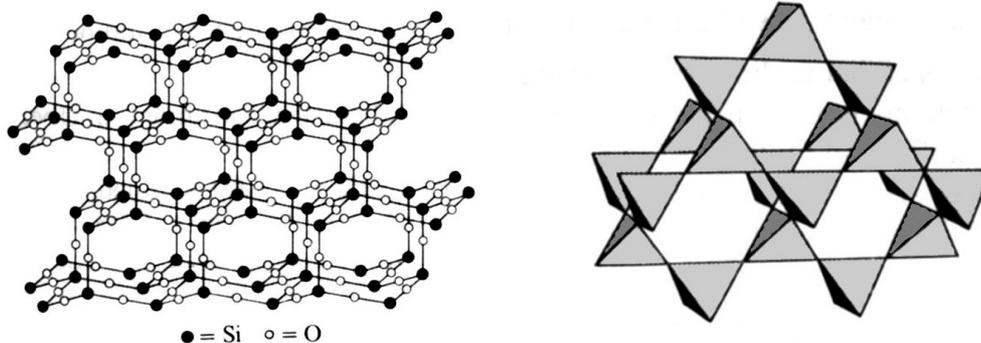
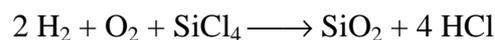


Abb. 3-1: β -Cristobalit, aus [50].

Amorphes Siliciumdioxid wird auch als Silicagel bezeichnet. Der Begriff Gel ist eine von Gelatine abgeleitete Bezeichnung aus der Kolloidchemie für formbeständige, leicht deformierbare, an Flüssigkeiten und Gasen reiche, disperse Systeme aus mindestens zwei Komponenten, dem Geliermittel und dem Dispersionsmittel. Das Geliermittel besteht zumeist aus einem festen, kolloid zerteilten Stoff mit langen oder stark verzweigten Teilchen wie z.B. Gelatine, Kieselsäure oder Pektine; meist stellt Wasser das Dispersionsmittel dar. Die

festen Substanz bildet dabei im Dispersionsmittel ein räumliches Netzwerk, wobei die Teilchen durch Neben- oder Hauptvalenzen an verschiedenen Punkten aneinander haften. Sind die Zwischenräume zwischen den Teilchen mit Flüssigkeit gefüllt, liegt ein Lyogel vor, dieses läßt sich durch Energiezufuhr wie z.B. Rühren verflüssigen; diese Erscheinung wird Thixotropie genannt. Mit Wasser als Dispersionsmittel spricht man von Hydrogelen. Xerogele sind Gele, die ihre Flüssigkeit z.B. durch Verdampfen, Abpressen oder Absaugen verloren haben. Hierbei hat sich auch die räumliche Anordnung des Netzwerkes verändert, so daß die Abstände zwischen den Strukturelementen nur noch die Dimensionen von Atomabständen haben, es handelt sich um einen Grenzzustand zum Festkörper. Die Kieselgele stellen hierbei typische Xerogele dar. Im Gegensatz dazu sind Aerogele Gele mit Luft als Dispersionsmittel, so bleibt beim Übergang eines Lyogels in ein Aerogel, z.B. beim Austrocknen eines Kieselgels, das räumliche Netzwerk in seiner ursprünglichen Anordnung erhalten. Amorphes Siliciumdioxid kann auch durch Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid in einer Knallgasflamme hergestellt werden. Die durch sogenannte Flammenhydrolyse nach der Formel



dargestellte, hochdisperse pyrogene Kieselsäure hat einen SiO_2 - Gehalt von über 99,8 % und wird als Aerosil[®] bezeichnet.

Die Eigenschaften von amorphem Siliciumdioxid mit hoher spezifischer Oberfläche sind wesentlich von der Oberflächenbeschaffenheit der festen Phase abhängig. Wie im folgenden gezeigt wird, stehen viele chemische und physikalische Möglichkeiten zur Verfügung, um die Beschaffenheit der Oberfläche zu untersuchen. Obwohl herausgefunden wurde, daß sich die verschiedenen Formen des Siliciumdioxids in Bezug auf die Adsorption von Wasser gleich verhalten [51], wäre es verwunderlich, wenn alle Hydroxylgruppen auf der Oberfläche von amorphem wie kristallinem Siliciumdioxid einheitliches Verhalten zeigen würden. Da die Siliciumatome auf der Oberfläche von amorphem SiO_2 definitionsgemäß nicht exakt geometrisch regelmäßig angeordnet sind, können auch die an diese Atome gebundenen Hydroxylgruppen nicht equidistant zueinander sein. Es ist einsichtig, daß sich Unterschiede im Adsorptionsverhalten und in den chemischen Eigenschaften ergeben. Wie in **Abb. 3-2** zu sehen ist, befinden sich auf der Silica - Oberfläche Wassermoleküle, die über Wasserstoffbrückenbindungen an die OH - Gruppen angelagert sind. Dieses Oberflächenwasser kann im Vakuum bei Raumtemperatur oder unter Normaldruck bei etwa 150 °C ohne den Verlust von Silanolgruppen desorbiert werden, man spricht dann von einer dehydrierten, aber voll hydroxylierten Oberfläche.

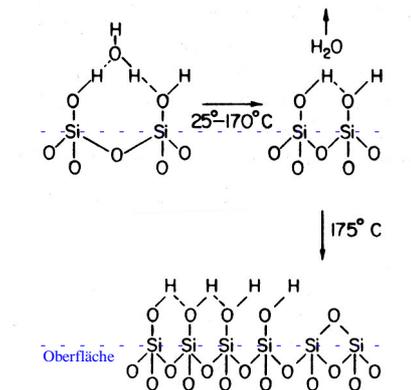


Abb. 3-2: Silica - Oberfläche mit Wassermolekülen, die über Wasserstoffbrückenbindungen an die OH - Gruppen angelagert sind.

Anschließend unterscheidet man zwischen Siloxangruppen und drei verschiedenen Arten von Silanolgruppen auf der Oberfläche, wobei alle Arten nebeneinander existent sind:

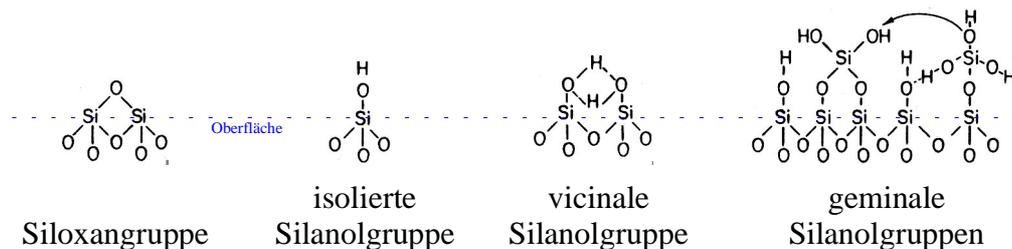


Abb. 3-3: Verschiedene Arten von Silanolgruppen.

Als vicinal werden solche Silanolgruppen bezeichnet, deren Abstand kleiner als 0,3 nm ist, da sich in diesem Falle Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Bei der Anwesenheit von Monokieselsäure in wäßriger Lösung kann angenommen werden, daß diese mit den OH - Gruppen der Oberfläche kondensieren und Siliciumatome mit zwei oder sogar drei Hydroxylgruppen gebildet werden, welche dann als geminal bezeichnet werden. Es ist jedoch anzunehmen, daß diese Gruppen weiter kondensieren und einfache SiOH - Gruppen auf der Oberfläche zurücklassen. Die Anzahl aller Hydroxylgruppen auf der Oberfläche wird in der sogenannten Silanolzahl in OH - Gruppen pro nm^2 angegeben. DUBININ ET AL. [52] haben gezeigt, daß in verschiedenen Proben, bedingt durch unterschiedliche Herstellungsprozesse, die Sauerstofftetraeder nicht regelmäßig angeordnet sind.

Wenn Silica in wäßriger Lösung hergestellt wird, können die OH - Gruppen so angeordnet sein, daß folgende Faktoren die Silanolzahl beeinflussen:

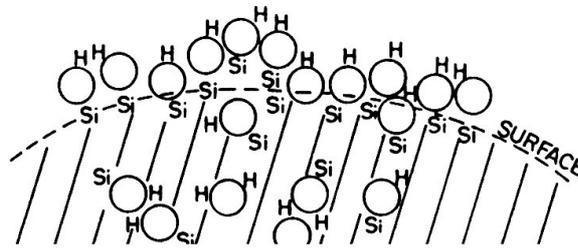


Abb. 3-4: *Unkondensierte SiOH - Gruppen unterhalb der Oberfläche.*

„Begrabene“ unkondensierte SiOH - Gruppen unterhalb der Oberfläche verzerren das Netzwerk an der Oberfläche, so daß das Auftreten von geminalen Silanolgruppen erleichtert wird. Befinden sich Wasser oder OH - Gruppen tiefer im Innern, könne diese erst bei hohen Temperaturen entfernt werden. Hydroxylgruppen kurz unterhalb der Oberfläche sind stabiler und erhöhen die Silanolzahl. Sehr kleine Partikel unterhalb von 100 nm bedingen aufgrund der hohen Oberflächenkrümmung eine weniger dichte Anordnung von OH - Gruppen:

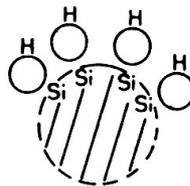


Abb. 3-5: *OH - Gruppendichte auf kleinen Partikeln.*

Im Gegensatz dazu ist die OH - Gruppendichte auf größeren Partikeln höher, so daß stabilisierende Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden können:

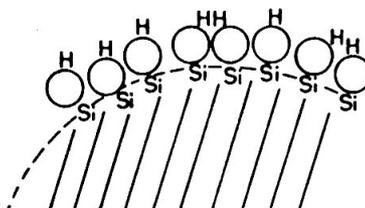


Abb. 3-6: *OH - Gruppendichte auf größeren Partikeln.*

Betrachtet man den Herstellungsprozess, wird deutlich, daß in nahezu allen Arten von amorphen Silicagelen Silanolgruppen nicht nur an der Oberfläche sondern auch im Innern

der Partikel zu finden sind. In pyrogenen Silicagelen werden die etwa 10 - 20 nm großen Partikel durch Aggregation von 1 - 2 nm großen Primärteilchen gebildet, die durch Pyrolyse von Siliciumtetrachlorid in einer Knallgasflamme entstehen. Diese Primärpartikel weisen ihrerseits Silanolgruppen auf der Oberfläche auf, die dann beim Sinterungsprozess teilweise im Innern der endgültigen Partikel eingeschlossen werden, bevor diese abkühlen können. Auch in Silicagel, das aus Natriumsilicat hergestellt wird, können die 2 - 3 nm großen Primärpartikel aus Polykieselsäure beim Aggregieren und im Laufe des Alterungsprozesses Silanolgruppen einschließen. Wenn Silicagele in Lösungen aus kolloiden Partikeln hergestellt werden, herrscht während dieses Aufbauprozesses ein pH - Wert von etwa 9 und es werden Natriumionen an den wachsenden Partikeln adsorbiert. Diese sind hydratisiert und verbleiben teilweise auch nach der Behandlung mit Säure und Ionenaustausch im Innern der Teilchen. Untersuchungen von UYTTERHOVEN, HELLINCKX und FRIPIAT [53] zeigen, daß bei 100 °C in einem Aerosil nur 35 % und in einem Xerogel nur 61 % der SiOH - Gruppen auf der Oberfläche lokalisiert sind.

3.2 Möglichkeiten der Charakterisierung von Silicagelen

3.2.1 Bestimmung des gebundenen Wassers in Silicagelen

SHAPIRO und WEISS [54] beschreiben 1953 erstmalig eine Methode, um gebundenes Wasser in Silicagelen zu bestimmen. Dieses gebundene Wasser wird vom Feststoff gespeichert, indem es in sehr feinen Poren zwischen den Primärpartikeln des Gels kondensiert oder einen integralen Bestandteil des Gitters bildet. Untersuchungen von HAUSER, LE BEAU und PEVEAR [55] mit IR - spektroskopischen Methoden und Differentialthermoanalysen an verschiedenen Silicagelen haben ergeben, daß die Oberfläche hauptsächlich aus Hydroxyl - Ionen gebildet wird. Untersuchungen über den Sauerstoffaustausch zwischen Wasser und Gel durch Isotopenaustausch wurden durchgeführt, um den Gesamtgehalt an OH zu bestimmen. Diese Ergebnisse weisen jedoch gewisse Unsicherheiten auf, da das Gel einem Alterungsprozess unterliegt. Aufgrund von Studien über die Hydrolyse von Diboran liegt eine Methode zur Bestimmung von Art und Menge des gebundenen Wassers auf Silica - Oberflächen vor, welche die Oberflächeneigenschaften während des Experimentes nicht negativ beeinflußt. In der Gegenwart von freiem Wasser hydrolysiert Diboran zu Wasserstoff und Borsäure:



In diesem Fall ist das Verhältnis von gebildetem Wasserstoff zu verbrauchtem Diboran 6 : 1. Ist jedoch die Beweglichkeit der Wassermoleküle eingeschränkt, wie z. B. in Eis bei

tiefen Temperaturen, wird das Diboranmolekül nicht vollständig hydrolysiert. Das Verhältnis von Wasserstoff zu Diboran sinkt auf 4 : 1 oder 2 : 1. Eine ähnliche Situation wird im Falle des gebundenen Wassers in Silicagelen bei hohen Temperaturen beobachtet. Dies ist darauf zurückzuführen, daß das gebundene Wasser in Form von Hydroxylgruppen vorliegt und im Rahmen der Diboran - Hydrolyse partiell hydrolysierte Diboranmoleküle von den Siliciumatomen gebunden und so an ihrer Bewegung gehindert werden. Wird Silicagel, das adsorbiertes Wasser enthält, bei -80 °C Diboran ausgesetzt, beträgt das Verhältnis Wasserstoff zu Diboran 4 : 1; dieses ist identisch mit dem Verhältnis im Falle von Eis bei -80 °C . Ähnlich wie bei den Eisexperimenten erhöht sich das Verhältnis bei Silicagel, wenn die Temperatur auf -23 °C ansteigt, wieder auf 6 : 1, entsprechend der vollständigen Hydrolyse von Diboran. Versetzt man Silicagel, dem zuvor bei 150 °C das adsorbierte Wasser entzogen wurde und welches somit nur noch gebundenes Wasser enthält, bei -23 °C mit Diboran, beträgt das Verhältnis von Wasserstoff zu Diboran 2 : 1. Wird die Temperatur weiter erhöht, ergibt sich folgende Steigerung des Verhältnisses von gebildetem Wasserstoff zu verbrauchtem Diboran:

Temperatur [°C]	0	25	60	104	135	425	490
Verhältnis	2,20	3,12	3,74	3,96	4,36	6,07	6,07

Tabelle 3-1: Verhältnis von gebildetem Wasserstoff zu verbrauchtem Diboran nach [54].

Wird dieses Silicagel nach der Aufnahme von Diboran erhitzt, entweicht Wasserstoff. Die Menge an abgegebenem Wasserstoff stellt hierbei eine Funktion der Temperatur dar. Generell entweicht bei einer gegebenen Temperatur der Großteil an Wasserstoff in einer relativ kurzen Zeit, danach nimmt die Bildungsrate ab.

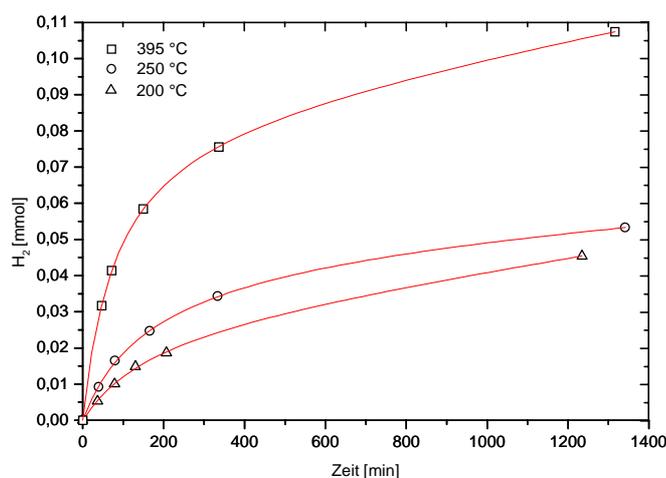


Abb. 3-1: Bildungsrate von Wasserstoff als Funktion der Zeit nach [54].

Diese Emission von Wasserstoff kann, besonders bei niedrigen Temperaturen, eher auf eine fortschreitende Hydrolyse als auf thermische Zersetzung der BH_2 - Gruppe zurückgeführt werden, wenn die Oberfläche nicht mit Diboran gesättigt ist. Sogar im Falle der Sättigung befindet sich bei 50°C gebundenes Wasser im Silicagel, das dem Diboran nicht zugänglich ist. Bei höheren Temperaturen jedoch wird dieses Wasser mehr und mehr für die Reaktion verfügbar. Die Reaktion von Diboran mit gebundenem Wasser in Silicagel kann mit dem Vorliegen von Hydroxyl - Ionen erklärt werden, wobei der Großteil auf der Oberfläche lokalisiert sein muß. Wie bereits erwähnt, kann für die Betrachtung von Silicagel die Struktur des Cristobalit herangezogen werden, in dem die Hydroxylgruppen ausreichend weit voneinander entfernt sind, um, besonders bei niedrigen Temperaturen, nur ein Wasserstoffatom eines jeden Boratoms reagieren zu lassen, entsprechend einem Verhältnis von 2 : 1. Ein Ansteigen der Temperatur resultiert in einer verstärkten Beweglichkeit der Teilchen auf der Oberfläche, so daß die BH_2 - Gruppe mit einhergehendem Anstieg des Wasserstoff / Diboran - Verhältnisses weiter hydrolysieren kann:

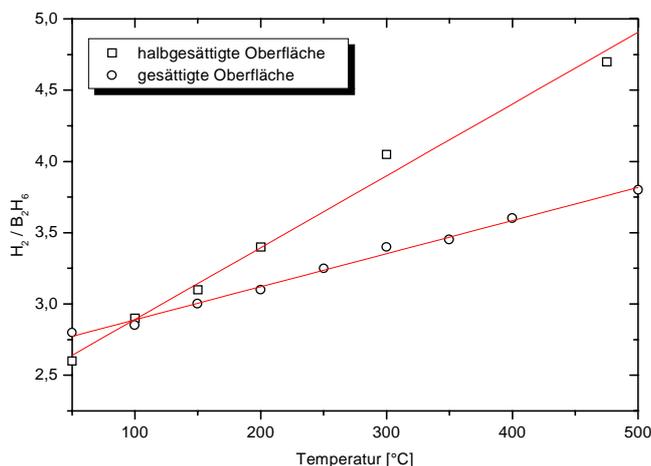


Abb. 3-2: Anstieg des Wasserstoff / Diboran - Verhältnisses als Funktion der Temperatur nach [54].

3.2.2 OH - Gruppen - Unterscheidung durch OH - OD - Isotopenaustausch

Die Heterogenitäten auf einer hydroxylierten Oberfläche eines Silicagels können durch OH - OD - Isotopenaustausch bestimmt werden, indem durch Infrarotspektroskopie die Hauptkomponenten der Valenzschwingungsbanden beobachtet werden. Die Wellenzahlen der Streckschwingungen der OH - Gruppen in Silicagelen liegen je nach Stärke der Wasserstoffbindung zwischen 3740 und 3480 cm^{-1} . Aus diesen Unterschieden in der Bindungsstärke resultieren Unterschiede im Austauschverhalten der verschiedenen OH - Gruppen. Diese Eigenschaften finden in dem 1962 von FRIPIAT, GASTUCHE und BRICHARD [56] be-

schriebenen Verfahren Anwendung. Untersucht wurde das mesoporöse Silicagel „Aerosil Degussa“ mit einer BET - Oberfläche von $176 \text{ m}^2 / \text{g}$. In **Tabelle 3-1** sind die verschiedenen OH - Gruppen mit den entsprechenden Wellenzahlen der Banden angegeben:

	Wellenzahl [cm^{-1}]	
	OH	OD
isolierte OH - Gruppen	3740	2760
über H - Brücken verbunden	3607	2665
physisorbiertes Wasser	3480	2573

Tabelle 3-1: Charakteristische Wellenzahlen nach [56].

Das Silicagel wird bei 138 bar für fünf Minuten zwischen zwei Stahlblöcken zu einem Film gepreßt, der stabil genug ist, um weiter behandelt zu werden. In einer Austauschapparatur wird der Film bei unterschiedlichen Temperaturen und unterschiedlichen Drucken einer D_2O - Atmosphäre ausgesetzt. Über die Änderung der Intensitäten der o.a. Banden kann das Austauschverhalten beobachtet werden.

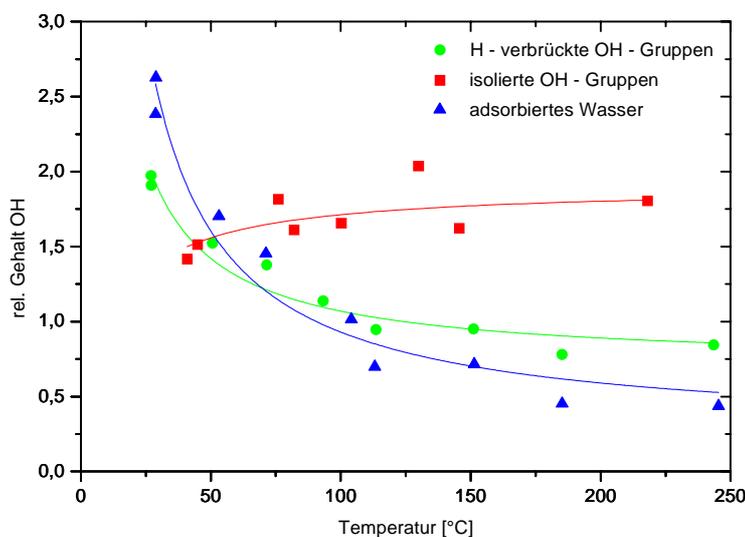


Abb. 3-1: Variationen der Bandenintensitäten bei einem Druck von 6 mbar in Abhängigkeit von der Temperatur nach [56].

Die Graphik zeigt die experimentellen Ergebnisse als Variationen der Bandenintensitäten in Abhängigkeit von der Temperatur.

Es wird deutlich, daß bei einem konstanten Druck von 6 mbar mit steigender Temperatur

1. der Gehalt an isolierten OH - Gruppen zunimmt,
2. der Gehalt an H - verbrückten OH - Gruppen abnimmt und
3. der Gehalt an physisorbiertem Wasser noch stärker abnimmt.

KISELEV und LYGIN [57] nehmen H - verbrückte OH - Gruppen als Adsorptionsplätze für Wassermoleküle an, so daß eine enge Beziehung zwischen den Gehalten beider Komponenten bestehen sollte:

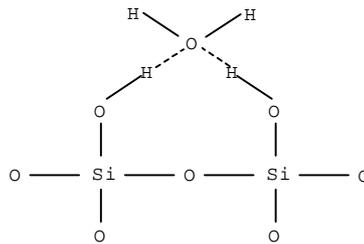


Abb. 3-2: H - verbrückte OH - Gruppen als Adsorptionsplätze.

3.2.3 Bestimmung des Hydroxylgruppengehaltes in Silicagelen

Um die Anzahl der OH - Gruppen auf einer Oberfläche bestimmen zu können, muß zunächst zwischen SiOH - Gruppen und physisorbiertem bzw. über Brückenbindungen gebundenem Wasser unterschieden werden. Dabei kann der Fall eintreten, daß einige Wassermoleküle so stark gebunden sind, daß bei der Temperatur, die nötig ist, um diese Moleküle zu desorbieren, bereits einige Silanolgruppen durch Dehydratation verloren gehen. So kann adsorbiertes Wasser in Mikroporen bis zu einer Temperatur von 180 °C festgehalten werden, einer Temperatur, bei der OH - Gruppen an der Oberfläche bereits kondensieren. NOLL, DAMM und FAUSS [58] berichten, daß das Karl - Fischer - Reagens zwar mit Wasser, aber nicht mit den OH - Gruppen des Silicagels reagiert. Indem sie das so bestimmte Wasser von dem durch Erhitzen auf 1100 °C bestimmten Gesamtgehalt an Wasser subtrahierten, schlossen die Autoren auf einen Gehalt von 5,2 OH - Gruppen pro nm² auf der Oberfläche.

Eine andere Möglichkeit ist die bereits erwähnte Umsetzung von SiOH - Gruppen mit Diboran. VAN TONGELEN, UYTTERHOVEN und FRIPIAT [59] haben diese Methode mit der Umsetzung mit Grignard - Verbindungen verglichen und herausgefunden, daß letztere wesentlich schneller reagieren. FRIPIAT et al. [60] haben das Grignard - Reagens verwendet, um das entweichende Methan volumetrisch zu bestimmen und bestimmten die OH - Gruppendichte zu 4,6 pro nm². Dieses Ergebnis wurde von MORIMOTO und NAOMO [61] bestätigt. Weiterhin fanden sie eine gute Übereinstimmung der Werte mit denen, die durch

Erhitzen auf 1100 °C gewonnen wurden. Es kann also allgemein angenommen werden, daß auf einer amorphen, voll hydroxylierten Silica - Oberfläche nach dem Erhitzen auf 120 - 150 °C etwa 4 - 5 OH - Gruppen pro nm² zurückbleiben.

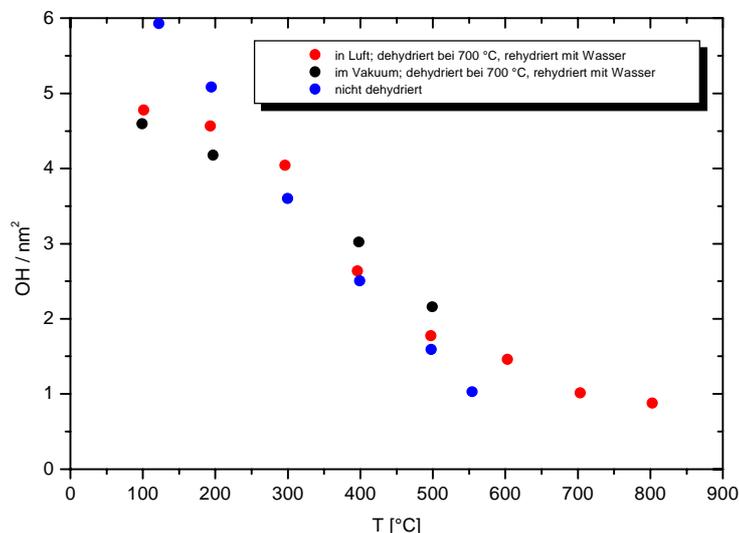


Abb. 3-1: Verlauf der Dehydroxylierung verschiedener Silicagele aus [62].

Auch ZHURAVLEV und KISELEV [63] kamen mit Proben von unterschiedlichen Silicagelen, die zuvor bei etwa 150 °C im Vakuum getrocknet wurden, zu ähnlichen Ergebnissen. Obwohl sich die verschiedenen Proben stark sowohl in ihrer Oberfläche und Porosität als auch im Herstellungsverfahren unterscheiden, liegen die Werte für die Konzentration der OH - Gruppen für eine gegebene Temperatur innerhalb enger Grenzen. In **Tabelle 3-1** sind die Daten für die verwendeten Silicagele dargestellt. Hierbei wurden die OH - Konzentrationen der Proben 1, 4 und 6 mit Methylmagnesiumjodid, der Proben 2, 3 und 7 mit schwerem Wasser und die der Probe 5 mit Methylithium bestimmt:

Nr.	Probe	Oberfläche	Korngröße	Porenradius
		[m ² / g]	[Å]	[Å]
1	Silicagel A	410	65	
2	Silicagel KSK-2	340	80	110
3	Aerosil	180	150	
4	Aerosil D	178	150	
5	Aerosil D	178	150	
6	Aerogel C	135	200	
7	Silicagel S-52	39	700	1000

Tabelle 3-1: Daten verschiedener Silicagele nach [63].

Abb. 3-2 zeigt den Verlauf der OH - Konzentration in Abhängigkeit von der Temperatur für die entsprechenden Proben:

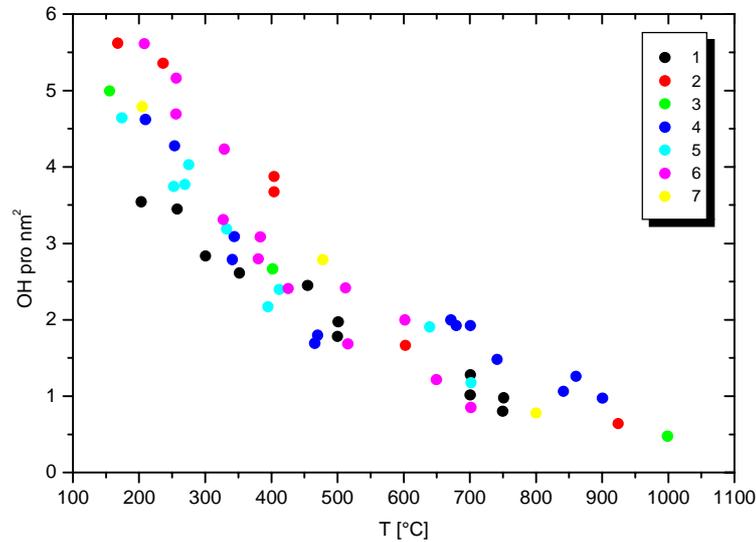
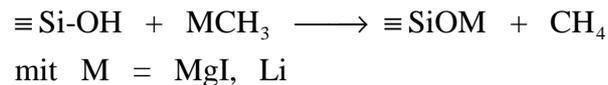


Abb. 3-2: Verlauf der OH - Konzentration in Abhängigkeit von der Temperatur nach [63].

Bei FRIPIAT und UYTTERHOVEN [60] wird die Bestimmung des Gehaltes an OH - Gruppen sowohl chemisch durch die Reaktion mit Organometallverbindungen als auch spektroskopisch durch Infrarotspektroskopie beschrieben. Für Organometallverbindungen kommen die sogenannten Grignard - Verbindungen und Alkyl - Lithium - Verbindungen in Frage, so daß die Reaktion gemäß



verläuft, wobei das entstehende Methan volumetrisch bestimmt wird, eine Unterscheidung zwischen den verschiedenen Arten von Hydroxylgruppen jedoch nicht erfolgen kann. Die Experimente belegen, daß beide Reagenzien zu denselben Ergebnissen gelangen. Für das verwendete Aerosil „Degussa“ wurde eine Dichte von 4,2 OH pro nm² bestimmt.

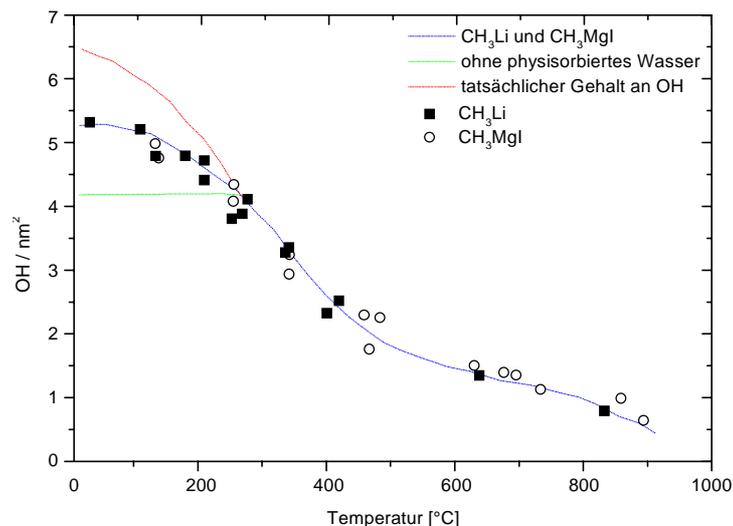


Abb. 3-3: Bestimmung der OH - Gruppen - Dichte mit Organometallverbindungen nach [60].

Zur Untersuchung mittels IR - Spektroskopie wird bei etwa 140 bar aus dem Silicagel ein dünner Film gepreßt, der unter definierten Bedingungen in einer Vakuumzelle getrocknet und bei verschiedenen Temperaturen, die verschiedenen Konzentrationen an OH - Gruppen entsprechen, vermessen wird. Bei dieser Methode ist eine Unterscheidung der verschiedenen OH - Gruppen möglich, es wurde bereits von SIDOROV [64] beobachtet, daß für isolierte OH - Gruppen die Bande bei 3750 cm^{-1} , für über Wasserstoffbrückenbindungen gebundene OH - Gruppen die Bande bei 3660 cm^{-1} und für adsorbiertes Wasser die Bande bei 3456 cm^{-1} verantwortlich sind. Bei dieser Art der Bestimmung wird die OH - Gruppendichte mit $2,9\text{ pro nm}^2$ angegeben. Die Differenz zu den Werten der chemischen Bestimmung kann damit erklärt werden, daß nur ein Teil der OH - Gruppen auf der Oberfläche lokalisiert ist. **Abb. 3-4** zeigt den relativen Gehalt an Hydroxylgruppen auf der Oberfläche als Funktion der Ausheiztemperatur:

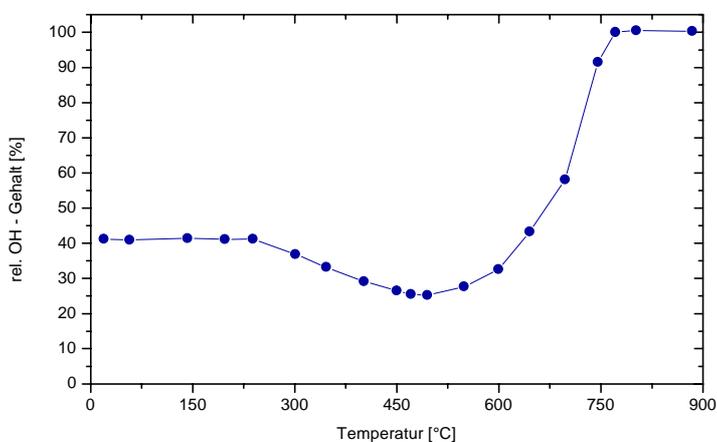
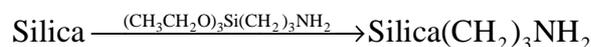


Abb. 3-4: Gehalt an Hydroxylgruppen auf der Oberfläche als Funktion der Ausheiztemperatur nach [64].

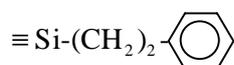
Die Änderung der OH - Gruppen - Konzentration zeigt, daß zwischen 300 und 500°C ein Dehydroxylierungsprozess durch Kondensation einsetzt, der durch eine Abnahme der Hydroxylgruppenkonzentration gekennzeichnet ist. Bei höheren Temperaturen nimmt dann die Diffusion innerer OH - Gruppen an die Oberfläche zu.

3.3 Substitution der Hydroxyl- Gruppen

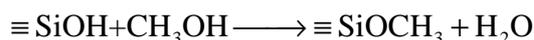
Um das Diffusionsverhalten auf veränderten Oberflächen zu untersuchen, müssen in einer Substitutionsreaktion die OH - Gruppen durch andere Reste ersetzt werden. Für diese Reaktion stehen mehrere einfache Möglichkeiten zur Verfügung. So beschreiben MATTEUCCI und CARUTHERS [65] eine Möglichkeit zur Herstellung von Aminopropyl-silicagel:



Hierzu werden zwei Gramm Silicagel vom Typ Vydac TP20 (HPLC grade) mit einer Oberfläche von 100 m² pro Gramm, einer Porengröße von 300 Å und einer Partikelgröße von 20 µm 24 Stunden lang einer Atmosphäre von 15 % relativer Feuchtigkeit ausgesetzt. Anschließend wird das Gel mit einer 0,01 molaren Lösung von 3-(Triethoxysilyl)propylamin in Toluol für 12 Stunden auf 20°C erhitzt und dann 12 Stunden am Rückfluß gekocht. Durch Zentrifugieren und waschen mit Toluol, Methanol und Ether kann das o.a. Produkt gewonnen werden. Nach LIESEN [66] kann n-Propyltartramid-silicagel hergestellt werden, indem Aminopropyl-silicagel nach [65] mit frisch destilliertem Tetrahydrofuran bei -15°C mit d-Di-(trifluoracetyl)-weinsäureanhydrid für eine Stunde und bei Raumtemperatur vier Stunden geschüttelt, der Feststoff abzentrifugiert und mehrfach gewaschen wird. POSTNOV und KOLTSOV [67] behandeln Silicagel mit Organosilicium - Verbindungen wie β - Phenylethyltrichlorsilan, woraus ein Träger der Art



synthetisiert werden kann, indem eine 10 %- ige Lösung von β - Phenylethyltrichlorsilan in Benzol bei einem Überschuß von Triethylamin drei Stunden bei 80 °C gekocht wird. Eine weitere einfache Möglichkeit, die Oberfläche zu verändern, besteht in der Veresterung der OH - Gruppen mit Alkoholen im sauren Medium. Hierbei wird durch Erhitzen des Trägers auf 100 °C im Vakuum zunächst das adsorbierte Wasser entfernt und anschließend unter Zusatz von Schwefelsäure mit wasserfreiem Methanol oder i - Propanol für 24 Stunden am Rückfluß gekocht:



Dieses Verfahren wird für die in dieser Arbeit untersuchten Träger angewendet. Nachdem die Reaktion vollständig abgelaufen ist, wird der Feststoff bis zur Druckkonstanz im Vakuum bei etwa 40 °C getrocknet. Durch Differenzwägungen kann anschließend der Gehalt an substituierten OH - Gruppen angegeben werden. Die Trägermaterialien AF 125 und TPWS liegen in Kugelform vor und sind somit gut handhabbar. MP 340 und Flashgel liegen als sehr feine Pulver vor, so daß sich das Evakuieren der Probe schwierig gestaltet und kleinere Mengen des Materials aufgewirbelt und im Luftstrom abgesaugt werden. Auch verbleiben nach der Umsetzung mit dem Alkohol stets kleinere Mengen des Feststoffes im Reaktionsgefäß, wodurch eine genaue Differenzwägung unmöglich wird. Die Ergebnisse der Umsetzungen sind in *Tabelle 3-1* und *Tabelle 3-2* dargestellt.

		AF 125 (300 m ² / g)					
		Methanol			i - Propanol		
Einwaage	[g]	3,344			3,134		
BET - Oberfläche	[m ²]	1003			940		
OH - Dichte	[nm ⁻²]	2,1	⇒	2,11·10 ²¹ OH	2,1	⇒	1,97·10 ²¹ OH
			≡	3,50·10 ⁻³ mol		≡	3,28·10 ⁻³ mol
Massezunahme	[mg]	56	≡	3,99·10 ⁻³ mol	64	≡	1,52·10 ⁻³ mol

Tabelle 3-1: Ergebnisse der Umsetzungen von AF 125.

		TPWS (759 m ² / g)					
		Methanol			i - Propanol		
Einwaage	[g]	4,093			3,287		
BET - Oberfläche	[m ²]	3107			2495		
OH - Dichte	[nm ⁻²]	2,4	⇒	7,46·10 ²¹ OH	2,4	⇒	5,99·10 ²¹ OH
			≡	12,38·10 ⁻³ mol		≡	9,94·10 ⁻³ mol
Massezunahme	[mg]	187	≡	13,33·10 ⁻³ mol	300	≡	7,13·10 ⁻³ mol

Tabelle 3-2: Ergebnisse der Umsetzungen von TPWS.

Es wird deutlich, daß bei beiden Materialien die Umsetzung der OH - Gruppen mit Methanol im Gegensatz zur Umsetzung mit *i* - Propanol jeweils vollständig verläuft, was darauf zurückgeführt werden kann, daß Methanol allgemein reaktiver ist als *i* - Propanol. Ein weiterer Grund kann in der unterschiedlichen Größe der beiden Moleküle gesehen werden. So können durch das kleinere Methanol - Molekül noch Hydroxylgruppen in Poren umgesetzt werden, die den *i* - Propanol - Molekülen unzugänglich sind. Dieses Verhalten kann auch als Begründung für die aus den Tabellen ersichtliche über hundertprozentige Umsetzung mit Methanol herangezogen werden. Methanol zeigt ein so starkes Adsorptionsverhalten, daß aus engen Poren auch durch Evakuieren bei erhöhter Temperatur adsorbierte Teilchen nicht vollständig entfernt werden können und die Gewichtsbilanz verfälschen. Auch bei der Umsetzung mit *i* - Propanol treten Unterschiede auf, so zeigt TPWS einen höheren Umsetzungsgrad als AF 125. In Anlehnung an **Abb. 3-5** und **Abb. 3-6** kann angenommen werden, daß TPWS mit einer höheren Oberfläche und einem kleineren mittleren Porenradius auch aus kleineren Primärpartikeln aufgebaut ist als etwa AF 125. Aus der stärkeren Krümmung dieser Primärpartikel resultiert ein größerer Abstand der OH - Gruppen untereinander. AF 125 zeigt bei kleinerer Oberfläche einen wesentlich größeren mittleren Porenradius, so daß der Abstand der Hydroxylgruppen auf der Oberfläche geringer ausfällt, was die Vermutung nahe legt, daß bei der Substitution durch sperrige *i* - Propanol - Moleküle sterische Hinderungen auftreten.

3.4 ASAP - Meßergebnisse

Mit Hilfe des in Kapitel 1.1 vorgestellten Verfahrens der Kapillarkondensation wurden einige technische Trägermaterialien auf Siliciumdioxidbasis untersucht. Bei den Materialien Flashgel und MP 340 handelt es sich um feine Pulver, bei TPWS und AF 125 um Kugeln im Bereich von zwei bis fünf Millimeter. Die wichtigsten Ergebnisse sind in **Tabelle 3-1** zusammengefaßt. Die Werte stellen hierbei jeweils das Mittel aus mehreren Messungen dar.

Zusammensetzung		Oberfläche (BET)	mittlerer Poren- durchmesser	Porenvolumen
		[m ² / g]	[Å]	[cm ³ / g]
TPWS	SiO ₂	758,7	29,8	0,310
	+ MeOH	559,6	31,3	0,356
	+ i - Propanol	470,6	31,5	0,308
Flashgel	SiO ₂	432,9	48,0	0,815
	+ MeOH	357,3	46,3	0,705
	+ i - Propanol	345,0	47,6	0,689
AF 125	SiO ₂	300,5	76,6	0,784
	+ MeOH	246,9	79,8	0,746
	+ i - Propanol	250,5	78,0	0,737
MP 340	SiO ₂	55,4	125,9	0,174

Tabelle 3-1: ASAP - Meßergebnisse für verschiedene Trägermaterialien.

Alle Messungen wurden an den wasserfreien Trägern vorgenommen, was bedeutet, daß die unbehandelten Materialien zuvor bei 110 °C im Vakuum und die substituierten bei 40 °C im Vakuum bis zur Druckkonstanz getrocknet wurden. Alle in dieser Arbeit untersuchten Materialien wurden auf diese Weise vorbereitet, um die Ergebnisse sicher vergleichen zu können. Das Vorhandensein von Oberflächenwasser kann so ausgeschlossen werden. Mit der Methode der Kapillarkondensation werden zur Bestimmung von Porenvolumen und Porenradius nur Mesoporen, zur Bestimmung der Oberfläche jedoch zusätzlich auch Mikroporen erfaßt. Im Bereich von etwa 20 Å bis 500 Å spricht man von Mesoporen; die Weite der Poren ist groß im Verhältnis zu den Substituenten, deren Größe sich im Bereich von wenigen Å bewegt. So ist es einsichtig, daß diese Parameter von Veränderungen auf der Oberfläche unberührt bleiben. Da alle untersuchten Feststoffe jedoch einen Anteil an Mikroporen aufweisen, der zur Gesamtoberfläche beiträgt, können durch die Substitution

von Hydroxylgruppen durch sperrige Reste wie etwa Methoxygruppen in engen Poren Blockaden gebildet werden. In so blockierten Poren kann bei der Bestimmung der Oberfläche kein Stickstoff mehr kondensieren, so daß sich die Oberfläche insgesamt verkleinert. Aufgrund der Ergebnisse kann ein Zusammenhang zwischen Porendurchmesser und Oberfläche hergestellt werden, der in **Abb. 3-1** dargestellt ist:

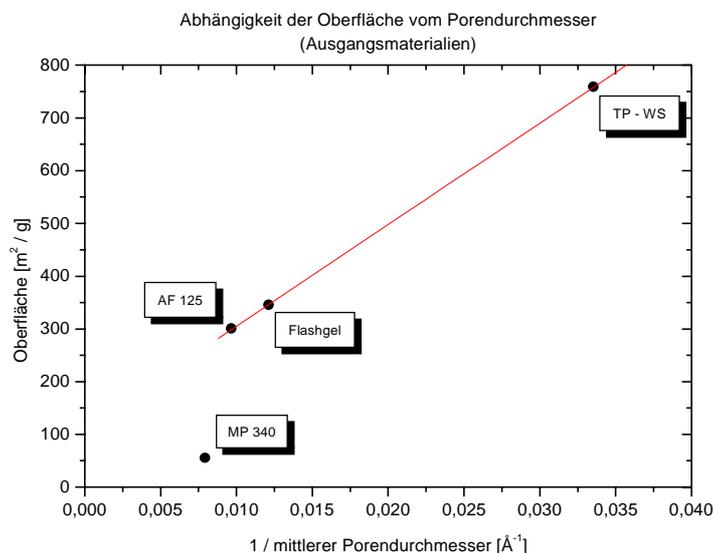


Abb. 3-1: Zusammenhang zwischen Porendurchmesser und Oberfläche.

Da sich der Porendurchmesser durch die Substitution im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht ändert, bleibt diese Abhängigkeit auch für die behandelten Trägermaterialien bestehen. Auch das Porenvolumen aller untersuchten Materialien kann untereinander als konstant angesehen werden, während sich der Wert für die Oberflächen mit steigender Größe des Substituenten deutlich verringert. Dieses Verhalten wird in **Abb. 3-2** dargestellt:

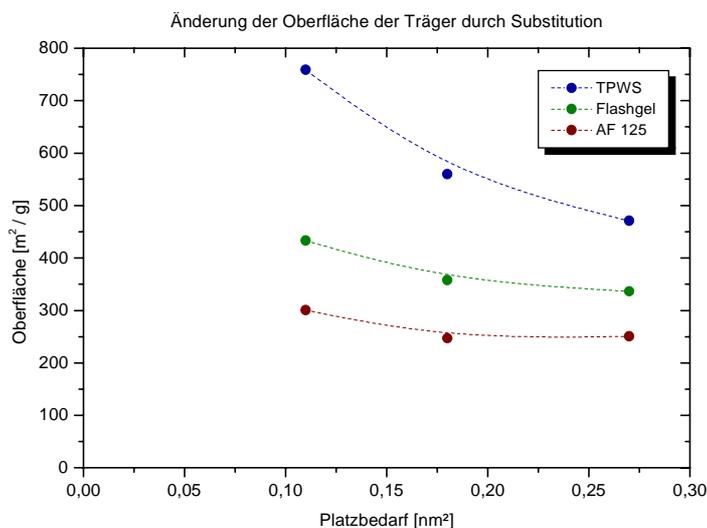


Abb. 3-2: Verringerung der Oberfläche mit steigender Größe des Substituenten.

3.5 Thermogravimetrie

Um die Meßergebnisse der Thermowaage zuverlässig interpretieren zu können, erfolgt zunächst eine Kalibrierung der Waage. Hierbei ist zwischen der gravimetrischen und der thermischen Kalibrierung sowie der Kalibrierung des externen Verstärkers der Waage zu unterscheiden. Die genaue Vorgehensweise ist in [Anhang A3.2](#) beschrieben.

3.5.1 Meßergebnisse der Thermowaage

Nachfolgend sind die mit dem in Kapitel 1.2 vorgestellten Verfahren gewonnenen Ergebnisse dargestellt.

Hierbei erhält man bei entsprechend kleinen Heizraten von 0,1 K pro Minute im mit frischem Blaugel getrockneten Gasstrom durch Auftragung des Masseverlustes gegen die Temperatur typischerweise zweistufige Trocknungskurven. Unter der Voraussetzung, daß in der ersten Stufe das oberflächlich adsorbierte Wasser vollständig entfernt wurde, kann aus der Masseabnahme der zweiten Stufe der Gehalt an OH - Gruppen, die sich auf der Oberfläche befinden, berechnet werden. Eine Temperatur von 1000 °C wird so nach etwa sieben Tagen erreicht. Durch Anlegen von waagerechten Tangenten kann für die Trocknungsstufen der entsprechende Masseverlust hinreichend genau abgelesen werden.

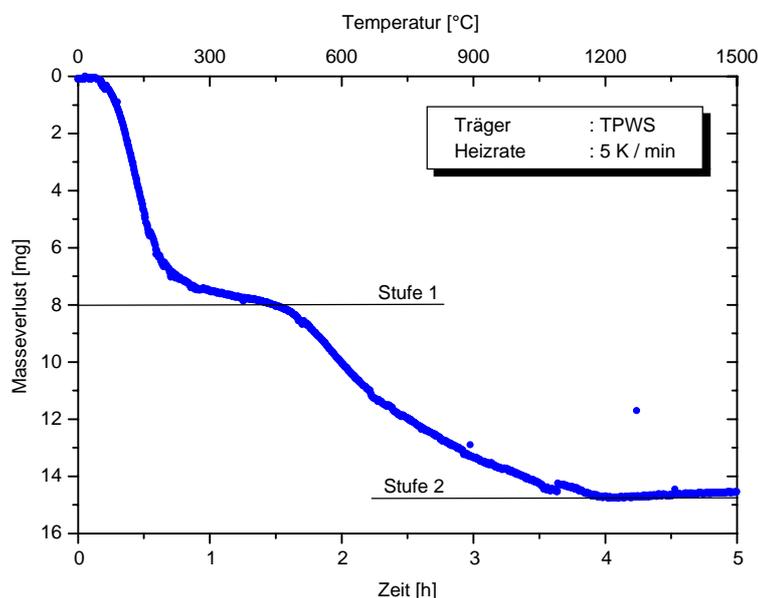


Abb. 3-1: Trocknungskurve von TPWS im Luftstrom bei einer Heizrate von 5 K pro Minute.

Abb. 3-2 zeigt dieselbe Trocknungskurve wie **Abb. 3-1**, wobei der Temperaturverlauf farblich dargestellt ist. Die Maximaltemperatur von 1300 °C ist nach etwa vier Stunden erreicht.

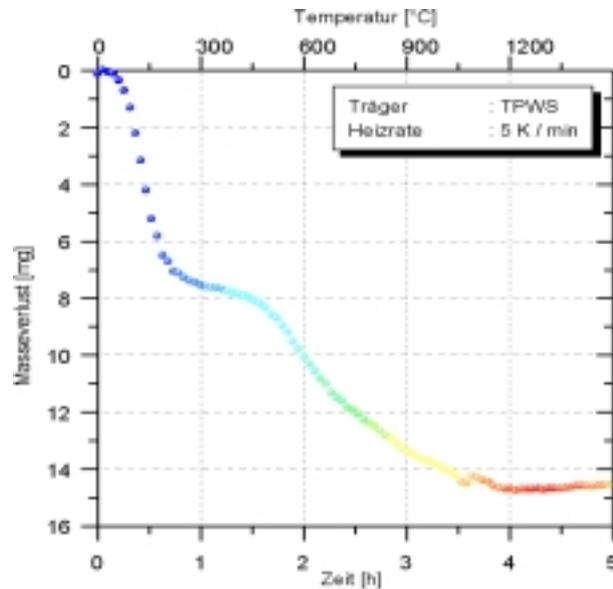


Abb. 3-2: Trocknungskurve wie in **Abb. 3-1**.

Diese erhöhte Heizrate führt jedoch nicht bei allen Trägermaterialien zu auswertbaren Ergebnissen. So ergibt sich beispielsweise für AF 125 bei einer Heizrate von nur 2 K / min folgendes Bild:

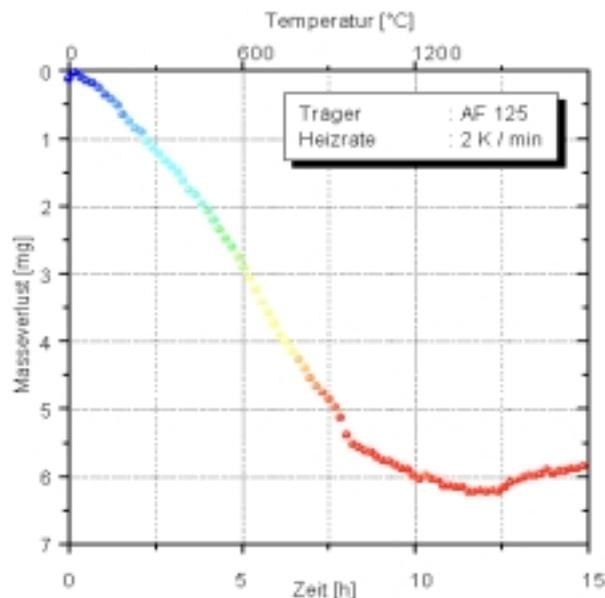


Abb. 3-3: Trocknungskurve bei einer Heizrate von 2 K / min.

Es ist ersichtlich, daß in diesem Fall eine Unterscheidung zwischen adsorbiertem Wasser und Hydroxylgruppen auf der Oberfläche nicht erfolgen kann. Für alle Trägermaterialien muß also eine optimale Heizrate ermittelt werden, um die Ergebnisse vergleichen zu können. Derartige Trocknungskurven werden dann für alle Trägermaterialien mehrfach aufgenommen und die gewonnenen Werte anschließend gemittelt. In **Tabelle 3-1** sind die Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen dargestellt. Der Masseverlust bezieht sich hier auf die zweite Trocknungsstufe.

Träger	Datei	Einwaage	Masseverlust	Endtempe-	Anzahl OH	Anzahl OH	Anzahl OH (gemittelt)
		[g]	[µg]	ratur [°C]	gesamt	[pro nm ²]	
TPWS (Kugel)	sr_04	0,2805	7620	1350	$5,10 \cdot 10^{20}$	2,4	2,4
	sr_03x	0,2659	7200	1232	$4,81 \cdot 10^{20}$	2,4	
Flashgel (Pulver)	flash_04	0,2313	6890	1051	$4,61 \cdot 10^{20}$	5,8	5,6
	flash_05	0,2495	6630	1022	$4,43 \cdot 10^{20}$	5,2	
	flash_07	0,2737	8080	1109	$5,40 \cdot 10^{20}$	5,7	
AF 125 (Kugel)	sr_11	0,3420	3090	821	$2,07 \cdot 10^{20}$	2,0	2,1
	sr_14	0,3277	3180	1129	$2,13 \cdot 10^{20}$	2,2	
	sr_15	0,5880	5890	1022	$3,94 \cdot 10^{20}$	2,2	
MP 340 (Pulver)	sr_09	0,2293	1240	528	$8,29 \cdot 10^{19}$	6,6	6,4
	sr_08	0,2674	1300	533	$8,69 \cdot 10^{19}$	5,9	
	sr_07	0,3334	1800	513	$1,20 \cdot 10^{20}$	6,6	

Tabelle 3-1: Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen.

Die in **Tabelle 3-1** ermittelten Werte für die Dichte der OH - Gruppen auf der Feststoffoberfläche zeigen einen deutlichen Zusammenhang mit der äußeren Erscheinungsform. So ist die Dichte der Hydroxylgruppen bei den pulverförmigen Trägermaterialien mindestens doppelt so hoch wie bei den kugelförmigen. Diese Werte erscheinen sinnvoll, wenn man **Abb. 3-4** betrachtet und davon ausgeht, daß ein erheblicher Teil der gesamt vorhandenen Hydroxylgruppen sich im Innern des Feststoffes befindet. Nach **Abb. 3-4** treten ab etwa 600 °C Diffusionsprozesse auf, die diese OH - Gruppen an die Oberfläche transportieren. Bei diesen Temperaturen können aber bei feinporigen Materialien bereits Sinterprozesse auftreten, die enge Poren verschließen, so daß eingeschlossene Hydroxylgruppen nicht mehr an die Oberfläche gelangen können. Der Wert von etwa 2 OH - Gruppen pro nm² sollte also die Zahl der tatsächlich zugänglichen OH - Gruppen in den kugelförmigen Trä-

gern darstellen. Erst durch Zerstörung dieser Struktur, etwa durch Mahlen, werden verschlossene Porenräume geöffnet, so daß der Wert für die Dichte der Hydroxylgruppen auf der Oberfläche sich etwa verdoppelt.

3.6 Thermogravimetrie in Kombination mit IR - Spektroskopie

Wie bereits in Kapitel 1 angedeutet, kann mit Hilfe der IR - Spektroskopie untersucht werden, auf welche Komponenten der Masseverlust zurückzuführen ist, indem der Trägergasstrom der Thermowaage analysiert wird. So kann eine Aussage darüber getroffen werden, ob die Massezunahme des Trägermaterials nach der Behandlung etwa mit Methanol tatsächlich durch die Umsetzung der Hydroxylgruppen bedingt ist. Diese Vorgehensweise soll am Beispiel von Flashgel dargestellt werden. Hierzu wird unsubstituiertes und mit Methanol behandeltes Material herangezogen. Um die Daten vergleichen zu können, werden zunächst Referenzspektren von Wasser und Methanol in der Gasphase aufgenommen.

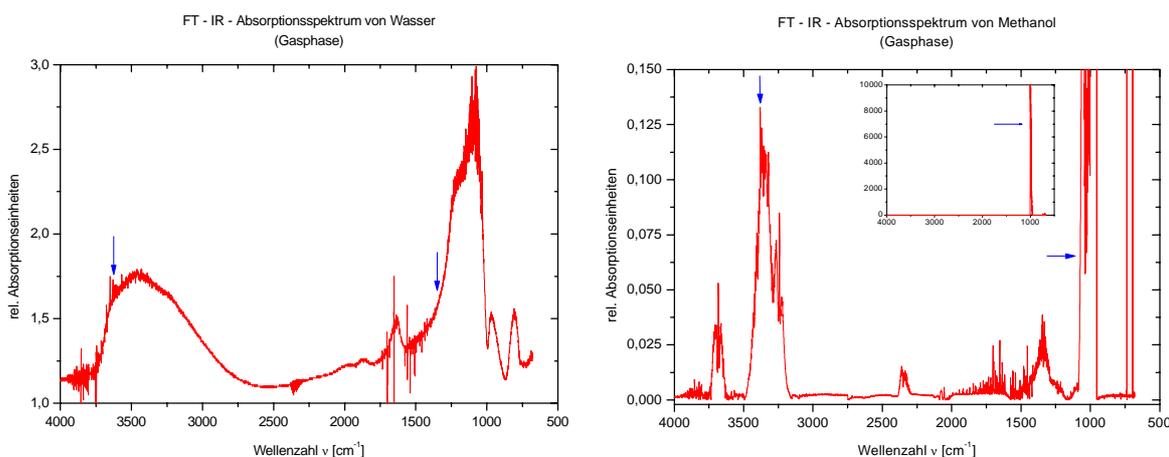


Abb. 3-1: Referenzspektren von Wasser und Methanol in der Gasphase.

Wie in **Abb. 3-1** zu erkennen ist, sind die Banden für Wasser wenig spezifisch, zur Charakterisierung werden die OH - Streckschwingungen bei 1354,69 Wellenzahlen und bei 3612,30 Wellenzahlen herangezogen. Für die Identifizierung von Methanol sind die Banden bei 1000 Wellenzahlen und bei 3300 Wellenzahlen aufgrund ihrer Intensität besonders geeignet. Auch hierbei handelt es sich um OH - Streckschwingungen.

Die weitere Vorgehensweise besteht in der Herstellung substituierten Trägermaterials gemäß Kapitel 3.3. Dieses Material wird dann wie gewohnt in der Thermowaage erhitzt und der Trägergasstrom durch die Gaszelle des FT - IR geleitet, wobei kontinuierlich alle zwei Stunden ein komplettes Spektrum aufgenommen wird. So stehen am Ende der Messung

Spektren für nahezu jede Temperatur zur Verfügung, deren charakteristische Banden integriert und die Flächenwerte verglichen werden können. Aus der entsprechenden Auftragung kann dann ein Temperaturintervall ermittelt werden, in dem die Desorption von der Oberfläche erfolgt. Zunächst wird das unsubstituierte Material untersucht, wobei etwa 270 mg Substanz direkt eingewogen und in der Thermowaage von einem getrockneten Luftstrom von 17 ml pro Minute umströmt wird. Es ergibt sich folgende zweistufige Trocknungskurve:

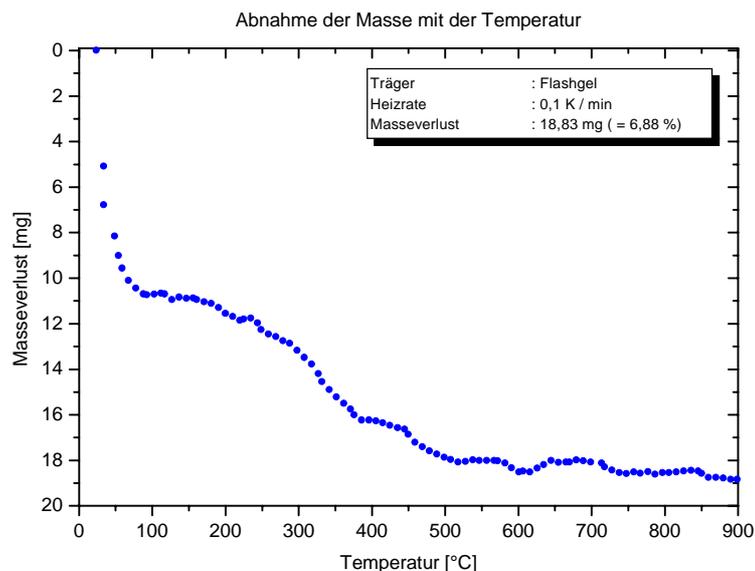


Abb. 3-2: Zweistufige Trocknungskurve für Flashgel.

Deutlich zu erkennen ist die Abgabe von Oberflächenwasser bis etwa 100 °C, die Desorption von oberflächlichen Hydroxylgruppen erfolgt bis etwa 600 °C. **Abb. 3-3** zeigt den Verlauf der Bandenintensitäten der beiden ausgewählten Wasserbanden als Funktion der Zeit. Deutlich zu erkennen ist der zweistufige Verlauf bis etwa 650 °C, der bereits aus den Trocknungskurven bekannt ist. Mit steigender Temperatur nimmt auch die Bandenintensität wieder zu; dieses Phänomen wurde, wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben, bereits von SIDOROV [64] beobachtet und kann darauf zurückgeführt werden, daß nur ein Teil der OH - Gruppen an der Oberfläche lokalisiert ist und erst mit zunehmender Temperatur aus dem Innern an die Oberfläche diffundiert.

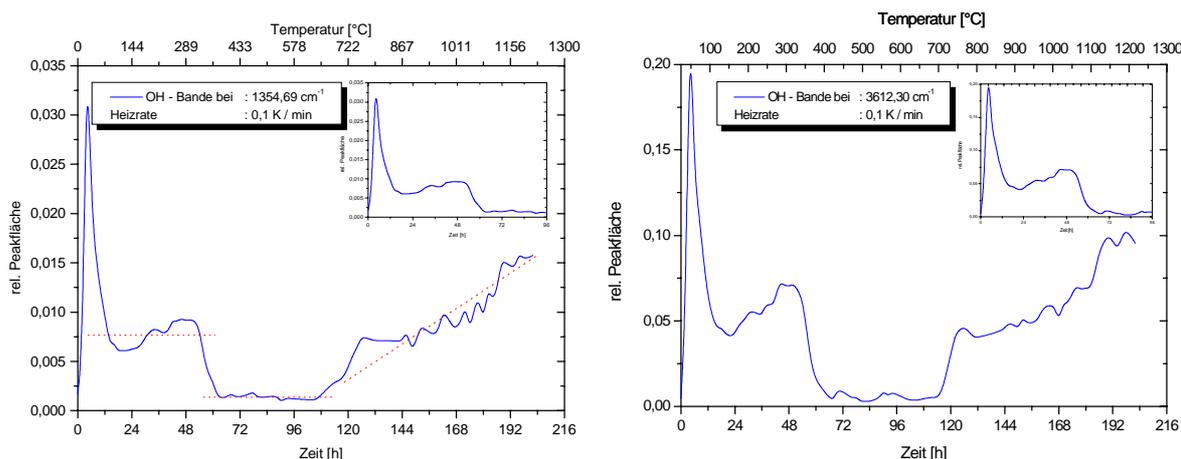


Abb. 3-3: Verlauf der Bandenintensitäten der beiden ausgewählten Wasserbanden als Funktion der Zeit (Flashgel).

Bei der Herstellung des substituierten Materials wird wie bereits erwähnt verfahren; es werden 260 mg eingewogen und der Volumenstrom beträgt 100 ml pro Minute, das Analyseverfahren ist mit dem für Wasser identisch. Es ergeben sich für die unterschiedlichen Temperaturen im wesentlichen zwei verschiedene Arten von Spektren:

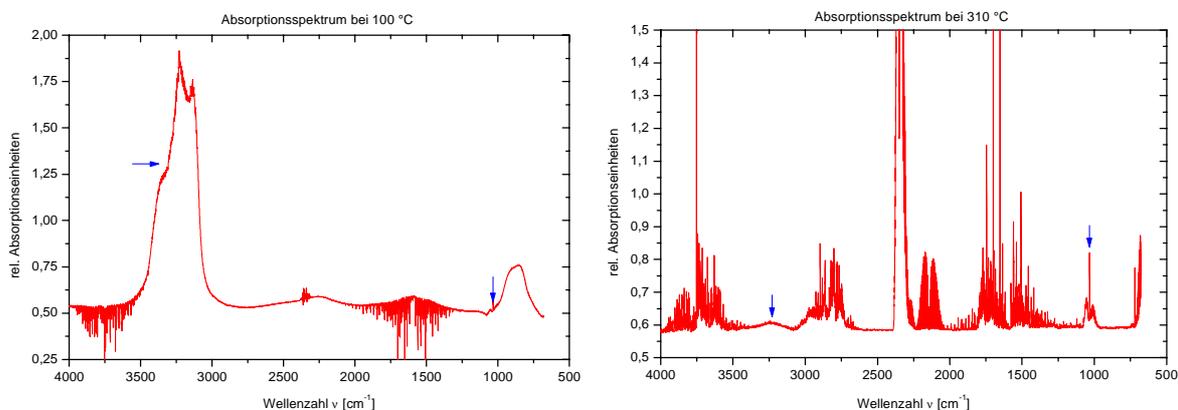


Abb. 3-4: Spektren bei verschiedenen Temperaturen von mit Methanol behandeltem Flashgel.

Bei niedrigen Temperaturen wird im Abgasstrom lediglich desorbiertes Methanol nachgewiesen, während bei hohen Temperaturen erhebliche Mengen an Zersetzungsprodukten das Bild des Spektrums prägen.

Die Trocknungskurve zeigt ein ähnliches Bild wie die von Wasser:

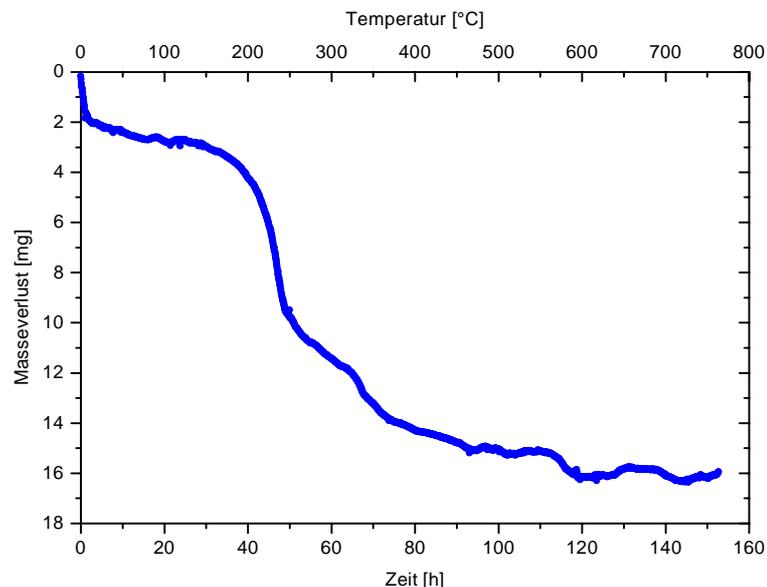


Abb. 3-5: Trocknungskurve des methylysubstituierten Flashgels.

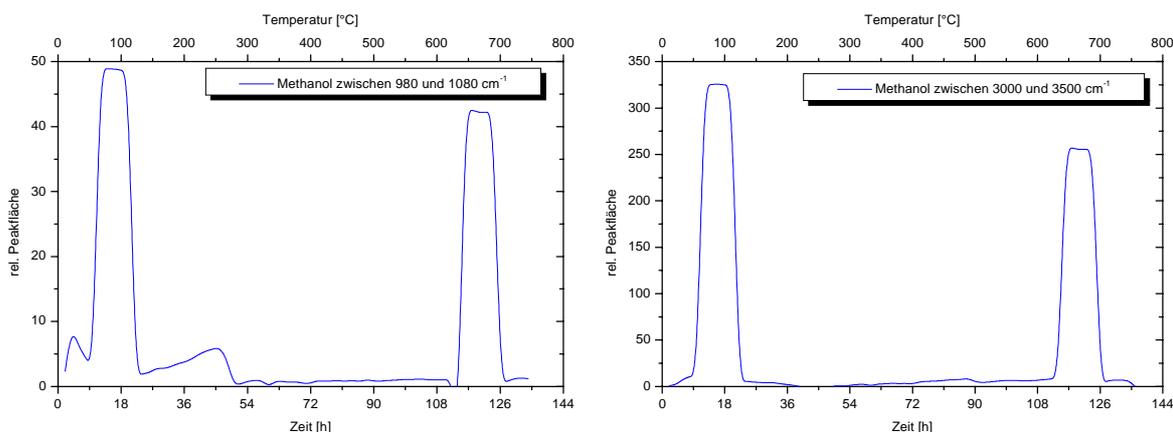


Abb. 3-6: Intensitätsverläufe der beiden Banden zur Methanolbestimmung.

Auffällig sind hierbei die charakteristischen Temperaturen von 100 °C und 650 °C, die mit den oben beschriebenen Desorptionstemperaturen von Wasser identisch sind. Dieser Verlauf zeigt deutlich, daß die oberflächlichen Hydroxylgruppen durch Methoxygruppen ersetzt wurden, während die im Innern des Feststoffes liegenden OH - Gruppen vom Methanol nicht erreicht wurden. Da die Oxidationsprodukte bereits bei 200 °C nachgewiesen werden können, kann die starke Intensität der beiden Banden in **Abb. 3-25** oberhalb von 600 °C nur auf OH - Gruppen aus dem Feststoffinnern zurückgeführt werden.

Abb. 3-7 zeigt die entsprechenden Banden der Oxidationsprodukte der Methoxygruppe bei etwa 300 °C:

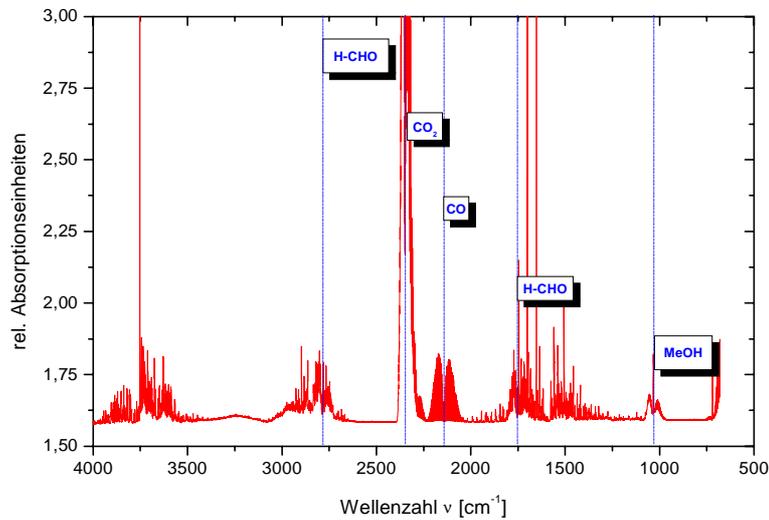


Abb. 3-7: Spektrum der Oxidationsprodukte der Methoxygruppe bei etwa 300 °C.

Als Hauptoxidationsprodukte entstehen hierbei Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und Formaldehyd. Die Integration der entsprechenden Banden liefert die charakteristische Temperatur für die Oxidation:

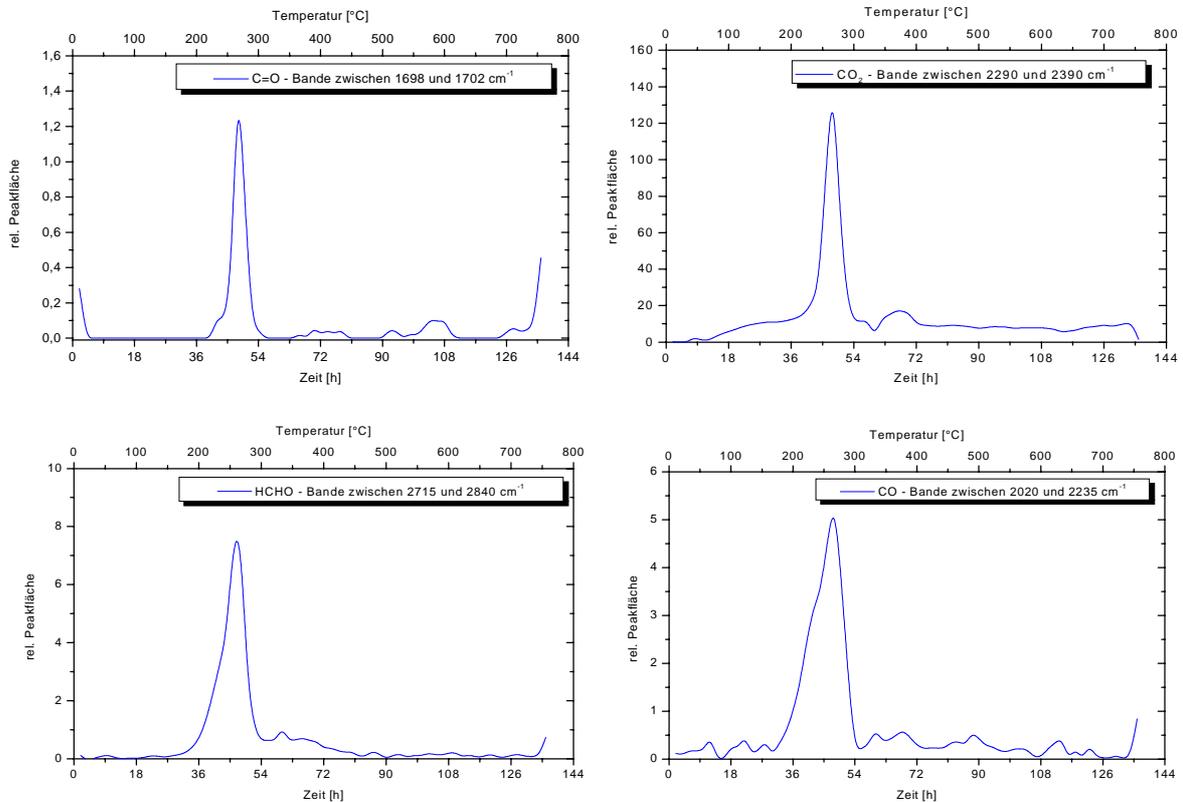


Abb. 3-8: Banden charakteristischer Oxidationsprodukte.

Kapitel 4

Meßergebnisse

Wie die Ergebnisse im folgenden Kapitel zeigen, unterliegt der Transport von gasförmigen Komponenten in porösen Materialien Gesetzmäßigkeiten, die spezifisch sind für die jeweiligen Systeme. Hierbei wird grundsätzlich eine Abhängigkeit des Transportes von der Temperatur sowie eine Abhängigkeit von der Eigenschaft der transportierten Teilchen beobachtet. Ob eine Veränderung der Oberflächeneigenschaften durch Modifikation der Hydroxylgruppen oder durch Belegung mit Adsorbatmolekülen erfolgt, spielt bei der Beeinflussung der Transporteigenschaften ebenfalls eine Rolle. Um repräsentative Systeme untersuchen zu können, wurden die Meßgase Kohlenstoffdioxid als anorganische Komponente, Propen als unpolarer Kohlenwasserstoff und Toluol als aromatischer Kohlenwasserstoff in die engere Wahl genommen. Wechselt ein Teilchen nur seinen Platz auf der Oberfläche und gelangt dabei nicht in den freien Gasraum, ist eine geringere Energie ausreichend; der Wert dieser Diffusionsenergie E_D beträgt erfahrungsgemäß etwa die Hälfte der Adsorptionsenergie [26]. Zur Charakterisierung des Diffusionsverhaltens der modifizierten und nichtmodifizierten Träger wurden Adsorptionsisothermen aufgenommen und Diffusionsmessungen mit der Uptake - Anlage durchgeführt.

4.1 Die Adsorptionsisothermen

Zur Bestimmung eines effektiven Diffusionskoeffizienten muß für die entsprechende Temperatur zunächst eine Adsorptionsisotherme aufgenommen werden. Die gewonnenen Ergebnisse sind im folgenden Kapitel dargestellt. Aufgrund der bisher gewonnenen Erkenntnisse ist bereits ersichtlich, daß nicht alle Trägermaterialien zu weiteren Untersuchungen gleich gut geeignet sind. Flashgel und MP 340 scheiden, wie in Kapitel 3.3 bereits erläutert, aufgrund der Pulverform aus, da der Substitutionsgrad durch Differenzwägung nicht exakt bestimmt werden kann. Die besten Voraussetzungen für weitere Untersuchungen scheinen bei TPWS gegeben zu sein, da dort die deutlichsten Auswirkungen auf die Oberfläche durch Substitution zu beobachten sind. Die Beurteilung des Adsorptionsverhaltens erfolgt durch Aufnahme von Isothermen bei -13 °C mit verschiedenen Meßgasen im Druckbereich bis 600 mbar. Der Wert für $n_{\text{ads}}^{\text{gesamt}}$ bezeichnet die bei einem Druck von 600 mbar adsorbierte Stoffmenge. **Tabelle 4-1** zeigt die Ergebnisse für AF 125:

$n_{\text{ads}}^{\text{gesamt}}$ [mol / g] bei T = 260 K				
AF 125				
Meßgas	p / p0	ohne	Methanol	i - Propanol
CO ₂	0,0025	$3,97 \cdot 10^{-4}$	$2,02 \cdot 10^{-4}$	$2,46 \cdot 10^{-4}$
Propen	0,1535	$1,06 \cdot 10^{-3}$	$5,51 \cdot 10^{-4}$	$7,55 \cdot 10^{-4}$
Toluol	1,0000	$2,43 \cdot 10^{-5}$	$1,09 \cdot 10^{-5}$	$1,91 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 4-1: $n_{\text{ads}}^{\text{gesamt}}$ für AF 125 (unterschiedlich substituiert).

Es wurde ebenfalls für TPWS das Adsorptionsverhalten unter den bereits für AF 125 gestellten Bedingungen untersucht, **Tabelle 4-2** zeigt die Ergebnisse:

$n_{\text{ads}}^{\text{gesamt}}$ [mol / g] bei T = 260 K				
TPWS				
Meßgas	p / p0	ohne	Methanol	i - Propanol
CO ₂	0,0025	$2,09 \cdot 10^{-3}$	$8,05 \cdot 10^{-4}$	$3,31 \cdot 10^{-4}$
Propen	0,1535	$3,12 \cdot 10^{-3}$	$2,18 \cdot 10^{-3}$	$1,45 \cdot 10^{-3}$
Toluol	1,0000	$1,92 \cdot 10^{-5}$	$2,15 \cdot 10^{-5}$	$2,10 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 4-2: $n_{\text{ads}}^{\text{gesamt}}$ für TPWS (unterschiedlich substituiert).

Der Vergleich der Werte aus *Tabelle 4-1* und *Tabelle 4-2* zeigt, das n_{ads}^{gesamt} für TPWS aufgrund der höheren Oberfläche größer ist. Gleichzeitig kann festgestellt werden, daß sich Toluol als Meßgas durch seine geringe Sorbierbarkeit wenig eignet:

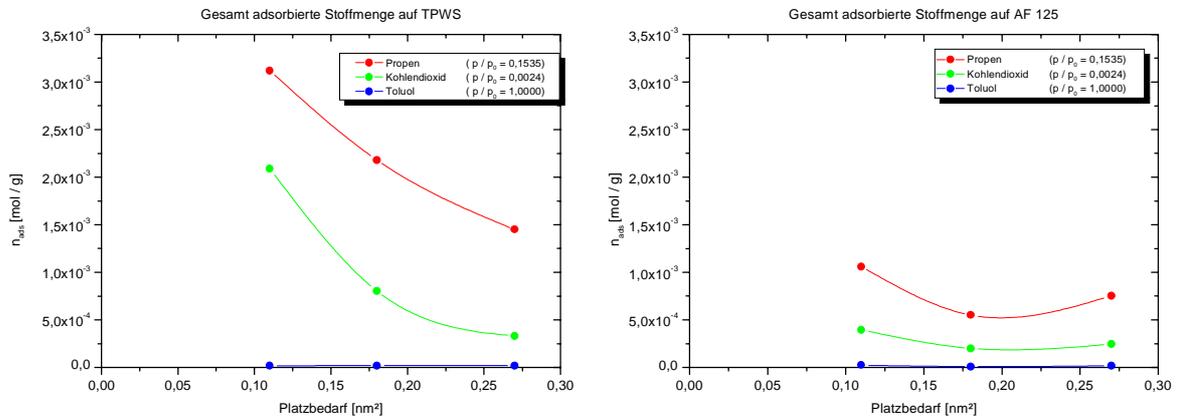


Abb. 4-1: Abnahme von n_{ads}^{gesamt} mit der Größe des Substituenten.

Alle weiteren Adsorptions - und Diffusionsuntersuchungen werden ausschließlich mit TPWS und TPWS - Derivaten durchgeführt. Bei dem Trägermaterial TPWS der Firma ENGELHARD [68] handelt es sich um ein Produkt auf Siliciumdioxid - Basis mit kugelförmigen Partikeln von etwa 2 bis 5 mm Durchmesser. Sämtliche Messungen erfolgen, sofern nicht anders angegeben, mit Partikeln der Größe von 4,25 mm Durchmesser, welche durch mehrere Siebvorgänge abgetrennt wurden. Um zunächst eine Abhängigkeit der Adsorptionseigenschaften von der Partikelgröße ausschließen zu können, welche eventuell auf durch den Herstellungsprozess bedingte Materialeigenschaften zurückzuführen sein könnten, wurden Fraktionen mit unterschiedlichen Korngrößen untersucht. Erwartungsgemäß konnten hierbei jedoch keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden.

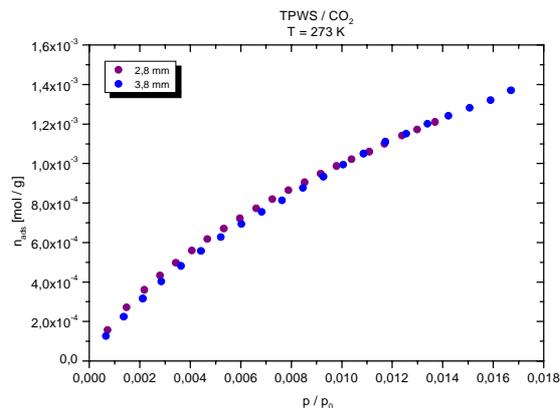


Abb. 4-2: Adsorptionsisothermen von TPWS mit CO₂ für verschiedene Partikelgrößen.

Abb. 4-2 zeigt stellvertretend die Adsorptionsisothermen von TPWS mit CO₂ bei einer Temperatur von 260, 65 K für Partikel der Größe 3,25 mm und 4,25 mm.

4.1.1 Kohlenstoffdioxid

In *Tabelle 4-1* ist $n_{\text{ads}}^{\text{gesamt}}$ sowie der höchste und niedrigste Wert für die Steigung der Isothermen für verschiedene Temperaturen und verschiedene Substituenten aufgeführt. Wie bereits erwähnt, ist der Wert für β bei der Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten von Bedeutung:

$$D^{\text{gemessen}} = \frac{D^{\text{effektiv}}}{1 + \beta}. \quad (1.16)$$

Die meßtechnischen Gegebenheiten bedingen stets eine konstante Druckerhöhung Δp zwischen zwei Dosierschritten. Um bei geringen Drücken die Steigung hinreichend genau bestimmen zu können, wurden jeweils zwei Isothermen pro Temperatur bzw. Substituent aufgenommen, eine mit hohem Δp , um den Enddruck zu erreichen und eine mit kleinem Δp , um bei geringen Drücken eine höhere Auflösung zu erreichen.

		TPWS / CO ₂		
Substituent	Temperatur	$n_{\text{ads}}^{\text{gesamt}}$	β_{max}	β_{min}
	[K]	[mol / g]		
non	260	$1,22 \cdot 10^{-3}$	252,2	29,5
	273	$8,18 \cdot 10^{-4}$	151,3	20,4
	283	$6,14 \cdot 10^{-4}$	90,8	18,2
Methanol	260	$1,10 \cdot 10^{-3}$	194,4	26,7
	273	$7,35 \cdot 10^{-4}$	88,9	20,5
	283	$5,45 \cdot 10^{-4}$	42,3	18,4
i -Propanol	260	$6,97 \cdot 10^{-4}$	77,9	21,2
	273	$4,55 \cdot 10^{-4}$	46,7	15,7
	283	$3,30 \cdot 10^{-4}$	30,9	13,3

Tabelle 4-1: $n_{\text{ads}}^{\text{gesamt}}$ für TPWS mit CO₂ bei verschiedenen Substituenten.

Abb. 4-1 zeigt alle mit CO₂ aufgenommenen Isothermen im Druckbereich bis etwa 600 mbar. Es sind hierbei gleiche Temperaturen mit gleichen Farben und gleiche Substituenten durch gleiche Symbole gekennzeichnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Isothermen für den unteren Druckbereich nicht dargestellt.

Die Graphik zeigt, daß $n_{\text{ads}}^{\text{gesamt}}$ bei gleichem Druck mit steigender Temperatur und steigender Größe des Substituenten abnimmt.

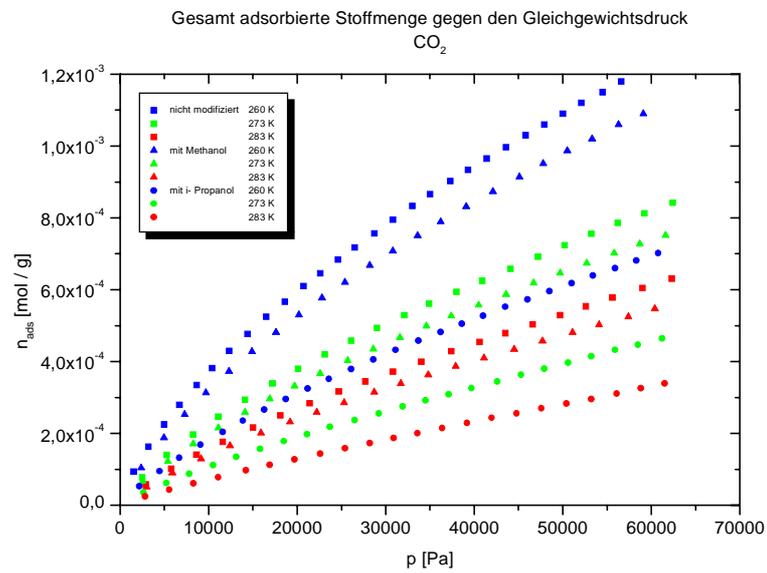


Abb. 4-1: Adsorptionsisothermen für TPWS / CO₂.

4.1.2 Propen

Tabelle 4-1 zeigt $n_{\text{ads}}^{\text{gesamt}}$ sowie den höchsten und niedrigsten Wert für die Steigung der Isothermen für verschiedene Temperaturen und verschiedene Substituenten für das Meßgas Propen.

TPWS / Propen				
Substituent	Temperatur	$n_{\text{ads}}^{\text{gesamt}}$	β_{max}	β_{min}
	[K]			
nicht mod.	260	$2,56 \cdot 10^{-3}$	1553,1	42,3
	273	$2,50 \cdot 10^{-3}$	798,0	49,3
	283	$1,58 \cdot 10^{-3}$	332,5	38,1
Methanol	260	$2,16 \cdot 10^{-3}$	1669,8	40,3
	273	$1,99 \cdot 10^{-3}$	612,1	37,4
	283	$1,51 \cdot 10^{-3}$	328,7	35,6
i -Propanol	260	$1,95 \cdot 10^{-3}$	1521,4	34,6
	273	$1,48 \cdot 10^{-3}$	575,8	28,5
	283	$1,17 \cdot 10^{-3}$	321,9	25,8

Tabelle 4-1: $n_{\text{ads}}^{\text{gesamt}}$ für TPWS mit Propen bei verschiedenen Substituenten.

Abb. 4-1 zeigt alle mit Propen aufgenommenen Isothermen im Druckbereich bis etwa 600 mbar. Es sind hierbei gleiche Temperaturen mit gleichen Farben und gleiche Substituenten durch gleiche Symbole gekennzeichnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Isothermen für den unteren Druckbereich nicht dargestellt.

Die Graphik zeigt, daß $n_{\text{ads}}^{\text{gesamt}}$ auch hier druck-, temperatur- und substituentenabhängig ist.

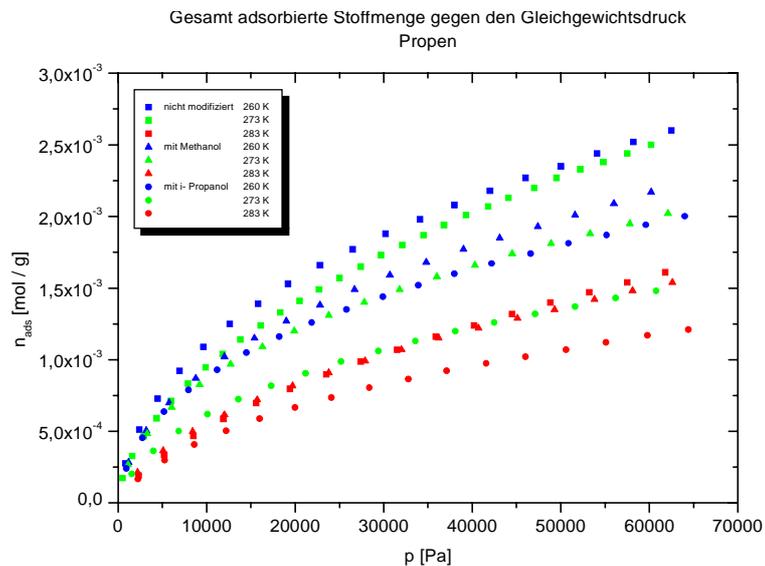


Abb. 4-1: Adsorptionsisothermen für TPWS / Propen.

4.2 Die Diffusionskoeffizienten

Die Diffusionskoeffizienten werden nach dem in Kapitel 1.4.1 beschriebenen Verfahren ermittelt, **Abb. 4-1** zeigt den Verlauf eines typischen Meßsignals, die vorgegebene Gleichgewichtszeit beträgt 300 Sekunden:

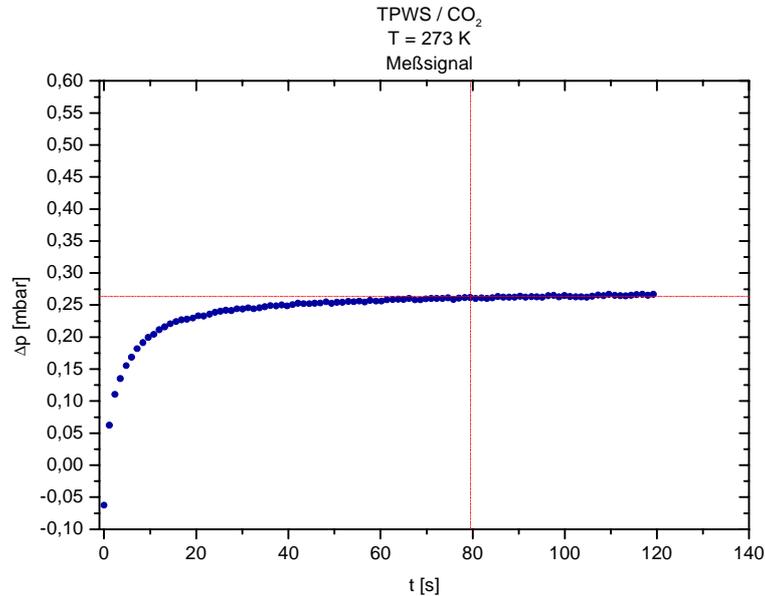


Abb. 4-1: Verlauf eines typischen Meßsignals.

Es wird deutlich, daß spätestens 80 Sekunden nach Aufgabe des Störsignals das neue Gleichgewicht eingestellt ist. Wie wichtig eine peinlich genaue Probenvorbereitung ist, wird in **Abb. 4-2** deutlich. Bei dieser mit n - Butan durchgeführten Messung wurde das Trägermaterial zuvor nicht ausgeheizt. Die beiden Meßkurven zeigen, daß sich nach zwei Stunden noch kein Gleichgewicht eingestellt hat, frühestens nach 19 Stunden kann von einer Gleichgewichtseinstellung ausgegangen werden. Das entspricht einer Verlängerung der Gleichgewichtszeit unter ansonsten nahezu identischen Bedingungen um den Faktor 230. Dieses Verhalten kann darauf zurückgeführt werden, daß zunächst adsorbiertes Wasser verdrängt werden muß, um freie Plätze für das n - Butan zu schaffen.

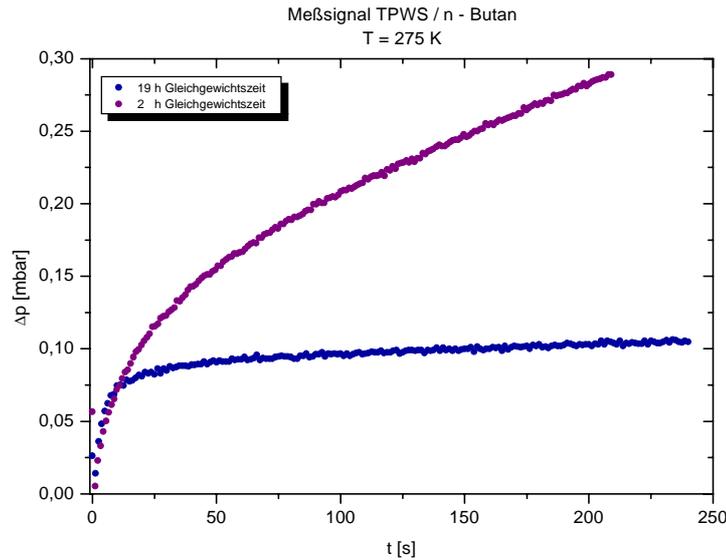


Abb. 4-2: Verlauf der Meßsignale bei eingestelltem Adsorptionsgleichgewicht (●) und bei nicht eingestelltem Adsorptionsgleichgewicht (●).

Zur Untersuchung der Diffusionseigenschaften der unterschiedlichen Systeme wird zunächst geprüft, ob eine Abhängigkeit von der Partikelgröße eventuell Korrekturen nötig macht. Die Darstellung der effektiven Diffusionskoeffizienten in Abb. 4-3 zeigt jedoch für Partikel der Größe 3,25 mm und 4,25 mm im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Unterschiede:

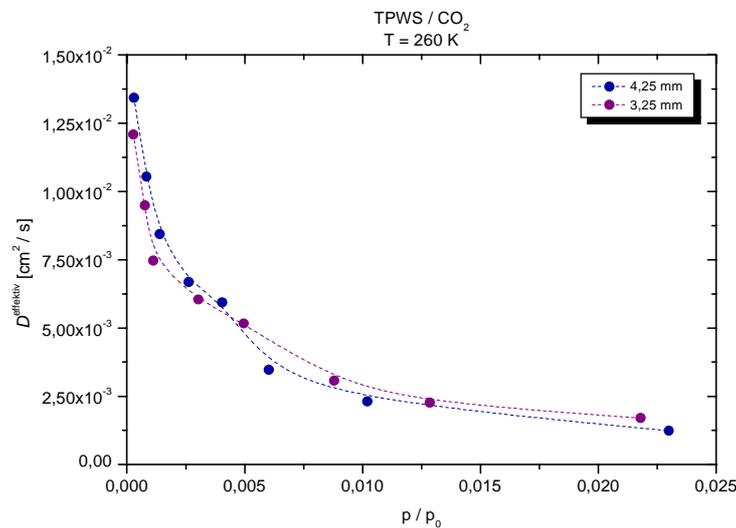


Abb. 4-3: Darstellung der effektiven Diffusionskoeffizienten als Funktion von p / p_0 für unterschiedlich große Partikel.

Weiterhin wurde überprüft, inwieweit der Reinheitsgrad des Meßgases die Ergebnisse beeinflusst. Zu diesem Zweck wurden Messungen mit zwei Arten von Kohlenstoffdioxid der

Firma LINDE AG [69], deren Eigenschaften, soweit bekannt, in **Tabelle 4-1** dargestellt sind, durchgeführt:

Kohlenstoffdioxid	Reinheit	C _n H _m	O ₂	N ₂	H ₂ O
	[Vol. %]		[vpm]		
technisch	99,5	> 5	> 500	> 500	> 250
4.5	99,995	≤ 2	≤ 15	≤ 30	≤ 5

Tabelle 4-1: Eigenschaften verschiedener Sorten von CO₂.

Abb. 4-4 zeigt die Ergebnisse und es wird deutlich, daß sich die in **Tabelle 4-1** aufgeführten Reinheitsunterschiede im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht auf den Diffusionskoeffizienten auswirken:

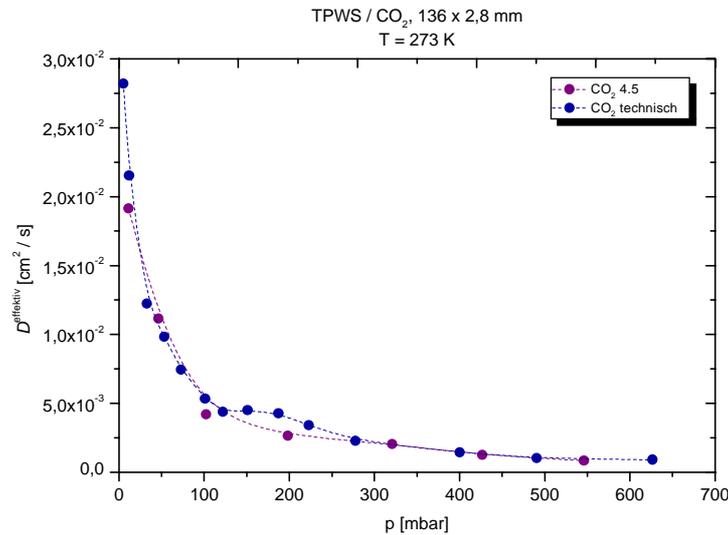


Abb. 4-4: Auswirkung der Reinheitsunterschiede von CO₂ auf den Diffusionskoeffizienten.

4.2.1 Kohlenstoffdioxid

In **Abb. 4-1** ist der Verlauf der effektiven Diffusionskoeffizienten für Kohlenstoffdioxid bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Substituenten gegen das Druckverhältnis p / p_0 dargestellt. Mit zunehmendem Gleichgewichtsdruck ist stets eine Abnahme der Werte für die effektiven Diffusionskoeffizienten zu beobachten. Gleichzeitig ist eine Temperaturabhängigkeit der dargestellten Werte ersichtlich, welche relativ gering ausfällt. Trotz der geringen Temperaturdifferenz von 20 K ist zu erkennen, daß bei niedrigen Temperaturen der Wert des Diffusionskoeffizienten immer höher ist als bei höheren Tempera-

turen. Als Beispiel sind nachfolgend die Werte für TPWS mit Methanol für CO₂ bei verschiedenen Temperaturen dargestellt, da hier die leichte Temperaturabhängigkeit noch zu erkennen ist:

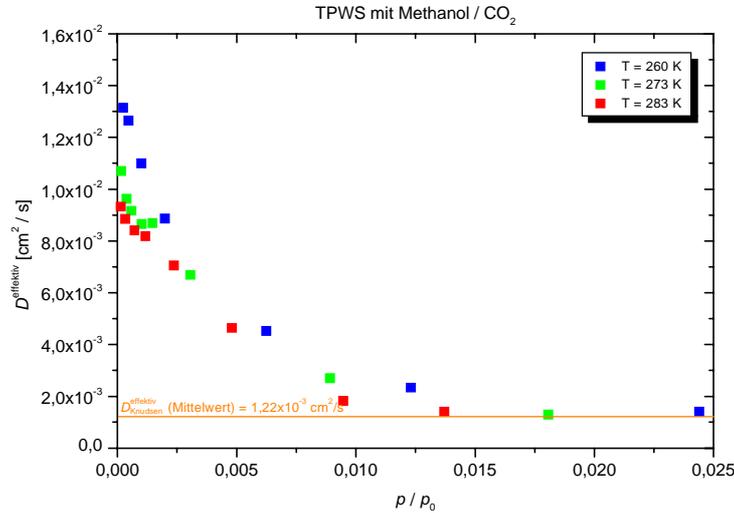


Abb. 4-1: D^{effektiv} für TPWS mit Methanol / CO₂ als Funktion von p / p_0 .

Wie bereits in Kapitel 2.2 erläutert wurde, setzt sich der effektive Diffusionskoeffizient additiv aus einem Oberflächenanteil und einem Knudsen - Anteil zusammen, wobei der Knudsen - Anteil nur einem schwachen Temperatureinfluß unterliegt. Die nach (2.11) berechneten effektiven Knudsendiffusionskoeffizienten sind in **Tabelle 4-1** aufgeführt:

		TPWS / CO ₂		
T	[K]	260	273	283
$D^{\text{effektiv}}_{\text{Knudsen}}$	[cm ² /s]	$1,19 \cdot 10^{-3}$	$1,22 \cdot 10^{-3}$	$1,24 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 4-1: Nach (2.11) berechnete effektive Knudsendiffusionskoeffizienten für TPWS / CO₂.

In **Abb. 4-1** nähern sich die Werte der effektiven Diffusionskoeffizienten dem Wert des effektiven Knudsen - Diffusionskoeffizienten an. Mit **Abb. 4-1** kann also angenommen werden, daß der Transport über die Oberfläche einen wesentlichen Anteil am effektiven Diffusionskoeffizienten hat. In **Abb. 4-2** sind dieselben Werte bei konstanter Temperatur von 260 K für verschiedene Substituenten aufgetragen. Auch diese Abhängigkeit der Werte der effektiven Diffusionskoeffizienten von der Größe der Substituenten fällt gering aus. Allgemein kann jedoch beobachtet werden, daß die Werte für die nicht modifizierten und die mit Methanol modifizierten Träger nahezu identisch sind. Lediglich die Werte für die mit *i* - Propanol modifizierten Träger liegen bei geringen Drücken etwa um den Faktor zwei

tiefer. **Abb. 4-2** zeigt stellvertretend den Verlauf der effektiven Diffusionskoeffizienten bei konstanter Temperatur von 260 K für verschiedene Substituenten:

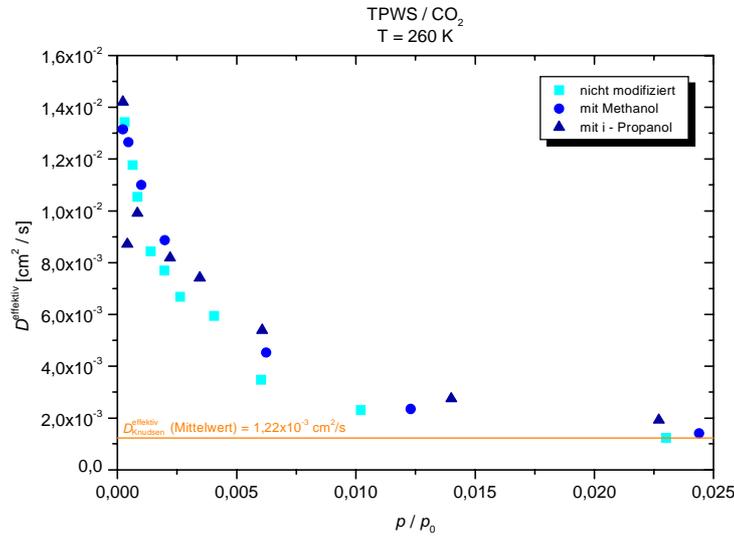


Abb. 4-2: D^{effektiv} für TPWS / CO₂ als Funktion von p / p_0 bei 260 K.

Um eine Aussage über das Verhalten des effektiven Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Oberflächenbelegung zu bekommen, kann zunächst die Auftragung gegen die dimensionslose Größe β , die Steigung der Isothermen, erfolgen. Es ergibt sich folgendes Bild:

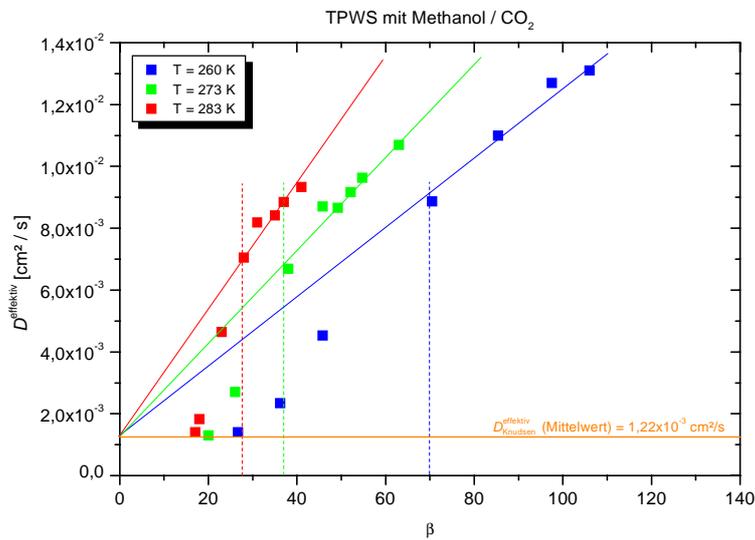


Abb. 4-3: D^{effektiv} für TPWS mit Methanol / CO₂ als Funktion von β .

In **Abb. 4-3** und **Abb. 4-4** wird sowohl die Temperaturabhängigkeit als auch die Substituentenabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten mit zunehmendem Druck und somit zu-

nehmender Belegung der Oberfläche deutlich. Mit zunehmender Größe des Substituenten werden selbst im unteren Druckbereich der Isotherme nur noch kleine Werte für β erreicht; der Wert halbiert sich bei 260 K von etwa 140 für den nicht modifizierten Träger auf etwa 70 für den mit *i*-Propanol substituierten, während die Werte für die effektiven Diffusionskoeffizienten mit ungefähr $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 / \text{s}$ annähernd gleich bleiben. Bei 273 K und 283 K fallen die Unterschiede für die Werte der effektiven Diffusionskoeffizienten und der Werte für β zwischen dem nicht modifizierten und dem mit Methanol substituierten Träger eher gering aus, einzig der mit *i*-Propanol substituierte Träger zeigt hier mit einer Halbierung sowohl der β -Werte als auch der Werte für den effektiven Diffusionskoeffizienten deutliche Unterschiede. Allgemein kann festgestellt werden, daß mit zunehmender Größe des Substituenten, und hierzu sollen im folgenden auch die Hydroxylgruppen zählen, die Abnahme der Werte der Diffusionskoeffizienten schneller erfolgt.

Der nach (2.15) erwartete lineare Verlauf der Werte der effektiven Diffusionskoeffizienten wird jedoch nur im unteren Druckbereich, der hohen Werten für β entspricht, erfüllt. Wie Abb. 4-3 und Abb. 4-4 zeigen, treten ab einem kritischen Wert für β starke Abweichungen von der Linearität auf. Die Werte für β_{kritisch} werden mit Hilfe der gestrichelten Linien abgeschätzt. Die Abhängigkeit der effektiven Diffusionskoeffizienten von der Belegung der Oberfläche mit Adsorbat legt die Vermutung nahe, daß Blockaden auf der Oberfläche die Beweglichkeit der Teilchen derart einschränken, daß bei einer bestimmten Belegung der Transport nur noch über die Gasphase verläuft. Trägt man die Werte der effektiven Diffusionskoeffizienten für identische Temperaturen auf, zeigt sich, daß die Unterschiede zwischen Hydroxylgruppen und Methoxygruppen als feste Blockaden geringer ausfällt, wieder laufen die Werte gegen $D_{\text{Knudsen}}^{\text{effektiv}}$:

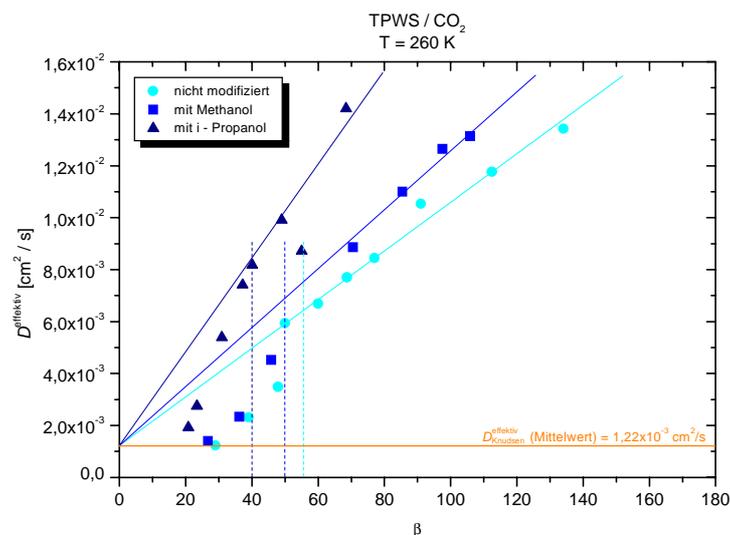


Abb. 4-4: D_{effektiv} als Funktion von β für TPWS / CO_2 bei 260 K.

Mit dem nach

$$D_{\text{Knudsen}}^{\text{effektiv}} = \chi \cdot \varepsilon \cdot D_{\text{Knudsen}} \quad (2.11)$$

berechneten Knudsendiffusionskoeffizienten und der Beziehung

$$D^{\text{effektiv}} = D_{\text{Knudsen}}^{\text{effektiv}} + \beta \cdot D_{\text{surface}} \quad (2.15)$$

kann der Oberflächendiffusionskoeffizient unter der Annahme, daß $D_{\text{surface}} = \text{const.}$ ist, berechnet werden (Anhang A 7). Dies kann jedoch mit *Abb. 4-3* und *Abb. 4-4* nur für geringe Drücke angenommen werden. Bei höheren Drücken sind mit $D_{\text{surface}} = f(\theta)$ die Zusammenhänge komplizierter. Für die Messungen mit Kohlenstoffdioxid ergeben sich Darstellungen, die beispielhaft in der folgenden Graphik für CO_2 auf TPWS mit Methanol gezeigt sind:

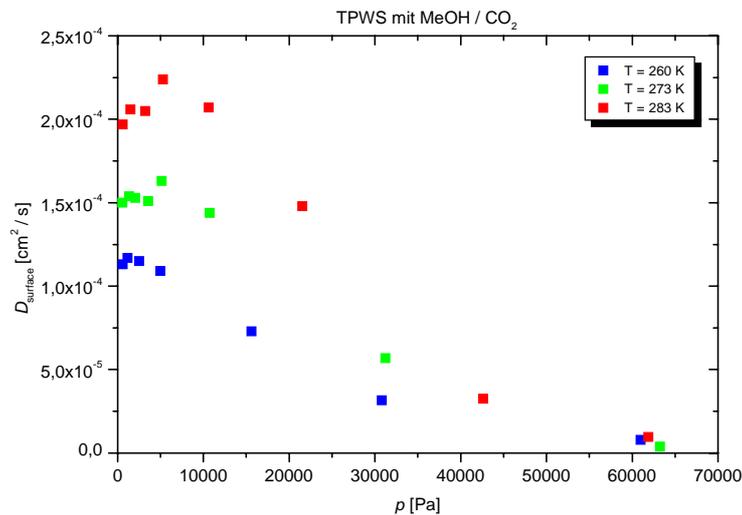


Abb. 4-5: D_{surface} für TPWS mit Methanol / CO_2 als Funktion von p .

Erwartungsgemäß kann eine deutliche Temperaturabhängigkeit des Oberflächendiffusionskoeffizienten beobachtet werden, die bei den mit *i* - Propanol behandelten Trägern etwas schwächer ausfällt. Bereits bei geringen Drücken ist zu beobachten, daß die Werte der Oberflächendiffusionskoeffizienten abfallen.

Werden die Werte für unterschiedliche Substituenten bei identischen Temperaturen dargestellt, ergibt sich folgendes Bild:

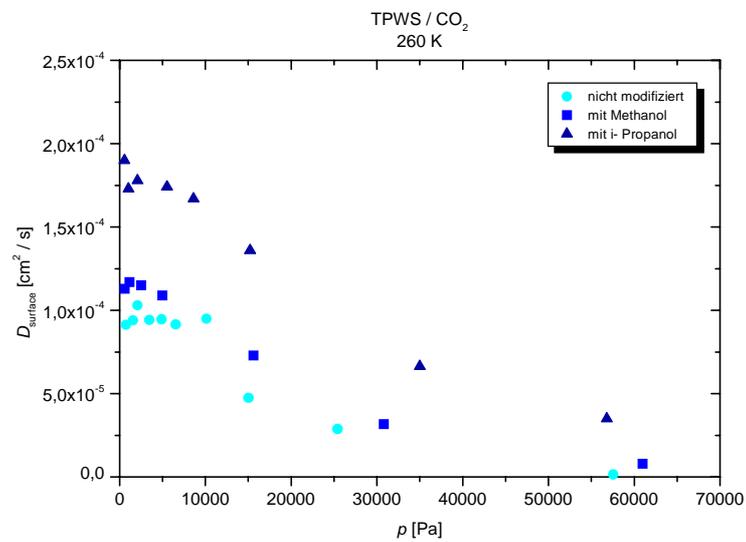


Abb. 4-6: D_{surface} für TPWS / CO₂ als Funktion von p bei 260 K.

Deutlich ist zu erkennen, daß die Werte der Oberflächendiffusionskoeffizienten für unsubstituiertes und methylosubstituiertes Material bei konstanter Temperatur nahezu identisch sind, während die Werte für die i - propylsubstituierten Träger höher liegen.

4.2.2 Propen

In *Abb. 4-1* ist der Verlauf der effektiven Diffusionskoeffizienten für Propen bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Substituenten gegen das Druckverhältnis p / p_0 dargestellt. Die Werte der effektiven Diffusionskoeffizienten, die etwa um den Faktor drei höher liegen als bei CO_2 , nehmen mit zunehmendem Druck ab, jedoch nicht so stark wie bei CO_2 :

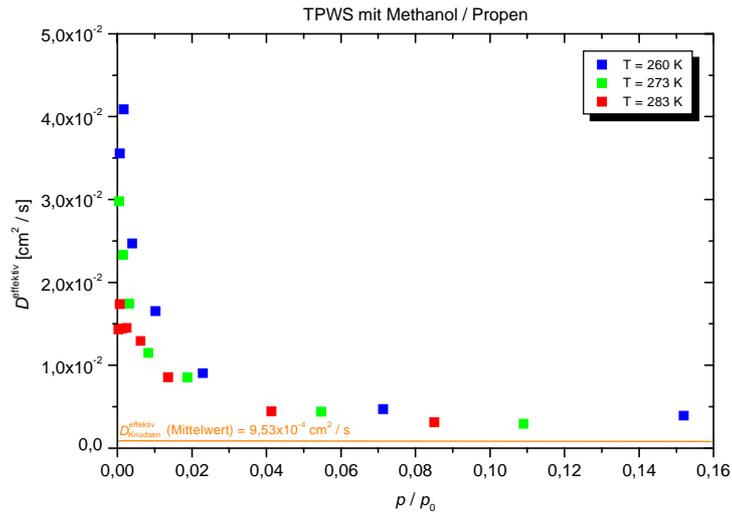


Abb. 4-1: D^{effektiv} für TPWS mit Methanol / Propen als Funktion von p / p_0 .

Wiederum nähern sich die Werte der effektiven Diffusionskoeffizienten dem Wert des effektiven Knudsendiffusionskoeffizienten an. Betrachtet man jedoch das Druckverhältnis p / p_0 , fällt auf, daß diese Annäherung wesentlich langsamer erfolgt, als bei CO_2 . Der Einfluß der Oberflächendiffusion am Gesamtstofftransport ist im Gegensatz zu CO_2 über einen größeren Druckbereich bestimmend. Die berechneten Knudsendiffusionskoeffizienten zeigt *Tabelle 4-1*:

		TPWS / Propen		
T	[K]	260	273	283
$D_{\text{Knudsen}}^{\text{effektiv}}$	[cm^2/s]	$9,32 \cdot 10^{-4}$	$9,55 \cdot 10^{-4}$	$9,72 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 4-1: Nach (2.11) berechnete effektive Knudsendiffusionskoeffizienten für TPWS / Propen.

In **Abb. 4-2** sind die Werte für unterschiedliche Substituenten bei 260 K dargestellt. Auffällig ist die Unabhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten vom Substituenten, die bei Propen noch stärker ausgeprägt ist als bei CO₂:

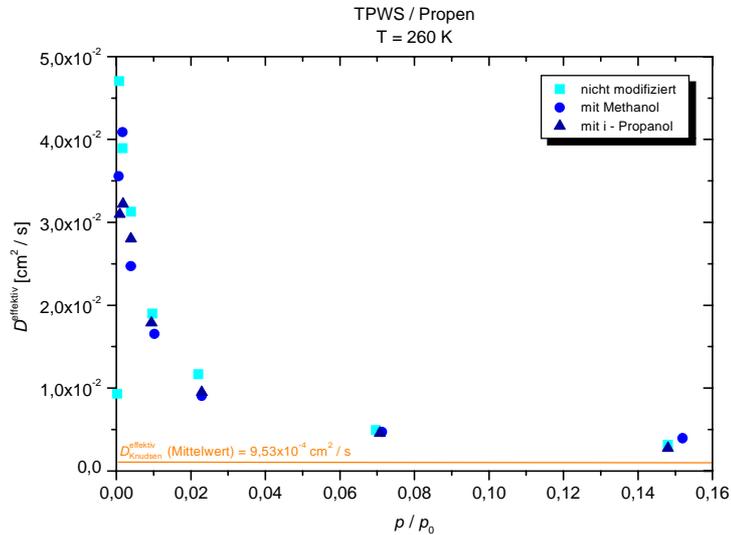


Abb. 4-2: D^{effektiv} für TPWS / Propen als Funktion von p / p_0 bei 260 K.

Die Auftragung der effektiven Diffusionskoeffizienten gegen die dimensionslose Größe β ergibt ein anderes Bild als für CO₂:

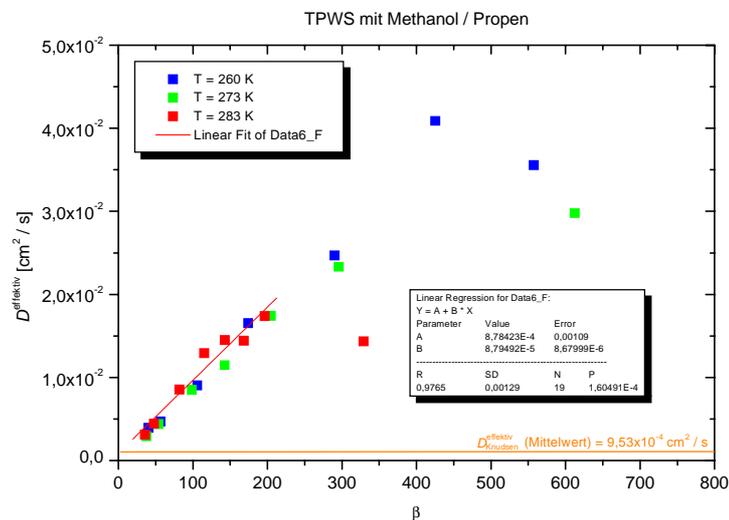


Abb. 4-3: D^{effektiv} als Funktion von β für TPWS mit Methanol / Propen.

Die β - Werte für Propen liegen im unteren Druckbereich etwa um den Faktor zehn über denen von CO_2 . Unabhängig von Temperatur und Substituent liegen die Meßpunkte über weite Bereiche von β nahezu exakt übereinander und können gemeinsam durch eine lineare Regression angepaßt werden. Der Achsenabschnitt der Regression sollte den Wert des $D_{\text{Knudsen}}^{\text{effektiv}}$ ergeben, liegt mit $8,78 \cdot 10^{-4}$ etwas zu niedrig, was auf die Streuung der Meßwerte zurückzuführen ist. Für sehr hohe Werte von β treten für die Werte der effektiven Diffusionskoeffizienten starke Streuungen auf, was auf das Vorhandensein von Mikroporen hindeutet. Im Gegensatz zu CO_2 verlaufen die Werte der effektiven Diffusionskoeffizienten bei kleinen Werten für β linear. Die Beziehung

$$D_{\text{surface}}(\theta) = D_{\text{surface}}^0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \tag{4.1}$$

ist mit $f(\theta) = \text{const.}$ erfüllt, der Oberflächendiffusionskoeffizient ist von der Bedeckung θ unabhängig. **Abb. 4-4** zeigt unterschiedliche Substituenten bei gleichen Temperaturen:

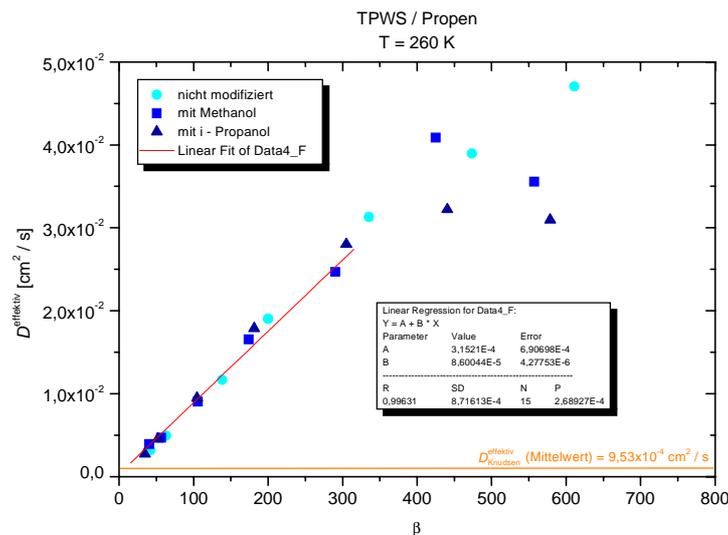


Abb. 4-4: D^{effektiv} als Funktion von β für TPWS / Propen bei 260 K.

Der Achsenabschnitt liegt mit $3,15 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{s}$ zu niedrig und kann wieder auf die Streuung der Meßpunkte zurückgeführt werden. Auch hier kann eine Substituentenabhängigkeit nicht erkannt werden.

In **Abb. 4-5** sind die Oberflächendiffusionskoeffizienten für das System Propen auf TPWS mit Methanol dargestellt. Im Gegensatz zu der Darstellung von CO_2 fällt auf, daß im Fall von Propen die Werte bei sehr geringen Drücken extrem stark ansteigen, um dann über den weiteren Druckbereich nahezu konstant zu bleiben.

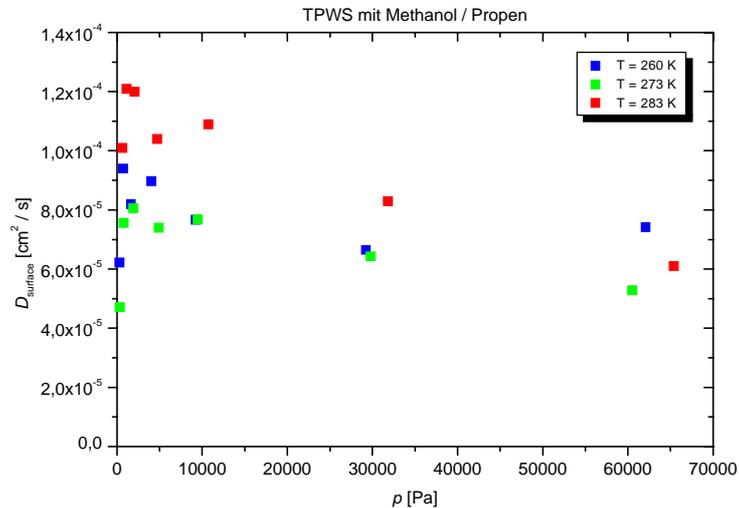


Abb. 4-5: D_{surface} für TPWS mit Methanol / Propen als Funktion von p .

Abb. 4-6 zeigt die Darstellung bei 260 K und unterschiedlichen Substituenten:

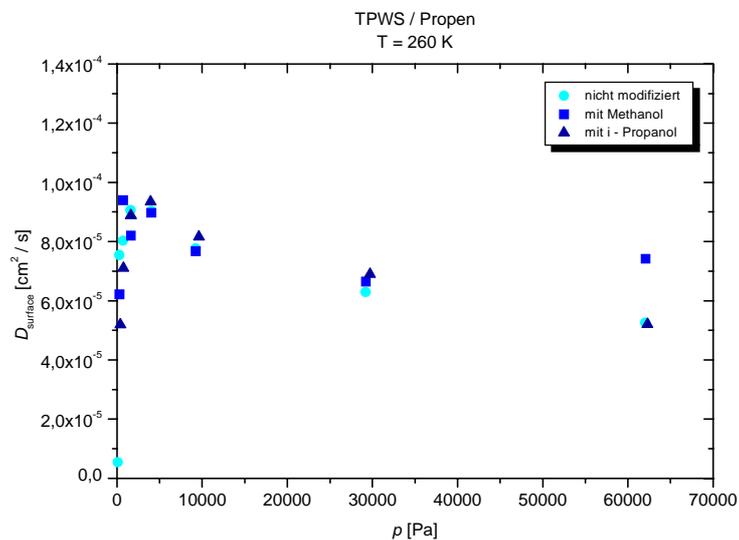


Abb. 4-6: D_{surface} für TPWS / Propen als Funktion von p bei 260 K.

Aus beiden Auftragen der Oberflächendiffusionskoeffizienten wird deutlich, daß der Transport von Propen weder durch die Temperatur noch den Substituenten nennenswert beeinflußt wird.

Kapitel 5

Auswertung

Wie aus den ASAP - Messungen ersichtlich ist, verfügt das Trägermaterial TPWS über einen Mikroporenanteil, der allerdings aufgrund meßtechnischer Gegebenheiten mit diesem Gerät nicht direkt bestimmt werden kann:

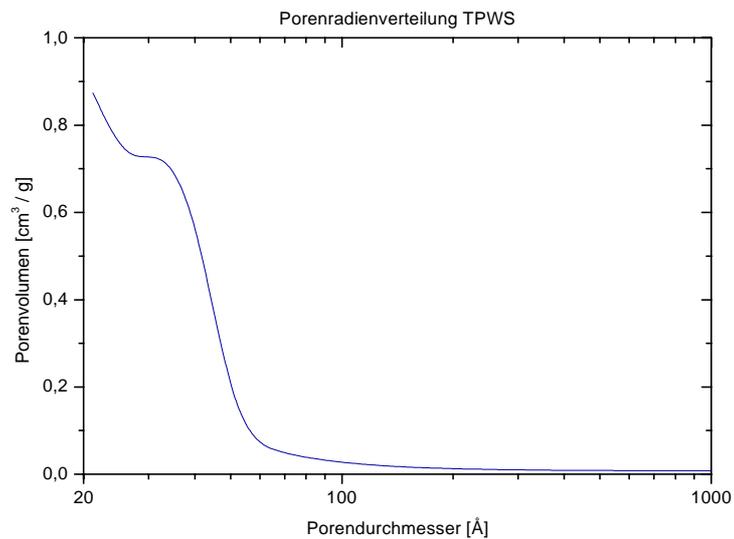


Abb. 5-1: Porenradienverteilung für TPWS.

Zwei Möglichkeiten, den Mikroporenanteil zu berechnen, werden nachfolgend vorgestellt. Es wird davon ausgegangen, daß sich der Transport in solchen Mikroporen prinzipiell vom Transport im Gasraum oder auf Oberflächen unterscheidet, man spricht von sogenannter single - file - diffusion:

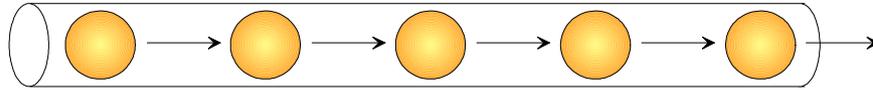


Abb. 5-2: Schematische Darstellung der single - file - diffusion.

Wenn Porenweite und Teilchendurchmesser von der gleichen Größenordnung sind, wird die Bewegungsfreiheit der Teilchen eingeschränkt, Sprünge sind nicht mehr möglich. Da im Verlauf der Belegung der Oberfläche des Porensystems mit Adsorbat solche Mikroporen zuerst gefüllt werden, muß zur Untersuchung des Oberflächentransportes eine Abtrennung dieses Mikroporenanteils erfolgen. Die so korrigierten Meßwerte sind die Grundlage der nachfolgenden Diskussion.

5.1 Das Langmuir - Modell

Um den Transportvorgang hinreichend beschreiben zu können, muß geklärt werden, welchem Adsorptionsmechanismus das System gehorcht. Zu diesem Zweck wird zunächst angenommen, daß die Langmuirsche Adsorptionsisotherme diese Bedingungen erfüllt. Wie bereits in Kapitel 2.1 beschrieben, sind bei entsprechender Auftragung die monomolekulare Bedeckung bzw. die gesamt zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze bestimmbar.

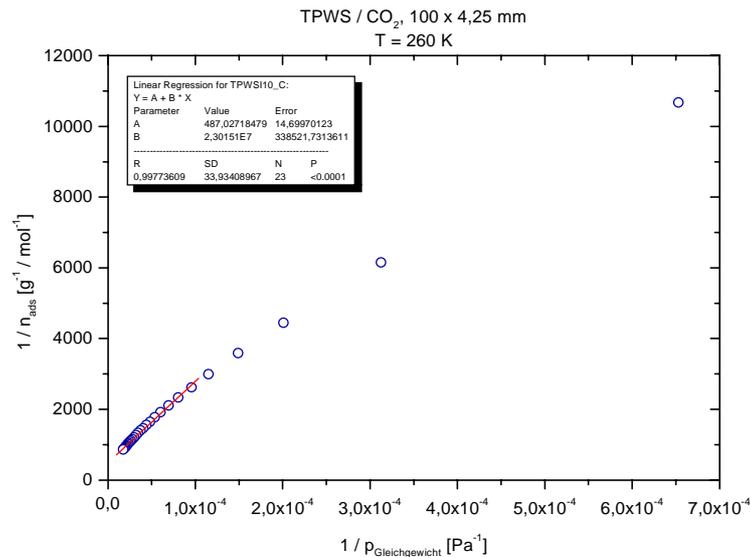


Abb. 5-1: Langmuir - Darstellung der Isothermen für TPWS / CO₂.

Erhält man eine Gerade, kann aus deren Steigung m der b - Wert

$$b = \frac{1}{m \cdot N_m} \quad (5.1)$$

ermittelt werden. Um die Monoschichtkapazitäten und die Adsorptionskonstanten zu berechnen, wird im oberen Druckbereich der Langmuir - Darstellung der Adsorptionsisothermen eine lineare Regression durchgeführt, und zwar jeweils durch die letzten fünf Meßpunkte, weil davon ausgegangen werden kann, daß die Punkte dort eine lineare Abhängigkeit aufweisen. Wie der Tabelle in [Anhang A 6](#) zu entnehmen ist, belegt der Korrelationskoeffizient eine sehr gute Linearität in diesem Bereich. Aus den erhaltenen Achsenabschnitten und Steigungen werden die Monoschichtkapazitäten und die Adsorptionskonstanten ermittelt ([Anhang A 6](#)). Hierbei wird bereits deutlich, daß im unteren Druckbereich kein linearer Zusammenhang der Meßpunkte mehr gegeben ist. Diese Nichtlinearität kann auf starke Wechselwirkungen der Adsorbatmoleküle mit dem Adsorbens zurückgeführt werden.

Da nach FISCHER [72] energetische Heterogenitäten auf der Oberfläche jedoch für Adsorptionsvorgänge nahezu bedeutungslos sind, ist es naheliegend, das Vorhandensein von Mikroporen für das nichtlineare Verhalten verantwortlich zu machen. Eine Möglichkeit der Mikroporenabtrennung besteht in der Schnittpunktbildung zweier Regressionsgeraden im unteren und oberen Druckbereich der Langmuir - Darstellung der Isothermen:

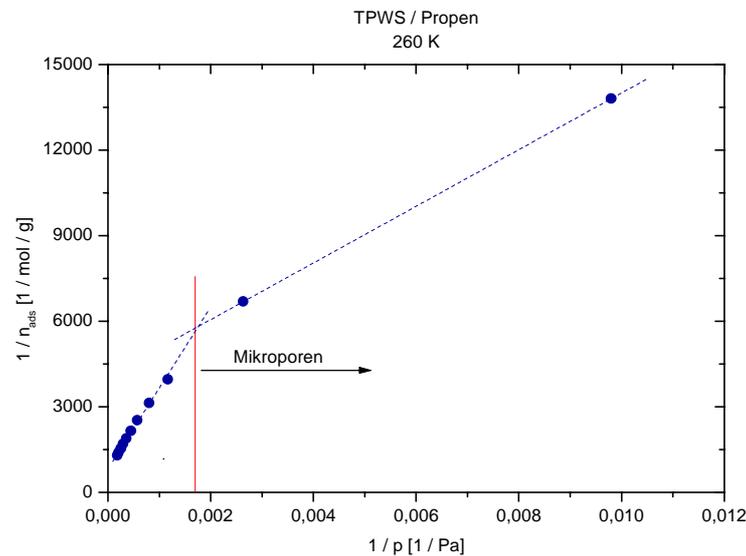


Abb. 5-2: Abtrennung der Mikroporen mit Hilfe der Langmuir - Darstellung.

Nach einer Methode von DUBININ [70] kann das Mikroporenvolumen über die folgende Beziehung bestimmt werden:

$$V_a = V_{\text{Mikro}} \cdot e^{\left(-\left(\frac{RT}{\beta \cdot E_0}\right) \ln \frac{p_0}{p}\right)^2} \quad (5.2)$$

mit V_a als dem vom Adsorbat beim relativen Druck p_0/p ausgefüllten Volumen innerhalb des totalen Mikroporenvolumens V_{Mikro} . Eine Auftragung der Adsorptionsdaten nach der DUBININ - RADUSHKEVICH - Gleichung

$$\log_{10} \cdot V_a = \log_{10} \cdot V_{\text{Mikro}} - D \cdot \left[\log_{10} \frac{p_0}{p} \right]^2 \quad (5.3)$$

liefert durch Auftragen von $\log_{10} \cdot V_a$ gegen $\left[\log_{10} \frac{p_0}{p} \right]^2$ aus dem Achsenabschnitt das Mikroporenvolumen:

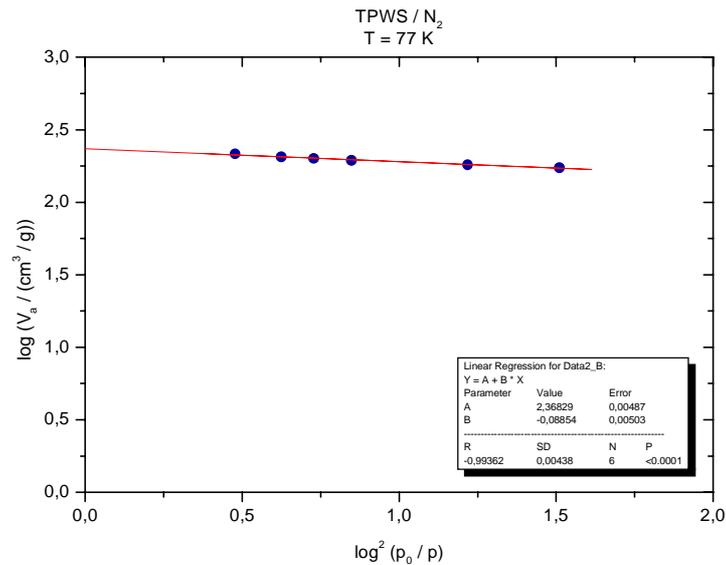


Abb. 5-3: Logarithmische Darstellung der Isothermen für TPWS mit N₂ und Auswertung nach DUBININ - RADUSHKEVICH.

Die in **Abb. 5-3** dargestellten Meßpunkte wurden nach dem Verfahren der Stickstoffkapillarkondensation wie in Kapitel 1.1 beschrieben, erhalten und stellen den Druckbereich bis $p / p_0 = 0,2$ dar. Der Mikroporenanteil am Gesamtporenvolumen ergibt sich zu $1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 / \text{g}$. Über die Anzahl der Mole des Meßgases, die im gasförmigen Zustand dieses Mikroporenvolumen ausfüllen, kann mit Hilfe der Adsorptionsisothermen der Druck ermittelt werden, bis zu dem nur Mikroporen gefüllt werden. Die Werte der Diffusionskoeffizienten, die in diesem Druckbereich ermittelt wurden, bleiben in den nachfolgenden Berechnungen unberücksichtigt. Die erhaltenen Werte sind in [Anhang A 6](#) dargestellt. Für die weitere Betrachtung werden die aus dem oberen Druckbereich gewonnenen Werte herangezogen, da die Schwankungen der ermittelten Größen b und N_m kleiner sind. Es kann der Tabelle entnommen werden, daß die Monoschichtkapazitäten im untersuchten Temperaturbereich für Propen als auch für CO₂ in guter Näherung konstant sind. Für die unterschiedlichen Substituenten jedoch kann nur für CO₂ eine Unabhängigkeit festgestellt werden. Die Abnahme um etwa 15 % liegt innerhalb der Meßungenauigkeit. Bei Propen nimmt die Monoschichtkapazität vom unsubstituierten Träger zum mit *i* - Propanol substituierten kontinuierlich um etwa 40 % ab. Betrachtet man die Adsorptionskonstanten, stellt man für Propen und CO₂ erwartungsgemäß eine Temperaturabhängigkeit fest. Eine Substituentenabhängigkeit von b kann bei Propen nicht beobachtet werden. Für CO₂ sind die Adsorptionskonstante für den unsubstituierten und den methylsubstituierten Träger konstant, für den isopropylsubstituierten Träger ist b nur noch halb so groß. In Kapitel 4 wurde gezeigt, daß die beobachteten Transportvorgänge von der Temperatur abhängig

sind, es kann also die Beziehung

$$\ln b = \ln A \cdot e^{\frac{E_A}{RT}} \quad (5.4)$$

aufgestellt werden. Mit E_A als Adsorptionsenergie ergibt sich bei entsprechender Auftragung eine Gerade:

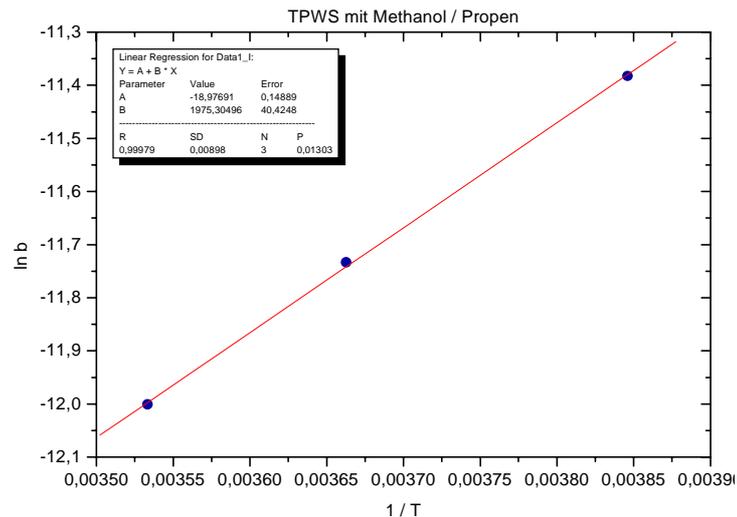


Abb. 5-4: Bestimmung der Adsorptionsenthalpie von Propen auf TPWS mit Methanol.

Über die Steigungen der Geraden berechnen sich die Adsorptionsenthalpien:

	Adsorptionsenthalpie $\Delta H_{\text{Langmuir}}$ [kJ / mol]		
	nicht modifiziert	Methanol	i - Propanol
CO ₂	14,84	8,96	6,37
Propen	18,64	16,42	20,86

Tabelle 5-1: Aus dem Langmuir - Modell ermittelte Adsorptionsenthalpien.

Die Adsorptionsenthalpien für Propen sind in guter Näherung konstant, der Mittelwert beträgt 18,64 kJ / mol und kann mit der Kondensationswärme verglichen werden, deren Wert 20 kJ / mol beträgt. Die Adsorptionsenthalpien für CO₂ nehmen zum isopropylsubstituierten Träger ab. Berücksichtigt man nun die Temperaturabhängigkeit der Oberflächendiffusion mit

$$D_{\text{surface}} = D_{\text{surface}}^{00} \cdot e^{-\frac{E_D}{RT}} \quad (2.17)$$

und setzt diese Beziehung mit

$$\beta = \beta_0 \cdot e^{\frac{\Delta H}{RT}} \quad (5.5)$$

in

$$D^{\text{effektiv}} = D_{\text{Knudsen}}^{\text{effektiv}} + \beta \cdot D_{\text{surface}} \quad (2.15)$$

ein, ergibt sich durch Umformungen der Ausdruck

$$\ln(D^{\text{effektiv}} - D_{\text{Knudsen}}^{\text{effektiv}}) = \ln(\beta_0 \cdot D_{\text{surface}}^0) + \left(\frac{\Delta H - E_D}{R} \right) \cdot \frac{1}{T}. \quad (5.6)$$

Durch Auftragung von $\ln(D^{\text{effektiv}} - D_{\text{Knudsen}}^{\text{effektiv}})$ gegen $\frac{1}{T}$ kann aus der Steigung die Aktivierungsenergie E_D ermittelt werden. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 5-2** dargestellt:

	Aktivierungsenergie $E_{D_{\text{Langmuir}}}$ [kJ / mol]		
	nicht modifiziert	Methanol	i - Propanol
Propen	10,17	9,98	12,95

Tabelle 5-2: Aus dem Langmuir - Modell ermittelte Aktivierungsenergien.

Wie bereits erwähnt, gilt (2.15) nur für $D_{\text{surface}} = \text{const.}$, so daß die Aktivierungsenergien nur für Propen berechnet werden können. Für CO_2 ist D_{surface} eine Funktion von θ , die Aktivierungsenergien können mit (5.6) nicht bestimmt werden. Die Aktivierungsenergien für Propen sind annähernd konstant und somit vom Substituenten unabhängig.

5.2 Das continuous surface - Modell

Ein neues Modell zur Beschreibung von Adsorptionsphänomenen wird von MEYER und HESSE [71] beschrieben. Ursprünglich wird dieses Modell zur Modellierung der Koadsorption unterschiedlich großer Teilchen eingesetzt.

Traditionelle Adsorptionsmodelle wie das Langmuir - Modell setzen feste Adsorptionsplätze auf der Oberfläche und die Besetzung genau eines Adsorptionsplatzes pro adsorbiertem Teilchen voraus. Werden jedoch unterschiedlich große Teilchen untersucht, ist es einsichtig, daß an einem solchen Konzept nicht festgehalten werden kann. Zu diesem Zweck werden auch für das neue Modell zunächst feste Adsorptionsplätze auf einem regelmäßigen Gitter auf der Feststoffoberfläche definiert. Genau wie bei dem Langmuir - Modell sind alle Adsorptionsplätze untereinander und in ihrem Adsorptionsverhalten identisch. Um den unterschiedlichen Größen der Moleküle Rechnung zu tragen, wird die Größe der Gitterplätze klein gegenüber der Größe der adsorbierten Teilchen gewählt, so daß ein Teilchen stets mehrere Gitterplätze belegt. Geht die Zahl der Gitterplätze gegen unendlich, entsteht eine kontinuierliche Oberfläche (*continuous surface, CS*). Die Anordnung der belegten Plätze steht also in engem Zusammenhang mit der geometrischen Form der Teilchen. Die Berücksichtigung dieses Geometrieparameters bewirkt, daß mit zunehmender Teilchendichte die Möglichkeiten, weitere Teilchen zu plazieren, immer geringer wird. Konkrete Beziehungen zur Berechnung des Geometrieparameters γ werden in [71] angegeben.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung des Geometrieparameters beschreibt FISCHER [72] mit Hilfe von Computereperimenten. Hierbei wird versucht, auf einer zufällig mit Teilchen belegten Oberfläche ein weiteres Teilchen zu plazieren. Mit einer so bestimmten Plazierungswahrscheinlichkeit und der relativen Bedeckung der Oberfläche kann dann ebenfalls der Geometrieparameter ermittelt werden. Die Werte für die Geometrieparameter bewegen sich zwischen drei für kreisförmige Teilchen und etwa sechs für rechteckige Teilchen mit einem Kantenverhältnis von $\tau = 6$. Diese Überlegungen führen auf die Isothermengleichung für einen reinen Stoff:

$$K p = \frac{\theta}{1-\theta} \cdot e^{\frac{\gamma\theta}{1-\theta}} \quad (5.7)$$

Abb. 5-1 zeigt die Momentaufnahmen der von FISCHER simulierten Adsorptionsgleichgewichte für rechteckige Teilchen mit dem Kantenverhältnis von $\tau = 6$:

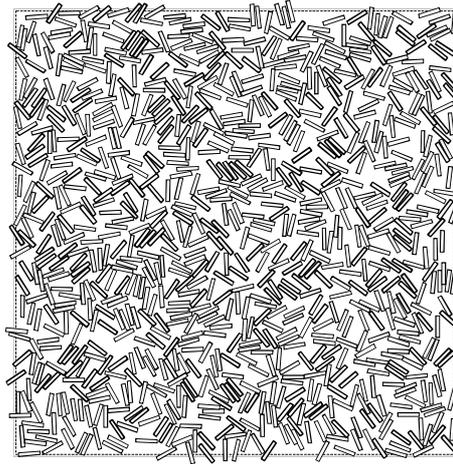


Abb. 5-1: Momentaufnahmen eines von FISCHER [72] simulierten Adsorptionsgleichgewichtes.

In der Abbildung sind 900 Teilchen dargestellt, die Bedeckung der Oberfläche beträgt 36 %. Es ist einsichtig, daß sich die Platzierung weiterer Teilchen schwierig gestaltet, da auch deren Orientierung berücksichtigt werden muß. Die Bewegungsfreiheit der Teilchen auf der Oberfläche ist also bereits bei geringen Bedeckungen stark eingeschränkt. Diese Tatsache läßt eine Anwendung des Modells auf die eigenen Meßdaten sinnvoll erscheinen, da die Auftragungen der effektiven Diffusionskoeffizienten zumindest für CO₂ in Kapitel 4.2 in ihrem Verlauf ebenfalls eine frühe Blockade andeuten. Zunächst werden die gemessenen Adsorptionsisothermen mit (5.7) durch nichtlineare Regression angepaßt. Die Anpassungen können allgemein als gut bezeichnet werden. Als Beispiel ist die Isotherme von CO₂ bei 260 K dargestellt:

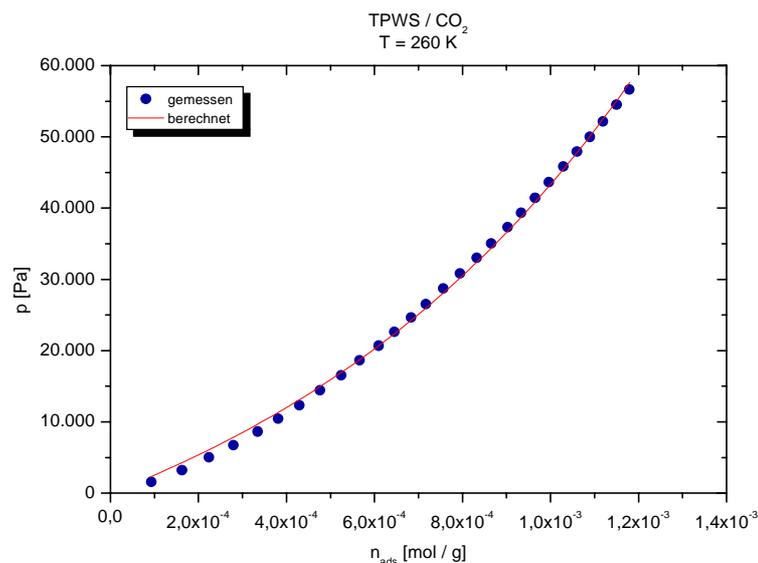


Abb. 5-2: Anpassung der Adsorptionsisothermen TPWS / CO₂ bei 260 K mit dem CS - Modell.

Das im Laufe der Anpassung der Meßdaten ermittelte Chi^2 ist ein Korrelationsfaktor, der eine Aussage über die Güte der Anpassung zuläßt. Die folgenden Tabellen zeigen die Isothermenparameter für einen konstanten Werte des Geometrieparameters $\gamma = 4$:

		Isothermenparameter (TPWS / CO ₂)		
		nicht modifiziert	Methanol	i - Propanol
K [Pa ⁻¹]	260 K	$4,42 \cdot 10^{-6}$	$3,77 \cdot 10^{-6}$	$2,56 \cdot 10^{-6}$
	273 K	$2,95 \cdot 10^{-6}$	$2,75 \cdot 10^{-6}$	$1,56 \cdot 10^{-6}$
	283 K	$2,22 \cdot 10^{-6}$	$2,33 \cdot 10^{-6}$	$1,02 \cdot 10^{-6}$
n_{∞} [mol/g]	260 K	$9,43 \cdot 10^{-3}$	$9,30 \cdot 10^{-3}$	$7,45 \cdot 10^{-3}$
	273 K	$8,07 \cdot 10^{-3}$	$7,56 \cdot 10^{-3}$	$6,86 \cdot 10^{-3}$
	283 K	$7,19 \cdot 10^{-3}$	$6,18 \cdot 10^{-3}$	$6,91 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 5-1: Isothermenparameter für das CS - Modell für CO₂ auf TPWS.

		Isothermenparameter (TPWS / Propen)		
		nicht modifiziert	Methanol	i - Propanol
K [Pa ⁻¹]	260 K	$1,41 \cdot 10^{-5}$	$1,33 \cdot 10^{-5}$	$1,55 \cdot 10^{-5}$
	273 K	$8,99 \cdot 10^{-6}$	$1,36 \cdot 10^{-5}$	$1,28 \cdot 10^{-5}$
	283 K	$5,40 \cdot 10^{-6}$	$7,57 \cdot 10^{-6}$	$9,10 \cdot 10^{-6}$
n_{∞} [mol/g]	260 K	$1,17 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$8,60 \cdot 10^{-3}$
	273 K	$1,36 \cdot 10^{-2}$	$9,18 \cdot 10^{-3}$	$6,95 \cdot 10^{-3}$
	283 K	$1,10 \cdot 10^{-2}$	$8,89 \cdot 10^{-3}$	$6,38 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 5-2: Isothermenparameter für das CS - Modell für Propen auf TPWS.

Mit den aus der Regression gewonnenen Parametern kann die Isotherme für höhere Druckbereiche berechnet werden.

Es ist deutlich sichtbar, daß sich die Isotherme für hohe Drücke einem Grenzwert annähert:

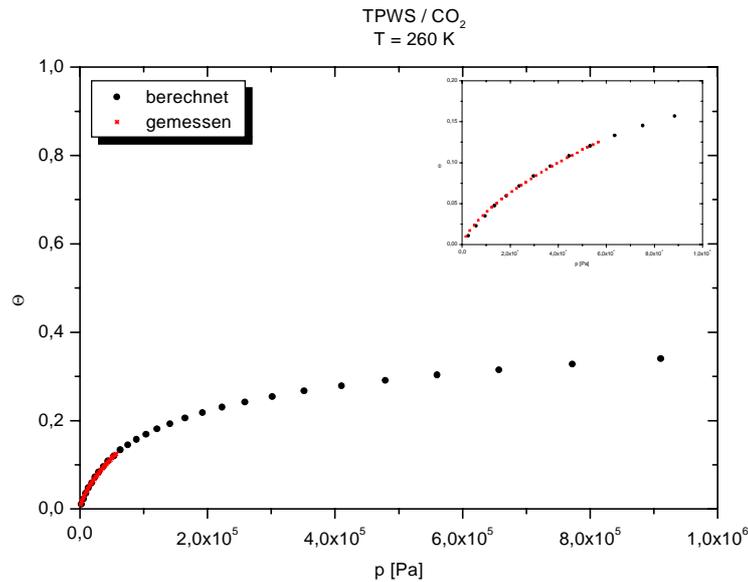


Abb. 5-3: Mit dem CS - Modell berechnete Isotherme im Vergleich mit den Meßwerten.

Bei einem Druck von zehn bar beträgt die Bedeckung der Oberfläche im dargestellten Bereich etwa 38 %, für alle durchgeführten Messungen liegen die Werte für den Bedeckungsgrad θ bei einem Druck von etwa zehn bar zwischen 35 und 50 %; diese Werte stimmen tendenziell mit den von FISCHER durch Simulation vorhergesagten Werten gut überein (Anhang A 4). Mit Hilfe der so gewonnenen Informationen über den Bedeckungsgrad können nun für die Drücke, bei denen die Diffusionskoeffizienten gemessen wurden, ebenfalls die entsprechenden Bedeckungsgrade berechnet werden (Anhang A 7).

Mit Hilfe der konstanten K des CS - Modells kann, wie zuvor für das Langmuir - Modell, die Adsorptionsenthalpie bestimmt werden:

	Adsorptionsenthalpie ΔH_{cs} [kJ / mol]		
	nicht modifiziert	Methanol	i - Propanol
CO ₂	18,32	12,9	24,34

Tabelle 5-3: Bestimmung der Adsorptionsenthalpie mit der Konstanten K aus dem CS - Modell.

Da die Werte für CO₂ stark schwanken, wird der Mittelwert zu 18,5 kJ / mol bestimmt. Für Propen können die Werte nicht bestimmt werden, da die Abweichungen in der linearen Regression zu hoch sind.

5.3 Vergleich von Langmuir - und CS - Modell

Vergleicht man die gemessenen Werte mit denen, die mit den beiden Modellen berechnet wurden, ergibt sich ein Bild, das in **Abb. 5-1** für CO₂ bei 283 K stellvertretend dargestellt ist, da hier der Unterschied am deutlichsten wird:

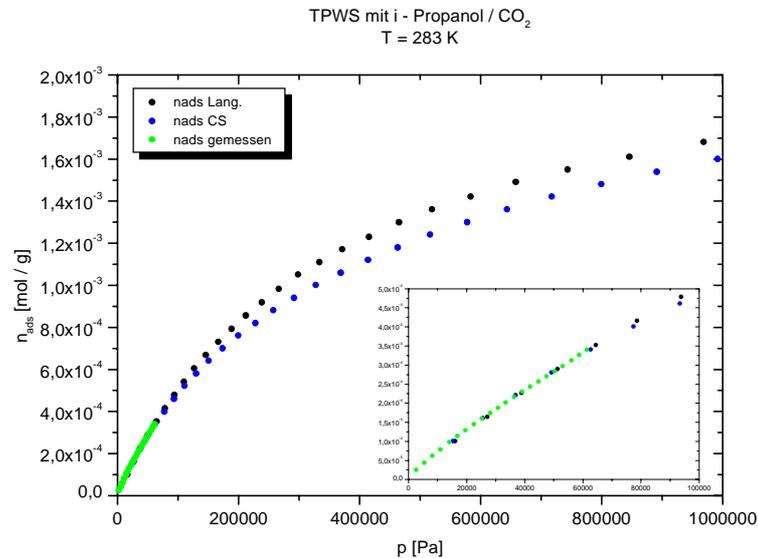


Abb. 5-1: Vergleich der nach Langmuir und CS berechneten Isothermen mit den Meßwerten.

Abb. 5-1 zeigt, daß in dem in dieser Arbeit untersuchten Druckbereich die Abweichungen der berechneten von den gemessenen Daten nicht erkennbar sind. Es ist aufgrund der Untersuchung der Adsorptionsisothermen allein nicht möglich, ein Modell zu favorisieren. Der in der Uptake - Anlage verwendete Differenzdrucksensor liefert hinreichend genaue Werte im Druckbereich bis 600 mbar, eine Unterscheidung kann aber frühestens ab zwei bar erfolgen. Auch durch einen Vergleich der unterschiedlichen Korrelationskoeffizienten kommt man zu keinem eindeutigen Ergebnis.

In der Tabelle in [Anhang A 6](#) sind die Monoschichtkapazitäten der einzelnen Träger sowie die Adsorptionskonstanten für die Adsorption der verwendeten Komponenten berechnet. Die Berechnung erfolgt für das Langmuir - Modell sowie für das CS - Modell. Die einzelnen Werte zeigen untereinander zwar leichte Abweichungen, die Tendenz der Werte in Bezug auf die Abhängigkeit von Temperatur und Größe der Substituenten ist jedoch immer gleich. Deutlich wird hierbei die Unabhängigkeit der Monoschichtkapazität für Propen und CO₂ sowohl von der Temperatur als auch vom Substituenten. Erwartungsgemäß nimmt die Adsorptionskonstante für die Adsorption mit steigender Temperatur ab. Bemerkenswert ist das Verhalten der Adsorptionskonstanten in Abhängigkeit vom Substituenten. Vom unsubstituierten zum i - propylsubstituierten Träger nimmt b für Propen zu, die Adsorption ist also begünstigt. Für CO₂ nimmt b vom unsubstituierten zum i - propylsubstituierten Träger

ab, die Adsorption ist benachteiligt. Dieser Unterschied kann mit der veränderten Polarität der Oberfläche begründet werden. Die unsubstituierte Oberfläche ist nur mit Hydroxylgruppen belegt und sehr polar, so daß ein hydrophiler Charakter angenommen werden kann, der durch die Affinität von Wasser zu trockenem Silicagel belegt wird. Mit zunehmender Substitution der Protonen der OH - Gruppen durch Kohlenstoff - Körper nimmt die Polarität der Oberfläche ab und erhält einen zunehmend hydrophoben Charakter. Betrachtet man die Oberfläche als eine Art Lösungsmittel für das Adsorbens, begründet diese Veränderung die verbesserten Adsorptionseigenschaften für Propen und die verschlechterten Adsorptionseigenschaften für CO_2 .

5.4 Die Diffusionskoeffizienten

Zur weiteren Untersuchung der Diffusionsvorgänge können nun beide Adsorptionsmodelle herangezogen werden. Mit Hilfe der aus den Langmuir - und CS - Anpassungen gewonnenen Parametern (Anhang A 5) können die Bedeckungsgrade der Oberfläche für die einzelnen Modelle, θ_{CS} und θ_{Langmuir} , berechnet werden. Des weiteren sind in dieser Darstellung bereits die Mikroporenanteile abgetrennt, so daß nur Oberflächenmigration berücksichtigt wird. Die nachfolgenden Abbildungen zeigen die Abhängigkeit des Oberflächendiffusionskoeffizienten von der Temperatur und den unterschiedlichen Bedeckungen. Es werden jeweils die Darstellungen für θ_{CS} und θ_{Langmuir} gegenübergestellt. **Abb. 5-1** und **Abb. 5-2** zeigen für CO_2 nach wie vor eine Temperaturabhängigkeit, erwartungsgemäß nehmen die Werte für die Oberflächendiffusionskoeffizienten mit der Temperatur zu.

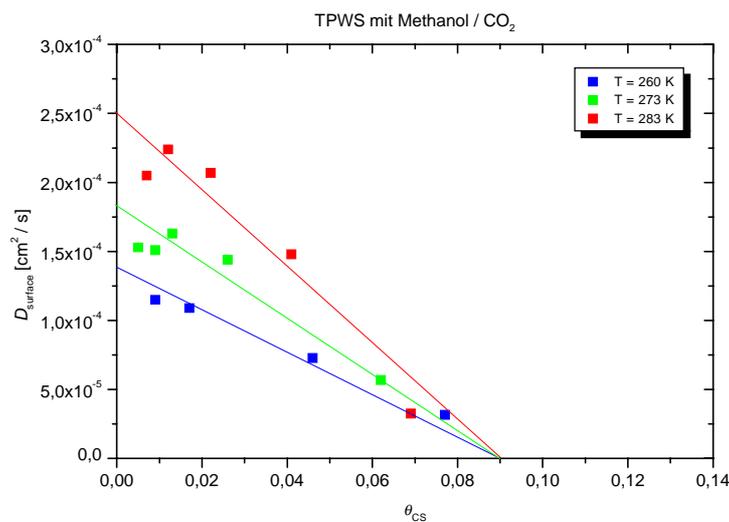


Abb. 5-1: D_{surface} für TPWS mit Methanol / CO_2 als Funktion von θ_{CS} ohne Mikroporen.

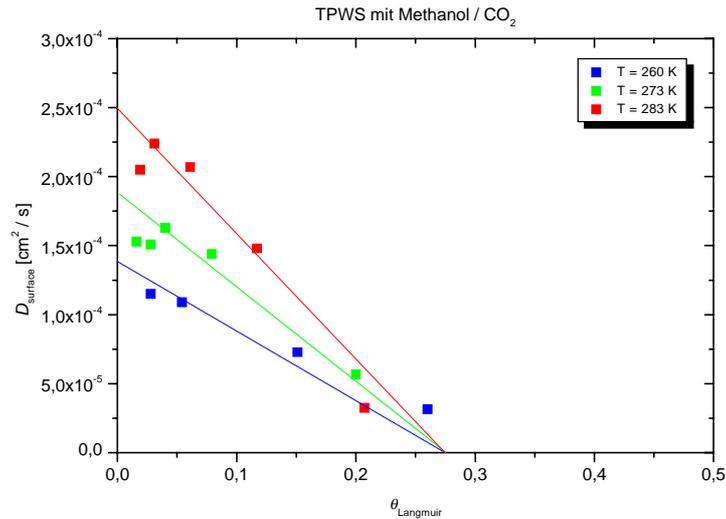


Abb. 5-2: D_{surface} für TPWS mit Methanol / CO₂ als Funktion von θ_{Langmuir} ohne Mikroporen.

Da der Verlauf der Meßpunkte nicht exakt bestimmt werden kann, muß davon ausgegangen werden, daß die graphische Bestimmung eines Wertes von D_{surface}^0 mit einem Fehler behaftet ist. Durch lineare Extrapolation der Meßpunkte kann der Wert für den Oberflächendiffusionskoeffizienten bei der Bedeckung $\theta = 0$ abgeschätzt werden. **Tabelle 5-1** zeigt die Ergebnisse:

	$D_{\text{surface}}^0 [\text{cm}^2/\text{s}] (\text{TPWS} / \text{CO}_2)$		
	nicht modifiziert	Methanol	i - Propanol
260 K	$1,13 \cdot 10^{-4}$	$1,37 \cdot 10^{-4}$	$2,10 \cdot 10^{-4}$
273 K	$1,50 \cdot 10^{-4}$	$1,88 \cdot 10^{-4}$	$2,25 \cdot 10^{-4}$
283 K	$2,16 \cdot 10^{-4}$	$2,50 \cdot 10^{-4}$	$2,75 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 5-1: Graphisch ermittelte Werte für D_{surface}^0 für TPWS / CO₂.

Durch Auftragung von $\ln D_{\text{surface}}^0$ gegen $\frac{1}{T}$ kann die Aktivierungsenergie bestimmt werden:

	Aktivierungsenergie $E_{D_{\text{CS}}}$ [kJ / mol]		
	nicht modifiziert	Methanol	i - Propanol
CO ₂	18,7	16,0	9,1

Tabelle 5-2: Aus dem CS - Modell ermittelte Aktivierungsenergien.

Da auch hier, wie bei den zuvor bestimmten Adsorptionenthalpien, die Werte stark schwanken, wird ein Mittelwert zu 14,6 kJ / mol bestimmt. Es wird deutlich, daß sich die Werte für die Adsorptionenthalpie mit 18,5 kJ / mol und für die Aktivierungsenergie nur geringfügig unterscheiden. Es kann angenommen werden, daß für die Desorption eines Teilchens nur eine Energie notwendig ist, die nicht wesentlich größer ist, als die Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion.

Des weiteren kann in **Abb. 5-2** über den Abszissenschnittpunkt der Wert für θ^{kritisch} ermittelt werden, bei dem der Wert für den Oberflächendifusionskoeffizienten Null wird. **Tabelle 5-3** zeigt die Ergebnisse:

	θ^{kritisch} (TPWS / CO ₂)		
	nicht modifiziert	Methanol	i - Propanol
$\theta_{\text{CS}}^{\text{kritisch}}$	0,10	0,10	0,08
$\theta_{\text{Langmuir}}^{\text{kritisch}}$	0,45	0,30	0,27

Tabelle 5-3: Graphisch ermittelte Werte für θ^{kritisch} für TPWS / CO₂.

Die Werte für unsubstituiertes und methylsubstituiertes Material sind bei den einzelnen Temperaturen nahezu identisch, nur die Werte für den i - propylsubstituierten Träger sind abgegrenzt. Der Transport von CO_2 über die Oberfläche des i - propylsubstituierten Trägers ist also begünstigt:

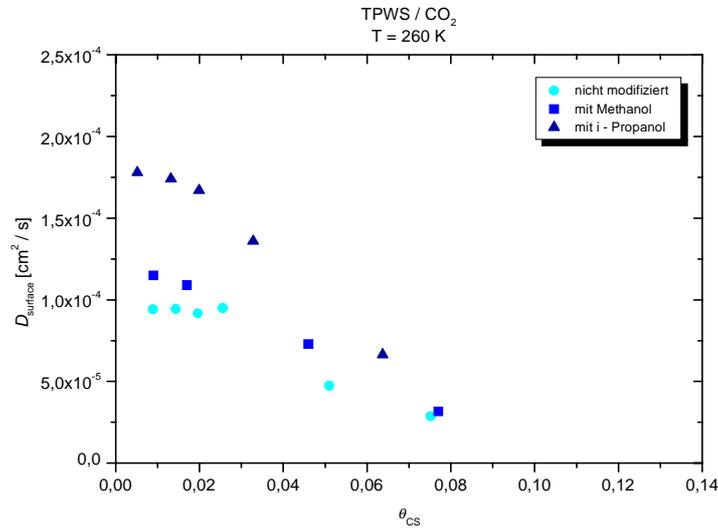


Abb. 5-3: D_{surface} für TPWS / CO_2 bei 260 K als Funktion von θ_{CS} ohne Mikroporen.

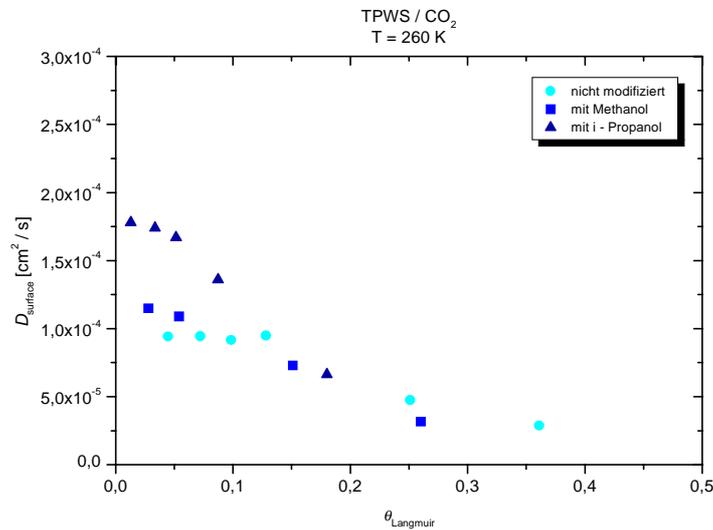


Abb. 5-4: D_{surface} für TPWS / CO_2 bei 260 K als Funktion von θ_{Langmuir} ohne Mikroporen.

Durch den Verlauf der Meßpunkte in *Abb. 5-1* und *Abb. 5-2* liegt es nahe, die Temperaturabhängigkeit des Oberflächendiffusionskoeffizienten in D_{surface}^0 zu suchen. Mit

$$D_{\text{surface}} = D_{\text{surface}}^0 \cdot (1-\theta)^\zeta \quad (5.8)$$

muß für $\zeta = \text{const.}$ bei der Auftragung von $D_{\text{surface}}/D_{\text{surface}}^0$ gegen θ eine universelle Kurve für alle Temperaturen existieren:

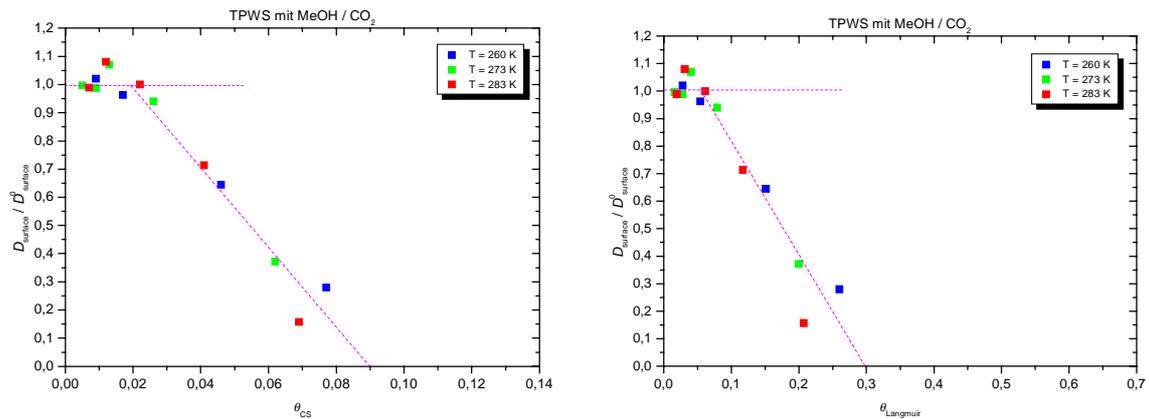


Abb. 5-5: Auftragung von $D_{\text{surface}}/D_{\text{surface}}^0$ gegen θ liefert für alle Temperaturen eine universelle Kurve, D_{surface}^0 ist temperaturabhängig.

Im Gegensatz dazu zeigt der Verlauf der Meßpunkte für Propen ein anderes Verhalten. Hier verlaufen die Kurven nahezu unabhängig von der Temperatur fast waagrecht. Der Oberflächentransport wird durch zunehmende Bedeckung, Temperatur oder Substituenten im Vergleich zu CO₂ nur in geringem Maße beeinflusst.

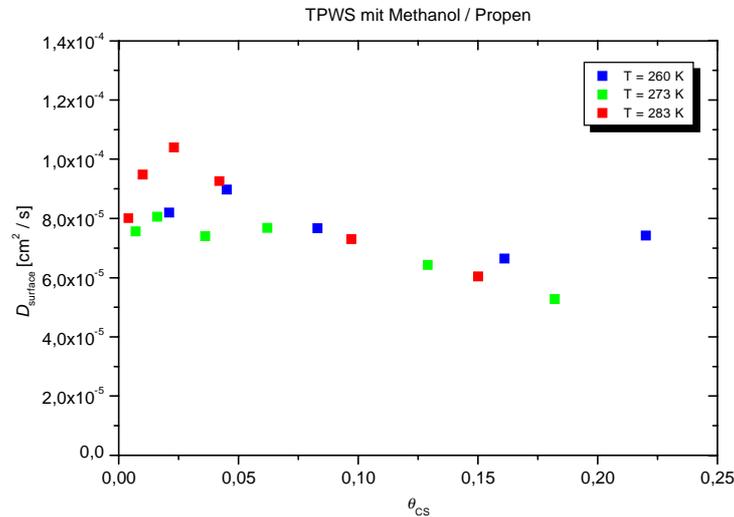


Abb. 5-6: $D_{surface}$ für TPWS mit Methanol / Propen als Funktion von θ_{CS} ohne Mikroporen.

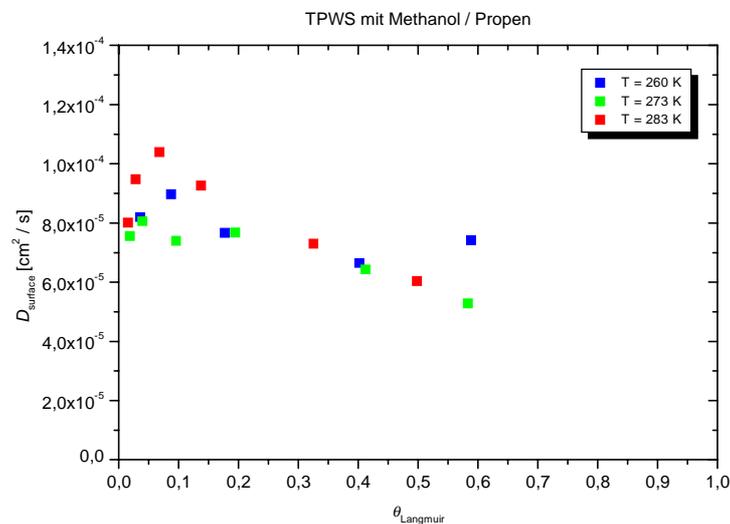


Abb. 5-7: $D_{surface}$ für TPWS mit Methanol / Propen als Funktion von $\theta_{Langmuir}$ ohne Mikroporen.

Anders als für CO_2 sind die Werte für D_{surface} des *i*-propylsubstituierten Trägers nicht erhöht. **Abb. 5-8** und **Abb. 5-9** zeigen D_{surface} für Propen auf TPWS mit unterschiedlichen Substituenten bei 260 K als Funktion von θ :

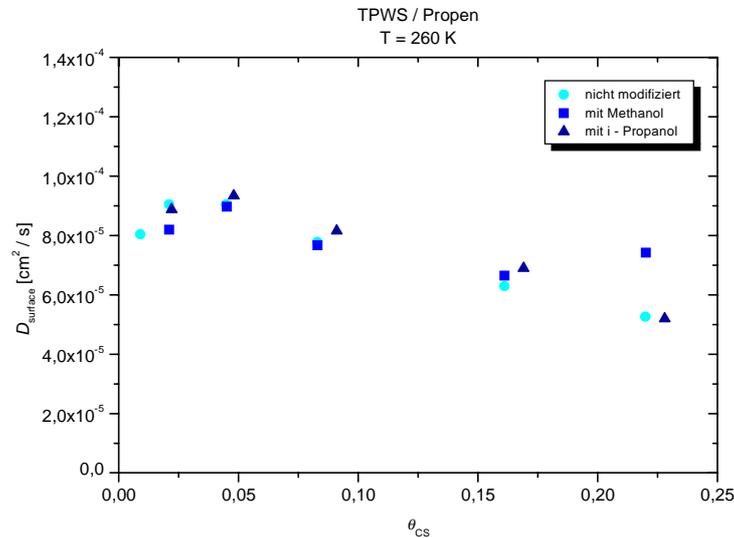


Abb. 5-8: D_{surface} für TPWS / Propen bei 260 K als Funktion von θ_{CS} ohne Mikroporen.

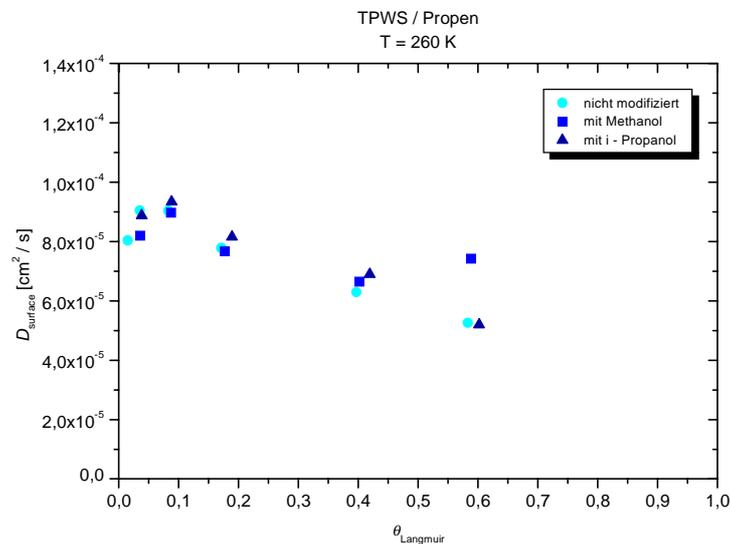


Abb. 5-9: D_{surface} für TPWS / Propen als Funktion von θ_{Langmuir} ohne Mikroporen.

Aufgrund der Darstellungen der Oberflächendiffusionskoeffizienten gegen den Bedeckungsgrad wird deutlich, daß der Transport der Teilchen auf den Oberflächen für CO_2 und Propen nach unterschiedlichen Mechanismen erfolgen muß.

Kapitel 6

Interpretation

Ursachen für das unterschiedliche Diffusionsverhalten von Propen und CO₂ können sterische oder energetische Wechselwirkungen sein. Dazu werden zunächst folgende Überlegungen angestellt.

Die thermogravimetrischen Untersuchungen des Trägermaterials ergeben eine OH - Gruppen - Konzentration von 2,4 pro nm², das entspricht einer Bedeckung der Oberfläche von $3,1 \cdot 10^{-3}$ mol / g mit Hydroxylgruppen. Durch Substitution wird erreicht, daß 100 % der OH - Gruppen durch Methoxy - Gruppen ersetzt werden. Bei der Substitution mit i - Propanol werden 72 % der OH - Gruppen durch einen i - Propoxy - Rest ersetzt, die restlichen 28 % der OH - Gruppen bleiben unverändert. Diese Gruppen auf der Oberfläche können als feste Hindernisse mit konstanter Konzentration aufgefaßt werden:

$$N^{\text{Hinderniss}} = 3,10 \cdot 10^{-3} \text{ mol / g.}$$

Aus den Langmuir - Auftragungen der Isothermen sind die Monoschichtkapazitäten für Propen und CO₂ bekannt:

$$\begin{aligned} N_{\text{m,Langmuir}}^{\text{Propen}} &= 3,46 \cdot 10^{-3} \text{ mol / g} \\ N_{\text{m,Langmuir}}^{\text{CO}_2} &= 2,44 \cdot 10^{-3} \text{ mol / g} \end{aligned}$$

Aus diesen Werten läßt sich erkennen, daß mit dem Langmuir - Modell für Propen 53 % der Adsorptionsplätze zur Verfügung stehen, 47 % sind durch feste Hindernisse belegt. Für CO₂ sind bereits 56 % der Adsorptionsplätze belegt, bevor das erste Teilchen adsorbiert

wird, lediglich 44 % der Plätze können noch belegt werden. Die Anpassung der Adsorptionsisothermen mit dem CS - Modell liefert folgende Monoschichtkapazitäten:

$$N_{m,CS}^{\text{Propen}} = 9,59 \cdot 10^{-3} \text{ mol / g}$$

$$N_{m,CS}^{\text{CO}_2} = 7,66 \cdot 10^{-3} \text{ mol / g}$$

Es ergibt sich, daß nach dem CS - Modell für Propen 76 % und für CO₂ 71 % der Oberfläche noch frei sind. Diese Betrachtungen zeigen, daß bereits bei relativ geringen Konzentrationen des Adsorbates die Oberfläche belegt ist. Vereinfachenderweise kann eine Oberfläche in quadratische Segmente aufgeteilt werden, so daß jeder Adsorptionsplatz vier gleich weit entfernte Nachbarplätze hat, die ein springendes Teilchen erreichen kann. Nach dem CS - Modell sind ein Platz und nach dem Langmuir - Modell bereits zwei Plätze durch feste Hindernisse belegt. **Abb. 6-1** zeigt die Belegungsverhältnisse für das Langmuir - Modell:

11	12	13	14	15
10	1	2	3	16
9	8		4	17
24	7	6	5	18
23	22	21	20	19

Abb. 6-1: Darstellung einer mit Hindernissen (rot) zu 56 % belegten Oberfläche (Langmuir - Modell).

Aus **Abb. 6-1** wird deutlich, daß das Teilchen in der Mitte nur zwei Plätze (Nr.6 und Nr.8) erreichen kann, die für den weiteren Transport geeignet sind. Von Platz Nr.8 wäre der weitere Transport nur durch einen Ringtausch möglich. Da die Hindernisse jedoch nicht beweglich sind, findet unter diesen Umständen kein weiterer Transport statt. Definitionsgemäß werden solche Sprünge, bei denen das Teilchen auf seinen ursprünglichen Platz zurückkehrt, nicht als Transport gewertet. Desorbiert das Teilchen in den Gasraum und wird der Platz von einem anderen Teilchen aus der Gasphase eingenommen, hat ebenfalls kein Transport stattgefunden.

Wenn ein Teilchen von seinem Adsorptionsplatz springt, trifft es entweder auf einen freien oder auf einen besetzten Platz. Ist der Platz frei, kann das Teilchen adsorbiert werden. Ist der Platz belegt, entscheidet das Wechselwirkungsvermögen des Teilchens über den weiteren Verlauf. Sind die Wechselwirkungen schwach, wird das Teilchen isotrop in die Gasphase gestreut. Sind die Wechselwirkungen stärker, kann bereits die Flugbahn beeinflusst werden, so daß das Teilchen auf einem anderen „parken“ kann, um von dort einen freien Adsorptionsplatz zu erreichen. Dieses Verhalten entspricht dem Transport in der zweiten Adsorptionsschicht:

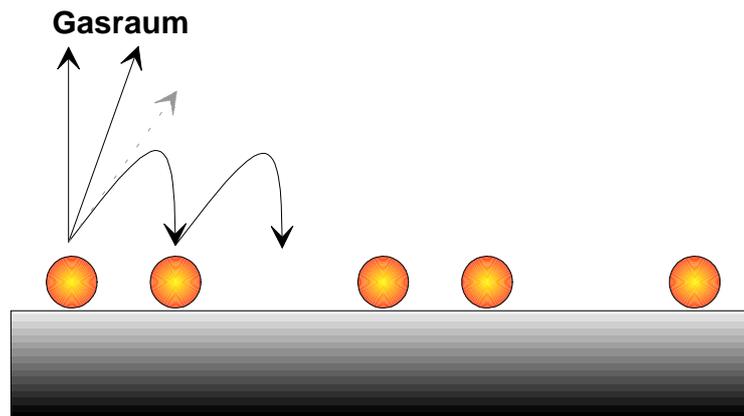


Abb. 6-2: Leicht polarisierbare Teilchen können auf ihrer Flugbahn abgelenkt werden und finden leichter einen Adsorptionsplatz.

Ein Maß für das Wechselwirkungsverhalten von Molekülen ist die Elektronenpolarisierbarkeit. Diese setzt sich für ein Molekül additiv aus den Bindungspolarisierbarkeiten der einzelnen Bindungen zusammen. Nach WEDLER [73] ergeben sich für Propen und CO₂ folgende Polarisierbarkeiten in [10⁻³⁰ m³]:

Propen : 78,1

CO₂ : 33,3

Die Elektronenpolarisierbarkeit von Propen ist mehr als doppelt so groß wie die von CO₂, entsprechend stärker kann das Teilchen wechselwirken. Der Verlauf der Werte der Oberflächendiffusionskoeffizienten für CO₂ legt geringere Wechselwirkungen nahe, als dies bei Propen der Fall ist. Aufgrund des in dieser Arbeit verwendeten engen Temperaturintervalls von nur 20 K gestaltet sich die Bestimmung der Adsorptionenthalpien und Aktivierungsenergien schwierig, da die Werte eine starke Streuung aufweisen. Dennoch kann in Anlehnung an **Abb. 6-2** mit den in Kapitel 5 ermittelten Energien eine Tendenz festgestellt werden. Für Propen ist die Adsorptionenthalpie etwa doppelt so groß wie die Aktivierungsenergie, für CO₂ unterscheiden sich die beiden Energien nur um etwa 20 %. Der Transport

über die Oberfläche ist für Propen begünstigt, da die Teilchen stärker gebunden werden und auch auf bereits besetzten Plätzen adsorbiert werden. Für CO_2 liegen Aktivierungsenergie und Adsorptionenthalpie viel dichter beieinander, so daß ein Teilchen auf der Oberfläche leichter isotrop gestreut werden kann. Während der Transport von CO_2 auf unsubstuiertem und methylsubstuiertem Material nahezu identisch verläuft, ist der Transport auf dem *i*-propylsubstuierten Träger begünstigt. Dieses Verhalten kann mit der durch die Substitution bedingten energetischen Veränderungen der Oberfläche begründet werden. Wie bereits in Kapitel 5.3 bei der Diskussion der Adsorptionseigenschaften erwähnt wurde, kann davon ausgegangen werden, daß mit zunehmendem Kohlenstoffanteil des Substituenten auch die Polarität der Oberfläche abnimmt. Betrachtet man ein CO_2 -Molekül, stellt man fest, daß dieses ein permanentes Quadrupolmoment aufweist und insgesamt unpolar ist:

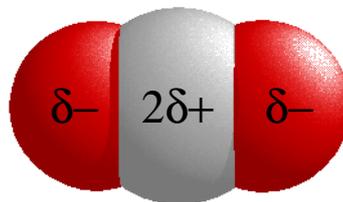


Abb. 6-3: *Permanentes Quadrupolmoment von CO_2 .*

Der Verlauf der Werte der Oberflächendiffusionskoeffizienten für CO_2 zeigt, daß auch sterische Hinderungen einen Einfluß auf das Transportverhalten haben. Mit zunehmender Belegung der Oberfläche wird eine Abnahme der Werte der Oberflächendiffusionskoeffizienten beobachtet. Da die Oberfläche bereits mit festen Hindernissen belegt ist, und der Transport an die Oberfläche gebunden ist, erfolgt eine Blockade sehr schnell. Im Fall von Propen zeigen die Werte der Oberflächendiffusionskoeffizienten eine geringe Substituenten- und Bedeckungsabhängigkeit, da die Polarisierbarkeit des Moleküls hoch ist und die Wechselwirkungsenergie das Teilchen an die Unterlage bindet. So sind die Werte der Oberflächendiffusionskoeffizienten für Propen bei geringen Adsorbatkonzentrationen niedriger als für CO_2 .

Mit einer Beziehung nach EMMET und BRUNAUER [74] kann aus der Avogadro-Konstante N_A , der geometrischen Konstanten $\zeta = 1,091$ und dem Molvolumen des flüssigen Gases V_m der Platzbedarf eines Teilchens in Å^2 berechnet werden:

$$\sigma_M = \zeta \cdot \left[\frac{V_m}{N_A} \right]^{\frac{2}{3}} \cdot 10^{18} . \quad (5.9)$$

Unter der Annahme, daß die Substituenten auf der Oberfläche in etwa die gleiche Größe aufweisen, wie die entsprechenden Alkohole bzw. Wasser, ergeben sich folgende Werte:

Wasser	: 0,11 nm ²
Methanol	: 0,18 nm ²
i - Propanol	: 0,27 nm ²

Mit der OH - Konzentration von 2,4 pro nm² ergibt sich, daß im Mittel etwa 40 % der Oberfläche mit festen Hindernissen belegt sind. Mit Hilfe der zu Beginn des Kapitels angestellten Überlegungen erscheint die Einführung eines neuen Bedeckungsgrades sinnvoll, der sich aus permanenter Bedeckung durch die Hindernisse und aus der Bedeckung durch das Adsorbat zusammensetzt. Auch die Tatsache, daß sich die verwendeten Adsorptionsmodelle unterscheiden, wird berücksichtigt. Das Langmuir - Modell setzt für die Adsorption eines Teilchens einen genau definierten freien Platz voraus, während das CS - Modell von einer quasikontinuierlichen Oberfläche ausgeht und auch Geometrie und Orientierung der adsorbierten Teilchen berücksichtigt. So kann folgende Beziehung aufgestellt werden:

$$\theta_{\text{tatsächlich}} = \frac{n_{\text{ads}}^{\text{permanent}} + n_{\text{ads}}^{\text{variabel}}}{n_{\text{ads}}^{\text{permanent}} + n_{\text{ads}}^{\infty}} \quad (5.10)$$

Für $n_{\text{ads}}^{\text{permanent}}$ wird die thermogravimetrisch ermittelte Konzentration an Hindernissen verwendet, $n_{\text{ads}}^{\text{variabel}}$ beschreibt die Adsorbatkonzentration bei einem bestimmten Gleichgewichtsdruck und n_{ads}^{∞} die Monoschichtkapazität des entsprechenden Adsorptionsmodells. Mit den neu berechneten Werten für $\theta_{\text{tatsächlich}}$ ergibt sich für Propen durch Auftragung gegen D_{surface} folgendes Bild:

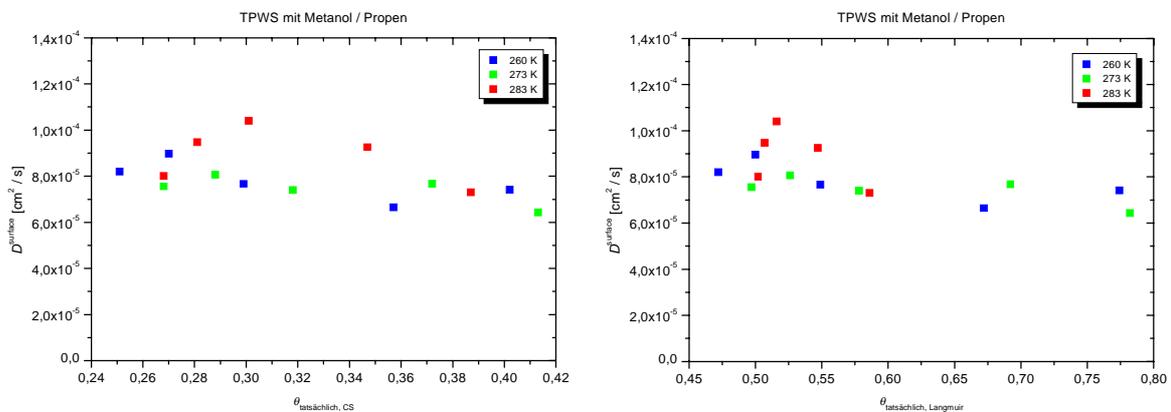


Abb. 6-4: Verlauf der Oberflächendiffusionskoeffizienten für Propen in Abhängigkeit vom korrigierten Bedeckungsgrad.

Da für Propen die Werte für die Oberflächendiffusionskoeffizienten nahezu konstant sind, ist der Transport vom Bedeckungsgrad unabhängig, Blockaden können ausgeschlossen werden. Der Transport ist also nicht an einen freien Platz gebunden, sondern kann auch in einer zweiten Adsorptionsschicht erfolgen. Zur Beschreibung der Migration von Propen auf einer Oberfläche durch ein Modell werden folgende Überlegungen angestellt.

Das von HILL [28] aufgestellte Modell zur Beschreibung des konzentrationsabhängigen Oberflächendiffusionskoeffizienten legt folgende Beziehung zugrunde:

$$D_{\text{surface}} = D_{\text{surface}}^0 \cdot (1 - \theta). \quad (2.19)$$

Der Bedeckungsgrad θ wird durch die Langmuir - Isotherme beschrieben. Nach diesem Modell nimmt der Oberflächendiffusionskoeffizient bei konstanter Temperatur und Aktivierungsenergie mit zunehmendem Bedeckungsgrad θ linear ab. Die Migration der Teilchen auf der Oberfläche wird mit zunehmender Oberflächenbelegung langsamer. Der Verlauf der Werte der Oberflächendiffusionskoeffizienten der untersuchten Systeme zeigt, daß das Modell nicht anwendbar ist.

Das in Kapitel 2.3 erläuterte HIO - Modell beschreibt den Oberflächendiffusionskoeffizienten mit der Beziehung

$$D_{\text{surface}} = D_{\text{surface}}^0 \cdot \frac{1}{1 - \theta}. \quad (2.21)$$

Zur Herleitung gehen die Autoren von der Adsorption in einer Schicht aus, der Bedeckungsgrad wird auch hier durch die Langmuir - Isotherme beschrieben. Der Oberflächendiffusionskoeffizient nähert sich mit steigendem Bedeckungsgrad unendlich hohen Werten an, es ist zu erkennen, daß auch das HIO - Modell auf die untersuchten Systeme nicht anwendbar ist.

YANG ET AL. geben für den konzentrationsabhängigen Oberflächendiffusionskoeffizienten die in Kapitel 2.3 erläuterte Beziehung an:

$$D_{\text{surface}} = D_{\text{surface}}^0 \cdot \frac{1}{1 - \theta + \theta \cdot \left(\frac{v_1}{v_2} \cdot e^{\frac{\Delta E_1 - \Delta E_2}{RT}} \right)}. \quad (2.22)$$

Es wird von einer Adsorption in zwei Schichten ausgegangen, so daß YANG ET AL. im Gegensatz zum HIO - Modell energetisch unterschiedliche Adsorptionsplätze berücksichtigen. Die Energiedifferenz $\Delta E_1 - \Delta E_2$ kann aus den Werten der Adsorptionswärmen abge-

schätzt werden. Auch die Verweildauer eines Teilchens auf einem Adsorptionsplatz wird berücksichtigt. v_1/v_2 gibt das Verhältnis der Schwingungsfrequenzen eines adsorbierten Teilchens auf einem freien Platz zu einem adsorbierten Teilchen auf einem belegten Platz an. Die Werte der Oberflächendiffusionskoeffizienten für Propen sind auch für hohe Bedeckungsgrade als konstant anzusehen. Dies legt die Vermutung nahe, daß der Transport auch in einer zweiten Adsorptionsschicht verlaufen kann. Die Wechselwirkungsenergien der Propenteilchen untereinander müssen ähnlich groß sein wie die Wechselwirkungsenergien der Propenteilchen mit der Siliziumdioxidunterlage. Daher wird in den folgenden Vergleichen mit dem erweiterten HIO - Modell das Verhältnis der Schwingungsfrequenzen v_1/v_2 gleich eins gesetzt. Die Energiedifferenz $\Delta E_1 - \Delta E_2$ wird dementsprechend Null, so daß sich das erweiterte HIO - Modell auf die Form $D_{\text{surface}} = D_{\text{surface}}^0$ reduziert. Der Vergleich der Meßwerte mit dem Modell erfolgt in **Abb. 6-5**:

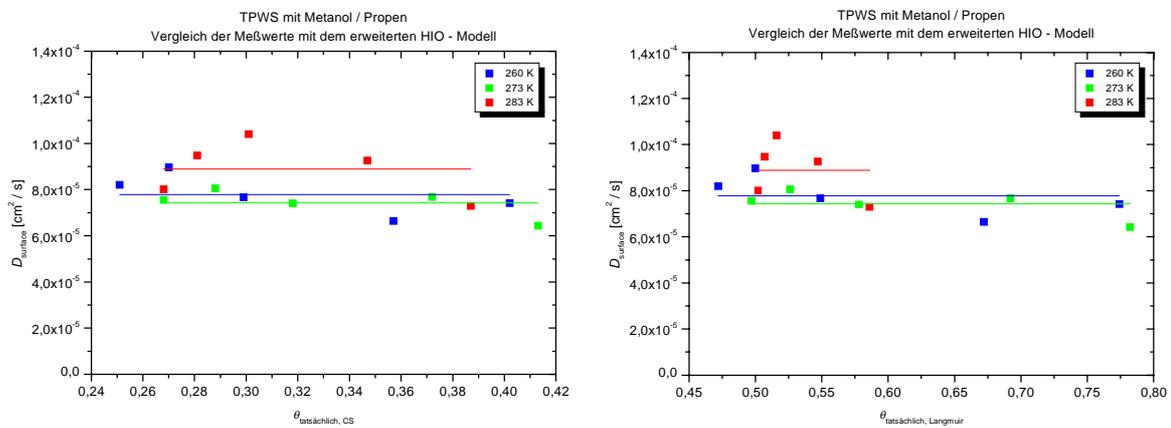


Abb. 6-5: Vergleich der Oberflächendiffusionskoeffizienten für das System TPWS mit Methanol / Propen für $\theta_{\text{tatsächlich, CS}}$ und $\theta_{\text{tatsächlich, Langmuir}}$ mit dem erweiterten HIO - Modell.

Tabelle 6-1 zeigt die Anpassungsparameter:

		Anpassungsparameter für TPWS mit MeOH / Propen					
		$\theta_{\text{tatsächlich, CS}}$			$\theta_{\text{tatsächlich, Langmuir}}$		
T	[K]	260	273	283	260	273	283
RT	[J / mol]	2162	2270	2353	2162	2270	2353
D_{surface}^0	[cm ² /s]	$7,78 \cdot 10^{-5}$	$7,43 \cdot 10^{-5}$	$8,88 \cdot 10^{-5}$	$7,78 \cdot 10^{-5}$	$7,43 \cdot 10^{-5}$	$8,88 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 6-1: Anpassungsparameter für TPWS mit Methanol / Propen mit dem erweiterten HIO - Modell, $v_1/v_2 = 1$ und $\Delta E_1 - \Delta E_2 = 0$.

Aus dem Verlauf der Werte der Oberflächendiffusionskoeffizienten für CO₂ ist ersichtlich, daß der Transport durch Blockaden rasch behindert wird. Mit Hilfe des korrigierten Bedeckungsgrades $\theta_{\text{tatsächlich}}$ kann durch Auftragen gegen $D_{\text{surface}}/D_{\text{surface}}^0$ ein kritischer Bedeckungsgrad $\theta_{\text{tatsächlich}}^{\text{kritisch}}$ ermittelt werden, bei dem der Oberflächendiffusionskoeffizient Null wird:

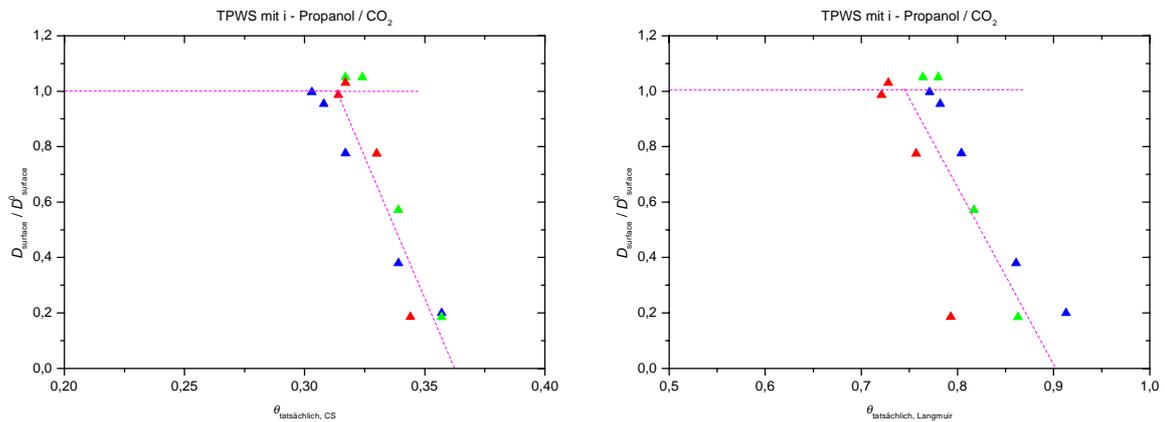


Abb. 6-6: Bestimmung von $\theta_{\text{tatsächlich}}^{\text{kritisch}}$ für das System TPWS mit i - Propanol / CO₂ durch lineare Extrapolation.

In der folgenden Tabelle sind die graphisch ermittelten Werte für $\theta_{\text{tatsächlich}}^{\text{kritisch}}$ für CO₂ dargestellt:

	$\theta_{\text{tatsächlich}}^{\text{kritisch}}$ (TPWS / CO ₂)		
	nicht modifiziert	Methanol	i - Propanol
$\theta_{\text{tatsächlich,CS}}^{\text{kritisch}}$	0,35	0,34	0,36
$\theta_{\text{tatsächlich,Langmuir}}^{\text{kritisch}}$	0,90	0,90	0,90

Tabelle 6-2: Ermittelte Bedeckungsgrade der in **Abb. 6-6** beispielhaft dargestellten Auftragung für $\theta_{\text{tatsächlich}}^{\text{kritisch}}$ für das System TPWS / CO₂.

Da der Transport von CO₂ an das Vorhandensein eines freien Adsorptionsplatzes gebunden ist und bei geringen Steigerungen des Bedeckungsgrades ein starker Rückgang der Werte der Oberflächendiffusionskoeffizienten zu beobachten ist, wird zur Beschreibung der Transportvorgänge ein Modell benötigt, welches prinzipiell eine Abnahme der Werte der Oberflächendiffusionskoeffizienten mit zunehmender Bedeckung voraussagt. Diese Voraussetzung wird vom HILL - Modell erfüllt. Jedoch wird in diesem Modell bei linearer Abnahme der Werte der Oberflächendiffusionskoeffizienten erst für einen Bedeckungsgrad von $\theta = 1$ der Wert von Null für den Oberflächendiffusionskoeffizienten erreicht. Tatsäch-

lich kommt der Transport bereits viel früher zum Erliegen. Da die Oberfläche stochastisch mit Teilchen belegt wird, kann das Modell von Hill nicht für alle Werte von θ gelten. Vielmehr wird unter Berücksichtigung der Perkolationstheorie das Auftreten eines Phasenüberganges erwartet, bei dem die $(1-\theta)$ freien Plätze keinen perkolierenden Cluster unendlicher Größe mehr bilden. Der Diffusionsprozess wird, bedingt durch die Struktur des Systems, nach endlich vielen Schritten abgebrochen.

Aus den Werten für $\theta_{\text{tatsächlich}}^{\text{kritisch}}$ wird deutlich, daß das Langmuir - Modell die Adsorptionsvorgänge nur unzureichend beschreibt. Der abrupte Zusammenbruch des Transportes erst oberhalb einer Bedeckung von 90 % scheint unrealistisch hoch. Die Werte für $\theta_{\text{tatsächlich}}^{\text{kritisch}}$ für das CS - Modell hingegen liegen im Mittel bei 35 %. Dieser Wert korreliert mit dem von SYKES und ESSAM [41] für den Fall des quadratischen zweidimensionalen Gitters für die Perkolationsschwelle $p_c = 1 - \theta^{\text{kritisch}} = 0,593$:

$$\theta^{\text{kritisch}} = 0,407.$$

Diese Übereinstimmung bestätigt nicht nur die Anwendbarkeit des CS - Modells auf das System TPWS / CO₂, sondern auch die Existenz einer Perkolationsschwelle. Nachfolgend wird für dieses System nur noch das CS - Modell angewendet. Nach HAVLIN, BEN-AVRAHAM und SOMPOLINSKY [48] kann für den Fall des quadratischen zweidimensionalen Gitters für den Diffusionskoeffizienten im Bereich der Perkolationsschwelle die Beziehung

$$D_{\text{surface}} \propto \left[(1-\theta) - (1-\theta^{\text{kritisch}}) \right]^{\nu} \quad (5.11)$$

mit dem kritischen Exponenten $\nu = 1,05 \pm 0,05$ angegeben werden.

Die Auftragung von $D_{\text{surface}}/D_{\text{surface}}^0$ gegen $\theta^{\text{kritisch}} - \theta$ sollte also eine Gerade ergeben:

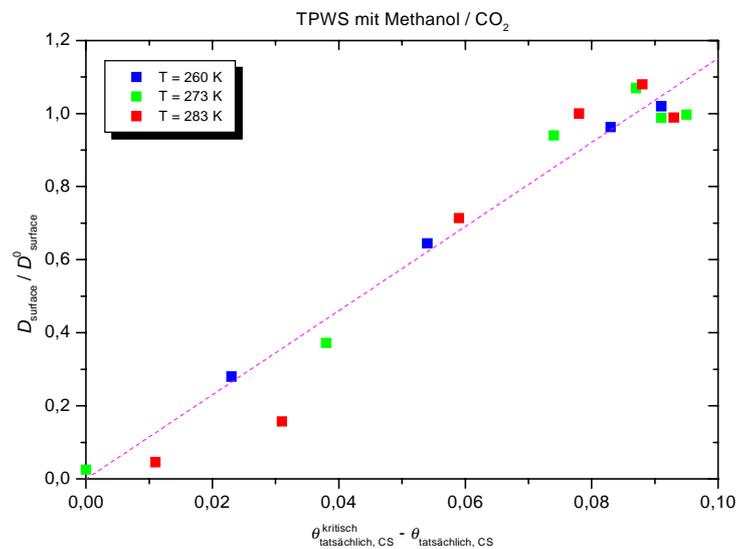


Abb. 6-7: Auftragung von $D_{\text{surface}}/D_{\text{surface}}^0$ gegen $\theta_{\text{tatsächlich,CS}}^{\text{kritisch}} - \theta_{\text{tatsächlich,CS}}$ für das System TPWS mit Methanol / CO₂.

Tatsächlich werden für alle Systeme in guter Näherung Geraden erhalten, so daß die Abhängigkeit des Oberflächendiffusionskoeffizienten vom Bedeckungsgrad mit (5.11) beschrieben werden kann.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war im Rahmen der Untersuchung der Oberflächendiffusion in porösen Feststoffen die Vermutung zu belegen, daß eine mit Hindernissen besetzte Oberfläche nur eingeschränkten Transport zuläßt. Zu diesem Zweck wurden poröse Feststoffe auf Siliciumdioxid - Basis ausgewählt, da aufgrund der mit Hydroxyl - Gruppen belegten Oberfläche eine einfache Positionierung von Hindernissen durch Substitution zu erwarten war. Durch gezielte Reaktion des Trägermaterials mit Methanol und *i* - Propanol konnte eine 100 % - ige bzw. 72 % - ige Umsetzung der OH - Gruppen erfolgen, so daß verschieden belegte Oberflächen als Ausgangsmaterialien zur Verfügung standen. Als Adsorbentien wurden zwei unterschiedliche Gase eingesetzt, Propan als Vertreter für unpolare aliphatische Kohlenwasserstoffe und Kohlenstoffdioxid als unpolare anorganische Komponente. Da die Oberflächendiffusion ein aktivierter Prozeß ist, wurden alle Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 260 K bis 283 K durchgeführt. Im Rahmen intensiver Voruntersuchungen der hergestellten Trägermaterialien wurden mit der Methode der Stickstoffkapillarkondensation die Oberflächen, Porenradien und Porenvolumina bestimmt. Die mittleren Porenradien liegen hierbei mit etwa 3 nm im unteren Mesoporenbereich und sind vom Substituenten unabhängig. Durch thermogravimetrische Untersuchung aller verwendeten Trägermaterialien konnten zunächst Informationen über die Hydroxylgruppen - Konzentration auf der Oberfläche gewonnen werden. Hierbei ergibt sich aus Trocknungskurven bei geringen Heizraten von 0,1 K / Minute ein Wert von 2,4 OH - Gruppen pro nm². Durch Kopplung des Trägergasstromes der Thermo- waage mit einem FT - IR - Spektrometer konnte nachgewiesen werden, daß die OH - Gruppen tatsächlich substituiert wurden.

Für die sechs unterschiedlichen Systeme aus Trägermaterial und Meßgas wurde für zwei verschiedene Druckbereiche jeweils eine Adsorptionsisotherme aufgenommen. Diese Isothermen konnten, wie die Anpassungen mit den berechneten Werten zeigten, sowohl mit dem Langmuir - Modell als auch mit dem CS - Modell gut beschrieben werden. Da die Untersuchungen in einem niedrigen Druckbereich erfolgten, konnten eindeutige Aussagen zugunsten eines bevorzugten Modells nicht getroffen werden. Für die verschiedenen Trägermaterialien wurde bei den entsprechenden Temperaturen mit beiden Gasen Messungen zur Bestimmung der effektiven Diffusionskoeffizienten durchgeführt. Hierbei konnte gezeigt werden, daß die Uptake - Methode für die untersuchten Systeme die Bestimmung eines Oberflächendiffusionskoeffizienten erlaubt. Aus den ermittelten Oberflächendiffusionskoeffizienten konnte für CO₂ sowohl eine starke Substituenten- als auch Temperaturabhängigkeit des Transportes beobachtet werden. Der Transport auf unpolaren Oberflächen war begünstigt. Mit zunehmender Bedeckung der Oberfläche wurde ein Abfallen der Werte der Oberflächendiffusionskoeffizienten beobachtet. Im Gegensatz dazu wies Propen nur eine geringe Substituenten- und Temperaturabhängigkeit des Transportes auf. Mit Hilfe der Monoschichtkapazitäten und der Kenntnis der Konzentration der Hindernisse auf der Oberfläche konnte ein neuer Bedeckungsgrad $\theta_{\text{tatsächlich}}$ eingeführt werden. Dieser berücksichtigt, daß im Mittel etwa 40 % der Oberfläche mit festen Hindernissen belegt sind, die unter Umständen den Diffusionsprozess beeinflussen.

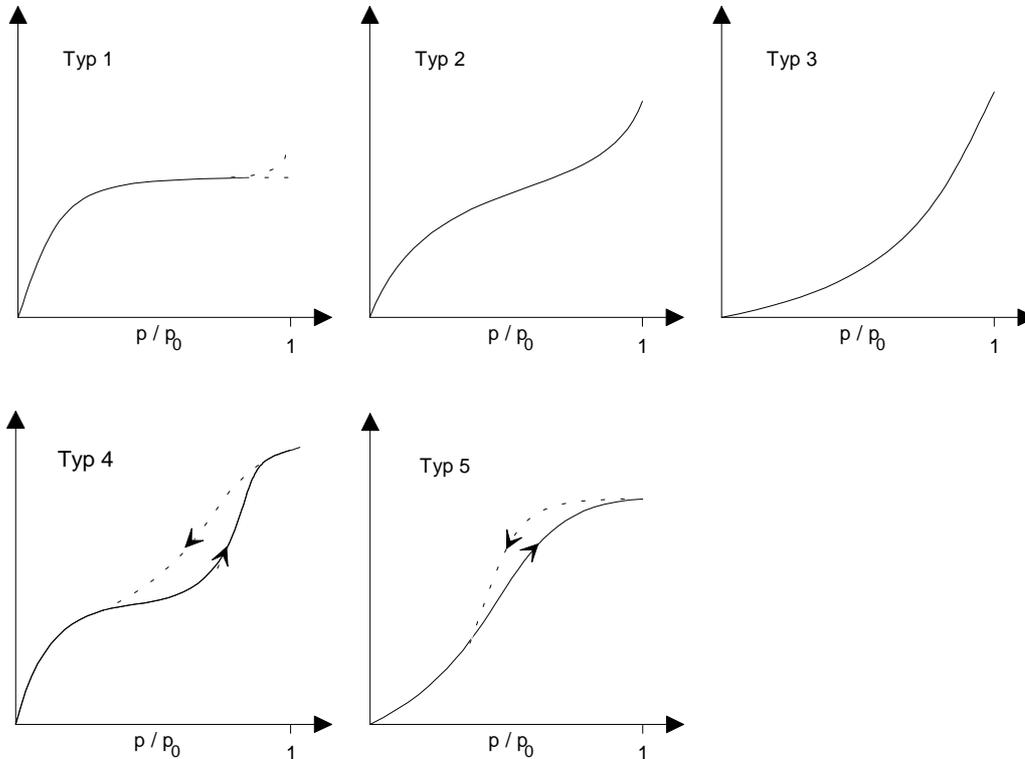
Es wurde gezeigt, daß der Transport über eine Oberfläche entweder zwischen den Hindernissen oder in einer zweiten Schicht auf den Hindernissen erfolgen kann. Findet der Transport wie bei CO₂ zwischen den Hindernissen statt, tragen diese zur Blockade der Oberfläche bei steigender Adsorbatkonzentration bei. Vollzieht sich der Transport wie bei Propen auch über eine zweite Schicht, ist die Existenz von Hindernissen ohne Bedeutung. Welche Form des Transportes gewählt wird, hängt vom betrachteten System ab. Durch den Vergleich der Werte der Oberflächendiffusionskoeffizienten von Propen mit gängigen Modellen konnte gezeigt werden, daß das erweiterte HIO - Modell die beste Übereinstimmung mit den Meßwerten liefert. Der Transport von Propen ist von der Art und der Bedeckung der Oberfläche unabhängig. Das erweiterte HIO - Modell reduziert sich für diesen Fall auf die Form $D_{\text{surface}} = D_{\text{surface}}^0$. Für CO₂ konnte verdeutlicht werden, daß der Transport an das Vorhandensein eines freien Adsorptionsplatzes gebunden ist und bereits bei geringen Bedeckungen eine Abnahme der Werte der Diffusionskoeffizienten zu verzeichnen ist. Mit Hilfe des korrigierten Bedeckungsgrades $\theta_{\text{tatsächlich}}$ konnte für die verschiedenen Adsorptionsmodelle kritische Bedeckungsgrade bestimmt werden, bei denen kein Transport über die Oberfläche mehr stattfindet. Es wurde gezeigt, daß die Anwendung des CS - Modells auf das System TPWS / CO₂ erlaubt ist und brauchbare Ergebnisse liefert, während vor dem Hintergrund der Perkulationsproblematik die korrigierten Bedeckungsgrade für das Langmuir - Modell zu hoch erscheinen. Für das System TPWS / CO₂ konnte mit Hilfe des CS - Modells die Existenz einer Perkulationsschwelle bei einem Bedeckungsgrad von

$\theta_{\text{tatsächlich,CS}}^{\text{kritisch}} = 0,35$ nachgewiesen werden. Dieser Wert stimmt mit Literaturwerten für zweidimensionale Gitter von $\theta^{\text{kritisch}} = 0,407$ gut überein.

Die Bestimmung der Aktivierungsenergien und Adsorptionsenthalpien gestaltete sich schwierig, die gewonnenen Ergebnisse können nicht eindeutig interpretiert werden. Der Verlauf der Werte der Oberflächendiffusionskoeffizienten legt für CO_2 niedrigere Werte als für Propen sowohl für die Aktivierungsenergie als auch für die Adsorptionsenthalpie nahe. Tatsächlich unterscheiden sich die gefundenen Werte, vermutlich aufgrund des engen Temperaturintervalls von nur 20 K, nur unwesentlich. Vor dem Hintergrund dieser Ergebnisse sollte in weiterführenden Arbeiten ein Verfahren erarbeitet werden, welches die exakte Einstellung einer bestimmten Hinderniskonzentration auf der Oberfläche unterhalb der Perkolationschwelle erlaubt. Auf diese Weise wäre eine genauere Bestimmung der Werte für D_{surface}^0 möglich. Auch die Erweiterung des untersuchten Temperaturintervalls zur genaueren Bestimmung der Aktivierungsenergien und Adsorptionsenthalpien erscheint sinnvoll. Die in weiteren Untersuchungen mit anderen Substituenten und Adsorbentien gewonnenen Erkenntnisse könnten die Grundlage für Computersimulationen bilden, die unter Berücksichtigung der den Transport auf einer Oberfläche beeinflussenden Faktoren die Migration von Teilchen beschreiben.

Anhang

A 1 BDDT - Klassifikation

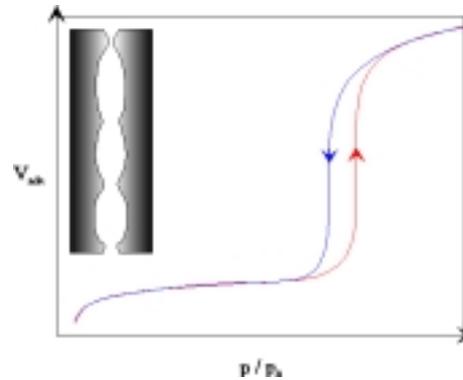


Die dargestellten Isothermen können wie folgt beschrieben werden:

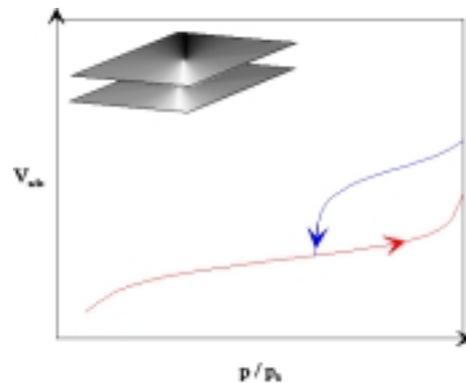
- Typ 1* Mikroporöser Feststoff, die Adsorption erfolgt nur in einer oder sehr wenigen Schichten.
- Typ 2* Makroporöser bzw. nichtporöser Feststoff, ungehinderte Mehrschichten - Adsorption setzt ein weites Porensystem voraus.
- Typ 3* Nichtporöses Material mit sehr geringen Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorptiv.
- Typ 4* Mesoporöser Feststoff mit Kapillarkondensation bei höheren Partialdrücken.
- Typ 5* Mesoporöser Feststoff mit sehr geringen Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorptiv und Kondensation bei höheren Partialdrücken.

A 2 Sorptionshysteresen nach DE BOER

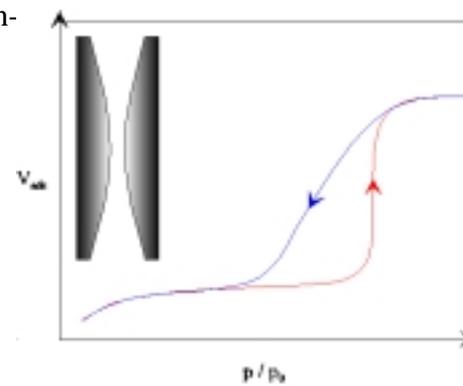
Typ A Zylindrische Poren mit kreis - bis polygonförmigen Querschnitten.



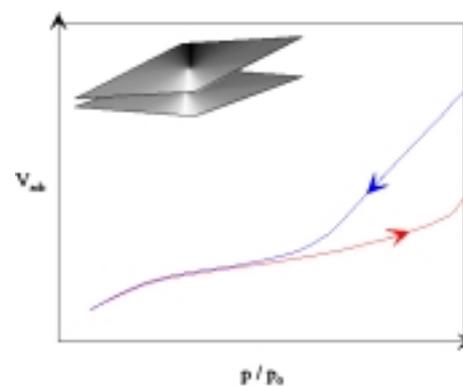
Typ B Hohlräume zwischen parallelen Tafeln.



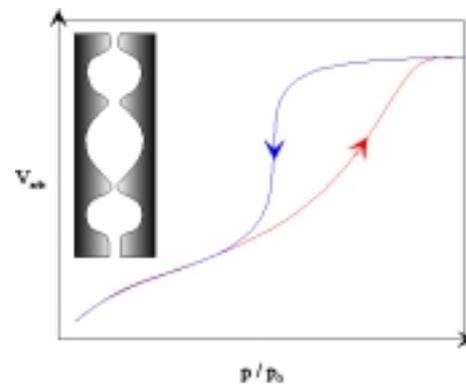
Typ C Seitlich geschlossene Poren mit sich änderndem Radius und konischem Querschnitt.



Typ D Von allen Seiten zugängliche v - förmige Poren.



Typ E Röhrenförmige Poren mit Verengungen.



A 3 Thermogravimetrie

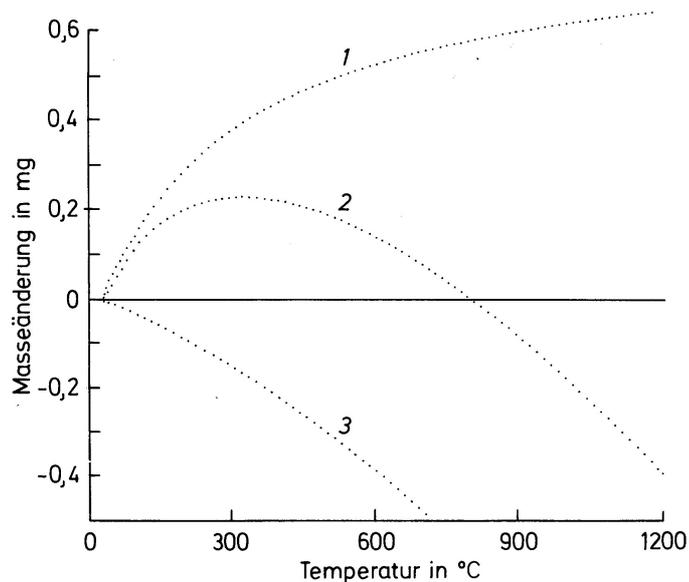
A3.1 Einflußgrößen

Da sich nur selten eine quantitative Beziehung zwischen der Einflußgröße und der zugehörigen Änderung der Meßkurve angeben läßt, ist eine komplette Aufzählung von Einflußgrößen und ihren Wirkungen auf die Meßkurve nicht möglich. In den meisten Fällen überlagern sich sogar die Einflüsse mehrerer Größen, was die vergleichende Interpretation thermogravimetrischer Messungen erschwert.

Als bedeutende Einflußgröße kann die Wärmeleitung angesehen werden, die eine Abweichung der gemessenen Temperatur von der wahren Proben­temperatur bedingt. Ist der Temperaturfühler nur unzureichend mit der Probenauf­lage verbunden, oder ist die Heizrate sehr hoch, entspricht die gemessene Temperatur eher der Ofentemperatur. Nur bei isothermer oder quasi - isothermer Reaktionsführung ist also eine homogene Proben­temperatur zu erreichen. Kompliziert sind die Verhältnisse bei mehrphasigen Proben wie z.B. Pulvern, in denen der Temperaturausgleich sehr langsam vonstatten geht, so daß Temperatur­differenzen von bis zu 20 K auftreten können.

Eine Verfälschung der Meßkurve kann auch durch Auftriebs- und Strömungskräfte erfolgen. Ihre Wirksamkeit hängt von der Temperatur und apparativen Parametern ab, werden aber erst bei Präzisionsmessungen bedeutsam, bei denen der Masseverlust im Bereich von einem Prozent oder darunter liegt.

Nachfolgend sind die berechneten scheinbaren Masseänderungen durch Auftrieb und Strömung als Funktion der Temperatur dargestellt:



Hierbei stellen Kurve 1 nur Auftrieb, Kurve 2 Auftrieb und Strömungskräfte und Kurve 3 nur Strömungskräfte dar.

A3.2 Kalibrierung der Thermowaage

Gravimetrische Kalibrierung der Thermowaage durch Verdampfen von Jod und Schwefel.

Um die Thermowaage gravimetrisch zu kalibrieren, eignen sich reine, leicht und vollständig verdampfbare oder oxidierbare Substanzen, die somit eine eindeutige und gut erkennbare Masseänderung verursachen. In diesem Fall wurden Jod und Schwefel verwendet. Es wird davon ausgegangen, daß sich die Substanzen vollständig verflüchtigen.

Die dabei gemessenen Spannungsdifferenzen, die den Masseabnahmen entsprechen, sind jedoch etwas größer, als die zuvor mit einer Analysenwaage eingewogenen Massen, so daß sich ein Umrechnungsfaktor kleiner als eins ergibt.

Die in vier Messungen bei unterschiedlichen Heizraten und Meßbereichen ermittelten Werte liegen nah beieinander, so daß diese gut gemittelt werden können.

Es ergibt sich ein Umrechnungsfaktor von 0,9494.

Thermische Kalibrierung der Thermowaage durch Schmelzen von Blei und Kupfer

Da durch Schmelzen von Metallen keine Massendifferenz auftritt, wird eine Konstruktion aus dem entsprechenden Metalldraht gebogen und mit einem zusätzlichen Gewicht versehen, welche bei Erreichen des Schmelzpunktes zusammenfällt und einen Impuls an die Waage überträgt. Als relativ niedrig schmelzende Metalle wurden Blei mit einem Schmelzpunkt von 327,5 °C und Kupfer mit einem Schmelzpunkt von 1083 °C ausgewählt. Da die Temperatur am Boden des Keramiktellers gemessen wird, spielen Wärmeleiteffekte eine Rolle bei der Ermittlung des Schmelzpunktes. Wird bei einer hohen Heizrate gemessen, fällt der Fehler größer aus als etwa bei isothermen Langzeitmessungen. Es kann somit festgestellt werden, daß die abgelesene Temperatur im Rahmen der Anzeigegenauigkeit von 5 °C liegt.

Kalibrierung des externen Verstärkers der Thermowaage

Die Verstärkung des Massesignals der Thermowaage erfolgt in einem internen Verstärker. Da dieses Signal von einem induktiven Wegaufnehmer geliefert wird, dessen Kalibrierung sich einigermaßen schwierig gestaltet, wird vereinfachend die Linearität des Signals angenommen. Dieses Signal wird in einem zweiten externen Verstärker nochmals um den Faktor Tausend verstärkt. Durch die Aufgabe einer definierten Spannung mit Hilfe eines Präzisionsspannungsgenerators (Mikromat Typ 3401, Bereich 0,0001 mV - 10,9999 V, Burster Präzisionsmeßtechnik) kann dieser Verstärker mit nachgeschaltetem A / D - Wandler, dessen Bereich zwischen 0 mV und 5 mV liegt, gut kalibriert werden. Hierbei wird bis 0,06 mV kein Signal und ab 3,9 mV ein oszillierendes Signal beobachtet. Der dazwischenliegende Bereich weist eine gute Linearität auf, wobei die gemessenen Werte kleiner sind als die jeweils angelegte Spannung.

Daraus ergibt sich ein Umrechnungsfaktor von 1,0024.

A 4 IR - Spektroskopie

Das Spektrometer enthält eine den gesamten Bereich des IR - Spektrums emittierende Strahlungsquelle, den Nernst - Stift oder einen sogenannten Globar. Diese kontinuierliche Strahlung wird in zwei Strahlen gleicher Intensität aufgeteilt. Einer durchläuft die zu messende Probe und der andere eine Referenzprobe, z. B. reines Lösungsmittel. Im Photometer findet dann der optische Nullabgleich beider Bündel statt. Die resultierende Strahlung wird im Monochromator durch ein Prisma oder ein Beugungsgitter zerlegt, im Detektor erfolgt die Umwandlung des optischen Signals in ein elektrisches Signal, das als Spektrum aufgezeichnet werden kann. **Abb. 7-1** zeigt den schematischen Aufbau.

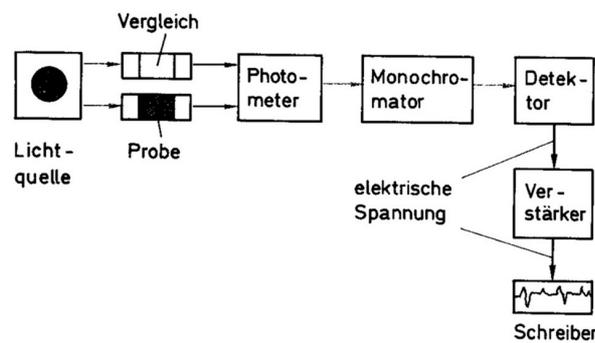


Abb. 7-1

Das gewonnene IR - Spektrum stellt eine Auftragung von Wellenzahl $\tilde{\nu}$ gegen % Durchlässigkeit dar.

Die Durchlässigkeit D ist mit I_0 und I als Intensitäten vor bzw. nach dem Durchgang durch die Probe definiert als

$$D = \frac{I}{I_0} . \quad (5.12)$$

Eine Weiterentwicklung der IR - Spektroskopie stellt die Fourier - Transform - IR - Spektroskopie (FT - IR) dar, deren Grundlage die Erfassung des gesamten Spektrums über ein Interferogramm ist. Der schematische Aufbau der sogenannten Michelson - Anordnung ist in **Abb. 7-2** dargestellt. Hierbei durchläuft die gesamte Strahlung die Probe und trifft auf eine halbdurchlässige Interferometerplatte IP, die als Strahlteiler fungiert und eine Hälfte zum feststehenden Spiegel S_f reflektiert. Die andere Hälfte trifft auf den beweglichen Spiegel S_b und wird dort reflektiert, so daß es bei IP zur Interferenz kommt.

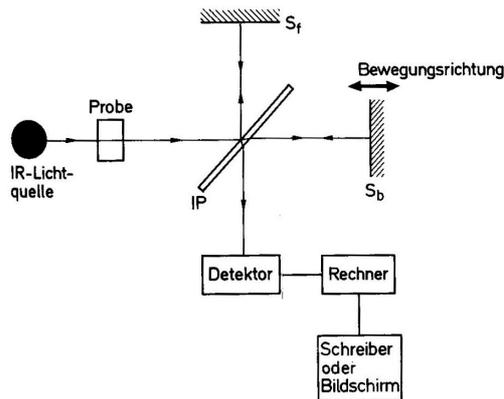


Abb. 7-2

Der Detektor registriert dann eine Überlagerung aller im Spektrum auftretenden Wellenlängen in Form des sogenannten Interferogramms. Dieses wird durch die Fourier - Transformation in die Frequenzen der einzelnen Schwingungen zerlegt. Es resultiert das IR - Spektrum:

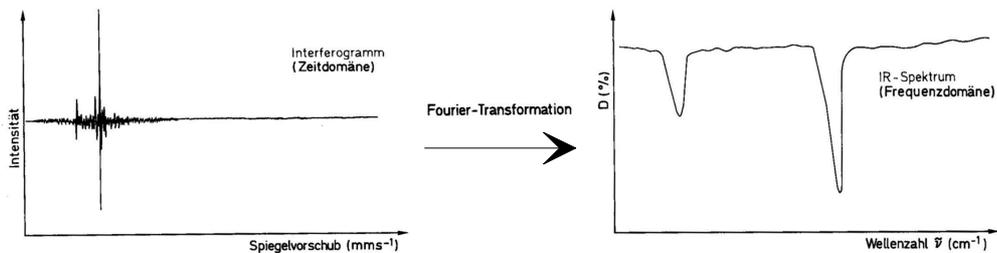


Abb. 7-3

IR - Spektren lassen sich von Substanzen in allen drei Aggregatzuständen sowie im gelösten Zustand aufnehmen, wobei sich die Wahl der geeigneten Methode nach der Beschaffenheit und den physikalischen Eigenschaften der Probe richtet.

A 5 Anpassung der Isothermen mit dem Langmuir - und dem CS - Modell

gemessen									berechnet nach CS									berechnet nach Langmuir											
non / CO2, T = 260 K			non / CO2, T = 273 K			non / CO2, T = 283 K			non / CO2, T = 260 K			non / CO2, T = 273 K			non / CO2, T = 283 K			non / CO2, T = 260 K			non / CO2, T = 273 K			non / CO2, T = 283 K					
m	n unendl.		m	n unendl.		m	n unendl.		m	a	n unendl.	m	a	n unendl.	m	a	n unendl.	b	Nm		b	Nm		b	Nm				
106	9,43E-03		124	8,06E-03	139	7,19E-03	106	226000	9,43E-03	124	339488	8,06E-03	139	449771	7,19E-03	1,08E-05	3,11E-03		8,44E-06	2,44E-03		8,25E-06	2,56E-03						
p	hads	theta	p	hads	theta	p	hads	theta	p	hads	theta	p	hads	theta	p	hads	theta	p	hads	theta	p	hads	theta	p	hads	theta	p	hads	theta
[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]	
1,53E+03	9,38E-05	9,94E-03	2,49E+03	7,75E-05	9,61E-03	2,91E+03	5,83E-05	8,10E-03	2,53E+03	1,00E-04	1,06E-02	4,48E+03	1,00E-04	1,24E-02	6,71E+03	1,00E-04	1,39E-02	3,08E+03	1,00E-04	3,22E-02	5,06E+03	1,00E-04	4,10E-02	7,74E+03	1,00E-04	3,91E-02			
3,19E+03	1,63E-04	1,73E-02	5,25E+03	1,40E-04	1,74E-02	5,77E+03	1,02E-04	1,42E-02	5,79E+03	2,15E-04	2,28E-02	9,02E+03	1,90E-04	2,36E-02	1,23E+04	1,74E-04	2,42E-02	6,40E+03	2,01E-04	6,46E-02	9,27E+03	1,77E-04	7,25E-02	1,40E+04	1,75E-04	6,84E-02			
4,97E+03	2,25E-04	2,39E-02	8,23E+03	1,97E-04	2,44E-02	8,62E+03	1,41E-04	1,96E-02	9,47E+03	3,30E-04	3,50E-02	1,41E+04	2,80E-04	3,47E-02	1,85E+04	2,48E-04	3,45E-02	9,96E+03	3,02E-04	9,71E-02	1,38E+04	2,54E-04	1,04E-01	2,06E+04	2,50E-04	9,77E-02			
6,70E+03	2,80E-04	2,97E-02	1,11E+04	2,47E-04	3,06E-02	1,16E+04	1,77E-04	2,46E-02	1,36E+04	4,45E-04	4,72E-02	1,98E+04	3,70E-04	4,59E-02	2,54E+04	3,22E-04	4,48E-02	1,38E+04	4,03E-04	1,30E-01	1,86E+04	3,31E-04	1,36E-01	2,77E+04	3,25E-04	1,27E-01			
8,65E+03	3,35E-04	3,55E-02	1,41E+04	2,94E-04	3,65E-02	1,50E+04	2,17E-04	3,02E-02	1,84E+04	5,60E-04	5,94E-02	2,62E+04	4,60E-04	5,70E-02	3,31E+04	3,96E-04	5,50E-02	1,79E+04	5,04E-04	1,62E-01	2,38E+04	4,08E-04	1,67E-01	3,53E+04	4,00E-04	1,56E-01			
1,04E+04	3,82E-04	4,05E-02	1,72E+04	3,39E-04	4,20E-02	1,81E+04	2,50E-04	3,48E-02	2,37E+04	6,75E-04	7,16E-02	3,33E+04	5,50E-04	6,82E-02	4,16E+04	4,70E-04	6,53E-02	2,24E+04	6,05E-04	1,95E-01	2,94E+04	4,85E-04	1,99E-01	4,34E+04	4,75E-04	1,86E-01			
1,23E+04	4,30E-04	4,56E-02	2,01E+04	3,80E-04	4,71E-02	2,14E+04	2,84E-04	3,95E-02	2,98E+04	7,90E-04	8,37E-02	4,13E+04	6,40E-04	7,94E-02	5,10E+04	5,44E-04	7,56E-02	2,72E+04	7,06E-04	2,27E-01	3,55E+04	5,62E-04	2,30E-01	5,21E+04	5,50E-04	2,15E-01			
1,44E+04	4,77E-04	4,20E-02	2,31E+04	4,20E-04	5,21E-02	2,47E+04	3,17E-04	4,41E-02	3,67E+04	9,05E-04	9,59E-02	5,03E+04	7,30E-04	9,05E-02	6,16E+04	6,18E-04	8,59E-02	3,24E+04	8,07E-04	2,59E-01	4,20E+04	6,39E-04	2,62E-01	6,15E+04	6,25E-04	2,44E-01			
1,65E+04	5,25E-04	5,57E-02	2,61E+04	4,58E-04	5,68E-02	2,77E+04	3,45E-04	4,80E-02	4,45E+04	1,02E-03	1,08E-01	6,04E+04	8,20E-04	1,02E-01	7,33E+04	6,92E-04	9,62E-02	3,82E+04	9,08E-04	2,92E-01	4,92E+04	7,16E-04	2,93E-01	7,17E+04	7,00E-04	2,73E-01			
1,86E+04	5,67E-04	6,01E-02	2,90E+04	4,94E-04	6,13E-02	3,08E+04	3,72E-04	5,17E-02	5,34E+04	1,14E-03	1,20E-01	7,18E+04	9,10E-04	1,13E-01	8,63E+04	7,66E-04	1,06E-01	4,45E+04	1,01E-03	3,24E-01	5,70E+04	7,93E-04	3,25E-01	8,27E+04	7,75E-04	3,03E-01			
2,07E+04	6,10E-04	6,47E-02	3,21E+04	5,29E-04	6,56E-02	3,40E+04	4,00E-04	5,56E-02	6,36E+04	1,25E-03	1,33E-01	8,47E+04	1,00E-03	1,24E-01	1,01E+05	8,40E-04	1,17E-01	5,14E+04	1,1E-03	3,57E-01	6,57E+04	8,70E-04	3,57E-01	9,47E+04	8,50E-04	3,32E-01			
2,26E+04	6,46E-04	6,85E-02	3,49E+04	5,61E-04	6,96E-02	3,74E+04	4,29E-04	5,96E-02	7,52E+04	1,37E-03	1,45E-01	9,91E+04	1,09E-03	1,35E-01	1,17E+05	9,14E-04	1,27E-01	5,90E+04	1,21E-03	3,89E-01	7,52E+04	9,47E-04	3,88E-01	1,08E+05	9,25E-04	3,61E-01			
2,46E+04	6,84E-04	7,25E-02	3,80E+04	5,94E-04	7,37E-02	4,06E+04	4,65E-04	6,32E-02	8,85E+04	1,48E-03	1,57E-01	1,16E+05	1,18E-03	1,46E-01	1,35E+05	9,88E-04	1,37E-01	6,76E+04	1,31E-03	4,22E-01	8,57E+04	1,02E-03	4,20E-01	1,22E+05	1,00E-03	3,91E-01			
2,65E+04	7,18E-04	7,61E-02	4,09E+04	6,25E-04	7,75E-02	4,35E+04	4,79E-04	6,66E-02	1,04E+05	1,60E-03	1,69E-01	1,34E+05	1,27E-03	1,57E-01	1,56E+05	1,06E-03	1,48E-01	7,71E+04	1,41E-03	4,54E-01	9,74E+04	1,10E-03	4,51E-01	1,38E+05	1,08E-03	4,20E-01			
2,87E+04	7,57E-04	8,02E-02	4,41E+04	6,58E-04	8,16E-02	4,66E+04	5,04E-04	7,01E-02	1,21E+05	1,71E-03	1,81E-01	1,55E+05	1,36E-03	1,69E-01	1,79E+05	1,14E-03	1,58E-01	8,78E+04	1,51E-03	4,87E-01	1,11E+05	1,18E-03	4,83E-01	1,55E+05	1,15E-03	4,49E-01			
3,08E+04	7,95E-04	8,43E-02	4,72E+04	6,92E-04	8,58E-02	4,97E+04	5,29E-04	7,75E-02	1,41E+05	1,83E-03	1,93E-01	1,79E+05	1,45E-03	1,80E-01	2,04E+05	1,21E-03	1,68E-01	1,00E+05	1,62E-03	5,19E-01	1,25E+05	1,26E-03	5,14E-01	1,75E+05	1,23E-03	4,79E-01			
3,30E+04	8,33E-04	8,83E-02	5,02E+04	7,24E-04	8,98E-02	5,26E+04	5,54E-04	7,70E-02	1,65E+05	1,94E-03	2,06E-01	2,06E+05	1,54E-03	1,91E-01	2,33E+05	1,28E-03	1,78E-01	1,14E+05	1,72E-03	5,52E-01	1,42E+05	1,33E-03	5,46E-01	1,97E+05	1,30E-03	5,08E-01			
3,50E+04	8,66E-04	9,18E-02	5,32E+04	7,56E-04	9,37E-02	5,56E+04	5,78E-04	8,03E-02	1,92E+05	2,06E-03	2,18E-01	2,37E+05	1,63E-03	2,02E-01	2,65E+05	1,36E-03	1,89E-01	1,30E+05	1,82E-03	5,84E-01	1,62E+05	1,41E-03	5,77E-01	2,21E+05	1,38E-03	5,37E-01			
3,73E+04	9,03E-04	9,57E-02	5,62E+04	7,86E-04	9,75E-02	5,90E+04	6,05E-04	8,41E-02	2,23E+05	2,17E-03	2,30E-01	2,72E+05	1,72E-03	2,13E-01	3,02E+05	1,43E-03	1,99E-01	1,49E+05	1,92E-03	6,17E-01	1,85E+05	1,49E-03	6,09E-01	2,49E+05	1,45E-03	5,66E-01			
3,93E+04	9,34E-04	9,90E-02	5,92E+04	8,13E-04	1,01E-01	6,23E+04	6,31E-04	8,77E-02	2,59E+05	2,29E-03	2,42E-01	3,13E+05	1,81E-03	2,24E-01	3,43E+05	1,51E-03	2,09E-01	1,71E+05	2,02E-03	6,49E-01	2,11E+05	1,56E-03	6,41E-01	2,81E+05	1,53E-03	5,96E-01			
4,14E+04	9,65E-04	1,02E-01	6,24E+04	8,42E-04	1,04E-01				3,02E+05	2,40E-03	2,54E-01	3,59E+05	1,90E-03	2,36E-01	3,90E+05	1,58E-03	2,20E-01	1,98E+05	2,12E-03	6,82E-01	2,43E+05	1,64E-03	6,72E-01	3,17E+05	1,60E-03	6,25E-01			
4,36E+04	9,97E-04	1,06E-01							3,52E+05	2,52E-03	2,67E-01	4,12E+05	1,99E-03	2,47E-01	4,43E+05	1,65E-03	2,30E-01	2,31E+05	2,22E-03	7,14E-01	2,81E+05	1,72E-03	7,04E-01	3,61E+05	1,68E-03	6,54E-01			
4,58E+04	1,03E-03	1,09E-01							4,10E+05	2,63E-03	2,79E-01	4,74E+05	2,08E-03	2,58E-01	5,04E+05	1,73E-03	2,40E-01	2,73E+05	2,32E-03	7,47E-01	3,29E+05	1,79E-03	7,35E-01	4,12E+05	1,75E-03	6,84E-01			
4,79E+04	1,06E-03	1,12E-01							4,79E+05	2,75E-03	2,91E-01	5,45E+05	2,17E-03	2,69E-01	5,72E+05	1,80E-03	2,50E-01	3,27E+05	2,42E-03	7,79E-01	3,90E+05	1,87E-03	7,67E-01	4,73E+05	1,83E-03	7,13E-01			
5,00E+04	1,09E-03	1,16E-01							5,60E+05	2,86E-03	3,03E-01	6,27E+05	2,26E-03	2,80E-01	6,50E+05	1,88E-03	2,61E-01	3,99E+05	2,52E-03	8,12E-01	4,69E+05	1,95E-03	7,98E-01	5,48E+05	1,90E-03	7,42E-01			
5,21E+04	1,12E-03	1,19E-01							6,57E+05	2,98E-03	3,15E-01	7,23E+05	2,35E-03	2,91E-01	7,40E+05	1,95E-03	2,71E-01	5,01E+05	2,63E-03	8,44E-01	5,78E+05	2,03E-03	8,30E-01	6,43E+05	1,98E-03	7,71E-01			
5,45E+04	1,15E-03	1,22E-01							7,72E+05	3,09E-03	3,28E-01	8,35E+05	2,44E-03	3,03E-01	8,43E+05	2,02E-03	2,81E-01	6,57E+05	2,73E-03	8,77E-01	7,37E+05	2,10E-03	8,61E-01	7,66E+05	2,05E-03	8,01E-01			
5,66E+04	1,18E-03	1,25E-01							9,11E+05	3,21E-03	3,40E-01	9,66E+05	2,53E-03	3,14E-01	9,61E+05	2,10E-03	2,92E-01	9,25E+05	2,83E-03	9,09E-01	8,99E+05	2,18E-03	8,93E-01	9,30E+05	2,13E-03	8,30E-01			

Bedeckungsgrad (CS) für die Diffusionskoeffizienten									Bedeckungsgrad (Langmuir) für die Diffusionskoeffizienten								
p	hads	theta	p	hads	theta	p	hads	theta	p	hads	theta	p	hads	theta	p	hads	theta
[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]	
7,50E+02	3,08E-05	3,26E-03	9,70E+02	2,27E-05	2,82E-03	1,58E+03	2,48E-05	3,44E-03	7,50E+02	2,50E-05	8,04E-03	9,70E+02	1,98E-05	8,12E-03	1,58E+03	2,10E-05	8,20E-03
1,58E+03	6,39E-05	6,77E-03	1,78E+03	4,13E-05	5,12E-03	2,84E+03	4,41E-05	6,12E-03	1,58E+03	5,23E-05	1,68E-02	1,78E+03	3,62E-05	1,48E-02	2,84E+03	3,76E-05	1,47E-02
2,11E+03	8,41E-05	8,91E-03	2,97E+03	6,76E-05	8,38E-03	6,16E+03	9,24E-05	1,28E-02	2,11E+03	6,92E-05	2,23E-02	2,97E+03	5,96E-05	2,44E-02	6,16E+03	8,02E-05	3,13E-02
3,49E+03	1,36E-04	1,44E-02	5,55E+03	1,22E-04	1,52E-02	1,08E+04	1,55E-04	2,15E-02	3,49E+03	1,13E-04	3,64E-02	5,55E+03	1,09E-04	4,48E-02	1,08E+04	1,37E-04	5,36E-02
4,92E+03	1,86E-04	1,97E-02	1,18E+04	2,40E-04	2,98E-02	2,12E+04	2,78E-04	3,86E-02	4,92E+03	1,57E-04	5,04E-02	1,18E+04	2,21E-04	9,05E-02	2,12E+04	2,57E-04	1,00E-01
6,58E+03	2,41E-04	2,56E-02	2,19E+04	4,00E-04	4,97E-02	4,07E+04	4,63E-04	6,43E-02	6,58E+03</								

gemessen									berechnet nach CS									berechnet nach Langmuir																	
MeOH / CO ₂ , T = 260 K			MeOH / CO ₂ , T = 273 K			MeOH / CO ₂ , T = 283 K			MeOH / CO ₂ , T = 260 K			MeOH / CO ₂ , T = 273 K			MeOH / CO ₂ , T = 283 K			MeOH / CO ₂ , T = 260 K			MeOH / CO ₂ , T = 273 K			MeOH / CO ₂ , T = 283 K											
m	n unendl.		m	n unendl.		m	n unendl.		m	a	n unendl.	m	a	n unendl.	m	a	n unendl.	m	b	Nm	m	b	Nm	m	b	Nm									
107,5	9,30E-03	132,2	7,56E-03	161,8	6,18E-03	107,5	265085	9,30E-03	132,2	363952	7,56E-03	161,8	429188	6,18E-03					1,14E-05	1,26E-03					8,02E-06	1,04E-03		6,14E-06	9,10E-04						
p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta						
[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]				
2,38E+03	1,04E-04	1,12E-02	2,58E+03	6,68E-05	8,83E-03	3,00E+03	5,07E-05	8,20E-03	3,01E+03	1,00E-04	1,08E-02	5,14E+03	1,00E-04	1,32E-02	7,54E+03	1,00E-04	1,62E-02	7,63E+03	1,00E-04	8,00E-02	1,33E+04	1,00E-04	9,62E-02	2,01E+04	1,00E-04	1,10E-01	1,33E+04	1,00E-04	9,62E-02	2,01E+04	1,00E-04	1,10E-01			
4,96E+03	1,88E-04	2,02E-02	5,41E+03	1,22E-04	1,61E-02	5,90E+03	9,00E-05	1,46E-02	7,66E+03	2,36E-04	2,54E-02	1,11E+04	2,02E-04	2,67E-02	1,44E+04	1,79E-04	2,90E-02	1,16E+04	1,46E-04	1,17E-01	1,89E+04	1,37E-04	1,32E-01	2,74E+04	1,31E-04	1,44E-01	1,89E+04	1,37E-04	1,32E-01	2,74E+04	1,31E-04	1,44E-01			
7,30E+03	2,53E-04	2,72E-02	8,26E+03	1,71E-04	2,26E-02	9,13E+03	1,29E-04	2,09E-02	1,30E+04	3,72E-04	4,00E-02	1,80E+04	3,04E-04	4,02E-02	2,23E+04	2,58E-04	4,17E-02	1,59E+04	1,92E-04	1,54E-01	2,51E+04	1,74E-04	1,67E-01	3,53E+04	1,62E-04	1,78E-01	2,51E+04	1,74E-04	1,67E-01	3,53E+04	1,62E-04	1,78E-01			
9,70E+03	3,13E-04	3,36E-02	1,11E+04	2,15E-04	2,84E-02	1,24E+04	1,66E-04	2,69E-02	1,93E+04	5,08E-04	5,46E-02	2,59E+04	4,06E-04	5,37E-02	3,12E+04	3,37E-04	5,45E-02	2,06E+04	2,38E-04	1,90E-01	3,17E+04	2,11E-04	2,03E-01	4,38E+04	1,93E-04	2,12E-01	3,17E+04	2,11E-04	2,03E-01	4,38E+04	1,93E-04	2,12E-01			
1,23E+04	3,73E-04	4,01E-02	1,41E+04	2,59E-04	3,42E-02	1,59E+04	2,01E-04	3,25E-02	2,65E+04	6,44E-04	6,92E-02	3,49E+04	5,08E-04	6,72E-02	4,13E+04	4,16E-04	6,73E-02	2,58E+04	2,84E-04	2,27E-01	3,90E+04	2,48E-04	2,38E-01	5,32E+04	2,24E-04	2,46E-01	3,90E+04	2,48E-04	2,38E-01	5,32E+04	2,24E-04	2,46E-01			
1,49E+04	4,28E-04	4,60E-02	1,69E+04	2,96E-04	3,91E-02	1,92E+04	2,32E-04	3,75E-02	3,50E+04	7,80E-04	8,39E-02	4,53E+04	6,10E-04	8,06E-02	5,29E+04	4,95E-04	8,01E-02	3,15E+04	3,30E-04	2,64E-01	4,71E+04	2,85E-04	2,74E-01	6,34E+04	2,55E-04	2,80E-01	4,71E+04	2,85E-04	2,74E-01	6,34E+04	2,55E-04	2,80E-01			
1,76E+04	4,81E-04	5,17E-02	1,97E+04	3,32E-04	4,39E-02	2,22E+04	2,59E-04	4,19E-02	4,48E+04	9,16E-04	9,85E-02	5,73E+04	7,12E-04	9,41E-02	6,62E+04	5,74E-04	9,29E-02	3,77E+04	3,76E-04	3,01E-01	5,59E+04	3,22E-04	3,10E-01	7,46E+04	2,86E-04	3,14E-01	5,59E+04	3,22E-04	3,10E-01	7,46E+04	2,86E-04	3,14E-01			
2,02E+04	5,30E-04	5,70E-02	2,26E+04	3,67E-04	4,85E-02	2,53E+04	2,86E-04	4,63E-02	5,63E+04	1,05E-03	1,13E-01	7,11E+04	8,14E-04	1,08E-01	8,13E+04	6,53E-04	1,06E-01	4,47E+04	4,22E-04	3,38E-01	6,57E+04	3,59E-04	3,45E-01	8,71E+04	3,17E-04	3,48E-01	6,57E+04	3,59E-04	3,45E-01	8,71E+04	3,17E-04	3,48E-01			
2,28E+04	5,77E-04	6,20E-02	2,57E+04	4,03E-04	5,33E-02	2,87E+04	3,15E-04	5,10E-02	6,97E+04	1,19E-03	1,28E-01	8,70E+04	9,16E-04	1,21E-01	9,87E+04	7,32E-04	1,18E-01	5,25E+04	4,68E-04	3,74E-01	7,67E+04	3,96E-04	3,81E-01	1,01E+05	3,48E-04	3,82E-01	7,67E+04	3,96E-04	3,81E-01	1,01E+05	3,48E-04	3,82E-01			
2,54E+04	6,21E-04	6,68E-02	2,86E+04	4,35E-04	5,75E-02	3,17E+04	3,39E-04	5,49E-02	8,54E+04	1,32E-03	1,42E-01	1,05E+05	1,02E-03	1,15E-01	1,19E+05	8,11E-04	1,31E-01	6,13E+04	5,14E-04	4,11E-01	8,89E+04	4,33E-04	4,16E-01	1,16E+05	3,79E-04	4,16E-01	8,89E+04	4,33E-04	4,16E-01	1,16E+05	3,79E-04	4,16E-01			
2,82E+04	6,68E-04	7,18E-02	3,16E+04	4,67E-04	6,17E-02	3,48E+04	3,63E-04	5,87E-02	1,04E+05	1,46E-03	1,57E-01	1,27E+05	1,12E-03	1,48E-01	1,42E+05	8,90E-04	1,44E-01	7,12E+04	5,60E-04	4,48E-01	1,03E+05	4,70E-04	4,52E-01	1,34E+05	4,10E-04	4,51E-01	1,03E+05	4,70E-04	4,52E-01	1,34E+05	4,10E-04	4,51E-01			
3,08E+04	7,08E-04	7,61E-02	3,46E+04	4,99E-04	6,60E-02	3,79E+04	3,87E-04	6,26E-02	1,26E+05	1,60E-03	1,72E-01	1,52E+05	1,22E-03	1,62E-01	1,68E+05	9,69E-04	1,57E-01	8,25E+04	6,06E-04	4,85E-01	1,19E+05	5,07E-04	4,88E-01	1,53E+05	4,41E-04	4,85E-01	8,25E+04	6,06E-04	4,85E-01	1,19E+05	5,07E-04	4,88E-01			
3,36E+04	7,50E-04	8,06E-02	3,74E+04	5,27E-04	6,97E-02	4,11E+04	4,10E-04	6,63E-02	1,51E+05	1,73E-03	1,86E-01	1,80E+05	1,32E-03	1,75E-01	1,98E+05	1,05E-03	1,70E-01	9,56E+04	6,52E-04	5,22E-01	1,37E+05	5,44E-04	5,23E-01	1,76E+05	4,72E-04	5,19E-01	9,56E+04	6,52E-04	5,22E-01	1,37E+05	5,44E-04	5,23E-01			
3,62E+04	7,89E-04	8,48E-02	4,05E+04	5,57E-04	7,36E-02	4,45E+04	4,34E-04	7,02E-02	1,82E+05	1,87E-03	2,01E-01	2,14E+05	1,43E-03	1,89E-01	2,34E+05	1,13E-03	1,82E-01	1,11E+05	6,98E-04	5,58E-01	1,58E+05	5,81E-04	5,59E-01	2,01E+05	5,03E-04	5,53E-01	1,58E+05	5,81E-04	5,59E-01	2,01E+05	5,03E-04	5,53E-01			
3,91E+04	8,31E-04	8,93E-02	4,36E+04	5,87E-04	7,76E-02	4,77E+04	4,57E-04	7,39E-02	2,18E+05	2,00E-03	2,15E-01	2,54E+05	1,53E-03	2,02E-01	2,74E+05	1,21E-03	1,95E-01	1,29E+05	7,44E-04	5,95E-01	1,83E+05	6,18E-04	5,94E-01	2,31E+05	5,34E-04	5,87E-01	1,83E+05	6,18E-04	5,94E-01	2,31E+05	5,34E-04	5,87E-01			
4,21E+04	8,73E-04	9,38E-02	4,67E+04	6,19E-04	8,18E-02	5,11E+04	4,81E-04	7,78E-02	2,62E+05	2,14E-03	2,30E-01	3,00E+05	1,63E-03	2,15E-01	3,22E+05	1,29E-03	2,08E-01	1,51E+05	7,90E-04	6,32E-01	2,12E+05	6,55E-04	6,30E-01	2,67E+05	5,65E-04	6,21E-01	1,51E+05	7,90E-04	6,32E-01	2,12E+05	6,55E-04	6,30E-01			
4,51E+04	9,14E-04	9,83E-02	4,97E+04	6,46E-04	8,54E-02	5,41E+04	5,02E-04	8,12E-02	3,14E+05	2,28E-03	2,45E-01	3,55E+05	1,73E-03	2,29E-01	3,77E+05	1,36E-03	2,21E-01	1,77E+05	8,36E-04	6,69E-01	2,48E+05	6,92E-04	6,65E-01	3,09E+05	5,96E-04	6,56E-01	1,77E+05	8,36E-04	6,69E-01	2,48E+05	6,92E-04	6,65E-01			
4,78E+04	9,51E-04	1,02E-01	5,27E+04	6,74E-04	8,91E-02	5,74E+04	5,25E-04	8,49E-02	3,76E+05	2,41E-03	2,59E-01	4,19E+05	1,83E-03	2,42E-01	4,42E+05	1,44E-03	2,33E-01	2,10E+05	8,82E-04	7,06E-01	2,92E+05	7,29E-04	7,01E-01	3,61E+05	6,27E-04	6,89E-01	2,10E+05	8,82E-04	7,06E-01	2,92E+05	7,29E-04	7,01E-01			
5,05E+04	9,87E-04	1,06E-01	5,58E+04	7,02E-04	9,28E-02	6,04E+04	5,47E-04	8,85E-02	4,52E+05	2,55E-03	2,74E-01	4,96E+05	1,94E-03	2,56E-01	5,18E+05	1,52E-03	2,46E-01	2,53E+05	9,28E-04	7,42E-01	3,49E+05	7,66E-04	7,37E-01	4,25E+05	6,58E-04	7,23E-01	2,53E+05	9,28E-04	7,42E-01	3,49E+05	7,66E-04	7,37E-01			
5,33E+04	1,02E-03	1,10E-01	5,87E+04	7,27E-04	9,61E-02	6,32E+04	5,74E-04	9,18E-02	5,44E+05	2,68E-03	2,89E-01	5,87E+05	2,04E-03	2,69E-01	6,08E+05	1,60E-03	2,59E-01	3,10E+05	9,74E-04	7,79E-01	4,22E+05	8,03E-04	7,72E-01	5,08E+05	6,89E-04	7,57E-01	3,10E+05	9,74E-04	7,79E-01	4,22E+05	8,03E-04	7,72E-01			
5,63E+04	1,06E-03	1,14E-01	6,16E+04	7,51E-04	9,93E-02	6,61E+04	6,01E-04	9,52E-02	6,57E+05	2,82E-03	3,03E-01	6,96E+05	2,14E-03	2,83E-01	7,13E+05	1,68E-03	2,72E-01	3,89E+05	1,02E-03	8,16E-01	5,24E+05	8,40E-04	8,08E-01	6,17E+05	7,20E-04	7,91E-01	3,89E+05	1,02E-03	8,16E-01	5,24E+05	8,40E-04	8,08E-01			
5,91E+04	1,09E-03	1,17E-01							7,96E+05	2,96E-03	3,18E-01	8,27E+05	2,24E-03	2,96E-01	8,38E+05	1,76E-03	2,85E-01	5,08E+05	1,07E-03	8,53E-01	6,71E+05	8,77E-04	8,43E-01	7,69E+05	7,51E-04	8,25E-01	5,08E+05	1,07E-03	8,53E-01	6,71E+05	8,77E-04	8,43E-01			
									9,67E+05	3,09E-03	3,32E-01	9,85E+05	2,34E-03	3,10E-01	9,87E+05	1,84E-03	2,97E-01	7,07E+05	1,11E-03	8,90E-01	9,04E+05	9,14E-04	8,79E-01	9,95E+05	7,82E-04	8,59E-01	7,07E+05	1,11E-03	8,90E-01	9,04E+05	9,14E-04	8,79E-01	9,95E+05	7,82E-04	8,59E-01

Bedeckungsgrad (CS) für die Diffusionskoeffizienten									Bedeckungsgrad (Langmuir) für die Diffusionskoeffizienten								
p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta
[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]	
6,01E+02	2,09E-05	2,24E-03	5,55E+02	1,14E-05	1,51E-03	6,16E+02	8,81E-06	1,43E-03	6,01E+02	8,51E-06	6,81E-03	5,55E+02	4,61E-06	4,43E-03	6,16E+02	3,43E-06	3,77E-03
1,16E+03	3,99E-05	4,28E-03	1,35E+03	2,75E-05	3,64E-03	1,49E+03	2,12E-05	3,42E-03	1,16E+03	1,63E-05	1,30E-02	1,35E+03	1,11E-05	1,07E-02	1,49E+03	8,27E-06	9,09E-03
2,51E+03	8,41E-05	9,04E-03	2,05E+03	4,14E-05	5,47E-03	3,21E+03	4,46E-05	7,22E-03	2,51E+03	3,48E-05	2,78E-02	2,05E+03	1,68E-05</				

gemessen									berechnet nach CS									berechnet nach Langmuir																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
iProp / CO2, T = 260 K			iProp / CO2, T = 273 K			iProp / CO2, T = 283 K			iProp / CO2, T = 260 K			iProp / CO2, T = 273 K			iProp / CO2, T = 283 K			iProp / CO2, T = 260 K			iProp / CO2, T = 273 K			iProp / CO2, T = 283 K																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
m	n unendl.		m	n unendl.		m	n unendl.		m	a	n unendl.	m	a	n unendl.	m	a	n unendl.	m	a	n unendl.	m	a	n unendl.	m	a	n unendl.	m	a	n unendl.	m	a	n unendl.	m	a	n unendl.	m	a	n unendl.																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
134,2	7,45E-03	145,7	6,86E-03	144,8	6,91E-03	134,2	391278	7,45E-03	145,7	640555	6,86E-03	144,8	985139	6,91E-03				6,29E-06	2,54E-03		4,77E-06	2,05E-03																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
2,16E+03	5,27E-05	7,07E-03	2,65E+03	3,54E-05	5,16E-03	2,82E+03	2,45E-05	3,55E-03	5,62E+03	1,00E-04	1,34E-02	1,00E+04	1,00E-04	1,46E-02	1,54E+04	1,00E-04	1,45E-02	6,52E+03	1,00E-04	3,94E-02	1,08E+04	1,00E-04	4,88E-02	1,62E+04	1,00E-04	4,37E-02	4,45E+03	9,43E-05	1,27E-02	5,23E+03	6,22E-05	9,06E-03	5,57E+03	4,29E-05	6,21E-03	1,12E+04	1,87E-04	2,51E-02	1,79E+04	1,69E-04	2,46E-02	2,57E+04	1,60E-04	2,32E-02	1,23E+04	1,83E-04	7,20E-02	1,81E+04	1,63E-04	7,95E-02	2,73E+04	1,63E-04	7,12E-02	6,70E+03	1,32E-04	1,77E-02	7,82E+03	8,74E-05	1,27E-02	8,29E+03	6,09E-05	8,82E-03	1,74E+04	2,74E-04	3,68E-02	2,66E+04	2,38E-04	3,47E-02	3,70E+04	2,20E-04	3,19E-02	1,86E+04	2,66E-04	1,05E-01	2,60E+04	2,26E-04	1,10E-01	3,90E+04	2,26E-04	9,87E-02	9,10E+03	1,69E-04	2,27E-02	1,05E+04	1,12E-04	1,63E-02	1,11E+04	7,83E-05	1,13E-02	2,44E+04	3,61E-04	4,84E-02	3,62E+04	3,07E-04	4,47E-02	4,93E+04	2,80E-04	4,05E-02	2,53E+04	3,49E-04	1,37E-01	3,44E+04	2,89E-04	1,41E-01	5,14E+04	2,89E-04	1,26E-01	1,16E+04	2,04E-04	2,74E-02	1,31E+04	1,35E-04	1,97E-02	1,42E+04	9,74E-05	1,41E-02	3,23E+04	4,48E-04	6,01E-02	4,68E+04	3,76E-04	5,48E-02	6,28E+04	3,40E-04	4,92E-02	3,26E+04	4,32E-04	1,70E-01	4,35E+04	3,52E-04	1,72E-01	6,46E+04	3,52E-04	1,54E-01	1,39E+04	2,35E-04	3,15E-02	1,58E+04	1,57E-04	2,29E-02	1,69E+04	1,13E-04	1,64E-02	4,12E+04	5,35E-04	7,18E-02	5,86E+04	4,45E-04	6,48E-02	7,75E+04	4,00E-04	5,79E-02	4,04E+04	5,15E-04	2,03E-01	5,32E+04	4,15E-04	2,02E-01	7,88E+04	4,15E-04	1,81E-01	1,63E+04	2,66E-04	3,57E-02	1,85E+04	1,78E-04	2,59E-02	1,97E+04	1,28E-04	1,85E-02	5,13E+04	6,22E-04	8,35E-02	7,17E+04	5,14E-04	7,49E-02	9,35E+04	4,60E-04	6,66E-02	4,90E+04	5,98E-04	2,35E-01	6,37E+04	4,78E-04	2,33E-01	9,39E+04	4,78E-04	2,09E-01	1,87E+04	2,96E-04	3,97E-02	2,11E+04	1,98E-04	2,88E-02	2,26E+04	1,44E-04	2,09E-02	6,27E+04	7,09E-04	9,51E-02	8,62E+04	5,83E-04	8,49E-02	1,11E+05	5,20E-04	7,53E-02	5,82E+04	6,81E-04	2,68E-01	7,52E+04	5,41E-04	2,64E-01	1,10E+05	5,41E-04	2,36E-01	2,12E+04	3,25E-04	4,36E-02	2,37E+04	2,18E-04	3,18E-02	2,54E+04	1,59E-04	2,30E-02	7,55E+04	7,96E-04	1,07E-01	1,02E+05	6,52E-04	9,50E-02	1,30E+05	5,80E-04	8,40E-02	6,84E+04	7,64E-04	3,01E-01	8,76E+04	6,04E-04	2,95E-01	1,27E+05	6,04E-04	2,64E-01	2,36E+04	3,52E-04	4,72E-02	2,65E+04	2,37E-04	3,45E-02	2,82E+04	1,73E-04	2,51E-02	9,01E+04	8,83E-04	1,18E-01	1,20E+05	7,21E-04	1,05E-01	1,51E+05	6,40E-04	9,27E-02	7,95E+04	8,47E-04	3,33E-01	1,01E+05	6,67E-04	3,25E-01	1,46E+05	6,67E-04	2,91E-01	2,61E+04	3,79E-04	5,09E-02	2,92E+04	2,56E-04	3,73E-02	3,09E+04	1,87E-04	2,71E-02	1,07E+05	9,70E-04	1,30E-01	1,40E+05	7,90E-04	1,15E-01	1,74E+05	7,00E-04	1,01E-01	9,18E+04	9,30E-04	3,66E-01	1,16E+05	7,30E-04	3,56E-01	1,67E+05	7,30E-04	3,19E-01	2,86E+04	4,06E-04	5,45E-02	3,19E+04	2,75E-04	4,01E-02	3,36E+04	2,01E-04	2,91E-02	1,25E+05	1,06E-03	1,42E-01	1,62E+05	8,59E-04	1,25E-01	2,00E+05	7,60E-04	1,10E-01	1,05E+05	1,01E-03	3,99E-01	1,32E+05	7,93E-04	3,87E-01	1,89E+05	7,93E-04	3,46E-01	3,11E+04	4,32E-04	5,80E-02	3,45E+04	2,92E-04	4,25E-02	3,64E+04	2,15E-04	3,11E-02	1,47E+05	1,14E-03	1,54E-01	1,87E+05	9,28E-04	1,35E-01	2,28E+05	8,20E-04	1,19E-01	1,21E+05	1,10E-03	4,31E-01	1,50E+05	8,56E-04	4,18E-01	2,12E+05	8,56E-04	3,74E-01	3,37E+04	4,58E-04	6,15E-02	3,71E+04	3,09E-04	4,50E-02	3,92E+04	2,29E-04	3,32E-02	2,15E+05	9,97E-04	1,45E-01	2,58E+05	8,80E-04	1,27E-01	1,38E+05	1,18E-03	4,64E-01	1,70E+05	9,19E-04	4,48E-01	2,39E+05	9,19E-04	4,01E-01	3,62E+04	4,82E-04	6,47E-02	3,97E+04	3,26E-04	4,75E-02	4,20E+04	2,43E-04	3,52E-02	1,99E+05	1,32E-03	1,77E-01	2,46E+05	1,07E-03	1,55E-01	2,92E+05	9,40E-04	1,36E-01	1,57E+05	1,26E-03	4,97E-01	1,93E+05	9,82E-04	4,79E-01	2,67E+05	9,82E-04	4,29E-01	3,86E+04	5,05E-04	6,78E-02	4,26E+04	3,45E-04	5,03E-02	4,48E+04	2,56E-04	3,71E-02	2,30E+05	1,41E-03	1,89E-01	2,80E+05	1,14E-03	1,65E-01	3,28E+05	1,00E-03	1,45E-01	1,79E+05	1,35E-03	5,30E-01	2,18E+05	1,05E-03	5,10E-01	2,99E+05	1,05E-03	4,56E-01	4,10E+04	5,28E-04	7,09E-02	4,53E+04	3,63E-04	5,29E-02	4,76E+04	2,70E-04	3,91E-02	2,67E+05	1,49E-03	2,00E-01	3,19E+05	1,20E-03	1,75E-01	3,69E+05	1,06E-03	1,53E-01	2,04E+05	1,43E-03	5,62E-01	2,47E+05	1,11E-03	5,40E-01	3,34E+05	1,11E-03	4,84E-01	4,35E+04	5,52E-04	7,41E-02	4,79E+04	3,80E-04	5,54E-02	5,04E+04	2,83E-04	4,10E-02	3,08E+05	1,58E-03	2,12E-01	3,63E+05	1,27E-03	1,85E-01	4,14E+05	1,12E-03	1,62E-01	2,33E+05	1,51E-03	5,95E-01	2,79E+05	1,17E-03	5,71E-01	3,72E+05	1,17E-03	5,11E-01	4,60E+04	5,73E-04	7,69E-02	5,06E+04	3,97E-04	5,78E-02	5,32E+04	2,96E-04	4,29E-02	3,56E+05	1,67E-03	2,24E-01	4,12E+05	1,34E-03	1,96E-01	4,63E+05	1,18E-03	1,71E-01	2,68E+05	1,59E-03	6,28E-01	3,17E+05	1,23E-03	6,02E-01	4,16E+05	1,23E-03	5,39E-01	4,85E+04	5,96E-04	8,00E-02	5,32E+04	4,15E-04	6,05E-02	5,61E+04	3,11E-04	4,50E-02	4,12E+05	1,75E-03	2,35E-01	4,67E+05	1,41E-03	2,06E-01	5,17E+05	1,24E-03	1,80E-01	3,09E+05	1,68E-03	6,60E-01	3,61E+05	1,30E-03	6,33E-01	4,65E+05	1,30E-03	5,66E-01	5,10E+04	6,18E-04	8,29E-02	5,59E+04	4,32E-04	6,29E-02	5,88E+04	3,26E-04	4,72E-02	4,76E+05	1,84E-03	2,47E-01	5,29E+05	1,48E-03	2,16E-01	5,78E+05	1,30E-03	1,88E-01	3,59E+05	1,76E-03	6,93E-01	4,13E+05	1,36E-03	6,63E-01	5,20E+05	1,36E-03	5,94E-01	5,34E+04	6,40E-04	8,59E-02	5,85E+04	4,47E-04	6,51E-02	6,15E+04	3,39E-04	4,91E-02	5,51E+05	1,93E-03	2,59E-01	5,99E+05	1,55E-03	2,26E-01	6,44E+05	1,36E-03	1,97E-01	4,20E+05	1,84E-03	7,26E-01	4,76E+05	1,42E-03	6,94E-01	5,84E+05	1,42E-03	6,21E-01	5,59E+04	6,60E-04	8,86E-02	6,12E+04	4,64E-04	6,76E-02	6,38E+05	2,01E-03	2,70E-01	6,79E+05	1,62E-03	2,36E-01	7,18E+05	1,42E-03	2,06E-01	4,99E+05	1,93E-03	7,58E-01	5,52E+05	1,49E-03	7,25E-01	6,58E+05	1,49E-03	6,49E-01	5,83E+04	6,81E-04	9,14E-02	7,39E+05	2,10E-03	2,82E-01	7,69E+05	1,69E-03	2,46E-01	8,00E+05	1,48E-03	2,14E-01	6,01E+05	2,01E-03	7,91E-01	6,48E+05	1,55E-03	7,56E-01	7,44E+05	1,55E-03	6,76E-01	6,08E+04	7,02E-04	9,42E-02	9,97E+05	2,28E-03	3,05E-01	9,88E+05	1,83E-03	2,66E-01	9,92E+05	1,60E-03	2,32E-01	9,47E+05	2,18E-03	8,56E-01	9,36E+05	1,68E-03	8,17E-01	9,69E+05	1,68E-03	7,31E-01
Bedeckungsgrad (CS) für die Diffusionskoeffizienten									Bedeckungsgrad (Langmuir) für die Diffusionskoeffizienten																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
5,70E+02	1,08E-05	1,45E-03	1,17E+03	1,24E-05	1,81E-03	8,79E+02	6,14E-06	8,89E-04	5,70E+02	9,08E-06	3,58E-03	1,17E+03	1,14E-05	5,55E-03	8,79E+02	5,65E-06	2,47E-03	1,04E+03	1,95E-05	2,62E-03	1,67E+03	1,77E-05	2,58E-03	1,80E+03	1,25E-05	1,82E-03	1,04E+03	1,65E-05	6,49E-03	1,67E+03	1,62E-05	7,91E-03	1,80E+03	1,16E-05	5,05E-03	2,08E+03	3,87E-05	5,19E-03	3,12E+03	3,26E-05	4,75E-03	3,10E+03	2,14E-05	3,10E-03	2,08E+03	3,29E-05	1,29E-02	3,12E+03	3,00E-05	1,46E-02	3,10E+03	1,98E-05	8,63E-03	5,53E+03	9,86E-05	1,32E-02	5,61E+03	5,76E-05	8,40E-03	5,93E+03	4,04E-05	5,85E-03	5,53E+03	8,54E-05	3,36E-02	5,61E+03	5,34E-05	2,61E-02	5,93E+03	3,75E-05	1,64E-02	8,63E+03	1,48E-04	1,99E-02	1,31E+04	1,28E-04	1,87E-02	1,08E+04	7,19E-05	1,04E-02	8,63E+03	1,31E-04	5,15E-02	1,31E+04	1,21E-04	5,90E-02	1,08E+04	6,75E-05	2,95E-02	1,52E+04	2,44E-04	3,28E-02	3,22E+04	2,80E-04	4,07E-02	3,26E+04	1,97E-04	2,86E-02	1,52E+04	2,21E-04	8,72E-02	3,22E+04	2,73E-04	1,33E-01	3,26E+04	1,92E-04	8,40E-02	3,50E+04	4,75E-04	6,37E-02	6,11E+04	4,59E-04	6,69E-02	6,41E+04	3,46E-04	5,00E-02	3,50E+04	4,58E-04	1,80E-01	6,11E+04	4,63E-04	2,26E-01	6,41E+04	3,49E-04	1,53E-01	5,68E+04	6,69E-04	2,63E-01																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																

gemessen									berechnet nach CS									berechnet nach Langmuir																																			
non / Propen, T = 260 K			non / Propen, T = 273 K			non / Propen, T = 283 K			non / Propen, T = 260 K			non / Propen, T = 273 K			non / Propen, T = 283 K			non / Propen, T = 260 K			non / Propen, T = 273 K			non / Propen, T = 283 K																													
m	n unend.		m	n unend.		m	n unend.		m	a	n unend.	m	a	n unend.	m	a	n unend.	m	b	Nm	m	b	Nm	m	b	Nm																											
p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta																								
[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]																						
85,696	1,17E-02		73,502		1,36E-02	90,929		1,10E-02	85,696	7,1119,8	1,17E-02	73,502	111217,9	1,36E-02	90,929	185310,6	1,10E-02		2,25E-05	4,45E-03		1,83E-05	4,76E-03			1,27E-05	3,66E-03																										
8,41E+02	2,76E-04	2,37E-02	4,96E+02	1,73E-04	1,27E-02	2,32E+03	1,91E-04	1,74E-02	6,36E+02	1,00E-04	8,57E-03	8,48E+02	1,00E-04	7,35E-03	1,76E+03	1,00E-04	9,09E-03	1,02E+03	1,00E-04	2,25E-02	1,17E+03	1,00E-04	2,10E-02	2,22E+03	1,00E-04	2,74E-02	2,39E+03	5,12E-04	4,39E-02	1,58E+03	3,28E-04	2,41E-02	5,21E+03	3,36E-04	3,06E-02	1,93E+03	2,80E-04	2,40E-02	2,70E+03	2,96E-04	2,17E-02	4,58E+03	2,43E-04	2,21E-02	2,69E+03	2,54E-04	5,71E-02	3,20E+03	2,63E-04	5,53E-02	5,09E+03	2,22E-04	6,07E-02
4,47E+03	7,28E-04	6,24E-02	2,90E+03	4,67E-04	3,43E-02	8,49E+03	4,68E-04	4,26E-02	3,43E+03	4,59E-04	3,93E-02	4,84E+03	4,91E-04	3,61E-02	7,80E+03	3,86E-04	3,51E-02	4,49E+03	4,08E-04	9,17E-02	5,37E+03	4,26E-04	8,95E-02	8,17E+03	3,43E-04	9,40E-02	6,92E+03	9,22E-04	7,90E-02	4,34E+03	5,92E-04	4,35E-02	1,19E+04	5,87E-04	5,34E-02	5,19E+03	6,39E-04	5,47E-02	7,31E+03	6,87E-04	5,05E-02	1,15E+04	5,29E-04	4,81E-02	6,42E+03	5,62E-04	1,26E-01	7,72E+03	5,89E-04	1,24E-01	1,15E+04	4,65E-04	1,27E-01
9,63E+03	1,09E-03	9,34E-02	5,97E+03	7,12E-04	5,23E-02	1,56E+04	6,97E-04	6,34E-02	7,25E+03	8,18E-04	7,01E-02	1,02E+04	8,82E-04	6,48E-02	1,56E+04	6,72E-04	6,11E-02	8,52E+03	7,16E-04	1,61E-01	1,03E+04	7,52E-04	1,58E-01	1,51E+04	5,86E-04	1,61E-01	1,26E+04	1,25E-03	1,07E-01	7,89E+03	8,34E-04	6,13E-02	1,94E+04	7,97E-04	7,25E-02	9,66E+03	9,98E-04	8,55E-02	1,35E+04	1,08E-03	7,92E-02	2,04E+04	8,15E-04	7,41E-02	1,08E+04	8,70E-04	1,96E-01	1,30E+04	9,15E-04	1,92E-01	1,89E+04	7,08E-04	1,94E-01
1,58E+04	1,39E-03	1,19E-01	9,89E+03	9,47E-04	6,96E-02	2,35E+04	8,99E-04	8,17E-02	1,25E+04	1,18E-03	1,01E-01	1,73E+04	1,27E-03	9,36E-02	2,59E+04	9,58E-04	8,71E-02	1,33E+04	1,02E-03	2,30E-01	1,60E+04	1,08E-03	2,26E-01	2,31E+04	8,29E-04	2,27E-01	1,92E+04	1,53E-03	1,31E-01	1,18E+04	1,04E-03	7,64E-02	2,74E+04	9,87E-04	8,97E-02	1,58E+04	1,36E-03	1,16E-01	2,18E+04	1,47E-03	1,08E-01	3,22E+04	1,10E-03	1,00E-01	1,60E+04	1,18E-03	2,65E-01	1,93E+04	1,24E-03	2,61E-01	2,77E+04	9,51E-04	2,60E-01
2,28E+04	1,66E-03	1,42E-01	1,38E+04	1,14E-03	8,38E-02	3,15E+04	1,07E-03	9,73E-02	1,98E+04	1,54E-03	1,32E-01	2,71E+04	1,66E-03	1,22E-01	3,94E+04	1,24E-03	1,13E-01	1,90E+04	1,33E-03	2,99E-01	2,29E+04	1,40E-03	2,95E-01	3,27E+04	1,07E-03	2,94E-01	2,65E+04	1,77E-03	1,52E-01	1,61E+04	1,24E-03	9,11E-02	3,59E+04	1,16E-03	1,05E-01	2,44E+04	1,72E-03	1,47E-01	3,32E+04	1,86E-03	1,37E-01	4,76E+04	1,39E-03	1,26E-01	2,23E+04	1,49E-03	3,34E-01	2,68E+04	1,57E-03	3,29E-01	3,83E+04	1,19E-03	3,27E-01
3,02E+04	1,88E-03	1,61E-01	1,83E+04	1,33E-03	9,78E-02	4,02E+04	1,24E-03	1,13E-01	2,99E+04	1,90E-03	1,62E-01	4,03E+04	2,06E-03	1,51E-01	5,72E+04	1,53E-03	1,39E-01	2,59E+04	1,64E-03	3,69E-01	3,12E+04	1,73E-03	3,63E-01	4,40E+04	1,32E-03	3,60E-01	3,41E+04	1,98E-03	1,70E-01	2,05E+04	1,41E-03	1,04E-01	4,45E+04	1,32E-03	1,20E-01	6,81E+04	1,67E-03	1,65E-01	6,81E+04	1,67E-03	1,65E-01	3,00E+04	1,79E-03	4,03E-01	3,61E+04	1,89E-03	3,98E-01	5,11E+04	1,44E-03	3,94E-01			
3,80E+04	2,08E-03	1,78E-01	2,27E+04	1,49E-03	1,10E-01	4,48E+04	1,40E-03	1,27E-01	4,44E+04	2,25E-03	1,93E-01	5,86E+04	2,45E-03	1,80E-01	8,09E+04	1,82E-03	1,52E-01	3,46E+04	1,95E-03	4,38E-01	4,15E+04	2,06E-03	4,32E-01	5,86E+04	1,56E-03	4,27E-01	4,20E+04	2,18E-03	1,87E-01	2,50E+04	1,57E-03	1,15E-01	5,32E+04	2,43E-03	2,09E-01	7,02E+04	2,64E-03	1,94E-01	9,56E+04	1,96E-03	1,78E-01	3,98E+04	2,10E-03	4,72E-01	4,77E+04	2,22E-03	4,66E-01	6,71E+04	1,68E-03	4,60E-01			
4,60E+04	2,27E-03	1,95E-01	2,74E+04	1,65E-03	1,21E-01	5,75E+04	1,54E-03	1,40E-01	6,51E+04	2,61E-03	2,24E-01	8,41E+04	2,84E-03	2,09E-01	1,13E+05	2,10E-03	1,91E-01	4,57E+04	2,26E-03	5,07E-01	5,47E+04	2,38E-03	5,00E-01	7,67E+04	1,80E-03	4,93E-01	5,00E+04	2,35E-03	2,01E-01	2,97E+04	1,73E-03	1,27E-01	6,18E+04	1,61E-03	1,46E-01	7,88E+04	2,79E-03	2,39E-01	1,00E+05	3,03E-03	2,23E-01	1,33E+05	2,25E-03	2,04E-01	5,25E+04	2,41E-03	5,42E-01	6,28E+04	2,55E-03	5,35E-01	8,76E+04	1,92E-03	5,27E-01
5,41E+04	2,44E-03	2,09E-01	3,21E+04	1,80E-03	1,32E-01	4,18E+04	1,48E-03	1,48E-01	9,54E+04	2,97E-03	2,55E-01	1,20E+05	3,23E-03	2,37E-01	1,56E+05	2,39E-03	2,17E-01	6,04E+04	2,56E-03	5,76E-01	7,21E+04	2,71E-03	5,69E-01	1,00E+05	2,04E-03	5,60E-01	5,82E+04	2,52E-03	2,16E-01	3,45E+04	1,87E-03	1,37E-01	1,44E+05	3,42E-03	2,52E-01	1,83E+05	2,53E-03	2,30E-01	6,97E+04	2,72E-03	6,11E-01	8,31E+04	2,87E-03	6,03E-01	1,15E+05	2,17E-03	5,93E-01						
6,25E+04	2,60E-03	2,23E-01	3,68E+04	1,94E-03	1,43E-01	3,93E+04	2,01E-03	1,48E-01	1,40E+05	3,33E-03	2,85E-01	1,72E+05	3,62E-03	2,66E-01	2,15E+05	2,67E-03	2,43E-01	8,09E+04	2,87E-03	6,45E-01	9,61E+04	3,03E-03	6,37E-01	1,32E+05	2,29E-03	6,27E-01	2,09E+05	2,65E-03	7,26E-01	5,82E+04	2,52E-03	2,16E-01	3,45E+04	1,87E-03	1,37E-01	1,16E+05	3,15E-03	2,70E-01	1,44E+05	3,42E-03	2,52E-01	1,83E+05	2,53E-03	2,30E-01	6,97E+04	2,72E-03	6,11E-01	8,31E+04	2,87E-03	6,03E-01	1,15E+05	2,17E-03	5,93E-01
			3,93E+04	2,01E-03	1,48E-01	4,18E+04	2,07E-03	1,52E-01	1,71E+05	3,51E-03	3,01E-01	2,06E+05	3,81E-03	2,80E-01	2,53E+05	2,82E-03	2,56E-01	9,44E+04	3,03E-03	6,80E-01	1,12E+05	3,20E-03	6,72E-01	1,53E+05	2,41E-03	6,60E-01	4,18E+04	2,44E-03	2,09E-01	3,45E+04	1,87E-03	1,37E-01	1,44E+05	3,42E-03	2,52E-01	1,83E+05	2,53E-03	2,30E-01	6,97E+04	2,72E-03	6,11E-01	8,31E+04	2,87E-03	6,03E-01	1,15E+05	2,17E-03	5,93E-01						
			4,41E+04	2,13E-03	1,57E-01	4,70E+04	2,20E-03	1,62E-01	3,93E+05	4,23E-03	3,62E-01	4,37E+05	4,60E-03	3,38E-01	4,90E+05	3,39E-03	3,08E-01	2,31E+05	3,64E-03	8,18E-01	2,31E+05	3,85E-03	8,09E-01	3,02E+05	2,89E-03	7,93E-01	4,95E+04	2,27E-03	1,67E-01	4,90E+05	4,41E-03	3,78E-01	5,32E+05	4,79E-03	3,52E-01	6,92E+05	3,68E-03	3,34E-01	5,27E+05	4,10E-03	9,22E-01	9,86E+05	4,26E-03	9,57E-01	9,50E+05	4,50E-03	9,46E-01						
			5,48E+04	2,38E-03	1,75E-01	5,75E+04	2,44E-03	1,79E-01	6,15E+05	4,59E-03	3,93E-01	6,52E+05	4,99E-03	3,67E-01	6,92E+05	3,68E-03	3,34E-01	3,51E+05	3,95E-03	8,88E-01	3,90E+05	4,18E-03	8,77E-01	4,82E+05	3,14E-03	8,60E-01	5,75E+04	2,44E-03	1,79E-01	7,78E+05	4,77E-03	4,09E-01	8,02E+05	5,18E-03	3,81E-01	8,27E+05	3,82E-03	3,47E-01	5,27E+05	4,10E-03	9,22E-01	5,62E+05	4,34E-03	9,11E-01	6,56E+05	3,26E-03	8,93E-01						
			6,02E+04	2,50E-03	1,84E-01	9,93E+05	4,95E-03	4,24E-01	9,94E+05	5,38E-03	3,95E-01	9,91E+05	3,96E-03	3,60E-01	9,86E+05	4,26E-03	9,57E-01	9,50E+05	4,50E-03	9,46E-01	9,88E+05	3,38E-03	9,26E-01																														
Bedeckungsgrad (CS) für die Diffusionskoeffizienten												Bedeckungsgrad (Langmuir) für die Diffusionskoeffizienten																																									
p			nads			theta			p			nads			theta			p			nads			theta			p			nads			theta																				
[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]																			
8,95E+01	1,46E-05	1,25E-03	1,40E+02	1,70E-05	1,25E-03	2,29E+02	1,35E-05	1,23E-03	8,95E+01	8,95E-06	2,01E-03	1,40E+02	1,21E-05	2,55E-03	2,29E+02	1,06E-05	2,89E-03	2,82E+02	4,54E-05	3,89E-03	3,12E+02	3,76E-05	2,77E-03	4,87E+02	2,85E-05	2,59E-03	2,82E+02	2,81E-05	6,30E-03	3,12E+02	2,70E-05	5,68E-03	4,87E+02	2,24E-05	6,15E-03	6,95E+02	1,09E-04	9,32E-03	7,79E+02	9,21E-05	6,77E-03	8,26E+02	4,80E-05	4,36E-03	6,95E+02	6,85E-05	1,54E-02	7,79E+02	6,69E-05	1,41E-02	8,26E+02	3,79E-05	1,04E-02
1,63E+03	2,41E-04	2,06E-02	1,90E+03	2,15E-04	1,58E-02	1,85E+03	1,05E-04	9,52E-02	1,63E+03	1,57E-04	3,54E-02	1,90E+03	1,60E-04	3,36E-02	1,85E+03	8,38E-05	2,30E-02	4,04E+03	5,25E-04	4,49E-02	4,88E+03	3,91E-04	8,20E-02	4,79E+03	3,71E-04	8,33E-02	4,88E+03	3,91E-04	8,20E-02	9,23E+03	9,68E-04	8,29E-02	9,48E+03	8,37E-04	6,15E-02	9,77E+03	4,65E-04	4,23E-02	9,23E+03	7,65E-04	1,72E-01	9,48E+03	7,04E-04	1,48E-01	9,77E+03	4,03E-04	1,10E-01	2,92E+04	1,87E-03	1,61E-01	2,98E+04	1,75E-03	1,

gemessen									berechnet nach CS									berechnet nach Langmuir											
MeOH / Propen, T = 260 K			MeOH / Propen, T = 273 K			MeOH / Propen, T = 283 K			MeOH / Propen, T = 260 K			MeOH / Propen, T = 273 K			MeOH / Propen, T = 283 K			MeOH / Propen, T = 260 K			MeOH / Propen, T = 273 K			MeOH / Propen, T = 283 K					
m	n unendl.		m	n unendl.		m	n unendl.		m	a	n unendl.	m	a	n unendl.	m	a	n unendl.	b	Nm		b	Nm		b	Nm				
99,52	1,00E-02	108,88	1,00E-02	108,88	9,18E-03	112,5	8,89E-03	75211	1,00E-02	108,88	73437,7	9,18E-03	112,5	132033	8,89E-03			2,24E-05	3,76E-03		2,33E-05	3,41E-03		1,56E-05	3,12E-03				
p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta									
[Pa]	[mol / g]		[Pa]	[mol / g]		[Pa]	[mol / g]		[Pa]	[mol / g]		[Pa]	[mol / g]		[Pa]	[mol / g]		[Pa]	[mol / g]		[Pa]	[mol / g]		[Pa]	[mol / g]		[Pa]	[mol / g]	
1,17E+03	2,82E-04	2,81E-02	1,13E+03	2,67E-04	2,91E-02	2,20E+03	2,12E-04	2,39E-02	7,87E+02	1,00E-04	9,95E-03	8,45E+02	1,00E-04	1,09E-02	1,57E+03	1,00E-04	1,13E-02	1,22E+03	1,00E-04	2,66E-02	1,30E+03	1,00E-04	2,93E-02	2,12E+03	1,00E-04	3,21E-02			
3,19E+03	5,05E-04	5,03E-02	3,29E+03	4,84E-04	5,27E-02	5,09E+03	3,65E-04	4,11E-02	2,49E+03	2,88E-04	2,86E-02	2,53E+03	2,72E-04	2,96E-02	4,30E+03	2,51E-04	2,82E-02	3,30E+03	2,59E-04	6,89E-02	3,31E+03	2,44E-04	7,16E-02	5,07E+03	2,29E-04	7,32E-02			
5,76E+03	6,99E-04	6,96E-02	6,04E+03	6,68E-04	7,27E-02	8,41E+03	4,98E-04	5,60E-02	4,55E+03	4,75E-04	4,73E-02	4,56E+03	4,43E-04	4,82E-02	7,54E+03	4,01E-04	4,51E-02	5,58E+03	4,18E-04	1,11E-01	5,51E+03	3,88E-04	1,14E-01	8,28E+03	3,57E-04	1,14E-01			
8,77E+03	8,70E-04	8,66E-02	9,20E+03	8,27E-04	9,00E-02	1,20E+04	6,15E-04	6,92E-02	7,04E+03	6,63E-04	6,59E-02	7,01E+03	6,15E-04	6,69E-02	1,14E+04	5,52E-04	6,20E-02	8,09E+03	5,77E-04	1,53E-01	7,93E+03	5,32E-04	1,56E-01	1,18E+04	4,86E-04	1,56E-01			
1,20E+04	1,02E-03	1,02E-01	1,27E+04	9,68E-04	1,05E-01	1,57E+04	7,20E-04	8,10E-02	1,01E+04	8,50E-04	8,46E-02	9,99E+03	7,86E-04	8,56E-02	1,60E+04	7,02E-04	7,90E-02	1,09E+04	7,36E-04	1,96E-01	1,06E+04	6,76E-04	1,98E-01	1,57E+04	6,14E-04	1,97E-01			
1,54E+04	1,15E-03	1,14E-01	1,63E+04	1,09E-03	1,19E-01	1,97E+04	8,18E-04	9,20E-02	1,37E+04	1,04E-03	1,03E-01	1,36E+04	9,58E-04	1,04E-01	2,14E+04	8,53E-04	9,59E-02	1,39E+04	8,95E-04	2,38E-01	1,36E+04	8,20E-04	2,40E-01	2,00E+04	7,43E-04	2,38E-01			
1,90E+04	1,27E-03	1,26E-01	1,99E+04	1,20E-03	1,31E-01	2,38E+04	9,08E-04	1,02E-01	1,82E+04	1,23E-03	1,22E-01	1,80E+04	1,13E-03	1,23E-01	2,79E+04	1,00E-03	1,13E-01	1,74E+04	1,05E-03	2,80E-01	1,69E+04	9,64E-04	2,83E-01	2,48E+04	8,71E-04	2,79E-01			
2,28E+04	1,38E-03	1,37E-01	2,38E+04	1,31E-03	1,43E-01	2,79E+04	9,92E-04	1,12E-01	2,37E+04	1,41E-03	1,41E-01	2,34E+04	1,30E-03	1,42E-01	3,57E+04	1,15E-03	1,30E-01	2,13E+04	1,21E-03	3,23E-01	2,07E+04	1,11E-03	3,25E-01	3,02E+04	1,00E-03	3,20E-01			
2,67E+04	1,49E-03	1,48E-01	2,78E+04	1,40E-03	1,52E-01	3,20E+04	1,07E-03	1,20E-01	3,04E+04	1,60E-03	1,59E-01	3,01E+04	1,47E-03	1,60E-01	4,52E+04	1,30E-03	1,47E-01	3,56E+04	1,37E-03	3,65E-01	2,49E+04	1,25E-03	3,67E-01	3,63E+04	1,13E-03	3,62E-01			
3,07E+04	1,59E-03	1,58E-01	3,18E+04	1,49E-03	1,62E-01	3,62E+04	1,15E-03	1,29E-01	3,87E+04	1,79E-03	1,78E-01	3,83E+04	1,64E-03	1,79E-01	5,65E+04	1,45E-03	1,64E-01	4,07E+04	1,53E-03	4,07E-01	2,97E+04	1,40E-03	4,09E-01	4,32E+04	1,26E-03	4,03E-01			
3,48E+04	1,68E-03	1,67E-01	3,60E+04	1,58E-03	1,72E-01	4,07E+04	1,22E-03	1,37E-01	4,90E+04	1,98E-03	1,97E-01	4,84E+04	1,82E-03	1,98E-01	7,02E+04	1,61E-03	1,81E-01	3,64E+04	1,69E-03	4,49E-01	3,53E+04	1,54E-03	4,52E-01	5,12E+04	1,39E-03	4,44E-01			
3,90E+04	1,77E-03	1,76E-01	4,03E+04	1,66E-03	1,81E-01	4,51E+04	1,29E-03	1,45E-01	6,18E+04	2,16E-03	2,15E-01	6,11E+04	1,99E-03	2,16E-01	8,70E+04	1,76E-03	1,97E-01	4,32E+04	1,85E-03	4,92E-01	4,19E+04	1,68E-03	4,94E-01	6,04E+04	1,51E-03	4,85E-01			
4,31E+04	1,85E-03	1,84E-01	4,45E+04	1,74E-03	1,89E-01	4,93E+04	1,35E-03	1,52E-01	7,78E+04	2,35E-03	2,34E-01	7,70E+04	2,16E-03	2,35E-01	1,07E+05	1,91E-03	2,14E-01	5,12E+04	2,01E-03	5,34E-01	4,96E+04	1,83E-03	5,36E-01	7,12E+04	1,64E-03	5,26E-01			
4,74E+04	1,93E-03	1,92E-01	4,89E+04	1,81E-03	1,97E-01	5,38E+04	1,42E-03	1,60E-01	9,82E+04	2,54E-03	2,53E-01	9,72E+04	2,33E-03	2,54E-01	1,32E+05	2,06E-03	2,31E-01	6,07E+04	2,17E-03	5,76E-01	5,89E+04	1,97E-03	5,78E-01	8,41E+04	1,77E-03	5,67E-01			
5,16E+04	2,01E-03	2,00E-01	5,33E+04	1,88E-03	2,05E-01	5,81E+04	1,48E-03	1,67E-01	1,24E+05	2,73E-03	2,71E-01	1,23E+05	2,50E-03	2,72E-01	1,63E+05	2,21E-03	2,48E-01	7,24E+04	2,33E-03	6,19E-01	7,02E+04	2,12E-03	6,21E-01	9,97E+04	1,90E-03	6,09E-01			
5,60E+04	2,09E-03	2,08E-01	5,78E+04	1,95E-03	2,12E-01	6,26E+04	1,54E-03	1,73E-01	1,57E+05	2,91E-03	2,90E-01	1,56E+05	2,67E-03	2,91E-01	2,02E+05	2,36E-03	2,65E-01	8,70E+04	2,49E-03	6,61E-01	8,43E+04	2,26E-03	6,63E-01	1,19E+05	2,03E-03	6,50E-01			
6,02E+04	2,17E-03	2,16E-01	6,21E+04	2,02E-03	2,20E-01				2,00E+05	3,10E-03	3,09E-01	1,98E+05	2,84E-03	3,10E-01	2,50E+05	2,51E-03	2,82E-01	1,06E+05	2,64E-03	7,03E-01	1,03E+05	2,40E-03	7,05E-01	1,43E+05	2,16E-03	6,91E-01			
									2,56E+05	3,29E-03	3,27E-01	2,54E+05	3,02E-03	3,28E-01	3,10E+05	2,66E-03	2,99E-01	1,31E+05	2,80E-03	7,45E-01	1,27E+05	2,55E-03	7,47E-01	1,75E+05	2,28E-03	7,32E-01			
									3,29E+05	3,48E-03	3,46E-01	3,27E+05	3,19E-03	3,47E-01	3,87E+05	2,81E-03	3,16E-01	1,66E+05	2,96E-03	7,88E-01	1,61E+05	2,69E-03	7,89E-01	2,19E+05	2,41E-03	7,73E-01			
									4,28E+05	3,66E-03	3,64E-01	4,25E+05	3,36E-03	3,66E-01	4,85E+05	2,96E-03	3,33E-01	2,18E+05	3,12E-03	8,30E-01	2,12E+05	2,84E-03	8,32E-01	2,82E+05	2,54E-03	8,15E-01			
									5,60E+05	3,85E-03	3,83E-01	5,57E+05	3,53E-03	3,84E-01	6,12E+05	3,11E-03	3,50E-01	3,05E+05	3,28E-03	8,72E-01	2,97E+05	2,98E-03	8,74E-01	3,80E+05	2,67E-03	8,56E-01			
									7,42E+05	4,04E-03	4,02E-01	7,38E+05	3,70E-03	4,03E-01	7,76E+05	3,26E-03	3,67E-01	4,78E+05	3,44E-03	9,15E-01	4,69E+05	3,12E-03	9,16E-01	5,58E+05	2,80E-03	8,97E-01			
									9,94E+05	4,23E-03	4,20E-01	9,90E+05	3,87E-03	4,22E-01	9,92E+05	3,41E-03	3,84E-01	9,92E+05	3,60E-03	9,57E-01	9,88E+05	3,27E-03	9,58E-01	9,72E+05	2,93E-03	9,38E-01			

Bedeckungsgrad (CS) für die Diffusionskoeffizienten									Bedeckungsgrad (Langmuir) für die Diffusionskoeffizienten																	
p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta
[Pa]	[mol / g]		[Pa]	[mol / g]		[Pa]	[mol / g]		[Pa]	[mol / g]		[Pa]	[mol / g]		[Pa]	[mol / g]		[Pa]	[mol / g]		[Pa]	[mol / g]		[Pa]	[mol / g]	
2,73E+02	3,58E-05	3,56E-03	2,69E+02	3,30E-05	3,59E-03	4,74E+02	3,14E-05	3,53E-03	2,73E+02	2,28E-05	6,07E-03	2,69E+02	2,12E-05	6,22E-03	4,74E+02	5,41E-06	1,73E-03	2,73E+02	2,28E-05	6,07E-03	2,69E+02	2,12E-05	6,22E-03	4,74E+02	5,41E-06	1,73E-03
6,90E+02	8,82E-05	8,78E-03	8,01E+02	9,51E-05	1,04E-02	1,00E+03	6,50E-05	7,31E-03	6,90E+02	5,72E-05	1,52E-02	8,01E+02	6,25E-05	1,83E-02	1,00E+03	1,14E-05	3,65E-03	6,90E+02	5,72E-05	1,52E-02	8,01E+02	6,25E-05	1,83E-02	1,00E+03	1,14E-05	3,65E-03
1,66E+03	2,00E-04	1,99E-02	1,75E+03	1,96E-04	2,13E-02	1,86E+03	1,17E-04	1,32E-02	1,66E+03	1,35E-04	3,58E-02	1,75E+03	1,33E-04	3,91E-02	1,86E+03	2,11E-05	6,76E-03	1,66E+03	1,35E-04	3,58E-02	1,75E+03	1,33E-04	3,91E-02	1,86E+03	2,11E-05	6,76E-03
4,28E+03	4,52E-04	4,50E-02	4,54E+03	4,42E-04	4,81E-02	4,65E+03	2,68E-04	3,02E-02	4,28E+03	3,29E-04	8,74E-02	4,54E+03	3,26E-04	9,56E-02	4,65E+03	5,19E-05	1,66E-02	4,28E+03	3,29E-04	8,74E-02	4,54E+03	3,26E-04	9,56E-02	4,65E+03	5,19E-05	1,66E-02
9,62E+03	8,25E-04	8,21E-02	1,04E+04	8,05E-04	8,76E-02	1,02E+04	5,07E-04	5,70E-02	9,62E+03	6,67E-04	1,77E-01	1,04E+04	6,63E-04	1,94E-01	1,02E+04	1,11E-04	3,56E-02	9,62E+03	6,67E-04	1,77E-01	1,04E+04	6,63E-04	1,94E-01	1,02E+04	1,11E-04	3,56E-02
3,00E+04	1,59E-03	1,58E-01	3,01E+04	1,47E-03	1,60E-01	3,09E+04	1,06E-03	1,20E-01	3,00E+04	1,51E-03	4,02E-01	3,01E+04	1,40E-03	4,12E-01	3,09E+04	3,05E-04	9,78E-02	3,00E+04	1,51E-03	4,02E-01	3,01E+04	1,40E-03	4,12E-01	3,09E+04	3,05E-04	9,78E-02
6,38E+04	2,19E-03	2,18E-01	6,01E+04	1,97E-03	2,15E-01	6,37E+04	1,54E-03	1,73E-01	6,38E+04	2,21E-03	5,88E-01	6,01E+04	1,99E-03	5,83E-01	6,37E+04	5,48E-04	1,76E-01	6,38E+04	2,21E-03	5,88E-01	6,01E+04	1,99E-03	5,83E-01	6,37E+04	5,48E-04	1,76E-01

gemessen									berechnet nach CS									berechnet nach Langmuir														
iProp / Propen, T = 260 K			iProp / Propen, T = 273 K			iProp / Propen, T = 283 K			iProp / Propen, T = 260 K			iProp / Propen, T = 273 K			iProp / Propen, T = 283 K			iProp / Propen, T = 260 K			iProp / Propen, T = 273 K			iProp / Propen, T = 283 K								
m	n unendl.		m	n unendl.		m	n unendl.		m	a	n unendl.	m	a	n unendl.	m	a	n unendl.	m	b	Nm	m	b	Nm	m	b	Nm						
116,34	8,60E-03	143,81	6,95E-03	156,8	6,38E-03	116,34	64692,3	8,60E-03	143,81	77848,6	6,95E-03	156,8	109876,8	6,38E-03		2,43E-05	3,28E-03		2,38E-05	2,50E-03		1,89E-05	2,20E-03									
p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta			
[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]	
9,25E+02	2,41E-04	2,81E-02	1,57E+03	2,02E-04	2,90E-02	2,24E+03	1,68E-04	2,63E-02	7,98E+02	1,00E-04	1,16E-02	1,20E+03	1,00E-04	1,44E-02	1,87E+03	1,00E-04	1,57E-02	1,29E+03	1,00E-04	3,05E-02	1,75E+03	1,00E-04	4,00E-02	2,52E+03	1,00E-04	4,55E-02						
2,77E+03	4,54E-04	5,28E-02	3,99E+03	3,63E-04	5,23E-02	5,26E+03	2,99E-04	4,69E-02	2,12E+03	2,44E-04	2,84E-02	2,78E+03	2,12E-04	3,05E-02	3,98E+03	1,97E-04	3,09E-02	2,99E+03	2,22E-04	6,77E-02	3,49E+03	1,92E-04	7,67E-02	4,70E+03	1,80E-04	8,16E-02						
5,19E+03	6,36E-04	7,40E-02	6,88E+03	5,01E-04	7,20E-02	8,60E+03	4,08E-04	6,39E-02	3,69E+03	3,88E-04	4,51E-02	4,63E+03	3,24E-04	4,66E-02	6,45E+03	2,94E-04	4,61E-02	4,82E+03	3,44E-04	1,05E-01	5,38E+03	2,84E-04	1,13E-01	7,06E+03	2,59E-04	1,18E-01						
7,96E+03	7,89E-04	9,18E-02	1,01E+04	6,19E-04	8,91E-02	1,22E+04	5,03E-04	7,89E-02	5,55E+03	5,31E-04	6,18E-02	6,81E+03	4,36E-04	6,27E-02	9,33E+03	3,91E-04	6,14E-02	6,81E+03	4,66E-04	1,42E-01	7,42E+03	3,75E-04	1,50E-01	9,62E+03	3,39E-04	1,54E-01						
1,12E+04	9,30E-04	1,08E-01	1,36E+04	7,25E-04	1,04E-01	1,60E+04	5,88E-04	9,23E-02	7,76E+03	6,75E-04	7,86E-02	9,38E+03	5,48E-04	7,88E-02	1,27E+04	4,88E-04	7,66E-02	8,99E+03	5,88E-04	1,79E-01	9,66E+03	4,67E-04	1,87E-01	1,24E+04	4,18E-04	1,90E-01						
1,45E+04	1,05E-03	1,22E-01	1,73E+04	8,19E-04	1,18E-01	2,00E+04	6,66E-04	1,04E-01	1,04E+04	8,19E-04	9,53E-02	1,24E+04	6,60E-04	9,49E-02	1,66E+04	5,86E-04	9,18E-02	1,14E+04	7,10E-04	2,16E-01	1,21E+04	5,59E-04	2,24E-01	1,55E+04	4,98E-04	2,26E-01						
1,82E+04	1,16E-03	1,35E-01	2,12E+04	9,05E-04	1,30E-01	2,41E+04	7,36E-04	1,15E-01	1,35E+04	9,63E-04	1,12E-01	1,60E+04	7,72E-04	1,11E-01	2,13E+04	6,83E-04	1,07E-01	1,40E+04	8,32E-04	2,54E-01	1,48E+04	6,51E-04	2,60E-01	1,88E+04	5,77E-04	2,62E-01						
2,19E+04	1,26E-03	1,47E-01	2,52E+04	9,86E-04	1,42E-01	2,84E+04	8,04E-04	1,26E-01	1,73E+04	1,11E-03	1,29E-01	2,03E+04	8,84E-04	1,27E-01	2,67E+04	7,80E-04	1,22E-01	1,69E+04	9,54E-04	2,91E-01	1,78E+04	7,43E-04	2,97E-01	2,25E+04	6,57E-04	2,98E-01						
2,58E+04	1,35E-03	1,57E-01	2,94E+04	1,06E-03	1,53E-01	3,28E+04	8,65E-04	1,36E-01	2,18E+04	1,25E-03	1,45E-01	2,54E+04	9,96E-04	1,43E-01	3,31E+04	8,77E-04	1,37E-01	2,01E+04	1,08E-03	3,28E-01	2,10E+04	8,34E-04	3,34E-01	2,66E+04	7,36E-04	3,35E-01						
2,99E+04	1,44E-03	1,68E-01	3,36E+04	1,13E-03	1,62E-01	3,71E+04	9,22E-04	1,45E-01	2,72E+04	1,39E-03	1,62E-01	3,15E+04	1,11E-03	1,59E-01	4,07E+04	9,74E-04	1,53E-01	2,37E+04	1,20E-03	3,65E-01	2,47E+04	9,26E-04	3,70E-01	3,12E+04	8,16E-04	3,71E-01						
3,39E+04	1,52E-03	1,77E-01	3,81E+04	1,20E-03	1,72E-01	4,16E+04	9,74E-04	1,53E-01	3,37E+04	1,54E-03	1,79E-01	3,88E+04	1,22E-03	1,75E-01	4,97E+04	1,07E-03	1,68E-01	2,77E+04	1,32E-03	4,02E-01	2,89E+04	1,02E-03	4,07E-01	3,63E+04	8,95E-04	4,07E-01						
3,80E+04	1,60E-03	1,86E-01	4,25E+04	1,26E-03	1,81E-01	4,60E+04	1,02E-03	1,61E-01	4,16E+04	1,68E-03	1,96E-01	4,76E+04	1,33E-03	1,92E-01	6,04E+04	1,17E-03	1,83E-01	3,23E+04	1,44E-03	4,40E-01	3,35E+04	1,11E-03	4,44E-01	4,21E+04	9,75E-04	4,43E-01						
4,22E+04	1,67E-03	1,94E-01	4,71E+04	1,32E-03	1,89E-01	5,06E+04	1,07E-03	1,68E-01	5,13E+04	1,83E-03	2,12E-01	5,82E+04	1,44E-03	2,08E-01	7,32E+04	1,27E-03	1,98E-01	3,75E+04	1,56E-03	4,77E-01	3,89E+04	1,20E-03	4,81E-01	4,87E+04	1,05E-03	4,79E-01						
4,66E+04	1,74E-03	2,03E-01	5,16E+04	1,37E-03	1,97E-01	5,51E+04	1,12E-03	1,76E-01	6,31E+04	1,97E-03	2,29E-01	7,11E+04	1,56E-03	2,24E-01	8,85E+04	1,36E-03	2,14E-01	4,35E+04	1,69E-03	5,14E-01	4,50E+04	1,29E-03	5,17E-01	5,62E+04	1,13E-03	5,15E-01						
5,09E+04	1,81E-03	2,10E-01	5,62E+04	1,43E-03	2,05E-01	5,98E+04	1,17E-03	1,83E-01	7,77E+04	2,11E-03	2,46E-01	8,68E+04	1,67E-03	2,40E-01	1,07E+05	1,46E-03	2,29E-01	5,05E+04	1,81E-03	5,51E-01	5,22E+04	1,39E-03	5,54E-01	6,50E+04	1,21E-03	5,51E-01						
5,52E+04	1,87E-03	2,18E-01	6,08E+04	1,48E-03	2,13E-01	6,44E+04	1,21E-03	1,90E-01	9,57E+04	2,26E-03	2,63E-01	1,06E+05	1,78E-03	2,56E-01	1,29E+05	1,56E-03	2,44E-01	5,88E+04	1,93E-03	5,88E-01	6,07E+04	1,48E-03	5,91E-01	7,54E+04	1,29E-03	5,88E-01						
5,96E+04	1,94E-03	2,25E-01							1,18E+05	2,40E-03	2,79E-01	1,30E+05	1,89E-03	2,72E-01	1,56E+05	1,65E-03	2,59E-01	6,88E+04	2,05E-03	6,26E-01	7,08E+04	1,57E-03	6,28E-01	8,77E+04	1,37E-03	6,24E-01						
6,40E+04	2,00E-03	2,33E-01							1,46E+05	2,54E-03	2,96E-01	1,59E+05	2,00E-03	2,88E-01	1,89E+05	1,75E-03	2,75E-01	8,09E+04	2,17E-03	6,63E-01	8,31E+04	1,66E-03	6,64E-01	1,03E+05	1,45E-03	6,60E-01						
									1,82E+05	2,69E-03	3,13E-01	1,96E+05	2,12E-03	3,04E-01	2,29E+05	1,85E-03	2,90E-01	9,60E+04	2,30E-03	7,00E-01	9,85E+04	1,75E-03	7,01E-01	1,21E+05	1,53E-03	6,96E-01						
									2,27E+05	2,83E-03	3,29E-01	2,42E+05	2,23E-03	3,20E-01	2,79E+05	1,94E-03	3,05E-01	1,15E+05	2,42E-03	7,37E-01	1,18E+05	1,84E-03	7,38E-01	1,45E+05	1,61E-03	7,32E-01						
									2,85E+05	2,98E-03	3,46E-01	3,00E+05	2,34E-03	3,37E-01	3,40E+05	2,04E-03	3,20E-01	1,41E+05	2,54E-03	7,74E-01	1,44E+05	1,94E-03	7,74E-01	1,75E+05	1,69E-03	7,68E-01						
									3,60E+05	3,12E-03	3,63E-01	3,75E+05	2,45E-03	3,53E-01	4,18E+05	2,14E-03	3,35E-01	1,77E+05	2,66E-03	8,12E-01	1,80E+05	2,03E-03	8,11E-01	2,17E+05	1,77E-03	8,04E-01						
									4,58E+05	3,26E-03	3,80E-01	4,70E+05	2,56E-03	3,69E-01	5,14E+05	2,24E-03	3,51E-01	2,31E+05	2,78E-03	8,49E-01	2,34E+05	2,12E-03	8,48E-01	2,79E+05	1,85E-03	8,40E-01						
									5,88E+05	3,41E-03	3,96E-01	5,95E+05	2,68E-03	3,85E-01	6,37E+05	2,33E-03	3,66E-01	3,20E+05	2,91E-03	8,86E-01	3,22E+05	2,21E-03	8,85E-01	3,76E+05	1,93E-03	8,77E-01						
									7,61E+05	3,55E-03	4,13E-01	7,58E+05	2,79E-03	4,01E-01	7,94E+05	2,43E-03	3,81E-01	4,94E+05	3,03E-03	9,23E-01	4,92E+05	2,30E-03	9,21E-01	5,53E+05	2,01E-03	9,13E-01						
									9,96E+05	3,70E-03	4,30E-01	9,74E+05	2,90E-03	4,17E-01	9,97E+05	2,53E-03	3,96E-01	9,97E+05	3,15E-03	9,60E-01	9,58E+05	2,40E-03	9,58E-01	9,82E+05	2,09E-03	9,49E-01						
Bedeckungsgrad (CS) für die Diffusionskoeffizienten									Bedeckungsgrad (Langmuir) für die Diffusionskoeffizienten																							
p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta	p	nads	theta			
[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]		[Pa]	[mol/g]	
3,87E+02	4,99E-05	5,80E-03	1,47E+02	1,30E-05	1,87E-03	6,04E+02	3,41E-05	5,35E-03	3,87E+02	3,05E-05	9,31E-03	1,47E+02	8,72E-06	3,49E-03	6,04E+02	2,48E-05	1,13E-02	7,49E+02	5,86E-05	1,79E-02	3,90E+02	2,30E-05	9,20E-03	1,10E+03	4,49E-05	2,04E-02						
7,49E+02	9,42E-05	1,10E-02	3,90E+02	3,40E-05	4,89E-03	1,10E+03	6,10E-05	9,57E-03	7,49E+02	5,86E-05	1,79E-02	3,90E+02	2,30E-05	9,20E-03	1,10E+03	4,49E-05	2,04E-02	1,63E+03	1,93E-04	2,25E-02	9,07E+02	7,66E-05	1,10E-02	2,05E+03	8,22E-05	3,74E-02						
3,95E+03	4,09E-04	4,76E-02	2,01E+03	1,59E-04	2,29E-02	4,69E+03	2,27E-04	3,55E-02	3,95E+03	2,87E-04	8,76E-02	2,01E+03	1,14E-04	4,56E-02	4,69E+03	1,79E-04	8,15E-02	9,60E+03	7,79E-04	9,06E-02	4,51E+03	3,18E-04	4,57E-02	1,07E+04	3,70E-04	1,68E-01						
2,97E+04	1,45E-03	1,69E-01	1,00E+04	5,73E-04	8,24E-02	3,09E+04	1,10E-03	1,58E-01	3,18E+04	8,58E-04	1,35E-01	2,97E+04	1,37E-03	4,19E-01	1,00E+04	4,81E-04	1,93E-01	3,09E+04	1,06E-03	4,24E-01	6,54E+04	1,22E-03	5,53E-01	9,82E+04	2,09E-03	9,49E-01						
6,22E+04	1,96E-03	2,28E-01	6,53E+04	1,51E-03	2,17E-01																											

A 6 Anpassung Langmuir / CS

	TPWS / Propen									TPWS / CO2														
	Langmuir - Modell I (Regression der letzten 5 Punkte im oberen Druckbereich)																							
	Achsenabschnitt			Steigung			Korrelationskoeffizient R			Achsenabschnitt			Steigung			Korrelationskoeffizient R								
	non	MeOH	iProp	non	MeOH	iProp	non	MeOH	iProp	non	MeOH	iProp	non	MeOH	iProp	non	MeOH	iProp						
260 K	2,25E+02	2,66E+02	3,05E+02	9,98E+06	1,19E+07	1,25E+07	0,9997	0,9995	0,9993	3,22E+02	3,70E+02	3,94E+02	2,98E+07	3,24E+07	6,26E+07	0,9994	0,9993	0,9973						
273 K	2,10E+02	2,93E+02	4,00E+02	1,14E+07	1,26E+07	1,69E+07	0,9999	0,9996	0,9991	4,10E+02	4,41E+02	4,89E+02	4,86E+07	5,50E+07	1,02E+08	0,9989	0,9985	0,9998						
283 K	2,74E+02	3,20E+02	4,55E+02	2,15E+07	2,06E+07	2,41E+07	0,9997	0,9996	0,9996	3,91E+02	4,97E+02	4,37E+02	7,45E+07	8,09E+07	1,56E+08	0,9989	0,9996	0,9992						
Mittelwert										0,9996												0,9990		
	monomolekulare Bedeckung			Geschwindigkeitskonstante												monomolekulare Bedeckung			Geschwindigkeitskonstante					
260 K	4,45E-03	3,76E-03	3,28E-03	2,25E-05	2,24E-05	2,43E-05										3,11E-03	2,71E-03	2,54E-03	1,08E-05	1,14E-05	6,29E-06			
273 K	4,76E-03	3,41E-03	2,50E-03	1,83E-05	2,33E-05	2,38E-05										2,44E-03	2,27E-03	2,05E-03	8,44E-06	8,02E-06	4,77E-06			
283 K	3,65E-03	3,12E-03	2,20E-03	1,27E-05	1,56E-05	1,89E-05										2,56E-03	2,01E-03	2,29E-03	5,25E-06	6,14E-06	2,81E-06			
Mittelwert	4,29E-03	3,43E-03	2,66E-03										2,70E-03	2,33E-03	2,29E-03									
	Langmuir - Modell II (Regression im Bereich 5 - 15 % Nm)																							
Achsenabschnitt			Steigung			Korrelationskoeffizient R			Achsenabschnitt			Steigung			Korrelationskoeffizient R									
non	MeOH	iProp	non	MeOH	iProp	non	MeOH	iProp	non	MeOH	iProp	non	MeOH	iProp	non	MeOH	iProp							
260 K	9,32E+02	9,57E+02	1,63E+03	2,63E+06	3,04E+06	2,16E+06	0,9979	0,9984	0,9967	1,02E+03	8,73E+02	9,74E+02	1,66E+07	2,23E+07	4,48E+07	0,9989	0,9997	0,9997						
273 K	6,92E+02	1,14E+03	1,58E+03	5,33E+06	5,66E+06	5,11E+06	0,9991	0,9977	0,9980	1,11E+03	1,08E+03	1,04E+03	3,19E+07	3,88E+07	8,36E+07	0,9994	0,9996	0,9997						
283 K	9,44E+02	1,01E+03	1,74E+03	1,00E+07	9,78E+06	9,02E+06	0,9988	0,9986	0,9987	1,00E+03	1,21E+03	8,00E+02	5,32E+07	5,89E+07	1,38E+08	0,9994	0,9997	0,9994						
Mittelwert										0,9982												0,9995		
	monomolekulare Bedeckung			Geschwindigkeitskonstante												monomolekulare Bedeckung			Geschwindigkeitskonstante					
260 K	1,07E-03	1,04E-03	6,12E-04	3,54E-04	3,15E-04	7,57E-04										9,78E-04	1,15E-03	1,03E-03	6,16E-05	3,92E-05	2,17E-05			
273 K	1,45E-03	8,81E-04	6,34E-04	1,30E-04	2,01E-04	3,09E-04										9,00E-04	9,28E-04	9,66E-04	3,48E-05	2,78E-05	1,24E-05			
283 K	1,06E-03	9,91E-04	5,76E-04	9,42E-05	1,03E-04	1,93E-04										9,98E-04	8,24E-04	1,25E-03	1,88E-05	2,06E-05	5,79E-06			
Mittelwert	1,19E-03	9,72E-04	6,07E-04										9,59E-04	9,66E-04	1,08E-03									
	CS - Modell																							
CHI - Quadrat												CHI - Quadrat												
non	MeOH	iProp										non	MeOH	iProp										
260 K	1,36E+06	1,64E+06	1,73E+06										4,67E+05	3,73E+05	3,02E+05									
273 K	1,03E+06	1,43E+06	8,44E+05										5,84E+05	3,90E+05	3,74E+05									
283 K	9,20E+05	1,09E+06	8,90E+05										5,83E+05	3,48E+05	3,26E+05									
Mittelwert	1,10E+06	1,39E+06	1,15E+06	1,21E+06										5,45E+05	3,70E+05	3,34E+05	4,16E+05							

A 7 Berechnung der Oberflächendiffusionskoeffizienten

TPWS / CO ₂ , T = 260 K										TPWS / CO ₂ , T = 273 K										TPWS / CO ₂ , T = 283 K									
Deffknudsen =					1,19E-03					Deffknudsen =					1,22E-03					Deffknudsen =					1,24E-03				
Deff	Dmeß	1/Deff	ß	p [Pa]	Γ CS	Γ L	Dsurf	1/Dsurf		Deff	Dmeß	1/Deff	ß	p [Pa]	Γ CS	Γ L	Dsurf	1/Dsurf		Deff	Dmeß	1/Deff	ß	p [Pa]	Γ CS	Γ L	Dsurf	1/Dsurf	
1,34E-02	1,00E-04	7,45E+01	134	7,51E+02	0,003	0,016	9,13E-05	1,10E+04		1,06E-02	1,49E-04	9,45E+01	71	9,71E+02	0,003	0,014	1,32E-04	7,59E+03		9,55E-03	1,99E-04	1,05E+02	48	1,58E+03	0,003	0,020	1,73E-04	5,78E+03	
1,18E-02	1,05E-04	8,50E+01	113	1,58E+03	0,007	0,034	9,40E-05	1,06E+04		1,11E-02	1,56E-04	9,03E+01	71	1,78E+03	0,005	0,026	1,39E-04	7,20E+03		1,03E-02	2,15E-04	9,70E+01	48	2,84E+03	0,006	0,036	1,89E-04	5,29E+03	
1,05E-02	1,16E-04	9,49E+01	91	2,11E+03	0,009	0,045	1,03E-04	9,74E+03		8,74E-03	1,68E-04	1,14E+02	52	2,97E+03	0,008	0,043	1,45E-04	6,92E+03		7,57E-03	2,37E-04	1,32E+02	32	6,16E+03	0,013	0,075	1,98E-04	5,06E+03	
8,44E-03	1,10E-04	1,18E+02	77	3,50E+03	0,014	0,072	9,41E-05	1,06E+04		7,35E-03	1,67E-04	1,36E+02	44	5,55E+03	0,015	0,077	1,39E-04	7,18E+03		6,67E-03	2,30E-04	1,50E+02	29	1,08E+04	0,021	0,125	1,87E-04	5,34E+03	
7,69E-03	1,12E-04	1,30E+02	69	4,92E+03	0,020	0,098	9,44E-05	1,06E+04		6,05E-03	1,68E-04	1,65E+02	36	1,18E+04	0,030	0,150	1,34E-04	7,46E+03		3,92E-03	1,64E-04	2,55E+02	24	2,12E+04	0,039	0,219	1,12E-04	8,96E+03	
6,68E-03	1,11E-04	1,50E+02	60	6,58E+03	0,026	0,128	9,15E-05	1,09E+04		3,05E-03	9,85E-05	3,27E+02	31	2,19E+04	0,050	0,247	5,91E-05	1,69E+04		2,01E-03	1,00E-04	4,99E+02	20	4,07E+04	0,064	0,350	3,81E-05	2,62E+04	
5,94E-03	1,19E-04	1,68E+02	50	1,01E+04	0,037	0,184	9,49E-05	1,05E+04		1,81E-03	7,24E-05	5,52E+02	25	4,40E+04	0,083	0,398	2,35E-05	4,25E+04		1,36E-03	7,56E-05	7,35E+02	18	5,91E+04	0,084	0,438	6,44E-06	1,55E+05	
3,47E-03	7,24E-05	2,88E+02	48	1,51E+04	0,051	0,251	4,75E-05	2,11E+04		1,25E-03	6,24E-05	8,01E+02	20	6,19E+04	0,103	0,481	1,30E-06	7,69E+05											
2,31E-03	5,92E-05	4,33E+02	39	2,54E+04	0,075	0,361	2,86E-05	3,49E+04																					
1,23E-03	4,26E-05	8,10E+02	29	5,76E+04	0,125	0,561	1,38E-06	7,25E+05																					

TPWS mit MeOH / CO ₂ , T = 260 K										TPWS mit MeOH / CO ₂ , T = 273 K										TPWS mit MeOH / CO ₂ , T = 283 K									
Deffknudsen =					1,19E-03					Deffknudsen =					1,22E-03					Deffknudsen =					1,24E-03				
Deff	Dmeß	1/Deff	ß	p [Pa]	Γ CS	Γ L	Dsurf	1/Dsurf		Deff	Dmeß	1/Deff	ß	p [Pa]	Γ CS	Γ L	Dsurf	1/Dsurf		Deff	Dmeß	1/Deff	ß	p [Pa]	Γ CS	Γ L	Dsurf	1/Dsurf	
1,31E-02	1,24E-04	7,61E+01	106	6,02E+02	0,002	0,007	1,13E-04	8,86E+03		1,07E-02	1,70E-04	9,35E+01	63	5,55E+02	0,002	0,004	1,50E-04	6,65E+03		9,33E-03	2,28E-04	1,07E+02	41	6,16E+02	0,001	0,004	1,97E-04	5,07E+03	
1,27E-02	1,30E-04	7,91E+01	98	1,16E+03	0,004	0,013	1,17E-04	8,51E+03		9,63E-03	1,76E-04	1,04E+02	55	1,35E+03	0,004	0,011	1,54E-04	6,51E+03		8,85E-03	2,39E-04	1,13E+02	37	1,49E+03	0,003	0,009	2,06E-04	4,86E+03	
1,10E-02	1,29E-04	9,09E+01	85	2,51E+03	0,009	0,028	1,15E-04	8,71E+03		9,17E-03	1,76E-04	1,09E+02	52	2,05E+03	0,005	0,016	1,53E-04	6,56E+03		8,41E-03	2,40E-04	1,19E+02	35	3,21E+03	0,007	0,019	2,05E-04	4,88E+03	
8,87E-03	1,26E-04	1,13E+02	71	4,98E+03	0,017	0,054	1,09E-04	9,19E+03		8,66E-03	1,76E-04	1,15E+02	49	3,56E+03	0,009	0,028	1,51E-04	6,61E+03		8,19E-03	2,64E-04	1,22E+02	31	5,28E+03	0,012	0,031	2,24E-04	4,46E+03	
4,53E-03	9,89E-05	2,21E+02	46	1,56E+04	0,046	0,151	7,29E-05	1,37E+04		8,70E-03	1,90E-04	1,15E+02	46	5,14E+03	0,013	0,040	1,63E-04	6,12E+03		7,05E-03	2,52E-04	1,42E+02	28	1,06E+04	0,022	0,061	2,07E-04	4,82E+03	
2,34E-03	6,46E-05	4,27E+02	36	3,08E+04	0,077	0,260	3,17E-05	3,16E+04		6,69E-03	1,76E-04	1,49E+02	38	1,07E+04	0,026	0,079	1,44E-04	6,95E+03		4,64E-03	2,02E-04	2,15E+02	23	2,15E+04	0,041	0,117	1,48E-04	6,76E+03	
1,41E-03	5,26E-05	7,12E+02	27	6,10E+04	0,118	0,410	7,90E-06	1,27E+05		2,70E-03	1,04E-04	3,70E+02	26	3,12E+04	0,062	0,200	5,68E-05	1,76E+04		1,83E-03	1,02E-04	5,47E+02	18	4,26E+04	0,069	0,207	3,25E-05	3,08E+04	
										1,30E-03	6,50E-05	7,69E+02	20	6,32E+04	0,100	0,336	3,90E-06	2,56E+05		1,41E-03	8,27E-05	7,11E+02	17	6,19E+04	0,089	0,275	9,53E-06	1,05E+05	

TPWS mit iProp / CO ₂ , T = 260 K										TPWS mit iProp / CO ₂ , T = 273 K										TPWS mit iProp / CO ₂ , T = 283 K									
Deffknudsen =					1,19E-03					Deffknudsen =					1,22E-03					Deffknudsen =					1,24E-03				
Deff	Dmeß	1/Deff	ß	p [Pa]	Γ CS	Γ L	Dsurf	1/Dsurf		Deff	Dmeß	1/Deff	ß	p [Pa]	Γ CS	Γ L	Dsurf	1/Dsurf		Deff	Dmeß	1/Deff	ß	p [Pa]	Γ CS	Γ L	Dsurf	1/Dsurf	
1,42E-02	2,08E-04	7,04E+01	68	5,71E+02	0,001	0,004	1,90E-04	5,26E+03		6,34E-03	2,18E-04	1,58E+02	29	1,17E+03	0,002	0,006	1,76E-04	5,68E+03		4,94E-03	2,55E-04	2,02E+02	19	8,80E+02	0,001	0,002	1,91E-04	5,24E+03	
1,07E-02	1,95E-04	9,35E+01	55	1,04E+03	0,003	0,006	1,73E-04	5,79E+03		6,64E-03	2,23E-04	1,51E+02	30	1,67E+03	0,003	0,008	1,82E-04	5,50E+03		5,87E-03	2,91E-04	1,70E+02	20	1,80E+03	0,002	0,005	2,29E-04	4,36E+03	
9,91E-03	2,02E-04	1,01E+02	49	2,08E+03	0,005	0,013	1,78E-04	5,62E+03		6,37E-03	2,20E-04	1,57E+02	29	3,12E+03	0,005	0,015	1,78E-04	5,63E+03		5,92E-03	2,95E-04	1,69E+02	20	3,10E+03	0,003	0,009	2,33E-04	4,30E+03	
8,18E-03	2,04E-04	1,22E+02	40	5,53E+03	0,013	0,034	1,74E-04	5,74E+03		6,08E-03	2,47E-04	1,65E+02	25	5,61E+03	0,008	0,026	1,97E-04	5,07E+03		5,51E-03	3,18E-04	1,82E+02	17	5,93E+03	0,006	0,016	2,46E-04	4,06E+03	
7,41E-03	1,99E-04	1,35E+02	37	8,63E+03	0,020	0,051	1,67E-04	5,99E+03		5,58E-03	2,52E-04	1,79E+02	22	1,31E+04	0,019	0,059	1,97E-04	5,07E+03		5,51E-03	3,32E-04	1,82E+02	17	1,08E+04	0,010	0,029	2,57E-04	3,90E+03	
5,39E-03	1,74E-04	1,85E+02	31	1,52E+04	0,033	0,087	1,36E-04	7,36E+03		2,99E-03	1,81E-04	3,34E+02	17	3,22E+04	0,041	0,133	1,07E-04	9,32E+03		3,88E-03	2,85E-04	2,58E+02	14	3,26E+04	0,029	0,084	1,94E-04	5,16E+03	
2,75E-03	1,17E-04	3,64E+02	23	3,50E+04	0,064	0,180	6,64E-05	1,51E+04		1,77E-03	1,12E-04	5,66E+02	16	6,11E+04	0,067	0,226	3,46E-05	2,89E+04		1,85E-03	1,42E-04	5,41E+02	13	6,41E+04	0,050	0,153	4,65E-05	2,15E+04	
1,92E-03	9,24E-05	5,20E+02	21	5,68E+04	0,089	0,263	3,50E-05	2,86E+04																					

TPWS / Propen, T = 260 K										TPWS / Propen, T = 273 K										TPWS / Propen, T = 283 K									
Deffknudsen = 9.32E-04										Deffknudsen = 9.55E-04										Deffknudsen = 9.72E-04									
Deff	Dmeß	1/Deff	ß	p [Pa]	T CS	T L	Dsurf	1/Dsurf		Deff	Dmeß	1/Deff	ß	p [Pa]	T CS	T L	Dsurf	1/Dsurf		Deff	Dmeß	1/Deff	ß	p [Pa]	T CS	T L	Dsurf	1/Dsurf	
9,32E-03	6,00E-06	1,07E+02	1553	8,95E+01	0,001	0,002	5,40E-06	1,85E+05		3,51E-03	4,47E-06	2,85E+02	785	1,40E+02	0,001	0,003	3,26E-06	3,07E+05		1,23E-02	3,70E-05	8,13E+01	333	2,29E+02	0,001	2,89E-03	3,41E-05	2,93E+04	
4,70E-02	7,70E-05	2,13E+01	611	2,82E+02	0,004	0,006	7,54E-05	1,33E+04		3,01E-02	8,46E-05	3,33E+01	356	3,12E+02	0,003	0,006	8,19E-05	1,22E+04		1,97E-02	1,02E-04	5,09E+01	193	4,87E+02	0,003	6,15E-03	9,70E-05	1,03E+04	
3,90E-02	8,22E-05	2,57E+01	474	6,95E+02	0,009	0,015	8,03E-05	1,25E+04		3,09E-02	1,09E-04	3,23E+01	284	7,79E+02	0,007	0,014	1,06E-04	9,48E+03		2,24E-02	1,16E-04	4,46E+01	193	8,26E+02	0,004	1,04E-02	1,11E-04	8,99E+03	
3,13E-02	9,33E-05	3,20E+01	335	1,63E+03	0,021	0,035	9,05E-05	1,11E+04		2,37E-02	9,86E-05	4,22E+01	240	1,90E+03	0,016	0,034	9,46E-05	1,06E+04		1,75E-02	1,07E-04	5,70E+01	165	1,85E+03	0,010	2,30E-02	1,01E-04	9,94E+03	
1,90E-02	9,49E-05	5,26E+01	200	4,04E+03	0,045	0,083	9,03E-05	1,11E+04		1,62E-02	1,02E-04	6,18E+01	158	4,88E+03	0,036	0,082	9,64E-05	1,04E+04		1,33E-02	1,12E-04	7,51E+01	118	4,79E+03	0,023	5,73E-02	1,04E-04	9,60E+03	
1,17E-02	8,45E-05	8,55E+01	138	9,23E+03	0,083	0,172	7,77E-05	1,29E+04		1,15E-02	8,89E-05	8,70E+01	129	9,48E+03	0,062	0,148	8,15E-05	1,23E+04		8,40E-03	1,03E-04	1,19E+02	81	9,77E+03	0,042	1,10E-01	9,13E-05	1,10E+04	
4,92E-03	7,76E-05	2,03E+02	63	2,92E+04	0,161	0,397	6,29E-05	1,59E+04		5,82E-03	8,37E-05	1,72E+02	70	2,98E+04	0,129	0,353	7,00E-05	1,43E+04		4,75E-03	9,41E-05	2,10E+02	51	3,06E+04	0,097	2,80E-01	7,48E-05	1,34E+04	
3,15E-03	7,47E-05	3,17E+02	42	6,21E+04	0,220	0,583	5,26E-05	1,90E+04		3,92E-03	7,96E-05	2,55E+02	49	6,05E+04	0,182	0,525	6,02E-05	1,66E+04		3,20E-03	8,41E-05	3,12E+02	38	6,58E+04	0,150	4,55E-01	5,85E-05	1,71E+04	

TPWS mit MeOH / Propen, T = 260 K										TPWS mit MeOH / Propen, T = 273 K										TPWS mit MeOH / Propen, T = 283 K									
Deffknudsen = 9.32E-04										Deffknudsen = 9.55E-04										Deffknudsen = 9.72E-04									
Deff	Dmeß	1/Deff	ß	p [Pa]	T CS	T L	Dsurf	1/Dsurf		Deff	Dmeß	1/Deff	ß	p [Pa]	T CS	T L	Dsurf	1/Dsurf		Deff	Dmeß	1/Deff	ß	p [Pa]	T CS	T L	Dsurf	1/Dsurf	
3,56E-02	6,38E-05	2,81E+01	557	2,73E+02	0,004	6,07E-03	6,22E-05	1,61E+04		2,98E-02	4,87E-05	3,36E+01	612	2,69E+02	0,003	6,22E-03	4,71E-05	2,12E+04		1,43E-02	4,36E-05	6,97E+01	329	2,07E+02	0,001	0,003	4,07E-05	2,46E+04	
4,09E-02	9,62E-05	2,45E+01	425	6,90E+02	0,009	1,52E-02	9,40E-05	1,06E+04		2,33E-02	7,89E-05	4,29E+01	296	8,01E+02	0,007	1,83E-02	7,56E-05	1,32E+04		1,74E-02	8,86E-05	5,75E+01	196	4,74E+02	0,003	0,007	8,36E-05	1,20E+04	
2,47E-02	8,52E-05	4,05E+01	290	1,66E+03	0,021	3,58E-02	8,20E-05	1,22E+04		1,74E-02	8,53E-05	5,74E+01	204	1,75E+03	0,016	3,91E-02	8,06E-05	1,24E+04		1,44E-02	8,59E-05	6,93E+01	168	1,00E+03	0,004	0,015	8,01E-05	1,25E+04	
1,65E-02	9,51E-05	6,05E+01	174	4,28E+03	0,045	8,74E-02	8,97E-05	1,11E+04		1,15E-02	8,07E-05	8,70E+01	142	4,54E+03	0,036	9,56E-02	7,40E-05	1,35E+04		1,45E-02	1,02E-04	6,89E+01	143	1,86E+03	0,010	0,028	9,48E-05	1,05E+04	
9,04E-03	8,55E-05	1,11E+02	106	9,62E+03	0,083	1,77E-01	7,67E-05	1,30E+04		8,51E-03	8,65E-05	1,17E+02	98	1,04E+04	0,062	1,94E-01	7,68E-05	1,30E+04		1,29E-02	1,12E-04	7,73E+01	115	4,65E+03	0,023	0,068	1,04E-04	9,63E+03	
4,69E-03	8,30E-05	2,13E+02	57	3,00E+04	0,161	4,02E-01	6,65E-05	1,50E+04		4,40E-03	8,21E-05	2,27E+02	54	3,01E+04	0,129	4,12E-01	6,43E-05	1,55E+04		8,56E-03	1,05E-04	1,17E+02	82	1,02E+04	0,042	0,137	9,26E-05	1,08E+04	
0,003923	9,73E-05	2,55E+02	40	6,38E+04	0,220	5,88E-01	7,42E-05	1,35E+04		2,93E-03	7,84E-05	3,41E+02	37	6,01E+04	0,182	5,83E-01	5,28E-05	1,89E+04		4,44E-03	9,35E-05	2,25E+02	48	3,09E+04	0,097	0,325	7,30E-05	1,37E+04	
																				3,12E-03	8,78E-05	3,21E+02	36	6,37E+04	0,150	0,498	6,04E-05	1,66E+04	

TPWS mit iProp / Propen, T = 260 K										TPWS mit iProp / Propen, T = 273 K										TPWS mit iProp / Propen, T = 283 K									
Deffknudsen = 9.32E-04										Deffknudsen = 9.55E-04										Deffknudsen = 9.72E-04									
Deff	Dmeß	1/Deff	ß	p [Pa]	T CS	T L	Dsurf	1/Dsurf		Deff	Dmeß	1/Deff	ß	p [Pa]	T CS	T L	Dsurf	1/Dsurf		Deff	Dmeß	1/Deff	ß	p [Pa]	T CS	T L	Dsurf	1/Dsurf	
3,10E-02	5,35E-05	3,23E+01	579	3,87E+02	0,006	0,009	5,19E-05	1,93E+04		1,68E-02	2,92E-05	5,94E+01	576	1,47E+02	0,002	0,003	2,76E-05	3,63E+04		2,07E-02	1,06E-04	4,83E+01	195	6,04E+02	0,005	0,011	1,01E-04	9,87E+03	
3,22E-02	7,31E-05	3,10E+01	441	7,49E+02	0,011	0,018	7,10E-05	1,41E+04		2,78E-02	8,99E-05	3,60E+01	309	3,90E+02	0,005	0,009	8,68E-05	1,15E+04		2,12E-02	1,27E-04	4,72E+01	167	1,10E+03	0,010	0,020	1,21E-04	8,25E+03	
2,80E-02	9,19E-05	3,57E+01	305	1,63E+03	0,022	0,038	8,88E-05	1,13E+04		2,23E-02	8,92E-05	4,49E+01	250	9,07E+02	0,011	0,021	8,54E-05	1,17E+04		1,87E-02	1,27E-04	5,34E+01	147	2,05E+03	0,017	0,037	1,20E-04	8,30E+03	
1,79E-02	9,86E-05	5,60E+01	181	3,95E+03	0,048	0,088	9,34E-05	1,07E+04		1,95E-02	9,45E-05	5,13E+01	206	2,01E+03	0,023	0,046	8,98E-05	1,11E+04		1,19E-02	1,13E-04	8,39E+01	105	4,69E+03	0,036	0,081	1,04E-04	9,63E+03	
9,47E-03	9,05E-05	1,06E+02	105	9,60E+03	0,091	0,189	8,16E-05	1,23E+04		1,40E-02	1,00E-04	7,16E+01	140	4,51E+03	0,046	0,097	9,31E-05	1,07E+04		8,55E-03	1,23E-04	1,17E+02	69	1,07E+04	0,068	0,168	1,09E-04	9,14E+03	
4,54E-03	8,68E-05	2,20E+02	52	2,97E+04	0,169	0,419	6,90E-05	1,45E+04		9,66E-03	1,04E-04	1,03E+02	93	1,00E+04	0,082	0,193	9,35E-05	1,07E+04		4,04E-03	1,09E-04	2,48E+02	37	3,18E+04	0,135	0,375	8,29E-05	1,21E+04	
2,73E-03	7,89E-05	3,66E+02	35	6,23E+04	0,228	0,602	5,20E-05	1,92E+04		4,09E-03	9,93E-05	2,44E+02	41	3,09E+04	0,158	0,424	7,61E-05	1,31E+04		2,55E-03	9,87E-05	3,93E+02	26	6,54E+04	0,189	0,553	6,10E-05	1,64E+04	
										2,47E-03	8,83E-05	4,05E+02	28	6,53E+04	0,217	0,608	5,42E-05	1,85E+04											

Literatur

- [1] M. VOLMER, J. ESTERMANN:
Z. f. Physik, **7**, 13, 1921

- [2] E.W. MÜLLER, T.T. TSONG:
Field Ion Microscopy;
American Elsevier, New York, 1969

- [3] J.L. BRAND, M.V. ARENA, A.A. DECKERT, S.M. GEORGE:
Surface diffusion of n – alkanes on Ru (001);
J.Chem.Phys., **92**, 5136, 1990

- [4] D.L. MEIXNER, D.A. ARTHUR, S.M. GEORGE:
Kinetics of desorption, adsorption and surface diffusion of CO₂ on MgO (100);
Surface Science, **261**, 141, 1992

- [5] M. ZINKE-ALLMANG, M.C. TRINGIDES:
Comparison of Surface-Diffusion Models for Neopentane on Ru (001);
Surface Science, **280**, 273, 1993

- [6] J. FISCHER, D. HESSE:
Untersuchungen zur Koadsorption unterschiedlich großer Moleküle an festen Oberflächen;
Chem. Technik, 2000

- [7] V. LERCH, R. HAUL, D. HESSE:
Mathematische Probleme bei der Bestimmung von effektiven Diffusionskoeffizienten mit Uptake – Experimenten in Gasen und Flüssigkeiten;
Chem. Ing. Tech.; **64**, 6, 582 – 583, 1992

- [8] J. KÄRGER, D. M. RUTHVEN:
Diffusion in Zeolites and other Microporous Solids;
J. Wiley, New York, 1992

- [9] S. J. GREGG, K. S. W. SING:
Adsorption, Surface Area and Porosity;
Acad. Press, 2nd Ed., London, 1982

-
- [10] G. D. HALSEY:
Physical adsorption on non uniform surfaces;
J. Chem. Phys., **16**, 931, 1948
- [11] E. WICKE, R. KALLENBACH:
Surface diffusion of CO₂ in activated charcoal;
Kolloidzeitung, **97**, 135, 1941
- [12] V. LERCH:
Entwicklung einer Differenz – Meßanordnung zur routinemäßigen Untersuchung
der Sorptionskinetik nach der `Response` - Methode;
Dissertation, Universität Hannover, 1993
- [13] J. CRANC:
The Mathematics of Diffusion;
Clarendon Press, Oxford, 1964
- [14] P. C. CARMAN, R. A. W. HAUL:
Measurements of of diffusion coefficients;
Proc.Royal Soc., **A 222**, 109, 1954
- [15] A. BREITHOR:
Untersuchungen des Stofftransportes gasförmiger organischer Schadstoffe und
Wasserdampf in verdichteten, tonhaltigen Bodenproben
Dissertation, Universität Hannover, 1995
- [16] S. REIMANN:
Untersuchungen zum Transport gasförmiger Schadstoffe in porösen Bodenproben
Diplomarbeit, Universität Hannover, 1995
- [17] M. E. DAVIS:
Numerical Methods and Modeling for Chemical Engineers
John Wiley & Sons, New York, 1984
- [18] S. M. JOHNSON:
Optimal search for a maximum is fibonacciian
RAND Corp. report, 856, 1956
- [19] CRC HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 62ND EDITION
CRC Press, Boca Raton, Florida, 1981 – 1982

-
- [20] I. LANGMUIR:
The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glas, Mica and Platinum;
Am. Chem. Soc., **40**, 1361, 1918
- [21] S. BRUNAUER, P. H. EMMET, E. TELLER:
Adsorption of gases in multimolecular layers;
J.Am.Chem.Soc., **60**, 309, 1938
- [22] S. BRUNAUER, L. S. DEMING, W. S. DEMING, E. TELLER:
J.Am.Chem.Soc., **62**, 1723, 1940
- [23] IUPAC MANUAL OF SYMBOLS AND TERMINOLOGY
App. 2, Pt. 1, Colloid and Surface Chemistry, Pure Appl. Chem., **31**, 578, 1972
- [24] J. H. DE BOER:
Shapes of Capillaries, in: The Structure and Properties of Porous Materials;
Butterworth Scientific Publications, London, 1958
- [25] C. H. BOSANQUET:
British TA Report, BR – 507, 1944
- [26] D.P. TIMOFEJEV:
Adsorptionskinetik;
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1967
- [27] K. HIGASHI, H. ITO, J. OISHI:
Surface Diffusion Phenomena in Gaseous Diffusion;
J. Atomic Energy Soc., Japan; **Vol. 5**, No. 10, 846, 1963
- [28] T. HILL:
Surface Diffusion and Thermal Transpiration in Fine Tubes and Pores;
J. Chem. Phys., **25**, 730, 1956
- [29] R. T. YANG, J.B. FENN, G.L. HALLER:
Modification to the Higashi Model for Surface Diffusion
AIChEJ, **19**, 1052, 1973
- [30] Y. D. CHEN, R. T. YANG:
Concentration Dependence of Surface Diffusion and Zeolitic Diffusion;
AIChEJ., **37**, 1579, 1991

-
- [31] L. RIEKERT:
Rates of Sorption and Diffusion on Hydrocarbons in Zeolites;
AIChEJ., **17**, 446, 1971
- [32] Y. T. YEH, R. T. YANG:
Diffusion in Zeolites with Mixed Cations;
AIChEJ., **35**, 1659, 1989
- [33] Y. D. CHEN, R. T. YANG:
Surface Diffusion of Multilayer Adsorbed Species;
AIChEJ., **39**, 599, 1993
- [34] K. J. SLADEK, E. R. GILLILAND, R. F. BADDOUR:
Diffusion on Surface: II. Correlation of Diffusivities of Physically and Chemically
Adsorbed Species;
Ind. Eng. Chem.Fundam., **13**, 100, 1974
- [35] A. KAPOOR, R. T. YANG:
Surface Diffusion on Energetically Heterogeneous Surfaces – An Effective Medium
Approximation Approach;
Chem.Eng.Sci., **45**, 3261, 1990
- [36] P. C. CARMAN, F. A. RAAL:
Diffusion and flow of gases and vapors through micropores, III. Surface diffusion
coefficients and activation energies;
Proc.R.Soc., **A209**, 38, 1951
- [37] F. NIETO, C. UEBING:
Diffusion on Simple Heterogeneous Surfaces ;
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **102**, 156, 1998
- [38] R. GOMER
Surf.Sci., **38**, 373, 1973
- [39] D. A. REED, G. EHRLICH
Surf.Sci., **102**, 588, 1981
- [40] C. UEBING, V. PEREYRA, G. ZGRABLICH
Surf.Sci., **366**, 185, 1996

-
- [41] M. F. SYKES, J. W. ESSAM
Phys. Rev., 133, A310, 1964
- [42] T. VICSEK, J. KERTÉSZ:
Monte Carlo renormalisation-group approach to percolation on a continuum: test of universality;
J. Phys. A, **14**, L31, 1981
- [43] S. R. BROADBENT, J. M. HAMMERSLEY:
Percolation processes I. Crystals and mazes;
Proc. Cambridge Phil. Soc., **53**, 629 – 640, 1957
- [44] J. W. ESSAM, M. E. FISHER:
Some Cluster Size and Percolation Problems;
J. Math. Phys., **2**, 609 – 619, 1961
- [45] D. STAUFFER, A. AHARONY:
Perkolationstheorie
VCH, Weinheim, 1995
- [46] B. J. LAST, D. J. THOULESS:
Percolation Theory and Electrical Conductivity
Physical Review Letters, **27**, 25, 1719, 1971
- [47] H. L. FRISCH, J. M. HAMMERSLEY, D. J. A. WELSH
Phys. Rev., **126**, 949, 1962
- [48] S. HAVLIN, D. BEN-AVRAHAM, H. SOMPOLINSKY:
Scalin behavior of diffusion on percolation clusters
Physical Review A, **27**, 1730, 1983
- [49] R. K. ILER:
The Chemistry of Silica;
John Wiley and Sons, 1979
- [50] A. F. HOLLEMAN:
Lehrbuch der Anorganischen Chemie;
W. de Gruyter, 1985

-
- [51] L. D. BELYAKOVA, O. M. DZHIGIT, A. V. KISELEV, G. G. MUTTK,
K. D. SHCHERBAKOVA
Russ.J.Phys.Chem., Engl.Transl., **33**, 551, 1959
- [52] M. M. DUBININ, B. P. BERING, V. V. SERPINSKII IN J. F. DANIELLI,
K. G. A. PANKHURST, A. C. RIDDEFORD, EDS.
Recent Progress in Surface Science, Academic, New York; **42**, 1964
- [53] J. J. UYTTERHOEVEN, E. HELLINCKX, J. J. FRIPIAT
Silic.Ind., **28**, 241, 1963
- [54] I. SHAPIRO, H. G. WEISS:
Bound Water in Silica Gel;
J.Phys.Chem., **57**, 219, 1953
- [55] E. A. HAUSER, D. S. LE BEAU, P. P. PEVEAR
ibid., **55**, 68, 1951
- [56] J. J. FRIPIAT, M. C. GASTUCHE, R. BRICHARD:
Surface Heterogeneity in Silica Gel From Kinetics of Isotopic Exchange OH – OD,
J.Phys.Chem., **66**, 805, 1962
- [57] A. V. KISELEV, V. I. LYGIN
ColloidJ., **21**, 561, 1959
- [58] W. NOLL, K. DAMM, R. FAUSS
Kolloidzeitung, **169**, 18, 1960
- [59] M. VAN TONGELEN, J. J. UYTTERHOEVEN, J. J. FRIPIAT
Bull.Soc.Chim.Fr., 2318, 1965
- [60] J. J. FRIPIAT, J. J. UYTTERHOEVEN ET AL.:
Hydroxyl Content in Silica Gel;
J.Phys.Chem., **66**, 800, 1962
- [61] T. MORIMOTO, H. NAONO
Bull.Chem.SocJap., **46**, 2000, 1973
- [62] V. Y. DAVYDOV, A. V. KISELEV, L. T. ZHURAVLEV
Trans. Faraday Soc., **60**, 2254, 1964

-
- [63] L. T. ZHURAVLEV, A. V. KISELEV:
Concentration of Hydroxy – Groups on the Surface of Silica;
Russian Journal of Physical Chemistry, **39**, 236, 1965
- [64] A. N. SIDOROV
Optics and Spectroscopy, **8**, 424, 1960
- [65] M. D. MATTEUCCI, M. H. CARUTHERS:
Synthesis of Deoxyoligonucleotides on a Polymer Support;
J. Am. Chem. Soc., **103**, 3185, 1981
- [66] G.P. LIESEN:
Synthesis and Chemistry of Tartrate and Malate Derivates: Anhydrides, Surfactants
and modified Silica;
Ann Arbour, 1988
- [67] V. N. POSTNOV, S. I. KOLTSOV:
Chemical Assembly of Inorganic Matrices for the Solid- Phase Synthesis of Pep-
tides;
Zhurnal Prikladnoi Khimii, **56**, 2387, 1983
- [68] ENGELHARD PROCESS CHEMICALS GMBH, Hannover
- [69] LINDE AG, Werksgruppe Technische Gase, Seitnerstraße 70, 82049 Höllriegels-
kreuth
- [70] M. M. DUBININ
J. Coll. Int. Sci., **23**, 487, 1967
- [71] C. MEYER, D. HESSE:
Einfluß der Molekülgröße auf Adsorptionsisothermen;
Zeitschrift für Naturforschung, **50a**, 235, 1995
- [72] J. FISCHER:
Untersuchungen zur Adsorption unterschiedlich großer Moleküle: Messung und
Simulation;
Dissertation, Univ. Hannover, 2000

- [73] GERD WEDLER:
Lehrbuch der Physikalischen Chemie;
VCH Verlagsgesellschaft, 524, 1987
- [74] P. H. EMMET, S. BRUNAUER
J. Am. Chem. Soc., **59**, 1553 – 1564, 1937