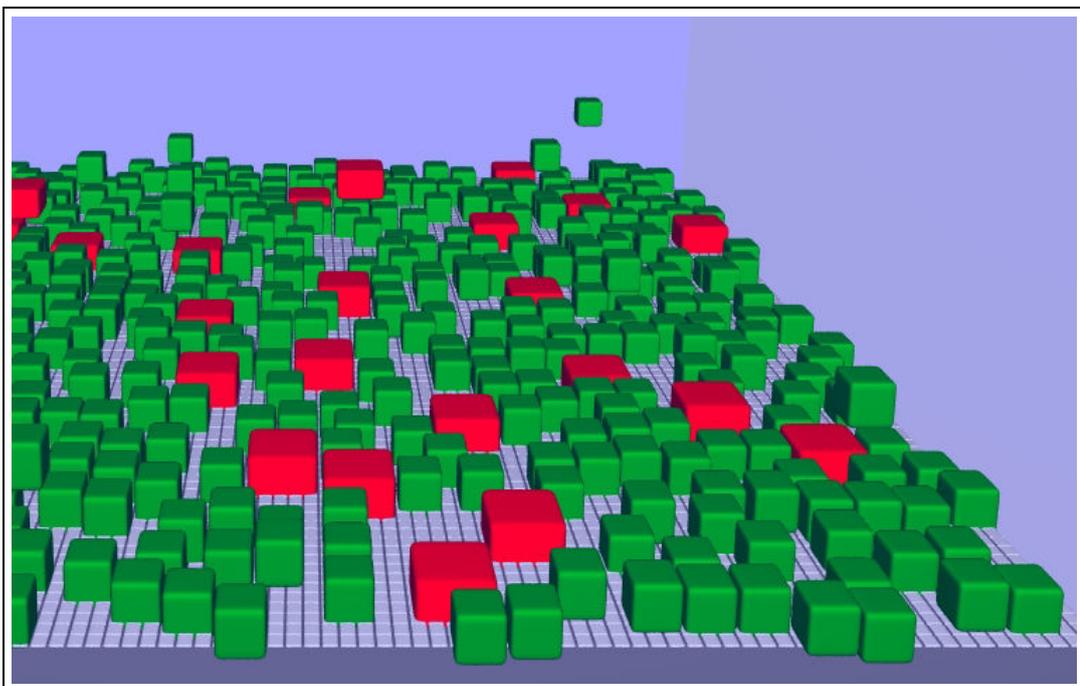


Untersuchungen zur Adsorption unterschiedlich großer Moleküle: *Messung und Simulation*

Dipl.-Chem. Jörn Fischer



Untersuchungen zur Adsorption unterschiedlich großer Moleküle: Messung und Simulation

vom Fachbereich Chemie
der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Jörn Fischer

geboren am 31.01.1966 in Hamburg

2000

Referent: Prof. Dr. D. Hesse
Korreferent: Prof. Dr. P. Heitjans
Tag der Promotion: 04. Februar 2000

Diese Arbeit entstand auf Anregung von Herrn Prof. Dr. D. Hesse während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische Chemie der Universität Hannover.

Herrn Prof. Dr. D. Hesse möchte ich für die interessante Aufgabenstellung sowie die stetige Hilfsbereitschaft während der Anfertigung dieser Arbeit danken.

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

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern Karin und Günter Fischer für die großzügige Unterstützung seit Beginn des Studiums.

... und dann danke ich noch den Mitgliedern und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises von Prof. D. Hesse für das angenehme Arbeitsklima. Herrn Dipl. Chem. Frank Mahler möchte ich für die diversen Anmerkungen zu Inhalt, Rechtschreibung und Layout des Manuskripts danken.

Die Untersuchungen zu dieser Arbeit wurde im Rahmen des Forschungsprojektes He 998/14 von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Ihr danke ich für die Bereitstellung der Sach- und Personalmittel.

Abstract

The design of an adsorption-based gas separation or purification process depends on accurate models which can predict mixture adsorption equilibria. In order to evaluate the equilibria, frequently, the extended adsorption concept according to *Langmuir* or the "ideal adsorbed solution" theory (IAS) are used. Both concepts assume that the coadsorbed molecules have nearly the same molecular size. In this study the reliability of the so-called "continuous surface" model (CS) for the prediction of multicomponent adsorption with molecules of unequal size has been tested by comparison with adsorption experiments. Investigations were carried out on binary mixtures of methanol and *n*-butanol adsorbed on different porous solids. The results show that the CS-model and also the IAS-model is not completely satisfactory in several systems. The problem is that adsorption processes are influenced by many physical factors. It is obvious, that there is a practical limit to the number of influences which can be considered in the CS-model. Therefore, it is of interest to investigate adsorption equilibrium under idealised conditions, i. e. in the potential field of a plane, uniform homogeneous surfaces. In order to do that, a grand canonical *Monte-Carlo* technique has been used to simulate single and multicomponent adsorption equilibrium of hard core and *Lennard-Jones*-like molecules on the basal plane of graphite. In nearly all investigated systems the results from the molecular simulations were found to be in excellent agreement with the predictions of the CS-model. Further, the influence of energetical surface heterogeneities on the physisorption of gases and the influence of molecular size on the kinetics of surface-catalysed reactions are discussed in detail.

Keywords: molecular simulation, mixture adsorption, adsorption measurement

Zusammenfassung

Für die verfahrenstechnische Auslegung von Adsorptionsprozessen zur Trennung und Reinigung von Stoffgemischen werden zuverlässige Adsorptionsmodelle benötigt, mit denen sich die Gemischadsorptionsgleichgewichte vorausberechnen lassen. In der Praxis greift man hierfür häufig auf das für Mehrkomponentenadsorption verallgemeinerte *Langmuir*-Modell oder auf die „ideal adsorbed solution“ Theorie, IAS, zurück. Beide Modellkonzepte gehen stillschweigend davon aus, daß die koadsorbierten Teilchen von annähernd gleicher Molekülgröße sind. In dieser Arbeit wurde die Zuverlässigkeit des sogenannten „continuous surface“ Modells, CS-Modell, getestet. Zunächst wurde das Modell, das speziell den Einfluß der unterschiedlichen Molekülgrößen berücksichtigt, anhand von Adsorptionsmessungen mit Gemischen aus Methanol und *n*-Butanol mit verschiedenen Adsorbentien geprüft. Die Ergebnisse zeigen, daß eine zuverlässige Vorhersage der gemessenen Gleichgewichtslagen mit dem CS-Modell und dem IAS-Modell nur in Einzelfällen gelingt. Diese unbefriedigende Tatsache ergibt sich aus der Vielzahl der Einflußgrößen auf das Adsorptionsgleichgewicht, von denen aus Gründen der Modellkomplexität nur einige wenige mit dem CS-Modell berücksichtigt werden. Um die Brauchbarkeit des CS-Modells genauer zu untersuchen wurden *Monte-Carlo*-Simulationen zur

Bestimmung von Reinstoff- und Gemischadsorptionsgleichgewichten in Modellsystemen durchgeführt. Als adsorbierende Oberfläche diente eine glatte, energetisch homogene Graphitoberfläche. In unterschiedlichen Systemen wurden die lateralen Wechselwirkungen der Gasteilchen durch Hartkörper- oder *Lennard-Jones*-Potentiale modelliert. Für fast alle untersuchten Systeme wurde eine exzellente Übereinstimmung der im Simulationsexperiment ermittelten Koadsorptionsgleichgewichte mit den Vorausberechnungen des CS-Modells gefunden.

In weiteren Untersuchungen wurde der Einfluß energetischer Oberflächenheterogenitäten auf die Physisorption und der Einfluß der Molekülgröße auf die Kinetik bei der Oberflächenkatalyse diskutiert.

Stichworte: Molekularsimulation, Mehrkomponenten-Adsorption, Adsorptionsmessung

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Geschichtliche Entwicklung der Adsorption	1
1.2	Praxisrelevanz für industrielle Prozesse	2
1.3	Begriffsklärung	5
1.4	Aufgabenstellung	6
1.5	Kurzbeschreibung	6
2	Thermodynamik der Adsorption	9
2.1	Gibbs-Duhem'sche Gleichung	10
2.2	IAS-Theorie	12
2.3	Weiterentwicklungen der IAS-Theorie	15
3	Statistische Modelle	21
3.1	Lokalisierte Monoschichtadsorption mit gleich großen Molekülen	21
3.2	Mobile Monoschichtadsorption mit unterschiedlichen Molekülen	23
3.3	Lokalisierte Monoschichtadsorption mit unterschiedlich großen Molekülen .	24
3.3.1	Die erste Näherung	24
3.3.2	Die zweite Näherung	26
3.3.3	Das CS-Modell	29
3.3.4	Bestimmung der Geometrieparameter durch Modellrechnungen	37
3.3.5	Bestimmung der Geometrieparameter durch Simulationsrechnungen .	41
4	Experimentelle Arbeiten	52
4.1	Meßmethoden zur Bestimmung von Adsorptionsisothermen	52
4.2	Die Festbettmethode	53
4.3	Aufbau der Versuchsapparatur	54
4.4	Kalibrierung der Analysengeräte	60
4.4.1	Kalibrierung des externen FI-Detektors	60
4.4.2	Kalibrierung des Gaschromatographen	61
4.5	Einstellungen der Adsorptivkonzentrationen	61
4.5.1	Versuchsdurchführung	64
4.6	Verfahrenshinweise	66
4.7	Eigenschaften der Meßsysteme	68
4.7.1	Die Auswahl und Eigenschaften der Adsorptive	68
4.7.2	Die Eigenschaften der eingesetzten Adsorbentien	69
5	Ergebnisse aus Koadsorptionsmessungen	74
5.1	Das System MeOH-BuOH / <i>Desorex K40</i>	74
5.2	Das System MeOH-BuOH / Herdofenkoks	77
5.3	Das System MeOH-BuOH / <i>AF 125</i>	79

5.4	Das System MeOH-BuOH / Al-0104	82
6	Computersimulation	87
6.1	Molekulardynamik	88
6.2	Monte-Carlo-Methoden	90
6.2.1	Teilchen-Ensemble	90
6.2.2	Allgemeines Prinzip	92
6.2.3	Simple-Sampling	93
6.2.4	Importance-Sampling	93
6.2.5	Metropolis-Methode	94
6.3	Die potentielle Energie	100
6.3.1	Die molekularen Wechselwirkungen	100
6.3.2	Das Festkörperpotential	101
6.4	Die periodische Randbedingungen	104
6.5	Das Modellsystem	107
6.5.1	Maßnahmen zur Einsparung von Rechenzeit	110
7	Ergebnisse aus Computersimulationen	114
7.1	Adsorption kettenförmiger Teilchen auf einer Gitteroberfläche	114
7.1.1	Einkomponentensimulation	117
7.1.2	Mehrkomponentensimulation	118
7.2	Brauchbarkeit der CS-Theorie	121
7.2.1	Adsorption auf einem Gitter	121
7.2.2	Adsorption auf einer kontinuierliche Oberfläche	128
7.2.3	Harte Kugel	128
7.2.4	Lennard-Jones-Fluid	136
7.2.5	Mehrschichtenadsorption	144
7.2.6	Mehr-Zentren-Teilchen	147
7.3	Einfluß der Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen auf die Gasadsorption	155
7.3.1	BET-Modell	156
7.3.2	Monoschicht-Modelle	160
7.3.3	Energie der Adsorption und isostere Adsorptionswärme	165
7.3.4	Vergleich von Molekular-Simulation und Experiment	168
7.4	Der Einfluß energetischer Oberflächenheterogenitäten auf die Physisorption	173
7.5	Ternäre Adsorptionsgleichgewichte	183
7.6	Einfluß der Molekülgröße auf die Kinetik bei der Oberflächenkatalyse	187
7.7	Adsorption auf unregelmäßigen Oberflächen	195
8	Zusammenfassung der Ergebnisse	209
9	Ausblick	210

A	Anhang	213
A.1	Zustandsänderung eines Teilchens	213
A.2	Bestimmung der radialen Verteilungsfunktion	215
A.3	Festkörpermodell für eine zylindrische Kapillare	215
A.4	Charakterisierung von Physisorptionsisothermen	217
A.5	Isothermenparameter der gemessenen Reinstoffadsorptionsisothermen	219

Verzeichnis der wichtigsten Symbole

A	Adsorbensoberfläche
a	Kante eines regelmäßigen Sechsecks
b	Konstante der <i>Langmuir</i> -Isotherme bzw. der <i>Sips</i> -Isotherme
C	BET-Isothermenkonstante
c_i	Konzentration der Komponente i in der Gasphase
c_{0i}	Eingangskonzentration der Komponente i in der Gasphase
D	Porenradius
d	Gleichgewichtsabstand der Adteilchen
d	Abstand eines Fluidteilchens zu einem Feststoffpartikel
F	freie <i>Helmholtz</i> -Energie
\mathbf{F}_{ij}	Kraft zwischen den Teilchen i und j
f	beliebige Zustandsfunktion
G	freie <i>Gibbs</i> -Enthalpie
$g(r)$	radiale Verteilungsfunktion
$g(\varepsilon)$	Verteilungsfunktion der Adsorptionsenergie
$H(x)$	<i>Hamilton</i> -Funktion
K	kinetische Energie
K	Konstante der CS-Isotherme
K_i^H	<i>Henry</i> -Konstante der Komponente i
k	numeriertes Segments eines gerade adsorbierenden Teilchens
k_B	<i>Boltzmann</i> -Konstante
l	numerierte Teilchen im adsorbierten Zustand
k	Geschwindigkeitskonstante der Reaktion
l_b	Bindungslänge
L_x, L_y, L_z	Länge der Simulationszelle in X -, Y -, Z -Richtung
l_{ik}	Abstand eines Teilchens i zum k -ten Feststoffteilchen
M	Molmasse
M	Zahl der Stichproben
m	Summe der adsorbierten Teilchen
m	Masse eines Teilchens
N	Zahl der Teilchen im μVT -Ensemble
N	Gesamtzahl der Adsorptionsplätze
N_i	Teilchenzahl der Komponente i
N_i^Σ	Zahl der adsorbierten Teilchen der Sorte i pro Fläche (Exzeßgröße)
N_i^σ	Zahl der adsorbierten Teilchen der Sorte i (Exzeßgröße)
n_i^a	adsorbierte Stoffmenge der Komponente i
n_i°	adsorbierte Stoffmenge bei $p_i^\circ(\pi)$
n_i^∞	adsorbierte Stoffmenge der Komponente i in einer vollständigen Monoschicht

n_t	adsorbierte Gesamtstoffmenge
\dot{n}	Stoffmengenstrom
n	Dichte der Feststoffzentren
\mathbf{O}	Orientierungsvektor
P	Kriterium für die Akzeptanz einer Zustandsänderung
$P(x)$	Zustandsdichte vom Zustand x
p_{Gl}	Dampfdruck einer Flüssigkeit
p_i	Druck der Komponente i in der Gasphase
$p_i^\circ(\pi)$	Gleichgewichtsdruck der reinen Komponente i beim Spreitungsdruck π
R	Radius eines Feststoffpartikels
R	allgemeine Gaskonstante
R_j	Anzahl der Adsorptionsplätze, die das Teilchen j bedeckt
r_i	Anzahl der Adsorptionsplätze, die von Teilchen der Sorte i bedeckt werden
r_{ij}	Abstand der Teilchen i und j
r_{tr}	<i>truncation</i> -Radius
\mathbf{r}_i	Positionsvektor des Teilchens i
$\dot{\mathbf{r}}$	Geschwindigkeit
$\ddot{\mathbf{r}}$	Beschleunigung
T	Temperatur
t	Zeit
U	innere Energie
V	Volumen
\dot{V}	Volumenstrom
$v_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$	Wechselwirkungspotential der Teilchen i und j
W	Wahrscheinlichkeit für eine Zustandsänderung
w_i	Potentialparameter
x_i	Molenbruch der Sorte i in der adsorbierten Phase
x	Koordinate auf der X -Achse
y	Molenbruch der Sorte i in der Gasphase
Z_K	Zustandssumme der Konfiguration
Z_k	Abstand des k -ten Feststoffatom zur Oberfläche
Z	kanonische Zustandssumme
Z_i	molekulare Zustandssumme
z	Koordinationszahl auf einem Gitter

griechische Symbole

α	Winkel für die Orentierung eines Teilchens
β	Abkürzung für $1/k_{\text{B}}T$
Γ_i	Adsorptionsüberschuß der Komponente i
γ_i	Aktivitätskoeffizient der Komponente i in der adsorbierten Phase

Δ	Schichtabstand zwischen den hexagonalen Schichten im Graphit
ε_{ij}	Potentialtiefe für die Wechselwirkungen der Teilchen i und j
ζ	gleichverteilte Zufallszahl
η	Parameter der <i>Sips</i> -Isotherme
θ	Kugelkoordinate
θ_i	relative Flächenbedeckung mit Molekülen der Sorte i
Λ_{ij}	Parameter für die geometrischen Wechselwirkungen der Teilchen i und j
λ_{ij}	Parameter für die geometrischen Wechselwirkungen der Sorten i und j
μ_i	chemisches Potential der Sorten i
π	Spreitungsdruck
ρ	Dichte der Feststoffatome
$\rho_l(z)$	Zahl der Möglichkeiten, die Segmente eines Teilchens l um einen Gitterplatz auf der unbedeckten Oberfläche anzuordnen
σ_i	Querschnittsfläche der Komponente i
σ_M	Platzbedarf
σ_i	Stoßquerschnitt des Teilchen i
$\sigma_l(z)$	Zahl der identischen Konfigurationen, die ein Teilchen l auf einem Gitter mit der Koordinationszahl z einnehmen kann
τ	Kantenverhältnis von Rechtecken
Φ	Potentielle Energie im Teilchenensemble
φ	Zylinderkoordinate
ϕ	Spreitungsdruckterm
χ	Zustand im Teilchenensemble
Ω	Konfigurationsraum

Hochgestellte Indizes

a	adsorbiert
b	bulk
cs	composite sphere
f	fluid
Gl	Gleichgewicht
hc	hard core
LJ	Lennard-Jones
s	solid
sf	solid-fluid
∞	monomolekulare Bedeckung
Σ	excess

Tiefgestellte Indizes

f	fluid
---	-------

L	Langmuir
s	solid
sf	solid-fluid
tr	truncation

Abkürzungen

BET	Isothermenmodell nach Brunauer, Emmett und Teller
CS	Continuous Surface
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
HIAS	Heterogeneous Ideal Adsorbed Solution
IAS	Ideal Adsorbed Solution
LH	Langmuir-Hinshelwood
MC	Monte-Carlo
MD	Molekular-Dynamik
MIAS	Multiphase Ideal Adsorbed Solution
RAS	Real Adsorbed Solution
SPD	Spreading Pressure Dependent
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
PRAS	Predictive Real Adsorbed Solution
VSM	Vacancy Solution Model

1 Einleitung

1.1 Geschichtliche Entwicklung der Adsorption

Aus einem Papyrus von 1550 v. Chr. geht hervor, daß die Ägypter Tonerde und Holzkohle als antiseptische Mittel für medizinische Zwecke nutzten. Bereits 600 v. Chr. erkannte man, daß durch Holzkohle geleitetes Wasser zu einer verbesserten Trinkwasserqualität führen kann [1]. Seit dem ausgehenden 18. Jahrhundert wurde mit Hilfe von Holzkohle Zuckerrohstoff gereinigt, um dadurch eine verbesserte Kristallisation zu erzielen. Die durch Verkohlung von tierischen Stoffen erhaltene Tierkohle wurde zur Entfärbung von Wein verwendet. Obwohl man schon früh die Adsorptionseigenschaften von porösen Stoffen zu nutzen wußte, verstand man die ablaufenden Vorgänge noch nicht. Erst die Phlogistiker¹ begannen mit der Erforschung des noch unbekanntes Phänomens der Adsorption.

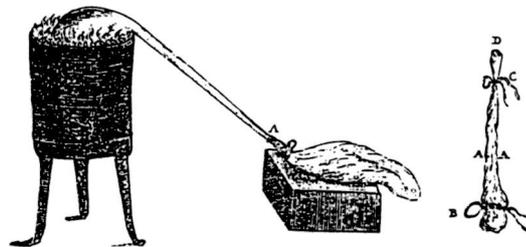


Abb. 1-1: Versuchsanordnung nach C. Scheele.

Das wahrscheinlich älteste wissenschaftlich dokumentierte Experiment zur Gasadsorption stammt von dem Apotheker und Privatgelehrten Scheele [2] im Jahre 1777:

„Ich füllte eine kleine Retorte halb mit recht trockenen zerriebenen Kohlen und band eine von Luft ausgeleerte Blase vor. Sobald die Retorte heiß geworden, wurde die Blase ausgedehnt, und wie sie am Boden glüete, wollte sie sich nicht weiter ausdehnen. Darauf ließ ich die Retorte erkalten, und die Luft zog sich aus der Blase wieder in die Kohlen zurück. Die Luft nahm etwa achtmal mehr Raum ein als die Kohlen.“

Wenig später wurden die Adsorptionseigenschaften poröser Holzkohlen von Abbé Fontana [3] und von Priestley in einem ähnlichen Versuch bestätigt. Durch eine systematische Versuchsserie kam de Saussure (1814) zu der Auffassung, daß die von der Holzkohle aufgenommene Gasmenge proportional zur Oberfläche der Kohle ist. Bei seinen Untersuchungen kühlte er glühende Kohlen unter Quecksilber ab und schleuste sie anschließend in einen mit Gas gefüllten Zylinder ein. Auf diese Weise untersuchte er fast ein Dutzend unterschiedliche Gase.

¹Wissenschaftler, die im 18. Jh. der Auffassung waren, daß allen brennbaren Körpern beim Verbrennungsvorgang ein Stoff, das sog. Phlogiston, entweicht.

Angeregt durch diese Arbeiten stellte *Mitscherlich* (1843) eine Abhängigkeit zwischen der Aufnahmefähigkeit und der Porosität eines Feststoffs fest. Er berechnete den mittleren Porendurchmesser einer untersuchten Aktivkohle und bestimmte die Monoschichtdicke von Kohlendioxid auf der Feststoffoberfläche. Den Porendurchmesser bestimmte er auf $10\ \mu\text{m}$ und für die Schichtdicke des CO_2 Films fand er $5\ \mu\text{m}$. [4]

Schon 1871 veröffentlichte *Sir Thomson (Lord Kelvin)* [5] eine Gleichung, mit der sich der Radius einer mit Flüssigkeit gefüllten Zylinderpore aus dem Druck der Gasphase und dem Kontaktwinkel der gekrümmten Flüssigkeitsoberfläche berechnet. Mit ihrer Hilfe lassen sich aus den gemessenen Sorptionsisothermen die Porenweitenverteilungen von Feststoffen bestimmen.

1881 stellte *Kayser* [6] einen mathematischen Zusammenhang zwischen der von einem Feststoff aufgenommenen Gasmenge und dem Gasdruck auf. Diese erste Isothermengleichung war allerdings rein empirischer Natur und hatte noch keine theoretische Grundlage. Unter Anwendung der kinetischen Gastheorie leitete schließlich *Langmuir* 1916 [7] im Rahmen seiner Theorie zur Adsorption in monomolekularen Grenzschichten die bislang bekannteste Adsorptionsgleichung her. Diese Gleichung und das Ende der dreißiger Jahre von *Brunauer, Emmett* und *Teller* [8] entwickelte BET-Modell, das die Beschreibung von Mehrschichtenadsorption erlaubt, wird bis heute dazu benutzt die spezifischen Oberflächen von porösen Feststoffen zu charakterisieren.

Die erste großtechnische Anwendung für einen Adsorptionsprozeß hatte die Firma *BAYER* im Jahr 1917. Aus ökonomischen Gründen baute sie zunächst eine Versuchsanlage zur Rückgewinnung von Lösungsmitteln aus Abluftströmen. Die technische Anlage ging schließlich 1923 auf dem Werksgelände Elberfeld in Betrieb.

1.2 Praxisrelevanz für industrielle Prozesse

Heute spielen Adsorptionsprozesse in vielen großtechnischen Verfahren eine wichtige Rolle. Zum Beispiel läßt sich die physikalische Adsorption neben den konventionellen Methoden wie Rektifikation und Absorption als Reinigungs- und Trennverfahren für Gase und Flüssigkeiten einsetzen. Insbesondere dann, wenn die abzutrennenden Stoffe in geringer Konzentration vorliegen, kann die adsorptive Stofftrennung gegenüber der thermischen Stofftrennung von wirtschaftlicher Bedeutung sein. Einen unvollständigen Überblick über die technische Anwendung von Physisorptionsverfahren liefert die Zusammenstellung in Tabelle 1-1. Gleichwohl spielen Adsorptionsprozesse auch bei der heterogenen Katalyse eine wichtige Rolle.

Motiviert durch die große Anwendungsvielfalt von Adsorptionsprozessen hat die wissenschaftliche Erforschung seit *Scheele* ein intensives Interesse erfahren. Während damals die Befriedigung der wissenschaftlichen Neugier der wichtigste Beweggrund für die Forscher war, stehen heute wirtschaftliche und ökologische Gesichtspunkte im Vordergrund. Bei der Entwicklung neuer Produktionsverfahren oder der Optimierung bereits laufender Produktio-

Adsorptionsprozeß	Adsorbens
Trennung von Gasmischen	
N ₂ /O ₂	Zeolithe/Kohlenstoffmolekularsiebe
NH ₃ /H ₂	Aktivkohle
H ₂ O/Ethanol	Zeolithe
H ₂ S/CS ₂ Viskoseindustrie	Aktivkohle
H ₂ von Raffineriegasen	Aktivkohle/Molekularsiebe
Zu- und Abluftreinigung	
Atemschutzfilter	Aktivkohle
Dunstabzugshauben	Aktivkohle
Lösungsmittelrückgewinnung	Aktivkohle
Gasentschwefelung	Aktivkohle/Al ₂ O ₃
Gasreinigung	
Trocknung von Erdgas	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ /Zeolithe
Trocknung von Luft	SiO ₂
Flüssigphasenadsorption	
Reinigung von Trinkwasser	Aktivkohle
Trägermaterial für Fermentationsbiologien	Aktivkohle/u. a.
Entchlorung von Schwimmbadwasser	Aktivkohle
Entphenolung industrieller Abwässer	Aktivkohle

Tab. 1-1: Anwendungen von Physisorptionsverfahren.

nen bestimmen eine Vielzahl von unterschiedlichen Faktoren über den Erfolg des Vorhabens. Besonders in puncto Wirtschaftlichkeit, Produktqualität, Umweltverträglichkeit und Sicherheit werden heute höchste Ansprüche gestellt. Um diese zu gewährleisten, ist man auf die Erfahrungswerte von Versuchsanlagen im Labor bzw. im halbtechnischen Maßstab angewiesen. Für die Berechnung dieser Versuchsanlagen und die Verwertung der gewonnenen Ergebnisse auf die technische Anlage (*scale up*) benötigt der Verfahrenstechniker ein grundlegendes Verständnis für die ablaufenden Vorgänge. Um dieses umsetzen zu können, benötigt er mathematische Modelle, mit deren Hilfe sich unter Kenntnis der kinetischen Parameter und wesentlicher Gleichgewichtsdaten, die charakteristischen Daten der fertigen Anlage vorausberechnen lassen. Kinetische Modelle, mit denen sich der Stofftransport in einem technischen Adsorber beschreiben läßt sind bereits bekannt. *Otten* und *Kast* [9] gelang bereits die zuverlässige Berechnung von Durchbruchkurven in einem Festbettadsorber allein mit Hilfe von Stofftransportparametern und Gleichgewichtsdaten, die einem Einzelkornexperiment entstammen. Weitaus größere Probleme bereitet zur Zeit noch die Modellierung von Adsorptionsgleichgewichten. Da das Adsorptionsgleichgewicht von einer Vielzahl von Einflußgrößen abhängt, man aber naturgemäß nur einige wenige davon bei der mathematischen Beschreibung berücksichtigen kann, werden eine große Zahl unterschiedlicher Isothermengleichungen (siehe z. B. Abb. 1-2) diskutiert.

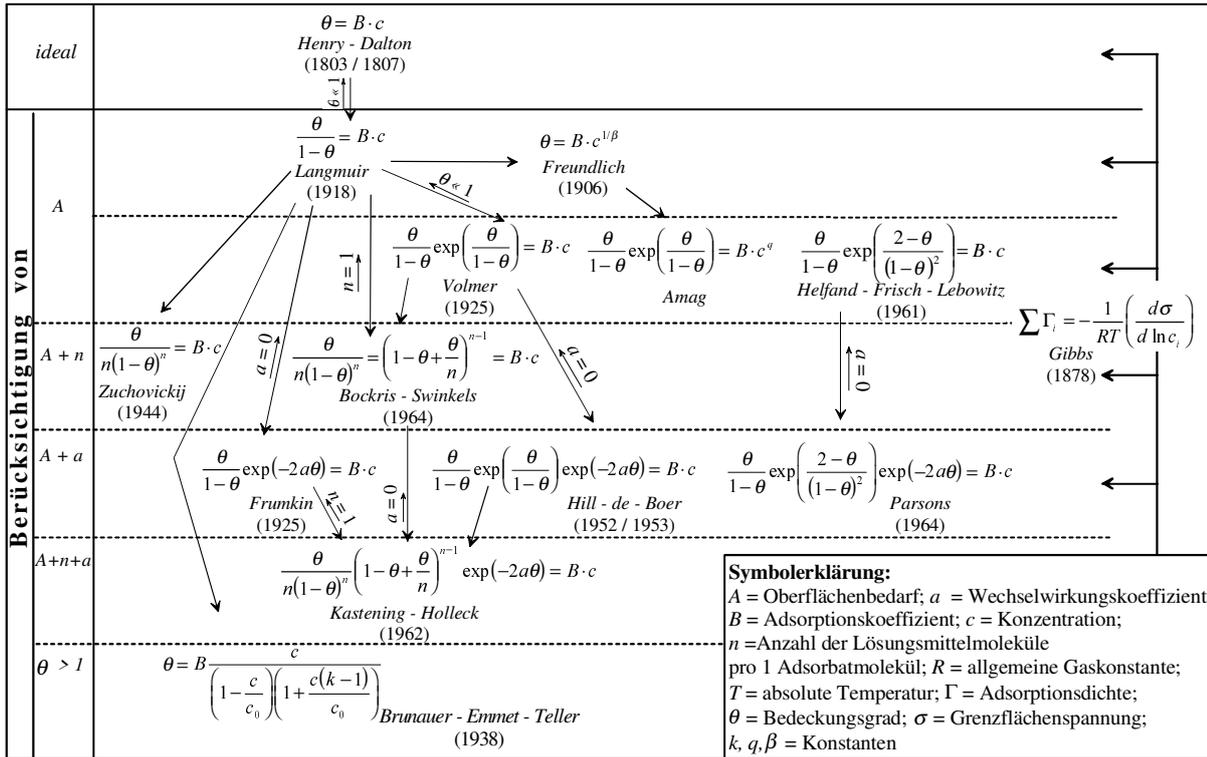


Abb. 1-2: Übersicht einiger Adsorptionsisothermen für Reinstoffe [10]

Ein häufiges Problem besteht nun darin, daß man i. d. R. keinen Anhaltspunkt darüber hat, welches der bekannten Modelle bei einem gegebenen Adsorptionssystem zu brauchbaren Ergebnissen führt. Im Einzelfall muß also das passende Modell durch eine experimentelle Überprüfung bestimmt werden. Hat man es mit einem Einkomponentensystem zutun, lassen sich hierfür handelsübliche vollautomatisierte Meßanlagen nutzen. Bei fast allen technisch relevanten Adsorptionsprozessen liegt jedoch ein Mehrkomponenten-Adsorptionsproblem vor, dessen experimentelle Bestimmung mit einem ungleich höheren Meßaufwand verbunden ist. Angesichts der großen Datenmenge, die bei der umfassenden Charakterisierung der Koadsorptionsgleichgewichte anfallen, ist man bemüht die Mehrkomponenten-Adsorptionsgleichgewichte anhand der leichter zugänglichen Reinstoffisothermen zu bestimmen. Für diese in der Praxis wichtige Aufgabenstellung existieren bereits eine Fülle von unterschiedlichen Rechenmodellen (siehe dazu z. B. [11, 12, 13, 14, 15]). Aber auch bei der Vorausberechnung von Gemischgleichgewichten wird man erfahrungsgemäß mit dem grundlegenden Problem konfrontiert, daß man nicht von vornherein abschätzen kann, welches der angebotenen Adsorptionsmodelle zu zuverlässigen Vorhersagen führt. Trotz intensiver Forschung ist es bislang nicht gelungen, in einem einzigen Mehrkomponenten-Adsorptionsmodell derart viele Einflußgrößen unterzubringen, daß sich deren Gültigkeit über eine größere Zahl von unterschiedlichen Mehrkomponenten-Adsorptionsgleichgewichten erstreckt. Oftmals ist es sogar schwierig, den Grund für das Versagen einer Modellvorhersage auszumachen. Es ist deshalb wichtig, im Experiment zu klären, welche der zahlreichen Einflußgrößen die Lage des Gleichgewichts maßgeblich beeinflussen und welche zu vernachlässigen sind.

1.3 Begriffsklärung

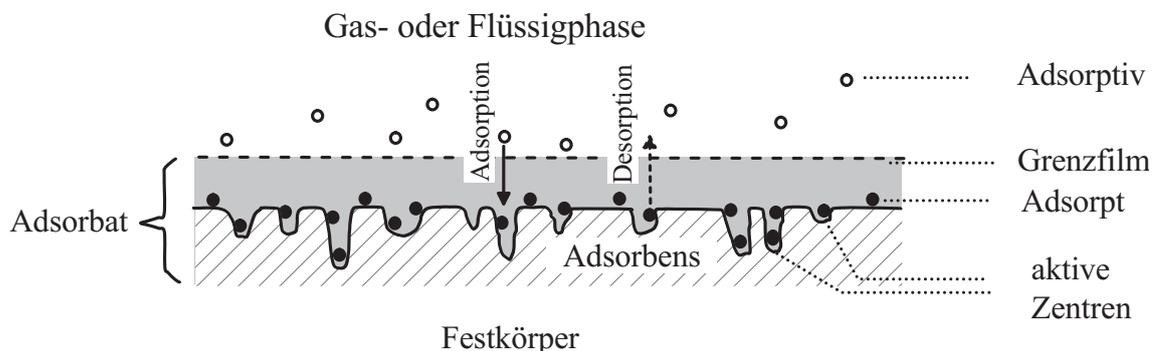


Abb. 1-3: Adsorption an einem Festkörper [16].

Als Adsorption (lat. *ad-sorbeo*) bezeichnet man Phänomene, die zu einer Anreicherung von Teilchen einer fluiden Phase (*Adsorptiv*) an die Phasengrenzfläche einer benachbarten Phase führen. Die Grenzfläche zwischen den beiden koexistierenden Phasen wird durch Oberflächenatome einer Flüssigkeit oder eines Feststoffes (*Adsorbens*) gebildet. Da die Oberflächenatome der festen oder flüssigen Phase anderen Wechselwirkungen ausgesetzt sind als die Moleküle aus dem Inneren der Phase, kann man fast immer eine Adsorption von Gasen oder Flüssigkeiten an Feststoffoberflächen beobachten. Eine Ausnahme bildet das Edelgas Helium, das aufgrund seiner geringen Polarisierbarkeit kaum Wechselwirkungen mit den Atomen einer Feststoffoberfläche ausbildet. Diesen Sachverhalt macht man sich zum Beispiel bei der Gewinnung von Helium aus Luft zunutze.

Die unterschiedlichen Wechselwirkungen der adsorbierenden Moleküle mit den Oberflächenatomen des Adsorbens haben zur Folge, daß die adsorbierte Phase (*Adsorbat* oder *Adsorbatphase*) eine gegenüber der fluiden Phase veränderte Zusammensetzung aufweist. Auf diesem Phänomen beruhen eine Reihe von unterschiedlichen adsorptiven Trenn- und Reinigungsverfahren, wie z. B. die Adsorptions-Chromatographie.

Nach der Art und der Stärke der Wechselwirkungen unterscheidet man weitgehend willkürlich zwischen *Physisorption* und *Chemisorption*. Die Physisorptionskräfte sind vor allem auf die weitreichenden dafür aber relativ schwachen *van der Waals*'schen Wechselwirkungen (Dipol-, Dispersions-, Induktionskräfte) zurückzuführen.

Bei der Chemisorption haben die Kräfte, die für das Haften an der Feststoffoberfläche verantwortlich sind, eher die Natur einer chemischen Bindung. Da die Reichweiten der Chemisorptionskräfte sehr kurz sind, kann sich auf der Oberfläche nur eine monomolekulare Adsorptionsschicht ausbilden. Dagegen ist bei der Physisorption eine Adsorption in mehreren Schichten möglich, wobei der Übergang zur Kondensation fließend verläuft.

Die Chemisorption hat vor allem bei der heterogenen Katalyse eine wichtige Bedeutung. Hierbei liegt der Katalysator, an dessen Oberfläche die Reaktion stattfindet, als unlöslicher Fest-

stoff im Reaktionsmedium vor. Durch die Bindung an die Katalysatoroberfläche werden die Ausgangsstoffe in einen für die Reaktion günstigen, aktivierten Zustand versetzt.

1.4 Aufgabenstellung

Ein Modell, das trotz der genannten Schwierigkeiten recht erfolgreich war, ist das von *Myers* und *Prausnitz* eingeführte „*ideal adsorbed solution model*“ (IAS-Modell) [17]. Warum gerade die Beschreibung vieler Koadsorptionsgleichgewichte mit diesem Modell besser gelingt, als mit vielen anderen Modellen, ist wahrscheinlich auf dessen thermodynamischen Ursprung zurückzuführen. Während die auf statistischen Betrachtungen fußenden Modelle direkt von der Modellvorstellung der Reinstoffgleichgewichte abhängen, werden bei der rein thermodynamischen Betrachtungsweise des IAS-Modells lediglich allgemeine Gleichgewichtsbeziehungen vorausgesetzt. Damit ist die Theorie an keine bestimmte Reinstoffisotherme gebunden. Man benötigt lediglich eine mathematische Beziehung, mit der sich die Reinstoffadsorptionsdaten interpolieren lassen. Trotz dieser Vorzüge lassen sich auch mit diesem Modell nicht immer brauchbare Ergebnisse erzielen. Auffällig ist, daß oftmals dann falsche Vorhersagen mit Hilfe der IAS-Theorie erzielt werden, wenn die koadsorbierten Moleküle verschieden große Moleküldurchmesser besitzen [18]. Diese Beobachtung nahmen *Meyer* und *Hesse* [19] zum Anlaß ein neues Modellkonzept zu entwickeln, das den bei der IAS-Theorie unberücksichtigten Einfluß der unterschiedlichen Molekülgrößen mit einbezieht. Tatsächlich kam *Meyer* [20] bei seinen Experimenten mit dem neuen sogenannten „*continuous surface*“-Modell, kurz CS-Modell, zu unterschiedlichen Vorhersageergebnissen als mit dem IAS-Modell. Da aber mit keinem der beiden Modelle eine größere Anzahl der untersuchten Systeme zufriedenstellend vorausberechenbar war, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden, welches Modell zu verlässlicheren Vorhersagen führt. Ein Anliegen dieser Arbeit war es deshalb, zu klären, inwieweit die Vorhersagen des CS-Modell tatsächlich zutreffen.

1.5 Kurzbeschreibung

Ziel dieser Arbeit war es, die Brauchbarkeit eines vor kurzem von *Meyer* und *Hesse* vorgestellten Konzepts zur Berechnung von Gemischadsorptionsgleichgewichten zu prüfen. Bei der mathematischen Modellierung mit dem sog. „*continuous surface model*“ gehen sie von einer kontinuierlichen Adsorbensoberfläche aus, d. h. die adsorbierenden Moleküle sind nicht auf definierte Adsorptionszentren festgelegt.

Zunächst wurde das Modell anhand von Koadsorptionsmessungen mit Gemische aus Methanol und *n*-Butanol auf verschiedenen Adsorbentien geprüft. Die Ergebnisse zeigten, daß eine zufriedenstellende Vorhersage der Gleichgewichte auf Basis der zuvor gemessenen Reinstoffisothermen nur in Einzelfällen gelang. Bei einigen der untersuchten Systeme konnte sogar das bekannte IAS-Modell [17] bessere Vorhersagen liefern, als das zu untersuchende

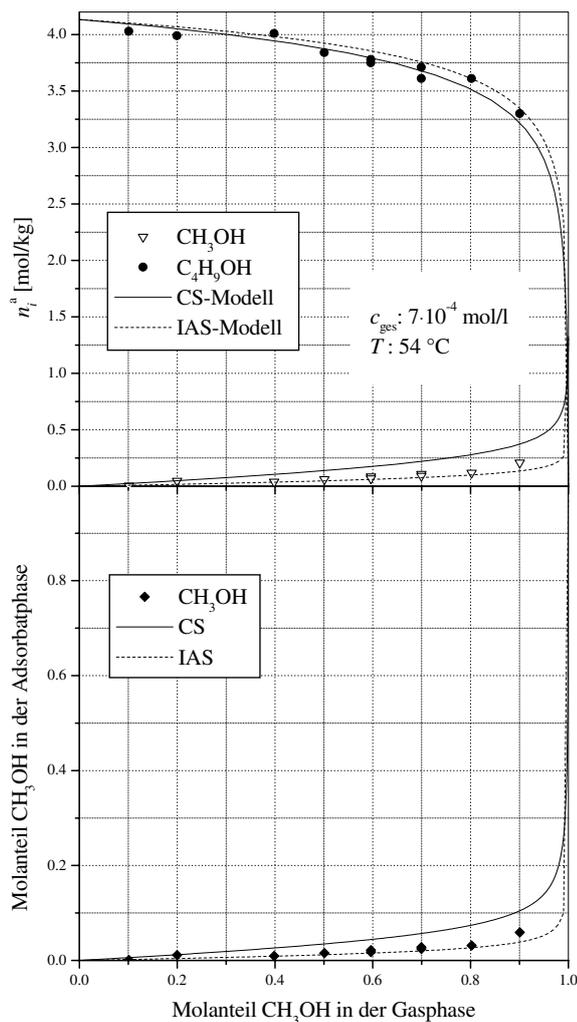


Abb. 1-4: Koadsorptionsgleichgewicht im System Methanol/Butanol/Aktivkohle *Desorex K40*. **Bild oben:** adsorbierte Stoffmengen, **Bild unten:** Zusammensetzung der Adsorbatphase.

CS-Modell. Diese Beobachtung ist in Abb. 1-4 am Beispiel der Koadsorptionsisothermen von Methanol und Butanol an Aktivkohle verdeutlicht.

Da das CS-Modell nur wenige der unterschiedlichen Einflüsse auf das reale Adsorptionsgleichgewicht berücksichtigt, kann man von diesem Modellansatz keine exakte Übereinstimmung der gemessenen Adsorptionsgleichgewichte mit den Modellvorhersagen erwarten. Das gleiche sollte aber auch für das IAS-Modell gelten. Es war deshalb nicht einzusehen, warum gerade das IAS-Modell bei der Vorhersage der Gemischgleichgewichte besser abschneiden sollte, als das CS-Modell.

Um auf diese Frage eine Antwort zu finden wurden umfangreiche *Monte-Carlo*-Simulationen durchgeführt, bei denen einzelne Einflußgrößen gezielt verändert werden konnten. Bei der Auswertung der Ergebnisse stellte sich heraus, daß immer dann besonders große Abweichungen zwischen den Simulationsergebnissen und den Vorausberechnungen des CS-Modells zu beobachten waren, wenn der Größenunterschied der koadsorbierten Moleküle besonders

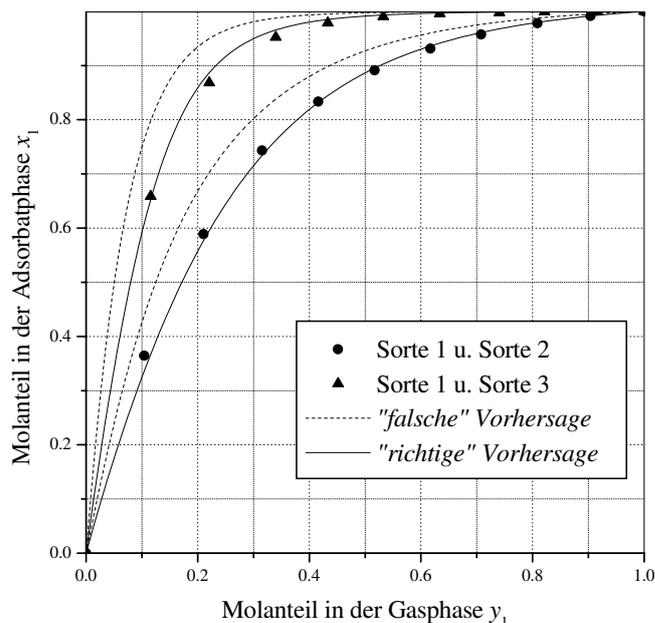


Abb. 1-5: Simulierte und nach dem CS-Modell vorausberechnete Koadsorptionsgleichgewichte unterschiedlich großer Teilchen auf einer ebenen Oberfläche. Das Größenverhältnis zwischen Sorte 1 und Sorte 2 beträgt 1 : 2.8 und zwischen Sorte 1 und Sorte 3 1 : 5.4. **Punkte:** Simulation, **Kurven:** Modellvorhersagen.

groß war. In Abbildung 1-5 ist die im *Monte-Carlo*-Experiment ermittelte Zusammensetzung der Adsorbatphase für ein binäres Teilchengemisch dargestellt. Da bei der Durchführung der Simulationsrechnungen die gleichen Annahmen vorausgesetzt wurden wie bei dem CS-Modell, war dies ein unerwartetes Ergebnis.

Zunächst wurde deshalb geprüft, ob die Modellparameter richtig bestimmt wurden und ob die mit dem Modell verbundenen Näherungen ihre Berechtigung haben. Ein besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Ermittlung der sog. Geometrieparameter gerichtet, die anhand von Modellrechnungen zu bestimmen sind. Diese Parameter beschreiben die geometrischen Behinderungen, die die Teilchen bei ihrer Adsorption auf einer kontinuierlichen Oberfläche erfahren.

Letztendlich hat sich anhand der durchgeführten Computersimulationen herausgestellt, daß die Abweichungen zwischen Theorie und Experiment durch eine fehlerhafte Isothermengleichung² hervorgerufen wurden.

Nachdem die Isothermengleichung korrigiert wurde, zeigen die im Simulationsexperiment ermittelten Gleichgewichtsdaten eine gute Übereinstimmung mit dem theoretischen CS-Modell (s. Abb. 1-5). Auch die experimentellen Ergebnisse zeigten nun eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den Modellvorhersagen.

²Ein Schreibfehler in der Konfigurationszustandssumme ([20], S. 60, Gl. (5.50)) führte zu einer falschen Isothermengleichung.

2 Thermodynamik der Adsorption

Um Adsorptionsgleichgewichte mit den fundamentalen Gleichungen der klassischen Thermodynamik zu beschreiben, stellt man sich ein heterogenes System bestehend aus zwei homogenen Phasen α , β und dem Phasenübergangsgebiet vor. Geht man von einer Gasadsorption an einer festen Oberfläche aus, wird die Phase α von der Festkörperoberfläche und die Phase β von der Gasphase gebildet. Unter dem Einfluß der Feststoffoberfläche ändern sich die Eigenschaften der Gasphase, so daß sich in ihrer unmittelbaren Nähe eine Phasengrenzschicht, die Adsorbatphase, ausbildet. Obwohl die Grenzschicht in realen Systemen nicht exakt definiert ist und sich die Ausdehnung der Adsorbatphase aufgrund der weitreichenden zwischenmolekularen Potentiale über mehrere Moleküllagen erstrecken kann, wird die Adsorbatphase als zweidimensionale Schicht definiert. Im Phasengleichgewicht wird die Dichte in der Gasphase

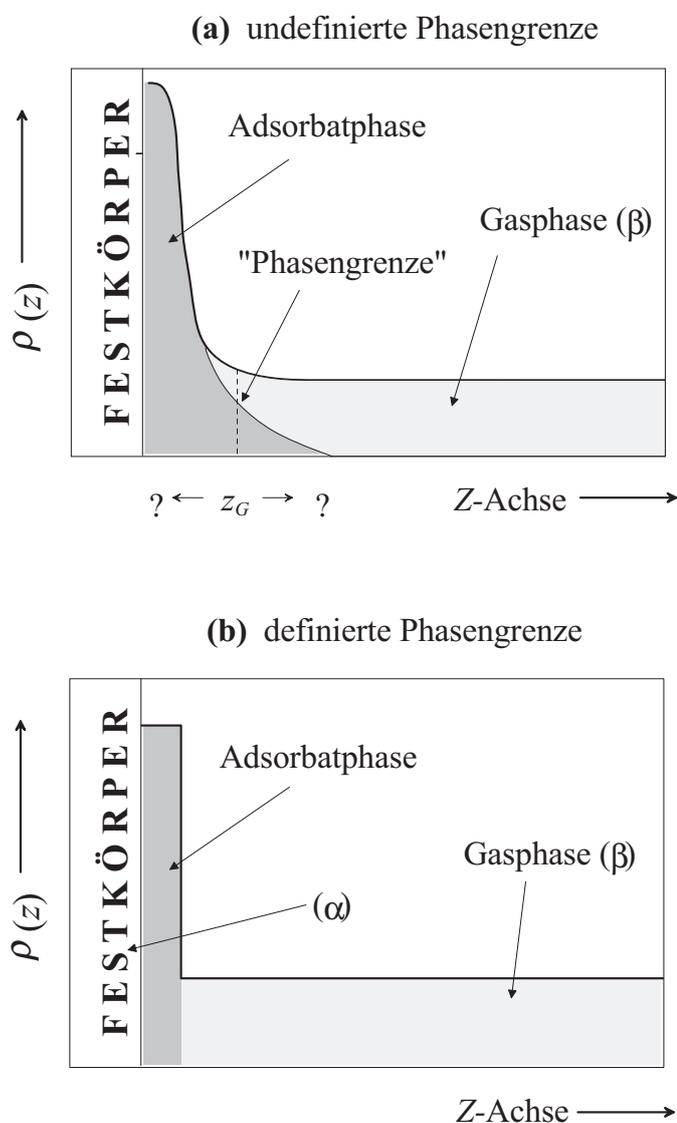


Abb. 2-1: Modell der zweidimensionalen Adsorbatphase, (a) Dichteverlauf entlang der Z -Achse in einem realen System, (b) Theorie der getrennten Phasen nach *Gibbs*.

und in der Adsorbatschicht gemäß der Abb. 2-1b als konstant betrachtet.

Die Adsorbatphase wird als ein offenes System behandelt, bei dem der Austausch von Arbeit, Wärme und Masse mit der Umgebung möglich ist. Eine wichtige Annahme für die folgenden Betrachtungen besteht darin, daß sich die Adsorbatphase mit der Festkörperoberfläche in jedem Zustand im thermischen und mechanischen Gleichgewicht befindet. Das bedeutet die thermodynamischen Eigenschaften der Festkörperoberfläche ändern sich mit der Bedeckung nicht oder nur unwesentlich und werden deshalb als von ihr unabhängig angesehen. Im folgenden braucht man deshalb nur die Gleichgewichtsbeziehungen zwischen der Gasphase und dem Adsorbatfilm betrachten.

2.1 Gibbs-Duhem'sche Gleichung

Während der Zustand einer dreidimensionalen Fluidphase durch die intensiven Größen Volumen V , Temperatur T , Druck p sowie den extensiven Variablen n_i für die Stoffmengen der Phasenkomponenten bestimmt ist, läßt sich die Adsorbatphase durch T , die adsorbierten Stoffmengen n_i^a , sowie den zweidimensionalen Variablen spezifische Adsorbensoberfläche A und Spreitungsdruck π , charakterisieren. Der Spreitungsdruck³, der auch als Film- oder Oberflächendruck bezeichnet wird, kann hierbei als die Änderung der Grenzflächenspannungen von Festkörper-Inertgas und Festkörper-Gas vor und nach der Adsorption:

$$\sigma_0 - \sigma \equiv \pi > 0 \quad (2-1)$$

verstanden werden. Das thermodynamische Gleichgewicht des Adsorptionssystems läßt sich in Analogie zu einem Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht behandeln. Analog zu den Gibbs'schen Fundamentalgleichungen läßt sich die freie Enthalpie G der adsorbierten Phase für ein n -Komponenten System in Abhängigkeit von π , T und der Zusammensetzung n_i^a formulieren:

$$dG = \frac{\partial G}{\partial T} dT + \frac{\partial G}{\partial \pi_i} d\pi_i + \frac{\partial G}{\partial n_i^a} dn_i^a. \quad (2-2)$$

Mit Hilfe der bekannten thermodynamischen Grundgleichungen lassen sich $\frac{\partial G}{\partial T}$ durch die Entropie S der adsorbierten Phase, $\frac{\partial G}{\partial \pi_i}$ durch die spezifische Oberfläche A des Adsorbens und $\frac{\partial G}{\partial n_i^a}$ durch das chemische Potential μ_i^a der Adsorbatphase ausdrücken. Für die Gl. (2-2) läßt sich also auch die Beziehung:

$$dG = -SdT + Ad\pi + \sum_i \mu_i^a dn_i^a \quad (2-3)$$

schreiben. Mit dem Euler'schen Theorem $G = \sum_i \mu_i^a n_i^a$ läßt sich für die freie Enthalpie anstelle des totalen Differentials auch die Beziehung

$$dG = \sum_i \mu_i^a dn_i^a + \sum_i n_i^a d\mu_i^a \quad (2-4)$$

³Als Spreitung bezeichnet man im allg. die Zunahme der Oberfläche (bzw. Abnahme der Oberflächenspannung) einer flüssigen Phase, die mit einer nicht mischbaren Flüssigkeit in Kontakt gebracht wird.

schreiben. Vergleicht man die Gl. (2-3) und Gl. (2-4) folgt hieraus die *Gibbs-Duhem'sche* Gleichung für die Adsorbatphase:

$$SdT - Ad\pi_i + \sum_i n_i^a d\mu_i^a = 0. \quad (2-5)$$

Das chemische Potential der Adsorbatphase

Da sich die Adsorbatphase per Definition wie ein zweidimensionales Fluid verhält, wird das chemische Potential μ_i^a einer Komponente der Mischung realer Adsorbate durch dieselbe Gleichung ausgedrückt wie bei einer realen Gasmischung, nur mit dem Unterschied, daß in dieser Gleichung statt des Drucks das Analogon $p_i^\circ(\pi_i)$ steht:

$$\mu_i(T, \pi_i, x_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i^\circ(\pi_i) + RT \ln(\gamma_i x_i). \quad (2-6)$$

Hierin steht $\mu_i^\circ(T)$ für die freie Energie der idealen Gasphasenkomponente i in ihrem Standardzustand und $p_i^\circ(\pi_i)$ ist der Gleichgewichtsdruck von i in der Gasphase, der sich bei dem Spreitungsdruck π_i und der Temperatur T der adsorbierten Phase einstellen würde, wenn i als einzig adsorbierende Komponente vorhanden wäre. Wie bei dem *Dalton'schen* Gesetz steht das Produkt aus Stoffmengenanteil x_i und $p_i^\circ(\pi_i)$ für den Partialdruck der Komponente i . In Analogie zu einem Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht sind für die Molekülsorten in der adsorbierten Phase Aktivitätskoeffizienten γ_i definiert, mit denen sich Abweichungen von einem idealen Verhalten des Systems erfassen lassen.

Aus Gl. (2-5) erhält man für isotherme Bedingungen einen Zusammenhang zwischen den Gleichgewichtsdrücken und dem Spreitungsdruck, der als *Gibbs'sche* Adsorptionsgleichung bezeichnet wird:

$$Ad\pi_i = \sum_i n_i^a d\mu_i^a. \quad (2-7)$$

Für eine einzelne Adsorptivsorte folgt mit dem Ausdruck für das chemische Potential Gl. (2-6) eine Möglichkeit den Spreitungsdruck aus einer gemessenen Adsorptionsisotherme zu berechnen:

$$Ad\pi_i = n_i^\circ RT d(\ln p_i^\circ(\pi_i)) \quad (2-8)$$

bzw.

$$\phi_i \equiv \frac{A\pi_i}{RT} = \int_0^{p_i^\circ} \frac{n_i^\circ(p_i^\circ)}{p_i^\circ} dp_i^\circ. \quad (2-9)$$

Hierin steht n_i° für die bei dem Spreitungsdruck π_i adsorbierte Stoffmenge der reinen Komponente i . Da die Grenzfläche A in i. d. R. unbekannt ist, ist es üblich, unter isothermen Bedingungen den linken Term der Gl. (2-9) durch den dimensionslosen sogenannten Spreitungsdruckterm ϕ_i zusammenzufassen.

Für die Lösung des Integrals ist es zweckmäßig den unbekanntem Zusammenhang zwischen der adsorbierten Stoffmenge n_i° und dem Gleichgewichtsdruck durch eine Adsorptionsbeziehung wie z. B. die Modellisotherme nach *Langmuir*, *Freundlich* oder *BET* zu ersetzen.

2.2 IAS-Theorie

Mit der von *Myers* und *Prausnitz* [17] aufgestellten „*ideal adsorbed solution theory*“, IAST, läßt sich mit Hilfe der Gl. (2-9) die Zusammensetzung der Adsorbatphase in einem Koadsorptionssystem vorausberechnen. Für den Fall einer idealen Lösung ($\gamma_i = 1$) liefert Gl. (2-6):

$$\mu_i(T, \pi_i, x_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i^\circ(\pi_i) + RT \ln x_i. \quad (2-10)$$

Für das chemische Potential der Gasphase läßt sich in der Regel ideales Verhalten voraussetzen, d. h. es gilt:

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(py_i), \quad (2-11)$$

wobei y_i für den Molenbruch in der Gasphase steht. Bei hohen Gasdichten sind die Partialdrücke durch die Fugazitäten zu ersetzen.

Setzt man als allgemeine Bedingung für Phasengleichgewichte die chemischen Potentiale aus den Gln. (2-11) und (2-10) gleich, so erhält man eine dem *Raoult*'schen Gesetz analoge Beziehung:

$$y_i p = x_i p_i^\circ(\pi_i); \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (2-12)$$

Unter der Bedingung, daß im Gleichgewicht der Spreitungsdruckterm ϕ_i unabhängig von der Adsorbatzusammensetzung ist, d. h.

$$\phi = \phi_1(p_1^\circ) = \phi_2(p_2^\circ) = \dots = \phi_n(p_n^\circ) \quad (2-13)$$

gilt, läßt sich mit den Beziehungen

$$\sum_i x_i = 1 \quad \text{und} \quad \sum_i y_i = 1 \quad (2-14)$$

und der Gl. (2-12) die Adsorbatzusammensetzung x_i eines Komponentengemisches aus den gemessenen Adsorptionsisothermen der Reinstoffe berechnen. Zur Berechnung des reduzierten Spreitungsdrucks nach Gl. (2-9) wird die gemessene Reinstoff-Adsorptionsisotherme mit Hilfe einer Isothermengleichung angeglichen. Theoretisch läßt sich hierfür eine beliebige mathematische Beziehung verwenden, sofern sie geeignet ist, den Isothermenverlauf über den gesamten Meßbereich zu beschreiben. Für die Lösung der Differentialgleichung (2-9) ist es allerdings hilfreich, wenn die angesetzte Isothermengleichung auf eine analytische Lösung führt.

Bislang gestattet die Lösung der Gleichung (2-12) lediglich die Berechnung der Komponentenzusammensetzung der Adsorbatphase. Um die insgesamt adsorbierte Stoffmenge zu berechnen, bedient man sich einer von *Lewis* [21] empirisch gefundenen Beziehung:

$$\frac{n_1^a}{n_1^\circ} + \frac{n_2^a}{n_2^\circ} = 1, \quad (2-15)$$

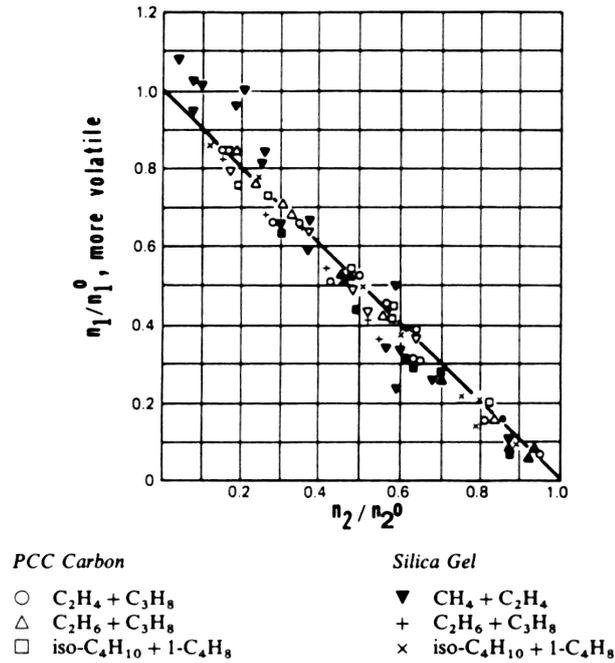


Abb. 2-2: Experimentelle Bestätigung der Lewis-Beziehung (Gl. (2-15)) für binäre Adsorptionsgleichgewichte [21].

wonach die Summe der Verhältnisse aus partiell adsorbierter Stoffmenge im Gemischgleichgewicht und adsorbierter Stoffmenge im Reinstoffsystem bei gleichem Adsorptivdruck i. d. R. den Wert 1 ergibt. Diese Gesetzmäßigkeit hat sich für eine Vielzahl von binären Kohlenwasserstoffgemischen bestätigt. Die Abb. 2-2 zeigt die von Lewis *et al.* [21] überprüften Reinstoff- und Mehrstoffadsorptionsgleichgewichte. Verallgemeinert man die Lewis-Regel auf Mehrkomponentengemische und dividiert die Gl. (2-15) durch die insgesamt adsorbierte Stoffmenge n_{ges} erhält man die Beziehung:

$$\frac{1}{n_{\text{ges}}} = \sum_i \frac{x_i}{n_i^{\circ}}. \quad (2-16)$$

Die Gl. (2-16) bildet für viele Mehrkomponenten-Adsorptionsmodelle die Grundlage zur Berechnung der adsorbierten Stoffmengen. Die bekanntesten Gemischadsorptionsmodelle, die sich dieser Beziehung bedienen, sind die Potentialtheorie, die IAS-Theorie und die aus der IAS-Theorie abgeleiteten Modelle, wie z. B. die Modelle: HIAST (*heterogeneous ideal adsorbed solution theory*), RAST (*real adsorbed solution theory*) und PRAST (*predictive real adsorbed solution theory*).

Die theoretische Begründung der Beziehung (2-15) setzt voraus, daß sich die molare spezifische Adsorbensoberfläche a bezüglich der Komponentenmischung ideal verhält. D. h. die Exzeßmischungsgröße von a ist gleich 0. Die Größe der molaren spezifischen Oberfläche setzt sich aus den molaren bedeckten Oberflächen der einzelnen Komponenten zusammen:

$$a = \sum_i x_i a_i^{\circ}. \quad (2-17)$$

Setzt man voraus, daß alle beteiligten Molekülsorten auf der Oberfläche gleich große Plätze beanspruchen, erhält man durch Division der Gl. (2-17) durch den Platzbedarf der Teilchen die Gl. (2-16).

Die Lösung des Gleichungssystems erfordert ein iteratives Suchverfahren, das im folgenden kurz geschildert wird.

Das Lösungsverfahren

Aus der Kombination von Gl. (2-12) und Gl. (2-14) folgt

$$\sum_i \frac{py_i}{p_i^\circ(\pi)} = \sum_i x_i = 1. \quad (2-18)$$

Bei vorgegebener Gasphasenzusammensetzung braucht man nur den Spreitungsdruckterm ϕ zu suchen, der die Gl. (2-18) erfüllt. Für den jeweiligen Wert von ϕ ist $p_i^\circ(\pi)$ über die integrierte Form der *Gibbs*'schen Adsorptionsisotherme in Kombination mit der Einzelisothermengleichung zugänglich. Für die Berechnungen in dieser Arbeit wurde i. d. R. die Isothermengleichung von *Sips* [22] verwendet

$$n_i^\circ = n_i^\infty \frac{b_i (p_i^\circ)^{\eta_i}}{1 + b_i (p_i^\circ)^{\eta_i}}, \quad (2-19)$$

welche erfahrungsgemäß für viele gemessenen Adsorptionsisothermen eine gute Korrelation liefert, wenn man die Isothermenparameter b_i , n_i^∞ und η_i ohne Rücksicht auf ihre theoretische Bedeutung anpaßt. Zudem liefert die Isothermengleichung, in Gl. (2-9) eingesetzt, eine analytische Lösung:

$$\phi_i = \frac{n_i^\infty}{\eta_i} \ln [1 + b_i (p_i^\circ)^{\eta_i}]. \quad (2-20)$$

Stellt man die Gleichung (2-20) nach $p_i^\circ(\pi)$ um, so erhält man:

$$p_i^\circ(\pi_i) = \frac{\left[\exp \left(\frac{\eta_i}{n_i^\infty} \phi_i \right) - 1 \right]^{\frac{1}{\eta_i}}}{b_i^{1/\eta_i}}. \quad (2-21)$$

Kombiniert man die Gln. (2-18), (2-21) und berücksichtigt man, daß $\phi = \phi_1 = \phi_2 = \dots = \phi_n$ ist, reduziert sich die Lösung der IAS-Theorie auf die Lösung der Gleichung:

$$\sum_i \frac{b_i^{1/\eta_i} py_i}{\left[\exp \left(\frac{\eta_i}{n_i^\infty} \phi \right) - 1 \right]^{\frac{1}{\eta_i}}} = \sum_i x_i = 1. \quad (2-22)$$

Mit Hilfe eines geeigneten iterativen Lösungsverfahrens wird ϕ solange variiert bis Gl. (2-22) erfüllt ist. Zur Lösung eignet sich zum Beispiel das Verfahren der fortgesetzten Intervallhalbierung (Bisektionsverfahren [23]). Das Verfahren zeichnet sich durch seine einfache Programmierung und seine Stabilität aus. Sofern sich die Lösung in dem Intervall zwischen den Startwerten befindet, wird in jedem Fall eine Lösung der Gleichung gefunden. Geeignete

Startwerte lassen sich finden, indem man für den Partialdruck in Gl. (2-20) den Gesamtdruck einsetzt und aus allen Komponenten i den höchsten und niedrigsten Wert für ϕ ermittelt.

Um die adsorbierte Gesamtstoffmenge mit Gl. (2-16) zu berechnen, müssen noch die adsorbierten Stoffmengen der reinen Komponenten n_i° beim Druck p_i° berechnet werden, indem Gl. (2-20) in die Isothermengleichung (2-19) eingesetzt wird. Für die Gesamtstoffmenge folgt also die Beziehung:

$$n_{\text{ges}} = \left(\sum_i \frac{x_i}{n_i^\infty [1 - \exp(-\eta_i/n_i^\infty \phi_i)]} \right)^{-1}, \quad (2-23)$$

mit der sich schließlich aus den bekannten Anteilen x_i die Mengen der adsorbierten Komponenten berechnen lassen:

$$n_i = x_i n_{\text{ges}}. \quad (2-24)$$

2.3 Weiterentwicklungen der IAS-Theorie

Schon mit dem Erscheinen der IAS-Theorie vor 35 Jahren konnten *Myers* und *Prausnitz* die Gültigkeit ihrer Vorhersagemethode anhand von Literaturdaten binärer Adsorptionsgleichgewichte belegen. Da dieses Modell zur damaligen Zeit das einzig brauchbare Konzept zur Beschreibung von Mehrkomponentengleichgewichten war, hatten sie keine Möglichkeit, ihre Vorhersagen mit anderen Modellen zu vergleichen. Selbst überrascht über die gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment bemerkten sie selbstkritisch:

„On the basis of physicochemical consideration it is very surprising that mixture adsorption equilibria should be so closely approximated by the concept of an ideal solution. The only way to explain this result is to compare the predictions of a realistic statistical mechanical model with those of an ideal solution.“

Tatsächlich konnte die Brauchbarkeit der IAS-Theorie in der Literatur mehrfach nachgewiesen werden [24,25]. Dennoch wurden immer wieder binäre Adsorptionsgleichgewichte gefunden, die nicht den Modellvorstellungen der ideal adsorbierten Lösung entsprechen. Für die Ursachen des nichtidealen Verhaltens werden i. d. R. die heterogene Struktur und Beschaffenheit der Feststoffoberfläche sowie die chemischen Eigenschaften der Adsorptivkomponenten verantwortlich gemacht. So wurden schon einige Jahre nach Veröffentlichung der IAS-Theorie zahlreiche Verbesserungsvorschläge diskutiert. Eine Auswahl der gebräuchlichsten Weiterentwicklungen sind in der Übersicht in Abb. 2-3 dargestellt. Dabei haben sich im wesentlichen zwei unterschiedliche Meinungen über die Frage herauskristallisiert, ob die Abweichungen vom Idealverhalten maßgeblich durch die lateralen Wechselwirkungen der Adsorbatmoleküle verursacht werden, oder ob die heterogenen Molekül-Feststoffwechselwirkungen dabei die maßgebliche Rolle spielen.

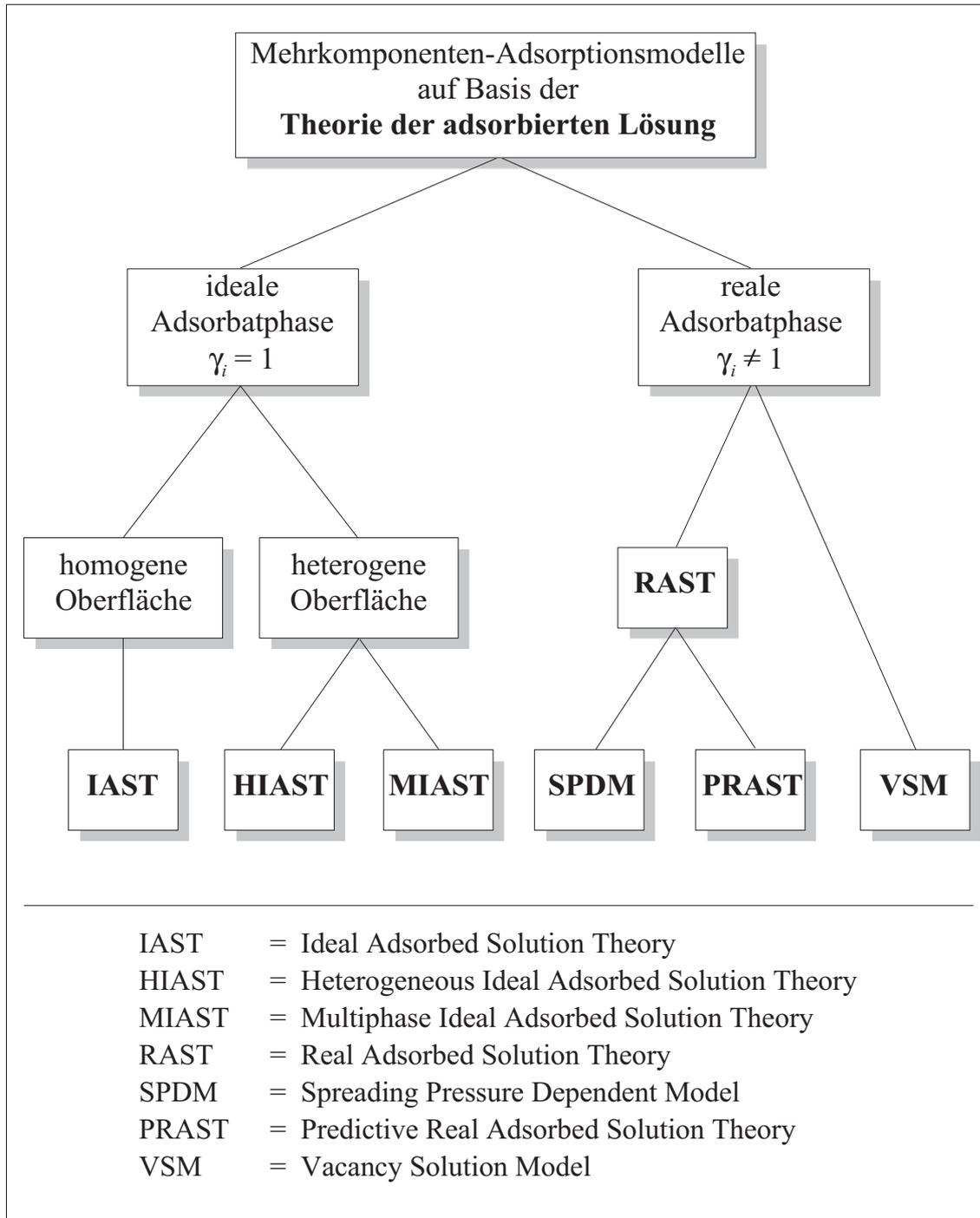


Abb. 2-3: Thermodynamische Modelle zur Berechnung von Gemischadsorptionsgleichgewichten.

Durch die Berücksichtigung von realen Wechselwirkungen der adsorbierten Moleküle erweiterten *Costa et al.* (1981) [26] die IAS-Theorie zur „*real adsorbed solution theory*“, RAST. Dafür griffen sie den Vorschlag von *Myers* und *Prausnitz* auf und führten für die Adsorbatphasenkomponenten Aktivitätskoeffizienten γ_i ein. Die Berechnung der Gesamtbeladung erfolgt bei diesem Modell abweichend von der IAS-Theorie durch die Beziehung

$$\frac{1}{n_{\text{ges}}} = \sum_i \frac{x_i}{n_i^{\circ}} + \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \phi} \right)_{T, x_i} \quad (2-25)$$

in der ein zusätzlicher Term auftritt, der die Exzeßoberfläche der Adsorbatmischung beschreibt. Durch eine Anpassung der Aktivitätskoeffizienten an die Adsorptionsgleichgewichte mit Hilfe bekannter Modelle, wie dem *Wilson*- oder dem *UNIQUAC*-Ansatz, lassen sich nun auch Abweichungen vom *Raoult*'schen Gesetz (Gl. (2-12)) beschreiben. Da für dieses Vorgehen neben den Reinstoffgleichgewichten auch die binären Adsorptionsgleichgewichte bekannt sein müssen, ist der praktische Nutzen als gering einzustufen. Zwar weisen *Costa et al.* ausdrücklich darauf hin, daß mit den angepaßten Aktivitätskoeffizienten der Zweistoff-Systeme eine Möglichkeit zur Vorausberechnung der entsprechenden ternären Isothermen besteht, doch zeigen die von ihnen untersuchten Systeme ein nahezu ideales Verhalten, das sich auch schon mit der IAS-Theorie zufriedenstellend beschreiben läßt. Bedenkt man ferner, daß der meßtechnische Aufwand zur Bestimmung der binären Adsorptionsgleichgewichte kaum niedriger ist als der für die Bestimmung der ternären oder höherzähligen Adsorptivmischungen, so ist ein solcher Verbesserungsansatz gegenüber der ursprünglichen Theorie wenig hilfreich.

Durch eine Modifizierung der RAS-Theorie versuchten *Talu* und *Zwiebel* [27] das Koadsorptionsgleichgewicht anhand von bekannten Moleküldaten und den Reinstoffisothermen vorauszuberechnen. Dazu erweitern sie die *UNIQUAC*-Gleichung um eine Spreitungsdruckabhängigkeit. Doch gelingt auch bei diesem sogenannten „*spreading pressure dependent model*“, *SPDM*, eine Beschreibung der Gemischgleichgewichte stark nichtidealer Gemische nur über eine Anpassung der Parameter an die binären Gemische.

Ein Modell, das die Vorausberechnung der realen Adsorptionsgleichgewichte von Mehrkomponentengemischen auf alleiniger Basis der Einstoffgleichgewichte erlaubt, wurde von *Sakuth* (1993) [28] vorgestellt. Auch in diesem sogenannten *PRAS*-Modell (*predictive real adsorbed solution theory*) werden die lateralen Wechselwirkungen unter Zuhilfenahme der *Wilson*- oder *UNIQUAC*-Gleichung durch Aktivitätskoeffizienten angeglichen. Für eine binäre Adsorptivmischung läßt sich durch Einsetzen der Grenzbeziehung

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} x_1 = \frac{n_1^a}{n_2^a} \quad (2-26)$$

in die Gleichung (2-12) eine Annäherung des Grenzaktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung über den *Henry*-Koeffizienten K_i^H der Reinstoffisothermen erhalten.

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \gamma_1 = \gamma_1^{\infty} = \frac{1}{K_1^H} \frac{n_2^a}{p_1^{\circ}}, \quad K_1^H = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \left(\frac{n_1^{\circ}}{p_1^{\circ}} \right) \quad (2-27)$$

Den Aktivitätskoeffizient γ_2^∞ der zweiten Komponenten erhält man auf analoge Weise. Die auf diese Weise bestimmten γ_i^∞ -Werte lassen sich z. B. mit Hilfe der *Wilson*-Gleichung über den gesamten Bereich der Adsorbatphasenzusammensetzung interpolieren.

Eine Sonderstellung nimmt das von *Suwanayuen* und *Danner* [29] beschriebene VS-Modell (*vacancy solution*) ein. Bei diesem Modell wird eine zusätzliche, hypothetische Lösungsmittelkomponente, die sogenannte Leerstelle, definiert. Dabei werden die Gasphase und die Adsorbatphase als unterschiedliche Lösungen betrachtet, in denen die Adsorptivkomponenten in unterschiedlichen Konzentrationen gelöst sind. Analog zu dieser Vorstellung wird das Adsorptionsgleichgewicht als eine Art osmotisches Gleichgewicht betrachtet, bei dem auch laterale Wechselwirkungen eine maßgebliche Rolle spielen. Trotz der abstrakten Betrachtungsweise wurde die VS-Theorie in der Literatur häufig aufgegriffen.

Nach *Myers* [24] ist im wesentlichen die Adsorbensheterogenität dafür verantwortlich, daß die Adsorbatphasen-Aktivitätskoeffizienten nicht denen der entsprechenden Dampf-Flüssigphasengleichgewichte folgen. Diese Erkenntnis nahm er zum Anlaß die von *Hoory* und *Prausnitz* [30] vorgeschlagene Berücksichtigung der energetischen Heterogenität der Adsorbensoberfläche aufzugreifen und daraus die HIAS-Theorie (*heterogeneous ideal adsorbed solution theory*, 1987) zu entwickeln. Bei diesem Konzept wird die Adsorbensoberfläche in homogene Subsysteme unterteilt, für die separat betrachtet die IAS-Theorie Gültigkeit erhält. Die Adsorptionsisotherme einer Einzelkomponente ergibt sich durch Integration der lokalen Adsorptionsisotherme (z. B. *Langmuir*-Isotherme) über die Häufigkeitsverteilung der Adsorptionsenergien. Auf dem üblichen Lösungsweg werden für alle Subsysteme die Koadsorptionsgleichgewichte berechnet und entsprechend der Wahrscheinlichkeitsdichte gewichtet. Die sinnvolle Anwendung dieser Theorie scheitert allerdings an der Vorgabe der unbekanntenen Energieverteilungsfunktion, die experimentell nur schwer zugänglich ist. *Myers* hat für seine Untersuchungen rein willkürlich eine symmetrische Binomial-Verteilung vorausgesetzt. Da offensichtlich die Berücksichtigung von energetischen Heterogenitäten einige Schwierigkeiten bereitet, ist es interessant zu prüfen, welchen Einfluß sie auf die Lage des Adsorptionsgleichgewichts nehmen. Dieser Fragestellung wurde in Abschnitt 7.4 nachgegangen.

Ein anderes Modell, das sich ebenfalls mit der Oberflächenheterogenität befaßt, ist die sogenannte „*multiphase ideal adsorbed solution theory*“, MIAST (1990). Bei diesem von *Eden* und *Schlünder* [31] eingeführten Modell wird das Mikroporenvolumen des Adsorbens in mehrere Subvolumina unterteilt, die in Anlehnung an die *Dubinin*'sche Theorie [32] jeweils einen unterschiedlichen Potentialwert zugewiesen bekommen. Die unterschiedlichen Potentiale sorgen nun für ein schrittweises Füllen der verschiedenen Volumina. Jedes gefüllte Volumenelement wird als eigenständige Phase betrachtet, in der sich das Adsorptionsgleichgewicht im Sinne der IAS-Theorie ideal verhält. Als Kriterium für die Verteilung der einzelnen Phasen findet die nach der *Dubinin-Astakov*-Adsorptionsisotherme [33] gebildete charakteristische Kurve Verwendung. Bedingt durch die Ableitung erstreckt sich die Anwendbarkeit der Theorie lediglich auf Adsorbentien mit einem ausgeprägten Mikroporenanteil. Da dieser Mo-

dellansatz in der Literatur bislang kaum aufgegriffen wurde, ist der praktische Nutzen noch weitgehend ungeklärt.

Abweichungen vom idealen Adsorptionsverhalten lassen sich auch durch sterische Effekte erklären. *Dunne* und *Myers* (1994) gingen in ihrer sogenannten „*partial exclusion theory*“ (PET) von den gleichen Überlegung aus, die bereits *Jain* und *Snoeyink* anstellten. Ausgehend von einer binären Mischung unterschiedlich großer Moleküle nehmen sie an, daß nur ein Teil des für die kleinere Komponente (Index 1) verfügbaren Porenraums auch für die größere Komponente (Index 2) zugänglich ist. Aus diesem Grund wird das Porenvolumen des Adsorbens in zwei Bereiche eingeteilt, von denen der eine Bereich die engen, für die Komponente 1 erreichbaren Poren und der andere Bereich die restlichen Poren umfaßt. Folglich berechnet sich die Koadsorptionsisotherme der Komponente 1 nach der Gleichung:

$$n_1(p_1, p_2) = \zeta n'_1(p_1) + (1 - \zeta) n''_1(p_1, p_2). \quad (2-28)$$

Hierin steht ζ für den relativen Volumenanteil des Porenraums, der ausschließlich für die Komponente 1 zugänglich ist. Mit n'_1 wird die Zahl der adsorbierten Mole im Reinstoffsystem der Sorte 1 und mit n''_1 die im Koadsorptionsgleichgewicht adsorbierte Stoffmenge der Sorte 1 bezeichnet. Die adsorbierte Stoffmenge der Sorte 2 berechnet sich mit der Beziehung:

$$n_2(p_1, p_2) = (1 - \zeta) n''_2(p_1, p_2), \quad (2-29)$$

worin n''_2 für die im Koadsorptionsgleichgewicht adsorbierten Mole der Komponente 2 steht. Wie auch in Gleichung (2-28) bezieht sich die adsorbierte Stoffmenge $n''_i(p_1, p_2)$ der Komponente i , auf das Gesamtporenvolumen. Zur Berechnung des Anteils der Feststoffbeladung, der durch konkurrierende Adsorption bestimmt wird, verwenden *Dunne* und *Myers* die IAS-Theorie, während *Jain* und *Snoeyink* hierfür die auf Mehrkomponentenadsorption erweiterte *Langmuir*-Gleichung gebrauchen.

Buß [36] kritisiert, daß das Adsorptionspotential in den engeren Porenbereich höher sein muß als in dem restlichen Porenvolumen. Er definiert deshalb für die kleinere Komponente zwei unterschiedliche Adsorptionskoeffizienten, die bei bekanntem Volumenanteil ζ an die Reinstoffisotherme anzupassen sind.

Ein Nachteil der PE-Theorie ist allerdings, daß der Volumenanteil ζ nicht von vornherein bekannt ist und deshalb anhand von Koadsorptionsmessungen empirisch bestimmt werden muß.

Alle die hier vorgestellten Konzepte unterliegen dem grundlegenden Problem, daß eine sichere Vorausberechnung der Gemischgleichgewichte einer genauen Klärung der Abweichungen vom Idealverhalten bedarf. So hat zum Beispiel *Sakuth* [28] bei einem Vergleich einiger der besprochenen Modelle herausgefunden, daß in drei untersuchten Adsorptionsazeotropen jeweils auch ein anderes Modell das Gemischgleichgewicht zufriedenstellend vorhersagt. Da sich erfahrungsgemäß die Ursachen für das reale Verhalten der Adsorbatphase und die damit

verbundenen physikalischen und chemischen Zusammenhänge aber erst bei Vorliegen der experimentellen Ergebnisse zuverlässig klären lassen, ist der praktische Nutzen der erweiterten Modelle umstritten.

3 Statistische Modelle

In dem vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, wie man durch die Verallgemeinerung der Mischphasenthermodynamik für fluide Phasen die Koadsorption unterschiedlicher Molekülsorten an festen Oberflächen beschreiben kann. In diesem Kapitel wird nun erläutert, wie sich mit Hilfe der statistischen Thermodynamik auf das makroskopische Koadsorptionsverhalten schließen läßt. Man wird sehen, daß besonders die Beschreibung unterschiedlich großer Teilchen einige Schwierigkeiten bereitet.

3.1 Lokalisierte Monoschichtadsorption mit gleich großen Molekülen

Im folgenden gehe man von einem geschlossenen Adsorptionssystem aus, das durch die Zustandsgrößen Temperatur T , Adsorbensoberfläche A und die Teilchenzahlen N_i , mit $i = 1, 2, \dots, n$, der n Sorten eindeutig bestimmt ist. Die Zustandssumme Z des Teilchenensembles, der sog. kanonischen Gesamtheit, ist das Bindeglied zwischen der molekularen Betrachtungsweise der Teilchenstatistik und den thermodynamischen Eigenschaften des Makrosystems. Mit ihrer Kenntnis und mit der Beziehung für die freie *Helmholtz*-Energie F :

$$F(T, A, N_1, N_2, \dots, N_n) = -k_B T \ln Z(T, A, N_1, N_2, \dots, N_n) \quad (3-1)$$

läßt sich das chemische Potential μ_i^a der adsorbierten Phase angeben:

$$\mu_i^a = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, A, N_{j \neq i}} = -k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N_i} \right)_{T, A, N_{j \neq i}}. \quad (3-2)$$

Die zentrale Aufgabe bei der Modellbildung mit Hilfe statistischer Überlegungen besteht also zunächst in der Aufstellung der Zustandssumme für das Teilchenensemble. Die kanonische Zustandssumme für ein n -Komponentengemisch setzt sich aus den molekularen Zustandssummen der isoliert betrachteten Adsorbateilchen Z_i und der Konfigurationszustandssumme Z_K zusammen:

$$Z = Z_K \cdot \prod_{i=1}^n Z_i^{N_i}. \quad (3-3)$$

Durch die Gleichheit der chemische Potentiale der Adsorbatphase μ_i^a Gl. (3-2) und der Gasphase:

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i \quad (3-4)$$

läßt sich für ein ideales Gas im thermodynamischen Gleichgewicht die allgemeine Isothermengleichung aufstellen:

$$\ln(p_i Z_i) + \frac{\mu_i^\circ}{k_B T} = - \left(\frac{\partial \ln Z_K}{\partial N_i} \right)_{T, A, N_{j \neq i}}. \quad (3-5)$$

Zur Beschreibung von Adsorptionsdaten wird in der Praxis am häufigsten das *Langmuir-Modell* [7] verwendet. Es beschreibt die Adsorption in einer Monoschichtlage auf einer ebenen und energetisch homogenen Oberfläche. In der Monoschicht ist jedem Teilchen ein fester Adsorptionsplatz zugeordnet. Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen werden nicht berücksichtigt. Eine Erweiterung der *Langmuir-Isotherme* für die Adsorption eines Mehrkomponenten-Gemisches wurde von *Markham* und *Benton* [37] eingeführt. Die Aufstellung der Konfigurationszustandssumme für dieses Adsorptionssystem ist recht einfach, da auch bei diesem Konzept jedem Teilchen genau ein definierter Adsorptionsplatz zur Verfügung gestellt wird und zudem keine Unterscheidbarkeit zwischen den Plätzen existiert. Obwohl es für die Ableitung dieser Isotherme nicht zwingend notwendig ist, soll die Aufstellung der Zustandssumme am Beispiel des sogenannten Urnenmodells erfolgen. Wie sich in den folgenden Adsorptionsmodellen zeigen wird, ist das Urnenmodell ein wichtiges Hilfsmittel für die Ableitung komplizierterer Teilchenstatistiken. Bei diesem Modell befördert man gedanklich sämtliche m Teilchen einer dem Adsorptionsgleichgewicht entsprechenden Monoschicht in eine Urne. Nun greift man sich ein beliebiges Teilchen aus der Urne, versieht es willkürlich mit der Nummer $l = 1$ und setzt es auf die Oberfläche zurück. Im nächsten Schritt wird willkürlich ein weiteres Teilchen der Urne entnommen um es mit der fortlaufenden Nummer l auf der Oberfläche zu plazieren. Dieser Schritt wiederholt sich, bis alle Teilchen der Urne auf der Oberfläche liegen und somit eine dem Ausgangszustand entsprechende Adsorbatzusammensetzung wiederhergestellt ist.

Bei dem *Langmuir-Modell* ist die Zahl der Möglichkeiten ein Molekül mit der Nummer l auf einem der Gitterplätze zu plazieren für alle Teilchen gleich. Sie ist gegeben durch die Zahl der freien Plätze:

$$\nu_l = N - l + 1. \quad (3-6)$$

Da die Gl. (3-6) für alle Teilchen der Urne gilt, sind die Möglichkeiten für den Aufbau einer aus m Teilchen bestehenden Monoschicht durch das Produkt:

$$\nu(m) = \prod_{l=1}^m \nu_l \quad (3-7)$$

gegeben. Durch die Numerierung sind die Teilchen scheinbar unterscheidbar. Für die weiteren Überlegungen muß man sich jedoch wieder vor Augen führen, daß die Teilchen tatsächlich ununterscheidbar sind.

Die Zustandssumme Z_K der Monoschicht erhält man aus dem Produkt der Plazierungswahrscheinlichkeiten für die einzelnen Teilchen:

$$Z_K = \frac{\nu(m)}{N^m}. \quad (3-8)$$

Da alle Teilchen gleichwertige Adsorptionsplätze belegen, liefern unterschiedliche Reihenfolgen der Anordnung auf der Gitterfläche identische Zustände. Unter Berücksichtigung der

Permutationen der n Teilchensorten folgt:

$$Z_K = \frac{\prod_{l=1}^m N - l + 1}{N^m \prod_{j=1}^n N_j!} = \frac{N!}{\prod_{j=1}^n N_j! \left(N - \sum_{j=1}^n N_j \right)!} \quad (3-9)$$

Die Gleichung (3-9) zeigt, daß die Statistik für den Aufbau der Monoschicht nur von der Zahl der adsorbierten Teilchen abhängt, nicht aber davon, welchen Sorten diese Teilchen angehören. In diesem Fall läßt sich Z_K auch direkt aus den Möglichkeiten, m Teilchen auf N Gitterplätzen zu verteilen, konstruieren. Im folgenden wird man jedoch sehen, daß die Angabe der Zustandssumme durch einfache Kombinatorik nicht mehr so einfach möglich ist, sobald die Teilchen unterschiedliche Adsorptionsplätze beanspruchen. Nach Einsetzen in Gl. (3-5) und Ausführung der Differentiation erhält man mit den Abkürzungen $\theta_i = N_i/N$ und $b_i = Z_i \exp\left(\frac{\mu_i^o}{k_B T}\right)$ die Isothermengleichungen:

$$p_i b_i = \frac{\theta_i}{1 - \sum_{j=1}^n \theta_j} \quad \text{für } i = 1, 2, \dots, n. \quad (3-10)$$

Aus der statistischen Ableitung wird deutlich, daß alle n Teilchensorten identische Adsorptionsplätze besetzen. Da aber bei Mehrkomponenten-Adsorptionsprozessen häufig Teilchen mit unterschiedlichem Platzbedarf beteiligt sind, ist der praktische Nutzen des erweiterten *Langmuir*-Modells begrenzt.

3.2 Mobile Monoschichtadsorption mit unterschiedlichen Molekülen

Geht man davon aus, daß sich die adsorbierten Moleküle in einer monomolekularen Schicht auf einer homogenen Oberfläche frei bewegen können, sich dabei aber nicht gegenseitig beeinflussen, läßt sich für ein n -Komponentengemisch die Zustandssumme:

$$Z_K = \frac{\prod_{i=1}^n \left(A - \sum_{i=1}^n \sigma_i N_i \right)^{N_i}}{\prod_{i=1}^n N_i!} \prod_{i=1}^n (q_i)^{N_i} \quad (3-11)$$

formulieren (siehe dazu z. B. [38]). Hierin bedeutet σ_i die Querschnittsfläche und q_i die molekulare Zustandssumme des adsorbierten Moleküls i . Der Ausdruck $A - \sum_{i=1}^n \sigma_i N_i$ steht für den Anteil der Oberfläche, der für die Oberflächenbewegung der adsorbierten Moleküle zur Verfügung steht. Mit der Differentiation nach der Teilchenzahl der Komponente i :

$$-\frac{\partial Z_K}{\partial N_i} = \frac{1}{q_i} \frac{N_i}{A - \sum_{j=1}^n \sigma_j N_j} \exp\left(\frac{\sum_{j=1}^n \sigma_j N_j}{A - \sum_{j=1}^n \sigma_j N_j} \right) \quad (3-12)$$

und den Abkürzungen $b_i = q_i \exp\left(\frac{\mu_i^\circ}{k_B T}\right)$ und $q_i = \frac{2\pi m_i k_B T}{h^2} q_i^{\text{in}}$ läßt sich mit Gl. (3-5) die Adsorptionsisotherme:

$$p_i b_i \sigma_i = \frac{\theta_j}{1 - \sum_{j=1}^n \theta_j} \exp\left(\frac{\sum_{j=1}^n \frac{\sigma_j \theta_j}{1 - \sum_{j=1}^n \theta_j}\right) \quad \text{für } i = 1, 2, \dots, n \quad (3-13)$$

aufstellen. q_i^{in} ist die Zustandssumme der Teilchensorte i , die alle inneren Freiheitsgrade mit Ausnahme der zwei Translationsfreiheitsgrade beschreibt. Beschränkt man die Adsorption auf eine Komponente:

$$pb\sigma = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp\left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right) \quad (3-14)$$

erkennt man, daß die Isothermengleichung (3-13) die Verallgemeinerung der als *Volmer-Isotherme* [39] bekannten Gleichung für die mobile Adsorption darstellt. Da bei diesem einfachen Modellansatz keine festen Adsorptionsplätze definiert wurden, bereitet die Beschreibung der konkurrierenden Adsorption von Molekülen mit unterschiedlichem Platzbedarf scheinbar keine grundsätzlichen Probleme. Wie sich jedoch später zeigt, ist der Anteil der blockierten Oberfläche größer als die Summe aller Teilchenquerschnitte. Es wäre deshalb sinnvoller, den tatsächlichen Platzbedarf der Teilchen durch eine etwas größere Ausschließungsfläche zu ersetzen.

3.3 Lokalisierte Monoschichtadsorption mit unterschiedlich großen Molekülen

3.3.1 Die erste Näherung

Betrachtet man die lokalisierte Koadsorption auf einer homogenen Oberfläche und berücksichtigt man, daß die Moleküle sich in Form und Größe durchaus merklich unterscheiden können, so stellt man fest, daß die Definition fester Adsorptionsplätze zu keinem brauchbaren Ergebnis führt. In verschiedenen Arbeiten von *Meyer* und *Hesse* [19, 40] wurde deshalb ein davon abweichendes Konzept verfolgt. Es wird festgelegt, daß die adsorbierenden Teilchen der Komponente i eine der Molekülgröße entsprechende ganzzahlige Anzahl r_i der insgesamt N verfügbaren Gitterplätzen belegen.

Die Grundlagen, die den folgenden statistischen Überlegungen zugrunde liegen, findet man auch in den Arbeiten von *Flory* [41] und *Huggins* [42].

Für die Ableitung der Statistik ist es hilfreich, die Abzählung der Möglichkeiten für die Belegung der r_i Plätze Schritt für Schritt vorzunehmen. Geht man zunächst davon aus, daß das erste Bruchstück (Segment) eines adsorbierenden Teilchens l einen beliebigen freien Gitterplatz belegen kann, bieten sich dem ersten Segment genau so viele Möglichkeiten, wie freie

Plätze auf der Gitterfläche vorhanden sind. Auf einer mit $l-1$ Molekülen belegten Oberfläche berechnet sich die Zahl der freien Plätze zu:

$$\chi_{i1} = N_0 = N - \sum_{j=1}^{l-1} R_j, \quad (3-15)$$

wobei R_j für die Anzahl der Gitterplätze steht, die das Teilchen j zur Adsorption benötigt. Dem zweiten Segment $k = 2$ stehen bereits deutlich weniger Möglichkeiten zur Verfügung, einen freien Gitterplatz zu belegen, da hierfür nur noch die Nachbarplätze in Frage kommen. Im Mittel stehen für dessen erfolgreiche Platzierung auf einem Gitter mit der Koordinationszahl z :

$$\chi_{ik} = z \frac{N - \sum_{j=1}^{l-1} R_j - k + 1}{N} \quad \text{mit } k = 2 \quad (3-16)$$

Plätze bereit. Die Möglichkeiten, die restlichen $R_l - 2$ Segmente des Moleküls l auf die Oberfläche zu bringen, hängen nun von der Geometrie des adsorbierenden Teilchens ab. Einem linearen starren Teilchen auf einem kubischen Gitter bieten sich im Mittel

$$\chi_{ik} = \frac{N - \sum_{j=1}^{l-1} R_j - k + 1}{N} \quad \text{mit } k = 3, 4, \dots, r_i \quad (3-17)$$

Möglichkeiten, um auf der Gitterfläche die vorgegebene Gestalt anzunehmen. Bei dieser Abzählung geht man vereinfachend davon aus, daß die Segmente bereits adsorbierter Moleküle auf der Oberfläche rein zufällig verteilt sind, d. h. nicht mehr als zusammenhängende Gebilde bestehen. Diese Forderung würde jedoch bedeuten, die Moleküle zerfallen nach erfolgter Adsorption spontan in ihre Bestandteile bzw. Segmente. Da diese Annahme in der Tat sehr einschränkend ist, wird dieser recht einfache Ansatz von den Autoren als erste Näherung bezeichnet. Wie Meyer [20] im Detail zeigt, führt diese Statistik zu der Konfigurationszustandssumme:

$$Z_K = \frac{N!}{\left(N - \sum_{j=1}^n r_j N_j\right)!} \prod_{j=1}^n \frac{1}{N_j!} \left(\frac{z}{N^{r_j-1}}\right)^{N_j}, \quad (3-18)$$

wenn man den Aufbau der kompletten Monoschicht mit Hilfe des zuvor geschilderten Urnenmodells vornimmt. Nach Einsetzen in die Grundgleichung für das thermodynamische Gleichgewicht Gl. (3-5) erhält man die folgende Beziehung für das Adsorptionsgleichgewicht eines n -Komponentengemisches:

$$r_i K_i p_i = \frac{\theta_i}{\left(1 - \sum_{j=1}^n \theta_j\right)^{r_i}} \quad \text{für } i = 1, 2, \dots, n. \quad (3-19)$$

Ein identisches Gleichungssystem wurde bereits von *Nitta et al.* [43] für das sog. „*multi site occupancy model*“, MSO-Modell gefunden. Bei diesem Modell handelt es sich um die Erweiterung des bekannten „*dual site occupancy*“ Modells auf den Fall der Mehrkomponenten-Adsorption (siehe z. B. [38]).

Obwohl diesem Konzept eine recht grobe Näherung zugrunde liegt, lassen sich mit diesem Konzept verlässlichere Aussagen erzielen als mit dem häufig verwendeten *Markham-Benton* Modell [37]. Wie allerdings *Meyer* [20] anhand von Computerexperimenten verdeutlicht, weichen bei hohen Bedeckungen die mit diesem Modell berechneten Plazierungswahrscheinlichkeiten von der tatsächlichen Wahrscheinlichkeiten ab, bei dem alle mehrgliedrigen Teilchen auf der Oberfläche ihre ursprüngliche Gestalt behalten. Demnach scheint die Brauchbarkeit des Adsorptionsmodells für Physisorptionsprozesse sehr beschränkt. Lediglich bei der dissoziativen Chemisorption einfacher Moleküle lassen sich die angenommenen Voraussetzungen mit der Realität vereinbaren. Da mit diesem Konzept keine korrekte Beschreibung der Adsorption gelingt, wurde aufbauend auf dem Konzept der mehrgliedrigen Teilchen ein verbessertes Adsorptionsmodell entwickelt.

3.3.2 Die zweite Näherung

Ausgangspunkt des verbesserten Modellansatzes ist ebenfalls die lokalisierte Adsorption von mehrgliedrigen Teilchen auf einem homogenen Gitter. Wie schon bei der 1. Näherung werden auch bei dieser 2. Näherung die Moleküle segmentweise auf dem Gitter plaziert, wobei allerdings diesmal nur solche Adsorptionenzustände erlaubt sind, bei denen die adsorbierten Moleküle in ihrer ursprünglichen geometrischen Form auf der Oberfläche zu liegen kommen. Betrachtet man die Adsorption eines beliebigen Moleküls und beginnt man mit der Plazierung dessen ersten Segments⁴, ergeben sich hierfür wieder genau so viele Möglichkeiten wie freie Plätze vorhanden sind (vgl. Gl. (3-15)). Als möglicher Gitterplatz für das zweite Segment kommen nur diejenigen der freien Plätze in Frage, die den bereits plazierten Segmenten des gleichen Moleküls benachbart sind. Hierbei ist zu beachten, daß die bereits belegten Gitterplätze auf der Oberfläche entsprechend der Teilchenformen gruppiert sind, da nun die Geometrie der adsorbierten Teilchen erhalten bleibt. Demzufolge läßt sich die Zahl der Möglichkeiten das zweite Segment zu plazieren als das Verhältnis der freien Plätze zu den möglichen Nachbarplätzen ausdrücken. Die Zahl der freien Gitterplätze, die ein zu plazierendes Segment k des gerade adsorbierenden Moleküls mit der Nummer l auf der Oberfläche vorfindet, ist wieder gegeben durch den Ausdruck:

$$N - \sum_{j=1}^{l-1} R_j - k + 1. \quad (3-20)$$

⁴ Für die Aufstellung der Statistik ist es zweckmäßig die Teilchen mit einer Nummer zu versehen, obwohl die Teilchen einer Sorte in Wirklichkeit nicht unterscheidbar sind.

Die Zahl der möglichen Nachbarplätze ist die Zahl aller Adsorptionsplätze vermindert um diejenigen schon belegten Plätze, die aufgrund der Geometrie und der Konstellation der zugehörigen Moleküle dem gerade plazierten Segment nicht benachbart sein können. Zudem sind von dieser Zahl noch die bereits plazierten Segmente des gerade adsorbierenden Teilchens abzuziehen. Die Anzahl aller möglichen Nachbarschaftsplätze auf einem mit $l - 1$ Teilchen vorbelegten Gitter läßt sich durch die allgemeine Beziehung ausdrücken:

$$N - \sum_{j=1}^{l-1} P_j - k + 1. \quad (3-21)$$

Die Zahl der Möglichkeiten das zweite Segment auf das Gitter zu legen berechnen sich also zu:

$$\chi_{lk} = z \frac{N - \sum_{j=1}^{l-1} R_j - k + 1}{N - \sum_{j=1}^{l-1} P_j - k + 1} \quad \text{mit } k = 2. \quad (3-22)$$

Hierin steht P_j für die mittlere Zahl der von j belegten Plätze, die nicht in unmittelbarer Nachbarschaft zu dem ersten Segment des Moleküls l liegen. Dieser Wert ist also von der Geometrie und der Konstellation der Teilchen auf der Oberfläche abhängig. Legt man der Einfachheit halber die Teilchengometrie auf eine lineare kettenförmige Gestalt fest, sind auf einem quadratischen Gitter zwei verschiedene Orientierungen relativ zu dem adsorbierten Molekül denkbar. Beide kommen mit gleicher Wahrscheinlichkeit im Konfigurationsmittel vor. In Abb. 3-1 ist gezeigt, wie sich der Parameter P_j für die beiden möglichen Konstellationen

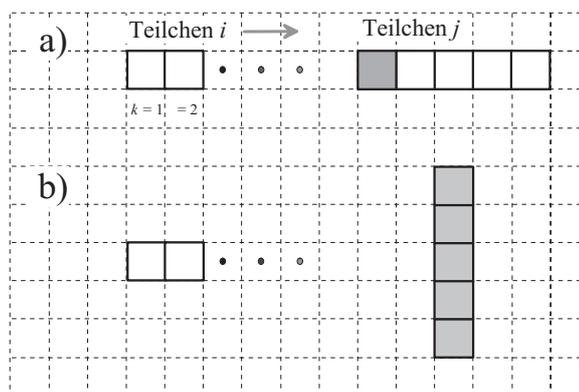


Abb. 3-1: Geometrische Behinderung von linearen Molekülen auf einem Gitter mit der Koordinationszahl $z = 4$. Das Teilchen j kann zwei unterschiedliche Orientierungen zum adsorbierenden Teilchen i einnehmen, wobei beide Orientierungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit anzutreffen sind.

auf einem quadratischen Gitter abschätzen läßt. Für den Fall, daß das zu plazierende Teilchen i parallel zu dem adsorbierten Molekül j liegt, ist der Anteil der von j blockierten Gitterplätze, die nicht als Nachbarplätze von i in Frage kommen, gegeben durch

$$P_a = R_j - 1 \quad (3-23)$$

Segmente. In dem anderen Fall, bei dem das Molekül i senkrecht zu dem Teilchen j orientiert ist, sind theoretisch alle Segmente von j als Nachbarschaftssegmente (dunkel getönte Segmente in Abb. 3-1 b) denkbar und demnach ist $P_b = 0$. Gewichtet man P_a und P_b mit jeweils der Wahrscheinlichkeit $\frac{1}{2}$ erhält man eine brauchbare Näherung für den Parameter P_i :

$$P_i = \frac{1}{2} (R_j - 1). \quad (3-24)$$

Für alle restlichen Segmente stehen

$$\chi_{lk} = \kappa \frac{N - \sum_{j=1}^{l-1} R_j - k + 1}{N - \sum_{j=1}^{l-1} P_j - k + 1} \quad \text{mit } k = 3, 4, \dots, R_l \quad (3-25)$$

Möglichkeiten zur Verfügung um einen freien Nachbarplatz auf der Oberfläche zu belegen, wobei mit dem Faktor κ die Koordination des zuvor gelegten Segments berücksichtigt wird. Für eine kettenförmige Gestalt ist $\kappa = 1$.

Bildet man nun das Produkt aus den Möglichkeiten alle Segmente eines Moleküls mit der Nummer l auf dem quadratischen Gitter zu adsorbieren, erhält man die Beziehung:

$$\nu_l = \frac{z}{2} \prod_{k=1}^{R_j} \left(N - \frac{2}{z} \sum_{j=1}^{l-1} R_j - k + 1 \right) \prod_{k=2}^{R_j} \left(N - \frac{2}{z} \sum_{j=1}^{l-1} (R_j - 1) - k + 1 \right)^{-1}. \quad (3-26)$$

Mit dem Faktor $\frac{1}{2}$ wird sicher gestellt, daß identische Teilchenkonfigurationen nur einmal gezählt werden. Nach Umformen und Einsetzen in die Beziehung (3-7) für den Aufbau der aus m unterscheidbaren Teilchen bestehenden Monoschicht erhält man schließlich die Gesamtzahl aller Möglichkeiten den adsorbierten Zustand zu konstruieren:

$$\nu = \prod_{j=1}^n \left(\frac{z}{2} \right)^{N_j} \frac{N!}{\left(N - \sum_{j=1}^n r_j N_j \right)!} \prod_{l=1}^m \prod_{k=2}^{R_j} \left(N - \frac{2}{z} \sum_{j=1}^{l-1} (R_j - 1) - k + 1 \right)^{-1}. \quad (3-27)$$

Wie in einer Arbeit von Meyer [20] im einzelnen gezeigt wurde, läßt sich das Produkt über alle Teilchen und derer Segmente (rechte Seite von Gl. (3-27)) in guter Näherung durch eine Überführung in Fakultäten zu der Beziehung:

$$\prod_{l=1}^m \prod_{k=2}^{R_l} \left(N - \frac{2}{z} \sum_{j=1}^{l-1} (R_j - 1) - k + 1 \right) \approx \left(\frac{N!}{\left(N - \frac{2}{z} \sum_{j=1}^n (r_j - 1) N_j \right)!} \right)^{z/2} \quad (3-28)$$

vereinfachen. Dieser Ausdruck ist nun nicht mehr abhängig von der Teilchennummer, so daß die Teilchen sich fortan nun nur noch durch ihre Zugehörigkeit zu einer bestimmten Teilchensorte unterscheiden. Diesem Sachverhalt wird mit der Änderung der Notation für die Segmente von R_j zu r_j Rechnung getragen.

Berücksichtigt man, daß die Teilchen einer Komponente nicht unterscheidbar sind, berechnet sich die Konfigurationszustandssumme nach der Gleichung:

$$Z_K = \prod_{j=1}^n \frac{\nu}{N_j!}. \quad (3-29)$$

Mit den Gleichungen (3-27), (3-28) und (3-29) erhält man schließlich den Ausdruck:

$$Z_K = \left(\frac{\left(N - \frac{2}{z} \sum_{j=1}^n (r_j - 1) N_j \right)!}{N!} \right)^{\frac{z}{2}} \cdot \frac{N!}{\left(N - \sum_{j=1}^n r_j N_j \right)!} \prod_{j=1}^n \frac{1}{N_j!} \left(\frac{z}{2} \right)^{N_j}. \quad (3-30)$$

Im Vergleich zu der Konfigurationszustandssumme der 1. Näherung (Gl. (3-18)) ist die erhaltene Beziehung um einen zusätzlichen Faktor erweitert, der verdeutlicht, daß bei dieser 2. Näherung nicht jeder freie Gitterplatz automatisch Bestandteil eines potentiellen Adsorptionsplatzes ist.

Einen ähnlichen Ausdruck für die Zustandssumme gewann auch *Guggenheim* [44] im Rahmen seiner Untersuchungen zum thermodynamischen Verhaltens regulärer Lösungen kettenförmiger Polymermoleküle in einem dreidimensionalen Gitter.

Mit den bekannten thermodynamischen Relationen für das chemische Potential erhält man die Isothermengleichungen:

$$r_i K_i p_i = \frac{\theta_i}{\left(1 - \sum_{j=1}^n \theta_j \right)^{r_i}} \cdot \left(1 - \frac{2}{z} \sum_{j=1}^n \frac{r_j - 1}{r_j} \theta_j \right)^{r_i - 1} \quad \text{für } i = 1, 2, \dots, n. \quad (3-31)$$

Mit diesem Satz von Isothermengleichungen läßt sich die lokalisierte Koadsorption unterschiedlich großer Moleküle auf einer Gitterfläche beschreiben. Allerdings mußten aus Gründen der Zweckmäßigkeit einige einschränkende Vereinbarungen getroffen werden. So sind z. B. alle Teilchen auf eine kettenförmige Gestalt festgelegt. Eine Verallgemeinerung auf andere Teilchengometrien ist nicht ohne weiteres möglich, da hierfür eine erneute Lösung der Gleichungen mit einem anderen Ausdruck für P_i erforderlich ist. Eine andere Annahme ist die Beschränkung auf zwei verschiedene Orientierungen, bei denen zwei Teilchen auf dem kubischen Gitter entweder senkrecht oder parallel zueinander angeordnet sind. Da man diese letzte Forderung eher mit einer kristallinen Phase als mit der Ordnung in einer zweidimensionalen Flüssigkeit verbindet, ist zu prüfen, ob man mit dieser einfachen Modellvorstellung dem realen Adsorptionsverhalten gerecht werden kann.

3.3.3 Das CS-Modell

Um mit einem verbesserten Modell die Adsorption beliebig geformter Teilchen mit zufälliger Orientierung zu beschreiben, ist es notwendig das Modell dahingehend zu verändern, daß

die Positionen der Segmente eines beliebigen Teilchens nicht mehr auf definierte Gitterpunkte festgelegt sind. Zu diesem Zweck betrachten *Meyer* und *Hesse* [19] die Adsorbensoberfläche als ein Kontinuum, auf dem sich im Gleichgewicht ein Adsorptionszustand einstellt, der dem Zustand einer „eingefrorenen“ mobilen Adsorption vergleichbar ist. Um für diese neue Modellvorstellung eine gültige Statistik aufzustellen, gehen sie wieder von der Segmentierung der Teilchen aus. Um jedoch der Forderung nach einer sog. kontinuierlichen Oberfläche annähernd gerecht zu werden, ist es zweckmäßig, die Segmentgröße klein gegenüber der Teilchengröße zu wählen. Die Aufstellung der Zustandssumme erfolgt wieder durch sukzessive Rekonstruktion der Monoschicht analog dem Urnenmodell. Obwohl den Teilchen nun nicht mehr feste Adsorptionsplätze zugeteilt werden sollen, ist es für die Ableitung der Statistik dienlich, zunächst wieder von einer Gitterstruktur auszugehen. Der Übergang der diskreten Plätze zu einer quasi kontinuierlichen Oberfläche erfolgt nachträglich durch eine angemessenen Skalierung der Gitterplätze.

Für das Ablegen des ersten Segments eines Teilchens mit der Nummer l auf einem aus N Plätzen bestehenden Gitter existieren wieder genauso viele Möglichkeiten, wie unbesetzte Plätze vorhanden sind:

$$\chi_{l,k}(N, R_1, \dots, R_{l-1}) = N_0 = N - \sum_{j=1}^{l-1} R_j \quad \text{mit } k = 1. \quad (3-32)$$

Da die restlichen Segmente des gerade adsorbierenden Teilchens l nicht alle Plätze besetzen können, die einem bereits adsorbierten Molekül benachbart sind, reduziert sich die Zahl der insgesamt besetzbaren Plätze auf:

$$N - \sum_{j=1}^{l-1} (R_j - \Lambda_{l,j}) - k + 1. \quad (3-33)$$

Hierin ist $\Lambda_{l,j}$ ein stoffspezifischer Parameter, der angibt wieviel Gitterplätze von dem bereits adsorbierten Molekül j bei der gerade stattfindenden Adsorption des Teilchens l blockiert werden. Somit ergeben sich

$$\chi_{l,k}(N, R_1, \dots, R_{l-1}) = \frac{N - \sum_{j=1}^{l-1} R_j - k + 1}{N - \sum_{j=1}^{l-1} (R_j - \Lambda_{l,j}) - k + 1} \quad \text{mit } k = 2, 3, \dots, R_l \quad (3-34)$$

Möglichkeiten das k -te Segment auf der Oberfläche zu plazieren. Mit den beiden Beziehungen Gl. (3-32) und Gl. (3-34) läßt sich die Wahrscheinlichkeit angeben, mit der alle R_l Segmente des Moleküls l auf einen freien Gitterplatz treffen. Das Molekül hat also

$$\nu_l(N, R_1, \dots, R_{l-1}) = \frac{\rho_l(z)}{\sigma_l(z)} N_0 \prod_{k=2}^{R_l} \frac{N - \sum_{j=1}^{l-1} R_j - k + 1}{N - \sum_{j=1}^{l-1} (R_j - \Lambda_{l,j}) - k + 1} \quad (3-35)$$

Möglichkeiten, um auf dem Gitter zu adsorbieren. Mit $\rho_l(z)$ werden die Möglichkeiten gezählt, die $R_j - 1$ Segmente um das erste Segment auf einem leeren Gitter anzuordnen. Da sich bei unterschiedlichen Startpositionen gleichwertige Zustände ergeben können, muß noch durch die Zahl der identischen Konfigurationen $\sigma_l(z)$ geteilt werden. Multipliziert man die einzelnen Möglichkeiten die l Teilchen auf dem Gitter anzuordnen über alle Teilchen der Adsorptionsschicht (Gl. (3-7)), erhält man für den Aufbau der gesamten Monoschicht die Beziehung:

$$\nu = \left(\frac{\rho_l(z)}{\sigma_l(z)} \right)^m \prod_{l=1}^m \frac{\prod_{k=1}^{R_l} N - \sum_{j=1}^{l-1} R_j - k + 1}{\prod_{k=2}^{R_l} N - \sum_{j=1}^{l-1} (R_j - \Lambda_{l,j}) - k + 1}. \quad (3-36)$$

Durch eine Darstellung des Zählers mit Hilfe von Fakultäten vereinfacht sich die Gl. (3-36) zu:

$$\nu = \left(\frac{\rho_l(z)}{\sigma_l(z)} \right)^m \frac{N!}{\left(N - \sum_{l=1}^m R_l \right)!} \left(\prod_{l=1}^m \prod_{k=2}^{R_l} N - \sum_{j=1}^{l-1} (R_j - \Lambda_{l,j}) - k + 1 \right)^{-1}. \quad (3-37)$$

Da in Wirklichkeit die Teilchen einer Sorte nicht unterscheidbar sind, darf der endgültige Ausdruck der Zustandssumme nicht mehr von der Teilchennummer abhängen. Für den vorderen Term kann man bereits jetzt auf die eingangs eingeführte Numerierung der Teilchen verzichten, wenn man berücksichtigt, daß für ein n -Komponentengemisch mit $m = \sum_{j=1}^n N_j$ gilt:

$$\sum_{l=1}^m R_l = \sum_{j=1}^n r_j N_j. \quad (3-38)$$

Für den zweiten Term ist eine von der Teilchennummer unabhängige Schreibweise nur mit einigen einschränkenden Vereinfachungen möglich. Meyer hat das Problem gelöst, indem er die von der Teilchensorte abhängigen $\Lambda_{l,j}$ -Werte näherungsweise durch einen Mittelwert ersetzt hat:

$$\bar{\lambda} = \frac{\sum_{l=1}^m \sum_{j=1}^m \Lambda_{l,j}}{2m} = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n N_i N_j \lambda_{ij}}{m^2}. \quad (3-39)$$

Mit dieser Vereinfachung geht er davon aus, daß die Zusammensetzung der adsorbierten Schicht zu keinem Zeitpunkt von der Gleichgewichtszusammensetzung abweicht. Diese Forderung ist dadurch erfüllt, daß die Teilchen in zufälliger Reihenfolge auf die Oberfläche gesetzt werden. Um für den verbleibenden Produktterm in Gl. (3-37) eine näherungsweise gültige Beziehung herzuleiten, die unabhängig von der gewählten Platzierungsreihenfolge ist, wird das Produkt in zwei Teile aufgespalten:

$$\prod_{l=1}^m \prod_{k=1}^{R_l} \left(N - \sum_{j=1}^{l-1} (R_j - \bar{\lambda}) - k + 1 \right) \Rightarrow \prod_{l=1}^m \left(\prod_{k=1}^{R_l - \bar{\lambda} + 1} (\dots) \times \prod_{k=R_l - \bar{\lambda} + 2}^{R_l} (\dots) \right) \quad (3-40)$$

Um zu zeigen, daß sich der erste Teil des Produkts auch mit Hilfe von Fakultäten darstellen läßt, wird das Produkt aufgelöst und der Übersicht halber für jedes abgelegte Teilchen l in einer Zeile untereinander geschrieben:

$$\prod_{l=1}^m \prod_{k=1}^{R_l - \bar{\lambda} + 1} \left(N - \sum_{j=1}^{l-1} (R_j - \bar{\lambda}) - k + 1 \right) =$$

$$\begin{aligned} l = 1 & (N - 1)(N - 2) \dots (N - (R_1 - \bar{\lambda})) \\ l = 2 & (N - (R_1 - \bar{\lambda}) - 1)(N - (R_1 - \bar{\lambda}) - 2) \dots (N - (R_2 - \bar{\lambda})) \\ & \vdots \quad \dots \\ l = m & (N - \sum_j^{m-1} (R_j - \bar{\lambda}) - 1)(N - \sum_j^{m-1} (R_j - \bar{\lambda}) - 2) \dots (N - \sum_j^m (R_j - \bar{\lambda})). \end{aligned} \quad (3-41)$$

Wie diese Darstellung verdeutlicht, läßt sich das Produkt aus Gl. (3-41) auch in der äquivalenten Schreibweise darstellen:

$$\prod_{l=1}^m \prod_{k=1}^{R_l - \bar{\lambda} + 1} (\dots) = \prod_{i=1}^{\sum_{j=1}^m (R_j - \bar{\lambda})} (N - i) = \frac{(N - 1)!}{\left(N - \sum_{j=1}^m (R_j - \bar{\lambda}) - 1 \right)!}. \quad (3-42)$$

Unterscheidet man nun die Teilchen nur noch nach der Teilchensorte und berücksichtigt, daß für die Zahl der Gitterplätze $N \gg 1$ gilt, vereinfacht sich der erste Teil der Beziehung (3-40) zu:

$$\prod_{l=1}^m \prod_{k=1}^{R_l - \bar{\lambda} + 1} \left(N - \sum_{j=1}^{l-1} (R_j - \bar{\lambda}) - k + 1 \right) = \frac{(N)!}{\left(N - \sum_{i=1}^i (r_i - \bar{\lambda}) N_i \right)!}. \quad (3-43)$$

Mit der rechten Seite von Gl. (3-42) wurde vereinbart, daß $\bar{\lambda}$ nur ganzzahlige Werte annehmen kann. Diese Annahme scheint auf den ersten Blick vernünftig, da Λ_{ij} per Definition in Einheiten von Gitterplätze gemessen wird. Mit der Einführung der Mittelwertbildung in Gl. (3-39) ergeben sich je nach Adsorbatzusammensetzung allerdings auch ungeradzahlige Werte für $\bar{\lambda}$, so daß die Vereinfachung durch Fakultäten mathematisch eigentlich nicht mehr erlaubt ist.

Auch das verbleibende Produkt aus Gl. (3-40) läßt sich in einer von der Teilchennummer unabhängigen Form darstellen. Dazu sind allerdings noch weitere Vereinfachungen notwendig, wie im folgenden gezeigt wird. Hierfür schreibt man das Produkt für jedes Teilchen separat in eine Zeile:

$$\prod_{l=1}^m \prod_{k=R_l - \bar{\lambda} + 2}^{R_l} \left(N - \sum_{j=1}^{l-1} (R_j - \bar{\lambda}) - k + 1 \right) = \quad (3-44)$$

$$\begin{aligned} l = 1 & (N - (R_1 - \bar{\lambda}) - 1)(N - (R_1 - \bar{\lambda}) - 2) \dots (N - (R_1 - \bar{\lambda}) - (\bar{\lambda} - 1)) \\ l = 2 & (N - \sum_{j=1}^2 (R_j - \bar{\lambda}) - 1)(N - \sum_{j=1}^2 (R_j - \bar{\lambda}) - 2) \dots (N - \sum_{j=1}^2 (R_j - \bar{\lambda}) - (\bar{\lambda} - 1)) \\ & \vdots \quad \dots \\ l = m & (N - \sum_{j=1}^m (R_j - \bar{\lambda}) - 1)(N - \sum_{j=1}^m (R_j - \bar{\lambda}) - 2) \dots (N - \sum_{j=1}^m (R_j - \bar{\lambda}) - (\bar{\lambda} - 1)). \end{aligned}$$

Obwohl in jedem Term ein Summand vernachlässigt wurde, läßt sich diese Näherung dadurch rechtfertigen, daß hiervon nur wenige Glieder des Produkts (3-40) betroffen sind, sofern der Parameter $\bar{\lambda}$ klein gegenüber R_j ist. Wenn $\bar{\lambda}$ den Wert 1 annimmt, fallen sämtlich Glieder von Gl. (3-44) weg und man erhält für ν eine ähnliche Lösung wie für die 2. Näherung (s. Abschnitt 3.3.2).

Argumentiert man wieder, daß die Zusammensetzung der Oberfläche unabhängig von der Zahl der abgelegten Teilchen ist, kann man eine mittlere Blockierung der Oberfläche definieren:

$$\sum_{j=1}^l (R_j - \bar{\lambda}) \equiv \frac{l}{m} \sum_{j=1}^m (R_j - \bar{\lambda}). \quad (3-45)$$

Wenn man nun noch berücksichtigt, daß $N \gg \bar{\lambda} - 1$ ist, lassen sich die $\bar{\lambda} - 1$ Glieder in jeder Zeile von Gl. (3-44) durch den verallgemeinerten Ausdruck vereinfachen:

$$\text{Zeile } l \approx \left(N - \frac{l}{m} \sum_{j=1}^m (R_j - \bar{\lambda}) \right)^{\bar{\lambda}-1} \quad \text{mit } l = 1, 2, \dots, m. \quad (3-46)$$

Mit dieser Näherung lassen sich nun alle m Zeilen von Gl. (3-44) zu der Beziehung:

$$\text{Gl. (3-44)} \approx \left(\begin{array}{c} \left(\frac{\sum_{j=1}^m (R_j - \bar{\lambda})}{m} \right)^m \left(\frac{\frac{mN}{\sum_{j=1}^m (R_j - \bar{\lambda})} - 1}{\sum_{j=1}^m (R_j - \bar{\lambda})} \right) \\ \times \left(\frac{\frac{mN}{\sum_{j=1}^m (R_j - \bar{\lambda})} - 2}{\sum_{j=1}^m (R_j - \bar{\lambda})} \right) \dots \left(\frac{\frac{mN}{\sum_{j=1}^m (R_j - \bar{\lambda})} - m}{\sum_{j=1}^m (R_j - \bar{\lambda})} \right) \end{array} \right)^{\bar{\lambda}-1} \quad (3-47)$$

zusammenfassen und durch eine Überführung in Fakultäten vereinfachen:

$$\text{Gl. (3-47)} = \left(\begin{array}{c} \left(\frac{\sum_{i=1}^n (r_i - \bar{\lambda}) N_i}{m} \right)^m \frac{\left(\frac{\frac{mN}{\sum_{i=1}^n (r_i - \bar{\lambda}) N_i} - 1}{\sum_{i=1}^n (r_i - \bar{\lambda}) N_i} \right)!}{\left(\frac{\frac{mN}{\sum_{i=1}^n (r_i - \bar{\lambda}) N_i} - m}{\sum_{i=1}^n (r_i - \bar{\lambda}) N_i} \right)!} \end{array} \right)^{\bar{\lambda}-1}. \quad (3-48)$$

Durch Einfügen der Ergebnisse (3-43) und (3-48) in die Gl. (3-37) erhält man mit der Beziehung (3-29) schließlich den Ausdruck für die Konfigurationszustandssumme:

$$\begin{aligned} Z_K = & \prod_{i=1}^n \left(\left(\frac{\rho_i(z)}{\sigma_i(z)} \right)^{N_i} \frac{1}{N_i!} \right) \frac{\left(N - \sum_{j=1}^n (r_j - \lambda) N_j \right)!}{\left(N - \sum_{i=1}^n r_i N_i \right)!} \\ & \times \left(\frac{\left(\frac{\frac{mN}{\sum_{j=1}^n (r_j - \lambda) N_j} - m}{\sum_{j=1}^n (r_j - \lambda) N_j} \right)!}{\left(\frac{\frac{mN}{\sum_{j=1}^n (r_j - \lambda) N_j} - 1}{\sum_{j=1}^n (r_j - \lambda) N_j} \right)!} \right)^{\bar{\lambda}-1} \left(\frac{m}{\sum_{j=1}^n (r_j - \lambda) N_j} \right)^{m(\bar{\lambda}-1)}. \end{aligned} \quad (3-49)$$

Bildet man die Ableitung von $\ln Z_K$ für die Gemischkomponente i gemäß Gl. (3-2) und vereinfacht die Fakultäten mit Hilfe der *Stirling*-Formel, erhält man die folgende Beziehung:

$$\begin{aligned}
-\frac{\partial \ln Z_K}{\partial N_i} &= -\frac{\rho_i(z)}{\sigma_i(z)} + \ln N_i + (r_i - \bar{\lambda}) \ln (N - N_\Sigma) - r_i \ln \left(N - \sum_{j=1}^n r_j N_j \right) \\
&\quad - (\bar{\lambda} - 1) \left[\left(\frac{N}{N_\Sigma} - \frac{(r_i - \bar{\lambda})Nm}{N_\Sigma^2} - 1 \right) \ln \left(\frac{Nm}{N_\Sigma} - m \right) \right] \\
&\quad + (\bar{\lambda} - 1) \left[\left(\frac{N}{N_\Sigma} - \frac{(r_i - \bar{\lambda})Nm}{N_\Sigma^2} \right) \ln \left(\frac{Nm}{N_\Sigma} \right) \right] \\
&\quad - (\bar{\lambda} - 1) \ln \left(\frac{m}{N_\Sigma} \right) - (\lambda - 1) \left(1 - \frac{(r_i - \bar{\lambda})m}{N_\Sigma} \right),
\end{aligned} \tag{3-50}$$

worin für $\sum_{j=1}^n (r_j - \bar{\lambda}) N_j$ die Abkürzung N_Σ eingeführt wurde.

Für den Zustand des Gleichgewichts setzt man das mit Hilfe der Zustandssumme dargestellte chemische Potential der Adsorbatphase Gl. (3-2) mit dem der Gasphase Gl. (3-4) gleich und erhält schließlich die Adsorptionsisotherme für den Bestandteil i der Mischung:

$$\begin{aligned}
K_i p_i &= r_i N_i \frac{(N - N_\Sigma)^{r_i - \bar{\lambda}}}{\left(N - \sum_{j=1}^n r_j N_j \right)^{r_i}} \\
&\quad \times \left(\frac{N \sum_{j=1}^n N_j}{N_\Sigma} - \sum_{j=1}^n N_j \right)^{-(\lambda-1) \left(\frac{N}{N_\Sigma} - \frac{(r_i - \bar{\lambda}) N \sum_{j=1}^n N_j}{N_\Sigma^2} - 1 \right)} \\
&\quad \times \left(\frac{N \sum_{j=1}^n N_j}{N_\Sigma} \right)^{(\bar{\lambda}-1) \left(\frac{N}{N_\Sigma} - \frac{(r_i - \bar{\lambda}) N \sum_{j=1}^n N_j}{N_\Sigma^2} \right)} \\
&\quad \times \frac{\sum_{j=1}^n N_j}{N_\Sigma}^{-(\bar{\lambda}-1)} \exp \left((1 - \bar{\lambda}) \left(1 - \frac{(r_i - \bar{\lambda}) \sum_{j=1}^n N_j}{N_\Sigma} \right) \right).
\end{aligned} \tag{3-51}$$

Mit der Konstante K_i werden das chemische Potential der Gasphase, die Symmetrieparameter, sowie die molekularen Zustandssummen zusammengefaßt:

$$K_i = r_i \frac{\rho_i(z)}{\sigma_i(z)} Z_i \exp \left(\frac{\mu_i^\circ}{k_B T} \right). \tag{3-52}$$

Definiert man den Bedeckungsgrad wie üblich als das Verhältnis der von i besetzten Gitterplätze zur Gesamtzahl aller Plätze:

$$\theta_i = \frac{r_i N_i}{N} \tag{3-53}$$

und führt die Abkürzung $\theta_\Sigma = \sum_{j=1}^n \left(\frac{r_j - \bar{\lambda}}{r_j} \right) \theta_j$ ein, so erhält man die Isothermengleichung für die relative Flächenbedeckung der Adsorbensoberfläche mit der Komponente i :

$$\begin{aligned}
K_i p_i &= \theta_i \left(\frac{1 - \theta_\Sigma}{1 - \sum_{j=1}^n \theta_j} \right)^{r_i} \left(N - N \sum_{j=1}^n \theta_j \right)^{-\bar{\lambda}} \\
&\times \left(\frac{N \sum_{j=1}^n \frac{\theta_j}{r_j}}{\theta_\Sigma} \right)^{(\lambda-1) \frac{\theta_\Sigma - (r_i - \bar{\lambda}) \sum_{j=1}^n \frac{\theta_j}{r_j}}{\theta_\Sigma^2}} \\
&\times \left(\frac{N \sum_{j=1}^n \frac{\theta_j}{r_j}}{\theta_\Sigma} - N \sum_{j=1}^n \frac{\theta_j}{r_j} \right)^{-(\lambda-1) \left(\frac{\theta_\Sigma - (r_i - \bar{\lambda}) \sum_{j=1}^n \frac{\theta_j}{r_j}}{\theta_\Sigma^2} - 1 \right)} \\
&\times \left(\frac{\sum_{j=1}^n \frac{\theta_j}{r_j}}{\theta_\Sigma} \right)^{1-\bar{\lambda}} \exp \left((1 - \bar{\lambda}) \left(1 - \frac{(r_i - \bar{\lambda}) N \sum_{j=1}^n \frac{\theta_j}{r_j}}{\theta_\Sigma} \right) \right).
\end{aligned} \tag{3-54}$$

Die Gleichungen (3-49) bis (3-54) unterscheiden sich von denjenigen, die *Meyer* als Lösung für die Teilchenstatistik angegeben hat. Durch einen Schreibfehler in der Konfigurationszustandssumme (vgl. dazu [20], Gl. (5.50)) hat er falsche Folgeergebnisse erhalten. Für den Grenzfall, bei dem die Zahl der Segmente eines einzelnen Teilchens unendlich große Werte annimmt, hat er ursprünglich für n Komponenten die Isothermengleichungen:

$$K_i p_i = \frac{\theta_i}{1 - \sum_{j=1}^n \theta_j} \exp \left(\frac{\bar{\lambda} \sum_{j=1}^n \frac{r_i \theta_j}{r_j}}{1 - \sum_{j=1}^n \theta_j} \right) \quad \text{für } i = 1, 2, \dots, n \tag{3-55}$$

gefunden. Bei diesen Gleichungen hatte sich als Vorteil gegenüber der 2. Näherung herausgestellt, daß die Kenntnis der absoluten Werte für die Zahl der Segmente nicht mehr erforderlich war, da in Gl. (3-55) nur noch die Verhältnisse der r_j -Werte vorkommen.

Adsorptionsuntersuchungen haben gezeigt, daß die Beschreibung der Koadsorption mit unterschiedlich großen Teilchen mit Gl. (3-55) nur dann zu brauchbaren Ergebnissen führt, wenn der Geometrieparameter $\bar{\lambda}$ gleich 1 gesetzt wird. Dies ist nicht weiter überraschend, da in diesem Fall die von *Meyer* angegebene Form der CS-Isotherme identisch zu der Isothermengleichung (3-14) für die mobile Adsorption unterschiedlich großer Teilchen ist.

Betrachtet man die Adsorption einer einzelnen Teilchensorte, fallen einige Glieder in Gl. (3-50) weg und der Ausdruck der Koadsorptionsisotherme reduziert sich auf die vergleichsweise einfache Form:

$$K p = r N_1 \frac{(N - (r - \lambda) N_1)^{r-1}}{(N - r N_1)^r}. \tag{3-56}$$

Stellt man die Gleichung Gl. (3-56) um und ersetzt die Zahl der adsorbierten Moleküle N_1 durch den in Gl. (3-53) definierten Bedeckungsgrad, erhält man die Reinstoffisotherme:

$$Kp = \frac{\theta}{1-\theta} \left(\frac{1 - \frac{(r-\lambda)\theta}{r}}{1-\theta} \right)^{r-1}. \quad (3-57)$$

Damit die Teilchen auf der Oberfläche beliebige Positionen einnehmen können ist es nach den eingangs angestellten Überlegung notwendig, die Zahl der pro Teilchen belegten Oberflächenplätze möglichst hoch zu wählen. Nur für den Grenzfall, bei dem die Zahl der Segmente eines Teilchens unendlich große Werte annimmt, stellen die Adsorptionsplätze ein Kontinuum dar. Vollzieht man an dem Potenzterm in Gl. (3-57) den entsprechenden Grenzübergang:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \left(\left(\frac{1 - \frac{(r-\lambda)\theta}{r}}{1-\theta} \right)^{r-1} \right) = \exp \left(\frac{\lambda\theta}{1-\theta} \right), \quad (3-58)$$

erhält man schließlich die Isothermengleichung für die Adsorption einer einzelnen Komponente auf einer kontinuierlichen Oberfläche:

$$Kp = \frac{\theta}{1-\theta} \exp \left(\frac{\lambda\theta}{1-\theta} \right). \quad (3-59)$$

Mit dieser Gleichung zeigt sich, daß das Größenverhältnis zwischen Flächenbedarf des Moleküls und Adsorptionsplatz keine Rolle mehr spielt. Mit der Isothermengleichung für mehrere Komponenten (Gl. (3-54)) läßt sich ein entsprechender Grenzübergang nicht vollziehen und es bleibt wie schon bei der zweiten Näherung (Gl. (3-31)) die Abhängigkeit von der Segmentzahl r erhalten. Da für die Berechnung der Koadsorptionsgleichgewichte konkrete Werte für die Parameter r und N benötigt werden, sollte man zu diesem Zweck die Parameteranpassung anhand der gemessenen Reinstoffgleichgewichte mit der Isothermengleichung Gl. (3-56) bzw. Gl. (3-57) vornehmen.

Für den Fall, daß die Teilchen unabhängig voneinander adsorbieren, reduziert sich mit $\lambda = 0$ die Reinstoffisotherme Gl. (3-59) auf die bekannte *Langmuir*-Gleichung. Setzt man für den Geometrieparameter in Gl. (3-59) den kleinstmöglichen Wert⁵ $\lambda = 1$ ein, erhält man die gleiche Isotherme, die *Volmer* für das Adsorptionsgleichgewicht mobiler Adsorbatmoleküle (s. Abschnitt 3.2) gefunden hat.

⁵Bei der Adsorption auf einer kontinuierlichen Oberfläche sind deshalb keine geringeren Werte als eins möglich, da λ in Einheiten von Molekülsegmenten gemessen wird.

3.3.4 Bestimmung der Geometrieparameter durch Modellrechnungen

Damit das CS-Modell für die Vorhersage von Mehrstoff-Adsorptionsgleichgewichten praktisch zu nutzen ist, müssen die Modellparameter der Isothermengleichungen bekannt sein. Diese lassen sich über ein nichtlineares Regressionsverfahren an die gemessenen Daten der Reinstoffisothermen anpassen. Um hierbei physikalisch vernünftige Werte zu ermitteln, ist es sinnvoll für den Geometrieparameter einen Erwartungswert vorzugeben. Um diesen zu bestimmen, nähert Meyer [20] die realen Adsorptivmoleküle durch einfach aufgebaute geometrische Gebilde an und ordnet sie als zweidimensionale Körper in einer Ebene an. Eine Abzählung der Adsorptionsplätze, die für die erfolgreiche Platzierung eines adsorbierenden Moleküls benötigt werden, aber durch ein bereits adsorbiertes Molekül belegt sein könnten, führt dabei zu einem funktionellen Zusammenhang, der die Abhängigkeit der Geometrieparameter von der relativen Molekülgröße beschreibt. Diese Funktion läßt sich bei der Berechnung der Gemischisothermen dazu nutzen, den Mittelwert (s. Gl. (3-39)) über alle unterschiedlichen Geometrieparameter der Teilchenkonfiguration zu berechnen. Die Vorgehensweise wird im folgenden am Beispiel der Adsorption von quadratisch geformten Teilchen verdeutlicht. Für die Abschätzung der von der Segmentnummer k abhängigen Geometrieparameter $\lambda_{ij}(k)$ wird die Oberfläche zunächst als Gitter mit der Koordinationszahl $\kappa = 4$ betrachtet. Die Adsorptivmoleküle werden nun gedanklich in eine bestimmte Zahl gleichartiger Bestandteile, sogenannte Molekülsegmente, zerlegt, die der Abmessung und Form eines einzelnen Adsorptionsplatzes entsprechen. Nun vollzieht man die Adsorption eines Moleküls durch sukzessive Platzierung der r_i Segmente auf dem Gitter und zählt dabei die Zahl der Segmente eines bereits adsorbierten Moleküls, die aufgrund ihrer Lage einer erfolgreichen Platzierung im Wege stehen könnten. Der gesuchte λ_{ij} -Wert berechnet sich schließlich als arithmetisches Mittel aus den Geometrieparametern der einzelnen Segmente:

$$\lambda_{ij} = \frac{1}{r_i - 1} \sum_{k=2}^{r_i} \lambda_{ij}(k). \quad (3-60)$$

In der folgenden Betrachtung wird davon ausgegangen, daß das erste Segment des zu platzierenden Teilchens i bereits auf einem freien Gitterplatz adsorbiert ist. Die restlichen Segmente werden nach drei unterschiedlichen Gruppen unterteilt (siehe dazu Abb. 3-2):

- I. Geht man davon aus, daß das erste Segment das linke Ecksegment der ersten Zeile ist, so können die restlichen Segmente der ersten Zeile von i durch die Randsegmente einer Kante von dem bereits adsorbierten Nachbarpartikel j bei ihrer Adsorption behindert werden. Da das quadratische Teilchen j gemäß der Koordinationszahl des Gitters nur parallele Orientierungen zu dem Teilchen i einnehmen kann, ist die Anzahl der behindernden Segmente gleich $\sqrt{r_j}$.
- II. Ist die erste Zeile von Teilchen i adsorbiert, kann die Platzierung des ersten Segments der zweiten Zeile ebenfalls durch jedes der Randsegmente von einer Kante des Teil-

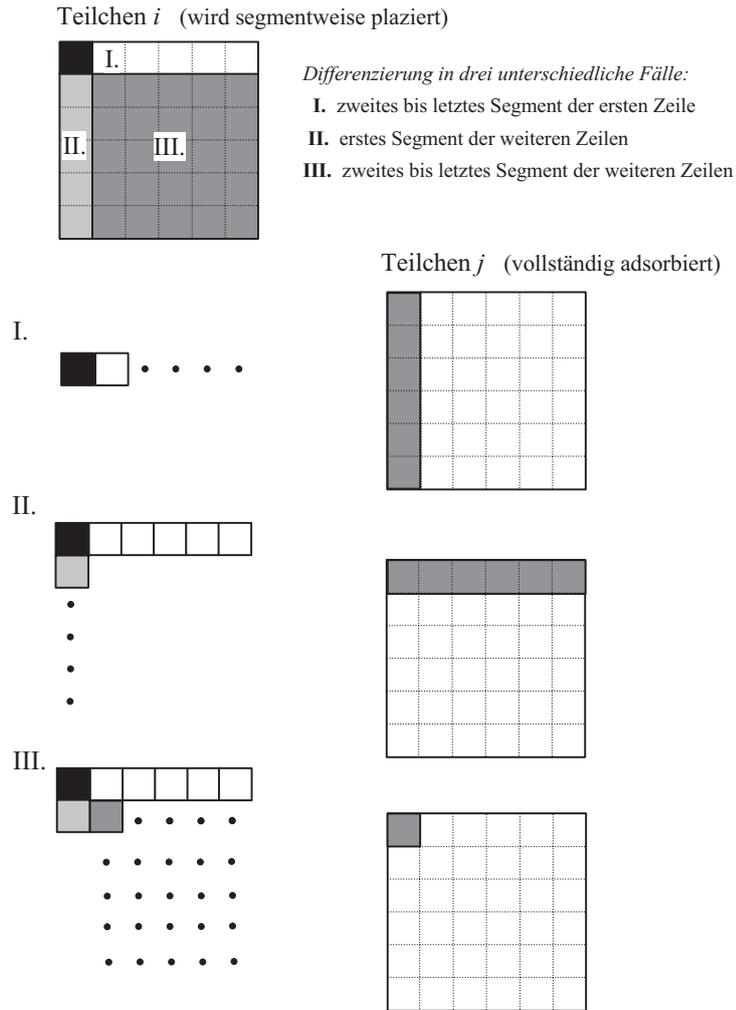


Abb. 3-2: Geometrische Behinderung bei der Adsorption quadratischer Teilchen auf einem Gitter.

chens j behindert werden. Da das Teilchen eine quadratische Form hat, ist die Zahl der störenden Randsegmente wieder gleich $\sqrt{r_j}$.

III. Die restlichen Segmente der zweiten Zeile können nun nur noch durch ein Ecksegment des Teilchens j bei ihrer Adsorption behindert werden.

Da für die dritte bis letzte Zeile sich die unter II. und III. genannten Situationen wiederholen, hat man die Zahl der behindernden Segmente lediglich mit der jeweiligen Häufigkeit zu gewichten und kann schließlich den Mittelwert gemäß Gl. (3-60) bilden:

Gruppe	Häufigkeit
I. 2., 3., ..., r . Segment der 1. Zeile	$\sqrt{r_i} - 1$
II. 1. Segment der 2., 3., ..., r . Zeile	$\sqrt{r_i} - 1$
III. alle noch nicht berücksichtigten Segmente	$(\sqrt{r_i} - 1)^2$

$$\lambda_{ij} = \frac{2(\sqrt{r_i} - 1)\sqrt{r_j} + (\sqrt{r_i} - 1)^2}{r_i - 1}. \quad (3-61)$$

Wird man schließlich der Forderung nach einer kontinuierlichen Oberfläche gerecht, indem man die Zahl der Segmente r_i gegen unendlich streben läßt, erhält man eine analoge Beziehung, wie sie bereits von *Meyer* für die parallele Anordnung von rechteckigen Teilchen gefunden wurde:

$$\lim_{r_i \rightarrow \infty} \lambda_{ij} = 2\sqrt{\frac{r_j}{r_i}} + 1. \quad (3-62)$$

In späteren Untersuchungen wird die Adsorption von Benzol auf einer kontinuierlichen Oberfläche mit Hilfe von *Monte-Carlo-Simulationen* untersucht. Um die aus den Simulationsrechnungen erhaltenen Gleichgewichtswerte mit den Modellvorhersagen vergleichen zu können, werden konkrete Werte für die Geometrieparameter benötigt. Für eine Abschätzung der geometrischen Behinderung, die ein Benzolmolekül bei seiner Adsorption erfährt, läßt sich in erster Näherung der von dem Molekül bedeckte Grundriß der Oberfläche durch ein regelmäßiges Sechseck beschreiben. Dazu werden zunächst die gleichen Überlegungen angestellt, wie zuvor bei den quadratisch geformten Teilchen. Ausgangspunkt der Betrachtung ist wieder das schrittweise Plazieren der Segmente des adsorbierenden Teilchens auf einer belegten Gitteroberfläche. Allerdings wird nun festgelegt, daß die Teilchen auf der Oberfläche beliebig zueinander orientiert sein können. Obwohl die freie Drehbarkeit von Teilchen in Widerspruch zu der Forderung steht, nach der ein Molekül stets eine ganzzahlige Anzahl von Adsorptionsplätzen beansprucht, wird diese Betrachtungsweise dadurch gerechtfertigt, daß man die Größe der Molekülbruchstücke klein gegenüber die Molekülgröße wählt. Die Geometriewerte der einzelnen Segmente hängen zusätzlich von dem Winkel ab, der die Orientierung der Moleküle zueinander beschreibt. Da sich nach jeweils einer Drehung um $\alpha = \pi/3$ eine identische Teilchenkonfiguration ergibt, lassen sich die k -abhängigen Geometrieparameter durch das Integral:

$$\lambda_{ij}(k) = \frac{3}{\pi} \int_0^{\pi/3} \lambda_{ij}(k, \alpha) d\alpha \quad (3-63)$$

berechnen. Zweckmäßigerweise unterteilt man die Platzierung der Segmente des adsorbierenden Teilchens wieder nach den Segmenten, mit denen sie bei ihrer Platzierung in Konflikt kommen können. Man kann zwischen drei unterschiedlichen $\lambda_{ij}(k)$ -Werten unterscheiden, wenn man die Platzierungsreihenfolge entsprechend dem folgenden Muster festlegt:

- I. Vervollständigen der mittleren Zeile, in der bereits das erste Segment des Teilchens i plaziert ist.
- II. Ablegen der Randsegmente der nächsten beiden Zeilen, die oberhalb und unterhalb an die bereits vorhandenen Randsegmente anschließen.

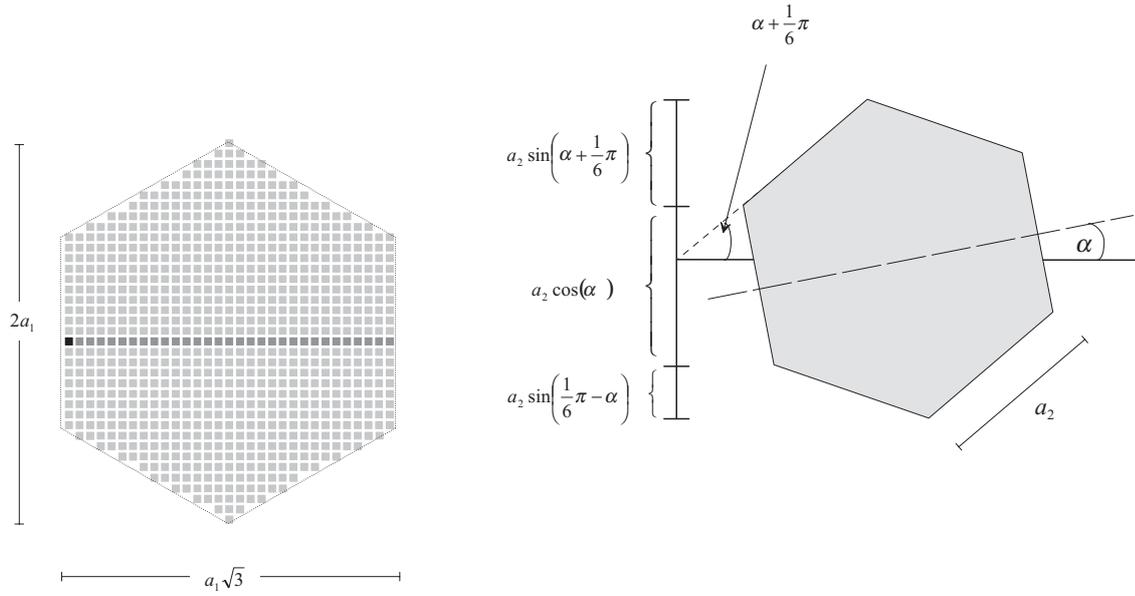


Abb. 3-3: Geometrische Behinderung bei der Adsorption sechseckiger Teilchen.

III. Auffüllen der inneren Segmente, der im Schritt II angelegten Zeilen.

IV. Wiederholen der Schritte II und III bis sich alle Segmente auf dem Gitter befinden.

In Abb. 3-3 wird verdeutlicht, daß alle unter Schritt I abgelegte Segmente mit genau

$$\begin{aligned} \lambda_{ij}(k) = & \frac{3}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{6}} \left(a_j \sin \left\{ \alpha + \frac{\pi}{6} \right\} + a_j \cos \alpha + a_j \sin \left\{ \frac{\pi}{6} - \alpha \right\} \right) d\alpha \quad (3-64) \\ & + \frac{3}{\pi} \int_{\frac{\pi}{6}}^{\frac{\pi}{3}} \left(a_j \cos \left\{ \alpha + \frac{\pi}{6} \right\} + a_j \sin \alpha + a_j \sin \left\{ \frac{\pi}{6} - \alpha \right\} \right) d\alpha \end{aligned}$$

Segmenten eines in der unmittelbaren Nachbarschaft adsorbierten Teilchen j in Kontakt treten können. Da nach einer Umdrehung des Moleküls j um $\pi/6$ eine dem Molekül i zu gewandte Kante sich von diesem abwendet, und damit eine neue Situation entsteht, hat man hierbei die Winkelbereiche $0 \leq \alpha < \pi/6$ und $\pi/6 \leq \alpha < \pi/3$ zu unterscheiden. Nachdem nun die erste Reihe vervollständigt ist, sind nunmehr deutlich weniger Randsegmente des schon adsorbierten Nachbarmoleküls befähigt, einen benötigten Platz zu blockieren. Ein Platz, der von einem Randsegment benötigt wird, kann nämlich nur durch solche Segmente blockiert sein, die einer Kante von j angehören, die aufgrund ihrer Lage und ihrer Neigung zu einer Überlappung mit der zugehörigen Kante des adsorbierenden Randsegments in der Lage ist. Je nach Winkelbereich kommen dafür zwei unterschiedliche Kanten in Frage:

$$\lambda_{ij}(k) = \frac{3}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{6}} a_j \cos \alpha d\alpha + \frac{3}{\pi} \int_{\frac{\pi}{6}}^{\frac{\pi}{3}} a_j \sin \left(\frac{\pi}{3} - \alpha \right) d\alpha. \quad (3-65)$$

Die von den Randsegmenten eingeschlossenen inneren Segmente können bei ihrer Platzierung nur noch durch ein Ecksegment von j behindert werden. Faßt man die gefundenen Ergebnisse entsprechend der Gl. (3-60) zusammen, erhält man für den Geometrieparameter λ_{ij} den Ausdruck:

$$\lambda_{ij} = \frac{3}{\pi} \left[\underbrace{(2a_i - 1) 2a_j}_{\text{I. Schritt (1. Zeile)}} + \underbrace{2 \left(a_i \sqrt{3} - 1 \right) \frac{a_j}{2} (3 - \sqrt{3})}_{\text{II. Schritt (äußere Segmente)}} \right. \\ \left. + \underbrace{\frac{3}{2} a_i^2 \sqrt{3} - \left((2a_i - 1) + 2 \left(a_i \sqrt{3} - 1 \right) \right)}_{\text{III. Schritt (alle restlichen Segmente)}} \right]. \quad (3-66)$$

Ersetzt man die Kantenlängen a_i und a_j durch die Beziehungen:

$$a_i = \sqrt{\frac{2}{3\sqrt{3}} r_i}, \quad a_j = \sqrt{\frac{2}{3\sqrt{3}} r_j} \quad (3-67)$$

und vollzieht den Übergang zu einer kontinuierlichen Oberfläche ($r_i \rightarrow \infty$), erhält man schließlich den Ausdruck:

$$\lim_{r_i \rightarrow \infty} \lambda_{ij} = \frac{6}{\pi} \sqrt{\frac{r_j}{r_i}} + \left(\frac{\sqrt{3}}{9} + 1 \right) + 1. \quad (3-68)$$

Vergleich man das Ergebnis mit den Gleichungen, die Meyer [20] für die geometrischen Wechselwirkungen von kreisförmigen Teilchen und beliebig orientierten Quadraten auf einer kontinuierlichen Oberfläche gefunden hat:

$$\lambda_{ij}^{\text{Kreis}} = 2 \sqrt{\frac{r_j}{r_i}} + 1 \quad (3-69)$$

$$\lambda_{ij}^{\text{Quadrat}} = \frac{8}{\pi} \sqrt{\frac{r_j}{r_i}} + 1, \quad (3-70)$$

so stellt man fest, daß der Wert für die Geometrieparameter der Sechsecke beinahe dem Mittelwert der λ_{ij} -Werte für Kreise und für Quadrate entspricht (siehe dazu Tab. 3-1).

3.3.5 Bestimmung der Geometrieparameter durch Simulationsrechnungen

Eine andere brauchbare Methode, die Geometrieparameter für das CS-Modell zu bestimmen, bilden die aus der „random sequential adsorption“-Theorie [45] bekannten Monte-Carlo-Experimente. Bei diesen Untersuchungen wird die Packungsdichte von wechselwirkungsfreien Teilchen auf einer irreversibel bedeckten Oberfläche, das sogenannte „random parking“-Problem [47], untersucht. Dazu wird auf der Oberfläche eine vom Zufall bestimmte Teilchenkonfiguration vorgegeben und durch wiederholtes plazieren eines Testteilchens die mittlere

Blockierung der Oberfläche bestimmt. Grundlage für die Bestimmung der Geometrieparameter mit Hilfe solcher Simulationsrechnungen bildet die Beziehung:

$$w_i = \frac{\nu_i(N, N_1, \dots, N_n)}{N} = \left(1 - \sum_{j=1}^n r_j N_j\right) \left(\frac{N - \sum_{j=1}^n r_j N_j}{N - \sum_{j=1}^n (r_j - \lambda_{ij}) N_j}\right)^{r_i - 1}. \quad (3-71)$$

Mit ihr berechnet sich die statistische Wahrscheinlichkeit, mit der ein Teilchen i auf beliebiger Gitterposition in einer Monoschicht von Teilchen der Sorte j auf einen unbelegten Oberflächenbereich trifft. Die Beziehung (3-71) leitet sich aus der Gl. (3-35) auf Seite 30 ab, welche die Zahl der Möglichkeiten ν_i beschreibt, ein Teilchen auf eine freie Gitterposition zu setzen. Betrachtet man den Grenzfall $r_i, r_j \rightarrow \infty$ und substituiert die Teilchenzahlen durch den Bedeckungsgrad:

$$w_i = \left(1 - \sum_{j=1}^n \theta_j\right) \exp\left(\frac{-\sum_{j=1}^n \frac{r_i}{r_j} \lambda_{ij} \theta_j}{1 - \sum_{j=1}^n \theta_j}\right), \quad (3-72)$$

so bedeutet dies den Übergang der Gitteroberfläche zu einer kontinuierlichen Oberfläche, d. h. die Teilchenpositionen sind nun nicht mehr auf diskrete Gitterplätze beschränkt. Die Gl. (3-72) verdeutlicht, daß die Plazierungswahrscheinlichkeit w_i auf einer kontinuierlichen Oberfläche unabhängig von der absoluten Größe r_i der Teilchen ist. Die Wahrscheinlichkeit w_i hängt bei fester Teilchenform lediglich von der Bedeckung der Oberfläche und dem relativen Größenunterschied der Teilchen i und j ab.

Die Wahrscheinlichkeit für die Plazierung eines Teilchens bei einem bestimmten Bedeckungsgrad θ läßt sich im Computereperiment durch Plazierungsversuche auf einer mit Teilchen belegten Fläche ermitteln. Man muß dazu allerdings eine ausreichend große Zahl M unterschiedlicher Teilchenkonfigurationen l ins Auge fassen. Es gilt:

$$\langle w(\theta) \rangle = \frac{1}{M} \sum_{l=1}^M w_l(\theta). \quad (3-73)$$

Hierin ist $w_l(\theta)$ bei einer festen Teilchenkonfiguration l gegeben durch:

$$w_l(\theta) = \frac{\text{erfolgreiche Versuche}}{\text{Zahl aller Versuche}}. \quad (3-74)$$

Dabei wird davon ausgegangen, daß sich die makroskopischen Gleichgewichtseigenschaften des Systems durch die Eigenschaften einer großen Anzahl unabhängiger mikroskopischer Systeme approximieren läßt. Dazu muß sich jedes mikroskopische System im statistischen Gleichgewicht befinden. Dies wird durch eine ausreichend große Zahl von unabhängigen Stichproben gewährleistet.

Die Durchführung der Simulationsrechnung verläuft wie folgt: Auf einer quadratischen Fläche wird durch Vorbelegung mit Teilchen einer Molekülsorte eine Ausgangskonfiguration mit

einem bestimmten Bedeckungsgrad erzeugt. Durch wiederholten Platzwechsel beliebig ausgewählter Teilchen auf der Oberfläche wird nun eine dem Gleichgewichtszustand entsprechende Teilchenverteilung erzeugt, wobei davon ausgegangen wird, daß das Gleichgewicht erreicht ist, wenn $\langle w(\theta) \rangle$ um weniger als 0.005 schwankt.

Sobald sich das System im Gleichgewicht befindet, wird einem zusätzlichem Teilchen eine Zufallsposition sowie eine zufällige Orientierung zugeordnet und überprüft, ob die ausgewählte Position nicht bereits durch adsorbierte Teilchen blockiert wird. Dieser Vorgang wird 10000 mal wiederholt, um aus dem Verhältnis der erfolgreichen Platzierungsversuche und der Gesamtzahl aller Versuche die Platzierungswahrscheinlichkeit für diese Konfiguration zu ermitteln. Nun wird durch wiederholten Platzwechsel beliebiger Teilchen eine neue Teilchenkonstellation erzeugt, für die ebenfalls eine Platzierungswahrscheinlichkeit zu ermitteln ist. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis für alle M Konfigurationen die $w_l(\theta)$ -Werte bestimmt wurden.

Die Teilchenpositionen werden durch Auswahl der X - und Y -Koordinaten mit Hilfe eines gleichverteilten Zufallszahlengenerators festgelegt, so daß auf der Oberfläche jede beliebige Position einen potentiellen Adsorptionsplatz darstellt. Die quadratische Oberfläche ist willkürlich auf den Wert 1 normiert. Die Querschnittsfläche der Teilchen wird so gewählt, daß sich je nach vorgegebener Bedeckung θ etwa 500 bis 1000 Teilchen auf der Oberfläche befinden. Um Randeffekte zu vermeiden, werden periodische Randbedingungen eingeführt, d. h. um die betrachtete Oberfläche (Basiszelle) werden weitere Flächen mit identischer Teilchenkonfiguration angeordnet. Somit wird jedes Teilchen durch andere Teilchen der Basiszelle oder durch Teilchen eines Abbilds der Basiszelle umgeben.

Anhand der beschriebenen Simulationsrechnungen wurden zunächst die Geometrieparameter für die Einkomponentensysteme ermittelt. In Abb. 3-4 sind die nach der Gl. (3-75):

$$\lambda_{ij} = \frac{r_j}{r_i} \frac{1 - \theta_j}{\theta_j} \ln \left(\frac{1 - \theta_j}{w_{ij}} \right) \quad (3-75)$$

berechneten Geometrieparameter λ_{ii} für die Teilchenformen: Kreis, Sechseck, Quadrat und Rechtecke mit verschiedenen Kantenverhältnissen τ , in Abhängigkeit von ihrer relativen Bedeckung dargestellt.

Die Ergebnisse zeigen, daß nicht nur die Platzierungswahrscheinlichkeit vom Bedeckungsgrad abhängt, sondern auch der Geometrieparameter selbst eine Funktion von θ ist. Approximiert man die in Abb. 3-4 dargestellten Funktionen für die Geometrieparameter mit Hilfe des Polynoms:

$$\lambda_{ij}(\theta_j) = \lambda_{ij}^{\theta \rightarrow 0} + a_1 \theta_j + a_2 \theta_j^2, \quad (3-76)$$

so findet man für den Grenzfall $\theta \rightarrow 0$, daß alle durch Simulation erhaltenen Werte eine sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen zeigen, die man aufgrund von geometrischen

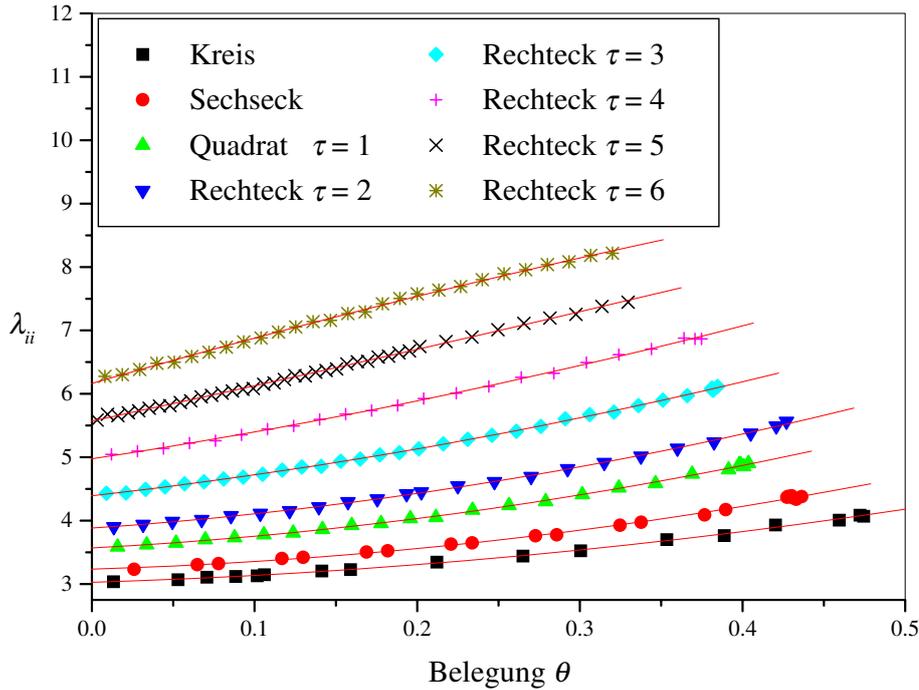


Abb. 3-4: Geometrieparameter für verschiedene Teilchenformen in Abhängigkeit von der relativen Bedeckung der Oberfläche.

Betrachtungen erhält. Berechnet man allerdings den Geometrieparameter durch Regressionsrechnung aus einer Auftragung von w als Funktion von θ entsprechend Gl. (3-72), so findet man für alle Teilchenformen positive Abweichungen (siehe Tab. 3-1) von dem theoretisch berechneten Wert. Auch wenn man für die Regression von λ_{ii} nur den Bereich geringer Bedeckungsgrade $0 \leq \theta < 0.1$ heranzieht, findet man bereits relative Abweichungen bis zu 10% des theoretischen Werts.

Daß die Geometrieparameter mit steigender Teilchendichte zunehmen, ist nicht überraschend, wenn man sich nochmals die Ableitungen der Gleichungen zur Bestimmung der Geometrieparameter vor Augen führt. Bei den geometrischen Betrachtungen wurde davon ausgegangen, daß jeweils nur die Segmente eines Nachbarpartikels dazu in der Lage sind, einen für die Adsorption benötigten Gitterplatz zu blockieren. Bei hohen Bedeckungen steigt allerdings die Wahrscheinlichkeit, daß die zum Adsorptionsplatz benachbarten Partikel aneinandergrenzen und somit mehrere Partikel einen Beitrag zu $\lambda_{ij}(k)$ leisten können. In der Abbildung 3-5 ist jeweils eine Momentaufnahme einer Partikelkonfiguration von quadratisch bzw. rechteckig geformten Partikeln bei einer relativen Bedeckung der Oberfläche von 36% gezeigt.

In weiteren Untersuchungen wurde nun überprüft, inwieweit die aus den geometrischen Betrachtungen zugänglichen Näherungswerte für die Geometrieparameter unterschiedlich großer Partikel i und j mit den Werten aus Simulationsrechnungen übereinstimmen. In den Abbildungen 3-6 bis 3-8 sind die ermittelten Wahrscheinlichkeiten w_{ij} und die Parameter λ_{ij} und λ_{ji} für die geometrischen Wechselwirkungen jeweils zweier unterschiedlich großer Partikelarten (Größenverhältnis 1:2) dargestellt. Zum Vergleich sind in diesen Darstellungen auch

Geometrie	τ	geometrische Rechnung ^{*)}	λ_{ij} -Werte		
			Simulation ^{**)}		
			$\theta \rightarrow 0$	$0 \leq \theta < 0.1$	$0 \leq \theta < 0.5$
Kreis	-	3.0	3.027	3.104	3.327
Sechseck	-	3.277	3.235	3.337	3.521
Quadrat	1	3.547	3.568	4.020	4.364
Rechteck	2	3.865	3.882	4.223	4.418
Rechteck	3	4.395	4.393	4.598	4.987
Rechteck	4	4.979	4.975	5.395	5.821
Rechteck	5	5.584	5.572	5.953	6.306
Rechteck	6	6.199	6.164	6.678	7.078

Tab. 3-1: Parameter für die geometrischen Wechselwirkungen zwischen Teilchen gleicher Sorte. ^{*)} Bestimmt anhand geometrischer Betrachtungen mit den Gleichungen (3-68) bis (3-70) und mit Gleichungen aus [20], ^{**)} Bestimmt mit Hilfe von *Monte-Carlo*-Simulation. (s. Abb. 3-4)

die Geometrieparameter für die Wechselwirkungen gleich großer Teilchen mit aufgeführt. Für kreisförmige (Abb. 3-6), sechseckige (Abb. 3-7) und rechteckige (Abb. 3-8) Teilchenformen findet man bei geringen Bedeckungen eine sehr gute Übereinstimmung der λ_{ij} -Werte mit jenen Werten, die man mit Hilfe von geometrischen Betrachtungen erhält (s. Tab. 3-2). Genau wie bei den Einkomponentensystemen wachsen die Geometrieparameter mit der relativen Bedeckung der Oberfläche an. Da allerdings alle untersuchten Geometrieparameter mit der Oberfläche gleichermaßen anwachsen, ändert sich der relative Unterschied der Parameter zueinander nicht. Verwendet man bei der Berechnung der Gemischisothermen einen festen Geometrieparameter, hat man also nicht zu befürchten, daß dadurch eine Unsymmetrie der geometrischen Wechselwirkungen entsteht und man deshalb eine falsche Gemischzusammensetzung berechnet. Dennoch ist zu prüfen, ob die Vernachlässigung der θ_j -Abhängigkeit von λ_{ij} zu falschen Rechenergebnissen führt. Dies wurde im Verlauf der Arbeit anhand eines einfachen Computorexperiments analog zu den obigen Untersuchungen geprüft.

Für die Herleitung der Gemischisothermen-Gleichungen wurden die geometrischen Wechselwirkungen für alle möglichen Kombinationen näherungsweise in einem Mittelwert zusammengefaßt, der sich für ein n -Komponentengemisch wie folgt berechnet:

$$\bar{\lambda} = \sum_{i,j=1}^n \frac{N_i N_j \lambda_{ij}}{\left(\sum_{k=1}^n N_k \right)^2}. \quad (3-77)$$

In weiteren Computorexperimenten wurde das Koadsorptionsgleichgewicht in Hinblick auf die Gültigkeit der mit Gl. (3-77) vereinbarten Vereinfachung untersucht. In erster Näherung läßt sich das Koadsorptionsystem ebenfalls als „*random parking*“ Problem behandeln. Die durchgeführten Simulationsrechnungen liefen nach dem folgenden Schema ab:

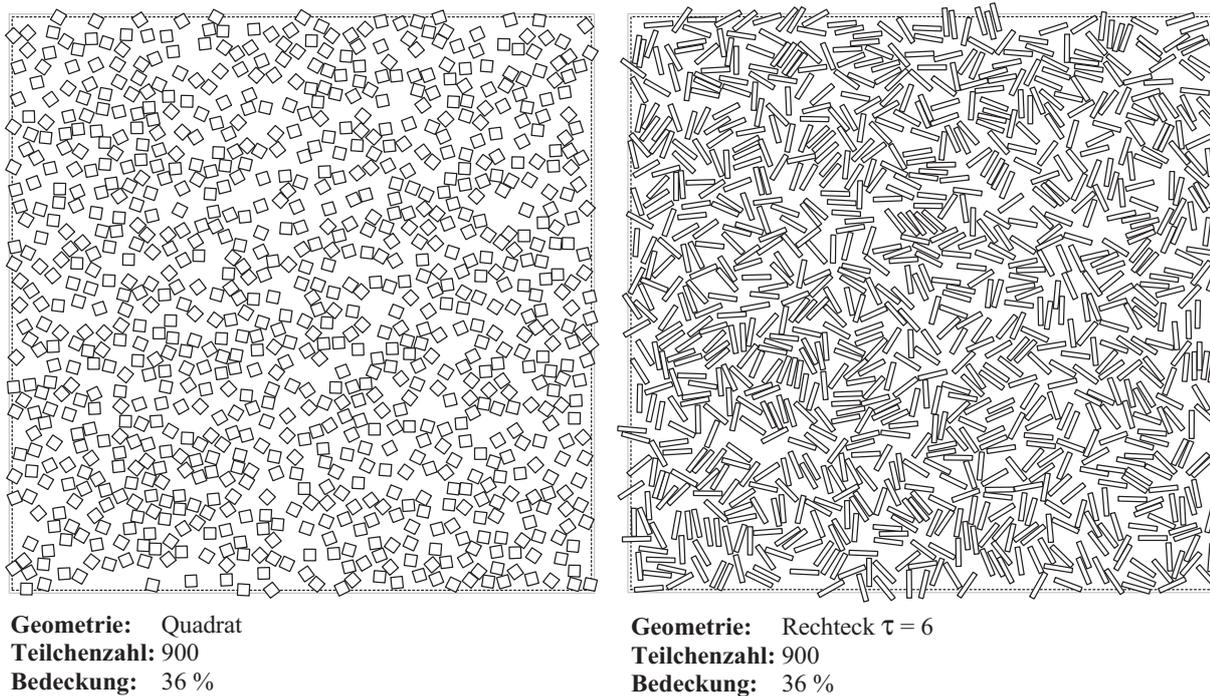


Abb. 3-5: Momentaufnahmen von einer Gleichgewichtssituation von quadratisch bzw. rechteckig geformten Teilchen.

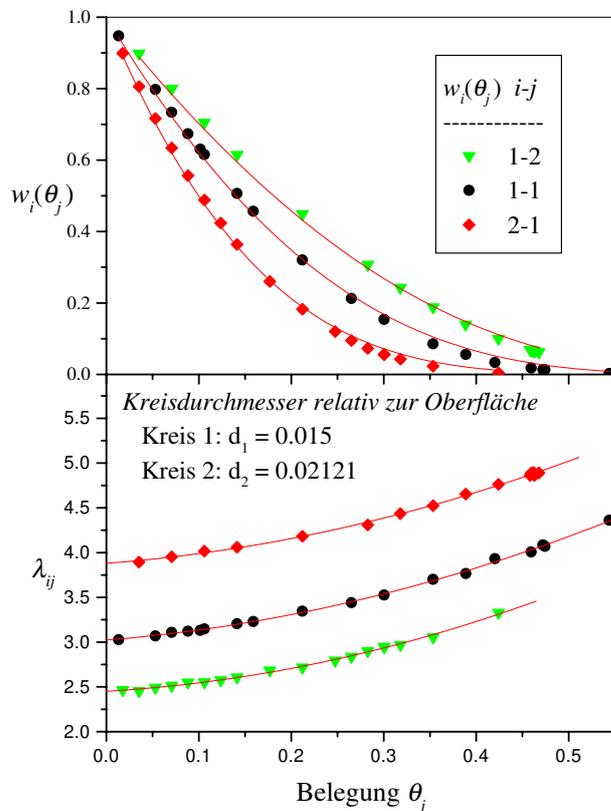


Abb. 3-6: Geometrieparameter für unterschiedlich große Kreise.

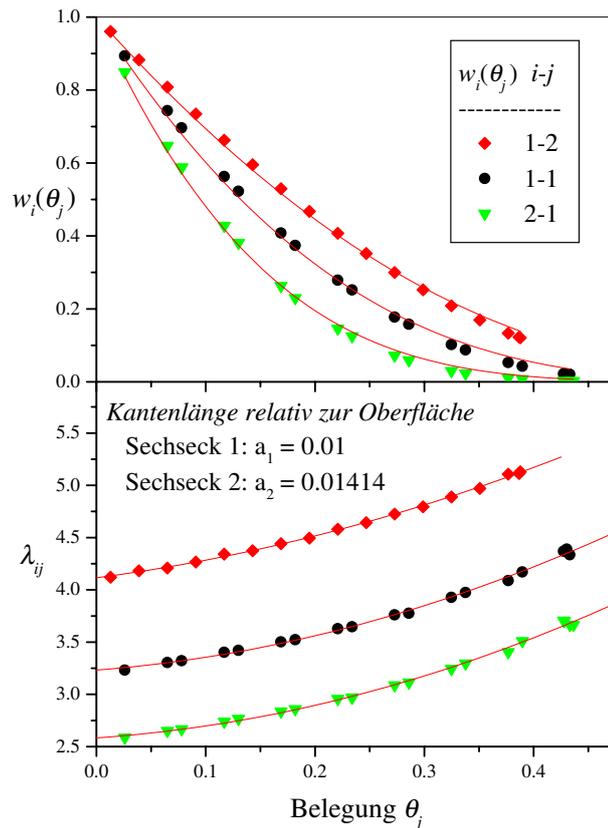


Abb. 3-7: Geometrieparameter für unterschiedlich große Sechsecke.

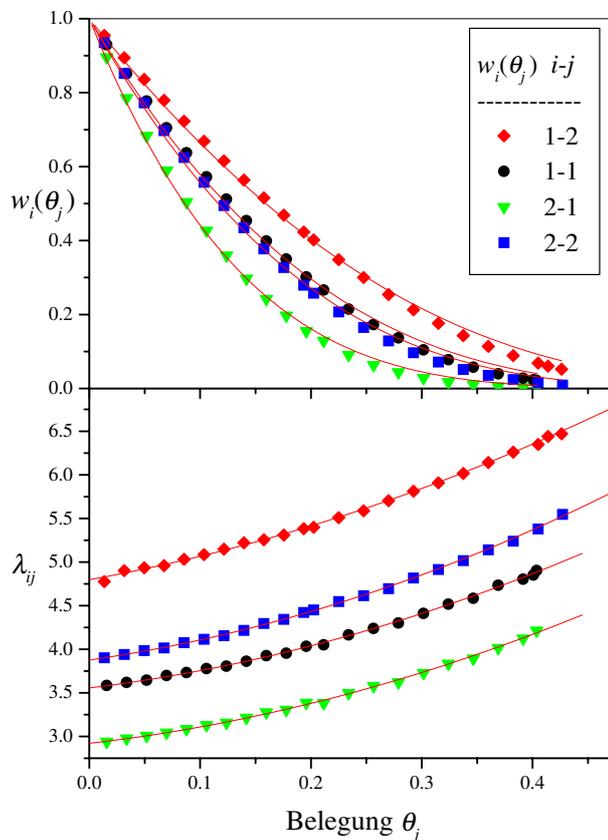


Abb. 3-8: Geometrieparameter für unterschiedlich große Rechtecke.

Teilchen- geometrie	λ_{11}		λ_{12}		λ_{22}		λ_{21}	
	Simulation	*)	Simulation	*)	Simulation	*)	Simulation	*)
Kreis	3.023 (3.327)	3.0	3.880 (4.468)	3.828	3.023 (3.327)	3.0	2.450 (2.653)	2.414
Sechseck	3.233 (3.625)	3.277	4.115 (4.681)	4.221	3.233 (2.821)	3.277	2.583 (3.625)	2.610
Rechteck $\tau_1 = 1, \tau_2 = 2$	3.556 (3.976)	3.546	4.797 (5.481)	4.820	3.875 (4.325)	3.865	2.920 (3.203)	2.910

Tab. 3-2: Parameter für die geometrischen Wechselwirkungen in einer binären Mischung verschieden großer Teilchen (Größenverhältnis 1:2). Die eingeklammerten Werte wurden durch Regressionsrechnung aus den Plazierungswahrscheinlichkeiten ermittelt. Die anderen λ_{ij} -Werte gelten für den Grenzfall $\theta_j \rightarrow 0$. *) Bestimmt mit Hilfe geometrischer Betrachtungen.

Am Anfang einer Simulation wird eine Anfangskonstellation erzeugt, indem die Oberfläche mit zwei verschiedenen Teilchensorten belegt wird. Dabei spielt es zunächst keine Rolle, mit welchem Anteil die verschiedenen Teilchen auf der Oberfläche vertreten sind. Eine unvoreingenommene Situation kann man z. B. erzeugen, indem man die Vorbelegung entsprechend der Verfügbarkeit der Moleküle in der Gasphase wählt. Die Gasphase bildet ein Teilchenreservoir mit definierter Zusammensetzung y_i . Die Gesamtbelegung der Oberfläche wird durch Vorgabe einer maximalen Anzahl von Plazierungsversuchen v_{\max} indirekt gesteuert. Das heißt nach v_{\max} Versuchen beliebige Teilchen aus dem Reservoir auf die Oberfläche zu legen, wird der Plazierungszyklus abgebrochen. Dies geschieht unabhängig davon, ob die Plazierungsversuche erfolgreich waren. Nachdem eine Ausgangssituation erstellt ist, werden in einem Desorptionsschritt eine zufällige Anzahl beliebig ausgewählter Teilchen, die zwischen 1 und 10 liegt, von der Oberfläche entfernt. Dabei erhält jedes Teilchen die gleiche Desorptionswahrscheinlichkeit. Damit ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen der Sorte i die Oberfläche verläßt, der Adsorbatzusammensetzung proportional. Nach dem Desorptionsschritt folgt ein Adsorptionsschritt, in dem zunächst eine Teilchensorte entsprechend der Häufigkeit in der Gasphase ausgewählt wird. Die Auswahl erfolgt mit Hilfe einer im Intervall $[0; 1]$ gleichverteilten Zufallszahl ζ :

$$\text{Teilchen-} \begin{cases} \text{Sorte 1; } y_1 \leq \zeta \\ \text{sorte } \quad \text{Sorte 2; } y_1 > \zeta. \end{cases} \quad (3-78)$$

Das aus dem Reservoir der Gasphase entnommene Teilchen erhält nun eine Zufallsposition auf der Oberfläche. Bei der Simulation von nicht rotationssymmetrischen Teilchen wird zusätzlich die Orientierung durch Zuweisung eines Zufallswinkels festgelegt. Nun wird überprüft, ob das Teilchen auf der zugewiesenen Stelle mit bereits adsorbierten Teilchen der Monoschicht überlappt. Wenn das nicht der Fall ist, wird das Teilchen plaziert. Kann ein Teilchen nicht plaziert werden, so wird ein neuer Adsorptionsversuch mit einem anderen, beliebigen Teilchen aus der Gasphase gestartet. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis die vorgegebene

Anzahl v_{\max} überschritten ist. In einem Adsorptionsschritt werden also entweder ein Teilchen, mehrere Teilchen oder aber möglicherweise auch kein Teilchen adsorbiert.

Nach jeder Kombination von Desorptions- und Adsorptionsschritten wird eine neue Teilchenkonstellation mit der gerade aktuellen Adsorbatzusammensetzung erstellt. Nach jeweils 100 dieser Gleichgewichtszyklen wird die Zusammensetzung der Monoschicht und die Bedeckung mit den Teilchensorten durch Auszählen der Teilchen ermittelt. Sobald das System um einen Gleichgewichtszustand fluktuiert, werden die Bedeckungen θ_i und die Molanteile auf der Oberfläche x_i über eine große Anzahl von Teilchenkonstellationen gesammelt. Nach 30000 Zyklen wird schließlich der statistische Mittelwert der partiellen Bedeckungen $\langle \theta_i \rangle$ und des Molanteils $\langle x_i \rangle$ berechnet.

Einen Vergleich der Ergebnisse mit dem CS-Modell kann man erhalten, wenn die aus den zuvor beschriebenen Simulationen ermittelten Geometrieparameter in die Gemischisothermengleichung (3-59) des CS-Modells eingesetzt werden. Als unbekannte Größe tritt hier allerdings noch der Adsorptivdruck auf. Für den Fall, daß bei dem beschriebenen Algorithmus der Gesamtdruck für jede eingestellte Gaszusammensetzung konstant ist, läßt sich der Adsorptivdruck als dimensionslose Größe $K_i p_i$ mit Hilfe der Isothermengleichung aus den relativen Bedeckungen der Reinstoffgleichgewichte ($y_1 = 0$ bzw. $y_1 = 1$) bestimmen.

Die geschilderten Simulationen wurden für ein System mit unterschiedlich großen sechseckigen Teilchen durchgeführt. In Abb. 3-9 sind die Ergebnisse mit den vorausberechneten Gemischisothermen des CS-Modells verglichen. Die Berechnung des mittleren Geometrieparameters Gl. (3-77) erfolgte über die theoretisch gefundene Beziehung (3-68). Es zeigt sich, daß die Zusammensetzung der Adsorbatphase mit der Modellvorhersage übereinstimmt. Vergleicht man allerdings die durch Simulation ermittelte Gesamtbedeckung der Oberfläche mit den Vorhersagen des CS-Modells, findet man abweichende Ergebnisse. Diese lassen sich auf eine offensichtlich unzureichende Methodik bei der Simulation zurückführen. Die unterschiedlich hohen relativen Bedeckungen in den Grenzfällen $y_1 = 0$ und $y_1 = 1$ deuten darauf hin, daß der verwendete Algorithmus nicht die erwartete Unabhängigkeit des Gesamtdrucks von der Gemischzusammensetzung liefert⁶. Da der beschriebene Algorithmus ohnehin keine von dem CS-Modell unabhängige Gesetzmäßigkeit liefert, die es gestattet den Adsorptivdruck im System zu bestimmen, wurde dieses einfache Konzept nicht weiter verfolgt. An späterer Stelle wird gezeigt, wie man die Koadsorption unterschiedlich großer Teilchen unabhängig von dem zu untersuchenden Modellkonzept simulieren kann (vgl. Kapitel 6).

⁶ Auf einer kontinuierlichen Oberfläche ($r \rightarrow \infty$) ist der Geometrieparameter in einem Reinstoffsystem unabhängig von der Teilchengröße. Er hängt lediglich von der Teilchengometrie ab. Folglich lassen sich die unterschiedlichen Bedeckungen θ_1 und θ_2 nur durch unterschiedliche $K_i p_i$ -Werte erklären.

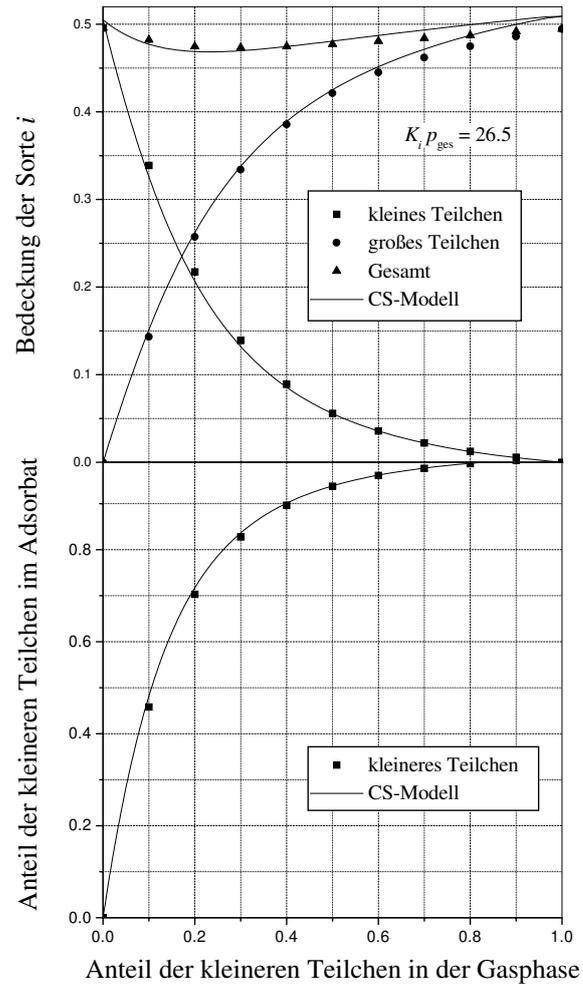


Abb. 3-9: Koadsorption unterschiedlich großer Sechsecke auf einer kontinuierlichen Oberfläche.

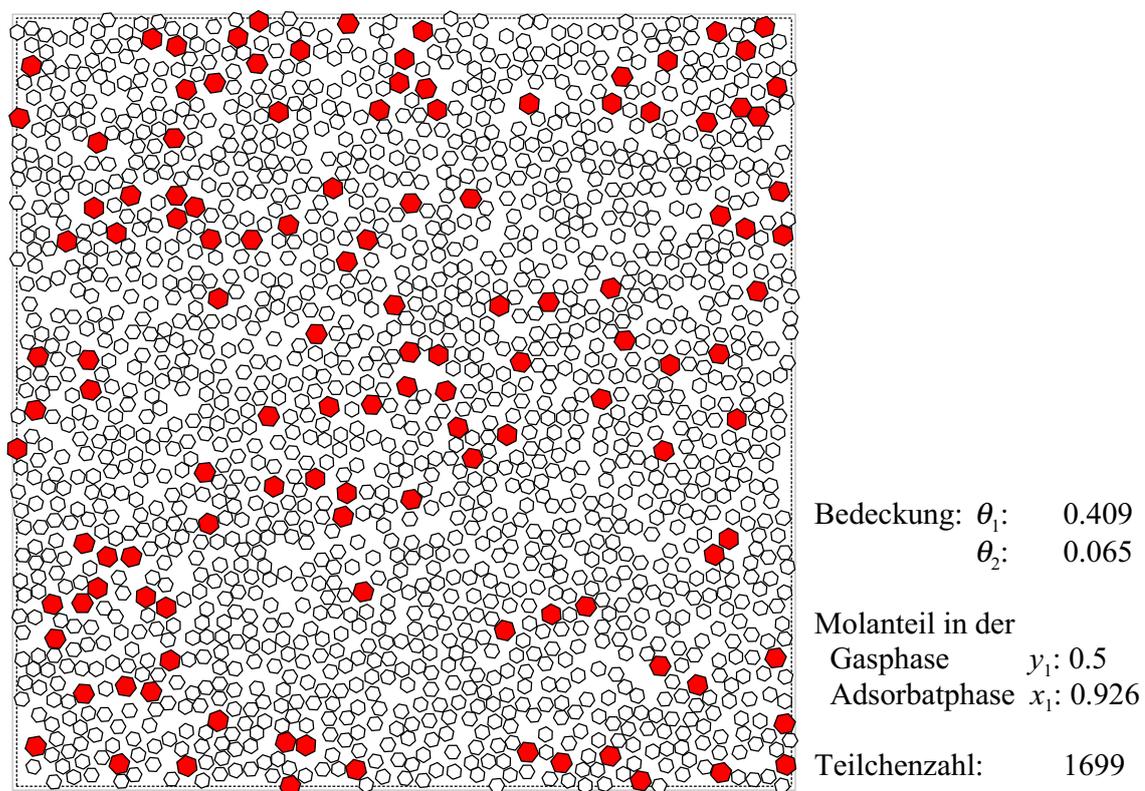


Abb. 3-10: Momentaufnahme einer Gleichgewichtssituation bei der Koadsorption unterschiedlich großer Sechsecke.

4 Experimentelle Arbeiten

4.1 Meßmethoden zur Bestimmung von Adsorptionsisothermen

Grundsätzlich unterscheidet man zwei unterschiedliche Meßverfahren zur Bestimmung von Adsorptionsgleichgewichten [48].

1. Die statischen Methoden, bei denen eine bestimmte Adsorptivmenge in einer geschlossenen Anlage als Startmenge vorgegeben wird, unterscheidet man zusätzlich, je nach der meßtechnischen Bestimmung der adsorbierten Stoffmenge, zwischen den volumetrischen und den gravimetrischen Verfahren.

Diese Verfahren eignen sich auch zur Bestimmung von Mehrkomponentengleichgewichten. Allerdings ist der Meßaufwand gegenüber den Einkomponentenmessungen höher, da neben der Druckmessung auch eine Analyse der Adsorptivzusammensetzung der Gasphase erforderlich ist. Wie die Praxis gezeigt hat, lassen sich mit der volumetrischen Methode dann brauchbare Meßergebnisse erzielen, wenn man für eine ausreichende Zirkulation der Gasphase innerhalb der abgeschlossenen Anlage sorgt [20]. Eine Kombination der Volumetrie mit der Gravimetrie (Volumengravimetrie) [49, 50] bietet neben der volumetrischen Berechnung der Adsorbatmenge anhand der Zustandsgleichung für Gase eine zusätzliche Kontrolle der Adsorbatmenge. Die damit verbundene Meßgenauigkeit und -sicherheit muß allerdings durch einen hohen experimentellen Aufwand teuer erkauft werden. Das gravimetrische Verfahren läßt sich auch als eigenständige Meßmethode einsetzen. Bei Koadsorptionsmessungen ist allerdings neben der Adsorbatmassenbestimmung zusätzlich eine Bestimmung der Adsorbatzusammensetzung notwendig. Dazu müssen nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung die Bestandteile der Adsorbatphase vollständig desorbiert und in einer Kühlfalle ausgefroren werden.

Da bei den statischen Methoden der Gleichgewichtsdruck sowie die Adsorptivzusammensetzung bei Meßbeginn unbestimmt sind, müssen die Startparameter durch eine Vorabschätzung beider Größen vorgegeben werden. Damit gestaltet sich eine isobare Messung als äußerst schwierig und eine Messung bei konstanter Adsorptivzusammensetzung ist unmöglich.

2. Bei den dynamischen Methoden sind der Gesamtdruck und die Zusammensetzung der Gasphase im Adsorptionsgleichgewicht schon durch die Startgrößen vorbestimmt. Im Gegensatz zu den statischen Verfahren befindet sich das Adsorbens in einer offenen Apparatur, die als sogenannte Strömungsapparatur ausgelegt ist. Bei diesen Verfahren ist die Adsorbatmenge keine direkte Meßgröße, sie läßt sich nur indirekt über die Stoffbilanz ermitteln. Dadurch ist die Meßgenauigkeit geringer als etwa bei gravimetrischen Verfahren.

Der Aufbau einer Strömungsapparatur sowie das Meßprinzip wird in den folgenden Ausführungen näher beschrieben.

4.2 Die Festbettmethode

Die in dieser Arbeit aufgenommenen Adsorptionsisothermen von Ein- und Mehrkomponenten Systemen wurden nach der sogenannten Festbettmethode bestimmt. Bei diesem Meßprinzip wird der kontinuierlich in eine Festbettschüttung eintretende Trägergasstrom zu einem Zeitpunkt $t = t_0$ durch eine Gasmischung, bestehend aus dem Trägergas und dem zu untersuchenden Adsorptiv, ersetzt. Auf diese Weise wird am Festbetteingang ein stufenförmiges Konzentrations-Zeitprofil erzeugt. Je nach Höhe der Eingangskonzentrationen und den Versuchsbedingungen werden nach zeitlicher Verzögerung am Rektorausgang die sogenannten Durchbruchkurven beobachtet. Wurde der Reaktor bis zur Gleichgewichtsbeladung durchströmt, entsprechen die am Rektorausgang austretenden Adsorptivkonzentrationen den konstanten Eintrittskonzentrationen. Mit Hilfe der Stoffbilanz lassen sich aus dem zeitlichen Verlauf der austretenden Stoffkonzentrationen die adsorbierten Stoffmengen bestimmen.

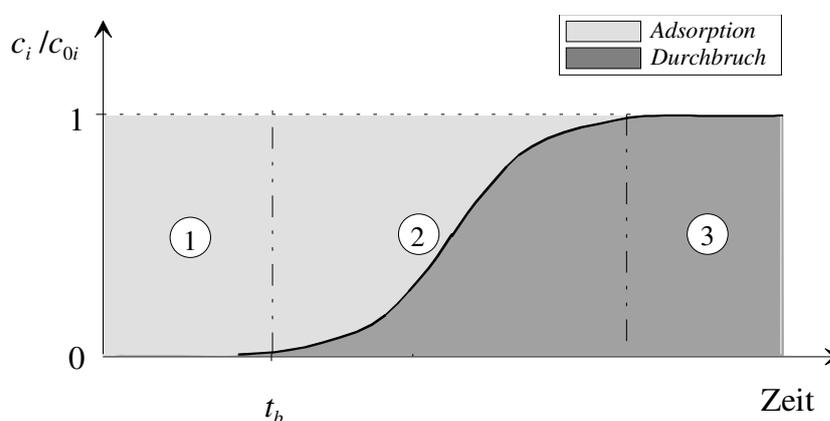


Abb. 4-1: Schematische Darstellung einer Durchbruchkurve.

In Abb. 4-1 ist ein typischer Verlauf einer Durchbruchkurve für ein Einstoffsystem dargestellt. Üblicherweise setzt man die Ausgangskonzentration c_i zur Eingangskonzentration c_{0i} ins Verhältnis und trägt das Verhältnis als Funktion der Zeit auf. Die Fläche unterhalb der Durchbruchkurve ist dann proportional zu dem Adsorptiv, das von dem Adsorbens nicht mehr aufgenommen wurde und daher den Adsorbentenausgang erreicht. Im ersten Bereich der Kurve wird das Adsorptiv in der Schüttung vollständig adsorbiert. Jedes Adsorbenskorn wird mit dem Adsorptiv solange beladen bis es sich mit der Gasphasenkonzentration im Gleichgewicht befindet. Da sich der Beladungszustand der Adsorbenskörner nicht sprunghaft ändern kann, sondern aufgrund von Stofftransport- und Stoffübergangsprozessen (Adsorptionskinetik) nur langsam verläuft, bildet sich in der Massenübergangszone (Zone 2 in Abb. 4-1) ein für die Kinetik charakteristisches Konzentrations-Zeitprofil aus. In der dritten Zone ist die Adsorbenschüttung bereits bis zum Gleichgewichtswert beladen, so daß das Adsorptiv den Adsorbentenausgang mit der Eingangskonzentration c_{0i} verläßt.

Bei einem konstanten Volumenstrom \dot{V}_i und definierter Eingangskonzentration berechnet sich die bis zur Zeit t_{ges} in den Adsorbenteneingangsraum eingebrachte Stoffmenge der Komponente i nach der

Beziehung:

$$n_i^{\text{ein}} = c_{0i} \dot{V}_i t_{\text{ges}}. \quad (4-1)$$

Die aus dem Adsorber austretende Stoffmenge n_i^{aus} läßt sich durch Integration der Durchbruchkurven berechnen. Es gilt:

$$n_i^{\text{aus}} = c_{0i} \int_0^{t_{\text{ges}}} \frac{c_i(t)}{c_{0i}} \dot{V}_i dt. \quad (4-2)$$

Die im Gleichgewichtszustand im Adsorber verbleibende Stoffmenge n_i^{a} berechnet sich damit aus der Differenz der beiden Größen:

$$n_i^{\text{a}} = n_i^{\text{ein}} - n_i^{\text{aus}}. \quad (4-3)$$

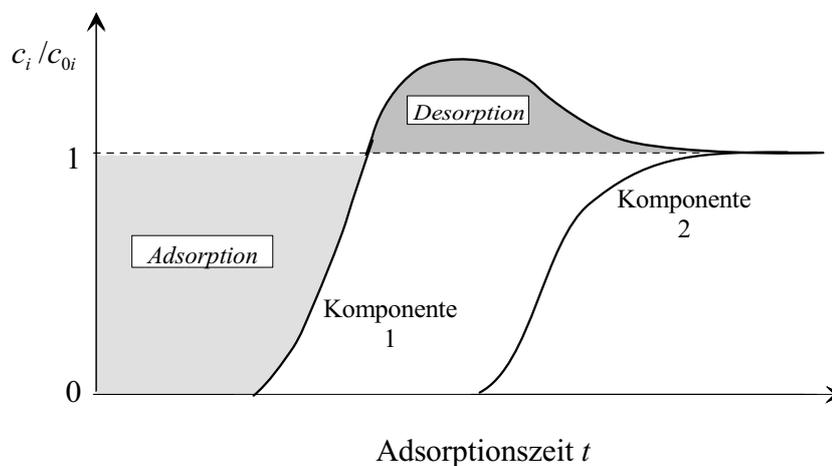


Abb. 4-2: Durchbruchkurven für eine binäre Adsorption.

Für die Auswertung der Mehrkomponentenversuche muß für jede Komponente i eine eigene Durchbruchkurve aufgenommen werden. Man beobachtet dann, daß die schwächer adsorbierenden Komponenten von den stärker adsorbierenden teilweise wieder von dem Adsorbens verdrängt werden. Für alle Komponenten mit Ausnahme der am stärksten adsorbierenden Komponente liegen deshalb die Ausgangskonzentrationen zeitweise oberhalb den Eingangskonzentrationen ($c_i/c_{0i} > 1$). In Abb. 4-2 sind die Durchbruchkurven einer binären Adsorptivmischung schematisch dargestellt. Die schwächer adsorbierende Komponente 1 wandert schneller durch den Adsorber als die Komponente 2 und trifft deshalb zunächst auf die unbeladenen Adsorbenskörner. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt vorerst nur entsprechend der Adsorptivkonzentration der Komponente 1. Erst allmählich mit fortschreitender Beladung der Sorte 2, wird die schwächer gebundene Komponente wieder desorbiert.

4.3 Aufbau der Versuchsanlage

Die in der Abbildung 4-3 dargestellte Versuchsanlage wurde für die Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von dampfförmigen Stoffen aus der Gasphase konzipiert. Mit ihr werden

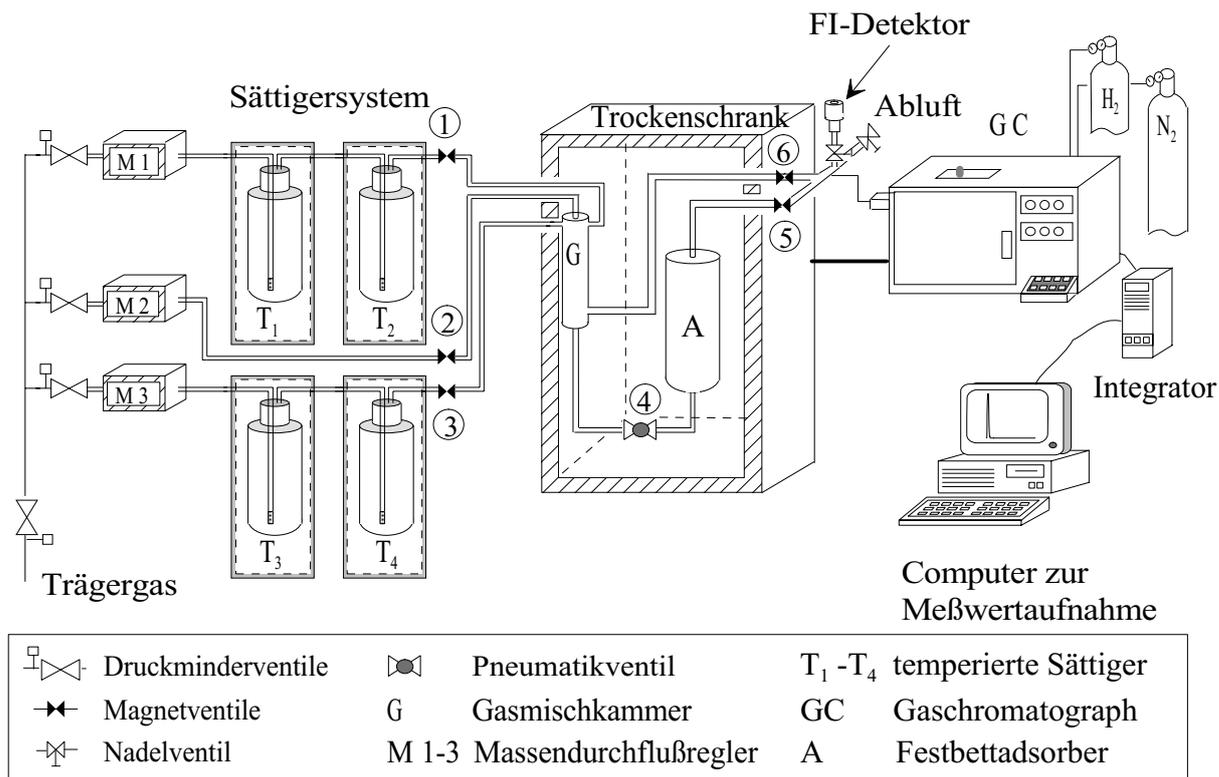


Abb. 4-3: Versuchsanlage zur Aufnahme von Durchbruchkurven

die Adsorptionsisothermen nach dem in Abschnitt 4.2 geschilderten Meßverfahren bestimmt. Die Versuchsanlage besteht im wesentlichen aus drei Teilen:

1. Trägergasversorgung und Trägergasbeladungseinrichtung
2. isothermer Adsorber
3. automatische Probennahme und Analysengeräte

Als Trägergas wird aus wirtschaftlichen Gründen Luft verwendet, die dem örtlichen Preßluftnetz entnommen wird. Die Druckluft wird über ein Druckminderer von 12 bar auf 3 bar entspannt und in einem mit Silicagel gefüllten Trockenturm getrocknet. Hinter dem Trockenturm wird der Luftstrom in einem Aktivkohleadsorber von organischen Verunreinigungen befreit und über ein weiteres Druckminderer auf einen Betriebsdruck von 2 bar gebracht. Der zweite Druckminderer ist wichtig, um Druckschwankungen im Preßluftnetz aufzufangen und damit die Voraussetzung für einen konstanten Volumenstrom zu gewährleisten. Der Luftstrom wird in drei Teilströme aufgeteilt, die über je einen Massendurchflußregler M1-M3 geregelt werden. Die Regeleinheiten arbeiten nach dem folgenden Prinzip: Ein kleiner Teil des den Regler laminar durchströmenden Gases wird mittels einer Heizspule erwärmt. Durch Messung der Temperatur vor und hinter der Spule wird der Massenstrom bestimmt und geregelt. Die Ungenauigkeit dieser Regler beträgt maximal 0.2% des höchstmöglichen Volumenstroms.

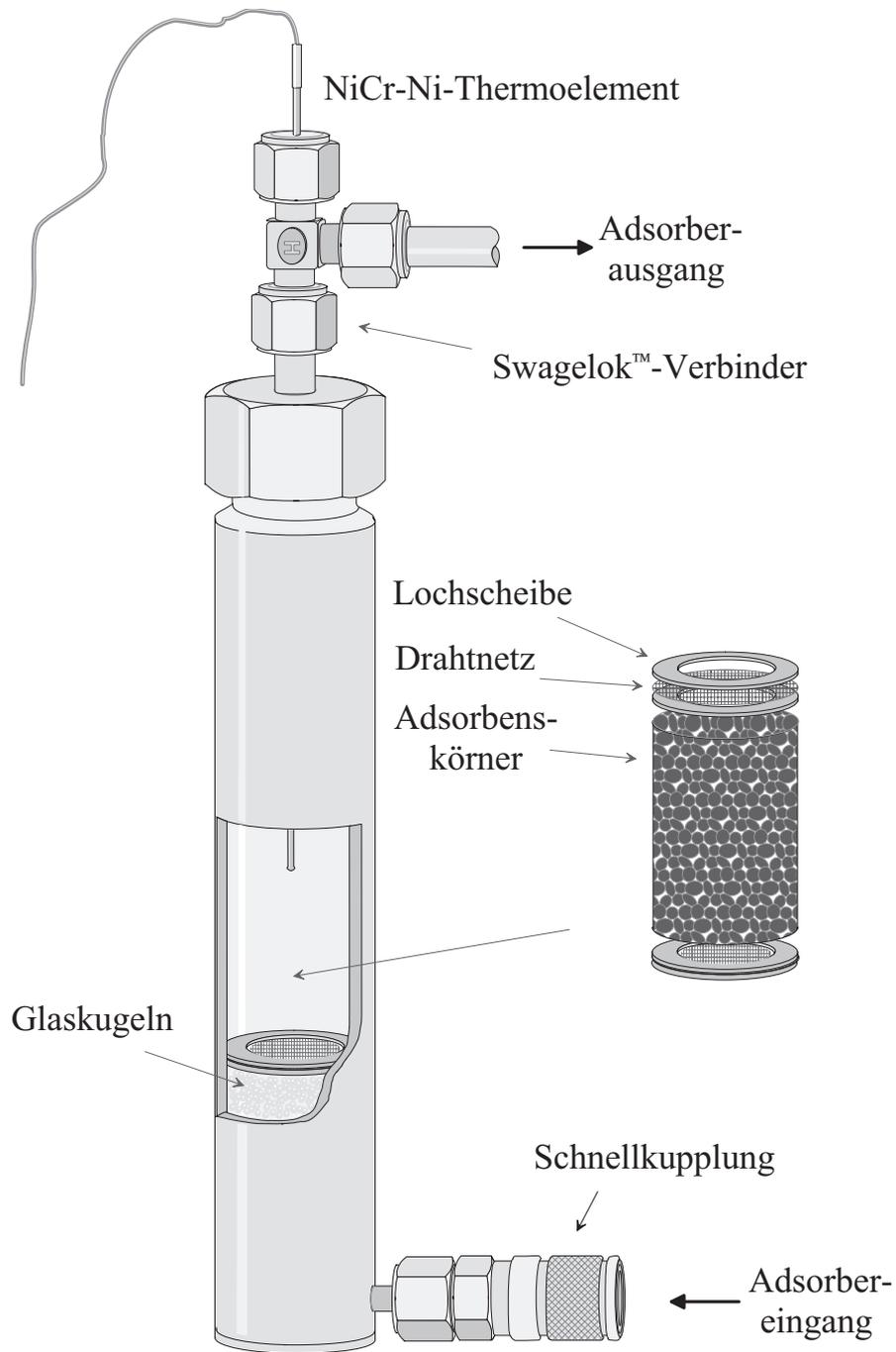


Abb. 4-4: Schematische Darstellung der Adsorbersäule.

Zwei der drei Teilströme werden in den baugleichen Sättigersystemen S1 und S2 mit Lösungsmitteldämpfen beladen und anschließend zusammen mit dem reinen Trägergasstrom in die Gasmischkammer G eingespeist. In der Mischkammer wird die Gasmischung homogenisiert und auf die Betriebstemperatur des Adsorbers temperiert. Um ein Auskondensieren der Adsorptive aus den Trägergasströmen zu vermeiden, werden sämtliche aus Edelstahl oder Teflonschlauch ($\varnothing = 6$ mm) bestehenden Rohrleitungen temperiert. Nach der Mischkammer wird das temperierte Gasgemisch durch die Adsorbersäule geleitet. Über einen Bypass läßt sich die Adsorbersäule umgehen, womit die Eingangskonzentration ständig überwacht werden kann. Die aus Edelstahl gefertigte Adsorbersäule (Abb. 4-4) hat eine Bauhöhe von 230 mm und einen Innendurchmesser von 20 mm. In ihr wird die Adsorbensschüttung zwischen zwei feinmaschigen Drahtsieben festgehalten, die einen Austrag der Schüttung verhindern. Die eigentliche Festbettlänge läßt sich durch teilweises Füllen mit Glaskugeln und Glaswolle variieren. Die Füllkörper im unteren Bereich der stehend eingebauten Säule dienen neben den Füllkörpern der Gasmischkammer als zusätzliche Wärme-Austauschflächen. Der Querschnitt der Säule wurde so gewählt, daß ein Verhältnis von Partikelgröße zu Kolonnendurchmesser von 0.1 nicht überschritten wird. Dadurch werden ungünstige Randeffekte vermieden, die sich nachteilig auf den Stoffübergang auswirken. Ein größerer Säulenquerschnitt würde sich wegen der relativ schlechten Wärmeleitfähigkeit der Schüttung ungünstig auf die Abfuhr der Adsorptionswärme auswirken.

Am Ende der Säule kann der Betriebsdruck mit einem Feinreguliertventil eingestellt und mit einem Dosenmanometer abgelesen werden. Die Gasmischkammer und die ihr folgenden Anlagenteile wie z. B. die Adsorbersäule sind zur Temperierung in einem Wärmeschrank der Fa. *Memmert* untergebracht. Mit Hilfe von NiCr-Ni-Thermoelementen lassen sich die Betriebstemperaturen der Sättiger und des Adsorbers überwachen.

Die Regeneration des Adsorbens erfolgt thermisch in einem Luftstrom. Die dafür erforderliche Wärme wird dem Bett durch eine elektrische Außenheizung zugeführt. Sie besteht aus einem isoliertem Kanthal-Draht, der um die Außenfläche des Adsorbers gewickelt ist. Zusätzlich läßt sich das Festbett über eine Ölrotationspumpe evakuieren.

Da eine kontinuierliche Beobachtung der austretenden Gaskonzentrationen nur mit erheblichem apparativem Aufwand beispielsweise durch Massenspektroskopie zu verwirklichen ist, kommt hier ein diskontinuierliches Analysenverfahren zum Einsatz. Durch ausreichend kurze Analysenzyklen lassen sich die Austrittskonzentrationen quasikontinuierlich verfolgen.

Zur Bestimmung der Adsorptivkonzentration werden in regelmäßigen Abständen Gasproben über ein Gasdosierventil gezogen und mit einem Gaschromatographen der Fa. *Shimadzu* (Typ: GC-9A) bei einer konstanten Säulentemperatur von 100°C analysiert. Die Probenahme kann im Abstand von 7 Minuten erfolgen, wobei das pneumatisch betriebene Drehtellerventil (Fa. *Valco*) über eine Zeitintervall-Schaltuhr angesteuert wird. Das ständig mit einem Teil des Abgases durchspülte Volumen der Probenschleife ($V = 800 \mu\text{l}$) wird pro Analyse für 6 Sekunden in den Carriergasstrom des GC eingespeist.

Die Trennsäule (V4A 1/8") ist mit PORAPACK Q 100/120 mesh gefüllt. Ihre Länge wurde so ausgewählt, daß eine Trennung der Adsorptive Methanol–Butanol in kleinst möglicher Zeitspanne erfolgt. Die in der Säule aufgetrennten Peaks werden mit einem Flammenionisationsdetektor mit hoher Genauigkeit detektiert und mit einem Integrator (Fa. *Nelson Series 900*) ausgewertet. Das Adsorptiv Butanol läßt sich mit dem Gaschromatograph noch bis zu einer Konzentrationen von 10^{-6} mol/l bestimmen.

Da die Analysenzeit mit dem GC nicht in beliebig kurzer Zeit zu realisieren ist, lassen sich mit dieser Methode nur dann brauchbare Ergebnisse erzielen, wenn sich die Ausgangskonzentration zwischen zwei Analysenzyklen nicht zu stark ändert. Die Koadsorptionsmessungen von Methanol-Butanol-Mischungen mit verschiedenen Trägermaterialien haben gezeigt, daß das Zeitintervall zwischen zwei Meßpunkten von ca. 7 Minuten für eine sichere Auswertung bereits zu groß ist. Problematisch ist der schnelle Anstieg der Konzentration beim Durchbruch von Methanol, welches aufgrund seiner schwächeren Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkungen sehr viel schneller durch die Adsorbenschüttung wandert als das vergleichsweise stark adsorbierende Butanol. Abhilfe schafft hier ein am Adsorberausgang zusätzlich installierter Flammenionisationsdetektor (FID), mit dem sich die Gesamtkonzentrationen der Alkohole verfolgen lassen. Der FID stammt aus einem ausrangierten Gaschromatographen SIGMA II der Fa. *Perkin Elmer*. Bis zum Durchbruch des Butanols kann die Methanol-Konzentration mit Hilfe des FI-Detektors kontinuierlich bestimmt werden. Für den weiteren Verlauf der Austrittskonzentrationen reicht die Analysenzeit der gaschromatographischen Bestimmung aus, um eine ausreichend genaue Integration der Durchbruchverläufe über die Zeit zu gewährleisten.

Das vom Detektor kommende Signal wird über einen handelsüblichen Meßsignalverstärker auf max. 2 V verstärkt und mit Hilfe eines 12-bit A-D-Wandlers (Fa. *Conrad*) digitalisiert. Die Daten werden mit einem dafür in der Programmiersprache TURBO PASCAL geschriebenen Meßprogramm verarbeitet und im Computer gespeichert. Zur Verdeutlichung der Meßtechnik sind in Abb. 4-5 die Aufzeichnungen einer Koadsorptionsmessung und die daraus resultierenden Durchbruchkurven exemplarisch dargestellt. Da sich die Eluationspeaks von Methanol und Butanol deutlich voneinander abtrennen und die Basislinie auch nach mehreren Stunden noch stabil verläuft, lassen sich die Meßsignale mit dem Softwarepaket NELSON (Fa. *Perkin Elmer*) automatisch integrieren und zur Weiterverarbeitung abspeichern.

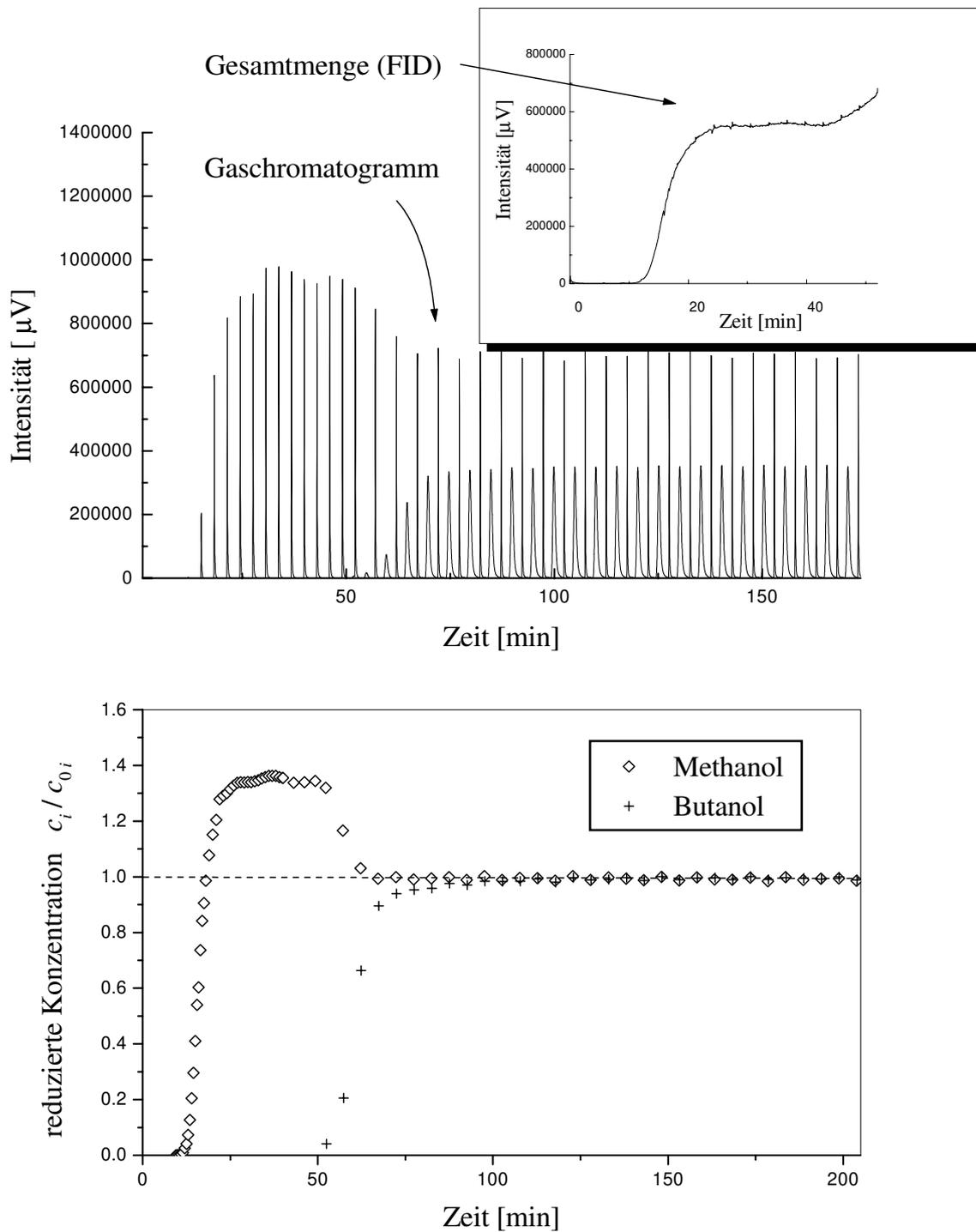


Abb. 4-5: Durchbruchkurven für die Koadsorption im Festbett. **Bild oben:** Gaschromatogramm der gemessenen Durchbruchkurven von Methanol und Butanol sowie Meßsignal des externen FI-Detektors. **Bild unten:** Resultierendes Konzentrations-Zeit-Profil.

4.4 Kalibrierung der Analysengeräte

Für die Auswertung und Kontrolle der gemessenen Durchbruchkurven ist eine Umrechnung der aufgezeichneten Meßgrößen in Stoffkonzentrationen erforderlich. Dazu muß das Analysenverfahren auf die eingestellten Stoffkonzentrationen kalibriert werden.

4.4.1 Kalibrierung des externen FI-Detektors

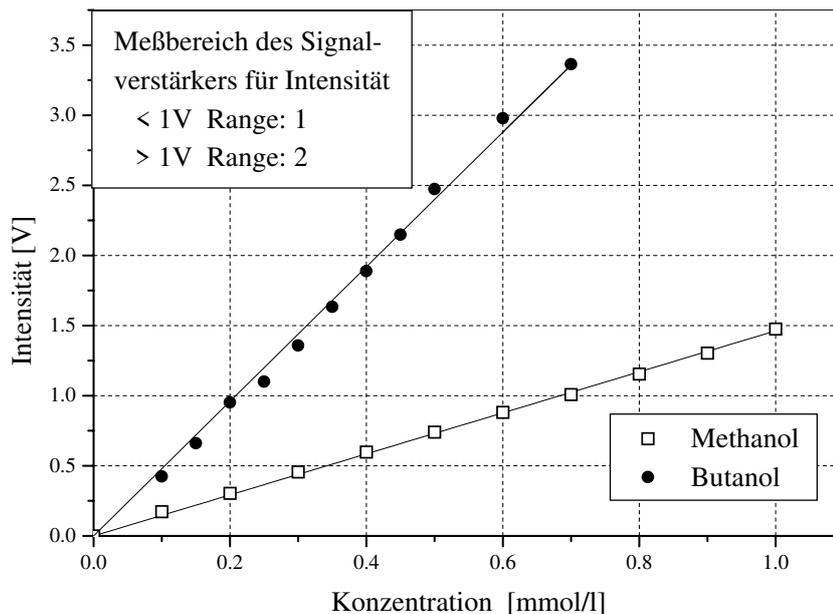


Abb. 4-6: Kalibrierkurve des externen FI-Detektor.

Da das Meßsignal des direkt am Reaktorausgang installierten FI-Detektors vom Massenstrom abhängt, erhält man für den über den Bypass fließenden Stoffstrom ein anderes Meßsignal, als wenn man die gleiche Gasmischung durch den gesättigten Festbettreaktor leitet. Der Grund dafür ist, daß sich über die beiden unterschiedlichen Transportwege (Festbett, Bypass) ein anderer Druckabfall einstellt. Dadurch wird der über das fest eingestellte Nadelventil vom Gesamtvolumenstrom abgetrennte, den Detektor durchströmende Teilstrom (FID-Split), beeinflusst. Es ist deshalb erforderlich, daß man für die Kalibrierung des externen FI-Detektors das Adsorptivgemisch durch die im Sättigungszustand befindliche Adsorberfüllung leitet. Als günstig hat sich dabei die ausgezeichnete „Stabilität“ des Meßverfahrens erwiesen. Die Meßwerte lassen sich auch nach mehreren Wochen noch im Rahmen der Meßgenauigkeit einer Einzelwertmessung reproduzieren. Die Bestimmung der Kalibrierfunktion kann deshalb auch am Ende einer Meßreihe zur Aufnahme einer Reinstoffisotherme erfolgen. Da bei vollständiger Beladung des Adsorbers die Eingangskonzentration gleich der Ausgangskonzentration ist, lassen sich die am Ende jeder Durchbruchkurve gemessenen Detektorsignale für die Kalibrierung heranziehen, vorausgesetzt der Gesamtvolumenstrom ist stets konstant. Aus einer Auftragung der eingestellten Eingangskonzentrationen gegen die am Reaktorausgang beobachteten Meßwerte erhält man ohne zusätzlichen Meßaufwand die Kalibrierkurve. In der

Abb. 4-6 sind die auf diese Weise erhaltene Kalibrierfunktionen für Butanol und Methanol gezeigt.

Der Detektor zeigt die von dem Detektortyp erwartete Linearität zwischen eingestellter Stoffkonzentration und nachgewiesener Stoffmenge im untersuchten Konzentrationsbereich. Damit ist eine gleichbleibende Empfindlichkeit über den gesamten Meßbereich gewährleistet.

4.4.2 Kalibrierung des Gaschromatographen

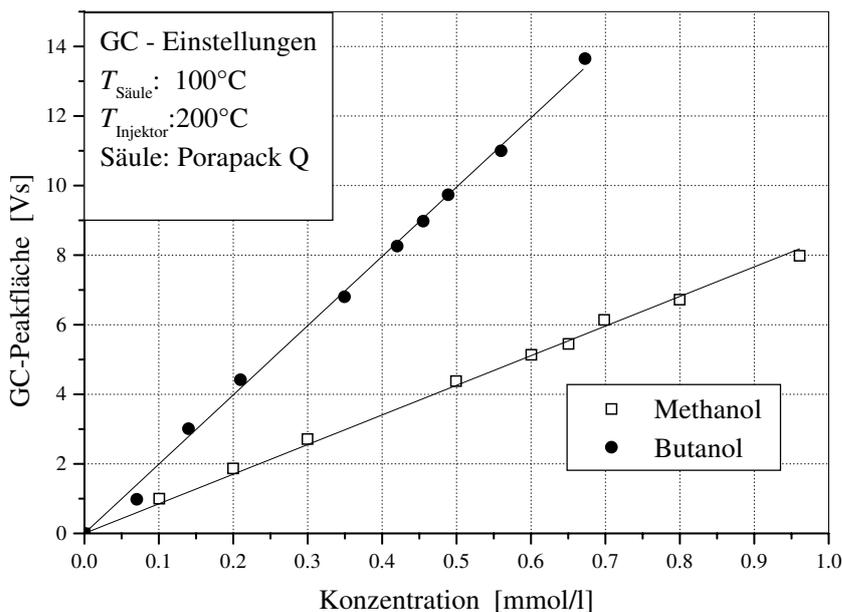


Abb. 4-7: Kalibrierkurve des Gaschromatographen.

Da der Gaschromatograph über ein definiertes Probenvolumen beschickt wird, zeigt die GC-Analytik nicht die beim externen FID beobachtete Abhängigkeit vom abgespalteten Volumenstrom. Eine Kalibrierung und Überwachung der Eingangskonzentrationen kann deshalb auch über die Bypass-Schaltung erfolgen. Im allgemeinen wird die GC-Analytik nur für die Ko-adsorptionsmessungen benötigt, die i. d. R. bei festgehaltener Gesamtkonzentration erfolgen. Bei der Aufnahme der Durchbruchkurven wird also nicht der gesamte für die Kalibrierung benötigte Konzentrationsbereich gleichmäßig abgedeckt. Da für den betrachteten Meßbereich die gemessenen Peakflächen ebenfalls linear zu den eingestellten Methanol- bzw. Butanol-Konzentrationen verlaufen (s. dazu Abb. 4-7), sind die mit den Durchbruchkurven sowieso gemessenen Eingangskonzentrationen für eine zuverlässige Bestimmung der Kalibriergerade im allgemeinen völlig ausreichend.

4.5 Einstellungen der Adsorptivkonzentrationen

Die Einstellungen der Adsorptivkonzentrationen im Frischgas erfolgt dynamisch über die Sättigungsdampfdruckmethode [53, 54]. Diese Methode ist einfach zu verwirklichen und hat sich

für die Prüfgasherstellung leicht kondensierbarer Gase bewährt. Bei dieser Methode wird das Frischgas bei einer Temperatur T'' durch die kondensierte Phase der anzureichernden Substanz geleitet, wobei sich ein Sättigungszustand einstellt. Der Volumenanteil der Beimengung im Trägergas läßt sich durch die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks p_{GI} der flüssigen Phase regulieren. Anschließend läßt sich das erzeugte Gasgemisch durch Beimengung von Frischgas auf die gewünschte Konzentration verdünnen.

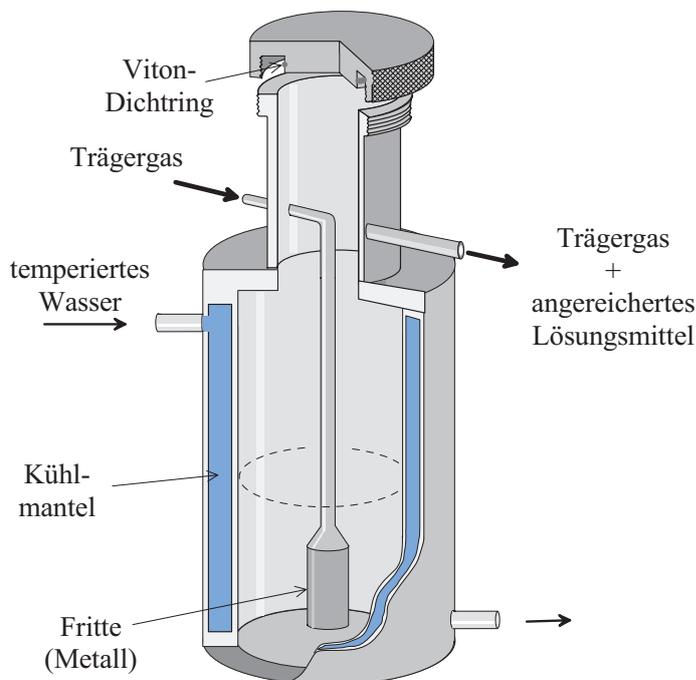


Abb. 4-8: Behälter zur Anreicherung einer Adsorptivkomponente.

Die Sättigung erfolgt in einem temperierten Behälter (s. Abb. 4-8), in dem das Frischgas über eine in der Flüssigkeit befindliche Fritte mit dem Adsorptiv in Kontakt gebracht wird. Zur Regulierung der Temperatur des Behälters wird temperiertes Wasser durch den Zu- und Ablauf des doppelwandigen Behälters im Kreislauf geführt. Der dafür eingesetzte Thermostat hat eine Temperaturkonstanz von $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Da sich der Sättigungszustand nicht beliebig schnell einstellt, ist es üblich die Temperatur der Flüssigkeit so zu wählen, daß sich zunächst eine gegenüber der angestrebten Gleichgewichtskonzentration c_{GI} erhöhte Gasphasenkonzentration einstellt. In einem nachgeschalteten Kondensator wird das Gasgemisch auf die Temperatur T'' abgekühlt, die dem Dampfdruck der gewünschten Adsorptivkonzentration entspricht. Der Kondensator besteht ebenfalls aus einem temperierbaren Gefäß, indem das Gas nochmals über eine Fritte durch das flüssige Adsorptiv und anschließend durch eine aus Glaskugeln bestehende Schüttung geleitet wird. Die Glaskörper haben die Aufgabe, eine große Austauschfläche für einen guten Temperatenausgleich bereitzustellen und dienen zusätzlich als Prallflächen um gegebenenfalls entstehende Aerosole aus dem Gasgemisch abzutrennen. Damit der Partialdruck des Adsorptivs im Trägergas tatsächlich dem Gleichgewichtsdruck bei T'' entspricht, muß die Temperaturdifferenz zwischen T'' und T' (s. Abb. 4-9) ausreichend groß gewählt werden. Bewährt hat sich eine Temperaturdifferenz von etwa $10 - 20^\circ\text{C}$. Nach Verlassen der Sättigerein-

heit berechnet sich die Konzentration der angereicherten Substanz mit dem idealen Gasgesetz zu:

$$c_{\text{Gl}} = \frac{p_{\text{Gl}}}{RT''}. \quad (4-4)$$

Der Wert für den Partialdruck bei der Temperatur T'' läßt sich den Tabellen der Standardwerke [55] entnehmen. Mit Skizze 4-9 wird die Berechnung der Adsorptivkonzentration schematisch verdeutlicht. Der Stoffmengenstrom \dot{n}_1 der den Kondensator verlassenden Gasmischung setzt sich aus dem Stoffmengenstrom der angereicherten Substanz \dot{n}_{Gl} und dem Stoffstrom des reinen Trägergases \dot{n}_{01} zusammen:

$$\dot{n}_1 = \dot{n}_{01} + \dot{n}_{\text{Gl}}. \quad (4-5)$$

Ersetzt man den Stoffmengenstrom \dot{n}_{01} durch den entsprechenden Volumenstrom, erhält man die Beziehung:

$$\dot{n}_1 = \dot{V}_{01} \left(\frac{p_{01}}{RT_{01}} + c_{\text{Gl}} \right), \quad (4-6)$$

bzw. mit der Gl. (4-4)

$$\dot{n}_1 = \dot{V}_{01} \left(\frac{p_{01}}{RT_{01}} + \frac{p_{\text{Gl}}}{RT''} \right), \quad (4-7)$$

wobei mit T_{01} die Temperatur, mit p_{01} der Druck und mit \dot{V}_{01} der Volumenstrom des frischen Trägergases am Eingang des Sättigers bezeichnet wird.

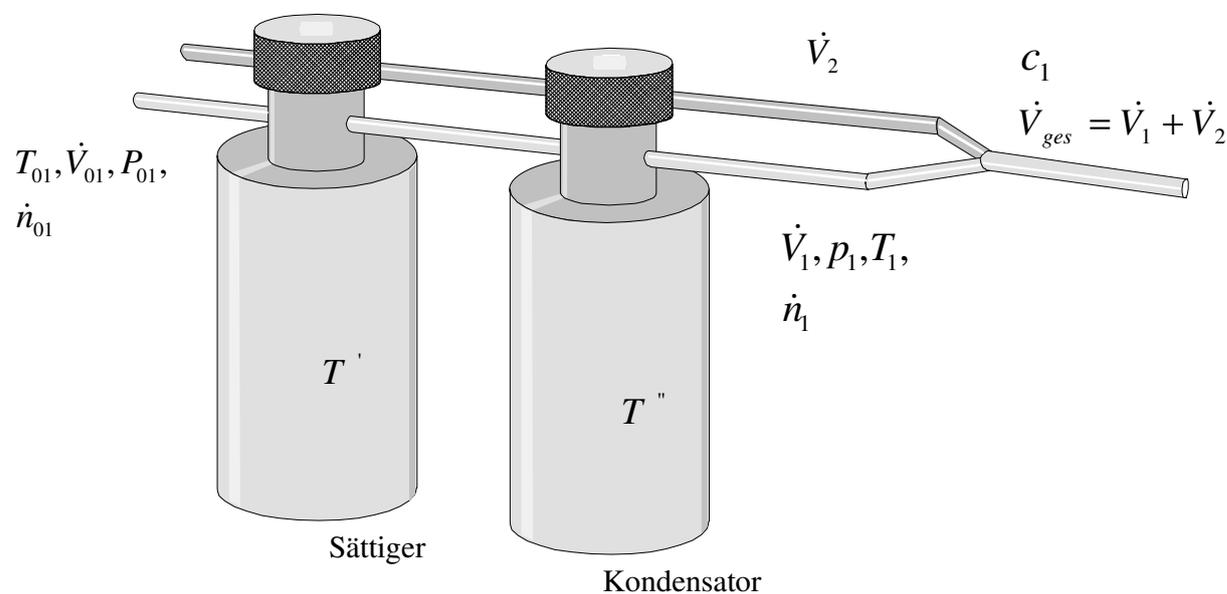


Abb. 4-9: Sättigereinheit zur Einstellung der Adsorptivkonzentration.

Nach Einsetzen von Gl. (4-4) für die Gleichgewichtskonzentration erhält man schließlich die Beziehung für den Volumenstrom der Gasmischung, die den Kondensator verläßt:

$$\dot{V}_1 = \dot{V}_{01} \left(\frac{p_{01} T''}{T_1 p_1} + \frac{p_{\text{Gl}}}{p_1} \right). \quad (4-8)$$

Wenn der Druckabfall über die Sättigereinheit gering ist und $T'' = T_{01}$ ist, vereinfacht sich die Gl. (4-8) zu:

$$\dot{V}_1 = \dot{V}_{01} \left(1 + \frac{p_{\text{Gl}}}{p_1} \right), \quad (4-9)$$

wobei i. d. R. der Dampfdruck der flüssigen Komponente gegenüber p_1 sehr viel niedriger sein dürfte, so daß \dot{V}_1 in etwa dem einregulierten Volumenstrom des Frischgases entspricht. Der Gesamtvolumenstrom \dot{V}_{ges} setzt sich aus dem Volumenstrom des angereicherten Grundgases nach Gl. (4-9) und dem Volumenstrom des reinen Frischgases \dot{V}_2 zusammen, das zur Verdünnung nach dem Sättigungsvorgang zugemischt wird. Für die Adsorptivkonzentration im Volumenstrom \dot{V}_{ges} gilt schließlich die Beziehung:

$$c_1 = \frac{\dot{V}_1}{\dot{V}_{\text{ges}}} \frac{p_{\text{Gl}}}{RT''}. \quad (4-10)$$

Die Adsorptivkonzentrationen für die binären Dampfgemische lassen sich ebenfalls nach der Gl. (4-10) berechnen, wobei in dem Gesamtvolumenstrom noch der Volumenstrom der zusätzlichen Komponente zu berücksichtigen ist. Dieser läßt sich analog zu Gl. (4-9) berechnen.

4.5.1 Versuchsdurchführung

Die automatische Schaltung der Magnetventile und des pneumatisch betriebenen Ventils wurden so konzipiert, daß sich für die drei unterschiedlichen Betriebsarten:

- laufende Adsorptionsmessung,
- Spülung der Rohrleitungen und des Adsorbers mit Frischgas und
- Bypass-Schaltung zur Einstellung und Kontrolle der Eingangskonzentrationen

die in Tabelle 4-1 aufgeführten Ventilstellungen einstellen.

Für alle durchgeführten Adsorptionsmessungen wurden die folgenden Parameter konstant gehalten:

- Temperatur der Adsorbersäule: 54°C
- Durchmesser der Adsorbersäule: 20 mm
- Länge der Adsorbersäule: 230 mm
- mittlerer Korndurchmesser: 1.25 mm
- Volumenstrom der Gasmischung: 4 ml/s

Betriebsart	Durchflußregler M1	Durchflußregler M2	Durchflußregler M3	Ventil 1	Ventil 2	Ventil 3	Ventil 4	Ventil 5	Ventil 6
Adsorption									
reiner Stoff 1	○	○	●	○	○	●	○	○	●
reiner Stoff 2	●	○	○	●	○	○	○	○	●
binäre Gemische	○	○	○	○	○	○	○	○	●
Bypass									
reiner Stoff 1	○	○	●	○	○	●	●	●	○
reiner Stoff 2	●	○	○	●	○	○	●	●	○
binäre Gemische	○	○	○	○	○	○	●	●	○
Spülen	●	○	●	●	○	●	○	○	●

Ventil geschlossen: ●
 Ventil offen: ○

Tab. 4-1: Einstellungen der Ventile der in Abbildung 4-3 auf Seite 55 dargestellten Versuchsanlage.

Das Adsorbens wird vor Beginn jeder Adsorptionsmessung durch Eluieren der Adsorptive in einem Luftstrom bei 120 °C regeneriert. Je nach vorheriger Beladung dauert dieser Vorgang zwischen drei bis zwanzig Stunden. Damit während dieser Zeit die Versuchsanlage nicht blockiert wird, läßt sich dieser Arbeitsgang auch wahlweise in einer gesondert aufgebauten Desorptionsapparatur ausführen. Anschließend wird das Adsorbens auf einer Analysenwaage abgewogen und in die Adsorbersäule der frisch gespülten Versuchsanlage gefüllt. Die Masse der eingesetzten Adsorbensmenge wird so gewählt, daß je nach Material etwa 1500 bis 2000 m² BET-Oberfläche zur Verfügung stehen.

Für die Einstellung des Temperaturgleichgewichts auf die Versuchstemperatur von 54 °C werden die Adsorbenskörner über eine Zeitspanne von 15 Min mit der vorgewärmten Luft gespült. Wenn sämtliche Anlagenteile auf die Betriebstemperatur temperiert sind, werden bei geöffnetem Bypassventil und geschlossenem Festbettadsorber die Durchflußregler auf die gewünschten Volumenströme eingestellt. Die hierfür erforderlichen Ventilstellungen lassen sich der Tabelle in Abb. 4-1 entnehmen. Zur Einstellung der stationären Strömungsverhältnisse und der konstanten Konzentrationen wird der mit den Adsorptiven beladene Gasstrom über eine Zeitspanne von 15 Min durch das Bypass-Ventil in die Abluft geleitet. Nachdem sich die definierten Anfangsbedingungen eingestellt haben, werden für die eigentliche Messung die Ventile am Eingang und am Ausgang des Adsorbers geöffnet und das Bypassventil geschlossen. Damit sich in der Anlage kein Überdruck aufbaut, ist darauf zu achten, daß man das Bypassventil nicht gleichzeitig, sondern um etwa eine Sekunde zeitversetzt schließt. Mit dem Umschalten der Ventile wird das Computerprogramm zur automatischen Aufnahme der

Meßwerte, sowie der Gaschromatograph (nur bei Koadsorptionsmessungen) und das Zeitprogramm für die Ansteuerung des Probennahmeventils gestartet.

Nach Erreichen der Gleichgewichtsbeladung, die bei der vorliegenden Meßanordnung dadurch gekennzeichnet ist, daß nur noch geringe Schwankungen des Detektorsignals um einen statistischen Mittelwert auftreten, wird der Versuch noch eine Weile fortgesetzt und dann schließlich abgebrochen. Der Zeitpunkt für den Abbruch der Messung wird durch Beobachtung des am Bildschirm aufgezeichneten Meßsignals subjektiv durch den Operator festgesetzt. Für eine automatische Beendigung der Messung wurde auf Grund der teilweise sehr schleppend verlaufenden Gleichgewichtseinstellung kein geeignetes Abbruchkriterium gefunden. Die Versuchsdauer variiert je nach Höhe der Eingangskonzentrationen und der eingesetzten Adsorbensmenge zwischen zwei Stunden bis mehreren Tagen.

4.6 Verfahrenshinweise

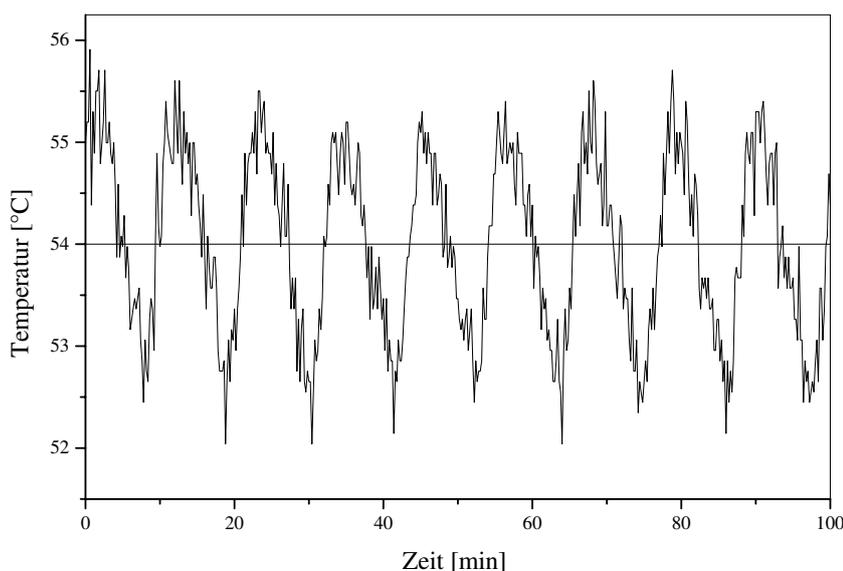


Abb. 4-10: Temperaturschwankungen des Wärmeschanks.

Die Versuchstemperatur der durchgeführten Adsorptionsuntersuchungen wird durch die Innentemperatur des Wärmeschanks, in dem die Gasmischkammer und der Adsorber untergebracht sind, bestimmt. Die Temperaturmessung im Innenraum des Wärmeschanks zeigt, daß der Wärmeausgleich zwischen Ofenheizung, Ofenwand und Luft im Inneren des Ofens recht träge verläuft. Auch eine Ventilation der Innenluft verbessert dieses Verhalten nicht wesentlich. Wie die Abb. 4-10 zeigt, durchläuft der Wärmeschrank in periodischen Zeitspannen von ca. 11 Minuten eine Heiz- und eine Abkühlungsphase, wobei sich die Temperatur im Innenraum um jeweils $\pm 2^\circ\text{C}$ ändert. Es war deshalb zu prüfen, inwieweit das Adsorptionsgleichgewicht durch diese nicht stationäre Bedingung gestört wird. Mißt man die Abgastemperatur am Ende der Festbettschüttung (Aktivkohle *Desorex K 40*) während der Adsorbensbeladung mit

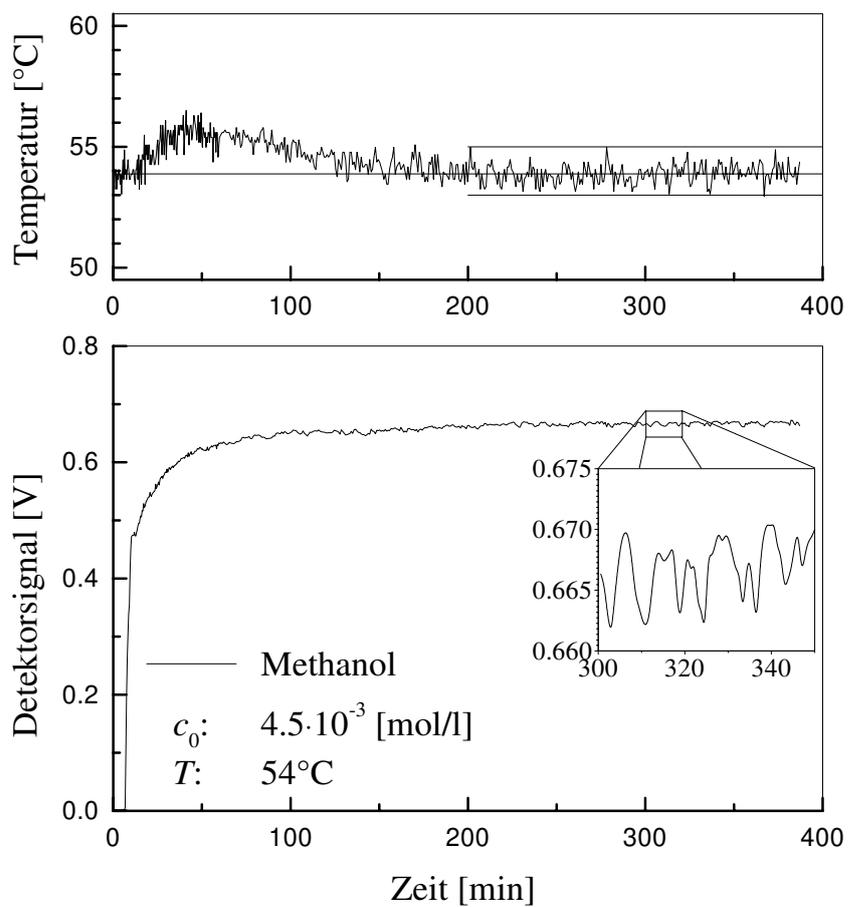


Abb. 4-11: Durchbruchkurve in Abhängigkeit der Ofenraumtemperatur.

Methanol (c_0 : 4.5 mmol/l) erhält man das in Abb. 4-11 gezeigte Temperatur-Zeitprofil. Während der Beladungsphase wird die Abgastemperatur durch die abgeführte Adsorptionswärme um etwa 2°C aufgewärmt. Nach erfolgtem Durchbruch stellt sich ein Temperaturgleichgewicht ein, das mit einer Schwankungsbreite von $\pm 1^\circ\text{C}$ um die eingestellte Betriebstemperatur oszilliert. Betrachtet man das dazugehörige Meßsignal der Austrittskonzentration des vollständig beladenen Reaktors, kann man bei genauer Betrachtung ebenfalls eine Fluktuation um einen Mittelwert beobachten. Da die Stoffbilanz jedoch durch Integration der Meßpunkte berechnet wird, erhält man ein über die Temperaturschwankungen gemittelten Gleichgewichtswert, der quasi unabhängig vom Temperatur-Zeitprofil des Ofens ist.

4.7 Eigenschaften der Meßsysteme

4.7.1 Die Auswahl und Eigenschaften der Adsorptive

Substanz			Methanol	Butanol
			CH ₃ OH	CH ₃ (CH ₂) ₃ OH
Reinheit		[%]	≥ 99.8	≥ 99.9
Molmasse	M	[g/mol]	32.045	74.123
Siedepunkt	K_P	[K]	337.85	390.81
Verdampfungsenthalpie ^{**)}	ΔH_V	[kJ/mol]	37.94	53.101
Dichte ^{*)}	δ	[g/ml]	0.7914	0.810
Molvolumen der Flüssigkeit	V_m	[m ³ /kmol]	0.0407	0.0919
Dampfdruck ^{**)}	p_{GI}	[Pa]	14360	714,8
Kantenverhältnis	τ	[-]	1.37	2.546
Geometrieparameter	λ_{ii}	[-]	3.610	4.144

*) bei $T = 295$ K, **) bei $T = 273$ K

Tab. 4-2: Eigenschaften der verwendeten Adsorbtive.

Ein Ziel der experimentellen Untersuchungen war es, die Brauchbarkeit des CS-Modells anhand der Adsorptionsgleichgewichte binärer Mischungen zu untersuchen und die Ergebnisse mit jenen zu vergleichen, die man mit Hilfe des bekannten IAS-Modells (*ideal adsorbed solution*) [17] erhält. Für die experimentelle Untersuchung der Koadsorption sind besonders solche Gemische von Interesse, bei denen sich die Molekülgröße der Adsorptive deutlich unterscheidet. Für Gemische mit nahezu gleich großen Adsorptivmolekülen sind keine spürbaren Unterschiede in den Vorhersagen der unterschiedlichen Modellansätze zu erwarten. Für Moleküle mit gleichem Platzbedarf lassen sich selbst mit dem *Langmuir*-Modell noch brauchbare Vorhersagen des Koadsorptionsverhaltens erzielen, wenn sich das System bezüglich der Oberflächenbeschaffenheit und der lateralen Wechselwirkungen ideal verhält. Da die Molekülgröße in der Regel mit dem Dampfdruck bzw. dem Siedepunkt einhergeht, sind der Auswahl geeigneter Adsorptivgemische enge Grenzen gesetzt. Bei der konkurrierenden

Adsorption von Teilchen mit merklich unterschiedlichen Dampfdrücken werden in der Regel die kleineren Adsorptivmoleküle mit dem geringeren Siedepunkt sehr viel schwächer adsorbiert, als die Moleküle der größeren Komponente mit dem höheren Siedepunkt. Wählt man nun Gleichgewichtsbedingungen bei denen auch die schwächer adsorbierende Komponente gut meßbar adsorbiert wird, werden für die höher siedende Komponente bereits Bedingungen erreicht, bei denen die Sättigung einsetzt. Dies ist insofern problematisch, als bei hohen relativen Drücken p/p_{GI} das Adsorptionsgleichgewicht zunehmend durch die Kondensationseffekte aufgrund der Dampfdruckabsenkung in Kapillaren bestimmt wird. Um den Einfluß der sogenannten Kapillarkondensation gering zu halten, ist es deshalb vorteilhaft mit möglichst geringen Adsorptivkonzentrationen zu arbeiten bzw. die Temperatur möglichst hoch zu wählen.

Als Adsorptive kommen für die vorliegenden Messungen die homologen Alkohole Methanol und *n*-Butanol sowie deren binäre Gemische zum Einsatz. Die wichtigsten physikalischen Stoffdaten der ausgewählten Adsorptive sind in der Tabelle 4-2 zusammengestellt.

4.7.2 Die Eigenschaften der eingesetzten Adsorbentien

Bezeichnung	<i>AF 125</i>	<i>Al-0104 T</i>	<i>K 40</i>	<i>Herdofenkoks</i>
Hersteller	<i>Engelhard</i>	<i>Engelhard</i>	<i>Lurgi</i>	-
Rohstoff	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Steinkohle	Braunkohle
BET-Oberfläche	300.5 m ² /g	84.1 m ² /g	1105 m ² /g	270.5 m ² /g
Porenvolumen	0.776 ml/g	0.218 ml/g	0.616 ml/g	0.208 ml/g
Körnung	0.125 cm	0.125 cm	0.125 cm	0.125 cm

Tab. 4-3: Eigenschaften der verwendeten Adsorbentien.

Die wichtigsten technischen Daten der verwendeten Trägermaterialien sind in Tabelle 4-3 zusammengestellt. Für alle Adsorbentien wurde die spezifische Oberfläche, das Porenvolumen und die Porenweitenverteilung anhand von Stickstoff-Physisorptionsisothermen bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs bestimmt. Für die Messung und Auswertung der Isothermen wurde eine vollautomatische Sorptionsapparatur der Fa. *Micromeritics*, das sogenannte „*accelerated surface area and porosimetry system*“ (ASAP 2000), verwendet. Weitere Daten lassen sich den begleitenden Datenblättern der verschiedenen Hersteller entnehmen. Einige chemische und physikalische Eigenschaften sind im folgenden kurz skizziert.

Desorex K40

Bei dem Material *Desorex K40* handelt es sich um eine mikroporöse Aktivkohle, die speziell für den Einsatz in technischen Adsorbentien von der Firma *Lurgi Energie- und Umwelttechnik GmbH* hergestellt wird. Nach Herstellerangabe wird dieser zylindrisch geformte Träger durch

Wasserdampfaktivierung von verkokter Steinkohle hergestellt. Da das Trägermaterial produktionsbedingt Restanteile von Wasser enthält wird es vor dem ersten Einsatz bei 120°C unter Vakuum für einige Stunden ausgeheizt.

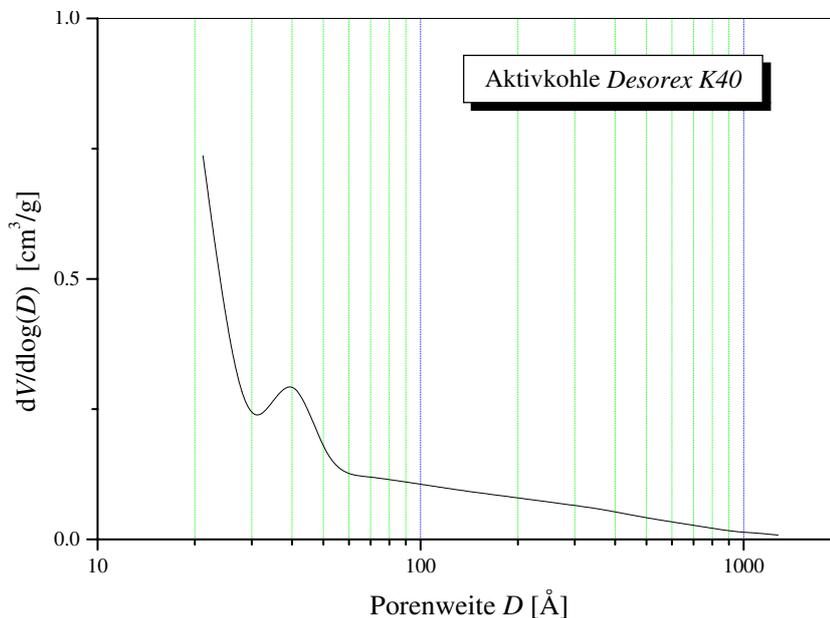


Abb. 4-12: Differentielle Porenweitenverteilung von *Desorex K40*.

Die Struktur besteht im wesentlichen aus einer chaotischen Anordnung von kleinsten Graphitplatten, zwischen denen amorpher Kohlenstoff eingelagert ist. Durch den Aktivierungsprozess bilden sich zwischen den Kohlenstoffagglomeraten Spalten und Lücken, deren Durchmesser im Größenbereich einzelner Moleküle liegt. So zeigt auch die Porenvolumenverteilung (Abb. 4-12), daß das Porensystem der Aktivkohle hauptsächlich durch Mikroporen dominiert wird. Lediglich bei 40 Å kann man auch im Mesoporenbereich eine geringe Anhäufung von Porenvolumen beobachten. Mit Hilfe der BET-Methode erhält man aus der Stickstoffadsorptionsmessung eine innere spezifische Oberfläche von 1105 m²/g. Dieser Wert deckt sich mit dem vom Hersteller angegebenen Wert von $A_{\text{BET}} = 1050 \pm 50$ m²/g. Durch den hohen Kohlenstoffanteil (> 95%) ist die Adsorbensoberfläche weitgehend unpolare und adsorbiert deshalb bevorzugt unpolare oder nur schwach polare Moleküle. Durch Verunreinigungen der Oberfläche lassen sich vereinzelt Oxidgruppen oder andere funktionelle Oberflächengruppen antreffen, die in geringem Umfang auch polare Stoffe binden.

AF 125

Das Kieselgel *AF 125* der Firma *Engelhard Process Chemicals* hat eine spezifische BET-Oberfläche von 300.5 m²/g. Die synthetisch hergestellte Kieselsäure besteht hauptsächlich aus SiO₂ und hat einen Wasseranteil, der unterhalb von 5% liegt. Das Wasser ist in Hydroxylgruppen chemisch gebunden (SiO₂ · n H₂O). Durch die hohe Affinität der Oberflächengruppen zu polaren Molekülen findet es unter anderem praktische Anwendung als Trockenperlen für die

Entfeuchtung von technischer Luft und anderen Gasen. Aus der Porenverteilung (Abb. 4-13) geht hervor, daß der überwiegende Anteil der Poren im Mesoporenbereich zwischen 100 und 150 Å liegt.

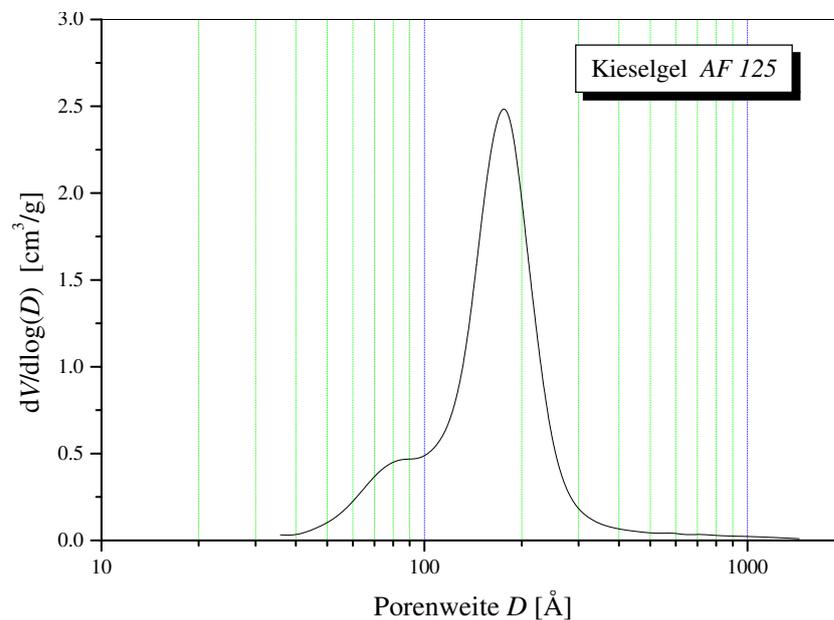


Abb. 4-13: Differentielle Porenweitenverteilung von AF 125.

Al-0104 T

Bei dem technischen Trägermaterial der Herstellerfirma *Engelhard Process Chemicals* handelt es sich um γ - Al_2O_3 , das aus entwässertem Aluminiumhydroxid hergestellt wurde. Die Adsorptionseigenschaften werden im starken Maße durch die Hydroxidgruppen der Oberfläche bestimmt. Bedingt durch die starke Polarität der Oberfläche, die noch stärker ausgeprägt ist als die von Silicagel, werden bevorzugt polare Stoffe adsorbiert. So besitzt der Träger eine außerordentliche Affinität zu Wasser und Alkoholen. Das Maximum der Porenvolumenverteilung findet man im Mesoporenbereich bei einem Porenradius von 65 Å. Für die BET-Oberfläche wurde ein Wert von $A_{\text{BET}} = 84.1 \text{ m}^2/\text{g}$ gefunden, der deutlich niedriger ist, als der von Kieselgel.

Herdofenkoks

Der aus der Verkokung von Braunkohle im Herdofenprozeß gewonnene Koks hat eine BET-Oberfläche von $270.5 \text{ m}^2/\text{g}$. Wie die Porenverteilung in Abb. 4-15 zeigt, wird das Porensystem im Gegensatz zur Aktivkohle hauptsächlich durch Mesoporen bestimmt, deren Porendurchmesser im Bereich von 40 Å liegen.

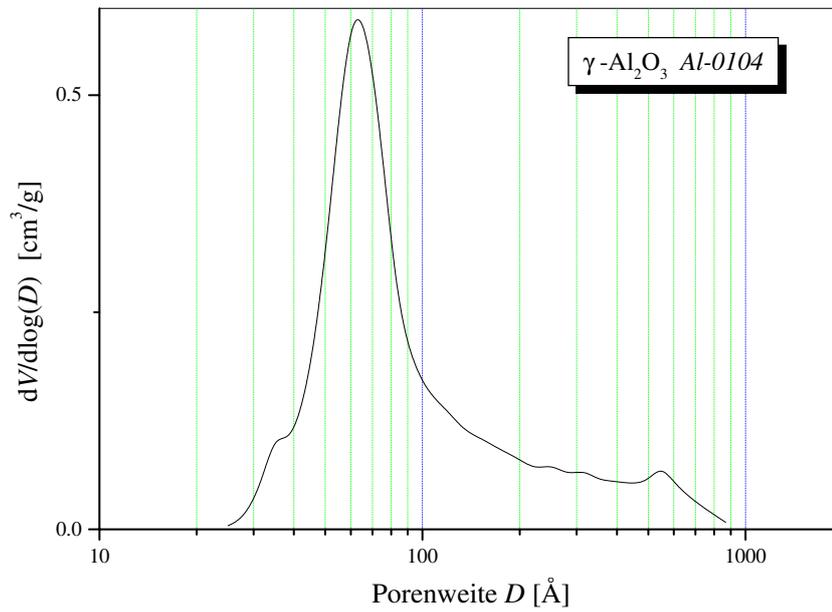


Abb. 4-14: Differentielle Porenweitenverteilung von Al-0104 T.

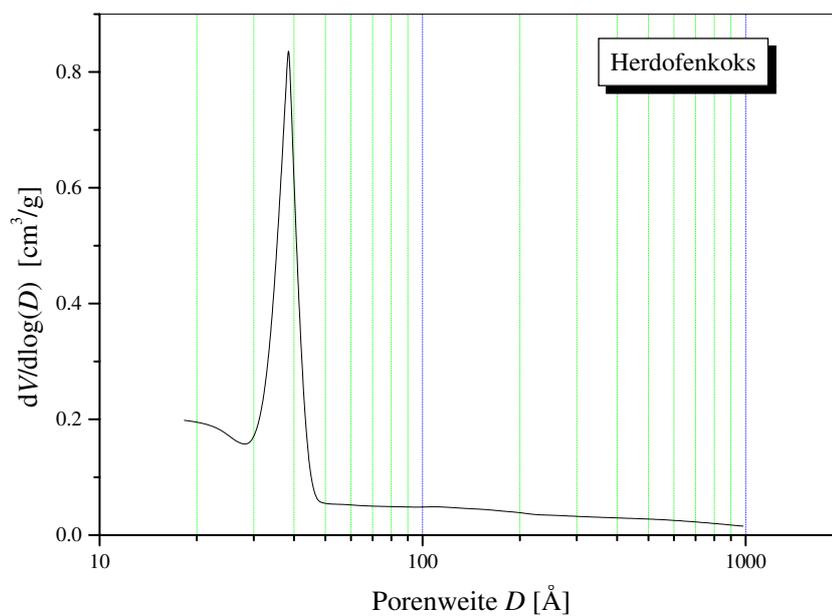


Abb. 4-15: Differentielle Porenweitenverteilung vom Herdofenkoks.

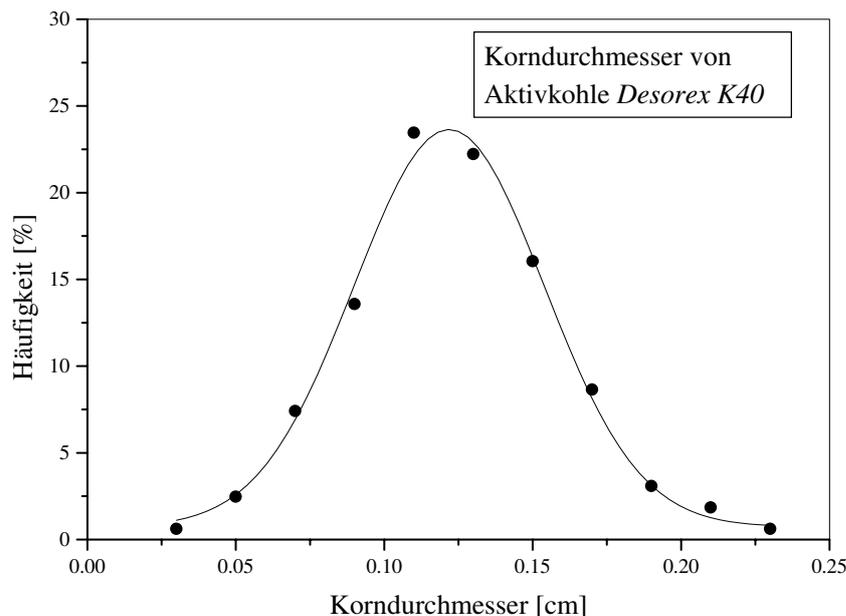


Abb. 4-16: Korngrößenverteilung der Aktivkohle *Desorex K 40*.

Die Korngrößen der geformten Trägermaterialien sind für den Einsatz in technischen Adsorbentien ausgelegt und mußten deshalb zunächst auf einen für die Versuchsanlage günstigen Durchmesser zerkleinert werden. Dazu wurden die Adsorbentien in einer elektrisch betriebenen Schlagmühle zerkleinert und anschließend in mehreren Fraktionen ausgesiebt. Die Korngrößenverteilung der verwendeten Fraktion wurde mit den Methoden der digitalen Bildverarbeitung [56] kontrolliert. Dazu wurde mit einer Digitalkamera ein Bild der ausgesiebten Körner aufgenommen und dieses in ein binäres Schwarz/Weiß-Bild konvertiert. Mit Hilfe der Software OPTIMAS (Fa. *Stemmer*) wurden die abgebildeten Flächen der Partikelkörner unter Annahme einer kugelförmigen Gestalt in Korndurchmesser umgerechnet. Das resultierende Histogramm der ausgesiebten Korngrößen zeigt eine typische Gaußverteilung. Stellvertretend für die eingesetzten Adsorbentien ist in Abb. 4-16 die Korngrößenverteilung der Aktivkohle *Desorex K 40* gezeigt. Demnach haben die Körner einen mittleren Durchmesser von 1.2 mm.

5 Ergebnisse aus Koadsorptionsmessungen

Die Brauchbarkeit des CS-Modells wurde anhand von Adsorptionsmessungen mit Gemischen aus Methanol und Butanol auf verschiedenen Adsorbentien geprüft. Die Ergebnisse sind im folgenden dargestellt.

Um die Gemischgleichgewichte auch mit dem IAS-Modell vorauszuberechnen, wird eine Funktion benötigt, die den gemessenen Verlauf der Reinstoffisothermen mit möglichst geringen Abweichungen wiedergibt. Um den Rechenaufwand gering zu halten, ist es sinnvoll dafür eine Funktion zu wählen, mit der sich das Speitungsdruckintegral Gl. (2-9) analytisch lösen läßt. Diese Bedingungen werden durch die Isothermengleichung von *Sips* [22] erfüllt (s. Abschnitt 2.2). Da die Gleichung drei anzupassende Parameter hat, werden mit ihr die Meßergebnisse der Reinstoffgleichgewichte besser beschrieben als mit dem häufig verwendeten *Langmuir*-Modell. Die *Sips*-Isotherme wird ausschließlich für das Berechnungsverfahren der IAS-Theorie benötigt, es spielt deshalb keine Rolle, daß man aus dem Regressionsverfahren häufig unsinnige Werte für die Isothermenparameter erhält. Um zu zeigen mit welcher Genauigkeit die gemessenen Reinstoffgleichgewichte durch die Isothermengleichungen beschrieben werden, werden die Meßwerte im folgenden auch mit der *Sips*-Isotherme verglichen. Es zeigt sich, daß die *Sips*-Gleichung die Meßwerte genauso gut wiedergibt wie die CS-Isotherme. Dies ist für die Gegenüberstellung der vorausberechneten Gleichgewichtsdaten anhand des IAS-Modells und des CS-Modells vorteilhaft. Die Isothermenparameter der Adsorptionsisothermen sind im Anhang in Tabelle A-1 bzw. A-2 aufgelistet.

5.1 Das System MeOH-BuOH / *Desorex K40*

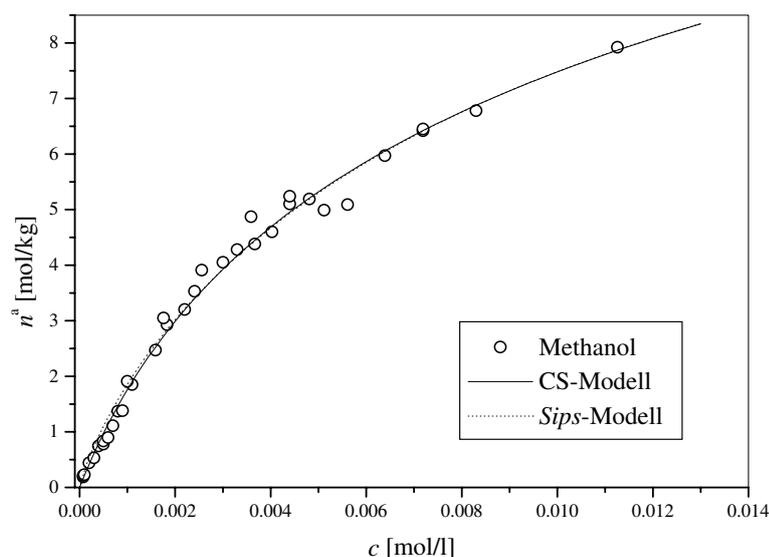


Abb. 5-1: Adsorptionsisotherme von Methanol an Aktivkohle *Desorex K40*.

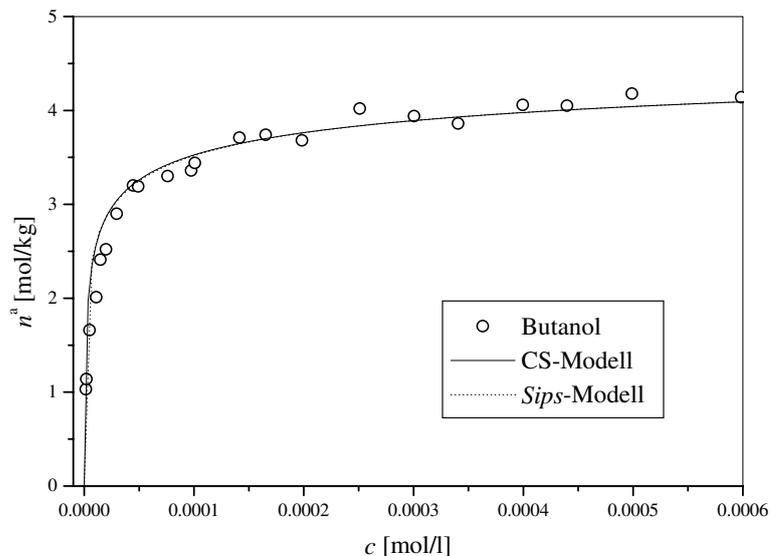


Abb. 5-2: Adsorptionsisotherme von Butanol an Aktivkohle *Desorex K40*.

Als erstes wurde das Gemischadsorptionsgleichgewicht auf der Aktivkohle *Desorex K40* (Fa. *Lurgi*) untersucht. Die Meßergebnisse wurden mit den Modellrechnungen des CS-Modells sowie des IAS-Modells verglichen. Als Berechnungsgrundlage dienten die Isothermenparameter der in Abb. 5-1 und Abb. 5-2 dargestellten Reinstoffgleichgewichte. Während die Butanol-Isotherme bei Gleichgewichtskonzentrationen oberhalb von $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l einen nahezu waagerechten Verlauf zeigt, erreicht die Methanol-Isotherme auch bei der fünfzigfachen Konzentration noch kein Sättigungswert. Bedingt wird dieses unterschiedliche Verhalten durch die unterschiedlichen Dampfdrücke und Polaritäten der homologen Alkohole.

Wie die Abb. 5-3 zeigt, wird die Gemischzusammensetzung und die Adsorptivbeladung mit Hilfe des CS-Modells richtig eingeschätzt. Die Berechnungen mit Hilfe des IAS-Modells führen zu den gleichen Ergebnissen, obwohl das Modell den Einfluß der unterschiedlichen Molekülgrößen vernachlässigt. Der Einfluß der unterschiedlichen Molekülgröße scheint bei diesem System aufgrund der stark unterschiedlichen Adsorptionen der Reinstoffe eine untergeordnete Rolle zu spielen. Vielmehr wird das Koadsorptionsverhalten des Dampfgemisches durch die stark unterschiedlichen Adsorptionskonstanten bestimmt. Auch scheint die mikroporöse Struktur der Aktivkohle zu keiner erhöhten Selektivität der kleineren Methanol-Komponente zu führen.

Mit diesem Beispiel kann gezeigt werden, daß die Koadsorption von Stoffen mit stark unterschiedlichen Adsorptionseigenschaften keineswegs bedeutungslos ist. *Sakuth* [28] behauptet nämlich, daß in solchen Systemen überhaupt keine konkurrierende Adsorption beobachtet werden kann. Vielmehr soll sich das Adsorptionsgleichgewicht näherungsweise additiv aus den Reinstoffgleichgewichten zusammensetzen. In dem vorliegenden System ist die partiell adsorbierte Stoffmenge von Methanol im Gemischgleichgewicht erwartungsgemäß wesentlich geringer, als die beim gleichen Partialdruck im Reinstoffsystem adsorbierte Menge.

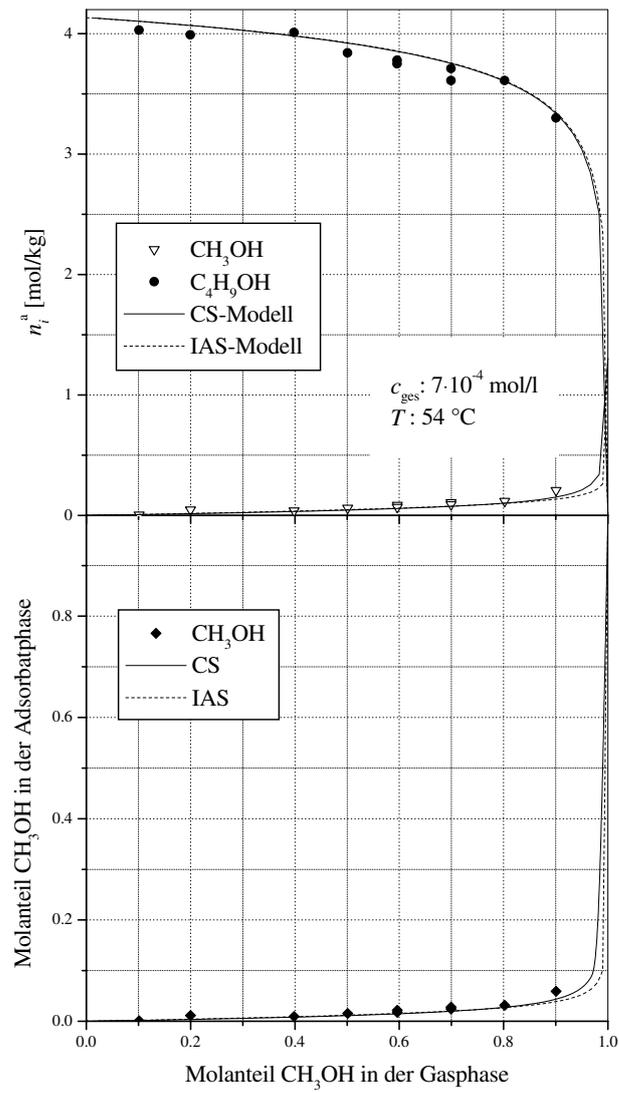


Abb. 5-3: Koadsorptionsgleichgewicht im System Methanol-Butanol / Aktivkohle Desorex K40.

5.2 Das System MeOH-BuOH / Herdofenkoks

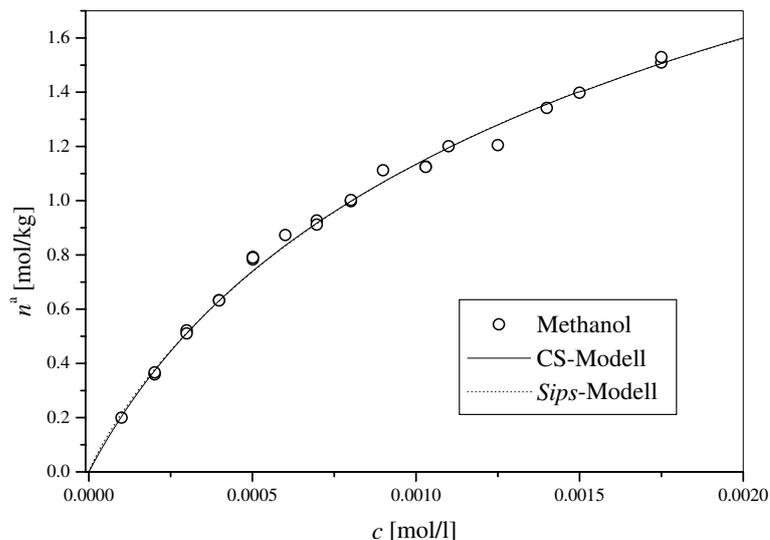


Abb. 5-4: Adsorptionsisotherme von Methanol an Herdofenkoks.

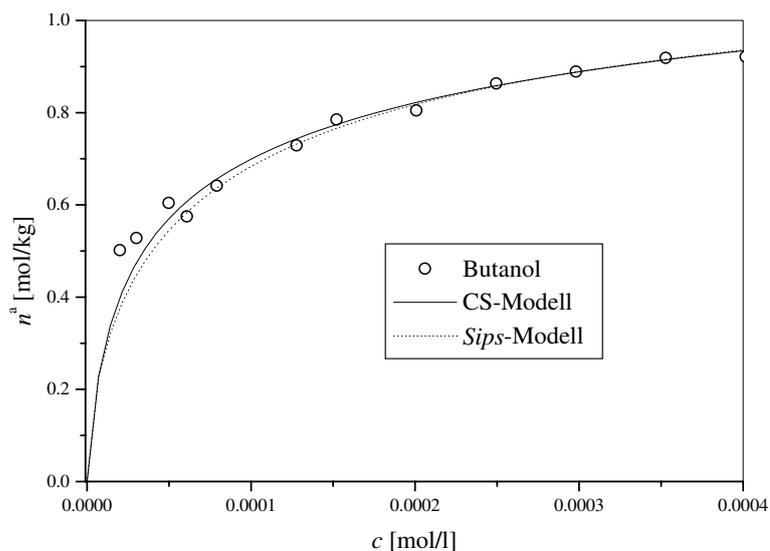


Abb. 5-5: Adsorptionsisotherme von Butanol an Herdofenkoks.

Die gemessenen Reinstoffisothermen der Alkohole Methanol und Butanol auf dem Herdofenkoks zeigen ein ähnlichen Verlauf wie er bereits bei der Adsorption mit der Aktivkohle *Desorex K40* gemessen wurde. Auffällig ist allerdings, daß bei dem Herdofenkoks die Adsorption von Methanol stärker verläuft als auf der Aktivkohle. Dies zeigt sich an den höheren Adsorptionskoeffizienten der CS-Isotherme (s. Tab. A-1 und A-2 im Anhang). Ganz anders ist jedoch das Verhalten der weniger polaren Komponente Butanol. Hier läßt sich eine weniger starke Adsorption beobachten als auf der Aktivkohle. Offenbar ist bei dem Herdofenkoks der hydrophobe Charakter der Kohlenstoffoberfläche durch Verunreinigungen herabgesetzt.

Die Eigenschaft des Koks, auch polare Stoffe zu binden, ist wahrscheinlich auch dafür verantwortlich, daß man im Koadsorptionsgleichgewicht einen deutlich höheren Methanol-Anteil

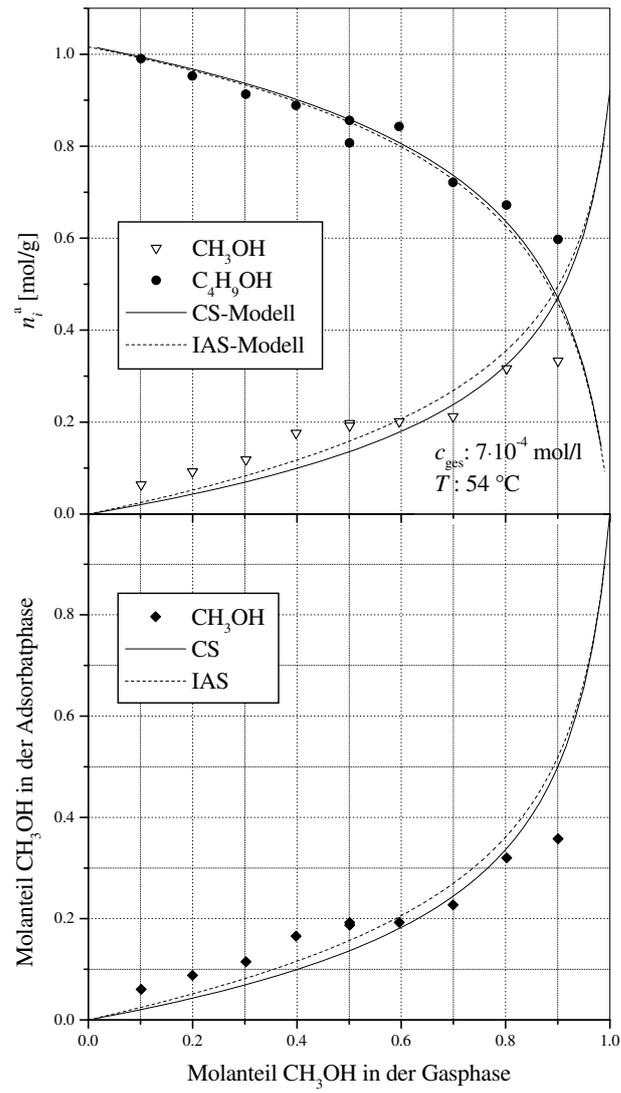


Abb. 5-6: Koadsorptionsgleichgewicht im System Methanol-Butanol / Herdofenkoks.

vorfindet, als bei dem zuvor untersuchten Aktivkohle-System. Auch hier zeigen die Modellvorhersagen der IAS-Theorie und der CS-Theorie ein nahezu identisches Ergebnis. Offensichtlich kann keines der beiden Modellansätze das reale Koadsorptionsverhalten über den gesamten Verlauf der Gasphasenzusammensetzung richtig beschreiben. Es zeigt sich, daß die vorhergesagte Zusammensetzung der Adsorbatphase den gemessenen Verlauf bei $y_1 = 0.6$ schneidet. Da ein solcher Isothermenverlauf mit den in den Modellsystemen festgelegten Annahmen nicht vereinbar ist, sind von dem CS-Modell und dem IAS-Modell keine besseren Prognosen zu erwarten.

5.3 Das System MeOH-BuOH / AF 125

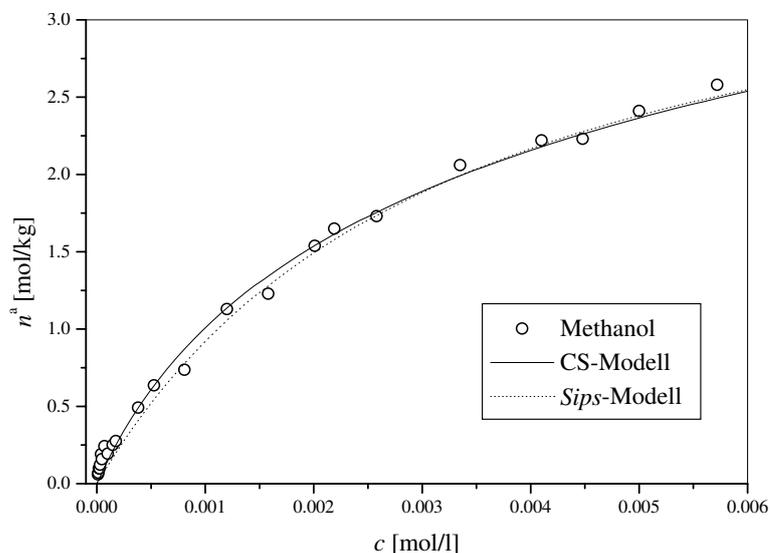


Abb. 5-7: Adsorptionsisotherme von Methanol an Kieselgel AF 125.

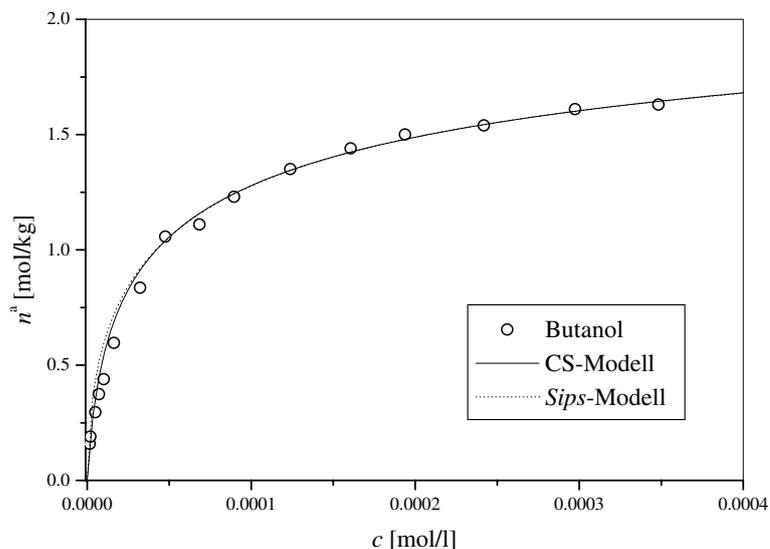


Abb. 5-8: Adsorptionsisotherme von Butanol an Kieselgel AF 125.

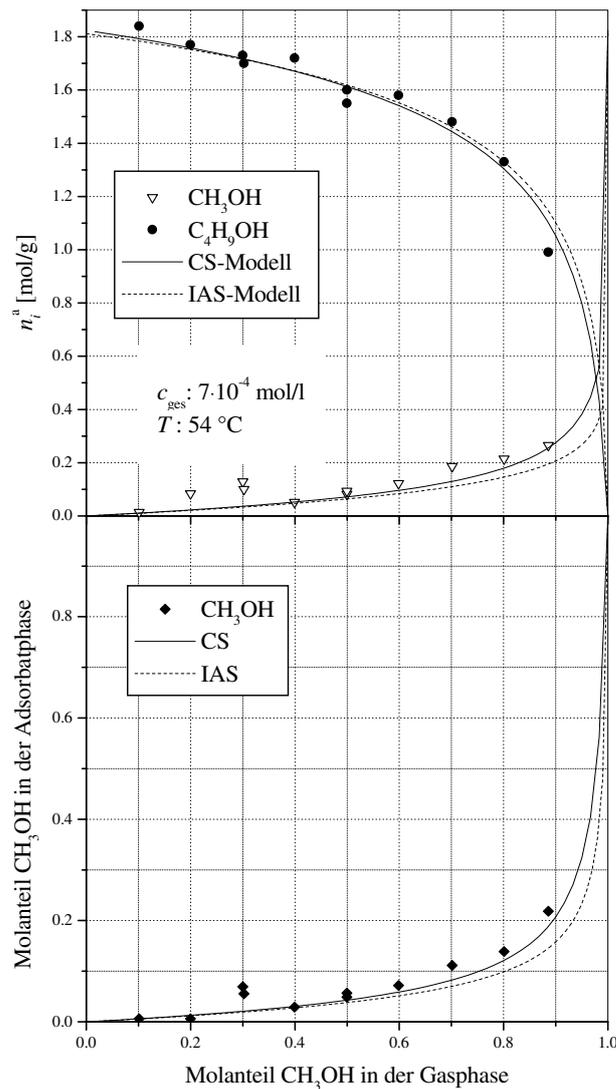


Abb. 5-9: Koadsorptionsgleichgewicht im System Methanol-Butanol / Kieselgel AF 125.

Die experimentell ermittelten Koadsorptionsisothermen für die Adsorption auf dem Kieselgel werden durch beide Adsorptionsmodelle im Rahmen der Meßgenauigkeit mit gleich gutem Ergebnis beschrieben. Zwar scheint auf den ersten Blick das CS-Modell die Adsorbatzusammensetzung bei größeren Anteilen von Methanol besser zu beschreiben, doch stellt sich bei genauerer Untersuchung heraus, daß dieser Unterschied allein durch die unterschiedliche Anpassungsgüte der zugrundeliegenden Reinstoffisothermen hervorgerufen wird. Um dies zu zeigen muß man für beide Berechnungsmethoden die gleiche Reinstoff-Isothermenbeziehung zugrunde legen. Da die CS-Theorie im Gegensatz zur IAS-Theorie auf eine bestimmte Isothermengleichung festgelegt ist, bleibt nur die Möglichkeit bei der Berechnung der IAS-Gleichungen das Reinstoffverhalten mit Hilfe der CS-Isotherme (Gl. (3-56) auf Seite 35) zu interpolieren. Allerdings ist dieses Vorgehen mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Die iterative Lösung der grundlegenden Beziehung der IAS-Theorie (Gl. (2-12) auf Seite 12) ist

recht aufwendig, da in jedem Iterationsschritt für jede Komponente das Integral:

$$\phi_i = \int_0^{\frac{y_i p}{x_i}} \frac{n_i^\circ(p_i^\circ)}{p_i^\circ} dp_i^\circ \quad (5-1)$$

numerisch gelöst werden muß. Da die obere Integralgrenze von dem aktuellen Iterationswert x_i abhängig ist, muß eine von ihm unabhängige, gleichbleibende Genauigkeit der Integral-lösung durch eine selbststeuernde Schrittweite gewährleistet werden. Erschwerend kommt noch hinzu, daß der Integrand, der die adsorbierte Stoffmenge im Reinstoffgleichgewicht enthält, selber nur durch numerische Nullstellensuche zugänglich ist. Aufgrund der mehrfach geschachtelten Iterationen konvergiert x_i nur sehr langsam zu einer Lösung. Obwohl trotz mehrerer Stunden Rechenzeit auf einem schnellen Rechner (Pentium II 450 MHz) die nötige Genauigkeit insbesondere in den Integrationsschritten nicht erreicht wurde, zeigt der Vergleich in Abb. 5-9, daß die Lösung gegen das Ergebnis der CS-Theorie konvergiert.

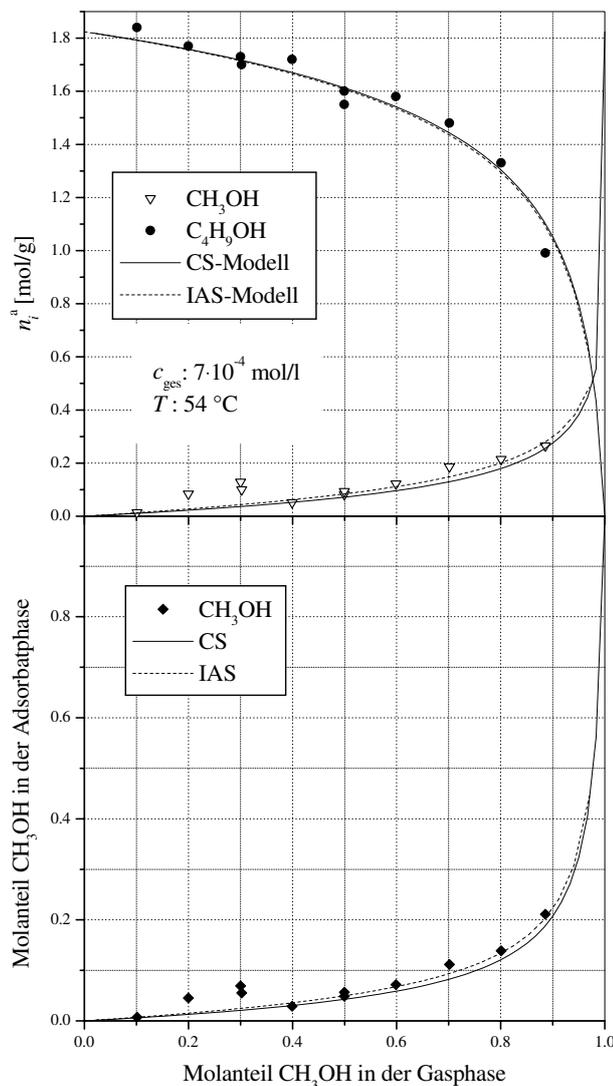


Abb. 5-10: Koadsorptionsgleichgewicht im System Methanol-Butanol / Kieselgel AF 125. Das IAS-Modell wurde mit der CS-Isotherme berechnet.

Die abweichenden Meßpunkte bei $y_1 = 0.2$ und $y_1 = 0.3$ sind wahrscheinlich auf Ungenauigkeiten bei der Messung und Auswertung der Durchbruchkurven zurückzuführen. Auch wenn bei diesem System das unterschiedliche Adsorptionsverhalten der Reinstoffe (Abb. 5-7 und Abb. 5-8) nicht ganz so deutlich ausgeprägt ist, wie bei der Adsorption auf der Aktivkohle, wird offensichtlich auch dieses Gemischgleichgewicht kaum durch die unterschiedlichen Molekülgrößen der konkurrierenden Moleküle beeinflusst.

5.4 Das System MeOH-BuOH / Al-0104

Wie sich bei den Reinstoffisothermen in Abb. 5-11 und Abb. 5-12 zeigt, sind die Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen der Alkohole auf dem Aluminiumoxid außerordentlich stark. Aufgrund der begrenzten Meßtechnik sind die Gleichgewichtspunkte bei geringen Gleichgewichtskonzentrationen nicht verfügbar. Die Anpassung der Adsorptionskonstanten K_i kann deshalb nur bei hohen Bedeckungen erfolgen, die nahezu dem Plateauwert der Sättigungsbelaugung entsprechen. Die ermittelten K_i -Werte sind deshalb mit einer relativ hohen Unsicherheit behaftet.

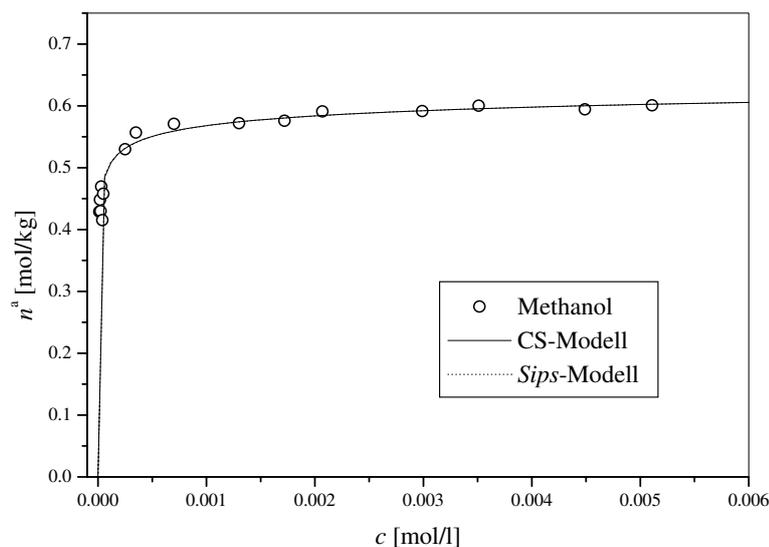


Abb. 5-11: Adsorptionsisotherme von Methanol an Aluminiumoxid Al-0104.

Bei diesem System zeigt die Vorausberechnung des Koadsorptionsgleichgewichts mit Hilfe der CS-Theorie die größten Unterschiede zu den Prognosen des IAS-Modells. Bislang konnte gezeigt werden, daß beide Berechnungsmethoden zu nahezu gleichen Ergebnissen führen, wenn die zugrundeliegenden Reinstoffgleichgewichte von den eingesetzten Isothermengleichungen mit ausreichender Genauigkeit beschrieben werden. Es liegt deshalb die Vermutung nahe, daß die beobachteten Abweichungen durch die Ungenauigkeiten bei der numerischen Berechnung der Gemischisothermen bedingt sind. Der Fehler bei der Berechnung der IAS-Theorie ist dann am größten, wenn die Monoschichtlage der Oberfläche vollständig gesättigt

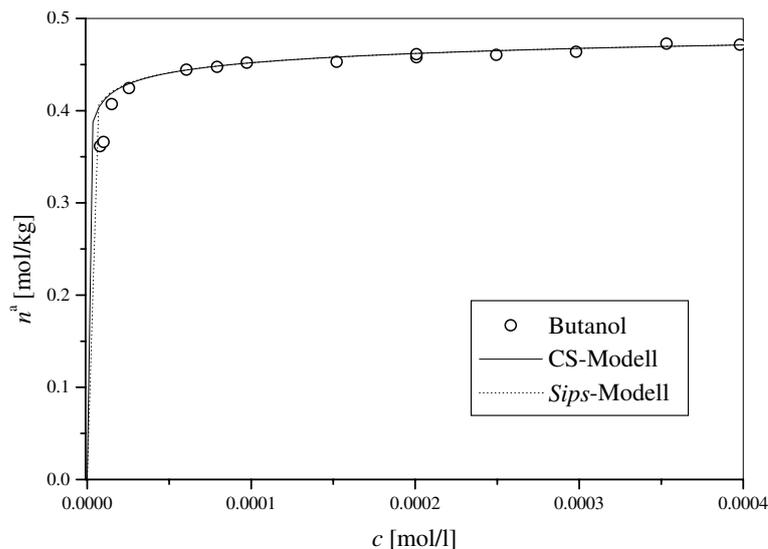


Abb. 5-12: Adsorptionsisotherme von Butanol an Aluminiumoxid *Al-0104*.

ist. Dies ist dadurch bedingt, daß im Bereich der Reinstoffisothermen, bei dem die Gleichgewichtsbeladung einen Sättigungswert erreicht, schon die geringste Änderung der Beladung stark unterschiedliche Adsorptivdrücke $p_i^{\circ}(\pi)$ hervorruft. Bei den untersuchten Bedingungen wird nicht nur für die stärker adsorbierende Komponente Butanol, sondern auch schon für das schwächer adsorbierende Methanol im Reinstoffgleichgewicht ein Beladungswert erreicht, der nahezu dem Sättigungswert entspricht. Aus dem genannten Grund kann man also einen Fehler bei der Berechnung der Koadsorptionsgleichung nicht ausschließen.

Bei diesem System blieb der Versuch, die IAS-Theorie mit Hilfe der CS-Reinstoffisotherme zu berechnen, ohne Erfolg. Das oben geschilderte Lösungsverfahren führte aufgrund der genannten Gründe zu keiner Konvergenz.

Auffällig ist, daß man bei diesem System immer dann eine gegenüber den Modellvorhersagen erhöhte Methanol-Beladung mißt, wenn auf der Oberfläche hauptsächlich die größere Komponente vertreten ist. Sofern dieser Meßeffect nicht auf einem systematischen Fehler beruht, läßt sich dieses Verhalten nur dadurch erklären, daß auf einem bestimmten Anteil der zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze die Methanol-Komponente selektiv adsorbiert wird. Tatsächlich findet man eine verbesserte Übereinstimmung der Modellrechnung mit den Meßergebnissen, wenn man davon ausgeht, daß nur etwa 5% der Adsorbensoberfläche ausschließlich für das Methanol-Molekül zugänglich ist. Zu dem in Abb. 5-14 gezeigten Isothermenverlauf kommt man, wenn man die in Abschnitt 2.3 erläuterte „*partial exclusion*“ Theorie (PET) auf die CS-Isothermen anwendet. Die adsorbierte Stoffmenge der kleineren Komponente Methanol berechnet sich durch Aufspaltung Adsorptionsisotherme in zwei Terme:

$$n_1(p_1, p_2) = \zeta n_1'(p_1) + (1 - \zeta) n_1''(p_1, p_2), \quad (5-2)$$

wobei bei der Berechnung des Koadsorptionsgleichgewichts im zweiten Term nur derjenige Anteil der N Adsorptionsplätze zu berücksichtigen ist, der auch durch die zweite Komponente

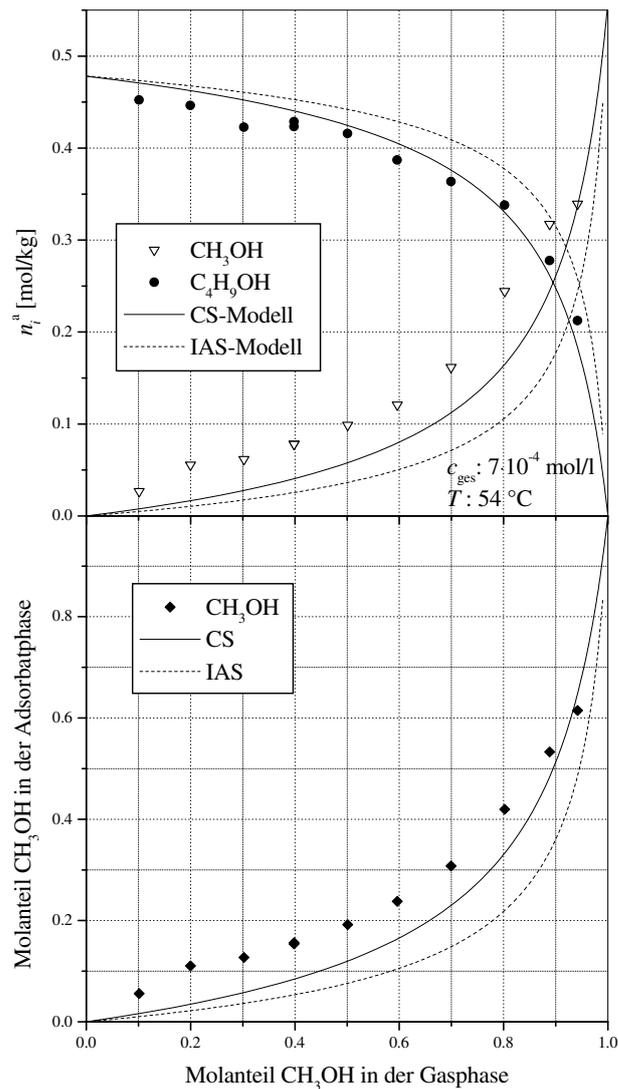


Abb. 5-13: Koadsorptionsgleichgewicht im System Methanol-Butanol / Aluminiumoxid
Al-0104.

zu besetzen ist. Die Beladung der zweiten Komponente Butanol berechnet sich äquivalent zu dem zweiten Term von Gl. (5-2) durch Anwendung der CS-Theorie auf die Adsorptionsplätze $(1 - \zeta)N$, die für beide Molekülsorten zugänglich sind.

Ob es sich bei dem beobachteten Isothermenverlauf wirklich um einen solchen Effekt handelt, läßt sich anhand der vorliegenden Messungen nicht entscheiden. Da jedoch das Porensystem des Trägermaterials hauptsächlich durch Mesoporen dominiert wird, ist das Vorliegen eines *partial exclusion*-Effekts relativ unwahrscheinlich. Vorstellbar wäre allerdings, daß die Methanol-Moleküle aufgrund ihrer höheren Polarität gegenüber Butanol auf besonders polaren Adsorptionsplätzen der Oberfläche bevorzugt adsorbieren. Bedingt durch die energetische Heterogenität der Oberfläche würde man durchaus einen ähnlichen Kurvenverlauf erwarten. Auch deuten die fast gleich großen Monoschichtkapazitäten beider Molekülsorten darauf hin, daß die Alkohole hauptsächlich mit ihren OH-Gruppen auf der Oberfläche gebunden sind. Da man in diesem Fall allerdings von einer kontinuierlichen Verteilung der unterschiedlichen

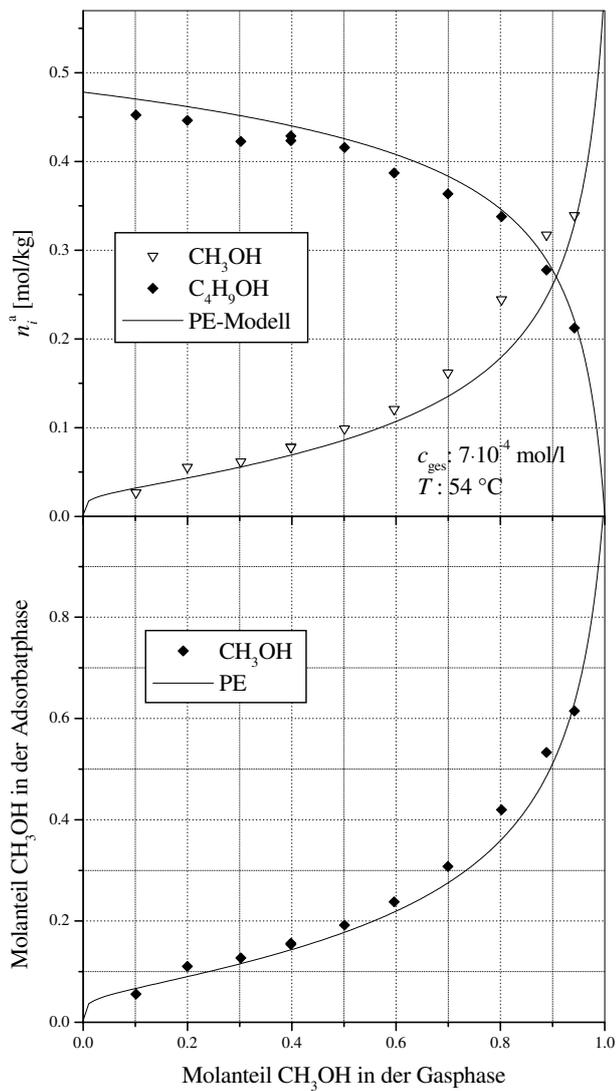


Abb. 5-14: Koadsorptionsgleichgewicht im System Methanol-Butanol / Aluminiumoxid Al-0104 berechnet mit dem *partial exclusion* Konzept.

Adsorptionsplätze auszugehen hat, ist die Beschreibung um einiges aufwendiger als die der PE-Theorie.

Offenbar führt die statistische Betrachtungsweise der Koadsorption mit Hilfe des CS-Modells ebenso wie die thermodynamische Betrachtung mit Hilfe der IAS-Theorie zu brauchbaren Modellvorhersagen. Für die Systemen MeOH-BuOH/*Desorex K40* und MeOH-BuOH/*AF 125* wurde eine im Rahmen der Meßgenauigkeit gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment gefunden. Überraschend ist allerdings, daß trotz des unberücksichtigten Effekts der unterschiedlichen Molekülgrößen die Vorausberechnungen mit Hilfe der IAS-Theorie genauso gut gelingt wie mit Hilfe der CS-Theorie.

Bei der Koadsorption von Methanol und Butanol auf dem Herdofenkoks und dem Aluminiumoxid *Al-0104* wurden jedoch deutlich Abweichungen von den Modellrechnungen gefunden. Die Erfahrung zeigt, daß die Beschreibung von Adsorptionsprozessen mit Hilfe mathematischer Modelle nur in Einzelfällen zuverlässig gelingt. Diese unbefriedigende Tatsache ergibt sich aus der Vielzahl der zu berücksichtigenden Einflußgrößen, von denen aus Gründen der zunehmenden Modellkomplexität nur einige wenige in ein mathematisches Modell einfließen können. Auch das in dieser Arbeit näher zu untersuchende CS-Modell berücksichtigt nur wenige der unterschiedlichen Einflüsse auf die Adsorption in einem realen System. Man kann daher von diesem Modellansatz, der speziell den Einfluß der unterschiedlichen Molekülgröße auf das Koadsorptionsverhalten berücksichtigt, keine umfassende Beschreibung der bei der Adsorption ablaufenden Vorgänge erwarten. Bei diesem Modell bleiben die sicherlich nicht ganz unbedeutenden Einflüsse der lateralen Adsorbatwechselwirkungen und die energetische Heterogenität der Adsorbensoberfläche unberücksichtigt.

Anhand der vorliegenden Messungen lassen sich kaum Ursachen für die beobachteten Abweichungen von den Vorhersagen ableiten. Um fundierte Aussagen über die Anwendbarkeit eines Modellkonzepts für die Beschreibung von Koadsorptionsprozessen zu erhalten, sind brauchbare Messungen für die Reinstoffisothermen als auch für die Mehrkomponenten-Isothermen erforderlich. Diese Messungen sind nur mit hohem experimentellen Aufwand zugänglich und zudem zeitintensiv.

Eine andere Möglichkeit die Brauchbarkeit und die Grenzen des CS-Modells zu diskutieren besteht darin, die realen Vorgänge durch geeignete Simulationsmethoden im Computer nachzubilden und dann mit den erwarteten Ergebnissen zu vergleichen.

Mit Hilfe von *Monte-Carlo*-Experimenten lassen sich im Gegensatz zu den vorliegenden Messungen sehr exakte Ergebnisse mit genau definierten Randbedingungen generieren. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit bildet deshalb die Durchführung und Auswertung solcher Computersimulationen zur Koadsorption.

6 Computersimulation

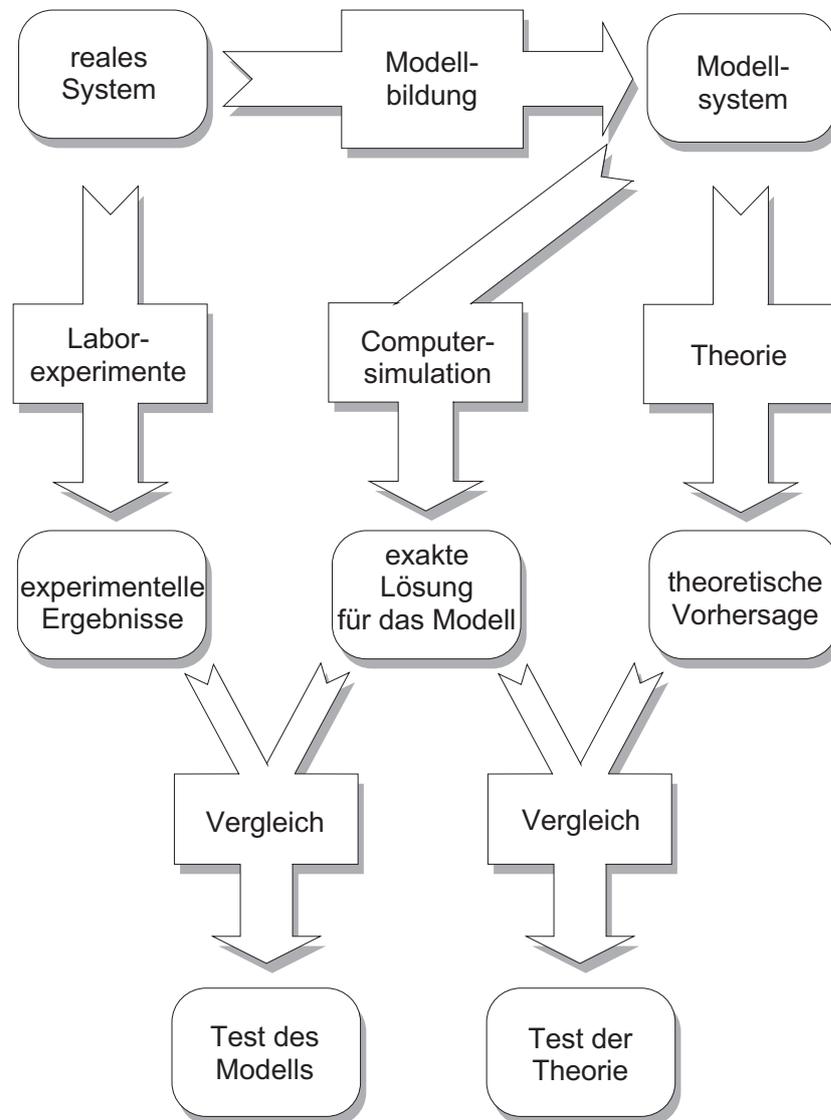


Abb. 6-1: Rolle der Computersimulationen in Verbindung mit Experiment und Theorie.

Ziel naturwissenschaftlicher Forschung ist es im allgemeinen, die im Laborexperiment dokumentierten Beobachtungen natürlicher Vorgänge in theoretische Zusammenhänge zu bringen, mit denen eine Beschreibung und Vorhersage der beobachteten Vorgänge auch unter veränderten Rahmenbedingungen gelingt. Um auch für komplexe Modellansätze eine geschlossene Lösung zu erhalten, müssen mitunter Annahmen getroffen werden, die zu einer Vereinfachung des Systems führen. Dazu werden i. d. R. solche Einflüsse des realen Systems vernachlässigt, die nur eine geringe Wirkung auf das zu beschreibende makroskopische Verhalten zeigen. Läßt sich ein Modellansatz nicht dahingehend vereinfachen, daß eine geschlossene mathematische Beschreibung möglich ist, lassen sich hierfür mit der zunehmenden Verfügbarkeit schneller Rechenanlagen numerische Methoden heranziehen.

Neben der herkömmlichen Modellbildung lassen sich aber auch Computersimulationen zur Bestimmung von statistischen Größen wie z.B. Zustandssummen oder Teilchen-Verteilungsfunktionen nutzen. Dazu werden die makroskopischen Eigenschaften eines Vielteilchensystems durch die Simulation molekularer Vorgänge in einem Modellsystem ermittelt. Da im allgemeinen die Komplexität des Modells nur durch die Rechenleistung und die Speicherkapazitäten der verfügbaren Rechenanlagen begrenzt ist, lassen sich mit Simulationsmethoden auch noch für solche Systeme exakte Ergebnisse erzielen, bei denen eine analytische Behandlung versagt.

Ergebnisse aus Teilchensimulationen lassen sich aber auch dazu nutzen, um eine bestehende Theorie auf ihre Gültigkeit hin zu testen. Wie die Abb. 6-1 verdeutlichen soll, nehmen Computersimulationsmethoden eine Mittelstellung zwischen Theorie und Experiment ein. Da die Simulation ein exaktes Resultat für ein gegebenes Modellsystem liefert, läßt sich mit ihrer Hilfe anhand von experimentellen Ergebnissen die Gültigkeit der getroffenen Modellannahmen überprüfen. Andererseits zeigt ein Vergleich der Simulationsergebnisse mit den Ergebnissen die man mit Hilfe von Modellgleichungen erhält, ob das betrachtete System durch die approximierte Theorie richtig beschrieben wird.

Um molekulare Vorgänge zu simulieren, stehen zwei unterschiedliche Methoden, die Molekulardynamik und die *Monte-Carlo*-Integration, zur Verfügung. Die grundsätzlichen Unterschiede der beiden Methoden werden im folgenden kurz erläutert. Anschließend erfolgt eine detaillierte Beschreibung der in dieser Arbeit angewandten *Monte-Carlo*-Rechnungen.

6.1 Molekulardynamik

Molekulardynamische Rechnungen (MD) haben als allgemeines Ziel, das makroskopische Verhalten von Teilchen anhand mikroskopischer Wechselwirkungen zu erklären oder vorherzusagen. Durch die numerischen Lösung der mechanischen Bewegungsgleichung für die relevanten Freiheitsgrade der N Teilchen lassen sich physikalische Größen der Thermodynamik und Mechanik des Systems berechnen. Zunächst wird eine Energiefunktion in Form von Wechselwirkungspotentialen benötigt, anhand derer sich die zwischenmolekularen Kräfte berechnen lassen.

Ein einfaches System, das aus sphärischen Teilchen besteht, läßt sich mit den Gesetzen der klassischen Physik durch die Kenntnis der Orte \mathbf{r} und der Geschwindigkeiten $\dot{\mathbf{r}}$ vollständig charakterisieren. Für ein aus N Teilchen bestehendes System lassen sich die Impulsänderungen mit der Zeit durch Lösung der *Newton*'schen Bewegungsgleichungen berechnen:

$$\begin{aligned}
 m_1 \ddot{\mathbf{r}}_1(t) &= \mathbf{F}_{12}(t) + \mathbf{F}_{13}(t) + \dots + \mathbf{F}_{1N}(t) \\
 m_2 \ddot{\mathbf{r}}_2(t) &= \mathbf{F}_{21}(t) + \mathbf{F}_{23}(t) + \dots + \mathbf{F}_{2N}(t) \\
 &\vdots \\
 m_N \ddot{\mathbf{r}}_N(t) &= \mathbf{F}_{N1}(t) + \mathbf{F}_{N2}(t) + \dots + \mathbf{F}_{N,N-1}(t).
 \end{aligned}
 \tag{6-1}$$

Hierin steht m_i für die Masse des Teilchens i und $\ddot{\mathbf{r}}_i$ für dessen Beschleunigung. $\mathbf{F}_{ij}(t)$ steht für die Kraft, die zum Zeitpunkt t auf ein Teilchen i aufgrund der Wechselwirkungen mit einem anderen Teilchen j wirkt. Ist das Potential $v(r_{ij})$ für die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen bekannt, läßt sich die Kraft, die ein einzelnes Teilchen in einem gegebenen Systemzustand verspürt, durch die Beziehung:

$$\mathbf{F}_i = \sum_{i \neq j} \frac{\partial v(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \quad (6-2)$$

berechnen. Der prinzipielle Ablauf einer MD-Simulation erfolgt nach dem folgenden Schema:

Die für die Lösung der Differentialgleichungen benötigten Anfangsbedingungen für die Teilchenpositionen werden entweder deterministisch erzeugt oder entsprechen einer bestimmten Anfangskonfiguration. Die ebenfalls benötigten Anfangsgeschwindigkeiten der einzelnen Teilchen werden unter Berücksichtigung der gewünschten Temperatur eingestellt. Mit einem geeigneten Lösungsverfahren, z. B. dem Prädiktor-Korrektor-Verfahren, lassen sich die Positionen der Teilchen für den nächsten Zeitschritt Δt vorausberechnen (Prädiktor-Schritt). Mit den Positionsvektoren der Teilchen an ihren neuen Orten, lassen sich nun die Kräfte $\mathbf{F}_{ij}(t + \Delta t)$ nach Gl. 6-2 berechnen, mit denen wiederum die Beschleunigungen der Teilchen nach Gl. (6-1) zugänglich sind. Da der Lösungsalgorithmus die Kenntnis der Kräfte im aktuellen und im zukünftigen Zustand erfordert, müssen die vorhergesagten Beschleunigungen auf die nun berechneten Beschleunigungen korrigiert werden (Korrektor-Schritt).

Durch eine wiederholte Abfolge dieser Schritte erhält man aus den Teilchenpositionen die Flugbahnen als Funktion der Zeit. Hat man diese über einen genügend langen Zeitraum erfaßt, lassen sich aus dem Zeitmittel der Zustände die interessierenden Ensemblemittelwerte berechnen. Da in dieser Methode die Zeit als Systemparameter explizit enthalten ist, lassen sich auch dynamische Eigenschaften, sowie Nichtgleichgewichtszustände eines Systems untersuchen.

Die Genauigkeit des Verfahren hängt von der Wahl des Zeitschrittintervalls ab, dessen Größe letztendlich auch den numerischen Aufwand der Simulation bestimmt. Mit der heutigen Computertechnik lassen sich Simulationen über eine Zeitspanne von einigen Nanosekunden Echtzeit durchführen.

Die Molekulardynamik arbeitet am effektivsten in Fluiden und dichten Gasen, bei denen der Zeitraum während derer ein Teilchen zwischen zwei Stößen frei fliegt gering ist im Vergleich zu der Dauer eines Stoßes. Sind die Teilchen wie bei Gasen unter Normalbedingungen weit voneinander entfernt, müssen häufig neue Ortskoordinaten und Abstandsvektoren zu anderen Teilchen bestimmt werden, ohne daß sich der makroskopische Zustand des Systems ändert. Da sich das Zeitinkrement nicht beliebig vergrößern läßt, untersucht man solche Systeme nach Möglichkeit mit *Monte-Carlo*-Methoden.

6.2 Monte-Carlo-Methoden

Mit *Monte-Carlo*-Methoden (MC-Methoden) lassen sich die physikalischen Größen eines Systems anhand von Zufallsprozessen untersuchen. Alle MC-Methoden haben gemeinsam, daß sie die Lösung numerischer deterministischer Probleme durch ein Verfahren annähern, das stochastische Elemente beinhaltet, die ursprünglich nicht Bestandteil des Problems sind (Wood 1968 [63]). Eine MC-Simulation zur Bestimmung thermodynamischer Funktionen läßt sich wie folgt durchführen:

In einem Teilchenensemble werden zufällig ausgewählte Teilchen stochastisch in einem Konfigurationsraum bewegt, indem ihnen mit Hilfe von Zufallszahlen ein Verschiebungsvektor zugeordnet wird. Die Teilchenbewegungen gleichen einem „*random-walk*“, wie man ihn von der *Brown*'schen Molekularbewegung her kennt. Nach jeder ausgeführten Bewegung ist zu prüfen, ob der neue Zustand für das System akzeptabel ist oder ob er aus energetischen Gründen abgelehnt wird. Auf diese Weise bewegt sich der *random-walk* hauptsächlich in Gebieten niedriger Energie. Erzeugt man eine hohe Zahl dieser Konfigurationen, kann man aus dem statistischen Mittel der Zustände Informationen über die Gleichgewichtssituation eines Systems ableiten.

Die MC-Simulationen sind ein nützliches Hilfsmittel zum Auffinden stabiler Gleichgewichtslagen, da aber bei dem Simulationsverfahren kein echter Zusammenhang zur Zeit besteht, eignen sie sich nur bedingt zur Untersuchung dynamischer Prozesse. Eine Ausnahme bilden die sogenannten dynamischen *Monte-Carlo*-Verfahren, bei denen nicht aufeinanderfolgende Gleichgewichtssituationen, sondern zufallsbedingte Folgen von Ereignissen, wie z. B. Teilchen-Teilchen- oder Teilchen-Wandstöße, simuliert werden.

In den experimentellen Untersuchungen hat sich gezeigt, daß die Vorausberechnungen der Koadsorptionsgleichgewichte mit dem CS-Modell teilweise andere Ergebnisse liefern, als die mit dem IAS-Modell. Ziel der *Monte-Carlo* Simulationen ist es nachzuprüfen, ob die im Experiment beobachteten Differenzen wirklich auf den Einfluß der Molekülgröße beruhen, oder ob die auferlegten Näherungen beim Aufstellen der Zustandsumme Gl. (3-49) doch zu einschränkend sind. Diese Frage läßt sich nur mit Gewißheit beantworten, wenn man die Koadsorption in einem Modellsystem mit genau den Rahmenbedingungen untersucht, die in dem CS-Modell vorausgesetzt werden.

6.2.1 Teilchen-Ensemble

Ein kanonisches Ensemble (*NVT*-Ensemble) beschreibt ein System bestehend aus N Teilchen, die in einem Volumen V bei einer Temperatur T eingeschlossen sind. Die Simulation eines *NVT*-Ensemble ist geeignet, um die Gleichgewichtsverteilungen der räumlichen Anordnung bzw. Orientierungen der Atome oder Moleküle in einem geschlossenen System zu bestimmen. Sie wird häufig angewendet, um in festen oder fluiden Systemen stabile Phasen oder Phasenübergänge zu untersuchen.

Bei dem NpT -Ensemble (isobar-isotherm) wird ein System betrachtet, bei dem die Teilchenzahl, der Druck p und die Temperatur festgelegt sind. Als Ensemble-Mittelwert stellt sich während der Simulation das Volumen $\langle V \rangle_{NpT}$ des Systems ein.

Simulationen von Mehrphasensystemen lassen sich mit einem kanonischen oder isobaren Ensemble schlecht handhaben, da bei diesen Methoden die Teilchenzahl schon zu Beginn der Simulation festgelegt ist. Für die Simulation eines Gas-Feststoffsystems ist die Teilchenzahl, die benötigt wird um einen bestimmten Adsorptionszustand einzustellen, zunächst unbekannt. Da der Druck p sowie die Temperatur T die unabhängigen Variablen von Adsorptionsisothermen sind, bieten sich zu deren Simulationen großkanonische Gesamtheiten an. Sie haben als unabhängige Variablen das chemische Potential μ , das Volumen V und die Temperatur T des Systems und werden deshalb auch als μVT -Ensemble bezeichnet. Das chemische Potential eines reinen Gases läßt sich leicht über die Beziehung (6-3) in den Gasdruck umrechnen:

$$\gamma p = k_B T \frac{\exp(\mu/k_B T)}{\Lambda^3}, \quad (6-3)$$

worin Λ für die thermische *de Broglie* Wellenlänge steht. Für einen Translationsfreiheitsgrad beträgt sie:

$$\Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}}. \quad (6-4)$$

Mit dem Fugazitätskoeffizienten γ lassen sich die realen Wechselwirkungen der Gasmoleküle berücksichtigen. Bei dem μVT -Ensemble handelt sich um ein offenes System, worin im Laufe der Simulation eine Fluktuation der Teilchenzahl erfolgt. Im thermodynamischen Gleichgewicht stellt sich als Ergebnis der *Monte-Carlo*-Rechnung die mittlere Teilchenzahl $\langle N \rangle_{\mu VT}$ ein.

Das μVT -Ensemble wurde erstmals von *Chesnut* und *Salsburg* [57] für die Simulation in einer Gitterstruktur verwendet. Später wurde es von *Adams* und *Parsonage et al.* [58, 59] eingesetzt, um das Verhalten von Flüssigkeiten zu simulieren. *Parsonage et al.* [60] haben dann ihre Methode auf die Untersuchung der Adsorption von Argon auf einer strukturlosen Graphitoberfläche ausgedehnt.

Die Zustandfunktion für die großkanonische Gesamtheit hat die folgende Form [61]:

$$Z(\mu, V, T) = \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{N!} \Lambda^{3N} \exp\left(\frac{N\mu}{k_B T}\right) \int_V \dots \int_V \exp\left(\frac{-U}{k_B T}\right) dr_1 \dots dr_N. \quad (6-5)$$

Da die Materie eines realen Systems aus sehr vielen Teilchen besteht, ist die Zahl der zu lösenden Integrale enorm hoch. Berücksichtigt man nur 1 mol Materie, die aus $N_A \approx 6 \cdot 10^{23}$ Teilchen besteht, ist die Gleichung (6-5) bereits derart hochdimensional, daß man anstatt der exakten Lösung nur auf eine Näherungslösung zurückgreifen kann. Für die Berechnung solcher Mehrfachintegrale bieten sich *Monte-Carlo*-Techniken an. Der Vorteil von *Monte-Carlo*-Verfahren gegenüber den direkt numerischen Verfahren liegt vor allem darin, daß die

Anzahl der zu berücksichtigenden Stützstellen (Stichproben) klein gegenüber der Anzahl aller möglichen Konfigurationen ist. In dieser Arbeit erfolgte die Lösung der Gl. (6-5) über den in den folgenden Kapiteln vorgestellten *Metropolis*-Algorithmus.

6.2.2 Allgemeines Prinzip

In der statistischen Physik berechnet man den Mittelwert einer beliebigen Zustandsgröße f , wie z. B. die innere Energie U eines Systems, nach der allgemeinen Formel:

$$\langle f \rangle = \frac{1}{Z} \int_{\Omega} f(x) P(x) d\Omega, \quad (6-6)$$

mit der Zustandssumme:

$$Z = \int_{\Omega} P(x) d\Omega, \quad (6-7)$$

wobei χ ein Zustand im Konfigurationsraum Ω und $P(\chi)$ die Zustandsdichte von χ ist. In Gl. (6-6) wird das Volumenelement $d\Omega$ durch die Punkte χ_i im Konfigurationsraum gebildet. Für ein System mit N Freiheitsgraden lautet die Gleichung (6-6):

$$\langle f \rangle = \frac{1}{Z} \int \dots \int f(\chi_1, \dots, \chi_N) P(\chi_1, \dots, \chi_N) d\chi_1 \dots d\chi_N \quad (6-8)$$

und

$$Z = \int \dots \int P(\chi_1, \dots, \chi_N) d\chi_1 \dots d\chi_N. \quad (6-9)$$

In einem μVT -Ensemble ist die statistische Wahrscheinlichkeit, mit der ein bestimmter Zustand χ im thermodynamischen Gleichgewicht auftritt, gegeben durch die Zustandsdichte des Systems:

$$P(\chi) = e^{-\beta H(\chi)}, \quad \beta = 1/k_B T. \quad (6-10)$$

Wobei $H(\chi)$ für die Hamiltonfunktion des Systems steht, die sich für den betrachteten Fall aus der potentielle und der kinetische Energie des Teilchenensembles zusammensetzt. Dabei hängt die potentielle Energie von den Ortskoordinaten \mathbf{r} und die kinetische Energie von den Impulsvektoren \mathbf{p} der Teilchen ab:

$$H(\chi) = K(\mathbf{p}) + \Phi(\mathbf{r}). \quad (6-11)$$

Mit der Wahrscheinlichkeitsdichte Gl. (6-10) und Gl. (6-11) läßt sich das Konfigurationsintegral formulieren

$$\int \int_V f(\mathbf{r}) e^{-\beta(K(\mathbf{p}) + \Phi(\mathbf{r}))} d\mathbf{p} d\mathbf{r}, \quad (6-12)$$

wobei sich bei der Mittelwertbildung Gl. (6-8) das Integral für die Impulse herauskürzt:

$$\langle f \rangle = \frac{\int_V f(\mathbf{r}) e^{-\beta\Phi(\mathbf{r})} d\mathbf{r}}{\int_V e^{-\beta\Phi(\mathbf{r})} d\mathbf{r}}. \quad (6-13)$$

6.2.3 Simple-Sampling

Da die Zahl der möglichen Freiheitsgrade in realen Systemen naturgemäß sehr hoch ist, verzichtet man auf die Integration über alle Zustände und beschränkt sich auf die Berechnung von wenigen Stichproben M :

$$\langle f \rangle \approx \frac{\sum_i^M f(\chi_i)P(\chi_i)}{\sum_i^M P(\chi_i)}. \quad (6-14)$$

Im einfachsten Fall lassen sich für die Mittelwertberechnung (6-14) die einzelnen Punkte r im Konfigurationsraum in äquidistanten Schritten berechnen. Doch wäre diese Vorgehensweise nicht besonders effektiv, da die Anzahl der zu berechnenden Punkte sehr groß wäre. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Zustände zufällig und gleichverteilt über den Konfigurationsraum zu berechnen. Diese Vorgehensweise wird als *simple sampling* bezeichnet und stellt die einfachste *Monte-Carlo*-Technik dar. Auch bei dieser Methode ist mit einem ähnlich hohen Rechenaufwand zu rechnen, da viele der ausgewählten Zustände mit sehr kleiner Wahrscheinlichkeit im thermodynamischen Gleichgewicht auftreten und daher nur einen geringen Beitrag zur Summe in (6-14) leisten. Eine andere Möglichkeit bietet das sogenannte *importance sampling*.

6.2.4 Importance-Sampling

Bei dieser Methode treten die Zustände χ im Konfigurationsraum mit der Wahrscheinlichkeitsdichte $P'(\chi)$ auf. Die Ensemblemittelwerte lassen sich wie folgt berechnen:

$$\langle f \rangle \approx \frac{\sum_i^M f(\chi_i)P(\chi_i)/P'(\chi_i)}{\sum_i^M P(\chi_i)/P'(\chi_i)}. \quad (6-15)$$

Werden die Zustandspunkte mit der Häufigkeit ausgewählt, mit der sie auch im statistischen Gleichgewicht auftreten, vereinfacht sich die Approximation der Gl. (6-15) auf eine einfache arithmetische Mittelwertbildung:

$$\langle f \rangle \approx \frac{1}{M} \sum_i^M f(\chi_i). \quad (6-16)$$

Dabei wird davon ausgegangen, daß für eine genügend große Anzahl von Stichproben M die Wahrscheinlichkeitsdichte gerade gleich der Zustandsdichte des Prozesses ist, so das gilt:

$$P'(\chi) = P(\chi). \quad (6-17)$$

Damit sich dieser stationäre Zustand einstellt, muß die Bedingung des detaillierten Gleichgewichts erfüllt sein. Eine ausreichende Bedingung ist dann erfüllt (siehe [70]), wenn im mikroskopischen Gleichgewicht die Wahrscheinlichkeit für den Übergang des Zustands χ_i in den Zustand χ_j genauso groß ist, wie die Wahrscheinlichkeit für den Übergang der Zustände $\chi_j \rightarrow \chi_i$. Diese mikroskopische Reversibilität läßt sich durch die Bedingung:

$$P'(\chi_i)W(\chi_i \rightarrow \chi_j) = P'(\chi_j)W(\chi_j \rightarrow \chi_i) \quad (6-18)$$

formulieren. Formt man diese Bedingung mit Gl. (6-10) und (6-11) in

$$\frac{W(\chi_i \rightarrow \chi_j)}{W(\chi_j \rightarrow \chi_i)} = \frac{P'(\chi_j)}{P'(\chi_i)} = e^{-\beta\Delta\Phi} \quad (6-19)$$

mit

$$\Delta\Phi = H(\chi_j) - H(\chi_i) \quad (6-20)$$

um, erhält man ein allgemeines Kriterium für die Änderung eines Systemzustands.

6.2.5 Metropolis-Methode

Zur Realisierung des *importance sampling* werden die Punkte im Konfigurationsraum entsprechend der Wahrscheinlichkeitsverteilung (6-17) ausgewählt. Der thermodynamische Erwartungswert $\langle f \rangle$ läßt sich dann durch die Konstruktion einer Kette von Konfigurationen berechnen, wobei am Ende der Rechnung jeder Zustand mit der zugehörigen Wahrscheinlichkeit vertreten sein muß. Die aufeinanderfolgenden Zustände werden nicht unabhängig voneinander ausgewählt, sondern in einer sogenannten *Markov*-Kette erzeugt, bei der ein Übergang von einer bestehenden Konfiguration χ_i in eine neue Konfiguration χ_j mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit erfolgt. In einem Teilchenensemble hängt die Übergangswahrscheinlichkeit nur von der Energieänderung während der Zustandsänderung ab, das heißt jede Konfiguration der *Markov*-Kette hängt nur von der direkt vorhergehenden Konfiguration ab. Mit der grundlegenden Bedingung für das *importance sampling* (6-19) ist die Übergangswahrscheinlichkeit allerdings noch nicht eindeutig festgelegt. Für die Durchführung von Teilchensimulationen konnte sich die von *Metropolis* [64] vorgeschlagene Methode vielfach bewähren (s. [65, 66, 67, 58, 68, 69]). In der vorliegenden Arbeit wurde das sog. *Metropolis*-Sampling für ein μVT -Ensemble entsprechend dem in Abb. 6-2 dargestellten Flußdiagramm umgesetzt.

Startkonfiguration Die Teilchensimulationen konzentrieren sich auf die sog. Simulationsbox, die eine Untermenge des Zustandsraums darstellt. Die Simulation beginnt, indem zunächst für die Simulationsbox eine Ausgangskonfiguration mit N Teilchen erzeugt wird. Dazu wird jedem Molekül innerhalb der Box ein beliebiger Positionsvektor \mathbf{r}_{xyz} in einem kartesischen Koordinaten-System zugeordnet und die anisotropen Moleküle werden zusätzlich durch einen Orientierungs-Vektor \mathbf{O}_{xyz} charakterisiert. Die Auswahl der Ortsvektoren erfolgt mit Hilfe von Zufallszahlen, die auf das Intervall $[0; 1]$ gleichverteilt sind und auf die Abmessungen der kubischen Simulationsbox projiziert werden. Die Orientierungsvektoren werden ebenfalls mit Hilfe von gleichverteilten Zufallszahlen ausgewählt. Da der Ausgangszustand keinen Einfluß auf den späteren Gleichgewichtszustand hat, könnte er auch auf beliebige andere Weise erzeugt werden.

Ist das System durch die Anzahl der Teilchen, die Teilchenpositionen und die Temperatur eindeutig festgelegt, wird das Gesamtpotential Φ durch Aufsummieren aller Teilchen-Teilchen- und Teilchen-Feststoff-Wechselwirkungen bestimmt.

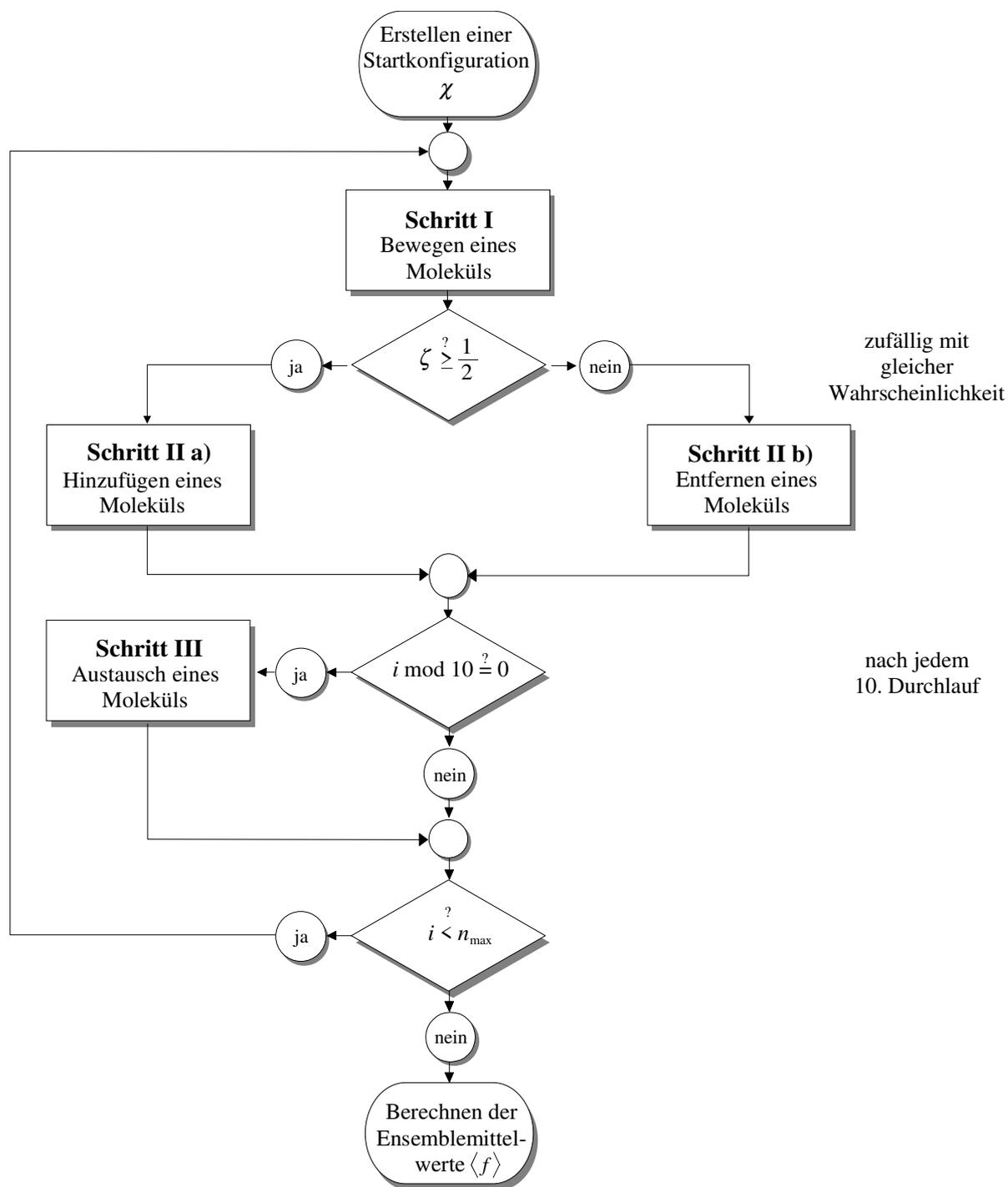


Abb. 6-2: Blockschema für den Programmablauf einer großkanonischen MC-Simulation. Die Schritte I bis III umfassen einen sog. MC-Zyklus. (siehe auch Abb. 6-3)

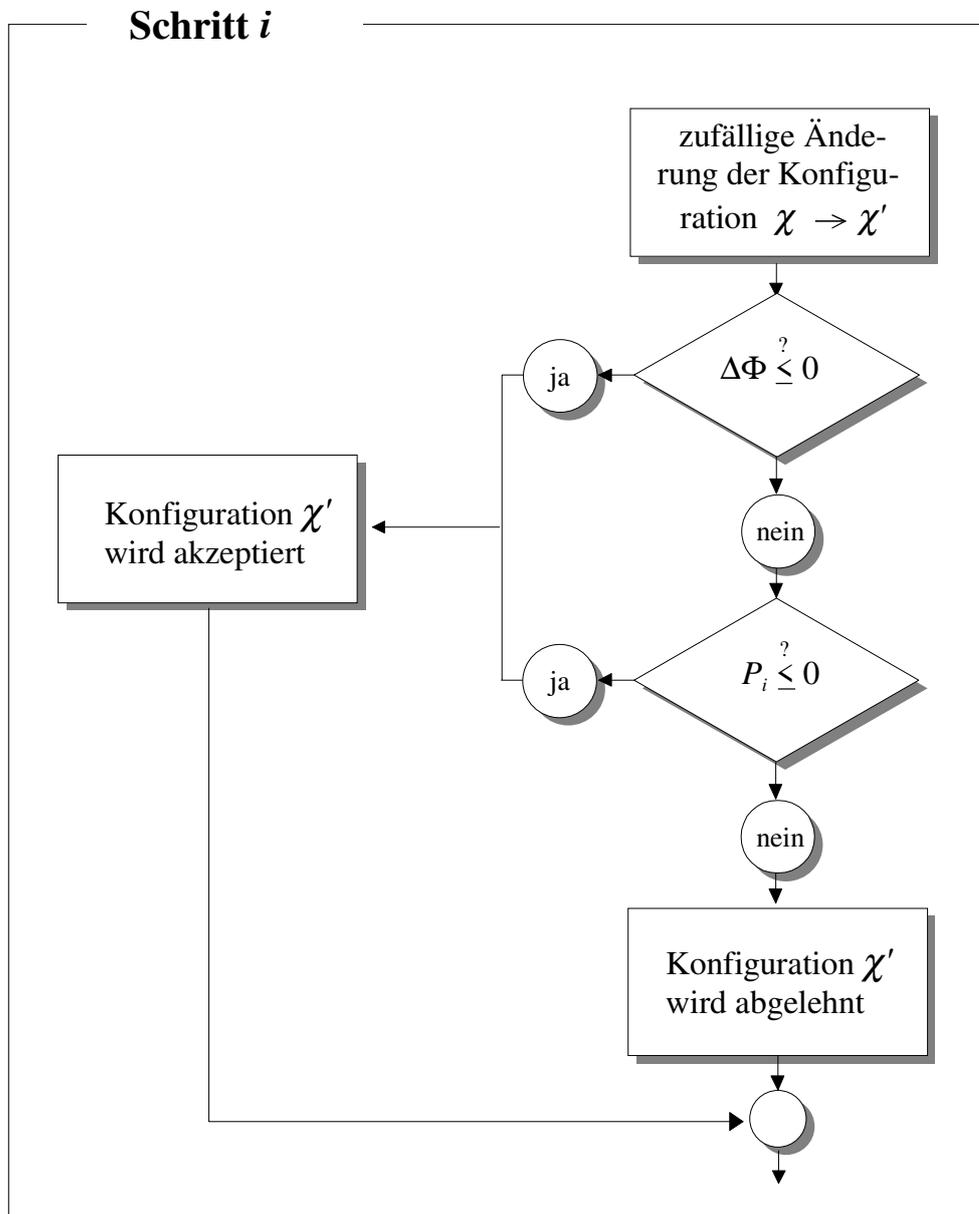


Abb. 6-3: Blockscheema zur Entscheidung über den Erfolg einer Zustandsänderung. P_i steht für die Übergangskriterien P_{move} , P_{add} , P_{sub} oder P_{swap} (Gln. (6-21) bis (6-25)) des jeweiligen *Monte-Carlo*-Schritts.

Teilchenverschiebung (Schritt I) Im ersten *Monte-Carlo* Schritt wird ein Teilchen aus dem System zufällig herausgegriffen und durch Translation (siehe dazu A.1) auf eine neue Position bewegt. Dabei können von dem Teilchen allerdings nur solche Positionen erreicht werden, die sich noch innerhalb der betrachteten Simulationsbox befinden. Diese Forderung wird mit Hilfe der periodischen Randbedingung (s. Abschnitt 6.4) realisiert. Wird das Teilchen durch einen nicht sphärischen Körper beschrieben, erhält das Teilchen zusätzlich eine neue Orientierung. Dazu rotiert es um seinen Molekülschwerpunkt.

Nun wird die potentielle Energie des Systems neu bestimmt und mit der vorhergehenden Energie verglichen. Hat sich die potentielle Energie Φ' der neuen Konfiguration verringert, so wird der Bewegungsschritt akzeptiert. Sollte sich jedoch das Potential des Systems erhöht haben, so wird der letzte Vorgang nicht automatisch abgelehnt, sondern nach einem Vorschlag von *Metropolis* entsprechend des Kriteriums:

$$P_{\text{move}} = \min \{ \exp(-\Delta\Phi/k_B T); 1 \} \quad (6-21)$$

trotzdem akzeptiert, wobei $\Delta\Phi$ die Änderung der Gesamtpotentials beschreibt:

$$\Delta\Phi = \Phi' - \Phi. \quad (6-22)$$

Die Gleichung (6-21) entspricht dem zuvor beschriebenen *importance sampling*. In einem Computerprogramm trifft man die Entscheidung abhängig von einer generierten Zufallszahl, wobei diese einer Gleichverteilung im Intervall $[0; 1]$ unterliegt. Ist die generierte Zufallszahl kleiner als P_{move} , wird die neue Position akzeptiert, andernfalls wird die alte Konfiguration wiederhergestellt. (siehe dazu Abb. 6-4) Eine analoge Methodik ist von dem Optimierungs-Algorithmus „*simulated annealing*“ [71, 72] bekannt.

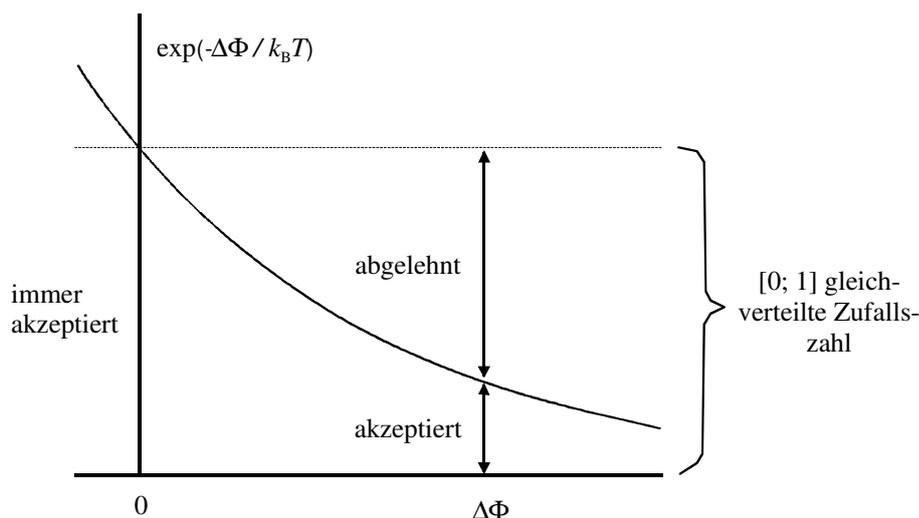


Abb. 6-4: Übergangswahrscheinlichkeit für die Verschiebung eines Teilchens nach der *Metropolis*-Methode.

Die Schrittweite für die Änderung der Teilchenposition bei einem Translationsschritt ist für die Laufzeit des Programms entscheidend. Ist diese Änderung sehr gering, dann ändert sich der

Zustand des Systems zwischen zwei aufeinander folgenden Schritten nur unwesentlich und man benötigt eine große Anzahl von Simulationszyklen um zu hinreichend unterschiedlichen Stichproben zu gelangen. Wählt man dagegen eine zu große Änderung der Teilchenposition, entfernt sich das System zu stark von dem Gleichgewichtszustand, so daß nur eine geringe Anzahl der Bewegungsschritte akzeptiert wird. Damit ist die Zustandsänderung ebenfalls langsam. Abhilfe schafft hier eine automatische Schrittweitensteuerung. Dazu wird eine maximale Distanz vorgegeben, die ein Teilchen während einer Translationsbewegung zurücklegen darf. Die Länge dieses Vektors läßt sich während der Einlaufphase der Simulation so steuern, daß das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten für die Annahme und Ablehnung einer Zustandsänderung einen bestimmten Wert annimmt. Der Einfluß der maximalen Verschiebungsdistanz auf die Laufzeit einer *Monte-Carlo*-Simulation wird in einer Arbeit von *Montani* [73] diskutiert.

Teilchenzahl-Fluktuation (Schritt II) In einem zweiten Schritt wird entweder ein zusätzliches Teilchen in das System eingefügt oder ein Teilchen wird dem System entnommen. Die Entscheidung welche der beiden Möglichkeiten ausgeführt wird, erfolgt zufällig und mit gleicher Wahrscheinlichkeit. Die Bedingung für die Akzeptanz eines zusätzlichen Teilchens ist durch die Beziehung:

$$P_{\text{add}} = \min \left\{ \frac{p_i V}{(N_i + 1) k_B T} \exp(-\Delta\Phi/k_B T); 1 \right\} \quad (6-23)$$

gegeben. Auch hier wird eine energetisch günstigere Konfiguration gegenüber der Ausgangssituation in jedem Fall akzeptiert und eine energetisch ungünstigere Konfiguration unterdrückt. Das Entfernen eines Teilchens wird mit der Wahrscheinlichkeit:

$$P_{\text{sub}} = \min \left\{ \frac{N_i k_B T}{p_i V} \exp(-\Delta\Phi/k_B T); 1 \right\}. \quad (6-24)$$

vorgenommen. Mit N_i wird die Teilchenzahl der Sorte i vor dem Additions- bzw. Subtraktionsschritt bezeichnet und p_i steht für den Partialdruck der Sorte i im System.

Tausch der Teilchenart (Schritt III) Bei der Simulation von Mehrkomponentensystemen ist als weiterer Schritt ein Tausch der Teilchenidentitäten möglich. Dazu wird ein beliebiges Teilchen aus dem Konfigurationsraum herausgegriffen und durch ein Teilchen einer anderen Teilchensorte mit gleichen Ortskoordinaten ersetzt. Nach *Quirke et al.* [75] wird das Simulationsergebnis durch die Ausführung des zusätzlichen Schritts nicht beeinflußt. Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß der Tausch der Teilchensorte zu einer schnelleren Einstellung der Gleichgewichtszusammensetzung führt. Die Übergangsbedingung P_{swap} für den Tausch $i \rightarrow j$ läßt sich mit der Beziehung:

$$P_{\text{swap}} = \min \left\{ \frac{N_i p_j V}{(N_j + 1) p_i} \exp(-\Delta\Phi/k_B T); 1 \right\} \quad (6-25)$$

formulieren.

Im Hauptprogramm des Simulationsalgorithmus werden die *Monte-Carlo* Schritte I bis III in einer Schleife ständig wiederholt, bis die Sequenz der akzeptierten Zustände zu einem Gleichgewichtswert konvergiert. Dies ist normalerweise nach einigen Millionen Durchläufen der Fall.

Abbildung 6-5 zeigt die Einstellung der Teilchenzahl während der simulierten Adsorption von Methan. Haben z. B. die adsorbierenden Feststoffwände der Simulationszelle eine Größe von $A = 300 \text{ nm}^2$, werden bei einem Druck von $p = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ etwa $2 \cdot 10^6$ Zyklen benötigt, damit sich das Adsorptionsgleichgewicht einstellen kann.

Sobald die Konvergenz erreicht ist, wird die Schleife noch solange durchlaufen bis genügend Stichproben für die *Markov*-Kette gesammelt wurden. Dafür wird nach jeweils 1000 Zyklen das System einer Analyse unterzogen, bei der die Teilchenpositionen entlang der *Z*-Koordinate in einem Histogramm für eine spätere Bestimmung der Teilchendichtefunktion abgelegt werden (siehe Kapitel 6.5). Die Anzahl M der erforderlichen Simulationszyklen richtet sich nach der Stärke der Fluktuationen um die Gleichgewichtswerte und liegt typischerweise in der Größenordnung von 10^7 Zyklen.

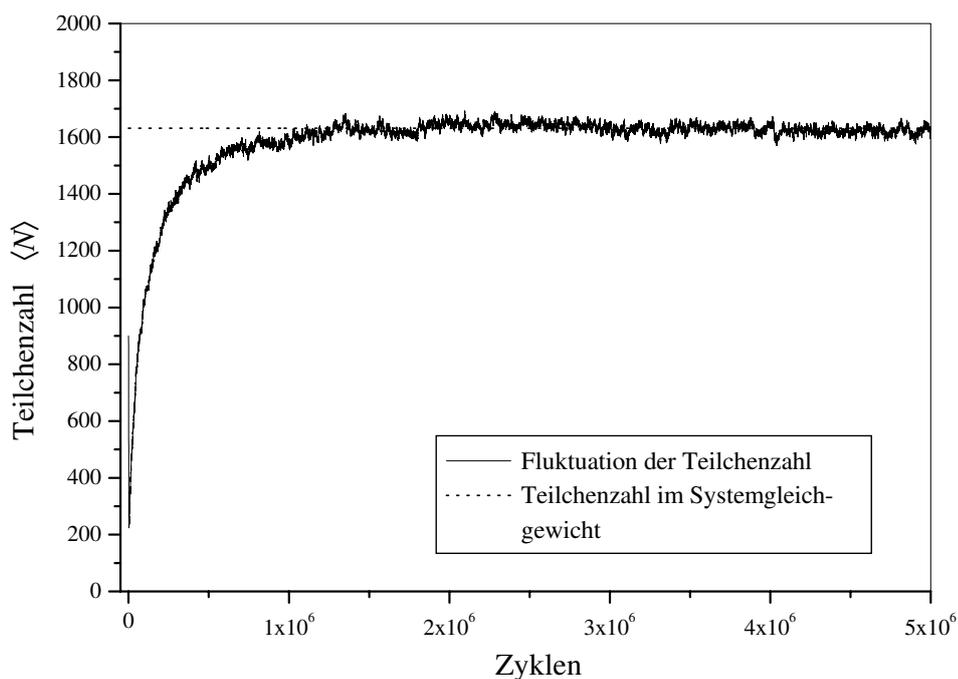


Abb. 6-5: Einstellung der Teilchenzahl bei der simulierten Adsorption von Methan an Graphit.

6.3 Die potentielle Energie

Die vollständige Beschreibung aller Eigenschaften des zu untersuchenden Systems liefert das Gesamtpotential des Systems, das von den Orientierungen und den Positionen der Teilchen abhängt. Es setzt sich aus dem inter- und intramolekularen Potentialanteil sowie dem externen Potentialanteil zusammen:

$$\Phi = \Phi_{\text{inter}} + \Phi_{\text{intra}} + \Phi_{\text{extern}}. \quad (6-26)$$

Der externe Anteil des Potentials beinhaltet die Summe aller Wechselwirkungen:

$$\Phi_{\text{extern}} = \sum_i^N v_1(\mathbf{r}_i), \quad (6-27)$$

die durch äußere Felder auf die N Moleküle wirken. Zu diesem Potential zählen z. B. die Wechselwirkungen, die durch die Feststoffwände hervorgerufen werden. Der intermolekulare Anteil des Potentials faßt die Wechselwirkungen aller Teilchen mit allen anderen Teilchen zusammen:

$$\Phi_{\text{inter}} = \sum_i^{N-1} \sum_{j>i}^N v_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i^{N-2} \sum_{j>i}^{N-1} \sum_{k>j}^N v_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (6-28)$$

Damit identische Teilchenpotentiale bei der Summierung der Paar-, Triplet- und auch höhermolekulare Potentiale v_2, v_3, \dots nicht mehrfach gezählt werden, wird mit der Summation $\sum_i^{N-1} \sum_{i>j}^N$ darauf geachtet, daß die geschachtelten Summen nicht über alle i, j, k, \dots Teilchen ausgeführt werden. Um den Rechenaufwand so gering als möglich zu halten, werden mit guter Näherung alle höheren Beiträge als die Paarwechselwirkungen v_2 vernachlässigt, so daß sich die Gl. (6-28) zu

$$\Phi_{\text{inter}} \approx \sum_i^{N-1} \sum_{j>i}^N v_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (6-29)$$

vereinfacht.

Neben den intermolekularen Wechselwirkungen tragen auch die intramolekularen Wechselwirkungen zum Gesamtpotential bei. Dieser Potentialanteil wird durch die inneren Freiheitsgrade von mehratomigen Molekülen hervorgerufen. Zu diesen zählen die Abhängigkeiten der potentiellen Energie von den Bindungslängen, Bindungswinkeln und Torsionswinkeln. In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich starre Moleküle behandelt, so daß Φ_{intra} gleich Null ist.

6.3.1 Die molekularen Wechselwirkungen

Für die Berechnung der zwischenmolekularen Wechselwirkungspotentiale von unpolaren Molekülen, die sich näherungsweise als kugelförmige Körper beschreiben lassen, hat sich das

Lennard-Jones Potentialmodell bewährt. Das Modell beruht auf dem von *van der Waals* eingeführtem Konzept der Separierung der intermolekularen Wechselwirkungen in abstoßende und anziehende Anteile. Für zwei Moleküle mit den Positionen \mathbf{r}_i und \mathbf{r}_j berechnet sich das Wechselwirkungspotential mit der Gleichung:

$$v_{ij}^{\text{LJ}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (6-30)$$

wobei r_{ij} für den Abstand der Teilchen i und j steht. Der Parameter ϵ_{ij} gibt die Tiefe des Potentials und der Parameter σ_{ij} den Nulldurchgang der Potentialfunktion an. Der erste Term in Gl. (6-30) beschreibt die mit beginnender Überlappung der Elektronenhüllen einsetzenden repulsiven Wechselwirkungen der Moleküle, während der zweite Term die, bei entsprechend großen Teilchenabständen überwiegenden, anziehenden Dispersionswechselwirkungen beschreibt. Die Parameter des *Lennard-Jones*-Potentials lassen sich für viele einfache Moleküle der Fachliteratur entnehmen. Sollte dies für ein interessierendes System nicht möglich sein, lassen sich die Parameter oftmals aus bekannten Moleküleigenschaften berechnen. Rechenvorschriften werden hierfür von *Wakeham et al.* [76] und von *Rarey et al.* [77] angegeben.

6.3.2 Das Festkörperpotential

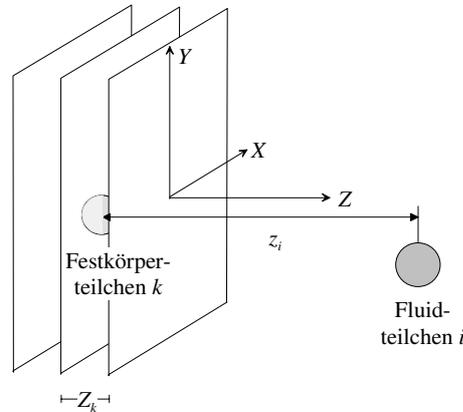


Abb. 6-6: Modell der Fluid-Feststoff-Wechselwirkungen.

Um die Wechselwirkungen von einem fluiden Teilchen mit einer festen Oberfläche zu berechnen, lassen sich die Paarpotentiale von dem Gasteilchen und allen Feststoffatomen N_s aufsummieren. Beschreibt man die Paarpotentiale mit Hilfe eines „12-6“-*Lennard-Jones* Ansatzes, läßt sich das Oberflächenpotential, das auf das Teilchen i wirkt, durch die Beziehung:

$$v_i^{\text{sf}}(z_i) = \sum_k^{N_s} v_{ik}^{\text{LJ}}(\mathbf{r}_i) = 4\epsilon_{\text{sf}} \sum_k^{N_s} \left[\left(\frac{\sigma_{\text{sf}}}{l_{ik}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\text{sf}}}{l_{ik}} \right)^6 \right] \quad (6-31)$$

ausdrücken. Hierin sind σ_{sf} und ϵ_{sf} die *Lennard-Jones*-Parameter für die Gas-Feststoff-Wechselwirkungen, die sich aus den Parametern der Fluid-Fluid- und Feststoff-Feststoff-

Wechselwirkungen mit Hilfe der *Lorentz-Berthelot*-Regel berechnen. Es gilt:

$$\epsilon_{\text{sf}} = \sqrt{\epsilon_{\text{ss}} \cdot \epsilon_{\text{ff}}}; \quad \sigma_{\text{sf}} = \frac{\sigma_{\text{ss}} + \sigma_{\text{ff}}}{2}. \quad (6-32)$$

Der Abstand l_{ik} des Gasatoms zu dem k -ten Atom des Feststoffs berechnet sich aus den Abständen der einzelnen Richtungskomponenten $x_{ik}, y_{ik}, (z_{ik} + Z_k)$:

$$l_{ik} = \sqrt{x_{ik}^2 + y_{ik}^2 + (z_{ik} + Z_k)^2}, \quad (6-33)$$

wobei Z_k für den Abstand des k -ten Feststoffteilchens senkrecht zur freiliegenden X - Y -Gitterebene steht (s. Abb. 6-6). Diese Methode wäre mit einem erheblichen Rechenaufwand verbunden, da die Teilchendichte in festen Oberflächen naturgemäß sehr hoch ist. Deshalb macht man sich den regelmäßigen Aufbau von homogen strukturierten Feststoffen zunutze, um für die Potentialfunktion (6-31) eine geschlossene Lösung zu finden, die es ermöglicht die Gas-Feststoff Interaktionen als ein Zweikörperpotential (einzelnes Gasteilchen und die Gesamtheit der Oberflächenatome) zu behandeln. Nach einem Vorschlag von *Steele* [78] läßt sich die regelmäßige Gitterstruktur der diskreten Feststoffzentren durch eine kontinuierliche Verteilung annähern und die Summe in Gl. (6-31) durch eine Integration über das Feststoffvolumen vereinfachend beschreiben:

$$v_i^{\text{sf}}(z_i) = \int_V n v_{ik}^{\text{LJ}}(l_{ik}) dV. \quad (6-34)$$

Hierin kennzeichnet n die Zahl der Feststoffzentren in dem Volumenelement dV . Führt man die Integration zunächst nur über die X - Y -Ebene parallel zur Oberfläche über das Intervall von $-\infty$ bis $+\infty$ aus, erhält man das Integral:

$$v_i^{\text{sf}}(z_i) = 2\pi n \epsilon_{\text{sf}} \sigma_{\text{sf}}^2 \int_0^{\infty} \left(\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma_{\text{sf}}}{z_i + Z} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{\text{sf}}}{z_i + Z} \right)^4 \right) dZ. \quad (6-35)$$

Der Integrand des Potentials (6-35) hängt nun nur noch von der Z -Koordinate ab und beschreibt die Wechselwirkungen des Fluidteilchens i mit einer Atomlage, bzw. einer Moleküllschicht der Feststoffwand. Um schließlich die gewünschte analytische Lösung für ein einfaches Feststoffgitter zu erhalten, wird das Potential für eine Schicht über mehrere Atomschichten unterhalb der freiliegenden X - Y -Ebene integriert:

$$v_i^{\text{sf}}(z_i) = \frac{2}{3} \pi n \epsilon_{\text{sf}} \sigma_{\text{sf}}^3 \left(\frac{2}{15} \left(\frac{\sigma_{\text{sf}}}{z_i} \right)^9 - \left(\frac{\sigma_{\text{sf}}}{z_i} \right)^3 \right). \quad (6-36)$$

Die Zahl n ist proportional der Teilchendichte in dem Feststoff und liegt in der Größenordnung $1/\sigma_{\text{ss}}$. Es zeigt sich, daß die Potentialtiefe von der dritten Potenz von σ_{sf} abhängt und der Gleichgewichtsabstand ($r_{\text{min}} = \frac{1}{5} \sqrt[6]{25^{5/6}} \sigma_{\text{sf}}$) etwas geringer als der gemittelte Teilchendurchmesser zwischen Feststoff- und Gasatom ist. Mit Gl. (6-36) hat man nun ein Potential zur Hand, mit dem sich die Fluid-Feststoffwechselwirkungen in einem Simulationsexperiment beschreiben lassen.

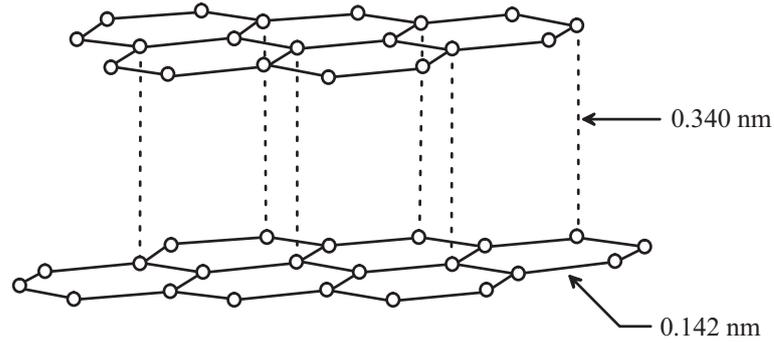


Abb. 6-7: Gitter- und Schichtstruktur von Graphit.

Allerdings ist dieses Modell kaum dazu geeignet, um die inhomogene Oberflächentopographie von realen Adsorbentien zu beschreiben. Da man die Adsorptionsexperimente in einem Modellsystem jedoch möglichst realitätsbezogen durchführen möchte, wählt man für solche Simulationen möglichst Stoffe, die eine nahezu homogene Oberflächenstruktur aufweisen. Ein solcher Stoff ist z. B. graphitisierter Ruß, der annähernd die perfekte Oberflächenstruktur von Graphit besitzt. Die Potentialfunktion (6-36) ist jedoch keine gute Näherung für die Fluid-Feststoff-Wechselwirkungen mit einer Graphitoberfläche. Da Graphit eine parallele Schichtstruktur hat, siehe Abb. 6-7, läßt sich die Gitterstruktur der Feststoffzentren nicht durch ein dreidimensionales Kontinuum analog zu Gl. (6-34) behandeln. Allerdings läßt sich das Graphitgitter in jeder einzelnen Schicht durch eine zweidimensionale, kontinuierliche Verteilung der Kohlenstoffatome annähern. Die Integration der *Lennard-Jones*-Wechselwirkungen eines einzelnen Fluidteilchen mit den Feststoffatomen einer einzelnen Graphitschicht führt zu dem „10-4“-Potential in Gl. (6-35). Wenn man über alle diskreten Graphitschichten summiert, erhält man mit der Dichte der Kohlenstoffatome $\rho_s (= 114 \text{ nm}^{-3})$ zunächst die Beziehung:

$$v_i^{\text{sf}}(z_i) = 2\pi\rho_s\Delta\epsilon_{\text{sf}}\sigma_{\text{sf}}^2 \sum_{l=0}^{\infty} \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma_{\text{sf}}}{z_i + l\Delta} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{\text{sf}}}{z_i + l\Delta} \right)^4 \right], \quad (6-37)$$

wobei man innerhalb einer Graphitschicht von einem C-C Abstand von 0.142 nm ausgeht. Der Schichtabstand Δ zwischen den hexagonalen Ebenen beträgt 0.340 nm. Nach *Steele* [79] lassen sich die Wechselwirkungen eines Fluidteilchens mit den Graphitschichten unterhalb der obersten Schicht in guter Näherung mit der Vereinfachung:

$$\sum_{l=1}^{\infty} \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma_{\text{sf}}}{z_i + l\Delta} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{\text{sf}}}{z_i + l\Delta} \right)^4 \right] \approx \frac{\sigma_{\text{sf}}^4}{3\Delta(0.61 + z_i)^3} \quad (6-38)$$

zusammenfassen. Durch die Kombination der Gleichungen (6-37) und (6-38) erhält man schließlich das „10-4-3“-Potential nach *Steele* [79]:

$$v_i^{\text{sf}}(z_i) = 2\pi\rho_s\Delta\epsilon_{\text{sf}}\sigma_{\text{sf}}^2 \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma_{\text{sf}}}{z_i} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{\text{sf}}}{z_i} \right)^4 - \frac{\sigma_{\text{sf}}^4}{3\Delta(0.61 + z_i)^3} \right]. \quad (6-39)$$

Der gemittelte Teilchendurchmesser σ_{sf} geht nun nur noch quadratisch in das Festkörperpotential ein. Die numerische Bestimmung des Teilchen-Wandabstands im Potentialminimum liefert den Wert $0.994 \sigma_{\text{sf}}$.

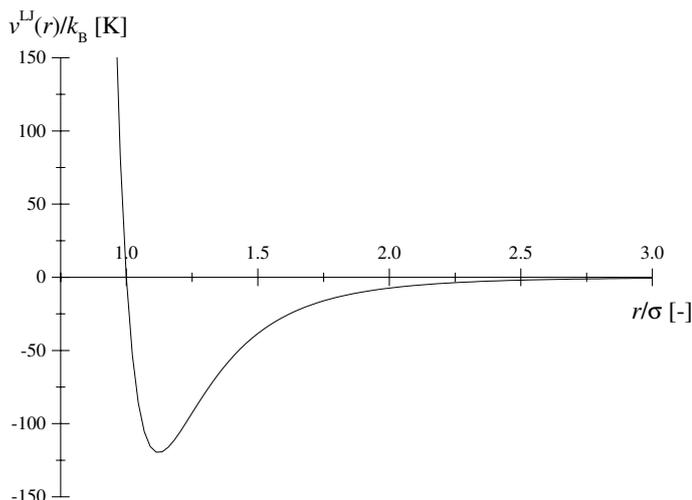


Abb. 6-9: Zwischenmolekulare Wechselwirkungen von Ar-Atomen (*Lennard-Jones-Potential*).

Die periodischen Bedingungen führen aber auch dazu, daß die zu simulierenden Teilchen nicht nur mit allen anderen Molekülen der betrachteten Simulationsbox Wechselwirkungen ausführen, sondern zusätzlich auch mit den Teilchen, die sich in den der Box umgebenen Volumina befinden. Somit wäre die Anzahl der zu berechnenden Paarpotentiale unendlich groß. Wie die Potentialfunktion des *Lennard-Jones-Potential* in Abb.6-9 verdeutlicht, sind die intermolekularen Wechselwirkungen bereits bei einem Teilchenabstand von $r > 2.5\sigma$ so gering, daß sie keinen nennenswerten Beitrag mehr zum Gesamtpotential leisten können. Um den Rechenaufwand möglichst klein zu halten, ist es also legitim, die Potentialberechnung nur bis zu einem Teilchenabstand zu berechnen, der kleiner ist als der sog. „*truncation*“-Radius r_{tr} .

$$v_{ij}(r) = \begin{cases} v_{ij}(r) - v_{ij}(r_{tr}), & r \leq r_{tr} \\ 0, & r > r_{tr} \end{cases} \quad (6-41)$$

Diese Maßnahme ist aber auch aus einem anderen Grund notwendig. Wird nämlich ein Teilchen um ein ganzzahliges Vielfaches der Boxlänge L_d in einer bestimmten Raumrichtung d verschoben, findet das Teilchen eine identische Umgebung vor. Damit das Paarpotential also nicht durch die Periodizität des Systems beeinflusst wird, darf nach *Wood* [63] der *truncation*-Radius nicht größer als die Dimensionen der Simulationsbox sein.

In Fällen, bei denen der Anteil des „abgeschnittenen“ Potentials (*cut-off*-Potential) nicht zu vernachlässigen ist, läßt sich das Gesamtpotential mit einem von der Teilchendichte abhängigen Globalterm korrigieren:

$$\Phi_{tr} = \frac{N^2}{2V} \int_{r_{tr}}^{\infty} v(r)g(r)4\pi r^2 dr. \quad (6-42)$$

Da die Teilchenabstände im Integrand verhältnismäßig groß sind ($r > r_{tr}$) und die Teilchendichte in gasförmigen Systemen relativ gering ist, nimmt die Paarkorrelationsfunktion

$g(r)$ mit guter Näherung den festen Wert 1 an. Ersetzt man die Potentialfunktion durch das *Lennard-Jones-Potential*, läßt sich das Integral analytisch lösen. Man erhält:

$$\Phi_{\text{tr}} = \frac{8}{3} \frac{N^2}{V} \pi \epsilon \sigma^3 \left[\frac{1}{3} \left(\frac{\sigma}{r_{\text{tr}}} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{r_{\text{tr}}} \right)^3 \right]. \quad (6-43)$$

Diese Korrektur läßt sich jedoch nur anbringen, wenn das betrachtete System in bezug auf die Teilchenzahldichte homogen ist.

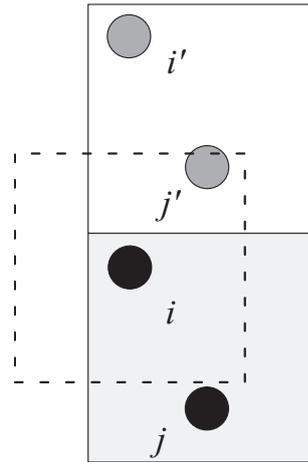


Abb. 6-10: Das „*minimum-image*“ Kriterium. Die untere Zelle ist die Basiszelle und die obere Zelle ist ein Abbild der Basiszelle.

Da der *truncation*-Radius in der Regel kleiner als die Hälfte der Boxlänge ist, kommt das sog. „*minimum-image*“ Kriterium zur Anwendung. Betrachtet man ein Teilchen i , so treten mit diesem Teilchen nur diejenigen Teilchen bzw. die Abbilder von Teilchen in Wechselwirkung, die sich innerhalb eines gedachten Volumens befinden, deren Mittelpunkt die Teilchenposition von i ist und deren Abmessung und Form der Basiszelle entspricht. Unter Umständen kann ein Abbild von Teilchen j' näher an Teilchen i liegen, als das Teilchen j selber (Abb. 6-10). Bei der *minimum-image* Konvention wird aus der unendlichen Zahl von Abbildern nur das Teilchen ausgewählt, das dem Teilchen i am nächsten liegt. Der Teilchenabstand auf der X -Koordinate wird durch die Transformation

$$x'_{ij} = \begin{cases} x_{ij} - L_x & ; \quad x_{ij} > L_x/2 \\ x_{ij} + L_x & ; \quad -x_{ij} > L_x/2 \end{cases} \quad (6-44)$$

berechnet. Sie gilt in gleicher Weise auch für die Y -Koordinate, für die ebenfalls die periodischen Randbedingungen gelten. Da bei dem betrachteten Modellsystem sowohl in positiver als auch in negativer Z -Richtung die Simulationsbox durch je eine adsorbierende Feststoffwand begrenzt wird, ist für diese Raumrichtung eine entsprechende Transformation nicht erforderlich. In dem Abschnitt 6.5 wird jedoch gezeigt, daß aus Gründen der Rechenzeiterparnis periodische Bedingungen durchaus auch für die Z -Richtung sinnvoll sind.

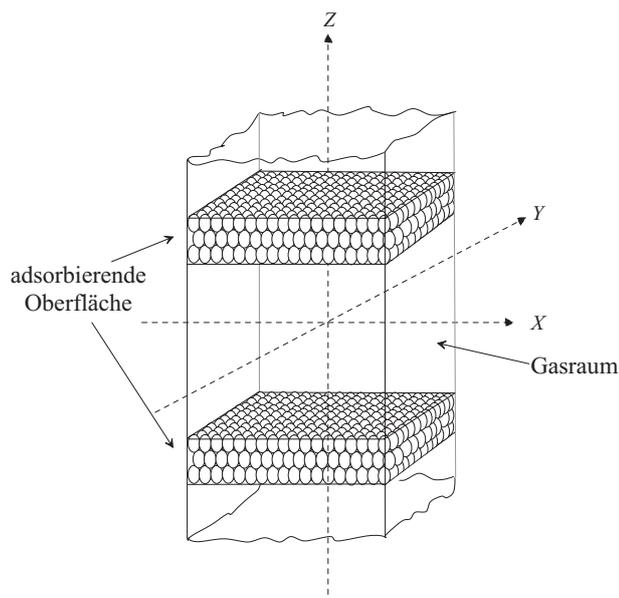


Abb. 6-11: Basiszelle für die MC-Simulation. In Z -Richtung wird die Simulationsbox durch jeweils eine Graphit-Oberfläche begrenzt.

6.5 Das Modellsystem

In Abb. 6-11 ist das für die Untersuchung der Adsorptionsgleichgewichte verwendete Modellsystem schematisch dargestellt. Es besteht aus einer kubischen Simulationsbox, die sich mit Hilfe der geschilderten Randbedingungen in X - und Y -Richtung periodisch wiederholt. In der Z -Richtung wird die Box am oberen und unteren Ende durch jeweils eine Feststoffwand begrenzt, die ebenfalls in der $X - Y$ -Ebene eine unendliche Ausdehnung besitzt. Das Gas-Feststoff Potential der zwischen den beiden parallel angeordneten Feststoffwänden befindlichen Fluidteilchen i läßt sich als die Summe:

$$v_i^{\text{sf}}(z) = v_i^{\text{s1f}}(z) + v_i^{\text{s2f}}(L_z - z) \quad (6-45)$$

berechnen, wobei L_z der Abstand zwischen Feststoffoberflächen ist. Ist die Boxdimension L_z geringer als die Reichweite des Oberflächenpotentials, läßt sich das Modellsystem als Spaltpore charakterisieren, bei der die Fluidteilchen unter dem Einfluß von zwei Porenwänden stehen. Ist der Abstand der Wände hingegen groß im Vergleich zum Teilchendurchmesser, können die Teilchen immer nur mit einer der beiden Oberflächen wechselwirken. Das System verhält sich dann genauso wie ein Modellsystem mit einer zusammenhängende Oberfläche.

Da bei der MC-Methode keine realen Teilchenbewegungen simuliert werden, lassen sich die periodischen Randbedingungen auch auf die Z -Richtung übertragen. Das heißt, die Teilchen, die sich in einem Verschiebungsschritt in Richtung einer Feststoffwand bewegen und dabei auf Positionen gesetzt werden, die sich im Inneren der Wand befinden, werden stattdessen vor die gegenüberliegende Wand gesetzt. Mit dieser Transformation läßt sich Rechenzeit einsparen, da ohne diese Randbedingung viele Konfigurationen erzeugt würden, die aufgrund des abstoßenden Anteils des Oberflächenpotentials keinesfalls Bestandteile des Mittelwerts über

alle Konfigurationen sein können. Da der Abstand der Adsorbateilchen von der Oberfläche

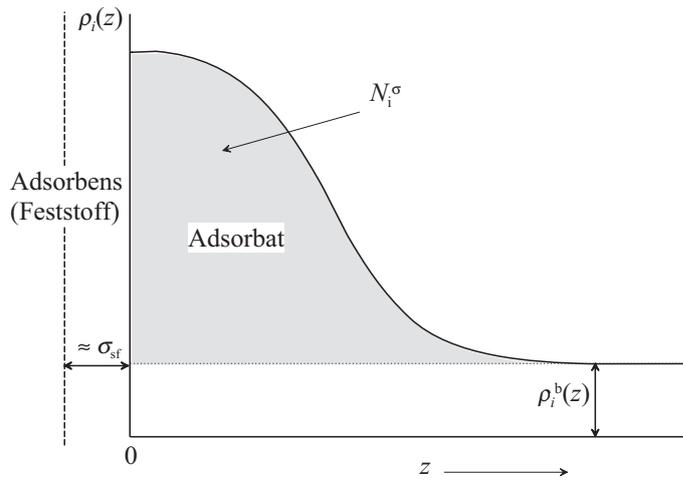


Abb. 6-12: Adsorptionsüberschuß (*surface excess*), berechnet aus dem Dichteprofil entlang der Z -Achse.

nicht exakt dem Gleichgewichtsabstand des Potentialminimums entsprechen muß und zudem die Adsorption der Teilchen in mehreren Schichten erfolgen kann, läßt sich allein aus dem Positionsvektor eines Teilchens nicht mit Sicherheit ableiten, ob es der adsorbierten Phase oder der Gasphase zuzuordnen ist. Die in einem Modellsystem adsorbierte Menge wird deshalb als Exzeß-Größe angegeben. Geht man davon aus, daß sich die adsorbierende Feststoffwand in der X - Y Ebene befindet und sich daher die Teilchendichte nur über die Z -Komponente des Raums ändert (s. Abb. 6-12), wird die Zahl der adsorbierten Teilchen der Sorte i durch die Beziehung:

$$N_i^\sigma = A \int_0^\infty (\rho_i(z) - \rho_i^b) dz \quad (6-46)$$

berechnet. Hierin steht ρ_i^b für die molare Dichte der Teilchensorte i in der Gasphase (*bulk phase*), $\rho_i(z)$ für die lokale Teilchenzahldichte von i entlang der Oberflächennormalen und A für die Größe der adsorbierenden Oberfläche. Zur Ermittlung des Dichteprofiles $\rho_i(z)$ wird der Konfigurationsraum entlang der Z -Richtung in gleich große Volumenschichten mit der Schichtdicke Δz unterteilt. Während der Simulationsrechnung werden jeweils nach einer bestimmten Anzahl von Schritten die in den Volumenelementen befindlichen Teilchen gezählt und nach Teilchensorten getrennt in ein Histogramm eingetragen. Am Ende der Simulation wird anhand dieser Werte für jedes Volumenelement, die über die gezählten Konfigurationen gemittelte lokale Teilchenzahldichte berechnet und entsprechend der Integration nach Gl. (6-46) die Zahl der adsorbierten Teilchen bestimmt.

Als Beispiel ist in Abb. 6-13 die Z -Abhängigkeit der lokalen Teilchenzahldichte für unterschiedliche Gasdichten zusammen mit der resultierenden Adsorptionsisotherme im Modellsystem Argon/Graphit dargestellt. In ausreichendem Abstand zur Oberfläche ist die Teilchendichte homogen und entspricht dem Gleichgewichtsdruck im System. In oberflächennahen

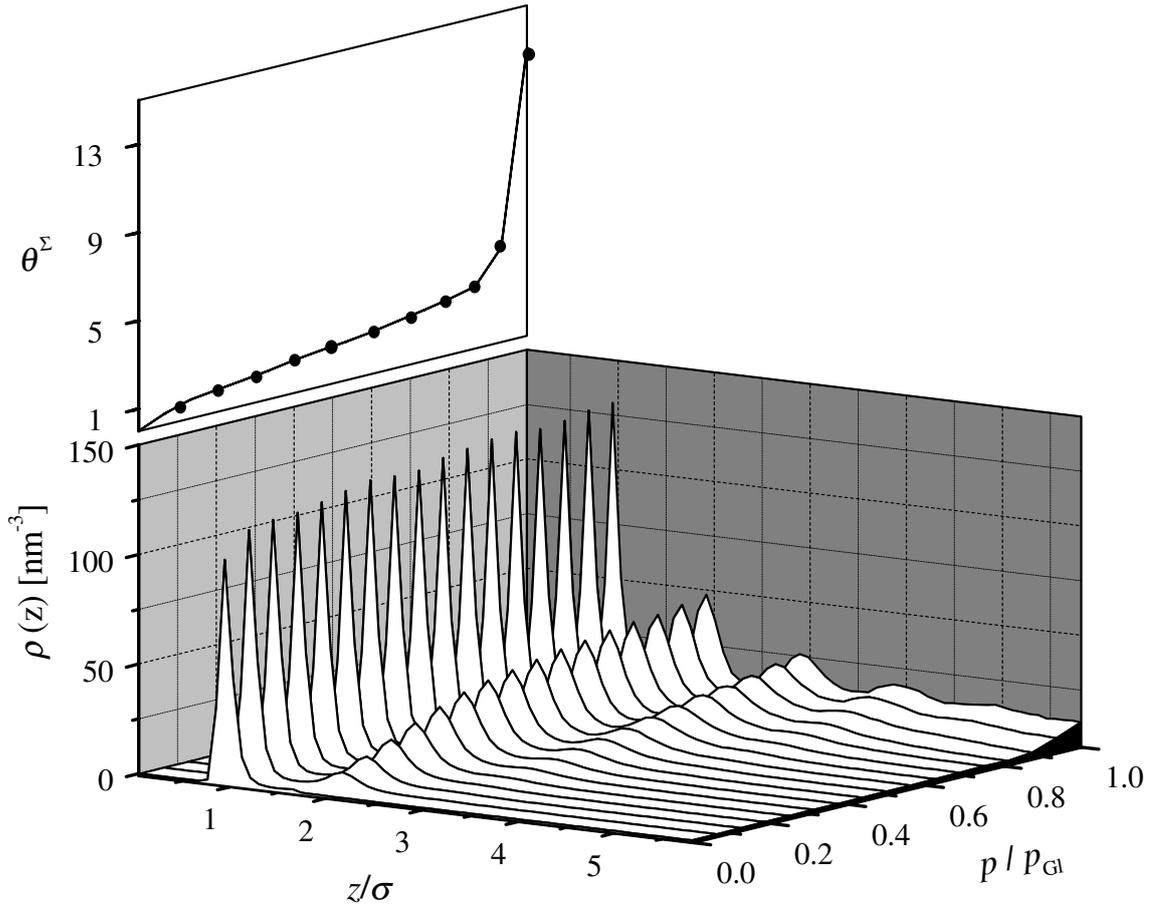


Abb. 6-13: Dichteprofil und Adsorptionsisotherme von Argon im Modellsystem Argon / Graphit bei $T = 130$ K.

Regionen stehen die Moleküle unter dem Einfluß des Oberflächenpotentials und die Teilchenzahl verdichtet sich. Aufgrund der zusätzlich wirkenden zwischenmolekularen Kräfte weist die Dichtefunktion je nach Gleichgewichtsdruck mehrere Maxima auf, die durch Teilchen in höheren Adsorptionsschichten gebildet werden.

Um die relative Bedeckung der Oberfläche θ_i^Σ anzugeben, wird die Teilchenzahl pro Fläche

$$N_i^\Sigma = \frac{N_i^\sigma}{A} \quad (6-47)$$

auf die Zahl der Teilchen in einer vollständigen Monoschichtlage normiert. Dazu geht man von einer dichtest gepackten Oberfläche aus, auf der ein kugelförmiges Teilchen mit dem Durchmesser d den Platzbedarf:

$$\sigma_M = \frac{\sqrt{3}}{2} d^2 \quad (6-48)$$

hat. Für ein Hartkugel-Fluid berechnet sich der Flächenbedeckungsgrad zu:

$$\theta_i^\Sigma = \frac{N_i^\Sigma \sigma^2}{1.1547}. \quad (6-49)$$

Bei nicht harten Teilchen ist darauf zu achten, daß die Moleküle einen von dem Stoßdurchmesser d verschiedenen Abstand einnehmen. Der Gleichgewichtsabstand ist von dem zugrundeliegenden Paarpotential abhängig und beträgt für ein *Lennard-Jones* Potential $r_{\min} = 2^{1/6}\sigma$. Damit folgt für die reduzierte Bedeckung der Oberfläche:

$$\theta_i^\Sigma = \frac{N_i^\Sigma \sigma^2}{0.9165}. \quad (6-50)$$

Die Packungsdichte auf der Oberfläche berechnet sich aus dem Querschnitt eines Teilchens und dem Platz, den es auf der Oberfläche blockiert. Legt man auch hier ein *Lennard-Jones* Potential zugrunde, beträgt die Dichte in einer dichtesten Packung:

$$\frac{\pi}{2\sqrt{3} 2^{1/3}} = 0.72. \quad (6-51)$$

6.5.1 Maßnahmen zur Einsparung von Rechenzeit

In einer MC-Simulation beansprucht die Berechnung der potentiellen Energie den größten Anteil der Rechenzeit, da nach jedem MC-Schritt das Gesamtpotential bekannt sein muß. Berechnet man die Summe der Fluid-Fluid-Wechselwirkungen gemäß Gl. (6-29) in einer Doppelschleife, wächst die Zahl der zu berechnenden Paarpotentiale ($\frac{1}{2}N^2 - \frac{1}{2}N$) quadratisch mit der Teilchenzahl. Da sich nach jedem MC-Schritt nur der Zustand weniger Teilchen ändert, läßt sich die Potentialberechnung auf solche Zweierpaare beschränken, denen während der letzten Zustandsänderung eine Potentialänderung widerfahren ist. Ändert man z. B. bei einer Zustandsänderung $\chi \rightarrow \chi'$ die Position eines Teilchens mit der Nummer k , berechnet sich das Gesamtpotential Φ' des Zustands χ' mit der Gleichung:

$$\Phi' = \Phi - \sum_{i \neq k} v_2(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_i) + \sum_{i \neq k} v'_2(\mathbf{r}'_k, \mathbf{r}_i). \quad (6-52)$$

Hierin steht Φ für die potentiellen Energie des vorhergehenden Zustands χ und die beiden Summanden umfassen die Paarpotentiale des k -ten Teilchens vor und nach der Zustandsänderung. Das mit Gl. (6-52) berechnete Gesamtpotential der Paarwechselwirkungen läßt sich gegenüber der vollständigen Neuberechnung um etwa den Faktor $\frac{1}{4}N$ schneller berechnen. Wird in einem MC-Schritt dem System ein Teilchen entnommen, bzw. ein neues Teilchen in das Ensemble eingefügt, berechnet sich die Summe der Paarpotentiale nach:

$$\Phi' = \begin{cases} \Phi - \sum_{i \neq k} v'_2(\mathbf{r}'_k, \mathbf{r}_i) & ; \quad N' = N - 1 \\ \Phi + \sum_{i \neq k} v'_2(\mathbf{r}'_k, \mathbf{r}_i) & ; \quad N' = N + 1 \end{cases}. \quad (6-53)$$

In einem solchen Fall läßt sich sogar eine Rechenzeiterparnis um etwa den Faktor $\frac{1}{2}N$ gegenüber der erneuten Berechnung aller Paarpotentiale erzielen.

Da bei dieser Vorgehensweise das Gesamtpotential immer wieder um kleine Beträge $\Delta\Phi$ verändert wird, empfiehlt es sich zur Vermeidung von Rundungsfehlern nach jeweils einer bestimmten Anzahl von Schritten (z. B. 5000 Schritte) das Gesamtpotential neu zu berechnen.

Wie in Abschnitt 6.2.5 erläutert wurde, ist die Berechnung der Wechselwirkung in großen Systemen für eine Vielzahl der Teilchenpaare überflüssig, da deren Teilchenabstände größer als der Wirkradius des Potentials sind. Um die unnötigen Berechnungen zu umgehen, kann man sich verschiedener Techniken bedienen. Die einfachste Methode besteht darin, vor der Berechnung der Potentialfunktion zu prüfen, ob der Teilchenabstand kleiner ist als der *truncation*-Radius. Diese Methode verspricht nur eine geringe Einsparung von Rechenzeit, da bereits die Berechnung der Teilchenabstände sehr zeitaufwendig ist.

Mit sogenannten Nachbarschaftslisten [80, 81] läßt sich für eine gewisse Anzahl von Simulationsschritten die Berechnung der Teilchenabstände auf die Zahl der Nachbarschaftsmoleküle begrenzen. Bei diesem Verfahren werden für jedes Ensembleteilchen diejenigen Teilchen in einer eigens dafür geführten Liste (*Verlet list*) vermerkt, die während der nächsten Schritte als Wechselwirkungspartner in Frage kommen. Mitglieder einer Nachbarschaftsliste sind alle Teilchen, die sich innerhalb einer um ein betrachtetes Teilchen i gelegten Kugel mit dem Radius $r_v = r_{tr} + \Delta r_s$ befinden. Für den zweidimensionalen Fall ist dies in der Abb. 6-14 verdeutlicht. Die Sicherheitszone Δr_s muß so gewählt werden, daß sich während der nächsten Simulationsschritte kein außerhalb der Kugel befindliches Teilchen dem Teilchen i auf einen Abstand $r < r_{tr}$ nähert.

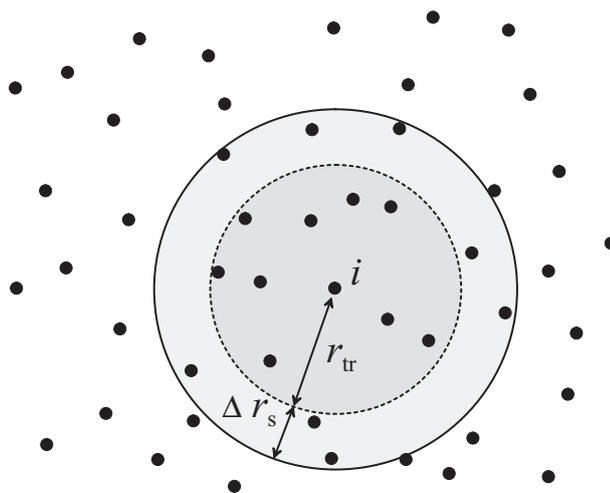


Abb. 6-14: *Verlet*-Liste für den zweidimensionalen Fall: Das Teilchen i führt mit allen Teilchen Wechselwirkungen aus, die sich innerhalb des inneren Kreises befinden. Die Nachbarschaftsliste umfaßt alle Teilchen, die sich innerhalb des äußeren Kreises befinden.

Damit diese Technik zu einer Zeitersparnis führt, dürfen sich also während einer Zustandsänderung die Teilchenpositionen in der Nachbarschaft eines beliebigen Teilchens nicht wesentlich ändern. Ist eine Aktualisierung der Nachbarschaftstabellen bereits nach wenigen Zustandsänderungen erforderlich, wird die Zeitersparnis bei der Potentialberechnung durch die relativ zeitaufwändige Aktualisierung der Listen wieder kompensiert. Das Führen von Nachbarschaftslisten ist für MD-Simulationen und MC-Simulationen mit festen Teilchenzahlen eine nützliche Methode, sofern der Vektor für eine Teilchenverschiebung klein gegenüber

Δr_s ist. Die Simulation in einem bezüglich der Teilchenzahl offenen System erfordert nach jeder Änderung der Teilchenzahl die Aktualisierung gleich mehrerer Listen und verspricht deshalb keinen wesentlichen Rechenzeitvorteil. In einem solchen Fall läßt sich der „*grid-box*“-Algorithmus, der in der Literatur auch als „*linked-cell method*“ bezeichnet wird, mit besserem Erfolg einsetzen. Er verspricht besonders bei großen Systemen $N > 1000$ einen erheblichen Rechenzeitvorteil. Bei dieser Methode wird die Simulationsbox in ein Gitter bestehend aus $m_x \times m_y \times m_z$ gleich großen Zellen („*grid*“-Boxen) eingeteilt. Die Größe einer Zelle wird so gewählt, daß die Kantenlänge nicht kleiner als der „*cut-off*“ Abstand ist. Für jede Zelle wird eine Liste geführt, in der vermerkt wird, wieviel Teilchen sich gerade in der Zelle befinden. In einer zweiten Liste werden die Nummern der Teilchen gespeichert, die sich in dem Volumen der jeweiligen Zelle aufhalten. Mit Hilfe dieser Listen lassen sich schnell die Nachbarn eines Moleküls aufsuchen, die nahe genug sind, um einen relevanten Beitrag zur Wechselwirkungsenergie zu leisten. Um die Wechselwirkungen eines Moleküls zu berechnen, müssen nun nicht mehr alle $N - 1$ Paarabstände berechnet werden. Es reicht wenn man die Moleküle aus den direkten Nachbarschaftszellen berücksichtigt. In einem dreidimensionalen System, welches in kubische Zellen mit der Kantenlänge r_{tr} eingeteilt ist, sind die Wechselwirkungspartner entweder in der eigenen Zelle oder in den 26 umgebenen Zellen zu finden. Damit sich diese Methode sinnvoll einsetzen läßt, sollten die Systemabmessungen in X -, Y -, und Z -Richtung wenigstens $4r_{tr}$ betragen. Simuliert man Moleküle im Gasraum, hat das System gewöhnlich die geforderte Größe und der Geschwindigkeitsvorteil liegt auf der Hand. Teilt man z. B. eine kubische Simulationsbox in ein reguläres Gitter mit $5 \times 5 \times 5$ Zellen ein, so müssen für die Wechselwirkungen eines Teilchens 27 Volumenelemente mit dem Volumen $V_{cell} = V/5^3$ nach Wechselwirkungspartnern durchsucht werden. Ohne die Einteilung in die Gitterstruktur müßte das gesamte Volumen des Systems – das immerhin 125 Volumenelementen entspricht – nach eventuellen Partnern durchsucht werden.

Der Aufwand für das Aktualisieren der Listen ist gegenüber den herkömmlichen Nachbarschaftslisten relativ gering, da zum Einsortieren der Teilchen in die *grid*-Boxen nur der Ort, nicht aber deren Abstand zu anderen Teilchen bekannt sein muß. Es ist deshalb zweckmäßig die Listen nach jedem MC-Schritt auf den aktuellen Stand zu bringen, wobei sich dann das Update entweder auf eine oder maximal zwei Zellen beschränkt.

Obwohl eine Volumenvergrößerung bei gleicher Teilchendichte bei der beschriebenen Technik zu keinem erhöhten Rechenaufwand für die Berechnung der Wechselwirkungsenergie führt, ist es dennoch wenig zweckmäßig das System unnötig groß zu gestalten, da bei großen Teilchenzahlen sehr viele Schritte erforderlich sind, um hinreichend unterschiedliche mikroskopische Systemzustände zu erzeugen.

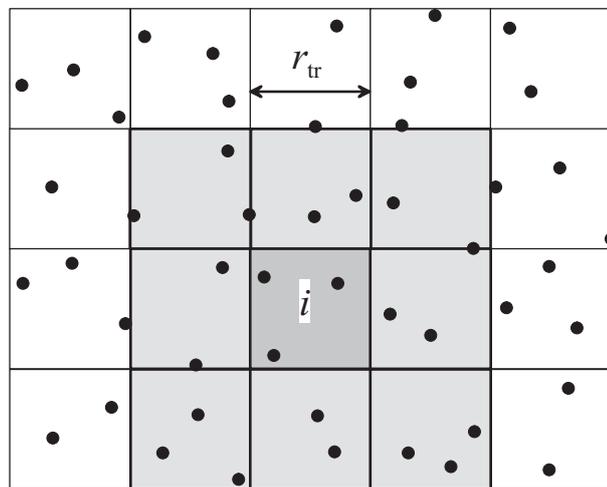


Abb. 6-15: *Linked cell method:* Die Simulationszelle wird in Zellen mit der Kantenlänge r_{tr} unterteilt. Ein Molekül i führt mit allen Teilchen innerhalb seiner Zelle und den Teilchen in den Nachbarschaftszellen Wechselwirkungen aus. (In 2D gibt es 8 Nachbarschaftszellen, in 3D gibt es 26 benachbarte Zellen.)

7 Ergebnisse aus Computersimulationen

7.1 Adsorption kettenförmiger Teilchen auf einer Gitteroberfläche

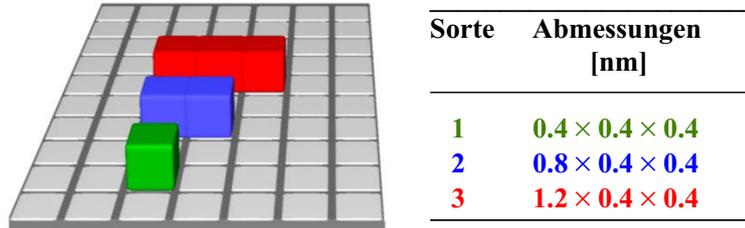


Abb. 7-1: Geometrische Form der unterschiedlichen Teilchensorten.

Als erstes wird die Adsorption kettenförmiger Teilchen auf einer homogen aufgebauten Gitteroberfläche untersucht, die aus quadratischen, gleich großen Adsorptionsplätzen besteht. Als adsorbierende Teilchen dienen drei unterschiedliche Teilchensorten. Sorte 1 ist ein kubisch geformtes Teilchen, das auf der Oberfläche nur einen einzigen Adsorptionsplatz belegt. Die Sorte 2 besteht aus zwei Gliedern, wobei die beiden Segmente formal der geometrischen Gestalt des Teilchens der Sorte 1 entsprechen. Im adsorbierten Zustand belegt es auf der Oberfläche zwei Adsorptionsplätze. Als dritte Teilchensorte dient eine lineare Kette bestehend aus drei Gliedern. Für dessen Adsorption werden auf der Oberfläche drei aneinanderliegende Gitterplätze benötigt. Für die Durchführung der *Monte-Carlo-Simulation* war es notwendig die im Anhang A.1 beschriebene Bewegung der Teilchen derart abzuwandeln, daß sie nur auf diskrete Gitterpunkte der Oberfläche treffen. Dies läßt sich am einfachsten realisieren, wenn man den Teilchen generell nur solche Positionen erlaubt, die den X - und Y -Koordinaten eines beliebigen Gitterpunktes entsprechen. Die Teilchenpositionen auf der Z -Koordinate senkrecht zur Oberfläche sollen allerdings kontinuierlich sein. Demnach sind die Zufallspositionen in dem Konfigurationsraum nach folgender Vorschrift zu bestimmen:

$$\begin{aligned}
 x_i &= \text{int} \left(\zeta_1 \cdot \frac{L_x}{l_k} \right) l_k \\
 y_i &= \text{int} \left(\zeta_2 \cdot \frac{L_y}{l_k} \right) l_k \\
 z_i &= \zeta_3 L_z
 \end{aligned} \tag{7-1}$$

Hierin ist ζ_i eine im Intervall $[0; 1]$ gleichverteilte Zufallszahl und L_x , L_y und L_z stehen für die Abmessungen der Simulationsbox in X -, Y - und Z -Richtung. l_k bezeichnet die Kantenlänge eines einzelnen Kettenglieds bzw. Segments. Die Funktion $\text{int}(x)$ bildet aus dem Klammerausdruck einen ganzzahligen Wert, indem die Nachkommastellen abgeschnitten werden.

Die Rotation der linearen Teilchen erfolgte nur um ihre Z -Achse. Da die Teilchen auf einem quadratischen Gitter adsorbieren, ist eine Rotation nur um ganze Einheiten von $\pi/2$ möglich. Die hier besprochenen Computerexperimente wurden in einer rechteckigen Simulationsbox mit den Abmessung 15×15 nm in der X - Y -Ebene ausgeführt. In Z -Richtung ist die Box 10 nm hoch und wird durch eine untere und eine obere Feststoffwand begrenzt (s. Abb. 6-11). Bei

diesen Abmessungen ist sichergestellt, daß die periodischen Bedingungen an den offenen Seiten einen vernachlässigbar geringen Einfluß auf das Adsorbat haben. Nach den Erfahrungen von *Allen* und *Tildesley* [82] sollte die kleinste Seitenlänge der Simulationsbox wenigstens 6σ betragen.

Da die zu untersuchenden Adsorptionsmodelle keine lateralen Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen berücksichtigen, wurden die zwischenmolekularen Potentiale durch ein Hartkörper-Potential modelliert:

$$v_{ij}^{\text{hc}}(r) = \begin{cases} v_{ij}^{\text{hc}}(r) = \infty & ; \quad r < \sigma_{ij} \\ v_{ij}^{\text{hc}}(r) = 0 & ; \quad r \geq \sigma_{ij}, \end{cases} \quad (7-2)$$

wobei hier σ_{ij} für den Kollisionsabstand der Teilchen i und j steht. Die Teilchen-Wand-Wechselwirkungen wurden bis zu einem Abstand von 1 nm zur Feststoffwand mit Hilfe der in Abschnitt 6.3.2 angegebenen Potentialfunktion (Gl. (6-39)) für eine regelmäßige Graphitoberfläche berechnet und für größere Teilchenabstände nicht um den vernachlässigten Potentialanteil korrigiert. Damit stehen nur etwa 20% der Gasteilchen unter dem Einfluß des Wandpotentials. Für die restlichen Teilchen gelten die Bedingung eines idealen Gases. Durch den großen Abstand der Feststoffwände können die Teilchen immer nur mit einer der beiden Oberflächen wechselwirken, d. h. das System verhält sich genauso, als wäre nur eine zusammenhängende Oberfläche vorhanden. Die Abmessungen der Adteilchen und die Parameter für die Modellierung der Potentiale lassen sich der Tabelle 7-1 entnehmen.

Teilchensorte	Glieder	Abmessungen [nm]			ϵ/k_B [K]
	r	Länge	Breite	Höhe	
1 (Monomer)	1	0.4	0.4	0.4	150
2 (Dimer)	2	0.8	0.4	0.4	150
3 (Trimer)	3	1.2	0.4	0.4	150

Oberfläche	σ [nm]	ϵ/k_B [K]
Graphit	0.340	28.0

Tab. 7-1: Parameter für das Modellsystem.

Für die Bestimmung der Gleichgewichtslagen mit Hilfe der hier beschriebenen MC-Simulationen haben sich $1 \cdot 10^7$ Programmdurchläufe entsprechend des Ablaufschemas in Abb. 6-2 als ausreichend herausgestellt. Mit jedem dieser Programmdurchläufe wird ein neuer Systemzustand erzeugt, wobei die ersten $2 \cdot 10^6$ erzeugten Zustände als Einlaufphase für die Gleichgewichtseinstellung dienen.

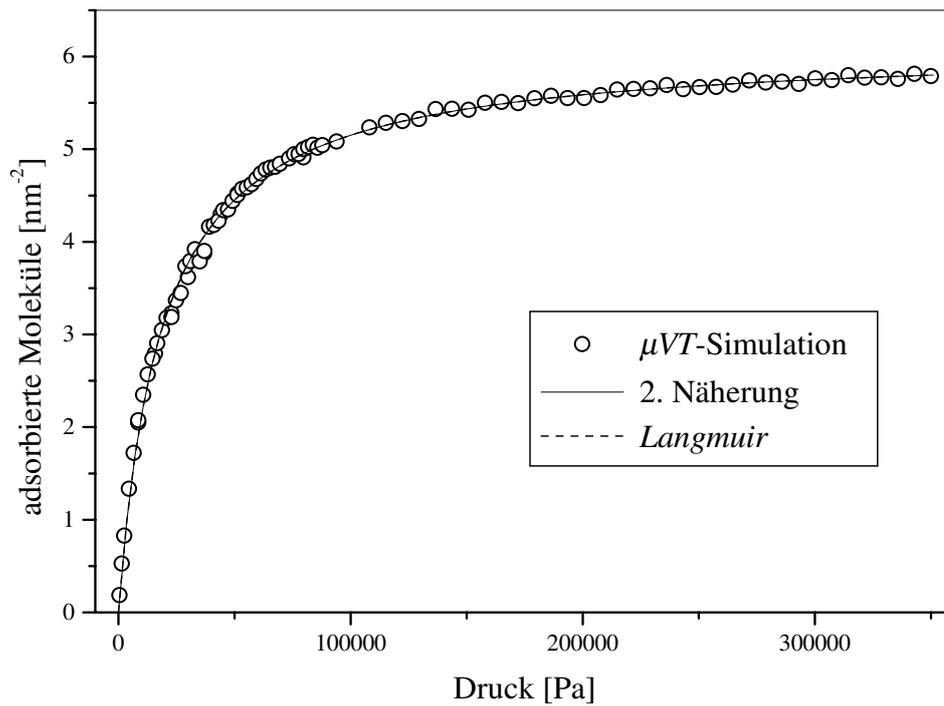


Abb. 7-2: Adsorptionsisotherme der Teilchensorte 1 an einer Gitteroberfläche;
 $T = 150$ K.

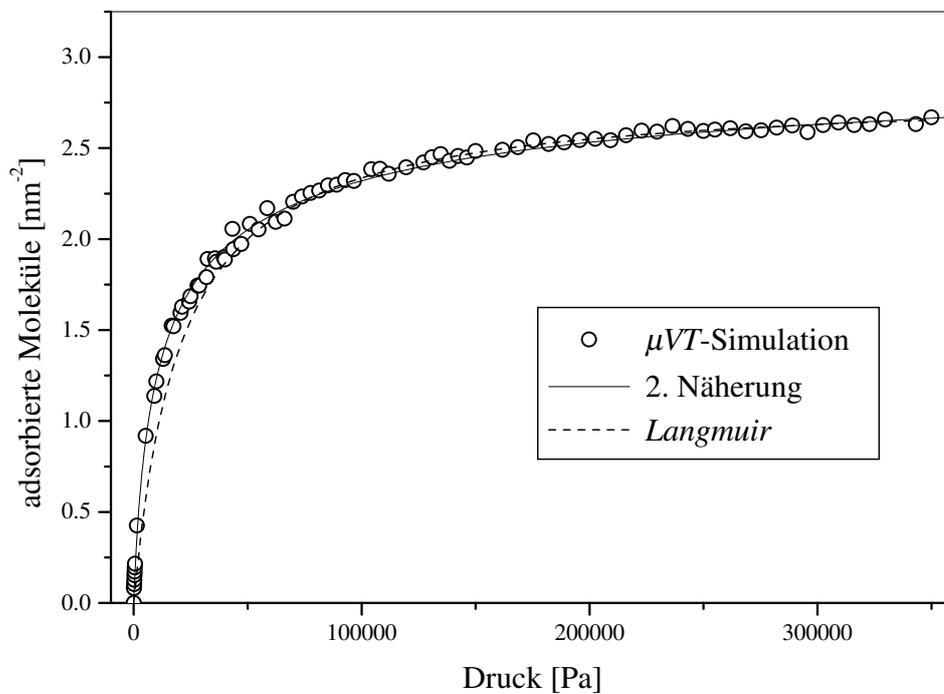


Abb. 7-3: Adsorptionsisotherme der Teilchensorte 2 an einer Gitteroberfläche;
 $T = 150$ K.

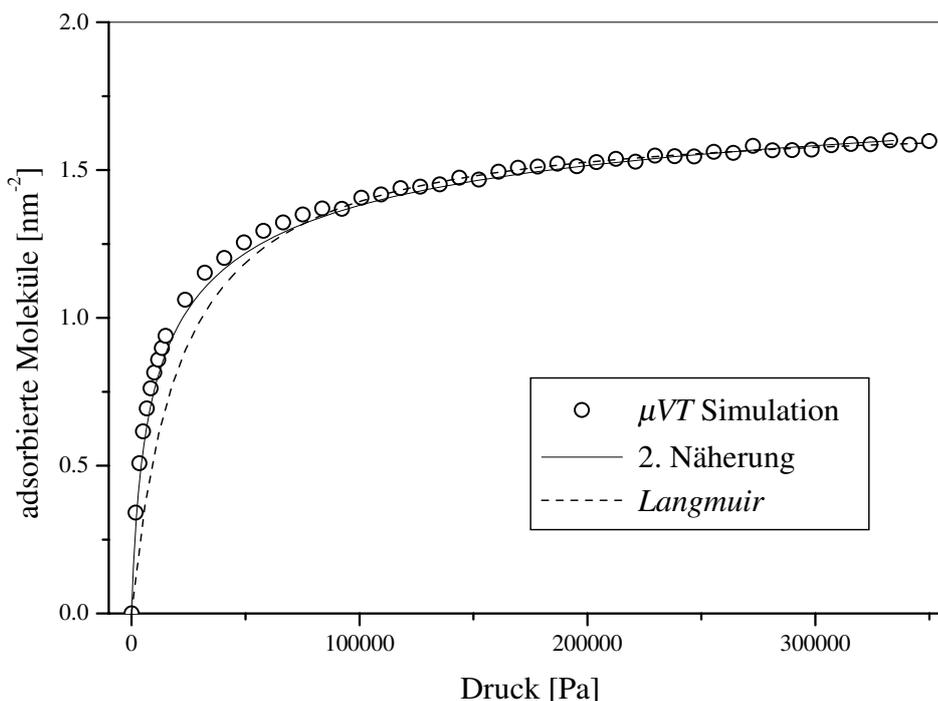


Abb. 7-4: Adsorptionsisotherme der Teilchensorte 3 an einer Gitteroberfläche;
 $T = 150 \text{ K}$.

Sorte	$K [\text{Pa}^{-1}]$	$N [\text{nm}^{-2}]$	r
1	$4.416 \cdot 10^{-5}$	6.25	1
2	$9.893 \cdot 10^{-5}$	6.25	2
3	$5.102 \cdot 10^{-6}$	6.25	3

Tab. 7-2: Parameter für die Isothermengleichung der 2. Näherung. Der Parameter N bezeichnet die Zahl der Segmente pro Flächeneinheit und r die Zahl der Kettenglieder.

7.1.1 Einkomponentensimulation

Die Abbildungen 7-2 bis 7-4 zeigen die ermittelten Reinstoffisothermen bei einer Temperatur von 150 K. Aufgetragen ist jeweils die Zahl der adsorbierten Teilchen pro nm^2 Oberfläche in Abhängigkeit vom Gleichgewichtsdruck im Teilchenreservoir.

Da alle Teilchen im adsorbierten Zustand flach auf der Oberfläche liegen, d. h. mit ihrer jeweils größten Querschnittsfläche die Oberfläche bedecken, haben alle Teilchen im Energieminimum den gleichen Gleichgewichtsabstand zum Feststoff. Bei gleichen ϵ_{sf} Werten üben also alle Teilchen die gleichen Wechselwirkungskräfte mit der Feststoffoberfläche aus. Ein unterschiedliches Adsorptionsverhalten der verschiedenen Teilchensorten sollte also vornehmlich durch die geometrische Form und die Größe der Teilchen bestimmt sein.

Die Abbildungen zeigen, daß sich das Adsorptionsverhalten in allen untersuchten Systemen mit Hilfe der Einkomponenten-Isotherme der 2. Näherung (vgl. Gl. (3-31)) vollständig beschreiben läßt. Während die Adsorption der Monomere noch dem *Langmuir*-Konzept folgt,

bei dem jedes Teilchen genau einen definierten Adsorptionsplatz belegt, kann eine Beschreibung der Adsorption mehrgliedriger Teilchen mit diesem einfachen Konzept nicht mehr gelingen. Dieses Ergebnis ist nicht weiter überraschend, da sich die Teilchen während der Adsorption gegenseitig behindern, sobald sie befähigt sind, mehrere Plätze zu belegen. Zudem bilden sich mit zunehmender Bedeckung Teilchenkonstellationen auf der Oberfläche aus, die eine vollständige Bedeckung verhindern.

7.1.2 Mehrkomponentensimulation

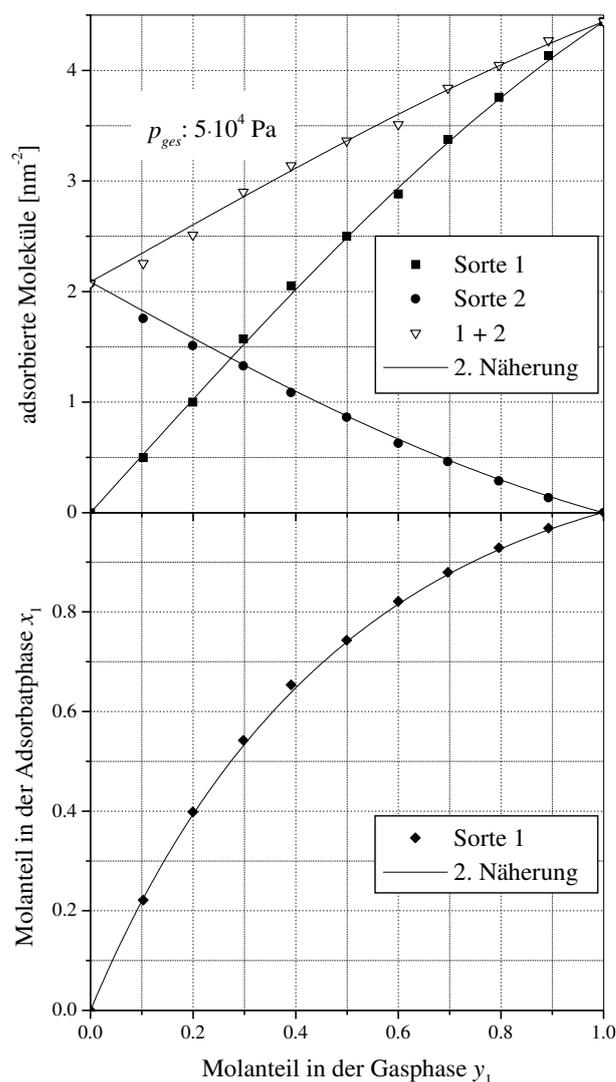


Abb. 7-5: Koadsorption von Monomeren und Dimeren auf einem Gitter; $T = 150 \text{ K}$.

In weiteren Simulationsrechnungen wurde das Adsorptionsverhalten von Teilchengemischen bestehend aus Monomeren und Dimeren sowie Monomeren und Trimeren untersucht. Anhand der Ergebnisse läßt sich die Brauchbarkeit der Adsorptionstheorie zur Vorausberechnung der Adsorptionsgleichgewichte kettenförmiger Teilchen (2. Näherung) anhand der zuvor ermittelten Isothermenparameter für die Reinstoffadsorptionen beurteilen. Zu diesem Zweck wurden

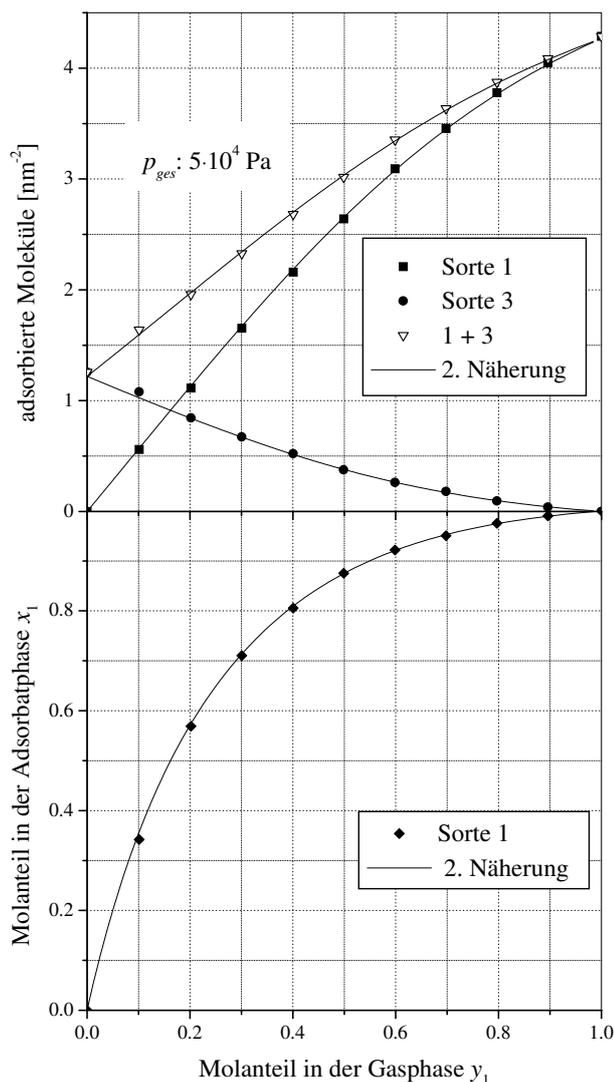


Abb. 7-6: Koadsorption von Monomeren und Trimeren auf einem Gitter; $T = 150 \text{ K}$.

in einem Teilchenreservoir unterschiedliche Gaszusammensetzungen bei konstantem Gesamtdruck eingestellt und die dazugehörigen Gleichgewichtslagen durch Simulationsrechnungen ermittelt. In den oberen Hälften der Abbildungen 7-5 und 7-6 sind jeweils die adsorbierten Teilchenzahlen der unterschiedlichen Teilchensorten, sowie die Gesamtzahlen der adsorbierten Teilchen in Abhängigkeit zur Gaszusammensetzung y_i aufgetragen. In den unteren Hälften der Diagramme ist zusätzlich die Zusammensetzungen der Adsorbatphase x_i in Abhängigkeit zur Gasphasenzusammensetzung aufgetragen.

Die Ergebnisse zeigen beispielhaft, daß eine Vorausbestimmung der Mehrkomponenten-Adsorptiongleichgewichte kettenförmiger Teilchen auf einer homogenen Gitteroberfläche mit Hilfe der 2. Näherung grundsätzlich möglich ist. Das hier zugrundegelegte System basiert jedoch auf einer stark idealisierten Modellvorstellung, die sich nur bedingt für die Modellierung realer Adsorptionsprozesse eignet. So muß für jedes fiktive Kettenglied genau ein Adsorptionplatz auf dem homogenen Gitter zur Verfügung stehen und alle Teilchen müssen

aus gleichgroßen Kettengliedern aufgebaut sein. Sind diese Forderungen jedoch erfüllt, ist das Modell durchaus in der Lage, die Adsorptionsgleichgewichte korrekt zu beschreiben.

Überraschend stellt sich heraus, daß sich die Koadsorptionsgleichgewichte ebenfalls mit dem MSO-Modell (1. Näherung) erfolgreich beschreiben lassen, obwohl es auf einer unzureichenden Statistik basiert (siehe dazu Abschn. 3.3.1). Dies liegt daran, daß sich die Unterschiede der beiden Modelle erst bei sehr hohen Bedeckungen deutlich zeigen. Derart hohe Bedeckungen werden allerdings nur erreicht, wenn das Adsorbtiv bereits kondensiert. Abb. 7-7 zeigt die berechneten Unterschiede zwischen dem Konzept der 1. und der 2. Näherung für eine Mischung aus Monomeren und Trimeren bei einem Gleichgewichtsdruck von $1 \cdot 10^7$ Pa.

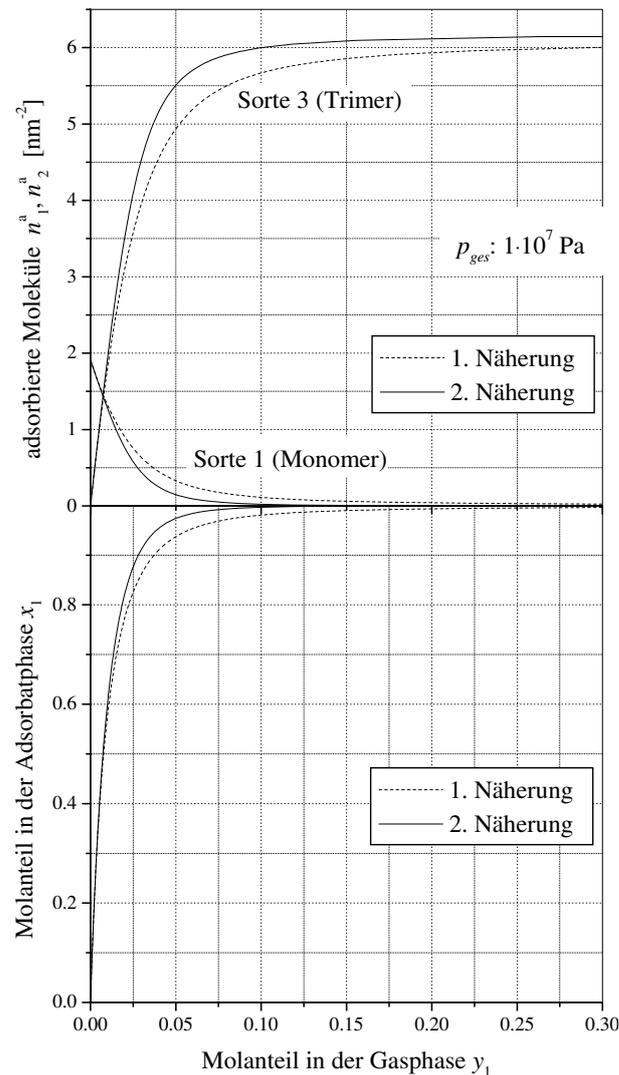


Abb. 7-7: Vergleich der 1. und 2. Näherung am Beispiel der Koadsorption von Teilchen der Sorte 1 und der Sorte 3; $T = 150$ K.

7.2 Brauchbarkeit der CS-Theorie

In Abschnitt 3.3 wurde gezeigt, wie sich das Koadsorptionsverhalten unterschiedlich großer Teilchen mit Hilfe der statistischen Thermodynamik beschreiben läßt. Obwohl von vornherein schon wenige Einflußgrößen berücksichtigt wurden, war die Aufgabenstellung bereits so komplex, daß es Meyer nur mit Hilfe einiger trickreicher Vereinfachungen gelang, einen brauchbaren Ausdruck für die Zustandssumme seiner statistischen Grundüberlegungen aufzustellen. Da die getroffenen Annahmen bzw. die Vernachlässigung der in jedem realen System auftretenden lateralen Wechselwirkungen durchaus zu einer Beeinträchtigung der praktischen Brauchbarkeit führen können, bedarf es einer eingehenden Überprüfung der Modellgleichungen.

Das Ziel dieser Arbeit war es deshalb die Isothermengleichungen der CS-Theorie auf ihre Tauglichkeit zur Beschreibung des Adsorptionsverhaltens von Reinstoff- und Mehrstoffsystemen zu prüfen. In den folgenden Abschnitten sind für einige ausgewählte Modellsysteme die Ergebnisse aus Simulationsrechnungen präsentiert und mit den theoretisch berechneten Modellisothermen verglichen. Bei der Beurteilung der Ergebnisse wurden auch die Vorhersagen der bekannten IAS-Theorie berücksichtigt. Dieses Modell hat sich häufig als ein brauchbares Konzept zur Beschreibung von Koadsorptionsgleichgewichten erwiesen.

7.2.1 Adsorption auf einem Gitter

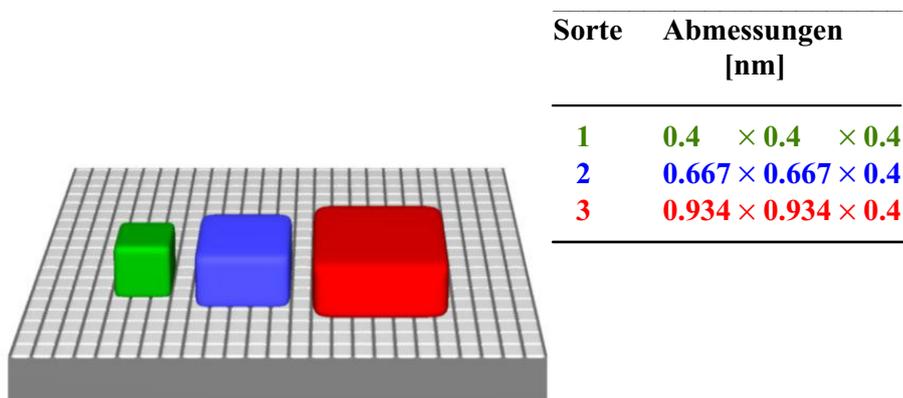


Abb. 7-8: Geometrische Form der unterschiedlichen Teilchensorten

Für die Berechnung der Mehrkomponenten-Adsorptionsisothermen mit Hilfe der CS-Theorie geht man davon aus, daß für jede Teilchensorte eine bestimmte Zahl von festen, gleichwertigen Adsorptionsplätzen auf der Oberfläche bereitstehen. Diese Plätze lassen sich entsprechend der Teilchengometrie mit jeweils einem der r Molekülsegmente eines adsorbierenden Teilchens belegen. Dabei sollte es keine Rolle spielen, in wie viele Segmente man eine Teilchensorte formal unterteilt, bzw. wie groß ein einzelner Adsorptionsplatz ist, solange jedes Teilchen eine ganzzahlige Anzahl von Adsorptionsplätzen vollständig bedeckt. Um dieser Forderung

Rechnung zu tragen, wurde die Adsorbensoberfläche als ein Gitter mit quadratisch geformten Adsorptionsplätzen definiert.

Als geometrische Figur der Fluidteilchen wird eine quaderförmige Gestalt gewählt, bei der mindestens zwei der sechs rechteckigen Grundflächen quadratisch sind. Damit alle Teilchen einer Teilchensorte im adsorbierten Zustand den gleichen Flächengrundriß beanspruchen, wird festgelegt, daß sie nur mit ihrer quadratischen Grundfläche die Oberfläche bedecken. Weiterhin werden für alle Teilchen gleiche Wechselwirkungsenergien mit der Adsorbensoberfläche definiert. Somit wird das unterschiedliche Adsorptionsverhalten der Modellteilchen nur durch die Größe ihrer quadratischen Grundfläche bestimmt. In den im folgenden besprochenen Ko-adsorptionsgleichgewichten wurden drei unterschiedliche Modellsubstanzen eingesetzt, deren Formen und Abmessungen in der Abb. 7-8 dargestellt sind. Das kleinste Teilchen (Sorte 1) belegt im adsorbierten Zustand eine Grundfläche von 3×3 Adsorptionsplätzen. Entsprechend der Teilchengröße belegt die Teilchensorte 2 $r = 25$ und die Sorte 3 $r = 49$ Adsorptionsplätze. Wie schon in den Untersuchungen zu Abschnitt 7.1 wurden die Teilchen als „harte“ Körper betrachtet, die keinerlei lateralen Wechselwirkungen unterliegen. Die Modellierung der Adsorpt-Adsorbens-Wechselwirkungen sowie weitere Einzelheiten zum Modellsystem und zur Durchführung der Reinstoff- und Mehrstoff-Simulationen wurden in den Abschnitten 6.2.5 bis 6.5.1 erläutert.

Sorte	K [Pa^{-1}]	N [nm^{-2}]	r	λ_{ii}
1	$4.167 \cdot 10^{-5}$	56.25	9	2.055
2	$1.587 \cdot 10^{-4}$	56.25	25	2.414
3	$1.758 \cdot 10^{-4}$	56.25	49	2.60

Tab. 7-3: Isothermenparameter für das CS-Modell.

Da für die theoretische Vorausberechnung der Mehrkomponenten-Adsorptionsisothermen mit Hilfe des CS-Modells die Parameter der Reinstoffisothermen bekannt sein müssen, wurde zunächst für jede Modellsubstanz die Reinstoffisotherme des Teilchenensembles ermittelt und die Modellparameter K an die Adsorptionsdaten angepaßt (siehe Tab. 7-3). Zuvor wurden die Geometrieparameter λ_{ii} der reinen Teilchensorten durch Ermittlung der Plazierungswahrscheinlichkeit auf einem zweidimensionalen Gitter mit unterschiedlicher Teilchenbelegung ermittelt. Die Punkte in Abb. 7-9a zeigen die im Computerexperiment ermittelten Wahrscheinlichkeiten, mit denen ein adsorbierendes Teilchen an beliebiger Gitterposition auf die benötigten freien Plätze trifft. Die Kurven zeigen den Verlauf der w_i -Werte, den man mit Hilfe der CS-Theorie berechnet, wenn man die in Tabelle 7-3 aufgeführten Geometrieparameter in Gl. (3-72) einsetzt.

Die Ergebnisse der MC-Rechnungen (Punkte) und der Verlauf der angepaßten Modellisothermen (Kurve) sind in den Abbildungen 7-10 bis 7-12 verglichen. Sie zeigen, daß sich die im Simulationsexperiment ermittelten Isothermen nahezu exakt mit dem CS-Modell beschreiben

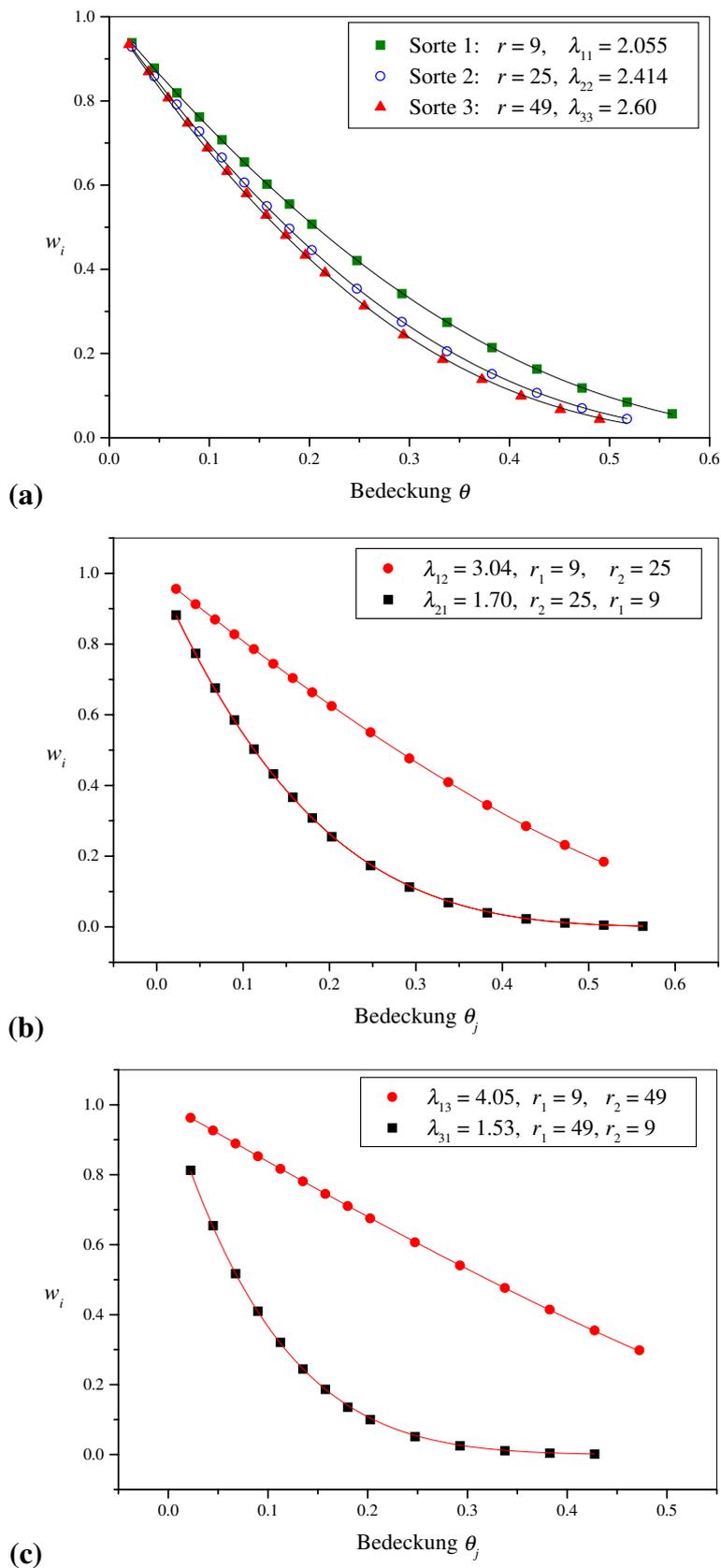


Abb. 7-9: Platzierungswahrscheinlichkeiten für die Adsorption von quadratisch geformten Teilchen auf einem Gitter. Parameter für die geometrischen Wechselwirkungen. (a) der reinen Teilchensorten, (b) der Teilchen der Sorte 1 und der Sorte 2, (c) der Teilchen der Sorte 1 und der Sorte 3.

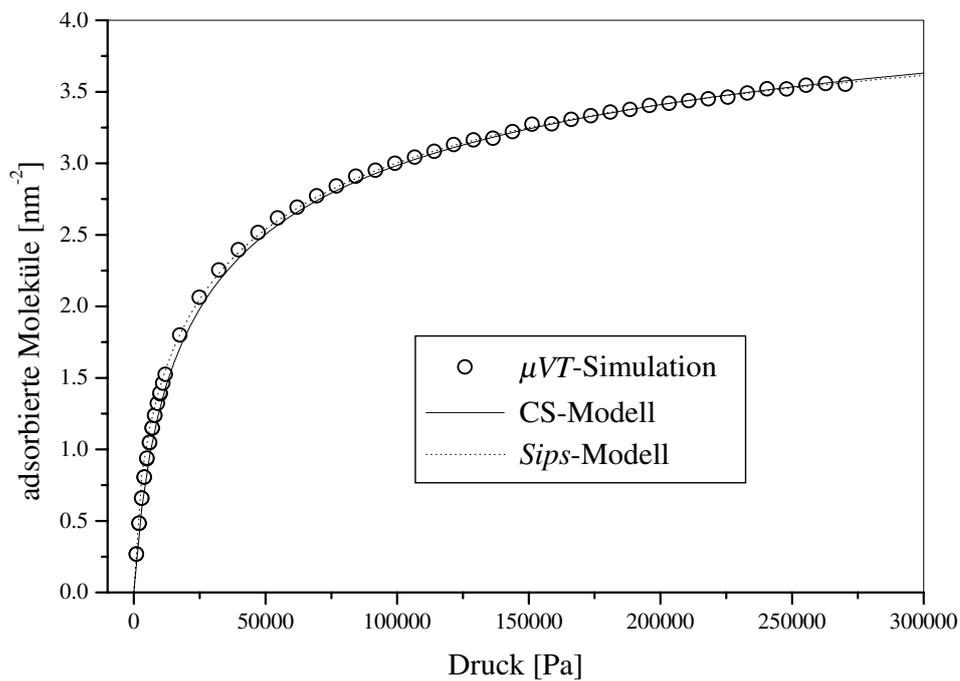


Abb. 7-10: Adsorptionsisotherme der Teilchensorte 1 an einer Gitteroberfläche;
 $T = 150$ K.

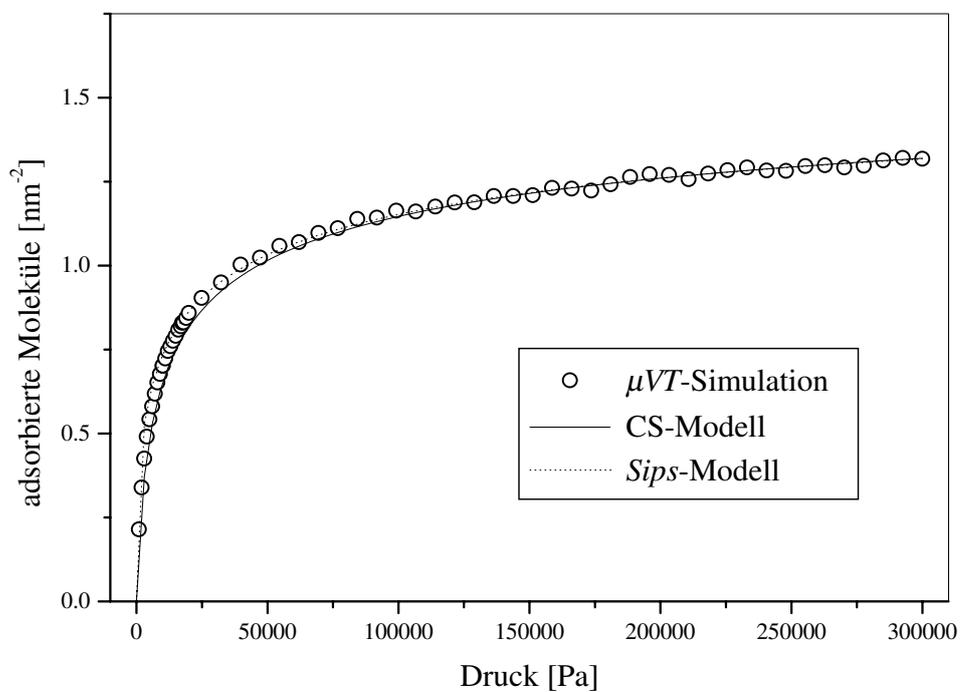


Abb. 7-11: Adsorptionsisotherme der Teilchensorte 2 an einer Gitteroberfläche;
 $T = 150$ K.

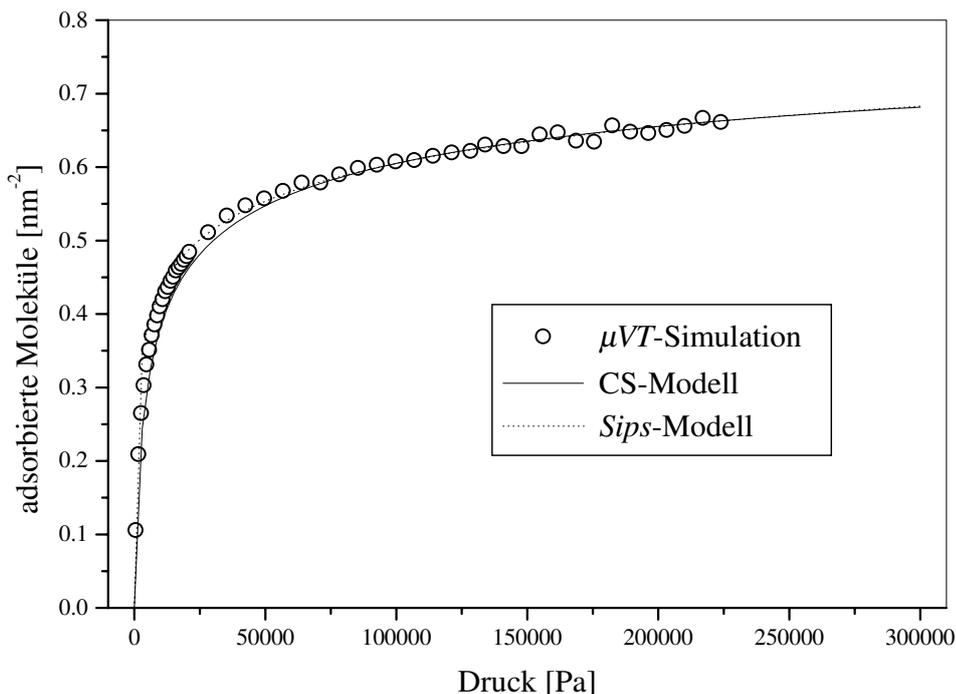
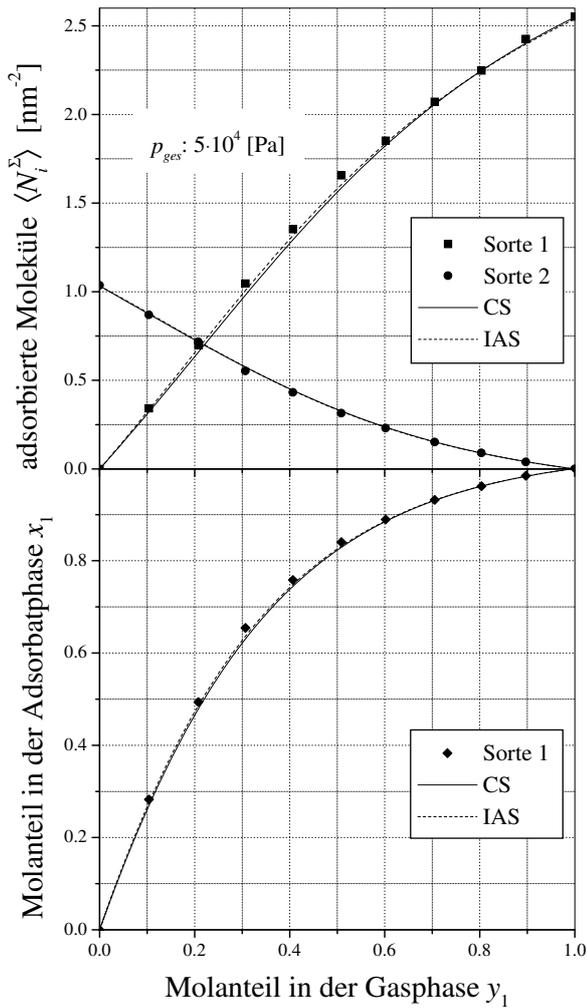


Abb. 7-12: Adsorptionsisotherme der Teilchensorte 3 an einer Gitteroberfläche;
 $T = 150 \text{ K}$.

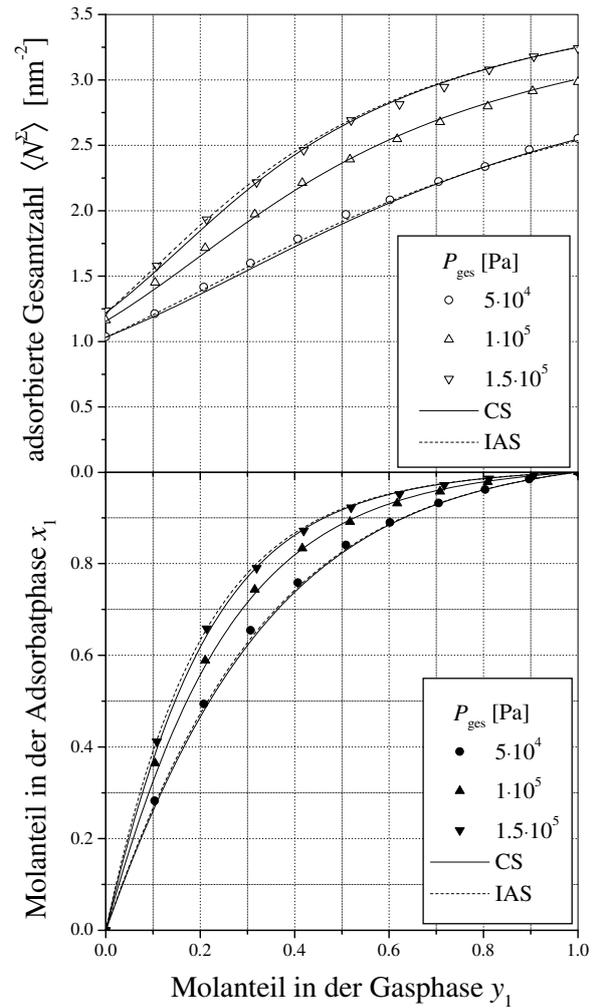
lassen. Allerdings findet man im Krümmungsbereich der Isothermen etwas höhere Beladungen als man mit dem CS-Modell ermittelt.

Um zu prüfen, ob die Prognose der Koadsorptionsgleichgewichte auf Basis der bestimmten Isothermenparameter ebenfalls zufriedenstellend gelingt, wurde das Adsorptionsgleichgewicht der Stoffmischungen 1-2 und 1-3 untersucht. Die für die Berechnung der Gemischisothermen benötigten λ_{ij} - und λ_{ji} -Parameter der unterschiedlich großen Teilchen i und j wurden ebenfalls anhand von Computerexperimenten ermittelt. Die Abbildungen 7-9b und 7-9c zeigen die ermittelten w_i -Werte auf einem mit der Teilchensorte j vorbelegten Gitter.

In den Abbildungen 7-13a und 7-14a ist der Verlauf der Partialisothermen (oben) und der Adsorbatphasenzusammensetzung (unten) als Funktion der Gasmischung bei 150 K und $p_{\text{ges}} = 5 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ zusammen mit den vorausgerechneten Werten dargestellt. Es läßt sich für beide Adsorptionssysteme eine gute Übereinstimmung von theoretisch und experimentell ermittelten Werten beobachten. Auch für höhere Oberflächenbedeckungen, bestätigt sich die Brauchbarkeit der in Abschnitt 3.3.3 mitgeteilten Isothermengleichungen. Dieses Ergebnis ist in den Abb. 7-13b und 7-14b durch eine Auftragung der Gesamtzahl der adsorbierten Teilchen in Abhängigkeit der Gaszusammensetzung y_1 im oberen Teil des Diagramms und eine Darstellung der Komponenten-Molanteile in der Adsorbatphase ebenfalls in Abhängigkeit von y_1 im unteren Teil des Diagramms demonstriert. In beiden Systemen zeigt sich der Einfluß der Molekülgröße auf das Adsorptionsgleichgewicht recht deutlich. Wie erwartet wird jeweils die größere Teilchensorte von der Adsorbensoberfläche verdrängt.



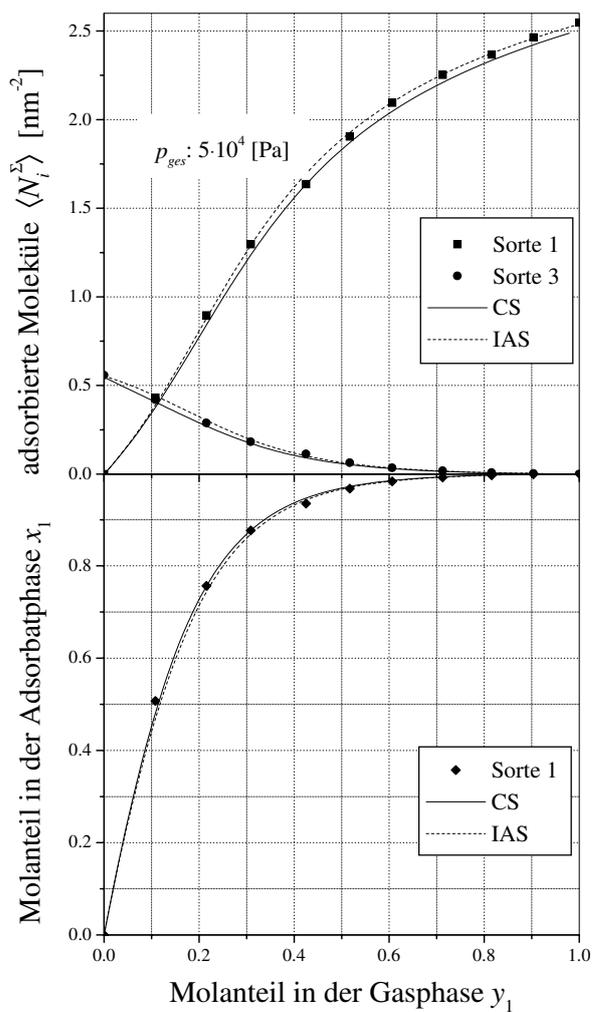
(a) Partialisothermen und Zusammensetzung der Adsorbatphase bei $p = 5 \cdot 10^4$ Pa



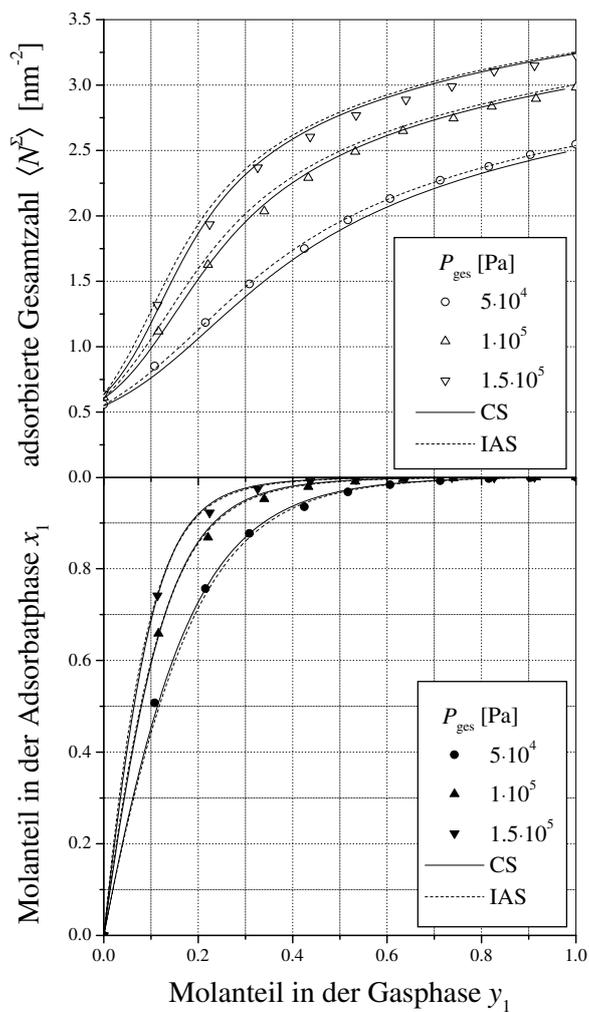
(b) Gesamtbeladung und Zusammensetzung der Adsorbatphase bei unterschiedlichen Gesamtdrücken

Abb. 7-13: Koadsorption der Teilchensorte 1 und 2 auf einer Gitteroberfläche;
 $T = 150$ K.

Die hier dargestellten Untersuchungen bestätigen die Brauchbarkeit der statistisch-thermodynamischen Modellgleichungen zur Beschreibung der Koadsorption unterschiedlich großer Moleküle auf einer Gitteroberfläche. Offensichtlich hat die Einführung eines Mittelwerts für alle unterschiedlichen λ_{ij} -Werte keinen nennenswerten Einfluß auf das makroskopische Gleichgewicht. Diese Ergebnisse lassen sich jedoch nicht ohne weiteres auf andere Systeme verallgemeinern, da hier schließlich ein ideales Modellsystem untersucht wurde, das den Vorstellungen der CS-Theorie weitgehend entspricht. Deshalb ist es erforderlich die Brauchbarkeit der Theorie für jeden Einzelfall kritisch zu prüfen.



(a) Partialisothermen und Zusammensetzung der Adsorbatphase bei $p = 5 \cdot 10^4$ Pa



(b) Gesamtbeladung und Zusammensetzung der Adsorbatphase bei unterschiedlichen Gesamtdrücken

Abb. 7-14: Koadsorption der Teilchensorte 1 und 3 auf einer Gitteroberfläche;
 $T = 150$ K.

7.2.2 Adsorption auf einer kontinuierliche Oberfläche

Die bisherigen Untersuchungen befaßten sich mit der Adsorption auf einem Gitter, das aus diskreten Adsorptionsplätzen aufgebaut war. In diesem Abschnitt werden nun Simulationsergebnisse von Adsorptionsgleichgewichte auf einer „strukturlosen“ Oberfläche vorgestellt und anhand dieser geprüft, ob sich auch solche Modellsysteme mit dem „*continuous surface*“-Konzept erfolgreich beschreiben lassen.

Anders als in den vorangegangenen Untersuchungen werden in den folgenden Kapiteln nur noch realitätsbezogene Modellsysteme diskutiert. Allerdings wurde der chemischen Reaktivität der betrachteten Moleküle keine Aufmerksamkeit gewidmet, so daß sich das Interesse lediglich auf das Physisorptionsverhalten richtete. Für die Untersuchung der Adsorptionsvorgänge mittels Simulation kann man Atome und einfach aufgebaute Gasmoleküle in guter Näherung als kugelsymmetrische Teilchen betrachten. Für die Berechnung der molekularen Wechselwirkungen der reinen Stoffe lassen sich die Potentialparameter der Literatur [83, 84] entnehmen. Die Modellparameter für die gemischten Paar-Wechselwirkungen bzw. die Parameter für die Fluid-Feststoff-Wechselwirkungen lassen sich mit Hilfe einfacher Mischungsregeln (siehe Gl. (6-32)) aus Literaturwerten berechnen. In weiteren Untersuchungen wurden auch kompliziertere Molekülmodelle behandelt (s. Abschnitt 7.2.6).

7.2.3 Harte Kugel

Wie schon in den vorausgegangenen MC-Rechnungen wurde in den Untersuchungen zu diesem Kapitel auf eine Berücksichtigung der Adsorpt-Adsorpt-Wechselwirkungen verzichtet und dementsprechend die Fluid-Fluid-Potentiale als Harte-Kugel-Modelle behandelt.

Der Simulationsraum wird wieder durch zwei parallel gegenüberstehende Wände in Z -Richtung begrenzt. Damit die adsorbierten Monoschichtteilchen von dem Oberflächenpotential der gegenüberliegenden Feststoffwand nichts spüren, wurde als Abstand eine Entfernung von 10 nm gewählt. Die Wechselwirkungen mit der Wand wurden mit dem bewährten „10-4-3“-Potential (Gl. (6-39)) nach *Steele* [78] berechnet. Damit das System keinen Grenzflächeneffekten unterliegt, gelten für die X - und Y -Raumrichtungen die üblichen periodischen Randbedingungen. Alle weiteren technischen Details der Simulationsabläufe wurden bereits eingehend beschrieben.

Die Auswahl der Adsorptivmoleküle richtete sich nach der Zielsetzung das Koadsorptionsverhalten von Teilchen mit unterschiedlichem Platzbedarf zu untersuchen. Der erwartete Einfluß auf die Lage des Gleichgewichts sollte sich dann am deutlichsten zeigen, wenn die Molekülgröße das einzige Unterscheidungsmerkmal der Teilchen ist. Aus diesem Grund wurden bei den vorangegangenen Studien für alle Teilchen die gleichen Wechselwirkungsenergien mit der Adsorbensoberfläche festgelegt. Diese Annahme ist allerdings rein hypothetisch und läßt sich mit der Realität kaum vereinbaren. Vielmehr beobachtet man, daß mit wachsender Molekülgröße die Polarisierbarkeit der Moleküle ansteigt und damit auch deren Fähigkeit zur

Substanz		σ [nm]	ε/k_B [K]	$(\sigma/\sigma_{C(CH_3)_4})^2$	σ_{sf} [nm]	ε_{sf}/k_B [K]
CH ₄	Methan	0.382	148.6	0.349	0.3610	64.5
CO ₂	Kohlendioxid	0.3941	195.2	0.372	0.3671	73.9
SiF ₄	Siliziumtetrafluorid	0.488	171.9	0.57	0.4140	69.4
C(CH ₃) ₄	2,2-Dimethylpropan	0.6464	193.4	1.0	0.4932	73.6

Tab. 7-4: Modellparameter der Gasmoleküle.

Adsorption zunimmt. Um trotzdem eine der Aufgabenstellung entsprechende Auswahl zu treffen, sollte man also möglichst Molekülpaarungen aussuchen, die trotz ihrer unterschiedlichen Größe vergleichbare Wechselwirkungen mit der Feststoffoberfläche ausüben. Dabei kann man sich an den tabellierten *Lennard-Jones*-Parametern orientieren. Die Stoffe, die für die Untersuchungen am geeignetsten erschienen, sind zusammen mit den Modellparametern des *Lennard-Jones*- und des Fluid-Feststoff-Potentials in Tabelle 7-4 aufgelistet.

Den Ausgangspunkt der Gemischadsorptionsmodellierung bilden die separat gemessenen Adsorptionsisothermen bzw. die daraus durch Anwendung der Isothermengleichungen erhaltenen Parameter. Der Bestimmung der binären Adsorptionsgleichgewichte mußte deshalb eine Bestimmung der Einkomponenten-Gleichgewichte aller beteiligten Stoffe vorausgehen. Im Hinblick auf die Berechnung der Gemischisothermen ist es für die Parameteranpassung der Isothermengleichung notwendig, die Moleküle formal in identische Segmente zu zerlegen. Da diese Forderung aber nur für eckige Teilchen exakt realisierbar ist, bedient man sich eines Tricks und wählt die Zahl der Segmente r möglichst groß. Damit trägt man gleichzeitig dem Umstand Rechnung, daß der Übergang der Gitteroberfläche zu einem Kontinuum nur gelingt, wenn die Zahl der Adsorptionsplätze N , auf denen jeweils ein Molekülsegment Platz finden kann, wesentlich größer ist, als die Teilchenzahl in der kompletten Monoschicht. Streng genommen müßte die Zahl der Adsorptionsplätze bzw. die Zahl der Segmente, in die man die Teilchen formal zerlegt hat, gegen unendlich streben, doch ist die Lösung der Koadsorptionsisothermen für diesen Grenzfall nicht möglich. Um einerseits bei der numerischen Berechnung der Gleichungssysteme nicht der Gefahr einer Bereichsüberschreitung (*overflow*) zu unterliegen und andererseits der Kontinuität der Oberfläche gerecht zu werden, wurde die Zahl der Segmente für das Molekül mit dem größten Stoßquerschnitt (2,2-Dimethylpropan) willkürlich auf $r = 100$ festgelegt. Die r -Werte für die anderen Modellmoleküle wurden entsprechend dem Verhältnis der Hart-Kugel-Durchmesser ($\sigma^2/\sigma_{C(CH_3)_4}^2$) in Relation gesetzt (s. Tab. 7-4).

Als weitere Information benötigt man einen konkreten Wert für die Geometrieparameter der Teilchen. Für gleich große Teilchen mit kreisförmigem Molekülquerschnitt findet man entsprechend der Näherungsformel Gl. (3-69) den festen Wert von $\lambda_{ii} = 3$. Da auch die Zahl der Molekülsegmente pro Flächeneinheit in dem definierten Modellsystem vorherbestimmt ist:

$$N = \frac{r}{\sigma_M}, \quad (7-3)$$

bleibt als einzig anzupassender Wert der Isothermenparameter K . σ_M ist der mit Gl. (6-48) definierte Platzbedarf eines kugelförmigen Teilchens.

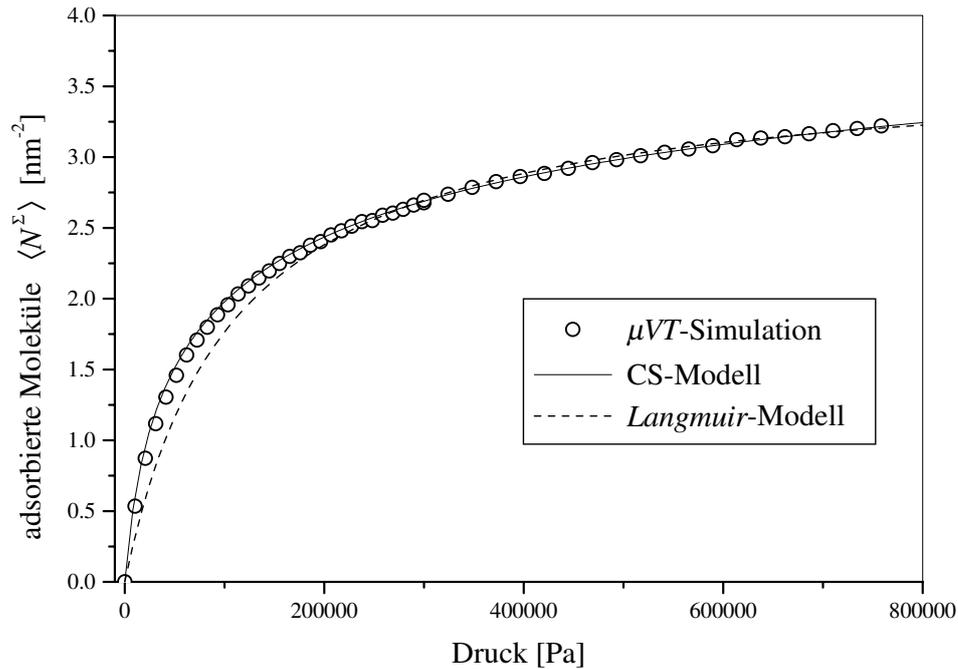


Abb. 7-15: Adsorptionsisotherme von CO_2 an einer Graphit-Oberfläche; $T = 200$ K.

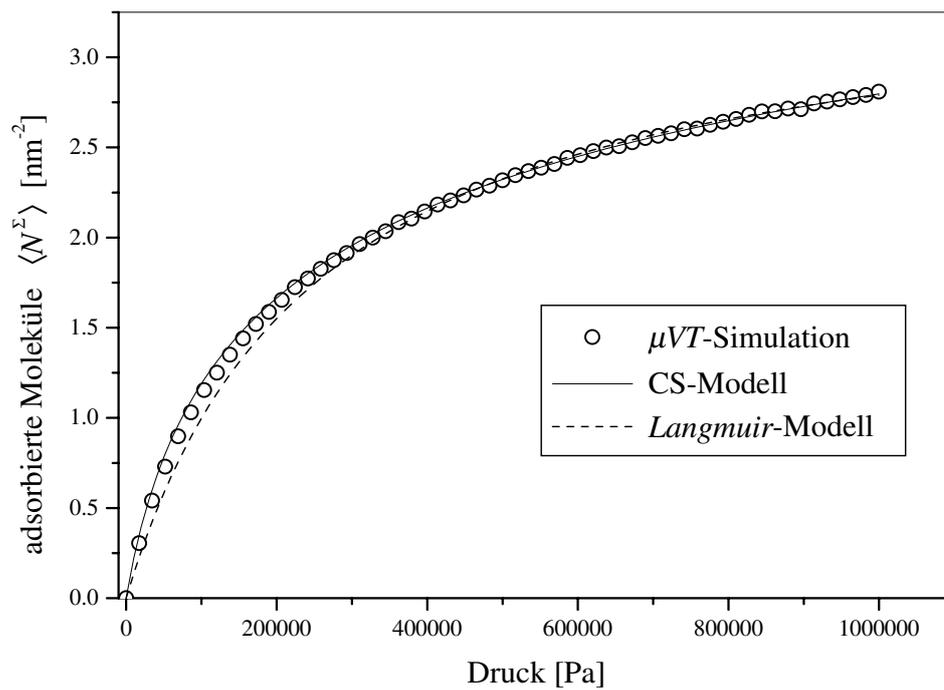


Abb. 7-16: Adsorptionsisotherme von CH_4 an einer Graphit-Oberfläche; $T = 200$ K.

Sorte	K [Pa^{-1}]	N [nm^{-2}]	r	λ_{ii}
Methan	$2.681 \cdot 10^{-6}$	276.35	34.92	3
Kohlendioxid	$9.074 \cdot 10^{-6}$	276.35	37.17	3
Siliziumtetrafluorid	$8.669 \cdot 10^{-4}$	276.35	56.995	3
2,2-Dimethylpropan	$2.155 \cdot 10^{-1}$	250.24	100	3

Tab. 7-5: Isothermenparameter für das CS-Modell.

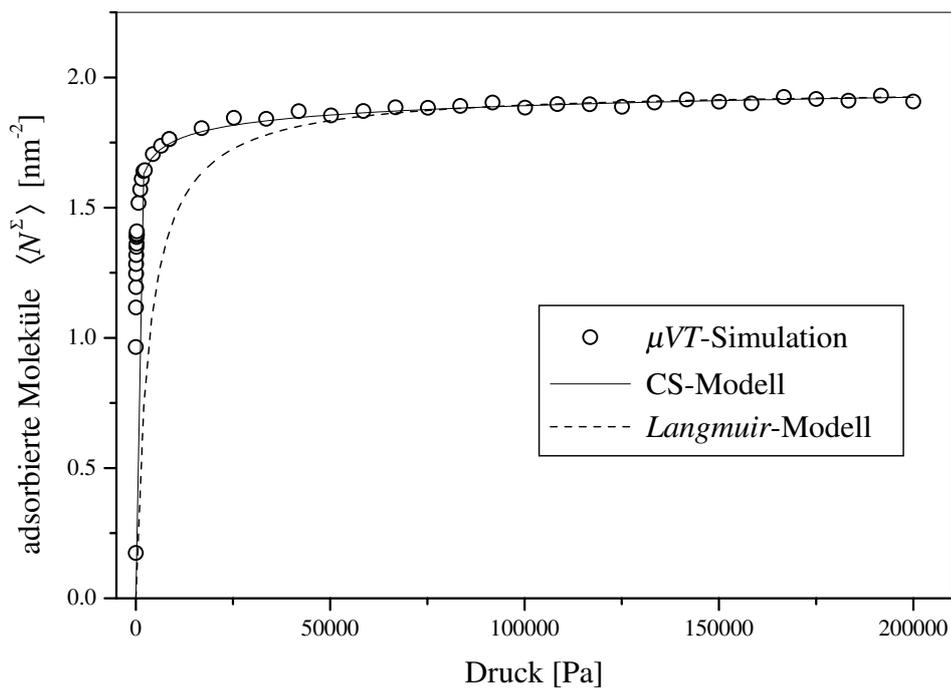


Abb. 7-17: Adsorptionsisotherme von $C(CH_3)_4$ an einer Graphit-Oberfläche; $T = 200$ K.

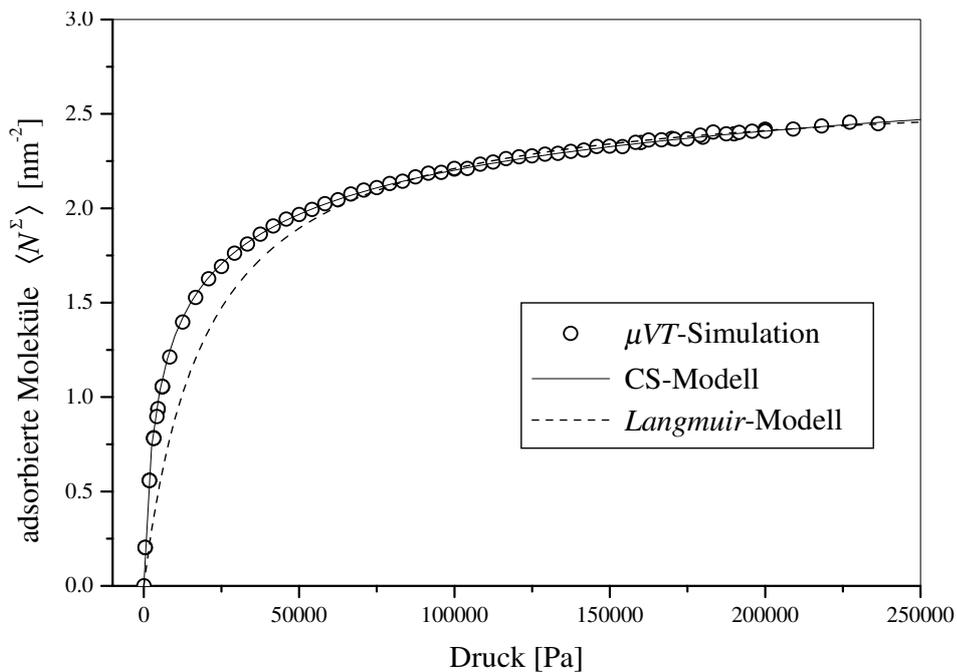


Abb. 7-18: Adsorptionsisotherme von SiF_4 an einer Graphit-Oberfläche; $T = 200$ K.

Die Auswertung der bei der Temperatur $T = 200$ K durchgeführten MC-Simulationen der Reinstoffadsorptionen sind in den Abbildungen 7-15 bis 7-18 als Isothermenpunkte dargestellt und den angepaßten Isothermen der CS-Theorie gegenübergestellt. Die berechneten bzw. mittels Regressionsrechnung erhaltenen Isothermenparameter sind in Tabelle 7-5 zusammengefaßt. Für alle Molekülsorten zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Modellisotherme mit den Gleichgewichtswerten aus den *Monte-Carlo*-Simulationen.

Zum Vergleich wurden die Reinstoffisothermen auch anhand des *Langmuir*-Modells ausgewertet und die Ergebnisse als punktierte Kurven dargestellt. In allen untersuchten Systemen weichen die Adsorptionsgleichgewichte im Bereich geringer Bedeckungen deutlich von den berechneten *Langmuir*-Isothermen ab. Dieses Ergebnis ist nicht überraschend, da bei den hier untersuchten Systemen die Adsorbteilchen nicht auf vordefinierte Adsorptionszentren festgelegt sind. Während man nach dem *Langmuir*-Konzept erwartet, daß bei hinreichend hohen Drücken jeder Adsorptionsplatz der Oberfläche besetzt wird, entstehen bei der Adsorption auf einer kontinuierlichen Oberfläche⁷ eine beträchtliche Anzahl von Lücken zwischen den Teilchen, die nicht mehr zu besetzen sind. Das bedeutet, die von jedem Teilchen effektiv bedeckte Oberfläche ist wesentlich größer als dessen Platzbedarf in einer dichtest gepackten Monoschicht. Anders als bei dem *Langmuir*-Modell wurde bei dem CS-Modell dieser Effekt durch die in Abschnitt 3.3.4 diskutierten geometrischen Behinderungen berücksichtigt.

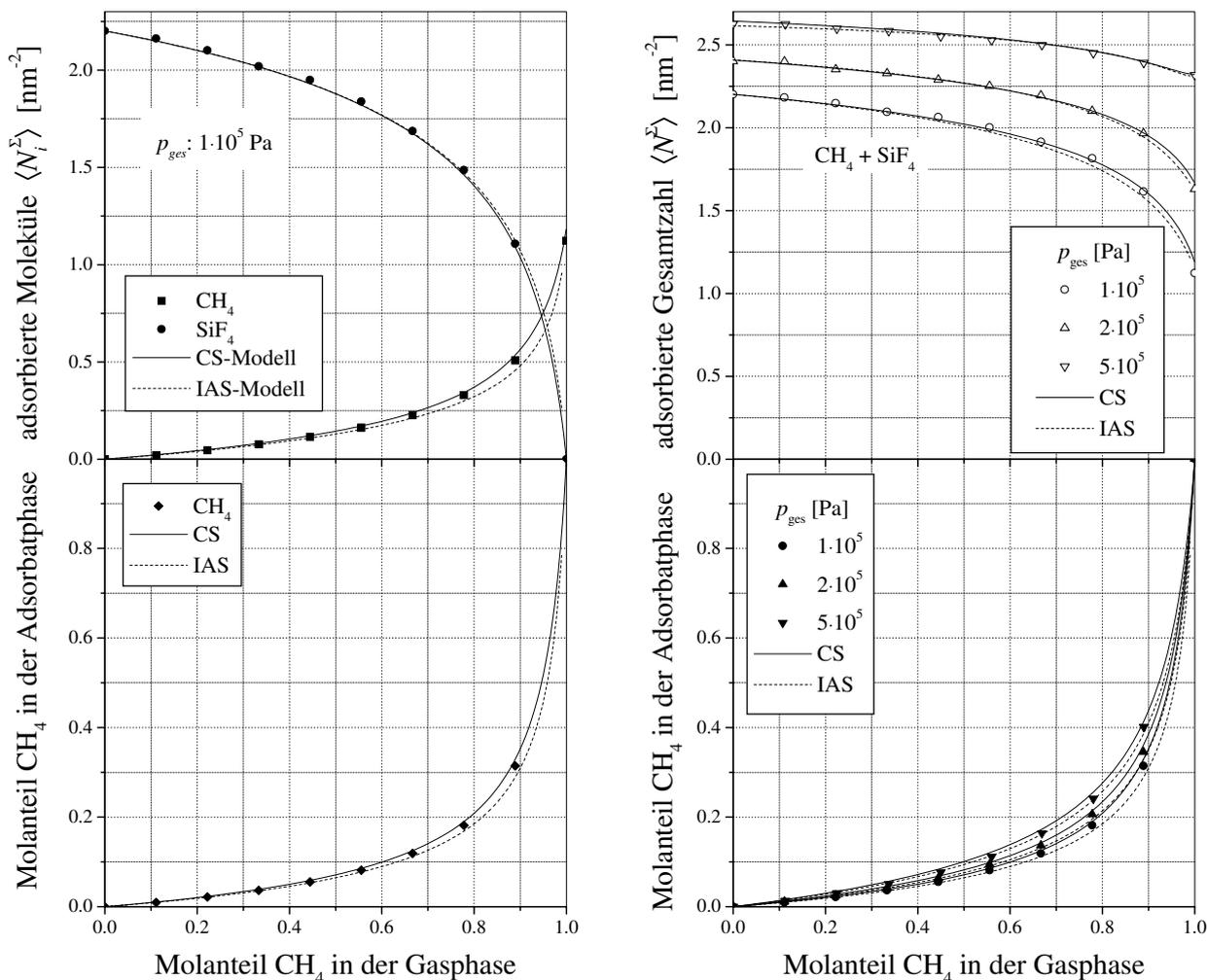
Wie nicht anders erwartet, zeigt das kleinste Molekül (Methan) die geringste Neigung, auf der Graphitoberfläche zu adsorbieren. Auch das Kohlendioxid-Molekül wird kaum stärker adsorbiert. Obwohl der Wechselwirkungsparameter ε des reinen Kohlendioxids höher ist, als der des Siliziumtetrafluorids und des Dimethylpropans, zeigt letzteres ein wesentlich stärkeres Adsorptionsverhalten. Dies liegt daran, daß die Wechselwirkungen mit der Adsorbensoberfläche im Potentialminimum, anders als beim *Lennard-Jones*-Potential, auch noch quadratisch von dem Hart-Kugel-Durchmesser der Teilchen abhängt (vgl. dazu Abschnitt 6.3.2).

Die Genauigkeit der Berechnungen der Mehrkomponentengleichgewichte hängt im wesentlichen davon ab, wie gut das Modell mit den Daten der Einkomponentenadsorption korreliert. Da diese Voraussetzung für das *Langmuir*-Modell nicht gegeben ist, wurde auf ein Vergleich der Koadsorptionsgleichgewichte mit den Vorausberechnungen dieses Modells verzichtet. Anstattdessen wurden die Koadsorptionsgleichgewichte mit den Prognosen der IAS-Theorie verglichen. Die Grundlagen der Theorie und das Berechnungsprinzip wurden bereits in Abschnitt 2.2 eingehend beschrieben.

Das Modellsystem Methan / Siliziumtetrafluorid / Graphit

Die Vorausberechnung der Adsorptionsgleichgewichte des Systems Methan / Siliziumtetrafluorid unter Verwendung der Reinstoffparameter der CS-Isothermen führt bei einer Temperatur von 200 K und einem Gesamtdruck von $1 \cdot 10^5$ Pa zu den in Abb. 7-19a dargestellten

⁷Eine kontinuierliche Adsorbensoberfläche bedeutet in diesem Zusammenhang, daß die Koordinaten der adsorbierten Teilchen beliebige Werte annehmen können.



(a) Partialisothermen und Zusammensetzung der Adsorbatphase bei $p = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

(b) Gesamtbeladung und Zusammensetzung der Adsorbatphase bei unterschiedlichen Gesamtdrücken

Abb. 7-19: Koadsorption von Methan und Siliziumtetrafluorid an Graphit; $T = 200 \text{ K}$.

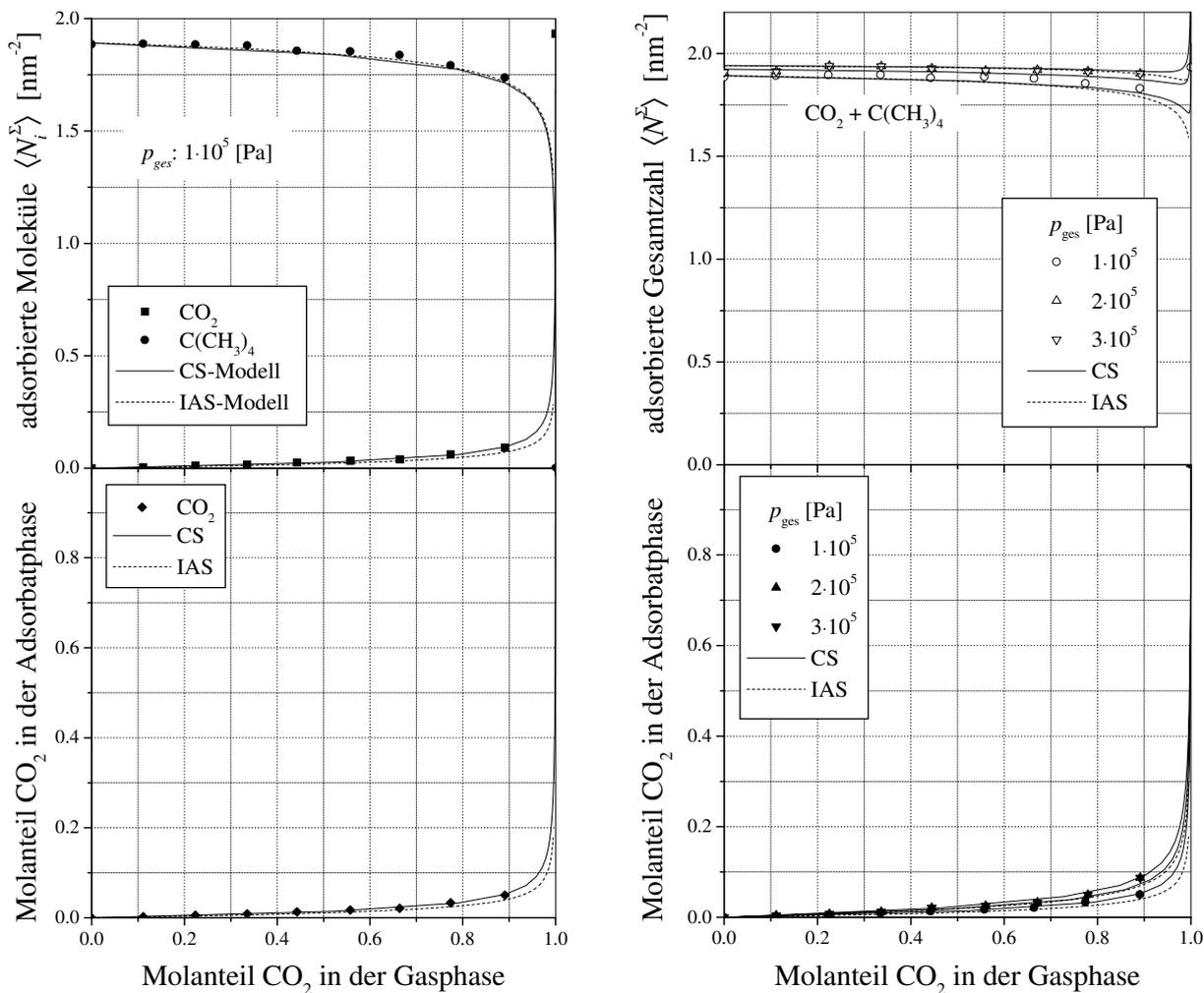
Gemischisothermen. Der Vergleich mit den Gleichgewichtsdaten, die man mit Hilfe von MC-Rechnungen in einem μVT -Ensemble erhält, zeigt eine gute Übereinstimmung der beiden voneinander unabhängigen Methoden. Auch eine Erhöhung der Gesamtbedeckung durch die Einstellung eines höheren Gleichgewichtsdrucks (s. Abb. 7-19b) hat keine Beeinträchtigung der Vorhersage zur Folge.

Die Beschreibung der Koadsorptionsegleichgewichte gelingt mit dem IAS-Modell in gleich guter Weise.

Das Koadsorptionsverhalten wird eindeutig von den unterschiedlichen Affinitäten der Adsorptive zur Adsorbensoberfläche bestimmt. Bei äquimolarer Gaszusammensetzung findet man nur etwa 10% des schwächer adsorbierenden Methans im Adsorbat. Trotz diesem starken Einfluß läßt sich auch der überlagerte Einfluß der unterschiedlichen Molekülgrößen auf die Gleichgewichtslage erkennen. In dem Phasendiagramm (Abb. 7-19b unten) zeigt sich, daß

mit höherem Gesamtdruck, bzw. mit höherer Bedeckung der Oberfläche, der Anteil der kleineren Komponente in der Adsorbatphase anwächst.

Das Modellsystem Kohlendioxid / 2,2-Dimethylpropan / Graphit



(a) Partialisothermen und Zusammensetzung der Adsorbatphase bei $p = 1 \cdot 10^5$ Pa

(b) Gesamtbeladung und Zusammensetzung der Adsorbatphase bei unterschiedlichen Gesamtdrücken

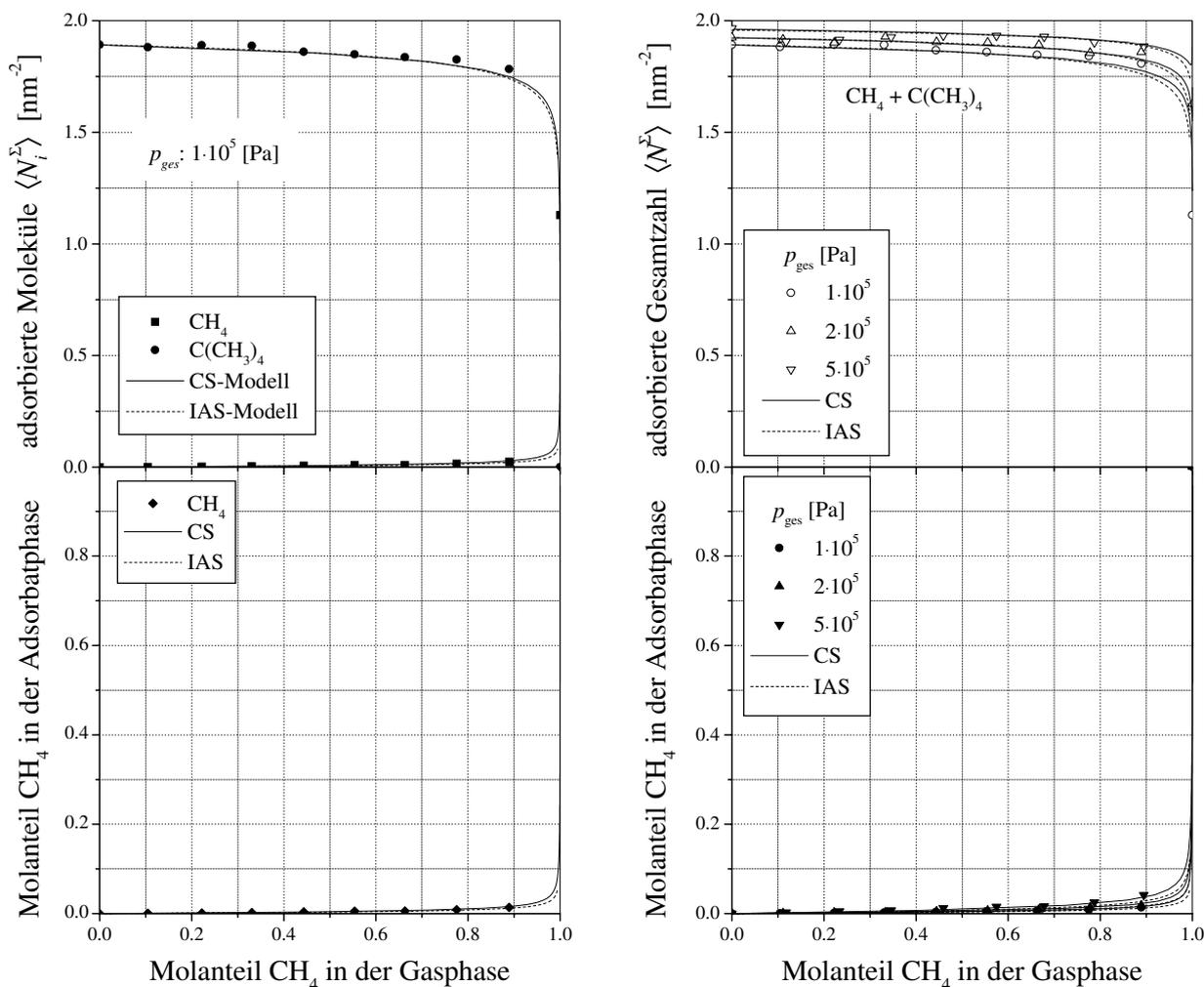
Abb. 7-20: Koadsorption von Kohlendioxid und 2,2-Dimethylpropan an Graphit;

$T = 200$ K.

Bei diesem System ist der Unterschied der Molekülgrößen mit dem Verhältnis 1 : 2.7 noch deutlicher als in dem vorigen System. Das Koadsorptiongleichgewicht wird fast ausschließlich durch die starke Adsorption der Dimethylpropan-Moleküle geprägt. Die CO₂ Moleküle werden fast vollständig von der Oberfläche verdrängt, obwohl sie aufgrund ihres geringeren Platzbedarfs häufiger auf einen freien Adsorptionsplatz treffen sollten. Da die Oberfläche bei den untersuchten Bedingungen bereits nahezu maximal bedeckt ist, ändert auch eine Erhö-

hung der Gasdichte (s. Abb. 7-20b) nichts an diesem Verhalten. Auch dieses System läßt sich mit den Vorhersagen der CS-Theorie und denen der IAS-Theorie zutreffend beschreiben.

Das Modellsystem Methan / 2,2-Dimethylpropan / Graphit



(a) Partialisothermen und Zusammensetzung der Adsorbatphase bei $p = 1 \cdot 10^5$ Pa

(b) Gesamtbeladung und Zusammensetzung der Adsorbatphase bei unterschiedlichen Gesamtdrücken

Abb. 7-21: Koadsorption von Methan und 2,2-Dimethylpropan an Graphit; $T = 200$ K.

Ein ähnliches Adsorptionsverhalten läßt sich auch in dem Modellsystem Methan/2,2-Dimethylpropan/Graphit beobachten. Bei dieser Molekülpaarung ist der Größenunterschied der konkurrierenden Gasmoleküle noch etwas größer. Diesem Effekt wirkt die sehr viel stärkere Wechselwirkungsenergie des größeren 2,2-Dimethylpropan Moleküls mit der Graphitoberfläche entgegen. Dies äußert sich in der Tatsache, daß die Zusammensetzung der Adsorbatphase fast unabhängig von der Gasphasenzusammensetzung ist. Auch dieses Gleichgewicht läßt sich sowohl mit dem CS-Modell, als auch mit dem IAS-Modell erfolgreich beschreiben.

Alle bisher vorliegenden Simulationsergebnisse zeigen eine gute bis sehr gute Übereinstimmung mit dem CS-Modell. Die geringfügigen Abweichungen der durch Simulation ermittelten Gemischadsorptionen von den Prognosen des CS-Modells liegen im Unsicherheitsbereich der MC-Rechnungen. Offenbar sind die für die Herleitung der Modellisothermen notwendigen Annahmen gerechtfertigt und führen zu keiner spürbaren Beeinträchtigung der Vorhersage.

Auch wenn man den Vorhersagen des CS-Modell für solche Adsorptionssysteme, die sich im Sinne der Modellannahmen ideal verhalten, uneingeschränkte Brauchbarkeit bescheinigen kann, läßt sich dieses Ergebnis nicht auf beliebige, reale Systeme verallgemeinern. Die Erfahrung zeigt, daß die Berechnung von Gemischadsorptionsgleichgewichten ein kompliziertes Problem darstellt, das sich nicht durch eine allgemeingültige Theorie bewältigen läßt. Endgültige Sicherheit über die Anwendbarkeit der CS-Theorie auf ein konkretes Adsorptionssystem kann nur die Überprüfung des speziellen Einzelfalls liefern.

7.2.4 Lennard-Jones-Fluid

In vielen praktisch relevanten Systemen wird das Adsorptionsgleichgewicht durch die Adsorptiv-Adsorptiv-Wechselwirkungen und energetisch heterogene Oberflächen beeinflusst. Obgleich mit dem CS-Modell keiner der beiden Einflüsse erfaßt wird, heißt das nicht von vornherein, daß sich reale Systeme nicht als Idealsystem behandeln lassen. Untersuchungen haben gezeigt, daß energetische Oberflächenheterogenitäten nur dann einen deutlichen Einfluß auf das Adsorptionsgleichgewicht haben, wenn die Energiewerte der Adsorptionsplätze extrem unterschiedlich sind (vgl. dazu Abschnitt 7.4). Die zwischenmolekularen Wechselwirkungen der Adsorptivteilchen werden häufig durch die stärkeren Adsorptiv-Adsorbens-Wechselwirkungen überdeckt. Dies äußert sich in der Tatsache, daß man nicht ideales Verhalten in Adsorptionssystemen wesentlich seltener beobachtet als in den entsprechenden Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewichten.

In diesem Abschnitt werden nun Modellstudien zum Koadsorptionsverhalten wechselwirkender Fluidteilchen behandelt. Dazu wurde die Adsorption von einfachen kugelförmigen Teilchen an einer energetisch homogenen Festkörperoberfläche untersucht. Als Potentialansatz zur Beschreibung der Wechselwirkungen mit der Oberfläche wurde wieder das Modell für eine regelmäßige Graphitgitter-Schichtstruktur Gl. (6-39) zugrunde gelegt. Die lateralen Wechselwirkung der Adsorbateilchen, wie auch die Gas-Gas-Wechselwirkungen, wurden mit Hilfe eines „6-12“-Lennard-Jones-Potentials modelliert. Der Aufbau der Basiszelle und die Durchführung der Simulation erfolgte analog zu den Ausführungen der vorangegangenen Untersuchung der Hart-Kugel-Fluide.

In den Abbildungen 7-22 bis 7-24 sind die ermittelten Isothermenpunkte der Gase Methan, Kohlendioxid und Siliziumtetrafluorid mit den angepaßten Modellisothermen verglichen. Wenn man für die Anpassung der Modellparameter lediglich die Gleichgewichtspunkte bis zu einsetzender Mehrschichtenadsorption heranzieht, werden die Reinstoffsysteme von dem CS-Modell zufriedenstellend wiedergegeben. Nur bei genauer Betrachtung zeigt sich im

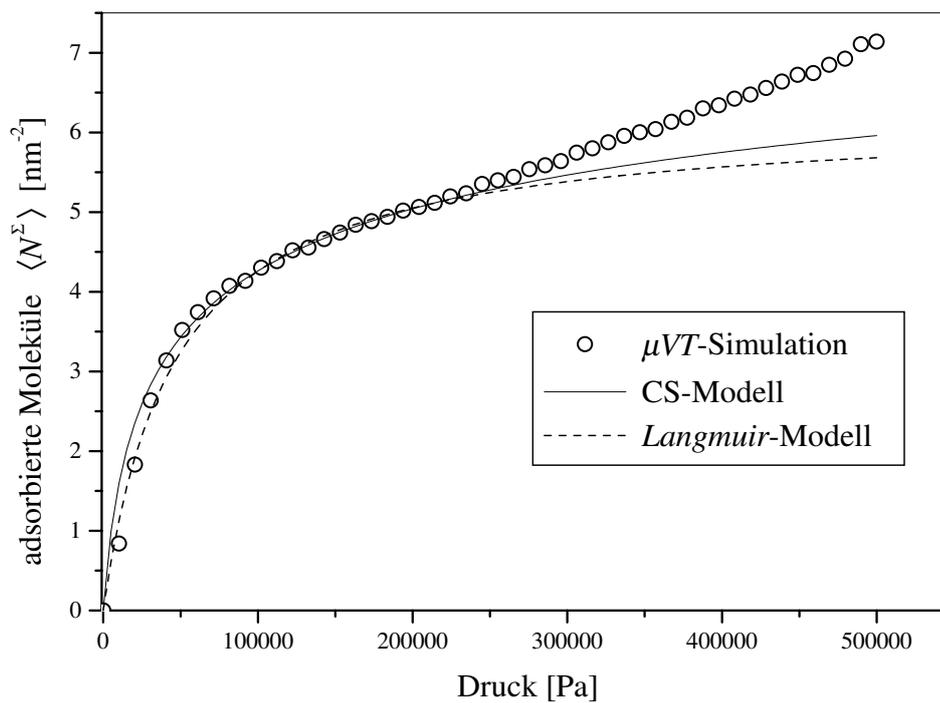


Abb. 7-22: Adsorptionsisotherme von CO₂ an einer Graphit-Oberfläche; $T = 200$ K.

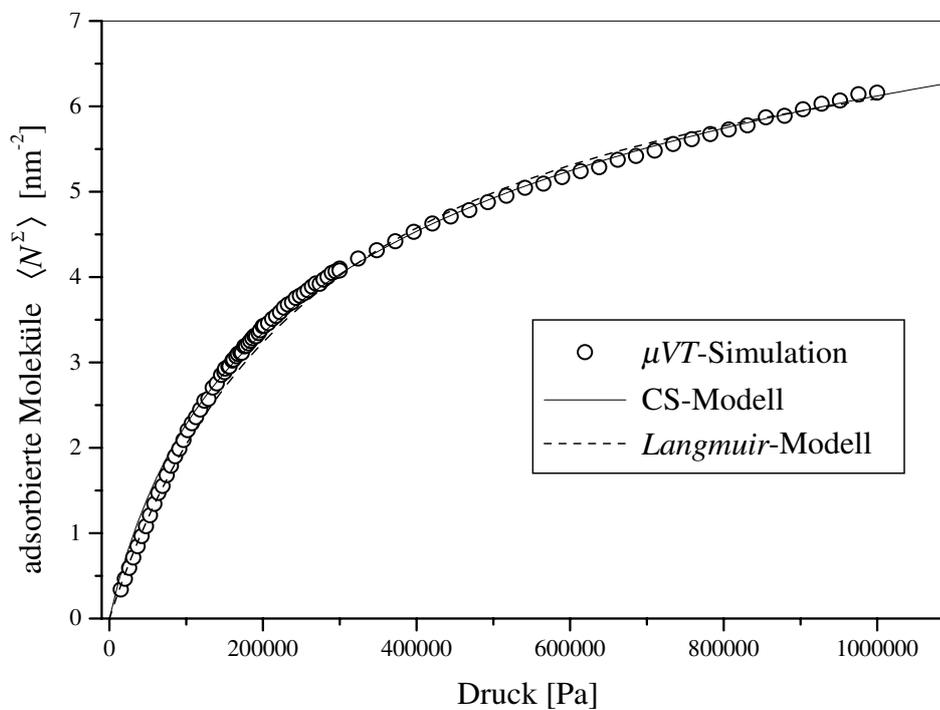


Abb. 7-23: Adsorptionsisotherme von CH₄ an einer Graphit-Oberfläche; $T = 200$ K.

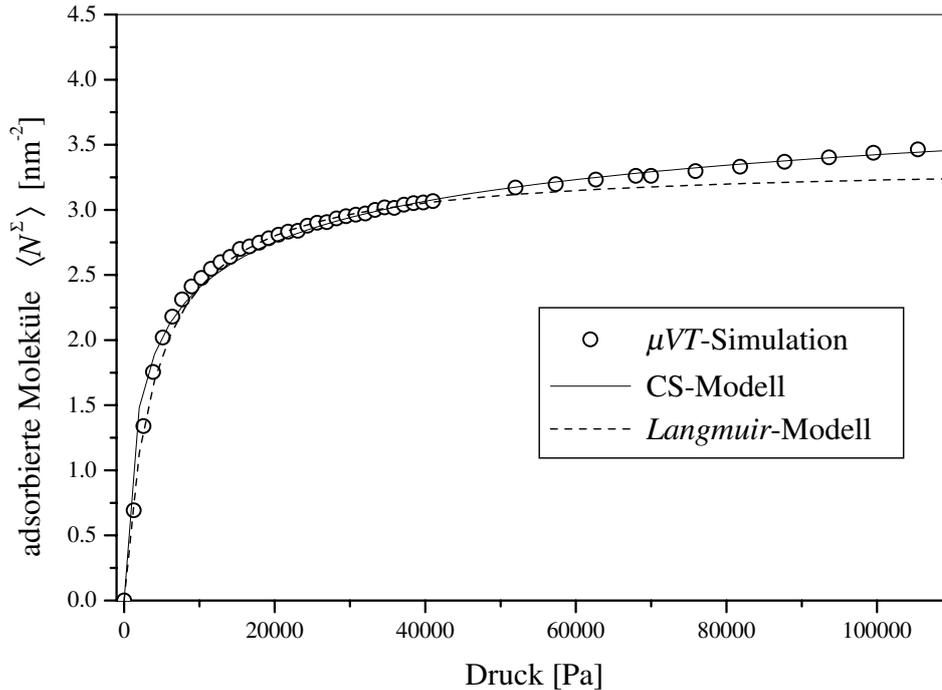


Abb. 7-24: Adsorptionsisotherme von SiF_4 an einer Graphit-Oberfläche; $T = 200$ K.

Sorte	K [Pa^{-1}]	N [nm^{-2}]	r	λ_{ii}
Methan	$2.265 \cdot 10^{-6}$	261.13	14.95	3
Kohlendioxid	$2.213 \cdot 10^{-5}$	261.13	21.05	3
Siliziumtetrafluorid	$3.822 \cdot 10^{-4}$	261.13	41.99	3

Tab. 7-6: Isothermenparameter für das CS-Modell

Bereich geringer Beladungen der sigmoide Verlauf der Isothermen, der typisch für Adsorptionssysteme mit lateralen Wechselwirkungen ist. Aus diesem Grund ergeben sich für das CS-Modell im Bereich kleiner Dampfdrücke geringe positive Abweichungen vom tatsächlichen Isothermenverlauf.

Während in allen zuvor untersuchten Modellsystemen die Beschreibung der Reinstoffgleichgewichte mit Hilfe der *Langmuir*-Gleichung nur unzureichend gelang, ergeben sich nun kaum noch Abweichungen zwischen Theorie und Simulation. Die Ursache für dieses überraschende Ergebnis wird in einem späteren Kapitel eingehend diskutiert (s. Anschn. 7.3.2). In diesem Zusammenhang wird auch die Bedeutung der Monoschichtkapazität n^∞ in Systemen mit lateralen Wechselwirkungen diskutiert.

Da das Adsorptionsverhalten der reinen Stoffe nun auch mit Hilfe der *Langmuir*-Theorie zufriedenstellend wiedergegeben wird, läßt sich die Verallgemeinerung der Theorie zur Diskussion der binären Gleichgewichte heranziehen.

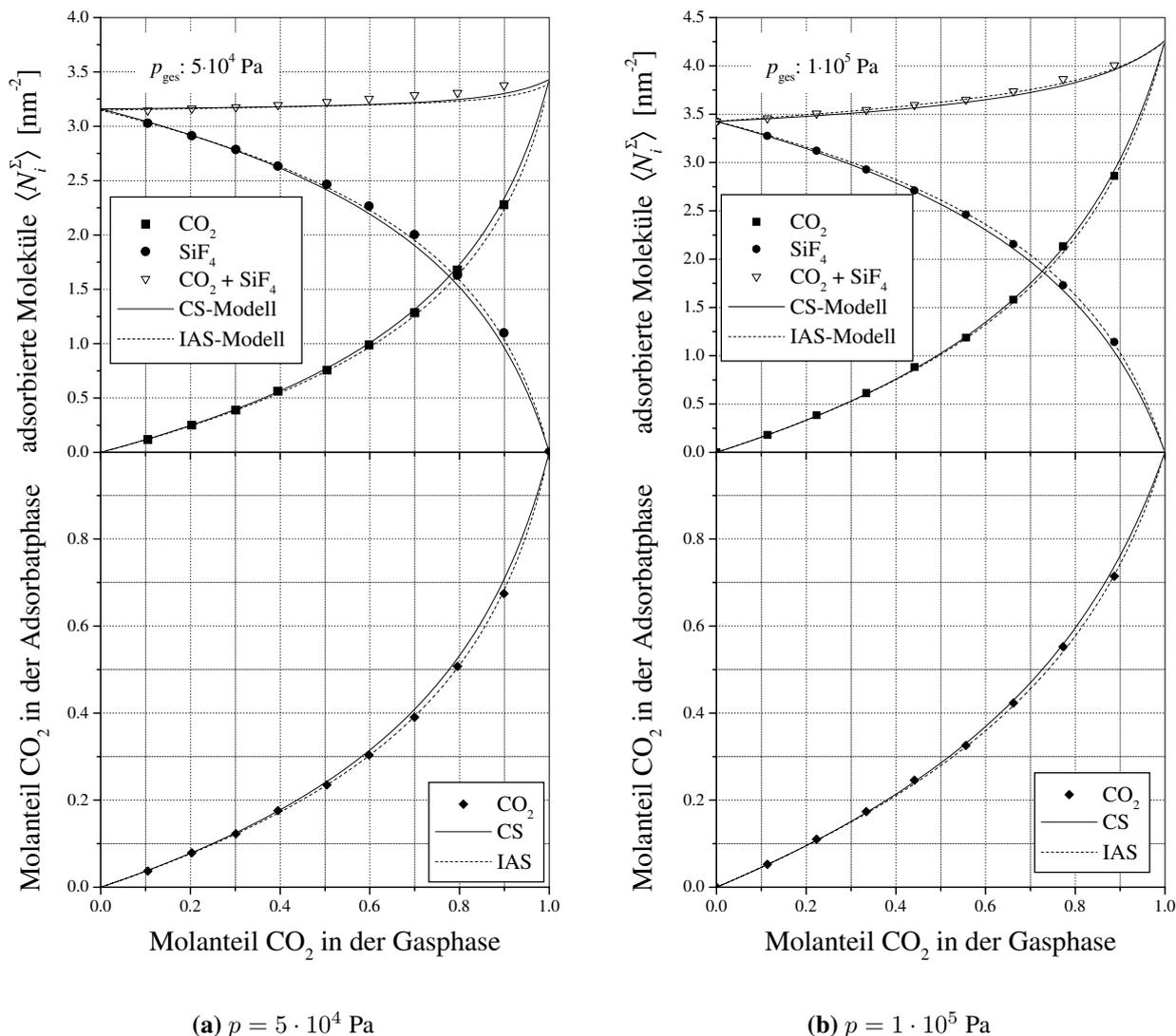


Abb. 7-25: Koadsorption von Kohlendioxid und Siliziumtetrafluorid an Graphit;
 $T = 200$ K.

Das Modellsystem Kohlendioxid / Siliziumtetrafluorid / Graphit

In der Abb. 7-25 ist zu erkennen, daß sich die auf Basis der CS-Theorie vorausberechneten Adsorptionsgleichgewichte mit den Gleichgewichtspunkten aus den *Monte-Carlo*-Simulationen decken. Die Beschreibung der partiellen Isothermen mit Hilfe der *Langmuir*-Beziehung (s. Abb. 7-26) erweist sich hingegen als völlig unzureichend. Die bei $p_{\text{ges}} = 5 \cdot 10^4$ Pa beobachteten Abweichungen der Gesamtbeladung im Bereich großer CO_2 -Anteile lassen sich auf eine unzureichende Beschreibung der Reinstoffisothermen zurückführen. Die viel stärkeren Abweichungen der partiellen Isothermen sind allerdings die Folge einer falschen Einschätzung der Adsorbatphasenanteile. Erhöht man den Gesamtdruck auf $1 \cdot 10^5$ Pa, weicht die Gesamtbeladung bereits über den gesamten Bereich der Gasphasenzusammensetzung ab. Verantwortlich ist hierfür das Adsorptionsverhalten der reinen Komponente SiF_4 , das bei einem Gleichgewichtsdruck über $1 \cdot 10^5$ Pa, aufgrund einsetzender Mehrschichtenadsorption, bereits

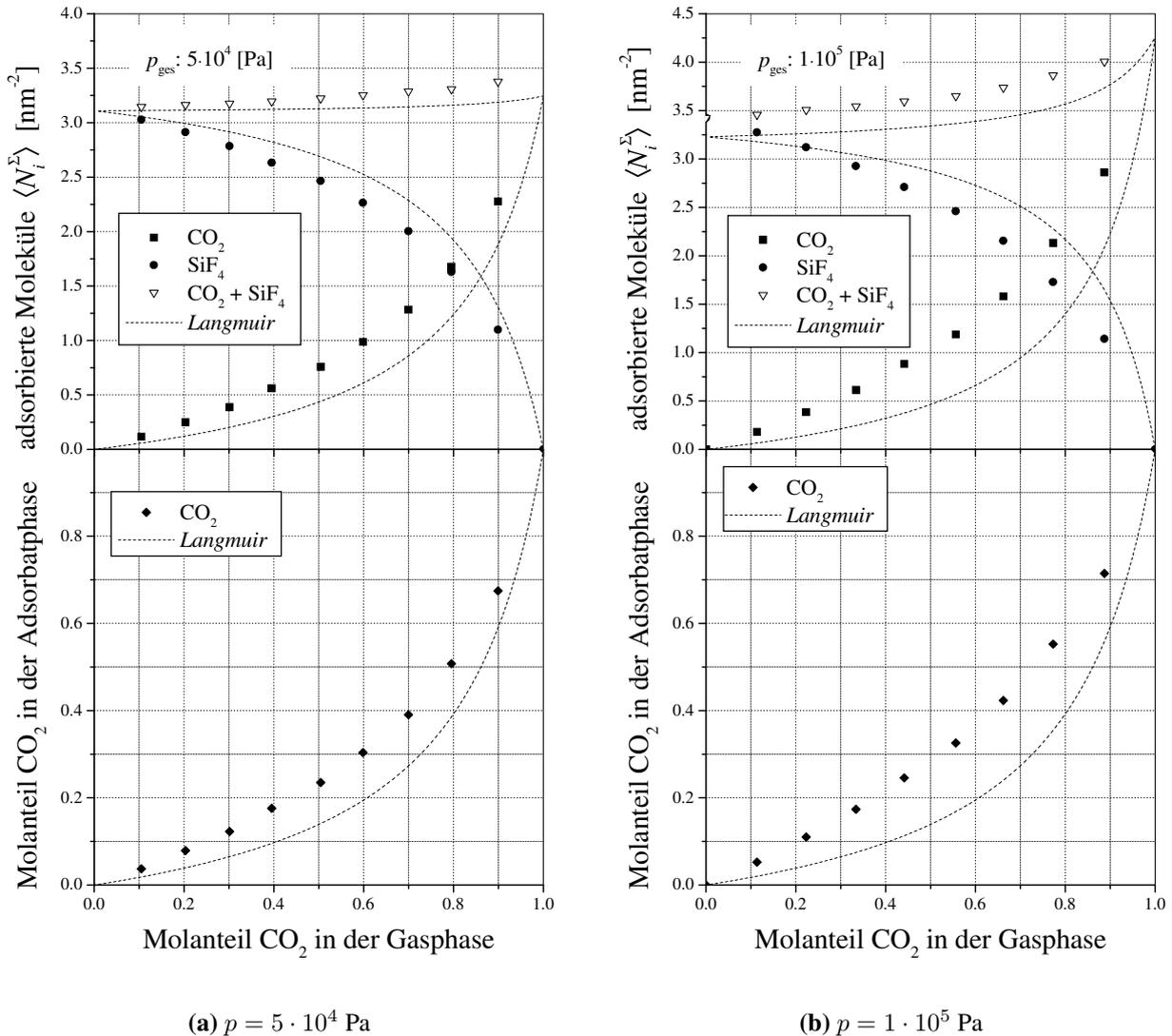


Abb. 7-26: Verlauf der *Langmuir*-Isothermen im System Kohlendioxid / Siliziumtetrafluorid / Graphit; $T = 200$ K.

deutlich von der *Langmuir*-Theorie abweicht. Aber auch hier zeigt sich die mangelhafte Vorhersage der Komponentenzusammensetzung der Adsorbatphase.

Das Modellsystem Methan / Siliziumtetrafluorid / Graphit

Wertet man das Koadsorptionsgleichgewicht des System CH₄-SiF₄ unterhalb von $p_{\text{ges}} = 5 \cdot 10^4$ Pa anhand der *Langmuir*-Gleichungen aus (s. Abb. 7-28), erhält man eine zufriedenstellende Vorhersage der Gesamtbedeckung. Aber auch bei diesem System wird von dem Modell ein zu kleiner Adsorbatphasenanteil der kleineren Komponente vorhergesagt. Das CS-Modell erlaubt hingegen die korrekte Vorhersage der Koadsorptionsisothermen über den gesamten Bereich der Gaszusammensetzung.

Die Ergebnisse bestärken die Vermutung, daß die Vorhersage der Koadsorptionsgleichgewichte unterschiedlich großer Moleküle auf Grundlage der *Langmuir*-Theorie unbrauchbar ist. Ob-

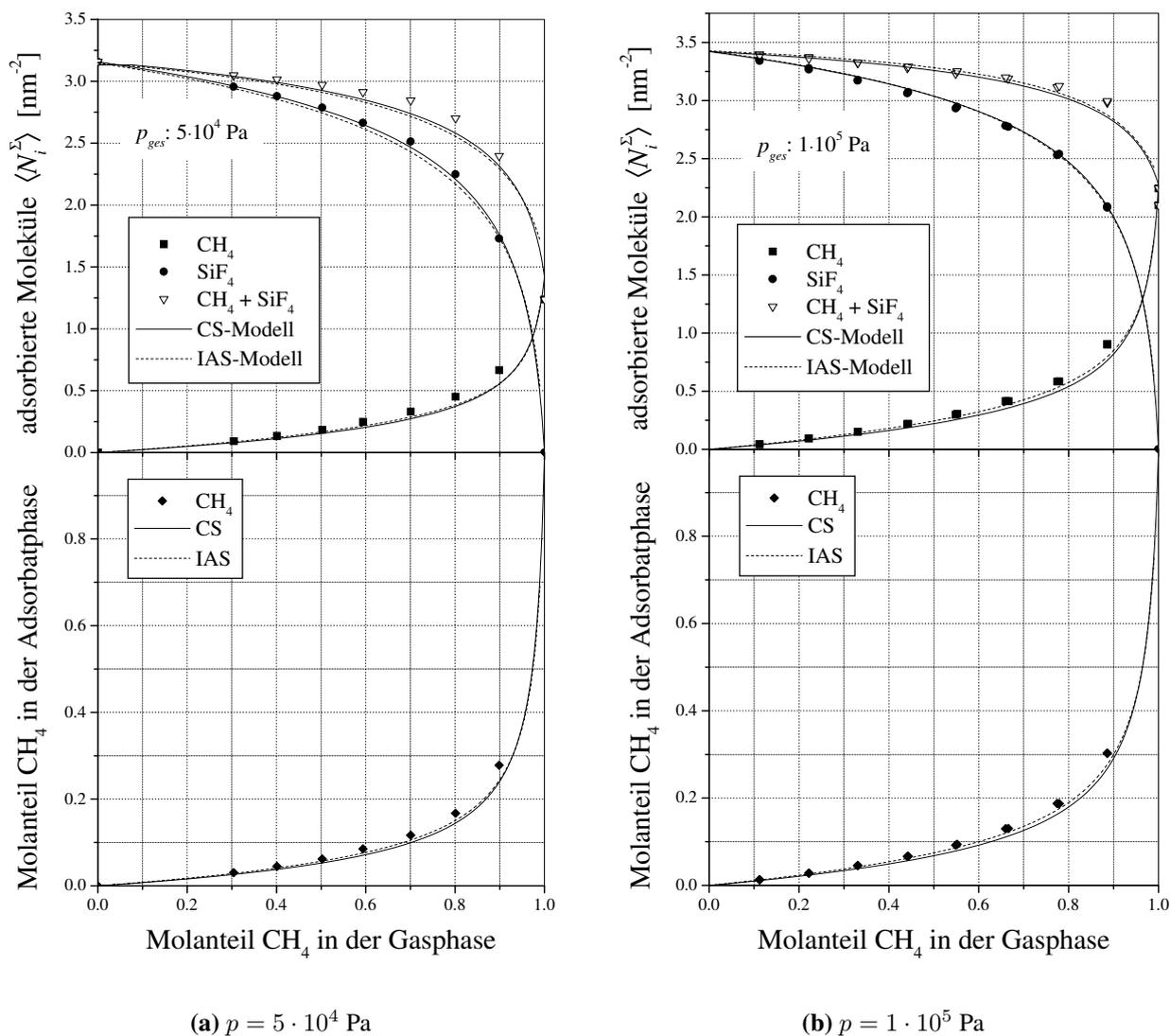


Abb. 7-27: Koadsorption von Methan und Siliziumtetrafluorid an Graphit; $T = 200$ K.

wohl auch das IAS-Modell diesen Effekt nicht explizit berücksichtigt, unterliegt es anscheinend diesem Mangel nicht. Besteht das Adsorptivgemisch aus nahezu gleich großen Teilchen, kann die Vorausberechnung der Isothermen auch auf Basis der *Langmuir*-Isothermen gelingen. Dieser Fall ist am Beispiel des Systems $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ / Graphit in Abb. 7-29 dokumentiert. Es stellte sich ebenfalls heraus, daß die Anwendbarkeit der CS-Theorie offenbar nicht nur auf die Beschreibung einfacher, wechselwirkungsfreier Fluide beschränkt ist. Da in den untersuchten Modellsystemen die Wechselwirkungen der Monoschichtteilchen mit ihrer Unterlage nicht wesentlich stärker ausgeprägt sind als die zwischenmolekularen Wechselwirkungen der Adsorptteilchen, sollten sich diese Ergebnisse auch auf Adsorptionssysteme mit porösen Adsorbentien verallgemeinern lassen, bei denen die Adsorptionskräfte im allgemeinen sehr viel stärker sind. Die Anwendung der CS-Theorie ist allerdings an die Voraussetzung gebunden, daß sich die Reinstoffadsorptionsgleichgewichte aller Komponenten mit den Modellisothermen richtig beschreiben lassen. Das IAS-Modell erlaubt die Vorausberechnung der Gemischgleichgewichte anhand der Reinstoffadsorptionsdaten ohne dabei an eine bestimmte

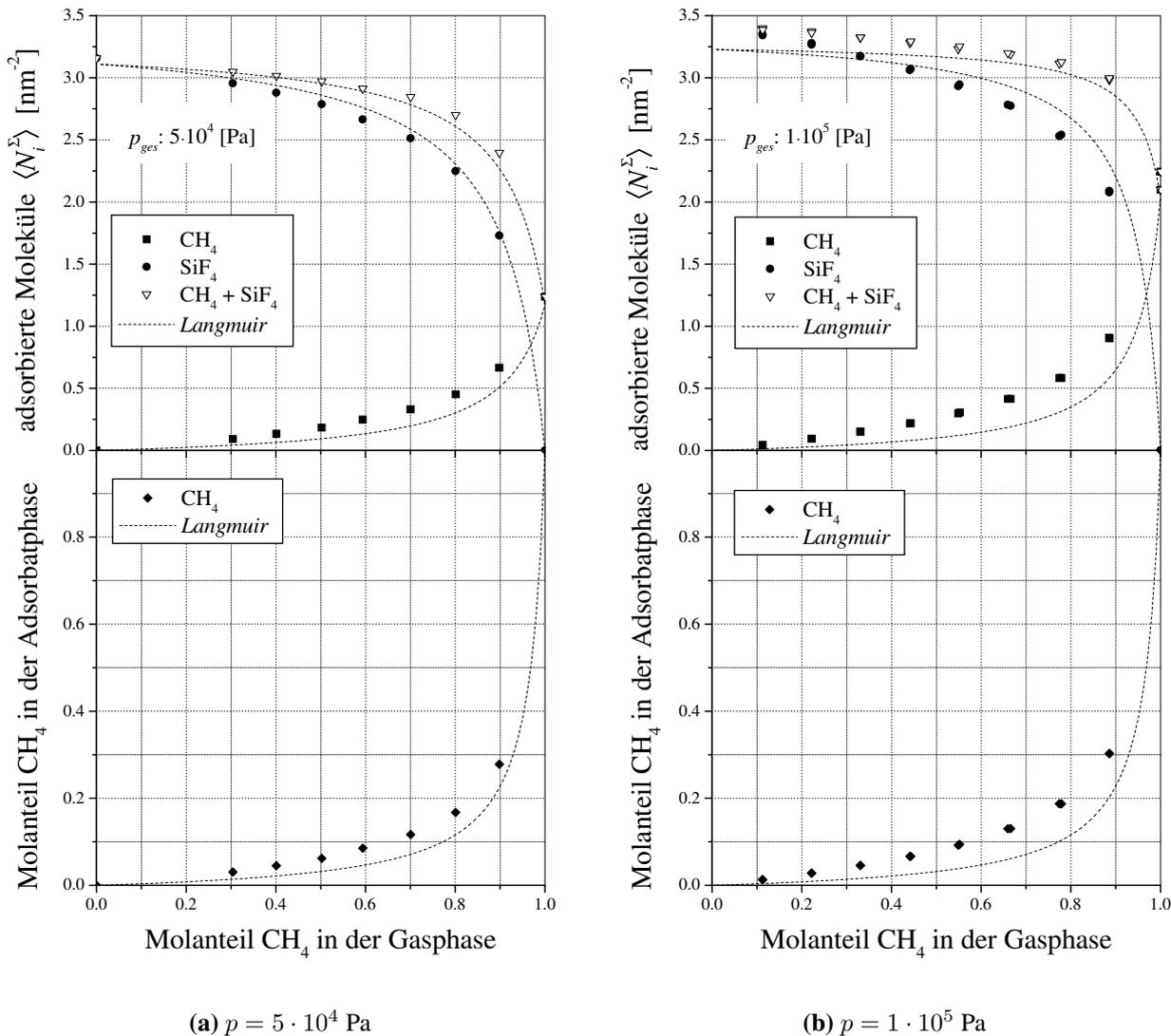


Abb. 7-28: Verlauf der *Langmuir*-Isothermen im System Methan / Siliziumtetrafluorid / Graphit; $T = 200$ K.

Einzelisothermengleichung gebunden zu sein. Dieser Vorteil zeichnet sich zum Beispiel in der Fähigkeit aus, kondensierte Systeme zu beschreiben.

In den untersuchten Systemen wird das Gleichgewicht durch den Unterschied der Molekülgrößen kaum beeinflusst. Diese Einflußgröße wird durch die viel stärkeren Adsorptionskräfte der größeren Komponente überdeckt.

Vergleicht man die verschiedenen Berechnungsmethoden bezüglich der Qualität der Vorausberechnung, lassen sich anhand der untersuchten Modellsysteme keine Unterschiede zwischen der CS-Theorie und der IAS-Theorie ausmachen. Dieses überraschende Ergebnis läßt sich ebenfalls als Erfolg der CS-Theorie deuten, da die IAS-Theorie bereits in vielen Arbeiten ihre Brauchbarkeit unter Beweis gestellt hat (siehe z. B. [85, 86, 87]).

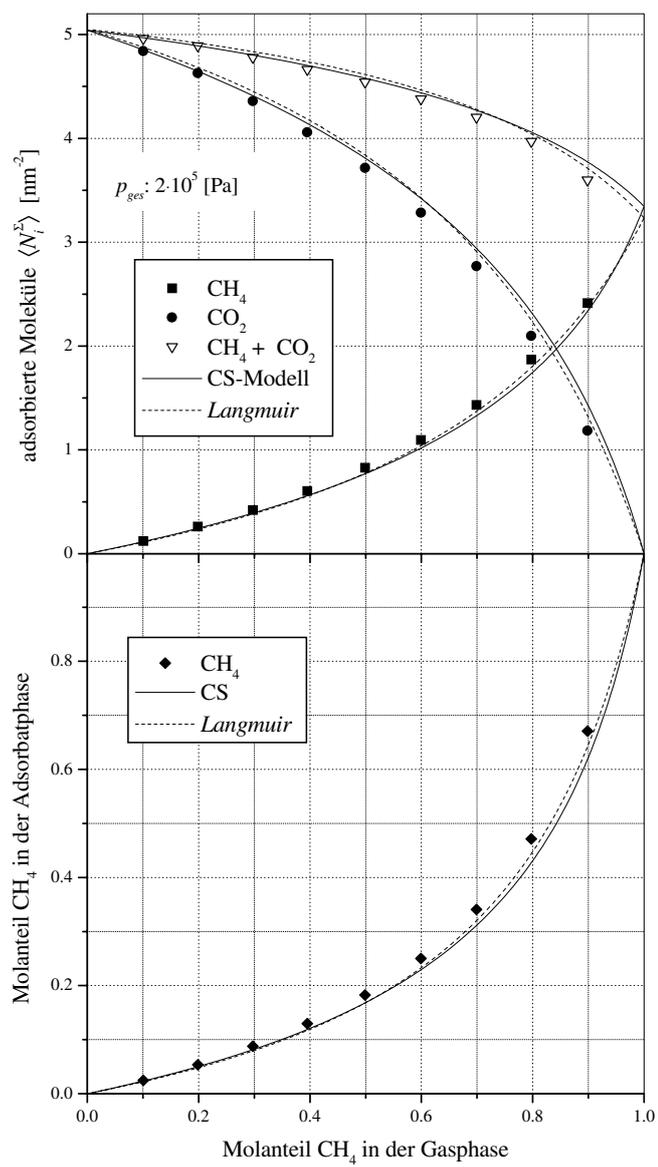


Abb. 7-29: Koadsorption von Methan und Kohlendioxid an Graphit; $T = 200$ K.

7.2.5 Mehrschichtenadsorption

Da die IAS-Theorie auf keine bestimmte Adsorptionsgleichung bezüglich der Reinstoffisothermen festgelegt ist, lassen sich mit diesem Konzept unter Umständen auch dann noch Gemischadsorptionsgleichgewichte vorhersagen, wenn Einflußgrößen eine Rolle spielen, die nicht explizit Bestandteil der Adsorptionstheorie sind. Die Praxis zeigt, daß unterschiedliche Systeme, die aus ähnlichen Komponenten bestehen, sich i. d. R. thermodynamisch ähnlich verhalten. Überträgt man diese Erfahrung auf die IAS-Theorie, so ist es nicht überraschend, daß mit diesem Modell in vielen Fällen eine zufriedenstellende Vorhersage der Gemischisothermen auf Basis der gemessenen Reinstoffisothermen gelingt. Selbst wenn das Adsorptionsgleichgewicht der Reinstoffe durch molekulare Wechselwirkungen maßgeblich beeinflusst wird, lassen sich die Koadsorptionsgleichgewichte mit der IAS-Theorie erfolgreich beschreiben, sofern die Wechselwirkungsenergien der Komponenten nicht zu unterschiedlich sind. Mit Problemen hat man immer dann zu rechnen, wenn der molekulare Aufbau der Moleküle derart unterschiedlich ist, daß einfache thermodynamische Gesetzmäßigkeiten für die Gemischgleichgewichte versagen. Zum Beispiel lassen sich mit dem *Raoult'schen* Gesetz die Flüssigkeit/Dampfgleichgewichte von Gemischen nur dann zuverlässig abschätzen, wenn die verschiedenartigen Moleküle bezüglich ihrer intermolekularen Wechselwirkungsenergien austauschbar sind (siehe dazu [88]).

Weniger flexibel ist dagegen die Anwendbarkeit von statistischen Adsorptionskonzepten, die auf konkreten mikroskopischen Vorstellungen basieren. Oftmals scheitert deren Anwendung auf Adsorptionssysteme, die nicht der Modellvorstellung entsprechen, schon daran, daß sich die Gleichgewichte der reinen Komponenten aufgrund einschränkender Annahmen nicht mit den Isothermengleichungen beschreiben lassen. So lassen sich z. B. mit dem für monomolekulare Bedeckungen abgeleiteten CS-Modell keine Adsorptionsgleichgewichte beschreiben, bei denen die Adsorption in mehreren Schichten erfolgt. Mit dem thermodynamischen IAS-Modell sollte dies allerdings problemlos möglich sein. Um dies zu zeigen, wurde das Koadsorptionsgleichgewicht von Kohlendioxid und Siliziumtetrafluorid bei $T = 150$ K im *Monte-Carlo*-Experiment ermittelt. Auch für diese Untersuchungen wurde das Modell einer homogenen Graphitoberfläche zugrunde gelegt. Wie die Isothermen der Reinstoffe in Abb. 7-30 zeigen, adsorbieren bei dieser Temperatur sowohl Kohlendioxid als auch Siliziumtetrafluorid in mehr als einer Adsorptionsschicht, sobald der Adsorptivdruck 10^4 Pa übersteigt. Um nun das Gemischgleichgewicht mit der IAS-Theorie vorauszuberechnen, wird eine mathematische Funktion benötigt, mit der sich aus dem Funktionsverlauf der Reinstoffisothermen der Zusammenhang zum Spreitungsdruck (Gl. (2-9)) darstellen läßt. Hierfür geeignet ist z. B. die Isothermengleichung nach BET, die sich an die Reinstoffisothermen mit akzeptablem Ergebnis anpassen läßt (s. Abb. 7-30). Setzt man die BET-Isotherme in das Spreitungsdruckintegral

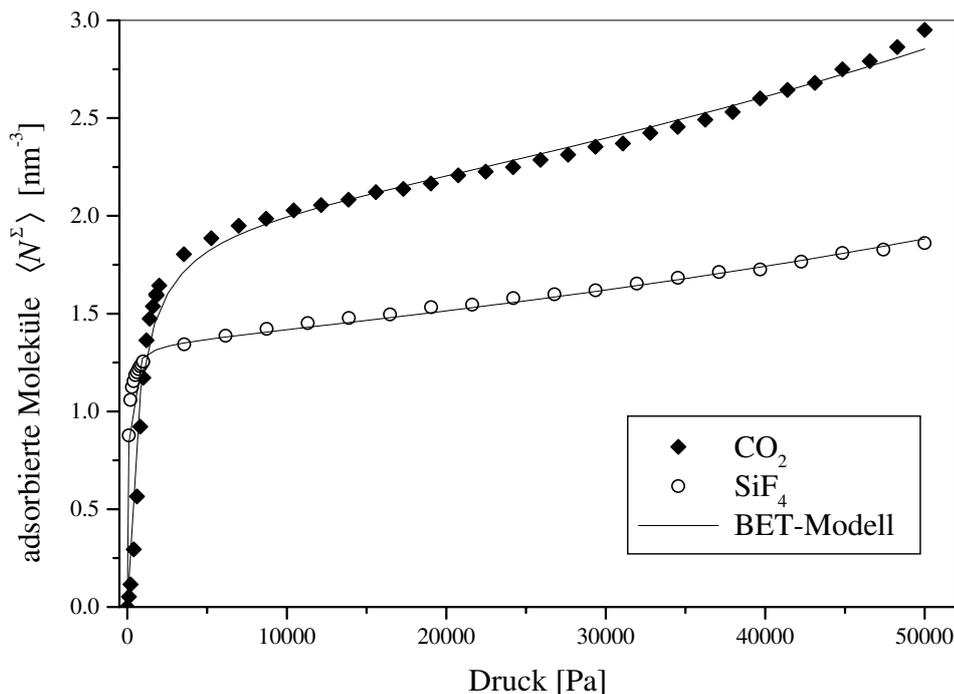


Abb. 7-30: Reinstoffisothermen von Kohlendioxid und Siliziumtetrafluorid; $T = 150$ K.

(Gl. (2-9)) ein, erhält man einen analytisch integrierbaren Ausdruck:

$$\begin{aligned} \phi_i &= \int_0^{p_i^\circ} \frac{n^\infty C / p_{\text{GI}}}{(1 - p_i^\circ / p_{\text{GI}})(1 - p_i^\circ / p_{\text{GI}} + C p_i^\circ / p_{\text{GI}})} dp_i^\circ \\ &= n^\infty \ln \left[\frac{1 + (C - 1) p_i^\circ / p_{\text{GI}}}{1 - p_i^\circ / p_{\text{GI}}} \right]. \end{aligned} \quad (7-4)$$

Berechnet man mit dem in Abschnitt 2.2 beschriebenen Lösungsalgorithmus die Modellvorhersage der IAS Theorie und vergleicht diese in Abb. 7-31 mit dem ermittelten Gemischgleichgewicht bei $p = 4 \cdot 10^5$ Pa, so zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Simulation. Lediglich im Bereich hoher Anteile von CO₂ in der Gasphase weicht die berechnete Zusammensetzung der Adsorbatphase geringfügig von dem Simulationsergebnis ab. Eine bessere Übereinstimmung war nicht zu erwarten, da die BET-Gleichung den Verlauf der CO₂-Isothermenpunkte in Abb. 7-30 nicht optimal beschreibt.

Da bei hohen Beladungen die Reinstoffadsorptionen von CO₂ und SiF₄ mit dem BET-Modell nicht in ausreichender Genauigkeit zu beschreiben sind, benötigt man für die Vorausberechnung der Gemischgleichgewichte bei höheren Gasdichten eine Funktion $n_i^\circ(p_i^\circ)$, die das Reinstoffadsorptionsverhalten besser beschreibt. Notfalls muß man zur Lösung der Gl. (2-9) auf eine graphische Integrationsprozedur zurückgreifen.

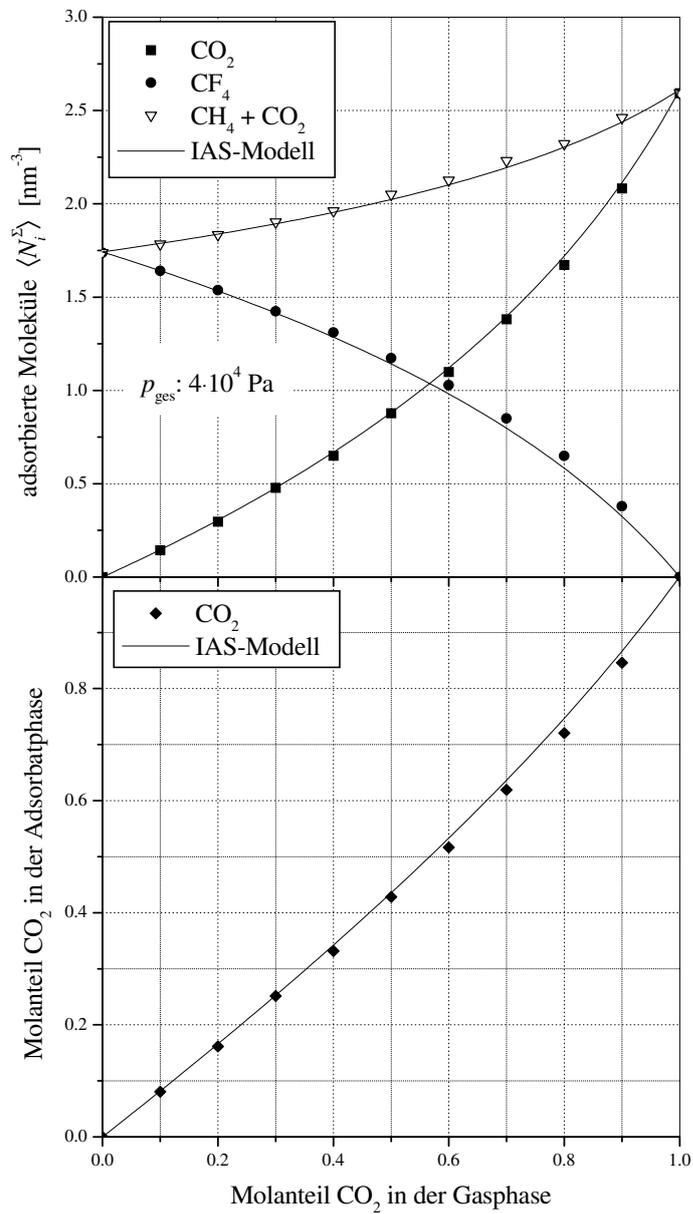


Abb. 7-31: Koadsorption von Kohlendioxid und Siliziumtetrafluorid an Graphit;
 $T = 150 \text{ K}$.

7.2.6 Mehr-Zentren-Teilchen

In den Untersuchungen zu den Abschnitten 7.2.3 und 7.2.4 wurden die Gasmoleküle als einfache kugelsymmetrische Teilchen behandelt. Wie die Erfahrung zeigt, lassen sich anhand von Molekularsimulationen mit solch einfachen Teilchenmodellen die thermodynamischen Eigenschaften gasförmiger Stoffe mit einiger Zuverlässigkeit abschätzen. In Systemen mit höherer Teilchenzahldichte ist dies unter Umständen nicht mehr möglich. Wenn sich die Teilchen in dichten Systemen nicht mehr unabhängig voneinander bewegen, sondern unter dem Einfluß des Kraftfelds der näheren und weiteren Nachbarn stehen, spielen z. B. bei polaren oder geladenen Molekülen auch die molekularen Ladungsverteilungen eine nicht zu vernachlässigende Rolle. Abgesehen von dem erhöhten Rechenaufwand, spricht nichts dagegen, die molekularen Simulationen mit komplexer aufgebauten Molekülmodellen durchzuführen. Beispielsweise lassen sich inneren Freiheitsgrade, wie z. B. Bindungswinkel, Torsionswinkel und Bindungslängen, berücksichtigen.

In Abschnitt 7.2 wurde gezeigt, daß in Koadsorptionssystemen unter anderen Einflüssen auch die unterschiedlichen Molekülgrößen eine nicht unbedeutende Rolle spielen. Besteht ein Adsorptionsgemisch aus gleichartigen Teilchen, die sich in ihren Wechselwirkungen nicht unterscheiden, wohl aber unterschiedliche Teilchengrößen aufweisen, wird die Teilchensorte mit dem geringeren Platzbedarf bevorzugt adsorbiert. Dieses Verhalten spiegelt nichts anderes wider, als das seit langem bekannte *car parking* Problem [47]. Wie in den vorangegangenen Untersuchungen herausgestellt wurde, ist das *continuous surface* Konzept der geeignete Weg um diesen Effekt zu beschreiben. Dazu werden die sog. geometrischen Wechselwirkungen mit Hilfe der in Abschnitt 3.3.4 beschriebenen Methoden modelliert und die so ermittelten Geometrieparameter in der Adsorptionisotherme berücksichtigt. Bislang wurde stets davon ausgegangen, daß die zu adsorbierenden Teilchen je nach Molekülquerschnitt einen festen Grundriß auf der Oberfläche einnehmen. In der Realität sind die Moleküle allerdings nicht kugelsymmetrisch und können deshalb je nach ihrer Orientierung zur Oberfläche unterschiedlich große Adsorptionsplätze bedecken. Betrachtet man beispielsweise ein lineares Molekül, das aus zwei gleichen Atomen besteht, so wird dieses vorwiegend flach auf der Oberfläche liegen, solange die Oberfläche noch gering bedeckt ist. Mit zunehmender Bedeckung wird man häufiger Konfigurationen antreffen, bei denen die Moleküle mit nur einem Atom die Oberfläche bedecken.

Um zu testen, inwieweit sich dieser Effekt im Gemischadsorptionsgleichgewicht bemerkbar macht, wurde die Koadsorption von Methan und Ethan im Computerexperiment untersucht. Für die Modellierung der molekularen Wechselwirkungen wurde Ethan als Zwei-Zentren Teilchen und Methan als sphärisches Teilchen behandelt. Um den Einfluß der unterschiedlichen Orientierung des Ethan-Moleküls zur Oberfläche hervorzuheben, wurden die Fluid-Fluid-Wechselwirkungen mit einem Hartkörper-Potential Gl. (7-2) modelliert. Die Stoßdurchmesser σ für die CH₃-Gruppen des Ethan-Moleküls, die Bindungslänge l_b , sowie der für die Berech-

nung der Fluid-Feststoff-Wechselwirkungen benötigte Wert der Potentialtiefe ε wurden der Arbeit von *Fischer et. al.* [89] entnommen (s. Tab. 7-1).

Substanz	σ [nm]	ε/k_B [K]	l_b [nm]
CH ₄	0.382	148.6	—
CH ₃ -CH ₃	0.3512	139.81	0.2353

Tab. 7-1: Potentialparameter von Methan und Ethan.

Substanz	K [Pa ⁻¹]	N [nm]	r	λ_{ii}
CH ₄	$2.27 \cdot 10^{-6}$	276.35	34.92	3
C ₂ H ₆	$1.79 \cdot 10^{-4}$	276.35	52.7	3.7

Tab. 7-2: Parameter für das CS-Modell.

Zunächst wurden die Adsorptionsgleichgewichte der reinen Gase mit den bekannten *Monte-Carlo*-Simulationen ermittelt, wobei wieder von einer glatten Graphitoberfläche ausgegangen wurde. Die Ergebnisse der Simulationsrechnungen sind in der Abbildung 7-32 dargestellt.

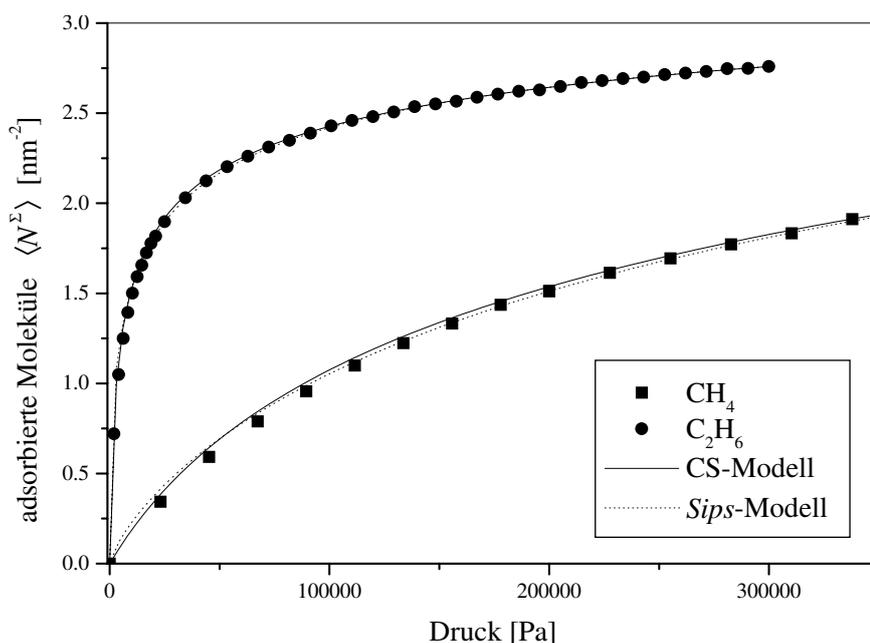


Abb. 7-32: Adsorptionsisothermen der Gase Methan und Ethan bei $T = 200$ K.

Um die Isothermengleichung der CS-Theorie an die Ethan-Isotherme anzupassen und die Gemischgleichgewichte vorzuberechnen, werden noch die Parameter für die geometrischen Wechselwirkungen benötigt. Wie die Winkelverteilung in Abb. 7-33 zeigt, adsorbiert das Ethan-Molekül überwiegend flach auf der Oberfläche ($\cos(\vartheta) = 0$, vgl. dazu Abbildung A-1 im Anhang). Für die Abschätzung der geometrischen Wechselwirkungen wurde deshalb vereinfachend angenommen, daß das Molekül stets den Polarwinkel $\vartheta = \pi/2$ zur Oberfläche einnimmt. Ermittelt man mit Hilfe der in Abschnitt 3.3.5 beschriebenen Simulationsrechnungen

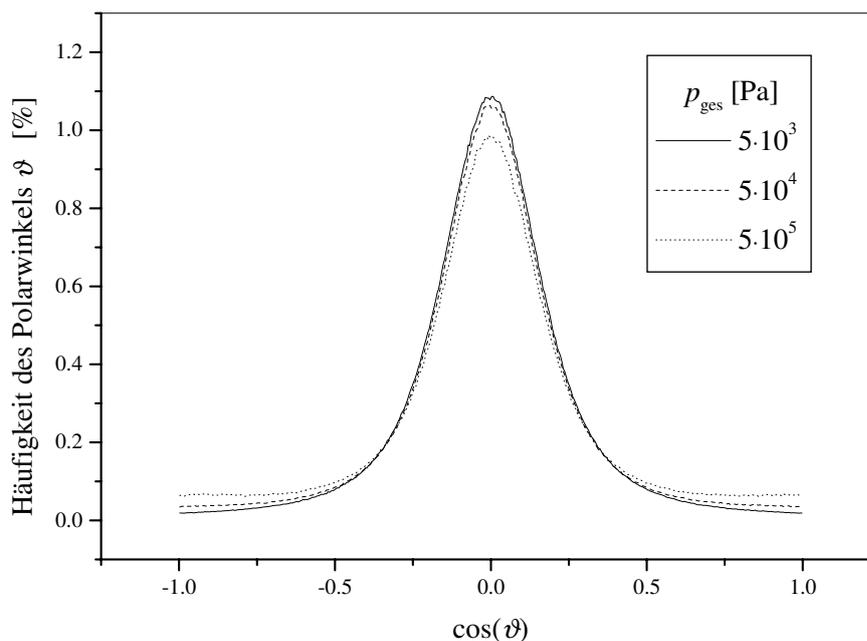


Abb. 7-33: Winkel-Häufigkeitsverteilung der adsorbierten Ethan-Teilchen (vgl. Abb. A-1 im Anhang).

die Plazierungswahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit der relativen Bedeckung der kontinuierlichen Oberfläche (Abb. 7-34), erhält man die benötigten Geometrieparameter. Berechnet man anhand der gefundenen Parameter das Gemischadsorptionsgleichgewicht und vergleicht dieses in Abb. 7-35 mit den Ergebnissen aus *Monte-Carlo*-Simulationen, stellt man überraschend fest, daß deutliche Differenzen zwischen Theorie und Simulation auftreten. Zwar werden die Gesamtbeladungen noch nahezu zutreffend vorhergesagt, doch ist die Adsorbatphase für alle untersuchten Drücke abweichend von der Modellvorhersage zusammengesetzt. Auch durch eine Auswertung der Simulationsergebnisse mit Hilfe der IAS-Theorie gelangt man zu keiner zufriedenstellenden Vorhersage. Offensichtlich scheint dieses Modell sogar noch weniger dazu geeignet zu sein, um das Gemischadsorptionsgleichgewicht zutreffend einzuschätzen. Als wahrscheinliche Ursache für die beobachteten Abweichungen kommt hier die eingangs diskutierte Problematik in Frage, nach der das Ethan Molekül aufgrund seiner Gestalt befähigt ist, unterschiedlich große Adsorptionsflächen zu bedecken. Vergleicht man die Potentialparameter ε in Tabelle 7-1, so zeigt sich, daß das Ethan nur dann gegenüber Methan aufgrund höherer Wechselwirkungsenergie bevorzugt adsorbiert, wenn beide Wechselwirkungszentren mit der Oberfläche in Wechselwirkung treten. Adsorbiert nun im Gemischgleichgewicht tatsächlich ein nicht zu vernachlässigender Anteil der Ethan Moleküle in der Art, daß nur eines der beiden CH_3 -Fragmente die Oberfläche bedeckt, würde man gegenüber den Modellvorhersagen einen zu hohen Anteil Ethan in der Adsorbatphase finden. Bestärkt wird diese Vermutung durch das in Abb. 7-36 dargestellte Gemischadsorptionsgleichgewicht, bei dem die linearen Ethan-Moleküle einen festen Winkel $\vartheta = \pi/2$ einnehmen und nur in der X - Y -Ebene Rotationsbewegungen ausführen. Dadurch wird das Molekül gezwungen stets flach auf der Oberfläche zu adsorbieren. Dieses Gleichgewicht läßt sich mit dem CS-Modell problemlos

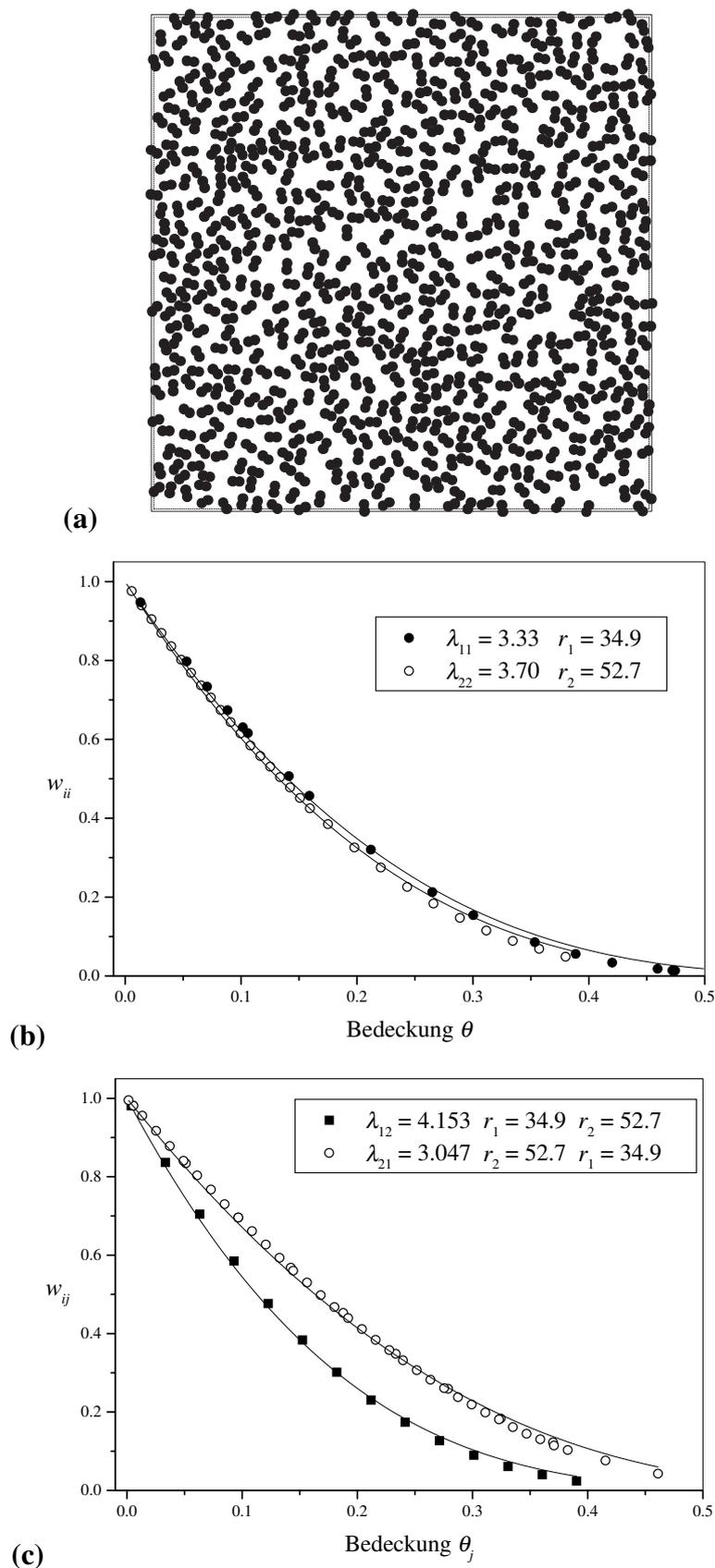
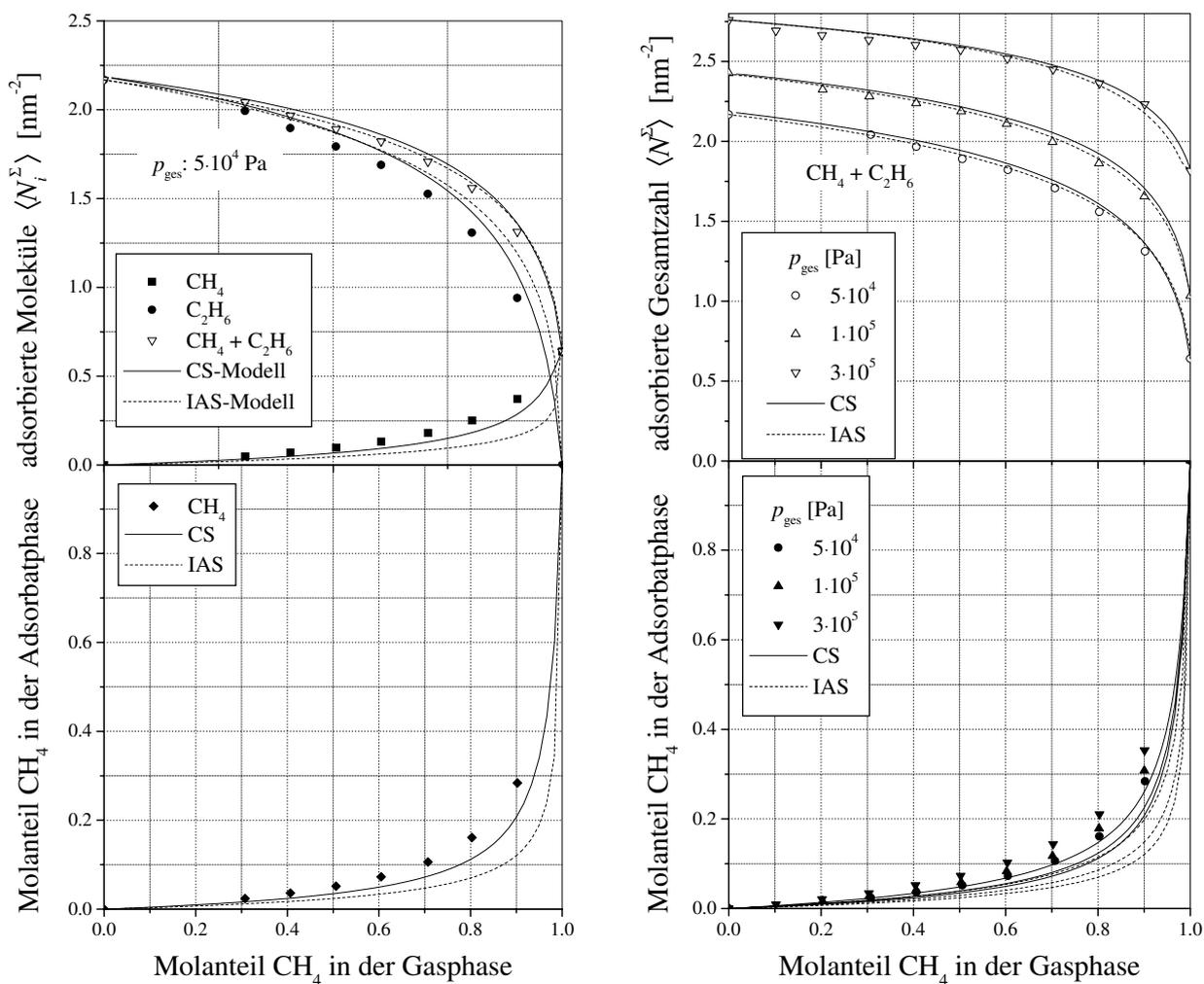


Abb. 7-34: Platzierungswahrscheinlichkeiten für die Adsorption von Methan- (Index = 1) und Ethan- (Index = 2) Teilchen auf einer kontinuierlichen Oberfläche.

(a) Momentaufnahme von 700 Ethan-Teilchen auf einer kontinuierlichen Oberfläche. Zur Bestimmung der Geometrieparameter werden die Teilchen als zwei überlappende Kreise dargestellt. (b) geometrischen Wechselwirkungen der Ethan-Teilchen, (c) geometr. Wechselwirkungen der Gemische aus Methan und Ethan.



(a) Partialisothermen und Zusammensetzung der Adsorbatphase bei $p = 5 \cdot 10^4$ Pa

(b) Gesamtbeladung und Zusammensetzung der Adsorbatphase bei unterschiedlichen Gesamtdrücken

Abb. 7-35: Koadsorption von Methan und Ethan an Graphit bei $T = 200$ K.

vorausberechnen. Der Argumentation folgend, findet man nun bei gleichen Adsorptivdrücken eine höhere Zahl adsorbierter Ethan-Moleküle im Reinstoff- und Gemischgleichgewicht.

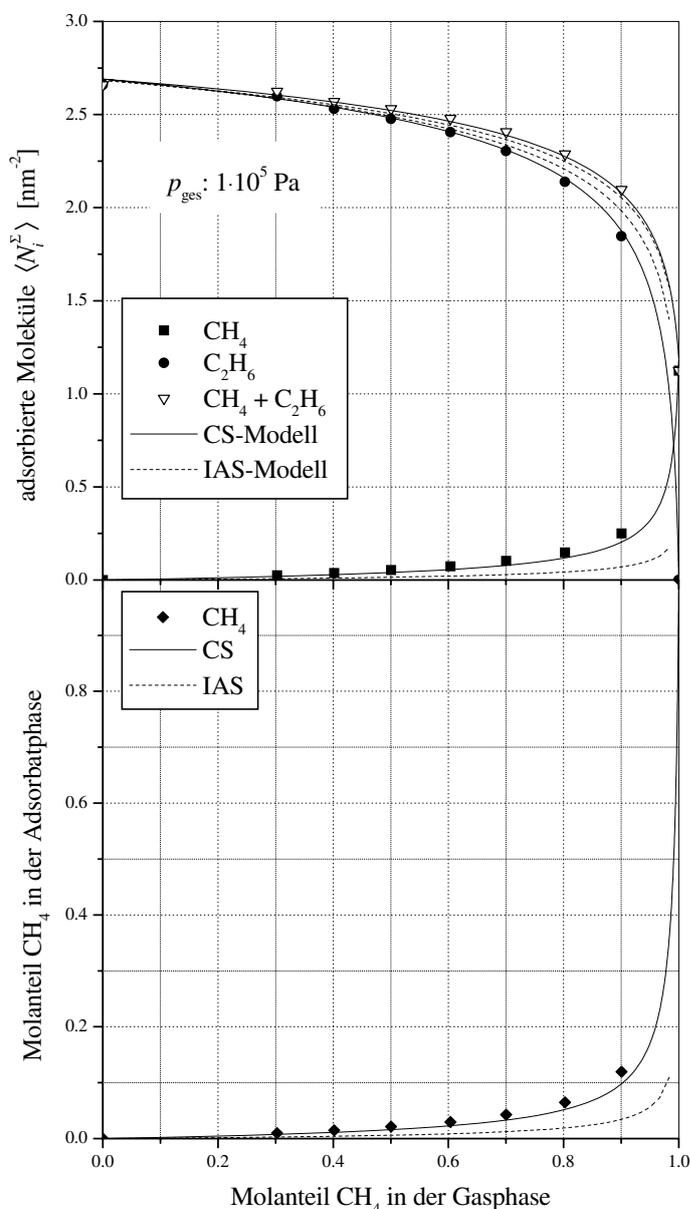


Abb. 7-36: Koadsorption von Methan und Ethan an Graphit bei $T = 200 \text{ K}$. Das Ethan-Molekül rotiert nur um die Z -Achse; $\vartheta = \pi/2$.

Als weiteres nicht-sphärisches Teilchen wurde die Reinstoff- und Gemischadsorption von Benzol ebenfalls auf einer regelmäßigen Graphitoberfläche untersucht. Nach *Evans* und *Watts* [90] lassen sich die Eigenschaften von flüssigem und gasförmigem Benzol mit einem 6-Zentren *Lennard-Jones* Potential akkurat beschreiben. Für die Modellierungen der Gas-Feststoff-Wechselwirkungen wurden die von ihnen angegebenen *Lennard-Jones*-Parameter ε/k_B ($= 77 \text{ K}$) und σ ($= 0.35 \text{ nm}$) übernommen. Die Wechselwirkungszentren, die durch je eine CH-Gruppe gebildet werden, befinden sich auf den Eckpunkten eines regelmäßigen Sechseckes mit dem Radius des Umkreises $B = 0.1756 \text{ nm}$. Auch bei diesem System wur-

den laterale Wechselwirkungen vernachlässigt, indem für die Beschreibung der molekularen Wechselwirkungen ein Hartkugel-Potential angesetzt wurde. Um die Molekülbewegungen von Benzol zu beschreiben, wird in jedem Bewegungsschritt neben einer Translation auch eine Rotation um eine der drei senkrecht zueinander stehenden Rotationsachsen ausgeführt (s. Anhang A.1).

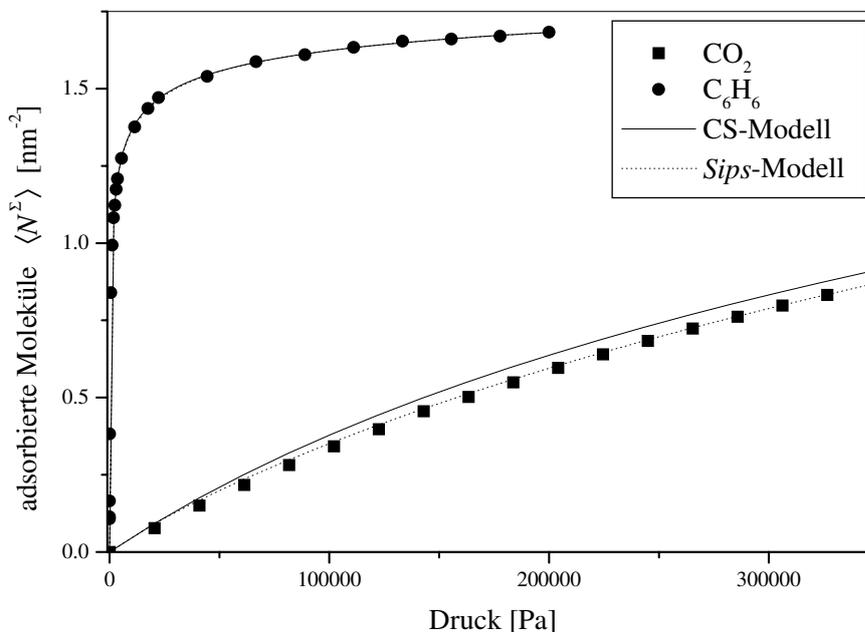
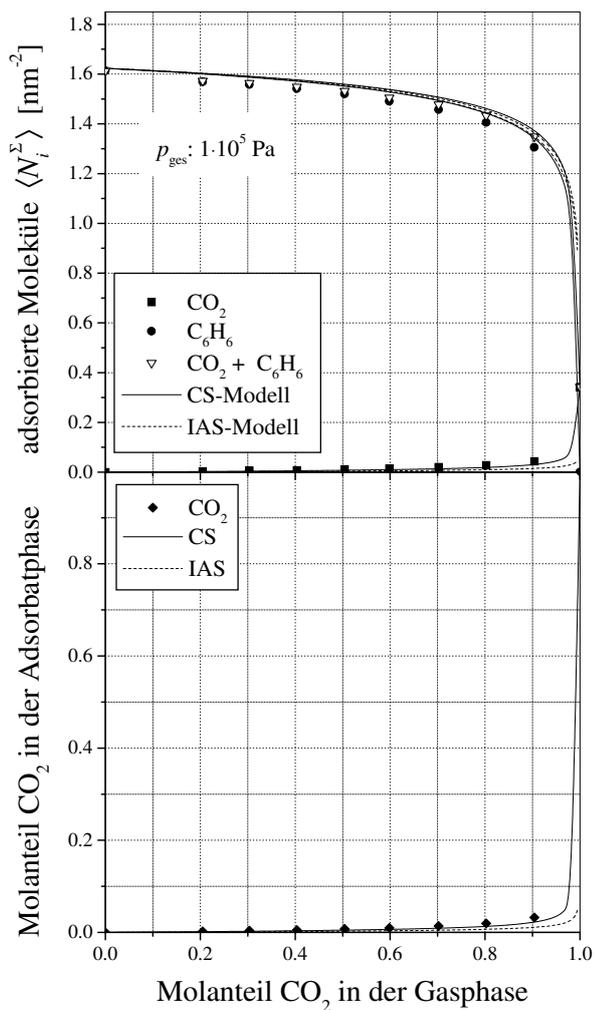
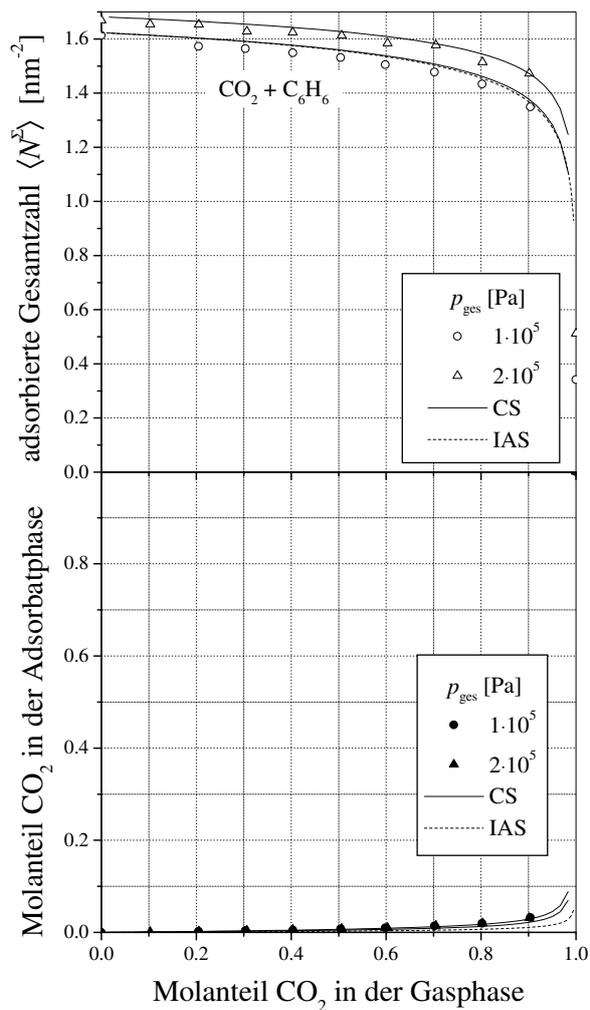


Abb. 7-37: Adsorptionsisothermen der Gase Kohlendioxid und Benzol bei $T = 300$ K.

Im folgenden wurde die Koadsorption zwischen Kohlendioxid und Benzol bei der Temperatur $T = 300$ K untersucht. Der Vergleich der Adsorptionsisothermen der reinen Adsorptive CO₂ und C₆H₆ in Abb. 7-37 verdeutlicht, daß das 6-Zentrenmolekül gegenüber dem Kohlendioxid, das in der Simulation als sphärisches Teilchen behandelt wurde, sehr viel stärkere Wechselwirkungen mit der Graphitoberfläche ausführt. Im Gemischgleichgewicht (Abb. 7-38) sind deshalb auch nur sehr geringe Anteile von Kohlendioxid zu finden. Da die Kohlendioxid-Moleküle aufgrund ihrer schwächeren Wechselwirkungen mit der Kohlenstoffoberfläche kaum um die Adsorptionsplätze konkurrieren, läßt sich in diesem Gleichgewicht der oben diskutierte Effekt nicht beobachten. Folglich lassen sich die Gemischisothermen mit dem CS- und dem IAS-Modell zufriedenstellend beschreiben.



(a) Partialisothermen und Zusammensetzung der Adsorbatphase bei $p = 1 \cdot 10^5$ Pa



(b) Gesamtbeladung und Zusammensetzung der Adsorbatphase bei unterschiedlichen Gesamtdrücken

Abb. 7-38: Koadsorption von Kohlendioxid und Benzol an Graphit bei $T = 300$ K.

7.3 Einfluß der Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen auf die Gasadsorption

Wertet man experimentell erhaltene Adsorptionsisothermen anhand verschiedener Adsorptionsmodelle aus, erhält man teilweise widersprüchliche Angaben zur Monoschichtkapazität der Adsorbensoberfläche. Während man i. d. R. mit dem *Langmuir*- und dem *BET*-Modell nahezu identische Werte für die Anzahl der Teilchen in der Monoschicht erhält, findet man mit dem *CS*-Modell oftmals einen deutlich höheren Wert (vgl. [20, 91]). Als Erklärung für diese Diskrepanz wurde von *Meyer* [20] angeführt, daß die im Sättigungszustand zwischen den Teilchen auftretenden Lücken dem Platzbedarf der Adteilchen zuzurechnen sind, wenn dieser Effekt nicht bereits im Modell berücksichtigt wurde. Das bedeutet, der effektive Platzbedarf eines Adteilchen ist um einiges größer als der eigentliche Molekülquerschnitt, sofern die Teilchen nicht auf einem Gitter mit fest definierten Adsorptionsplätzen adsorbieren. Diese Erklärung scheint zunächst sinnvoll, wenn man bedenkt, daß eine kontinuierliche Oberfläche niemals vollständig bedeckt wird. Die für die Bestimmung der Geometrieparameter durchgeführten Plazierungsversuche von kreisförmigen Teilchen auf einer kontinuierlichen Oberfläche verdeutlichen diesen Sachverhalt recht gut (vgl. dazu Abschnitt 3.3.5). Wie Abb. 7-39 zeigt, ist bereits bei einer Oberflächenbedeckung von 50% die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Teilchen auf einer beliebigen Position der Oberfläche einen freien Platz vorfindet, so gering, daß auch bei hohen Drücken kaum höhere Bedeckungen erreicht werden.

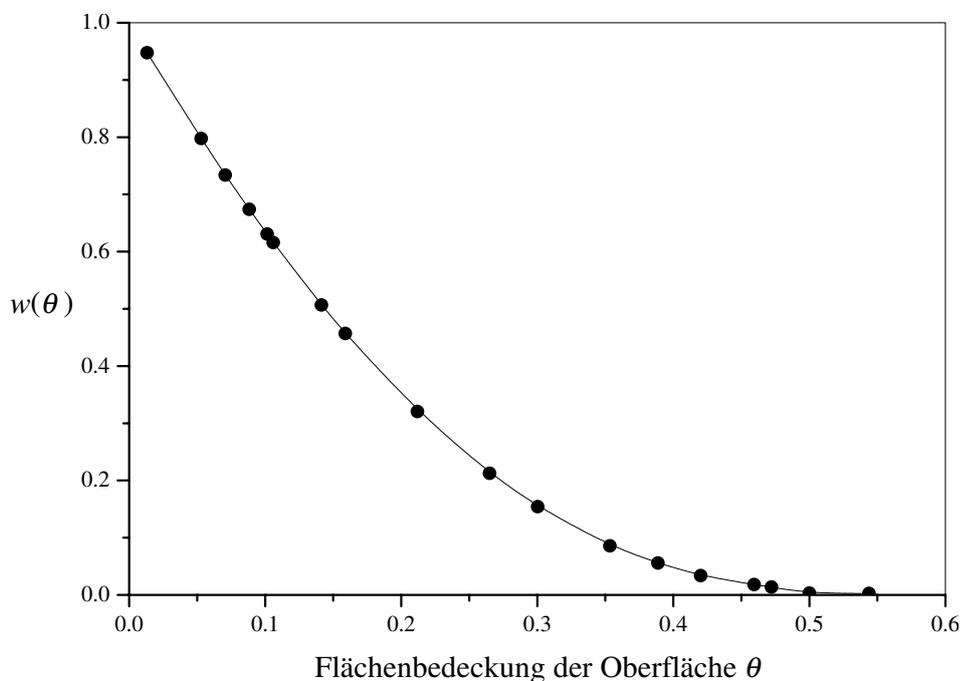


Abb. 7-39: Wahrscheinlichkeit für die Plazierung eines kreisförmigen Teilchens auf einer kontinuierlichen Oberfläche.

Dieses Adsorptionsverhalten kann allerdings nicht für reale Systeme gelten, da die Packungsdichte auf der Oberfläche mindestens der einer Flüssigkeit entsprechen sollte und damit der

Platzbedarf zweifelsohne geringer sein muß, als der Oberflächenbedarf eines „harten“ Teilchens. Die bislang besprochenen Computersimulationen auf einer ebenen Oberfläche mit beliebigen Adsorptionsplätzen haben gezeigt, daß mit dem CS-Modell immer dann die Monoschichtadsorption richtig wiedergegeben wurde, wenn die lateralen Wechselwirkungen durch ein Hartkörper-Potential beschrieben wurden. Berücksichtigt man bei den Computersimulationen hingegen laterale Wechselwirkungen in Form von *Lennard-Jones*-Paarpotentialen, ist das CS-Modell offenbar nicht mehr dazu geeignet die Anzahl der Teilchen in einer Monoschichtlage richtig zu bestimmen. Im folgenden werden die Ursachen für diese Beobachtungen ergründet. In diesem Zusammenhang wird auch die Brauchbarkeit der BET-Theorie und des *Langmuir*-Modells zur Beschreibung der Physisorption eines *Lennard-Jones*-Fluids diskutiert.

Zu diesem Zweck wurde das Adsorptionsverhalten von Argon auf einer regelmäßigen Graphitoberfläche mit Hilfe von *Monte-Carlo*-Simulationen untersucht. Wie in den vorigen Simulationen, wurde auch hier wieder ein großkanonisches Ensemble zugrundegelegt. Die Wechselwirkungen der Argonatome mit der Graphitoberfläche wurden mit dem „10-4-3“-Potential nach *Steele* (Gl. (6-39)) berechnet. Da die Filmdicke der Adsorbatphase bei Drücken nahe dem Sättigungsdruck mehr als 20 Atomdurchmesser betragen kann, mußte die Simulationsbox in Z -Richtung entsprechend groß dimensioniert werden. Um trotzdem die Anzahl der zu simulierenden Teilchen im Hinblick auf die benötigte Rechenzeit möglichst gering zu halten, wurde die Box auf der gegenüberliegenden Seite der Adsorbensoberfläche mit einer „harten“ Wand versehen. Durch die potentialfreie Wand läßt sich die Teilchenzahl im System nahezu halbieren. In ausreichender Entfernung zum Adsorbat verhalten sich die Teilchen wie in einer Gasphase. Der Abstand zwischen den beiden Wänden beträgt 60σ auf der Z -Achse. Die Seitenlänge der quadratischen Feststoffwand beträgt für alle Meßpunkte 15σ . Bei diesen Abmessungen dürfte die Endlichkeit der Simulationsbox keine Rolle spielen, zumal für die X - und Y -Raumrichtungen die üblichen periodischen Randbedingungen gelten. Für die Berechnung der Fluideigenschaften von Argon wurden die zwischenmolekularen Potentiale durch das in Gl. (6-30) angegebene *Lennard-Jones*-Potential modelliert. In Abbildung 7-40 ist die Adsorptionsisotherme von Argon für die Temperatur $T = 130$ K gezeigt. Hier wurde die relative Flächenbedeckung θ^Σ (vgl. Gl. (6-50)) gegen den relativen Druck p/p_{GI} aufgetragen.

7.3.1 BET-Modell

Da der Isothermenverlauf formal dem Typ IV (siehe dazu Abb. A-3) der von *Brunauer et al.* eingeführten sog. BDDT-Klassifizierung [93, 92] entspricht, war zunächst zu prüfen, ob mit dem BET-Modell eine sinnvolle Auswertung der Gleichgewichtsdaten gelingt.

Da dieses Modell häufig dazu benutzt wird, um Werte für die inneren spezifischen Oberflächen von technischen Trägermaterialien zu erhalten (DIN-Verfahren 66 131), ist der Vergleich der nach diesem Verfahren ermittelten BET-Oberfläche mit der tatsächlichen Oberfläche des Modellsystems ein Hinweis auf die Brauchbarkeit der Theorie. Für das Adsorptionsmodell

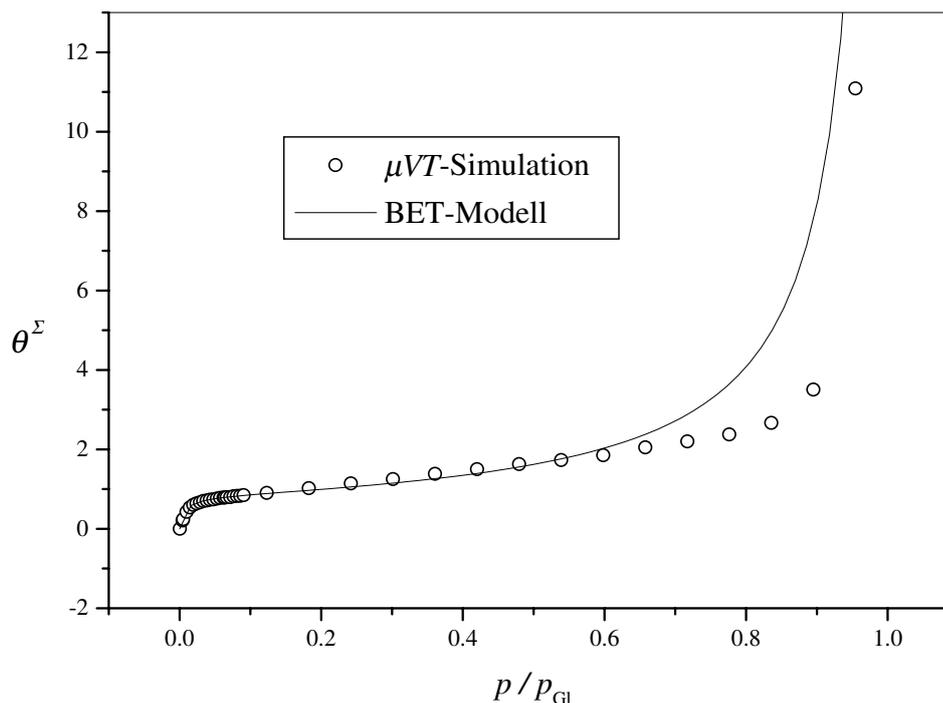


Abb. 7-40: Simulierte Adsorptionsisotherme von Argon an einer regelmäßigen Graphit-Oberfläche bei $T = 130$ K.

von *Brunauer, Emmett und Teller* (BET-Modell) [8] gelten ähnliche Annahmen wie für das *Langmuir*-Modell:

Die Oberfläche besteht aus energetisch gleichwertigen Adsorptionsplätzen, auf denen je ein Adsorptteilchen Platz findet. Die adsorbierten Moleküle führen keine lateralen Wechselwirkungen mit Nachbarteilchen der gleichen Adsorbatschicht aus. Die Adsorption erfolgt in mehreren Schichten, wobei die jeweils unteren Moleküle als Adsorptionsplatz für die darüberliegenden Moleküle dienen. Demzufolge ändert sich die Adsorptionenthalpie ab der zweiten Schicht für alle weiteren Schichten auf einen geringeren Wert, der etwa der Größenordnung der Verdampfungsenthalpie entspricht. Die Belegung der höheren Schichten kann auch vor der vollständigen Absättigung der tieferliegenden Schichten erfolgen. Adsorption und Desorption können jedoch nur an der jeweils obersten Molekülschicht stattfinden.

Für unendlich viele Teilchenschichten lautet die BET-Isothermengleichung:

$$\theta^\Sigma = \frac{N^\Sigma}{n^\infty} = \frac{Cp/p_{GI}}{(1 - p/p_{GI})(1 - p/p_{GI} + Cp/p_{GI})}, \quad (7-5)$$

worin mit n^∞ die adsorbierte Stoffmenge der ersten Molekülschicht im Sättigungszustand bezeichnet wird. p_{GI} ist der Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs im Gleichgewicht mit seiner kondensierten Phase und C die Isothermenkonstante, die sowohl von der Adsorptionswärme als auch von der Kondensationswärme des adsorbierenden Gases abhängt. Trägt man die ermittelten Gleichgewichtsdaten $\frac{p/p_{GI}}{N^\Sigma(1-p/p_{GI})}$ über p/p_{GI} auf, so sollte sich gemäß der Gleichung:

$$\frac{p/p_{GI}}{N^\Sigma(1 - p/p_{GI})} = \frac{1}{n^\infty C} + \frac{C - 1}{n^\infty C} p/p_{GI} \quad (7-6)$$

eine Gerade ergeben, falls die Adsorption nach der BET-Theorie erfolgt.

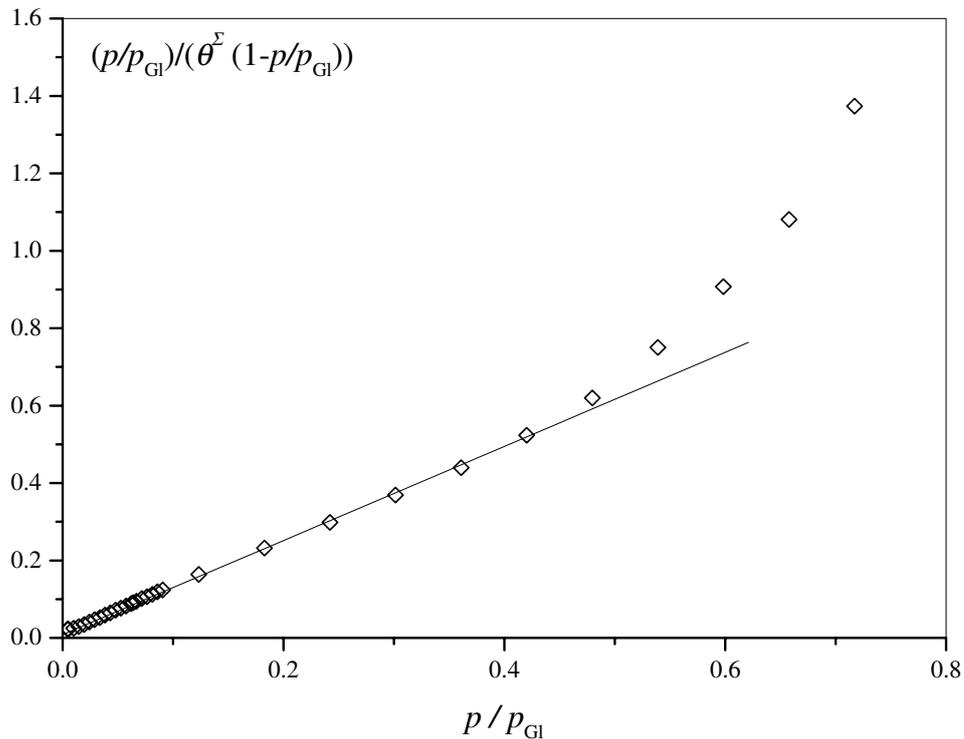


Abb. 7-41: Linearer Bereich der Argon Isotherme aus Abb. 7-40 gemäß Gl. (7-6).

Wie Abbildung 7-41 zeigt, besteht der lineare Zusammenhang der Isothermengleichung (7-6) lediglich bis zu einem Relativdruck von $p/p_{\text{Gl}} = 0.5$. Interessanterweise ist das ungefähr der Punkt, an dem sich an die geordneten Atomlagen weitere Adsorbatschichten mit geringerer Ordnung anschließen. Diese haben in etwa die Dichte der kondensierten Flüssigkeit. Dieser Sachverhalt wird durch das Dichteprofil in Abb. 7-42 verdeutlicht.

T [K]	BET-Modell		BET-Oberfläche	
	C [-]	n^∞ [nm^{-2}]	A_{BET} [nm^2]	Abw. [%]
120	276.411	6.99	24.1	-3.7 %
130	145.004	6.46	22.3	-10.6 %

Tab. 7-3: Isothermenparameter für das BET-Modell.

Berücksichtigt man für die Auswertung der Daten nur den Bereich der Isotherme, der bei einer Auftragung nach Gl. (7-6) linear verläuft, ermittelt man aus dem Ordinatenabschnitt und der Steigung der Geraden die in Tabelle 7-3 aufgelisteten Werte für die Parameter n^∞ und C . Die ermittelte Monoschichtkapazität läßt sich nun nutzen, um zu prüfen, ob die Adsorbensoberfläche tatsächlich mit der BET-Oberfläche übereinstimmt. Dazu wird der Platzbedarf σ_{M} eines adsorbierten Teilchens mit der Zahl der Teilchen in der monomolekularen Schicht multipliziert:

$$A_{\text{BET}} = N^\infty \sigma_{\text{M}}. \quad (7-7)$$

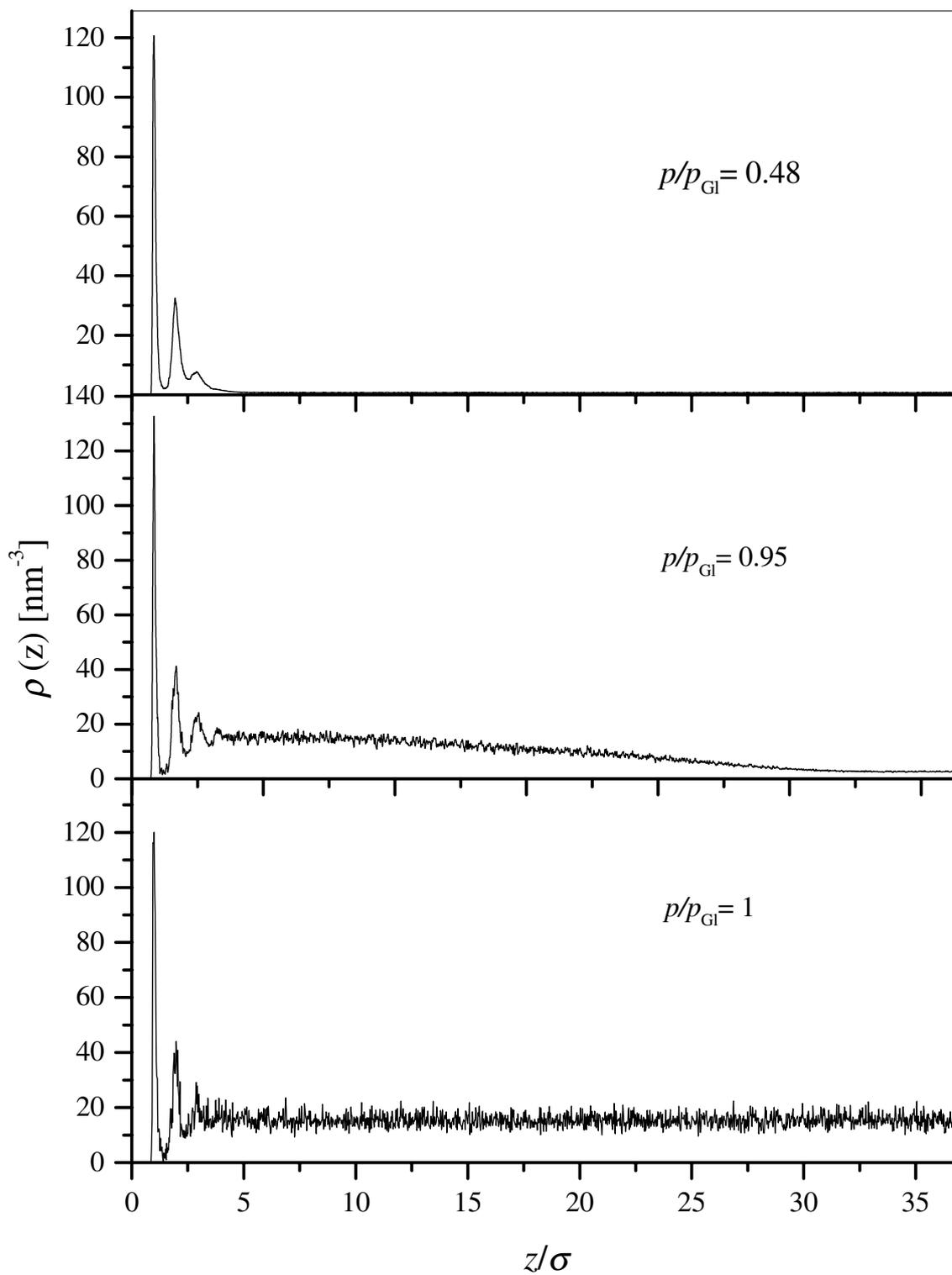


Abb. 7-42: Dichteprofil für die Grenzfläche fest-gasförmig im System Argon / Graphit bei $T = 130$ K und verschiedenen Gasdichten.

Für die Abschätzung des Oberflächenbedarfs einer Teilchensorte nimmt man i. d. R. an, daß die Moleküle im Adsorbat genauso dicht gepackt sind, wie in einer siedenden Flüssigkeit. Anhand von geometrischen Betrachtungen kann man aus der Packungsdichte am Siedepunkt der Flüssigkeit die Beziehung:

$$\sigma_M = 1.0911 \left(\frac{V_m}{N_A} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (7-8)$$

ableiten. Mit dieser Gleichung erhält man für ein Argonatom den Platzbedarf von $\sigma_M = 13.8 \text{ \AA}^2$ [94]. Nach Gl. (7-7) ergibt sich für das Modellsystem eine BET-Oberfläche von 24.1 nm^2 . Dieser Wert stimmt mit der tatsächlichen Oberfläche (25 nm^2) im Rahmen der von Gregg und Sing [94] angegebenen Genauigkeit von $\pm 5\%$ für ein Argon / Kohlenstoff-System überein.

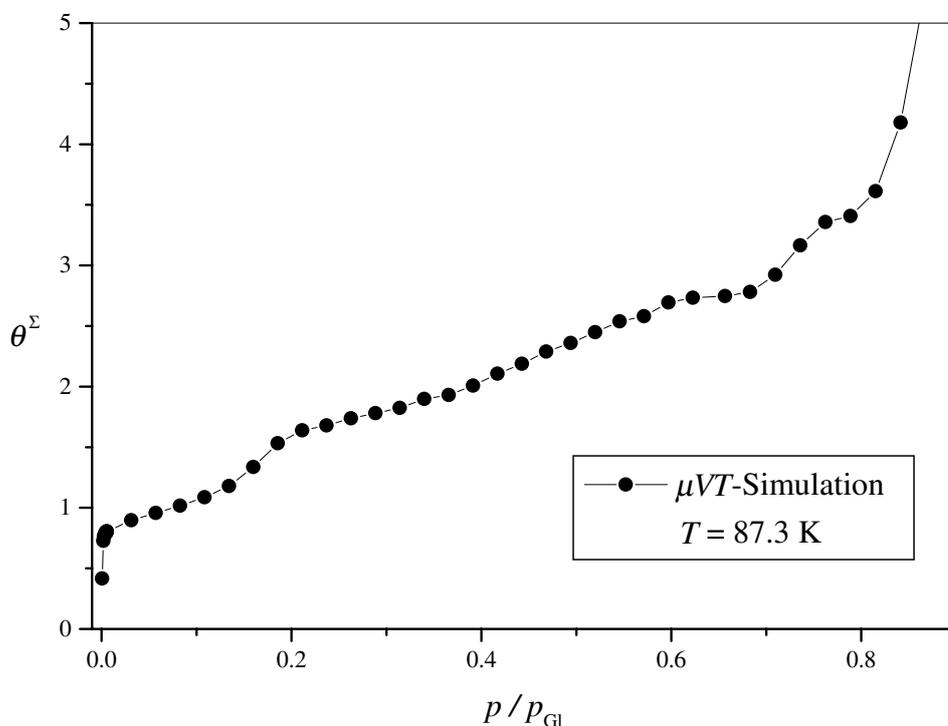


Abb. 7-43: Stufenförmiger Verlauf der Argon Adsorptionsisotherme bei $T = 87 \text{ K}$.

Bei Temperaturen nahe der Siedetemperatur zeigt sich ein stufenförmiger Verlauf der Adsorptionsisotherme (Abb. 7-43), die dem Typ VI der BDDT-Klassifizierung entspricht. Hier deutet sich der schichtweise Aufbau der Atomlagen an. Offenbar wird jede Adsorptionschicht solange vervollständigt, bis die abstoßenden Kräfte zwischen den adsorbierten Teilchen überwiegen und der Aufbau der nächsten Schicht erfolgt. Demzufolge hat jede Atomschicht eine von der vorigen Schicht verschiedene Adsorptionseenthalpie.

7.3.2 Monoschicht-Modelle

Berücksichtigt man für die Auswertung der Isotherme in Abbildung 7-40 nur den Bereich bis zu beginnender Mehrschichtenadsorption, lassen sich die Gleichgewichtsdaten auch mit dem

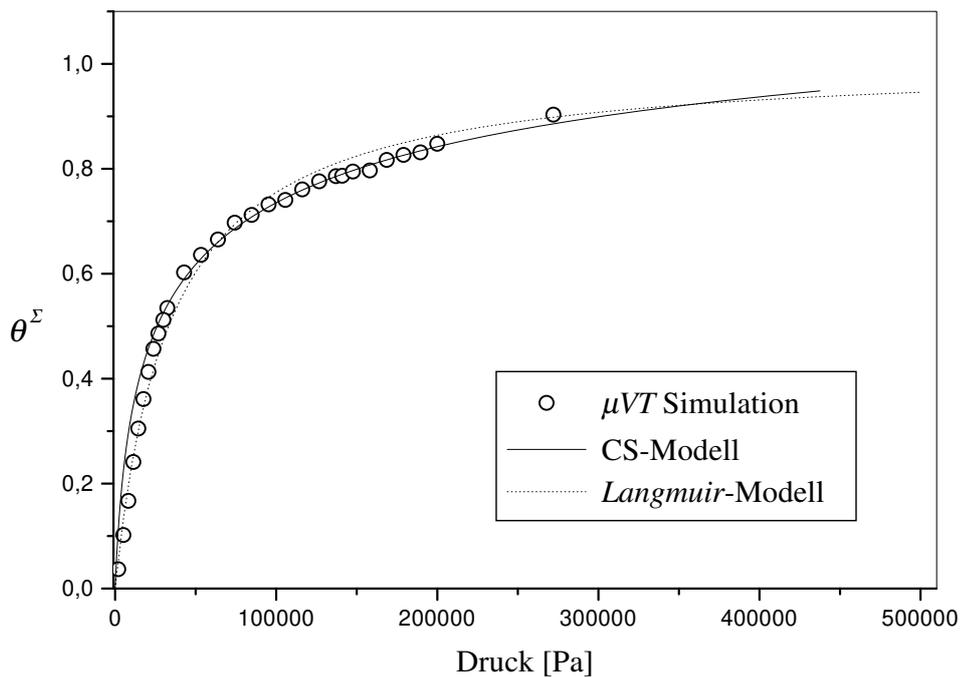


Abb. 7-44: Langmuir- und CS-Isotherme angepaßt an die simulierte Argon Isotherme an Graphit bei $T = 130$ K.

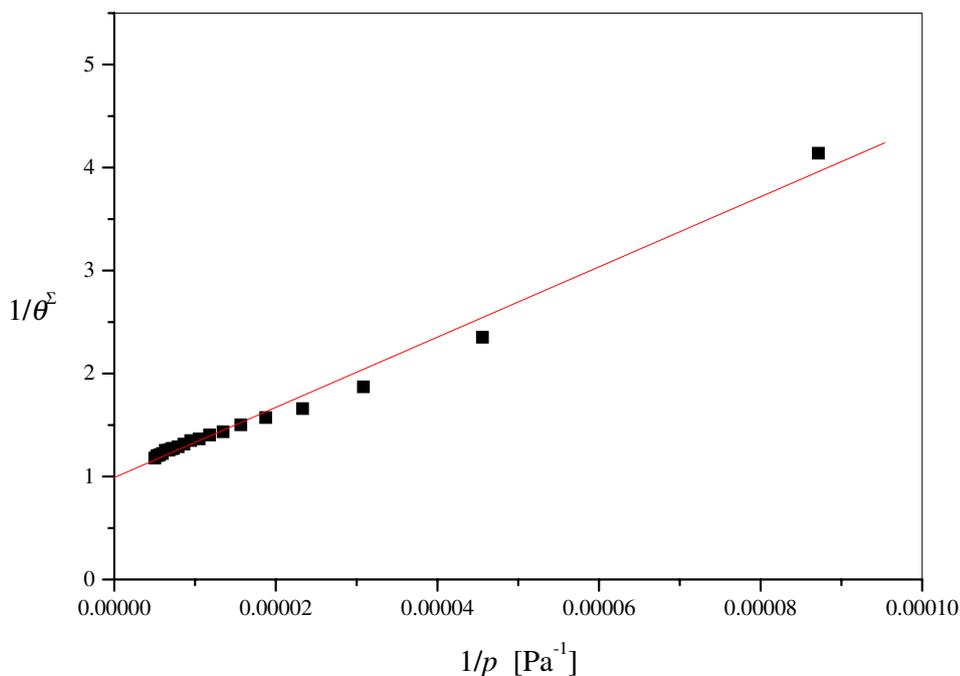


Abb. 7-45: Gültigkeitsbereich der Langmuir-Isotherme.

Langmuir-Modell beschreiben. Wie Abb. 7-44 und 7-45 zeigt, folgt die nach *Langmuir* ermittelte Isotherme dem Verlauf der Punkte bis zu einem Gleichgewichtsdruck von $p = 2 \cdot 10^5$ Pa ($p/p_{\text{Gl}} = 0.09$). Obwohl bei diesem Druck bereits der Aufbau der zweiten Schicht begonnen hat, wird die Monoschichtkapazität, wie schon mit dem BET-Modell, richtig bestimmt. Die Beschreibung der Meßwerte gelingt auch mit dem CS-Modell (Gl. (3-59)), wenn man für die Anpassung der Isothermenparameter ebenfalls nur die Werte vor einsetzender Mehrschichtenadsorption heranzieht. Allerdings ermittelt man einen um etwa den Faktor 2 zu hohen Wert für die Teilchenzahl in der ersten Schicht (siehe Tab. 7-4).

T [K]	CS-Modell			<i>Langmuir</i> -Modell	
	K [Pa^{-1}]	n^∞ [nm^{-2}]	λ [-]	b [Pa^{-1}]	n^∞ [nm^{-2}]
120	$6.0787 \cdot 10^{-5}$	16.277	3	$8.579 \cdot 10^{-5}$	7.542
130	$3.735 \cdot 10^{-5}$	15.408	3	$2.963 \cdot 10^{-5}$	7.984

Tab. 7-4: Isothermenparameter für das CS-Modell und das *Langmuir*-Modell.

Dieses Ergebnis zeigt, daß sich die anfängliche Vermutung bestätigt hat, nach der man mit dem CS-Modell falsche Aussagen über die Größe der Adsorbensoberfläche erhält. Verantwortlich für diese Fehleinschätzung sind vermutlich die zwischenmolekularen Anziehungen der Argonatome, die dafür sorgen, daß die Atome im adsorbierten Zustand wesentlich näher zusammenrücken, als es die Teilchenstatistik der CS-Theorie vorgibt. Informationen über den Ordnungszustand der Teilchen, erhält man aus ihrer radialen Verteilungsfunktion.

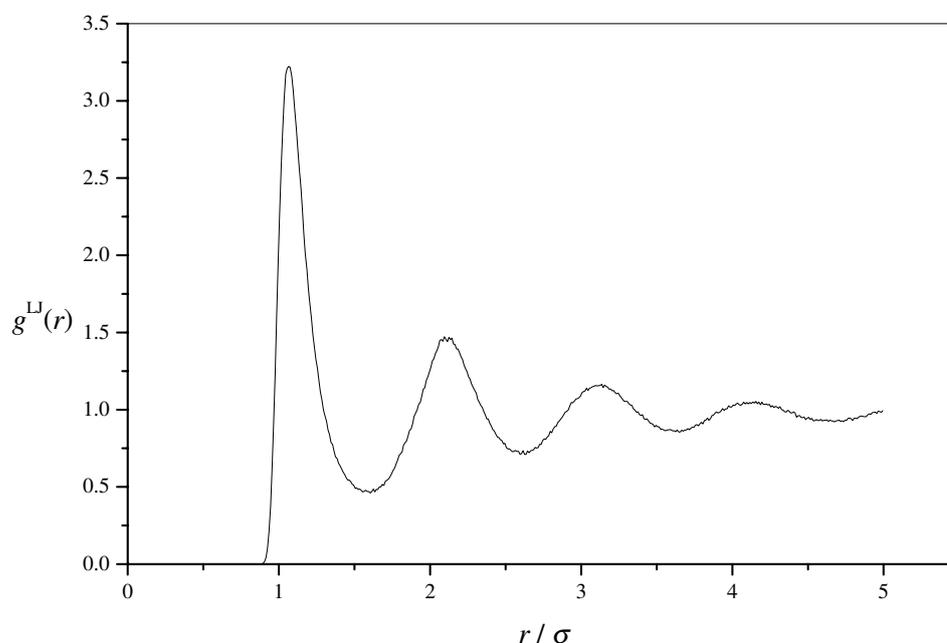


Abb. 7-46: Radiale Verteilungsfunktion der adsorbierten Argon-Atome in der Monoschicht.

Abb. 7-46 zeigt die zweidimensionale, radiale Verteilung der Argonatome in der ersten Atomlage bei einem Gleichgewichtsdruck von $2 \cdot 10^6$ Pa und $T = 130$ K. Bei diesen Bedingungen

liegt das Argon bereits als Kondensat vor und die Oberflächenbedeckung mit Monoschichtteilchen hat ihr Maximum erreicht. Die Intensitäten und die Lage der Maxima in Abb. 7-46 lassen eine relativ starke Ordnung der adsorbierten Atome vermuten. Da allerdings der Abstand des ersten Maximums nicht exakt mit dem Gleichgewichtsabstand im *Lennard-Jones*-Potential übereinstimmt und die Minima der Kurve keine Nullstellen sind, entspricht die Packung der ersten Atomschicht keiner hexagonal dichtesten Anordnung. Um einen optischen Eindruck über die Dichte der Packung zu erhalten wurde eine zufällige Teilchenkonfiguration der ersten Molekülschicht bei dem Druck $p = 2 \cdot 10^6$ Pa herausgegriffen und in Abb. 7-47 als zweidimensionale Aufsicht auf die Oberfläche dargestellt.

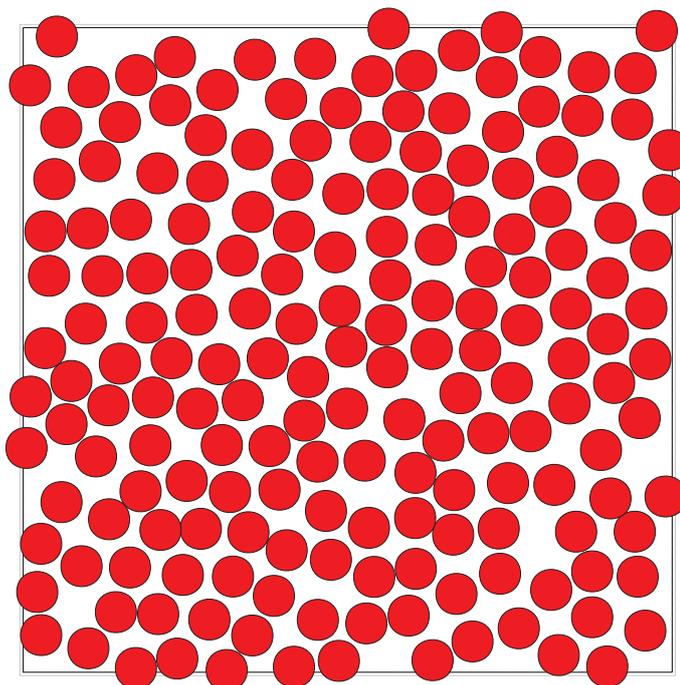


Abb. 7-47: Packung von Argon Atomen in der ersten Molekülschicht bei einem Druck von $p = 2 \cdot 10^6$ Pa, $T = 130$ K.

Aus dem tatsächlichen Platzbedarf der Monoschichtteilchen berechnet sich eine Packungsdichte von 0.67. Diese ist 5% geringer als die einer hexagonal dichtesten Kugelpackung von *Lennard-Jones*-Teilchen. Berücksichtigt man für die Berechnung der relativen Bedeckung der Oberfläche nur die Teilchen, die der ersten Schicht angehören, wird immerhin ein Bedeckungsgrad von 93.5% erreicht.

Vergleicht man die radiale Verteilungsfunktion mit der, die man bei den gleichen Bedingungen in einem Hart-Kugel-Fluid aufnimmt (Abb. 7-48), zeigt sich ein deutlicher Unterschied in dem Ordnungszustand der Atome der Monoschicht. Die den Maxima folgenden Minima sind wesentlich weniger stark ausgeprägt. Während das *Lennard-Jones*-Fluid auf der Oberfläche noch eine deutliche Fernordnung hat, lassen sich bei dem Hart-Kugel-Modell bereits nach zwei Atomabständen keine regelmäßigen Anordnungen der Atome mehr erkennen. Vergleicht man die zweidimensionale Verteilungsfunktion (2D) des Hart-Kugel-Modells mit der radialen

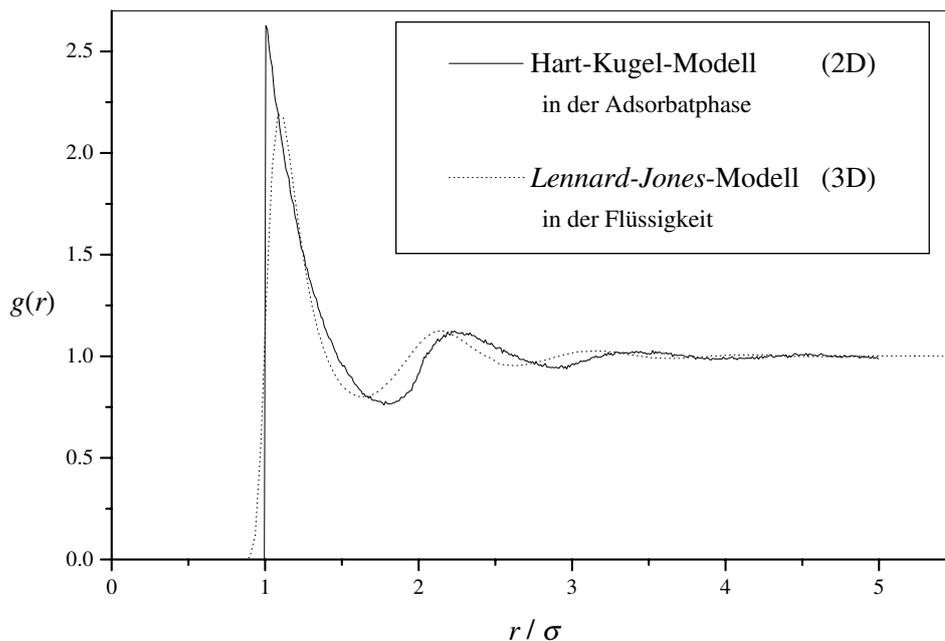


Abb. 7-48: Radiale Verteilungsfunktion der adsorbierten Teilchen in der Monoschicht für ein Hart-Kugel-Fluid im Vergleich zur radialen Verteilung von *Lennard-Jones*-Teilchen in einer Flüssigkeit.

3D-Verteilung der *Lennard-Jones*-Atome in der flüssigen Phase (siehe Abb. 7-48), zeigt sich ein ähnlicher Kurvenverlauf. Diese Ähnlichkeit deutet darauf hin, daß der Ordnungszustand in der Adsorbatschicht eines Hart-Kugel-Fluids dem von Flüssigkeitsmolekülen gleicht. Die Packungsdichte in der Monoschicht erreicht bei dem Druck $p = 2 \cdot 10^6$ Pa lediglich den Wert von 0.46.

Die in Abschnitt 3.3.5 beschriebenen Platzierungsversuche von kreisförmigen Teilchen auf einer Oberfläche haben gezeigt, daß bei Oberflächenbedeckungen von mehr als 50% das sog. *jamming limit* [46] erreicht ist. Die Oberfläche ist dann nahezu vollständig blockiert und die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen auf einen freien Adsorptionsplatz trifft, ist äußerst gering. Diese Beobachtungen lassen sich durch die Simulation des Argon / Graphit-Systems bestätigen, wenn man die Wechselwirkungen der Fluidteilchen durch ein Hart-Kugel-Modell beschreibt. Auch hier werden Bedeckungen von lediglich 52% im Sättigungsbereich der Isotherme erreicht. Werden jedoch die Argon-Argon-Wechselwirkungen durch ein *Lennard-Jones*-Potential modelliert, wird die Oberfläche fast vollständig mit Monoschichtteilchen bedeckt. Offensichtlich tritt hier die von der Teilchengeometrie abhängige Behinderung adsorbierender Teilchen gegenüber den energetischen Wechselwirkungen in den Hintergrund. Da diese Wechselwirkungen in dem CS-Modell keine Berücksichtigung finden, berechnet sich anhand des Modells trotz der relativ schwachen Argon-Argon-Wechselwirkungskräfte ein zu geringer Bedeckungsgrad. Folglich würde man die spezifische Oberfläche zu hoch einschätzen, wenn man diese analog zur BET-Oberfläche aus der Anzahl der maximal adsorbierten Teilchen in der untersten Molekülschicht und dem mit Gl. (7-8) definierten Platzbedarf eines adsorbierten Teilchens berechnet.

Nach der *Langmuir*-Theorie führt die fehlende Berücksichtigung der geometrischen Behinderungen adsorbierender Teilchen grundsätzlich zu einer vollständigen Bedeckung der Oberfläche, wenn sich die Isotherme dem Sättigungsbereich nähert. So bewirkt die erhöhte Packungsdichte sich anziehender Adsorbatteilchen eine gegenüber der CS-Isotherme verbesserten Übereinstimmung mit experimentell ermittelten Isothermen. Vernachlässigt man nämlich bei der Simulation der Argon-Adsorptionsisotherme die Fluid-Fluid-Wechselwirkungen, indem man für sie das Potential für harte Kugeln ansetzt, wird die Bedeckung nach *Langmuir* viel zu hoch eingeschätzt. Aufgrund der entgegengesetzten Wirkung zweier nicht berücksichtigter Effekte erhält man i. d. R. mit dem *Langmuir*-Modell einen vernünftigen Wert für die Monoschichtkapazität. Da für das BET-Modell dieselbe Argumentation gilt, ist es nicht überraschend, daß die anhand der *Monte-Carlo*-Simulation ermittelte BET-Oberfläche mit der tatsächlichen Oberfläche des Modellsystems nahezu übereinstimmt. Würden sich die adsorbierenden Teilchen jedoch auf der Oberfläche wie harte Kugeln verhalten, könnte man weder von dem BET-Modell noch von dem *Langmuir*-Modell erwarten, daß es die Bedeckung der Oberfläche richtig beschreibt.

Da keines der diskutierten Modelle den realen Adsorptionsmechanismus richtig beschreibt, kann nur die gleichzeitige Berücksichtigung von geometrischen und energetischen Wechselwirkungen eine zuverlässige und befriedigende Lösung der Problematik bewirken. Allerdings gibt es für diese komplexe Aufgabenstellung noch keinen brauchbaren Ansatz, der zu einer geschlossenen Isothermengleichung führt.

7.3.3 Energie der Adsorption und isostere Adsorptionswärme

Nachdem sich gezeigt hat, daß die experimentell ermittelte Teilchenzahl der Monoschicht in einem gegebenen Adsorptionssystem von dem angenommenen Adsorptionsmechanismus abhängt, ist es interessant zu untersuchen, ob der Adsorptionskoeffizient b des *Langmuir*-Modells bzw. K des CS-Modells ebenfalls unterschiedliche Bedeutungen haben. Da sich beide Isothermengleichungen bei niedrigen Gleichgewichtsdrücken auf die *Henry*-Beziehung zurückführen lassen, sollten die Parameter ähnliche Werte annehmen.

Über die Beziehung:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{E^a}{RT}\right), \text{ mit } k = \begin{cases} b & \text{für die } \textit{Langmuir}\text{-Isotherme} \\ K & \text{für die CS-Isotherme} \end{cases} \quad (7-9)$$

lassen sich mit den Temperaturabhängigkeiten der jeweiligen Adsorptionskoeffizienten die E^a -Werte bestimmen und mit der isosteren Adsorptionswärme vergleichen. Diese läßt sich mit Hilfe der Gleichung von *Clausius* und *Clapeyron* ebenfalls aus der Temperaturabhängigkeit der Adsorption ermitteln:

$$q_{\text{st}} = -R \left(\frac{\partial \ln p}{\partial (1/T)} \right)_{N\Sigma} \quad (7-10)$$

Die isostere Adsorptionswärme läßt sich allerdings auch direkt als Ensemble-Mittelwert über die Beziehung:

$$q_{\text{st}} = - \left(\frac{\partial \langle U^a \rangle}{\partial \langle N^a \rangle} \right)_{T,A} + k_B T \quad (7-11)$$

erhalten [97]. Vernachlässigt man die Änderung der kinetischen Energie während des Adsorptionsvorgangs, ist $\langle U^a \rangle$ die potentielle Energie und $\langle N^a \rangle$ die Zahl der adsorbierten Teilchen im Konfigurationsmittel.

Für die Bestimmung der unterschiedlichen energetischen Werte wurde die Adsorption von Argon in dem beschriebenen Modellsystem bei den Temperaturen 110, 120, 130, 140, 150 und 160 K ermittelt und die erhaltenen Isothermen in Bereichen der Monoschichtbelegung entsprechend den Gleichungen (7-9) und (7-10) ausgewertet.

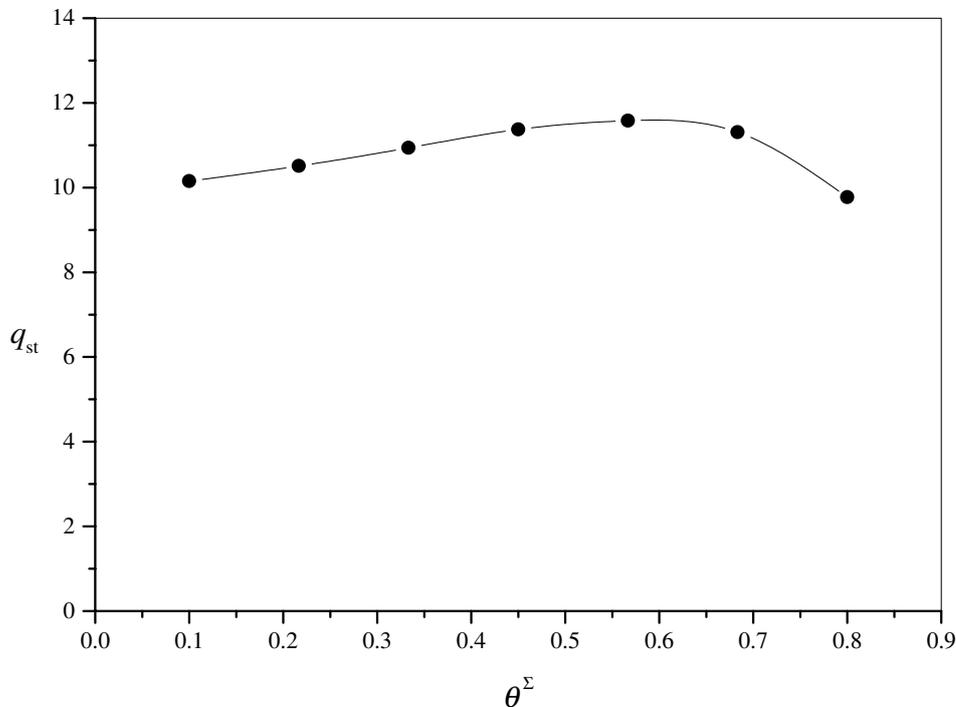


Abb. 7-49: Isostere Adsorptionswärme von Argon an Graphit in Abhängigkeit von der Oberflächenbedeckung.

In Abbildung 7-49 ist der Verlauf der isosteren Adsorptionswärme in Abhängigkeit der Oberflächenbedeckung dargestellt. Man erkennt, daß die isostere Adsorptionswärme bis zu einer Bedeckung von $\theta^\Sigma \approx 0.7$ aufgrund der mit zunehmender Bedeckung an Bedeutung gewinnenden lateralen Wechselwirkungen der adsorbierten Argon-Atome leicht ansteigt. Bei höheren Flächenbedeckungen fällt q_{st} wieder ab, da nun auch höhere Adsorbatschichten ausgebildet werden. Ermittelt man aus diesen Werten die integrale Adsorptionswärme entsprechend der Beziehung:

$$q_{\text{int}} = \frac{1}{n^\infty} \int_0^{n^\infty} q_{\text{st}} dn^\infty, \quad (7-12)$$

erhält man einen von der Bedeckung unabhängigen Wert. Dieser Wert ist mit den Adsorptionswärmern, die man anhand der Gl. (7-9) aus der Temperaturabhängigkeit der Adsorptionskonstanten der *Langmuir*- bzw. der CS-Isotherme erhält, in Tabelle 7-5 verglichen. Es zeigt sich,

energetische Werte		[kJ/mol]
<i>Langmuir</i>	E^a	11.01
CS-Modell	E^a	9.9
Gl. (7-12) ($T = 130$ K)	q_{int}	10.95
Gl. (7-15) ($T = 120$ K)	q_{st}	9.71
Gl. (7-15) ($T = 130$ K)	q_{st}	9.79
Experiment [96]	q_{st}	9.5

Tab. 7-5: Energetische Werte für die Adsorption von Argon an Graphit.

daß die unterschiedlich bestimmten Adsorptionswärmern recht gut übereinstimmen. Betrachtet man also das untersuchte Adsorptionssystem als energetisch homogen, erhält man sowohl mit dem *Langmuir*- als auch dem CS-Konzept vernünftige Werte für die bei der Adsorption frei werdende Adsorptionswärme. Die Werte decken sich auch recht gut mit dem experimentellen Wert, den *Avgul* und *Kiselev* [96] für die Adsorption von Argon an graphitierten Kohlenstoff gefunden haben (s. Tab. 7-5). Bedingt durch die schwachen Wechselwirkungen der Argonatome mit der Feststoffoberfläche unterscheiden sich die ermittelten Werte kaum von der Verdampfungswärme, die für Argon 6.42 kJ/mol beträgt [98].

Zum Vergleich läßt sich noch ein theoretisch berechneter Wert heranziehen. Bei kleinen Bedeckungen ($\theta < 0.002$), im sog. *Henry*-Bereich, ist die Bedeckung annähernd proportional dem Gleichgewichtsdruck. Die Proportionalitätskonstante K^H ist durch die Beziehung:

$$K^H = \lim_{p \rightarrow 0} (N^\Sigma / p) \quad (7-13)$$

gegeben und läßt sich für das gegebene Modellsystem aus der potentiellen Energie eines Argon-Atoms im Feld der Graphitoberfläche berechnen:

$$K^H = \frac{1}{k_B T} \int_V \left(\exp \left\{ \frac{-v^{\text{sf}}(z)}{k_B T} \right\} - 1 \right) dz. \quad (7-14)$$

Die Integration des Gas/Feststoffpotentials erfolgte numerisch mit Hilfe der *Simpson*-Regel und ergab für $T = 120$ K den Wert $K^H = 4.853 \cdot 10^{-4} \mu\text{mol}/(\text{Pa m}^2)$ und $K^H = 2.326 \cdot 10^{-4} \mu\text{mol}/(\text{Pa m}^2)$ für $T = 130$ K. Mit Hilfe der *Henry*-Konstanten lassen sich schließlich die isosteren Adsorptionswärmern für die unbedeckte Oberfläche angeben:

$$q_{\text{st}}(\theta = 0) = R \left(\frac{\partial \ln K^H}{\partial (1/T)} \right). \quad (7-15)$$

Da die Adsorbensoberfläche im untersuchten System energetisch homogen ist und die lateralen Wechselwirkungen relativ schwach sind, sollten die nach Gl. (7-15) bestimmten q_{st} -Werte

ebenfalls recht gut mit den zuvor bestimmten isosteren Adsorptionswärmern des Systems und den E^a -Werten korrelieren. Die numerische Berechnung der Ableitung ergibt mit 9.53 und 9.54 kJ/mol für $T = 120$ bzw. $T = 130$ K tatsächlich die erwarteten Werte.

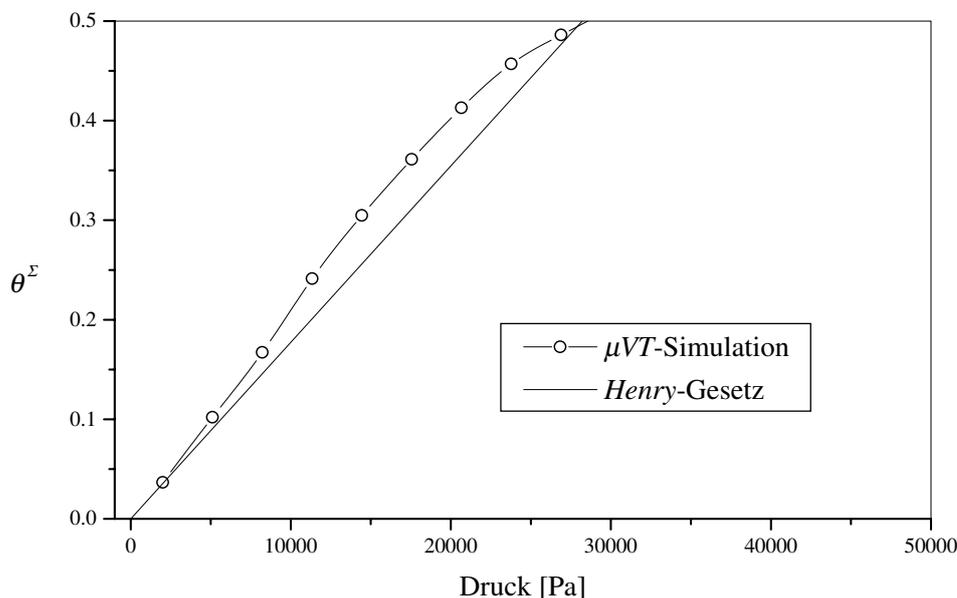


Abb. 7-50: Adsorptionsisotherme von Argon bei $T = 130$ K im Bereich geringer Bedeckungen.

In Abb. 7-50 ist die mit Gl. (7-14) theoretisch berechnete *Henry*-Gerade zusammen mit den im Simulationsexperiment ermittelten Gleichgewichtspunkten dargestellt. Es zeigt sich, daß die Werte aus den Simulationen im linearen Bereich der Isothermen etwas stärker ansteigen als die theoretisch berechneten. Hierfür sind die Argon-Argon-Wechselwirkungen verantwortlich zu machen, die offensichtlich auch schon bei den geringen Bedeckungen ihre Wirkung zeigen.

7.3.4 Vergleich von Molekular-Simulation und Experiment

Grundsätzlich lassen sich reale Adsorptionsgleichgewichte durch Simulationen auf molekularer Ebene vorausberechnen. Eine Grundvoraussetzung für eine erfolgreiche Modellierung der Adsorption mit Hilfe von *Monte-Carlo*- oder auch mit Molekular-Dynamischen-Verfahren ist die Kenntnis des funktionellen Zusammenhangs zur Berechnung der potentiellen Energie, d. h. der Potentialverlauf. Wie die Erfahrung gezeigt hat, läßt sich das reale Gasverhalten bis hin zu hohen Gasdichten mit einem einfachen „12-6“-*Lennard-Jones*-Potential beschreiben. Es werden hierfür lediglich die Potentialparameter benötigt, die für viele Substanzen tabelliert oder aber experimentell zugänglich sind. Schwieriger gestaltet sich die Modellierung der Gas-Feststoff-Wechselwirkungen. Für regelmäßige Oberflächen oder Strukturen wie z. B. Graphit oder Zeolithe sind brauchbare Modelle für die Berechnung der Oberflächenpotentiale bekannt. In der Regel sind die Feststoffe jedoch abweichend von der Idealstruktur aufgebaut, was häufig zu veränderten Gas-Feststoff-Wechselwirkungen führt. In solchen Fällen läßt sich die potentielle Energie nicht mit den bekannten *Lennard-Jones*-Parametern verlässlich vorausberechnen.

Ist die Abweichung von dem idealen Gas-Feststoffverhalten nur gering, lassen sich unter Umständen die Parameter der Potentialfunktion an das reale Verhalten angleichen. Dieses läßt sich ohne weiteres durch ein iteratives Suchverfahren bewerkstelligen. Doch ist der hierfür benötigte Rechenaufwand um einiges höher als eine Simulation ohne Parameteranpassung. Eine verhältnismäßig einfache Möglichkeit die Gas-Feststoff-Wechselwirkungsparameter an ein bekanntes theoretisches Modell anzupassen, bietet die Beziehung (7-14). Dazu wird die Konstante der *Henry*-Beziehung anhand der experimentellen Adsorptionsdaten bestimmt und durch numerisches Lösen der Gl. (7-14) die Potentialparameter ϵ_{sf} und σ_{sf} ermittelt.

Mit einer ähnlichen Vorgehensweise haben *Aydt* und *Hentschke* [95] das reale Adsorptionsverhalten von Methan an Graphit bei hohen Drücken (20 – 200 bar) mit Hilfe von MD-Simulationen erfolgreich modelliert.

Im folgenden wird geprüft, inwieweit experimentell bestimmte Ergebnisse von Reinstoffisothermen sich mit jenen decken, die man Hilfe von *Monte-Carlo*-Simulationen im großkanonischen Ensemble erhält. Für diesen Zweck dienen die von *Avgul* und *Kiselev* [96] bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Adsorptionsisothermen von Argon an graphitiertem Ruß. Die von ihnen publizierten Werte sind Meßergebnisse, die mit Hilfe der Beziehung:

$$p = n^a \exp(C_1 + C_2 n^a + C_2 (n^a)^2 + \dots) \quad (7-16)$$

auf bestimmte Werte der Oberflächenkonzentrationen interpoliert wurden. Graphit eignet sich zur Untersuchung von Adsorptionsgleichgewichten hervorragend, da es der Idealvorstellung einer homogenen Oberfläche recht nahe kommt. Der thermisch erzeugte, kommerziell erhältliche Ruß (*Sterling FT*) wurde bei 2700°C in eine dem Graphit ähnliche Struktur überführt. Nach Physisorptionsmessungen mit Stickstoff bei 78.15 K hat das Trägermaterial eine spezifische BET-Oberfläche von 12.0 m²/g [96]. Der mittlere Durchmesser der Rußpartikel beträgt 150 nm. Bei diesem Material stimmt die BET-Oberfläche nahezu mit der geometrischen Oberfläche überein, die man mit Hilfe von Mikroaufnahmen in einem Elektronenmikroskop erhält [99, 100, 101]. Dieses zeugt von einer geringen Oberflächen-Rauhigkeit und Porosität des Trägermaterials. Nach Bekunden der Autoren lassen sich die Adsorptionsdaten auch mit verschiedenen graphitierten Rußen reproduzieren.

Um die Korrelation der Meßdaten mit dem zu untersuchenden Modellsystem abzuschätzen, werden die *Henry*-Konstanten der gemessenen Isothermen im Bereich geringer Adsorbensbeladungen ($n^a < 2 \mu\text{mol}$) für die Temperaturen 130.15, 133.05, 137.05, 140.55, 145.05 und 150.15 K bestimmt und anhand dieser mit der Beziehung (7-14) die Energieparameter ϵ_{sf} für das Potential ermittelt. Dazu wurde wie üblich der Abstand im Nulldurchgang des Potentials (σ_{sf}) durch den arithmetischen Mittelwert der Stoßdurchmesser von Argon und Kohlenstoff gebildet. In Tabelle 7-6 sind die ermittelten ϵ_{sf} -Werte mit den Werten verglichen, die sich theoretisch mit Hilfe der *Lorentz-Berthelot*-Regel aus den bekannten *Lennard-Jones*-Parametern [83] abschätzen lassen. Da sich diese Werte kaum voneinander unterscheiden, wurden für die Berechnung der Solid-Fluid-Wechselwirkungen die gleichen Literaturwerte verwendet, wie schon in den vorangegangenen Untersuchungen.

T [K]	K^H [$\mu\text{mol}/(\text{Pa m}^2)$]	$\varepsilon_{\text{sf}}/k_B$ [K]
	experimentell [96]	berechnet nach Gl. (7-14)
130.15	$2.123 \cdot 10^{-4}$	57.30
133.05	$1.731 \cdot 10^{-4}$	57.21
137.05	$1.191 \cdot 10^{-4}$	56.23
140.55	$1.103 \cdot 10^{-4}$	57.25
145.05	$8.037 \cdot 10^{-5}$	56.70
150.15	$6.251 \cdot 10^{-5}$	56.82

Tab. 7-6: Experimentell ermittelte *Henry*-Konstanten und Oberflächenpotentiale im System Argon/Graphit. Mit den tabellierten *Lennard-Jones*-Parametern [83] und der *Lorentz-Berthelot*-Mischungsregel berechnet man für ε_{sf} den Wert $57.92/k_B$ K.

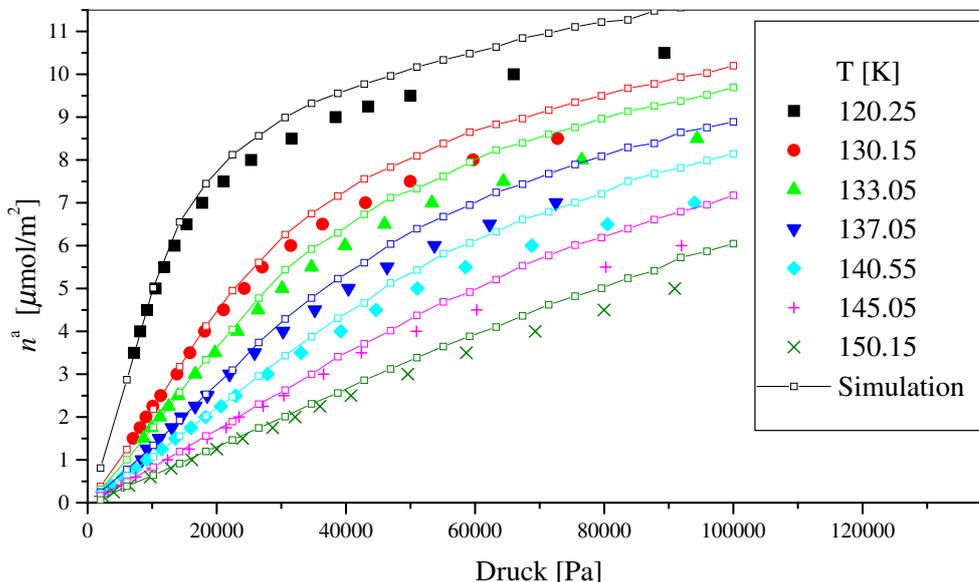


Abb. 7-51: Experimentell ermittelte Adsorptionsisothermen von Argon an graphitiertem Ruß nach [96] im Vergleich zu den Ergebnissen aus Simulationsrechnungen

Die Ergebnisse der Simulation für die sechs unterschiedlichen Temperaturen sind in Abb. 7-51 zusammen mit den experimentell ermittelten Adsorptionsdaten dargestellt. Während im Bereich sehr geringer Bedeckungen die Gleichgewichtswerte der Simulationen (Linien) den Meßwerten folgen, ergeben sich bei höheren Beladungen deutliche Abweichungen zwischen Experiment und Simulation. Die Übereinstimmung der Gleichgewichtswerte im *Henry*-Bereich war nicht weiter überraschend, da das Potentialmodell von *Steele* offensichtlich die Realität gut wiedergibt. Wenn man die Meßwerte und die Ergebnisse aus der Simulation auf gleiche Werte der adsorbierten Stoffmenge interpoliert und die mittleren prozentualen Fehler

$$\text{Abw. [\%]} = \frac{100}{N_W} \sum_{j=1}^{N_W} \left(\frac{|n_j^{\text{a, exp}} - n_j^{\text{a, MC}}|}{n_j^{\text{a, exp}}} \right) \quad (7-17)$$

T [K]	Abw. [%]
120.25	6.6
130.15	11.6
133.05	7.5
137.05	7.4
140.55	7.7
145.05	8.5
150.15	8.5

Tab. 7-7: Abweichungen der simulierten und experimentell ermittelten adsorbierten Stoffmenge von Argon an Graphit, vgl. Abb. 7-51.

berechnet, wobei N_w für die Zahl der interpolierten Wertepaare steht, so findet man für alle Adsorptionstemperaturen eine Abweichung, die zwischen 6.5 und 8.5% liegt (s. dazu Tab. 7-7). Dieses Ergebnis könnte darauf hindeuten, daß die zur Verfügung stehende Adsorbensoberfläche mit der ermittelten BET-Oberfläche nicht übereinstimmt. Bei der Ermittlung der spezifischen Oberfläche des Modellsystems in Abschnitt 7.3.1 wurde festgestellt, daß die berechnete BET-Oberfläche bis zu 10% von dem tatsächlichen Wert abweicht. Wie genau der von *Avgul* und *Kiselev* angegebene Wert für die BET-Oberfläche mit der tatsächlichen Oberfläche des Adsorbens übereinstimmt läßt sich nicht beurteilen. Feststeht allerdings, daß *Körner*, der im Rahmen seiner Arbeit [103] ebenfalls einen graphitierten Ruß mit der Bezeichnung *Sterling FT(2700)* einsetzte, eine BET-Oberfläche von 11.1 m²/g angibt.

Es ist deshalb interessant zu prüfen, ob die Meßergebnisse mit den Simulationen besser korrelieren, wenn man davon ausgeht, daß die zur Verfügung stehende Oberfläche 10% kleiner ist, als zuvor angenommen. Wenn man also die aus den Simulationen erhaltenen Beladungen durch den Faktor 1.1 teilt, erhält man die in Abb. 7-52 abgebildeten Ergebnisse.

In der Tat zeigen sich für alle untersuchten Temperaturen recht gute Übereinstimmungen mit den Literaturwerten. Wenn man bedenkt, daß man diese Ergebnisse ohne vorherige Parameterkorrelation erhält, ist die Übereinstimmung von Modellsystem und Experiment überraschend gut.

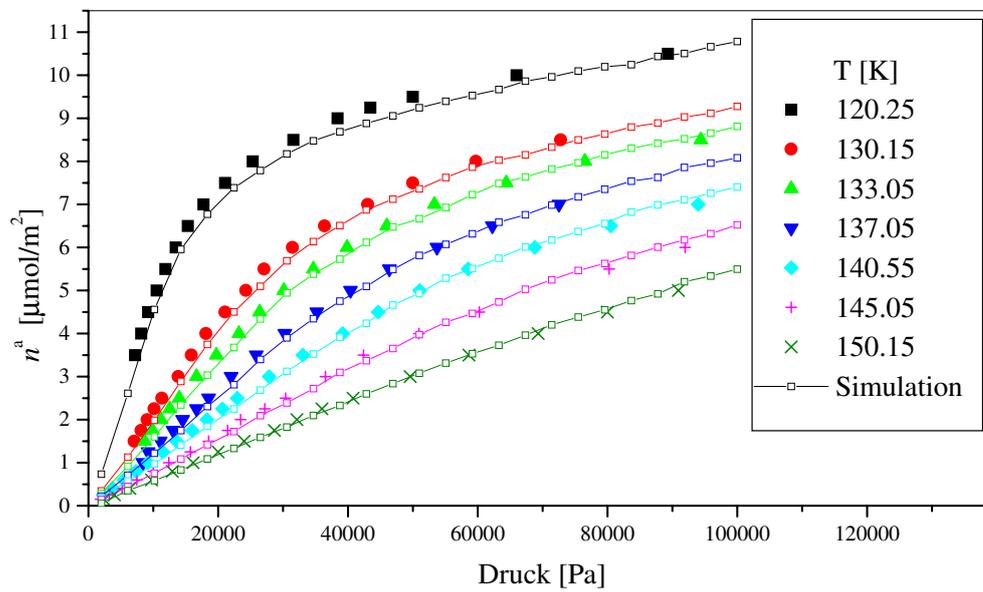


Abb. 7-52: Experimentell ermittelte Adsorptionsisothermen von Argon an graphitisier-tem Ruß nach [96]. Die aus dem Simulationsexperiment gewonnenen Werte wurden um 10% korrigiert.

7.4 Der Einfluß energetischer Oberflächenheterogenitäten auf die Physisorption

Eine häufig diskutierte Einflußgröße auf das Adsorptionsgleichgewicht ist die energetische Heterogenität der Adsorbensoberfläche (vgl. Abschnitt 2.3). Bei einem Vergleich von experimentell ermittelten Reinstoffadsorptionsdaten mit Modellisothermen, die von energetisch homogenen Adsorptionsplätzen ausgehen, beobachtet man nicht selten bei geringen Bedeckungen eine deutlich stärkere Adsorption als man es anhand der Modellisothermen erwarten würde. Diese Beobachtung läßt vermuten, daß die heterogene Beschaffenheit der Oberfläche für die Unterschiede zwischen Theorie und Experiment verantwortlich zu machen ist. Dabei kann diese durch die geometrische Oberflächenstruktur oder durch eine uneinheitliche chemische Zusammensetzung der Oberfläche bedingt sein. Eine physikalische Meßgröße, die diese Vermutung bestätigen könnte, stellt die isostere Adsorptionswärme dar. Diese läßt sich analog zu den Dampf-Flüssig-Gleichgewichten unter Anwendung der Gleichung von *Clausius* und *Clapeyron* (Gl. (7-10)) aus dem Einfluß der Temperatur auf die Lage des Adsorptionsgleichgewichts bestimmen. Bei energetisch heterogenen Oberflächen findet man typischerweise eine mit zunehmender Oberflächenbedeckung abnehmende Adsorptionsenthalpie. Bei der Erklärung dieser Abhängigkeit geht man im allgemeinen davon aus, daß bei geringen Adsorptivkonzentrationen die Adsorptivmoleküle bevorzugt die Adsorptionsplätze besetzen, bei denen die Energie für die Adsorptiv-Adsorbens-Wechselwirkungen hoch ist. Erst wenn die aktiven Plätze nahezu abgesättigt sind, werden schrittweise auch die weniger aktiven Plätze belegt.

Mathematisch läßt sich die Adsorption auf einer energetisch heterogenen Oberfläche als Summe der Adsorptionen an den Oberflächenbereichen unterschiedlicher Energie beschreiben. Da man davon ausgehen kann, daß in einem makroskopischen Adsorptionssystem sehr viele unterschiedliche Adsorptionsenergien auftreten können, kann die Häufigkeit energetisch gleichwertiger Oberflächenbereiche durch eine kontinuierliche Energieverteilung angenähert werden. Für die Dichtefunktion der Energieverteilung $F(E)$ gilt die übliche Normierungsbedingung:

$$\int_0^{\infty} F(E) dE = 1 \quad (7-18)$$

Für die relative Bedeckung der gesamten Oberfläche läßt sich mit Gl. (7-18) der globale Isothermenansatz:

$$\bar{\theta}(p, T) = \int_0^{\infty} \theta(p, T, E) F(E) dE \quad (7-19)$$

aufstellen, wobei mit der lokalen Isotherme $\theta(p, T, E)$ die Adsorption auf den Adsorptionsplätzen mit gleichen Energiewerten beschrieben wird. Die Anwendung von Gl. (7-19) erfordert sowohl die Kenntnis der lokalen Modellisothermen als auch die der Dichtefunktion.

Wenn nicht nur die Wechselwirkungen der adsorbierten Moleküle mit dem Festkörper, sondern auch laterale Wechselwirkungen berücksichtigt werden sollen, sind zusätzliche Informationen über die Topographie der Oberfläche erforderlich. Da aber die Ortsverteilung der Energiewerte auf die Adsorptionszentren in der Regel unbekannt ist und zudem der dreidimensionale Potentialverlauf als Funktion der Oberflächenkoordinaten kaum geschlossen beschreibbar ist, wird dieser Aspekt fast immer vernachlässigt.

In der Regel geht man nun entweder davon aus, daß die verschiedenen Adsorptionszentren völlig regellos auf der Oberfläche verteilt sind („*random-distribution*“-Näherung) oder daß sie in zusammenhängenden, quasiunabhängigen Oberflächenbereichen („*homotattic-patch*“-Näherung) angeordnet sind. Vernachlässigt man die lateralen Wechselwirkungen der adsorbierten Moleküle, eignet sich besonders das *Langmuir*-Modell als lokale Modellgleichung, da sie einen relativ gut überschaubaren mathematischen Ausdruck für den Integranden in Gl. (7-19) liefert. Es gilt dann:

$$\bar{\theta}(p, T) = \int_0^{\infty} \frac{b_0 p \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right)}{1 + b_0 p \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right)} F(E) dE. \quad (7-20)$$

Dieses Integral ergibt bei speziellen Verteilungen $F(E)$ sogar analytische Lösungen. So läßt sich z. B. die bekannte *Freundlich*-Isotherme erhalten [106], wenn man für die Dichtefunktion die Exponentialverteilung einsetzt. Ist die Energie in einem Intervall $[E_{\min}, E_{\max}]$ gleichverteilt, so erhält man als Lösung von Gl. (7-20) die *Temkin*-Isotherme [107]. Für eine Verteilungsfunktion, die der *Gauss*'schen Normalverteilung entspricht, erhält man die *Sips*-Isotherme [22].

Da man bei der Herleitung der globalen Isothermengleichungen sowohl die Verteilungsfunktion als auch die lokale Adsorptionsisotherme als bekannt voraussetzen muß, ist der praktische Nutzen dieser Vorgehensweise als gering einzuschätzen. Setzt man dagegen nur die Lokalisotherme als bekannt voraus, sollte es möglich sein aus den gemessenen Globalisothermen Informationen über die Verteilungsfunktion zu erhalten, wobei man dann eine Integralgleichung zu lösen hat. Dieser Weg wird seit einiger Zeit mit beschränktem Erfolg diskutiert [108, 109]. Möglicherweise führen geringste Meßfehler bei der Aufnahme der Globalisotherme oder aber auch ein unzureichender Ansatz für die Lokalisotherme bei solcher Aufgabenstellung zu keinen überzeugenden Aussagen.

Da zum einen die Heterogenität der Oberfläche oftmals für das Versagen von theoretischen Adsorptionsmodellen bei der Beschreibung von Meßwerten verantwortlich gemacht wird und zum anderen die Beschreibung der realen Gegebenheiten erhebliche Probleme bereitet, lohnt es sich, die Bedeutung dieser Einflußgröße für die Gasadsorption genauer unter die Lupe zu nehmen.

Um zu prüfen inwieweit sich die energetische Heterogenität der Adsorptionsplätze auf die Lage des Adsorptionsgleichgewichts auswirkt, ist es hilfreich, diese Einflußgröße isoliert von

den anderen Einflüssen zu betrachten. Zu diesem Zweck wurden anhand von Computersimulationen die Adsorptionsgleichgewichte einer Einzelkomponente in Modellsystemen mit definierten Verteilungen der Adsorptionsenergie untersucht und die Ergebnisse mit jenen verglichen, die man in einem energetisch homogenen System erhält. Grundlage der Untersuchungen bildet die in Abschnitt 6.5 vorgestellte Simulationsbox, die wie folgt modifiziert wurde: Die untere und obere Oberfläche wurde in gleich große, quadratische Oberflächenbereiche aufgeteilt, wobei innerhalb dieser Bereiche die Wechselwirkungsenergie zwischen den Oberflächenzentren und den Adsorptivteilchen konstant ist. Anhand einer vorbestimmten Energie-Häufigkeitsverteilung wurde jedem Oberflächenbereich ein diskreter Wert für die Wechselwirkungsenergie mit den Fluidteilchen zugeordnet. Um eine ungeordnete Topographie der Oberfläche zu erzeugen, wurden die Energiewerte zufällig auf die einzelnen Patches verteilt, d. h. es wurde die „*homotactic-patch*“-Näherung verwendet.

Zunächst wurde davon ausgegangen, daß die Fluid-Fest-Wechselwirkungsenergien der heterogenen Oberfläche um die Wechselwirkungsenergie auf einer homogenen Graphitoberfläche normalverteilt sind. Dementsprechend wurde als Gewichtsfunktion für die Wechselwirkungsenergie eine symmetrische Normalverteilung mit einer Streubreite des Oberflächenpotentials $\chi = 0.25 \epsilon_{ss}$ zugrundegelegt. Die Oberfläche wurde sodann in 550 Teilbereiche unterteilt und ihnen, entsprechend der Verteilung, 11 unterschiedliche Energiewerte zugewiesen. Daraus ergibt sich die in Abb. 7-53 gezeigte ϵ_{ss} -Häufigkeitsverteilung der Adsorptionsplätze, es lassen sich aber auch problemlos andere Dichtefunktionen verwenden.

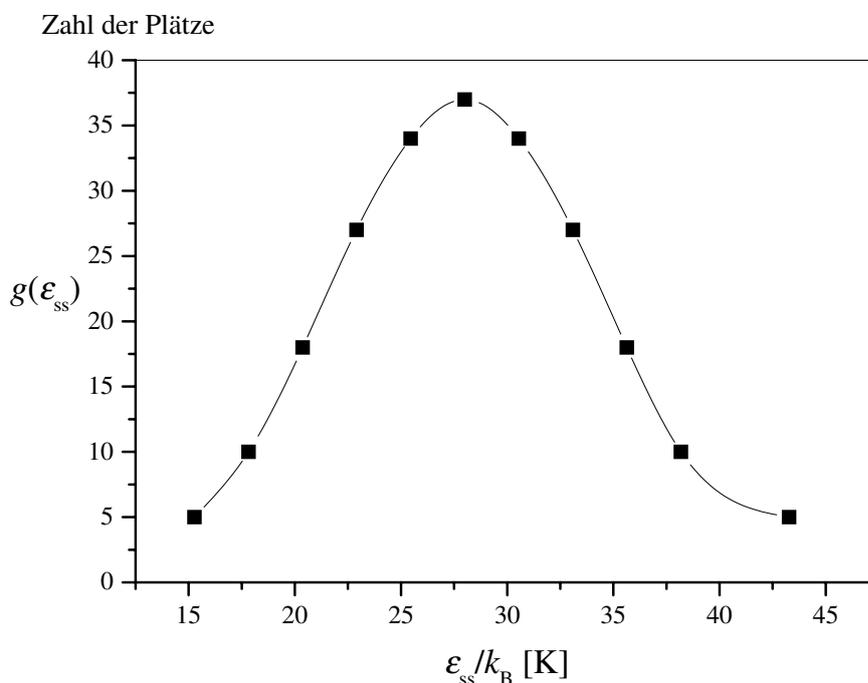


Abb. 7-53: Verteilung der ϵ_{ss} -Werte auf die Oberflächenbereiche entsprechend einer Normalverteilung.

Ermittelt man nun für dieses Modellsystem die Adsorptionsgleichgewichte von CO_2 mit den in Tab. 7-8 angegebenen Wechselwirkungsparametern bei $T = 200$ K in Abhängigkeit vom Ad-

	CO ₂	C
σ_{ii} [nm]	0.3941	0.340
ε_{ii}/k_B [K]	195.2	28.0

Tab. 7-8: Lennard-Jones-Wechselwirkungsparameter von CO₂ und Kohlenstoff.

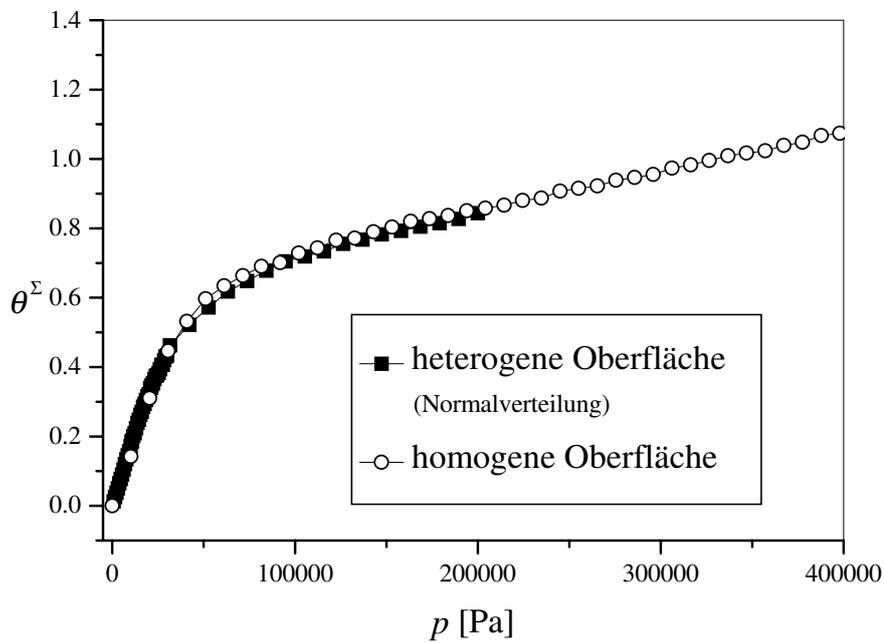


Abb. 7-54: Vergleich der Adsorptionsisothermen von Lennard-Jones-Teilchen für eine energetisch heterogene und energetisch homogene Oberfläche; $T = 200$ K.

sorptivdruck (siehe Abb. 7-54) und vergleicht diese mit den Werten, die man für eine energetisch homogene Graphitoberfläche ($\epsilon_{ss} = 28/k_B$) erhält, so zeigt sich, daß auf den ersten Blick offensichtlich kein Unterschied zwischen den im Simulationsexperiment ermittelten Kurvenverläufen festzustellen ist. Erst wenn man sich den Anfangsbereich der Isothermen genauer ansieht (s. Abb. 7-55) stellt man fest, daß im Fall der energetisch heterogenen Oberfläche die Isotherme bei geringen Drücken stärker ansteigt als im energetisch homogenen Modellsystem.

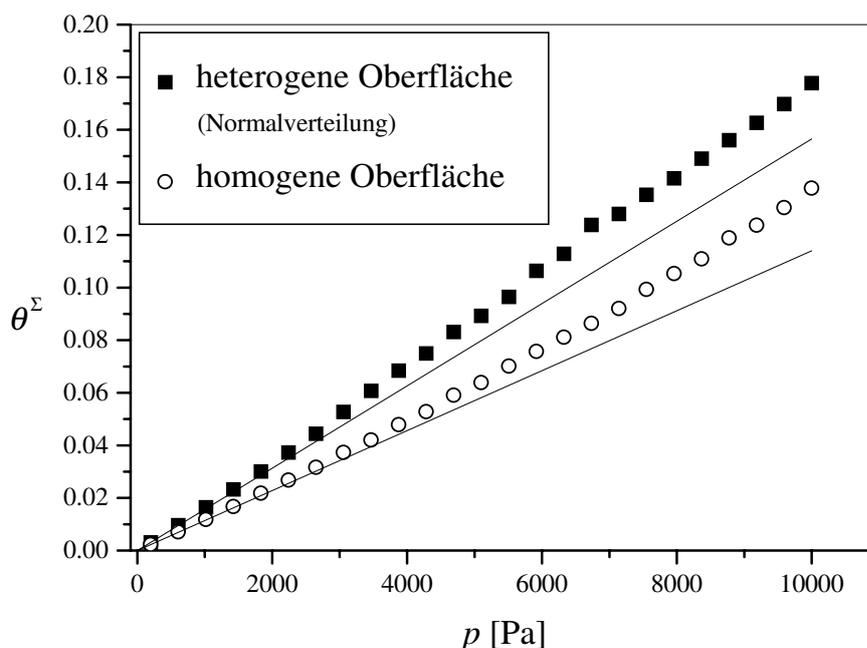


Abb. 7-55: Vergleich der Isothermen aus Abb. 7-54 im Bereich geringer Bedeckungen;
Punkte: Werte aus Simulation, **Linien:** Henry-Geraden.

Der Unterschied ist allerdings so gering, daß man aus der Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsdaten keine Abhängigkeit der isosteren Adsorptionswärme von der Oberflächenbedeckung feststellt. Um dies zu zeigen, wurden die Adsorptionsisothermen von Kohlendioxid für das energetisch heterogene Modellsystem bei sechs unterschiedlichen Adsorptionstemperaturen im Bereich zwischen 180 und 230 K bestimmt und entsprechend der *Clausius-Clapeyron* Gleichung ausgewertet. Trägt man die ermittelten q_{st} -Werte als Funktion der relativen Flächenbedeckung auf, erhält man den in Abb. 7-56 gezeigten Kurvenverlauf. Bis zu einem Bedeckungsgrad von $\theta^\Sigma = 0.6$ verläuft die isostere Adsorptionswärme nahezu konstant. Erst bei höheren Bedeckungen fällt q_{st} infolge einsetzender Mehrschichtenadsorption auf niedrigere Werte ab. Ein Vergleich der zufällig erzeugten örtlichen Verteilung der Oberflächenenergie mit der Ortsverteilung der Teilchenzahldichte in unmittelbarer Umgebung der Oberfläche (siehe Abb. 7-57) zeigt, daß die Adsorptionsplätze mit höherer Adsorptionsenergie tatsächlich stärker frequentiert werden als die energieärmeren Plätze. Dennoch ist es überraschend, daß bei einem derart breiten Energieintervall der Einfluß der Oberflächenheterogenität so gering ausfällt. Der naheliegende Verdacht, daß die künstlich erzeugte Heterogenität

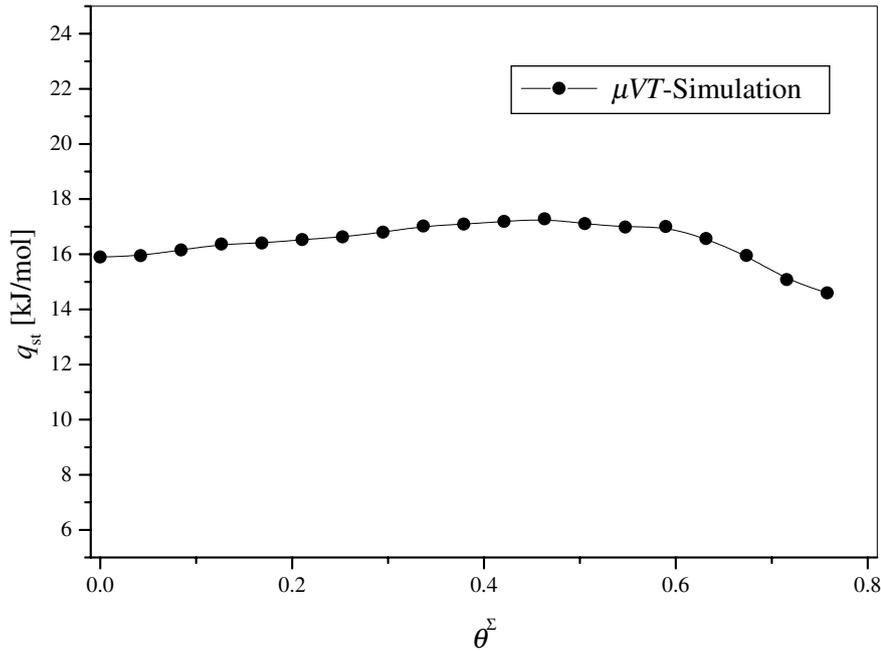


Abb. 7-56: Isostere Adsorptionswärme von Kohlendioxid als Funktion der relativen Oberflächenbedeckung.

der Oberfläche von den mit zunehmender Bedeckung an Bedeutung gewinnenden lateralen Wechselwirkungen der Adsorbatmoleküle verdeckt wird, läßt sich entkräften, indem die intermolekularen Fluidwechselwirkungen durch ein Hart-Kugel-Modell modelliert werden. In Abb. 7-58 sind die ermittelten Isothermenverläufe eines Hart-Kugel-Fluids auf einer heterogenen und einer homogenen Oberfläche dargestellt. Auch hier findet man keine deutlich unterschiedlichen Kurvenverläufe. Daß der Einfluß der Oberflächenheterogenität auf die adsorbierte Stoffmenge tatsächlich nicht größer ist, läßt sich auch anhand eines konkreten Isothermenmodells für ein reines Hartkugelfluid verdeutlichen. Die hierzu erforderlichen, energieabhängigen Isothermenkonstanten lassen sich mit Hilfe der *Henry-Beziehung* $K_i^H = \lim_{p \rightarrow 0} (\theta_i^\Sigma / p)$ abschätzen. Mit der Gleichung [78]:

$$K_i^H(\epsilon_{ss,i}) = \frac{1}{k_B T A} \int_V \left(\exp \left\{ \frac{-v_i^{sf}(z)}{k_B T} \right\} - 1 \right) dz \quad (7-21)$$

berechnet man nun anhand des Fluid-Feststoffpotentials (s. Gl. (6-39)) die *Henry-Konstante* für jeden unterschiedlichen ϵ_{ss} -Wert. Approximiert man das Integral in Gl. (7-19) durch die Summe:

$$\bar{\theta}(p, T) = \sum_i a_i \theta_i^\Sigma(p, T, \epsilon_{ss,i}), \quad (7-22)$$

wobei jede Lokalisotherme mit dem Gewicht a_i versehen ist, so läßt sich die Globalisotherme mit Hilfe eines geeigneten Isothermenmodells berechnen.

Wie sich in Abschnitt 7.2.3 gezeigt hat, läßt sich die Adsorption in einem Hart-Kugel-Fluid mit dem „*continuous surface*“-Modell recht gut beschreiben. Für eine Einzelkomponente

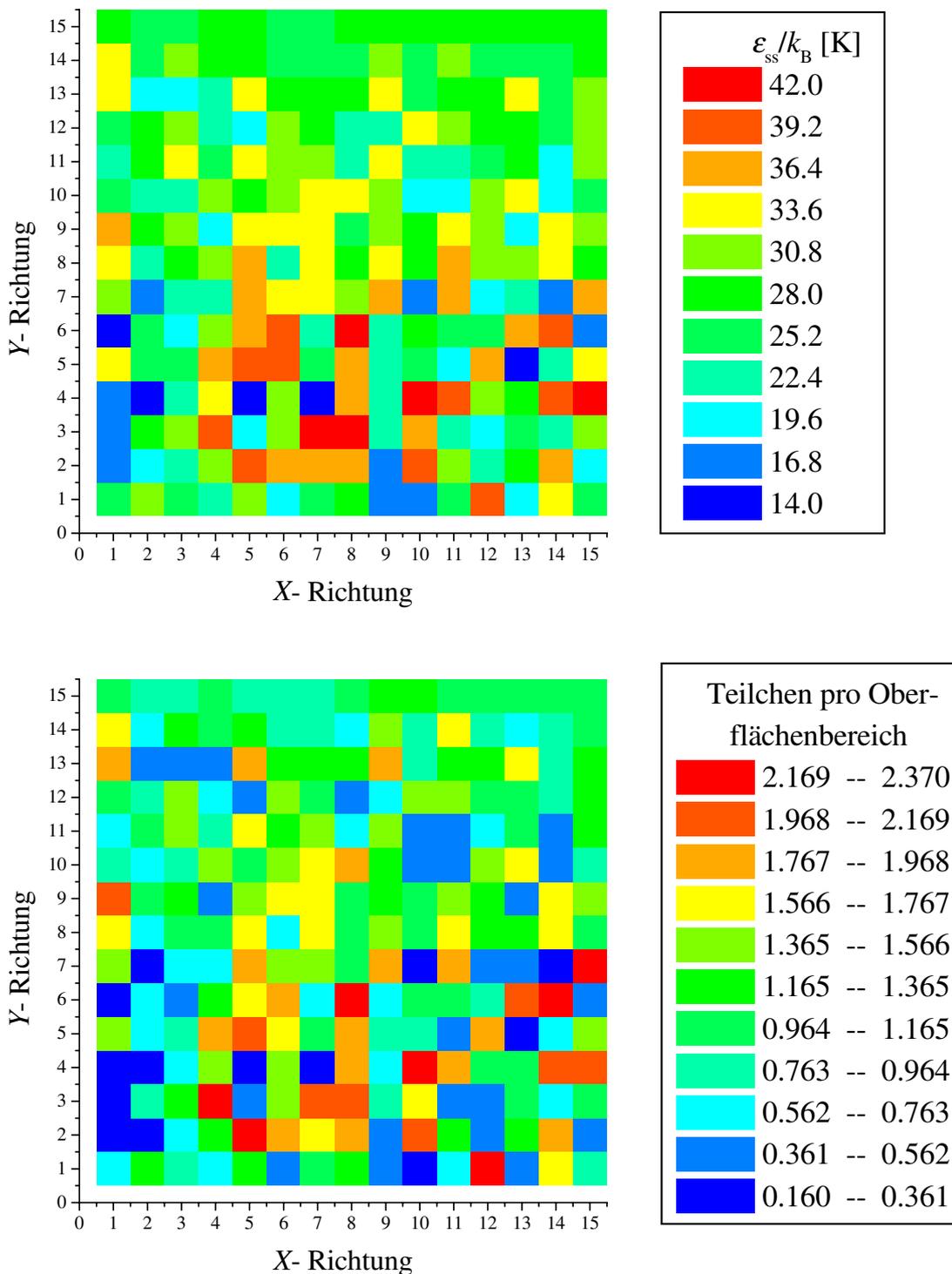


Abb. 7-57: Dichteprofil der adsorbierten Teilchen im Vergleich zur Verteilung der Oberflächenenergien ϵ_{ss} .

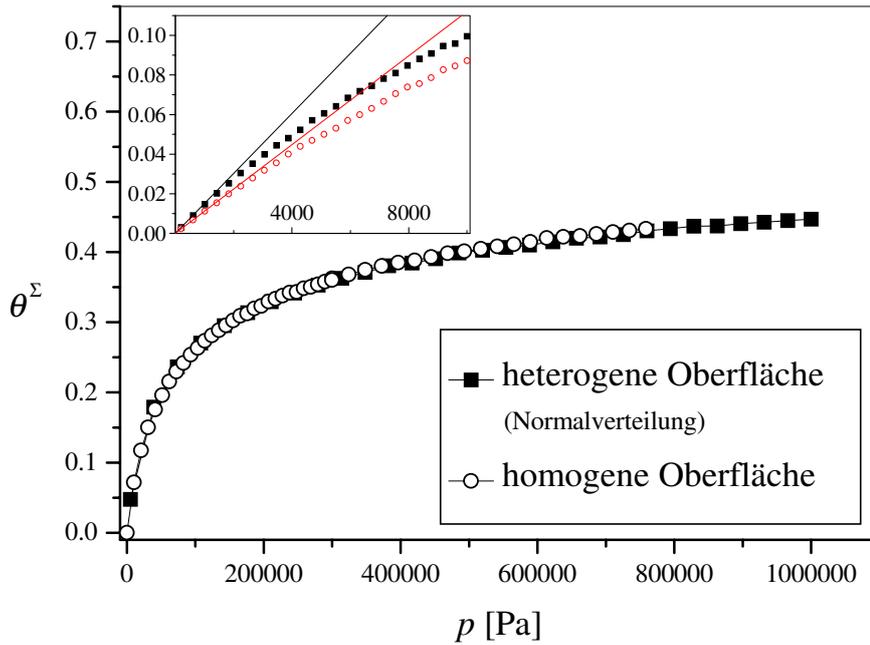


Abb. 7-58: Vergleich der Adsorptionsisothermen von Hart-Kugel-Teilchen bei energetisch heterogener und energetisch homogener Oberfläche; $T = 200 \text{ K}$.

lautet die Isothermengleichung:

$$pK_i^H(\epsilon_{ss,i}) = \frac{\theta_i^\Sigma}{1 - \theta_i^\Sigma} \exp\left(\frac{3\theta_i^\Sigma}{1 - \theta_i^\Sigma}\right). \quad (7-23)$$

Setzt man die Lokalisotherme (7-23) in Gl. (7-22) ein und berechnet a_i entsprechend der in Abb. 7-53 gezeigten Häufigkeitsverteilung, so erhält man den in Abb. 7-59 gezeigten Isothermenverlauf. Ihm ist die theoretisch berechnete Isotherme für eine energetisch homogene Oberfläche gegenübergestellt. Auch hier zeigt sich, daß man nur einen geringen Fehler begeht, wenn man die Inhomogenität der Oberfläche vernachlässigt. Berücksichtigt man, daß der Unterschied zwischen den Isothermen durchaus in der Meßunsicherheit kommerzieller Meßanlagen liegt und in realen Systemen das Potentialintervall kaum größer sein dürfte als hier angenommen, stellt sich die Frage, ob es überhaupt sinnvoll ist, die energetische Heterogenität von Adsorptionssystemen in Modellisothermen zu berücksichtigen, zumal die Energieverteilung i. d. R. unbekannt ist. Angesichts des geringen Meßeffekts darf es nicht überraschen, daß praktisch alle Bemühungen scheitern, aus einer gemessenen Globalisotherme die Häufigkeitsverteilung der verschiedenartigen Adsorptionzentren zu extrahieren. Zu dem gleichen Schluß gelangt man auch, wenn man anstelle der betrachteten Normalverteilung eine beliebig andere Dichtefunktion verwendet. Wählt man z. B. die Häufigkeit der energetisch unterschiedlichen Adsorptionsplätze entsprechend einer Normalverteilung und modelliert die molekularen Wechselwirkungen mit dem *Lennard-Jones-Potential*, erhält man für CO_2 die in Abbildung 7-60 gezeigte Adsorptionsisotherme. Auch hier zeigt sich kaum ein Unterschied zu der Isotherme, die man für eine energetisch homogene Adsorbensoberfläche erhält.

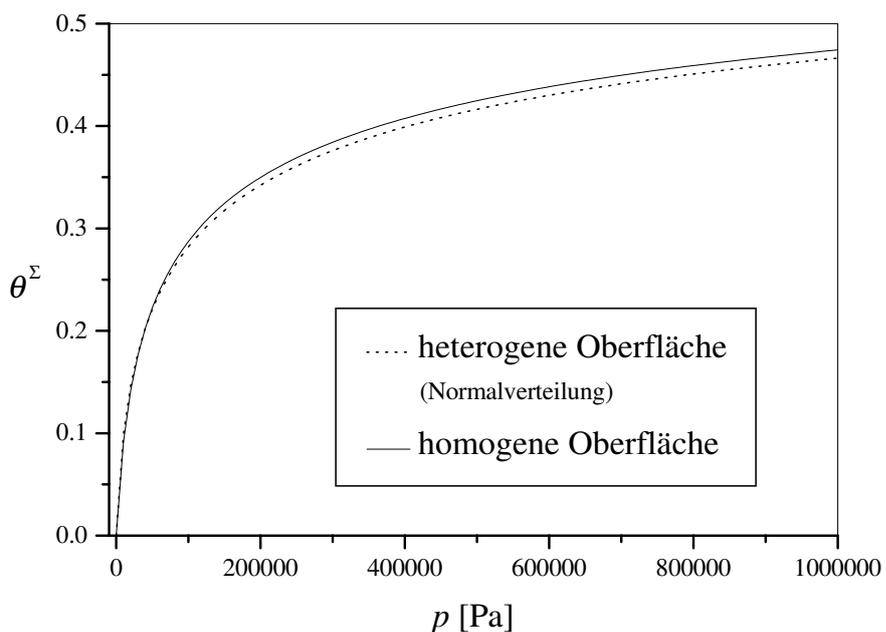


Abb. 7-59: Adsorptionsisothermen nach dem CS-Modell bei energetisch homogener und energetisch heterogener Oberfläche.

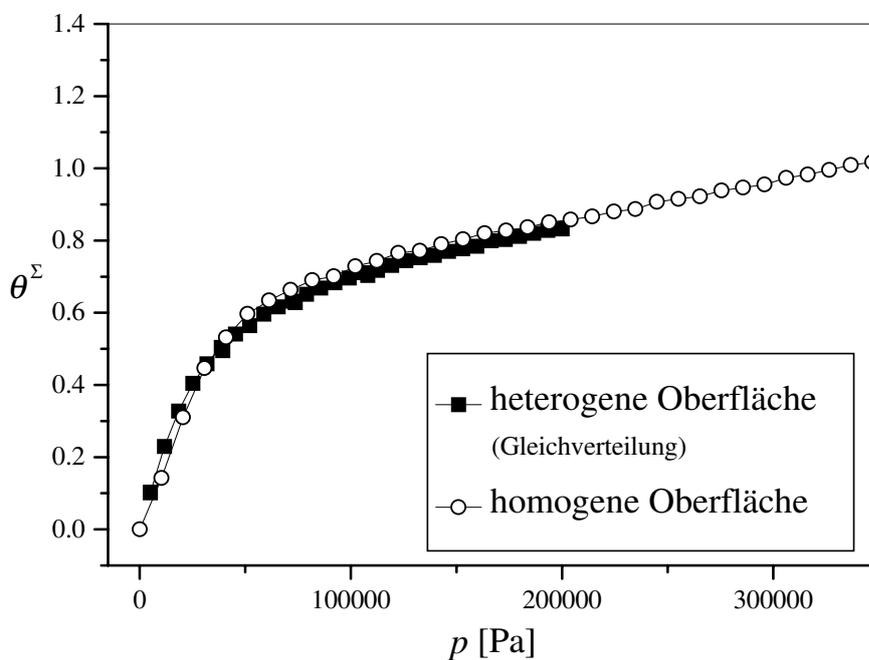


Abb. 7-60: Vergleich der Adsorptionsisothermen von *Lennard-Jones*-Teilchen für eine energetisch heterogene und energetisch homogene Oberfläche bei $T = 200$ K. Die Häufigkeitsverteilung der Energie auf der heterogenen Oberfläche entspricht einer Normalverteilung.

Da das Hartkugel-Fluid ein gutes Modell für eine Chemisorption ist, bei der laterale Wechselwirkungen eine untergeordnete Rolle spielen, dürfte sich auch bei diesem Sorptionstyp eine energetische Oberflächenheterogenität nur unwesentlich auf die Lage des Adsorptionsgleichgewichts auswirken.

7.5 Ternäre Adsorptionsgleichgewichte

Nachdem sich gezeigt hat, daß sich mit dem CS-Modell binäre Adsorptionsgleichgewichte auf Grundlage der der ermittelten Reinstoffisothermen erfolgreich vorausberechnen lassen, wenn die Adsorbensoberfläche energetisch homogen ist und die realen Wechselwirkungen zu vernachlässigen sind, sollten auch Vorhersagen der Adsorption mit mehreren Komponenten problemlos möglich sein. Um dies zu zeigen, wurde das ternäre Adsorptionsgleichgewicht der Komponenten Methan, Kohlendioxid und Siliziumtetrafluorid an einer Graphitoberfläche untersucht. Grundlage der Untersuchungen bildet wieder das in Abschnitt 6.5 beschriebene Modellsystem. Während sich die Computersimulationen ohne Mehraufwand auch für mehrere Komponenten durchführen lassen, bereitet die graphische Darstellung der Adsorptionsgleichgewichte bereits bei drei adsorbierbaren Komponenten grundsätzliche Probleme, da mit der dritten Komponente das System um einen weiteren Freiheitsgrad erweitert wird. Damit die Simulationsergebnisse dennoch übersichtlich darstellbar sind, ist es ratsam die Isothermen bei fester Gasphasenzusammensetzung aufzunehmen. So lassen sich beliebig viele Komponenten in einem zweidimensionalen Diagramm darstellen, wenn man die partiellen Beladungen gegen den Gesamtdruck aufträgt. Das System wurde deshalb bei fester Adsorptivzusammensetzung unter Variation des Gesamtdrucks untersucht. Die Gasphase bestand zu jeweils 40% Anteilen aus den Adsorptiven Methan und Kohlendioxid und zu dem restlichen Anteil (20%) aus Siliziumtetrafluorid. Da das SiF_4 sehr viel stärker adsorbiert als die anderen beiden Komponenten, wurde es mit geringer Konzentration eingesetzt.

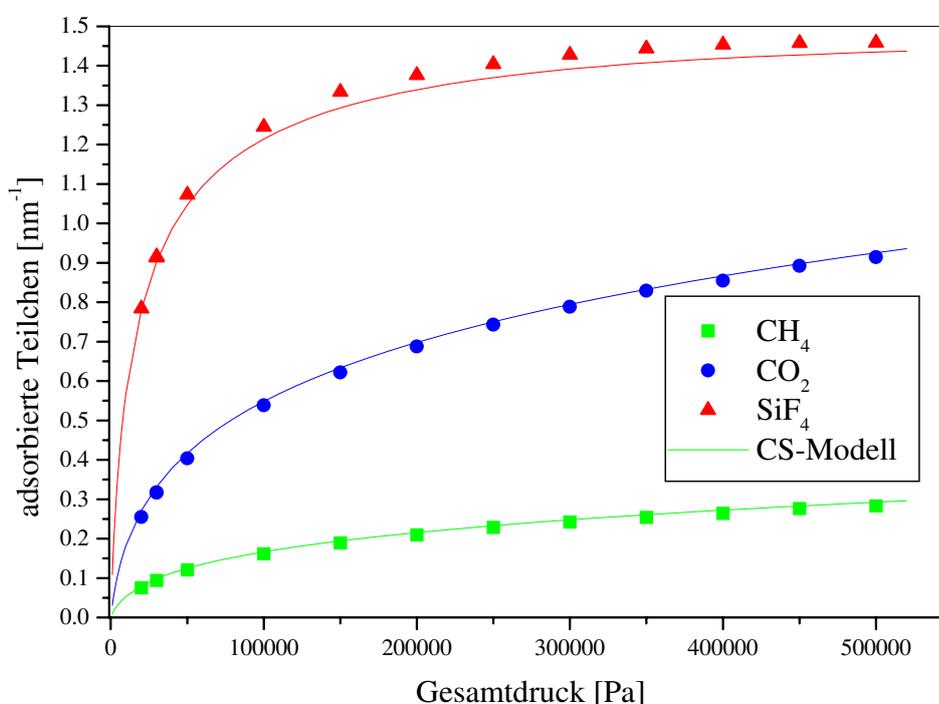


Abb. 7-61: Ternäres Adsorptionsgleichgewicht von Methan, Kohlendioxid und Siliziumtetrafluorid

In Abb. 7-61 sind die Ergebnisse der *Monte-Carlo*-Rechnungen den vorausberechneten Werten gegenübergestellt. Sie zeigen, daß offenbar auch die Vorhersage ternärer Adsorptions-

gleichgewichte mit dem CS-Modell gelingt, wenn man für deren Berechnung die durch Korrelation der Reinstoffdaten bekannten Isothermenparameter verwendet.

Als weitere Möglichkeit läßt sich auch die Zusammensetzung der Adsorbatphase in einem zweidimensionalen Diagramm darstellen. Für drei Komponenten ist die Darstellung in einer Ebene allerdings nur mit Hilfe von Dreieckskoordinaten möglich. Dazu wird die Zusammensetzung der adsorbierten Phase an den Seiten des linear skalierten Dreiecksdiagramms (Abb. 7-62b) abgelesen. Die dargestellten Isothermenpunkte sind mit Buchstaben versehen, die jeweils für einen in der Legende aufgelisteten Gesamtdruck stehen. Die Linie stellt die vorausberechneten Werte der CS-Isotherme dar. Dieses Diagramm enthält zusammen mit der Darstellung der Gesamtbeladung als Funktion des Gesamtdrucks (Abb. 7-62a) die gleichen Informationen wie die Abb. 7-61. Prinzipiell läßt sich das Adsorptionsgleichgewicht auch bei unterschiedlichen Adsorptivzusammensetzungen untersuchen und in einer Ebene darstellen. *Dreher* und *Kast* [104, 105] beschreiben eine Methode, mit der man ternäre Adsorptionsgleichgewichte mit variabler Gaszusammensetzung in einem doppelten Dreiecksnetz darstellen kann. Dazu wird die Gasphasenzusammensetzung mit Hilfe der üblichen Dreieckskoordinaten aufgetragen. Für die Zusammensetzung der Adsorbatphase wird eine zusätzliche, nichtlineare Skalierung an den Seiten des Koordinatensystems angebracht, die der Zusammensetzung der jeweiligen binären Adsorptionsgleichgewichte entspricht. Besteht für die binären Adsorptionsgleichgewichte ein linearer Zusammenhang zwischen den Verhältnissen der Molbruchteile der Gasphase zur Adsorbatphase:

$$\frac{y_i}{x_i} = \alpha_{ij} \frac{y_j}{x_j} \quad \text{mit} \quad \alpha_{ij} = \text{const.}, \quad (7-24)$$

lassen sich die aus den binären Adsorptionsgleichgewichten berechneten Koordinatenteilungen durch Geraden verbinden. Da die Bedingung (7-24) oft nur näherungsweise gilt, kann diese Darstellungsweise allenfalls dazu dienen, sich mit Hilfe der bekannten binären Adsorptionsgleichgewichte, einen groben Überblick über das Adsorptionsverhalten der ternären Gemische zu verschaffen. Eine derartige Darstellungsweise ist nicht dazu geeignet, mehrere unabhängige Datenreihen darzustellen, da für jeden unterschiedlichen Datensatz eine andere Skalierung des Dreiecksnetzes erforderlich ist. Somit lassen sich die vorausberechneten Gleichgewichtswerte nicht mit den experimentellen Werten im selben Dreiecksdiagramm vergleichen. Da i. d. R. die Zusammensetzung der Adsorbatphase auch vom Gesamtdruck abhängt, ist das Phasendiagramm nur für einen bestimmten Wert von p_{ges} gültig.

In Abb. 7-63 ist das Zustandsdiagramm für das ternäre Gleichgewicht der Mischungen aus Methan, Kohlendioxid und Siliziumtetrafluorid für einen Gesamtdruck von $p = 1 \cdot 10^5$ Pa konstruiert. Die Achsenskalierungen für die Adsorbatzusammensetzungen wurden anhand der Beziehungen für die binären Adsorptionsgleichgewichte:

$$\begin{aligned} x_{\text{CO}_2} &= f(p_{\text{CO}_2}, p_{\text{CH}_4}) \\ x_{\text{CH}_4} &= f(p_{\text{CH}_4}, p_{\text{SIF}_4}) \\ x_{\text{SIF}_4} &= f(p_{\text{SIF}_4}, p_{\text{CO}_2}) \end{aligned} \quad (7-25)$$

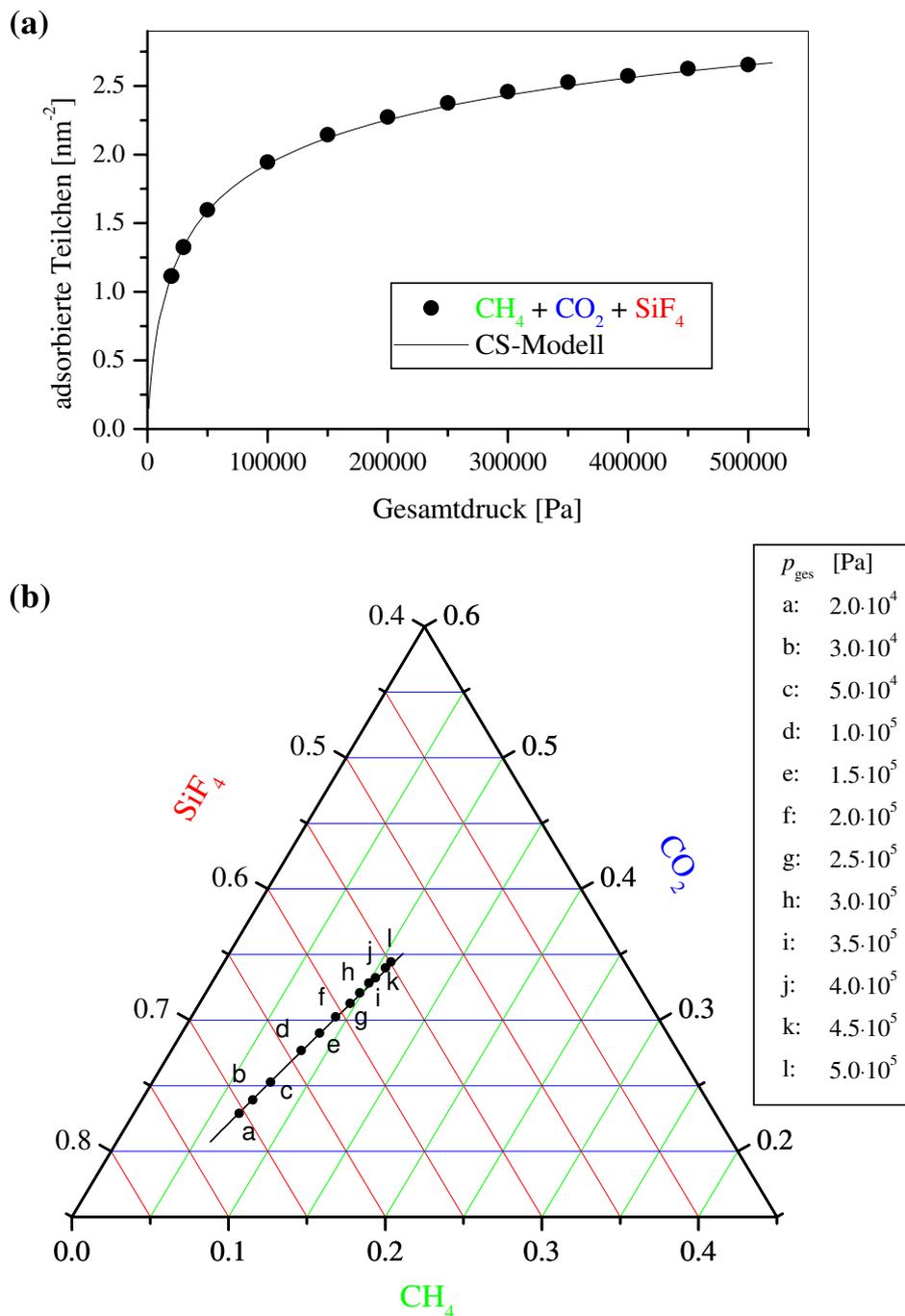


Abb. 7-62: Ternäres Adsorptionsgleichgewicht von Methan, Kohlendioxid und Siliziumtetrafluorid. (a) Gesamtbeladung, (b) Zusammensetzung der Adsorbatphase.

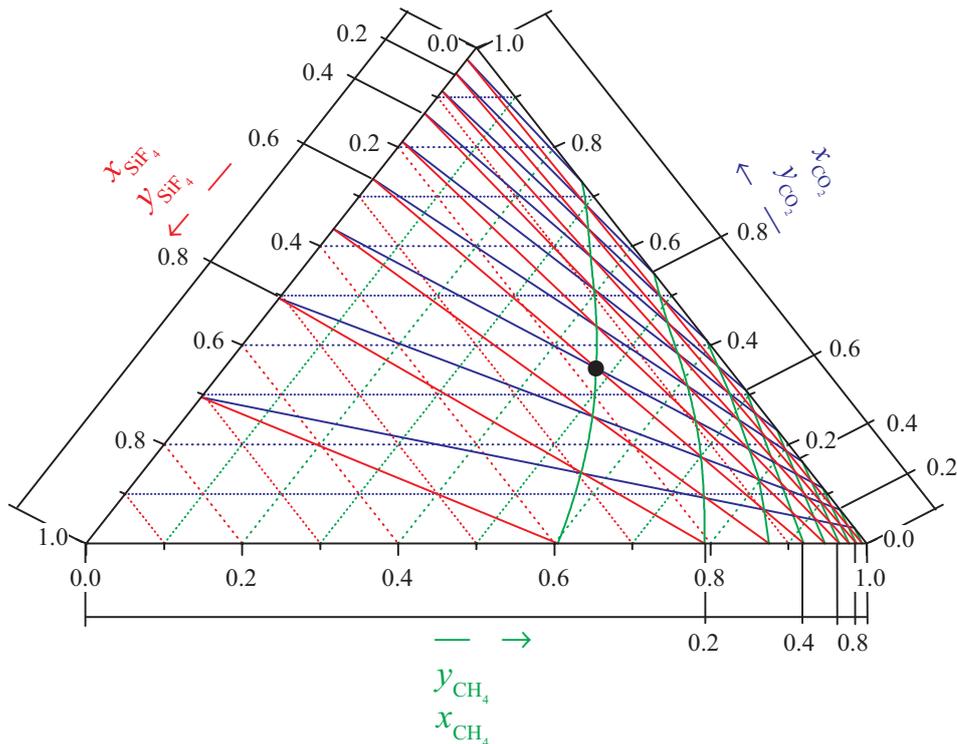


Abb. 7-63: Phasendiagramm für das ternäre Adsorptionsgleichgewicht von Methan, Kohlendioxid und Siliziumtetrafluorid.

mit den Isothermengleichungen der CS-Theorie berechnet. Die Gasphasenzusammensetzung läßt sich an den gestrichelten Hilfslinien ablesen. Der dazugehörige Adsorbatphasenzustand läßt sich näherungsweise anhand der durchgezogenen Linien, bzw. Kurven bestimmen. Als Beispiel ergibt sich für die Zusammensetzung der Adsorbatphase im Punkt:

$$x_{\text{CH}_4} = 0.1, \quad x_{\text{CO}_2} = 0.3, \quad x_{\text{SiF}_4} = 0.6$$

die Zusammensetzung der Gasphase zu:

$$y_{\text{CH}_4} = 0.48, \quad y_{\text{CO}_2} = 0.35, \quad y_{\text{SiF}_4} = 0.17.$$

Ist die relative Adsorbierbarkeit (Gl. 7-24) nicht konstant, wie es in dem hier vorgestellten Beispiel für das binäre Adsorptionsgleichgewicht von CH_4 und SiF_4 der Fall ist, läßt sich der Adsorbatphasenzustand für das ternäre Gleichgewicht nicht durch einfache lineare Koordinatentransformationen der Grundlinien ermitteln und die Konstruktion des Diagramms gestaltet sich entsprechend aufwendiger. Mit diesem Diagramm läßt sich z. B. abschätzen, daß man einen relativ hohen Gasphasenanteil von CH_4 ($y_{\text{CH}_4} = 0.76$, $y_{\text{CO}_2} = 0.19$, $y_{\text{SiF}_4} = 0.05$) benötigt, um bei dem gegebenen Gleichgewichtsdruck in der Adsorbatphase eine äquimolare Zusammensetzung aller Komponenten vorzufinden. Überprüft man mit Hilfe der MC-Rechnungen das Phasendiagramm in diesem Punkt, findet man tatsächlich die vorausberechnete äquimolare Komponentenzusammensetzung in der adsorbierten Phase:

$$x_{\text{CH}_4} = 0.33, \quad x_{\text{CO}_2} = 0.28, \quad x_{\text{SiF}_4} = 0.39.$$

7.6 Einfluß der Molekülgröße auf die Kinetik bei der Oberflächenkatalyse

Homogen und heterogen katalysierte Reaktionen spielen in Organismen und in chemischen Verfahren eine wichtige Rolle. Während die homogene Katalyse erst seit jüngster Zeit entwickelt wurde, nehmen insbesondere die heterogen katalysierten Gasreaktionen auf festen Katalysatoroberflächen seit jeher einen hohen Stellenwert in der Chemischen Industrie ein. (Für einen allg. Überblick über die großtechnische Bedeutung von katalytischen Verfahren siehe z. B. [110].)

In der Technik werden die Gas-Feststoff Reaktionen hauptsächlich in Festbettreaktoren durchgeführt. Um solche Reaktoren für eine gegebene Reaktion in großtechnischen Maßstab möglichst wirtschaftlich auszulegen, benötigt der Verfahrenstechniker unter anderem verlässliche Angaben zur Reaktionskinetik. Traditionell wird diese anhand der Aktivierungsenergie und der Reaktionsordnungen charakterisiert, die zuvor im Laborexperiment ermittelt wurden. Erst seit neuerer Zeit stehen hierfür auch moderne Untersuchungsmethoden zur Verfügung, die allerdings häufig spezielle Bedingungen, wie z. B. Hochvakuum und regelmäßige Katalysatoroberflächen, erfordern (siehe dazu z. B. [111]). Da solche Untersuchungen technisch sehr aufwendig sind und die Reaktion bei den späteren Produktionsbedingungen anders abläuft, kann man auf die herkömmlichen Untersuchungsmethoden im Labormaßstab kaum verzichten. Die Praxis zeigt, daß die im Labor- oder halbtechnischen Maßstab erhaltenen Informationen über die Reaktionskinetik nicht selten bis zu 50% von den tatsächlichen Werten im „scale up“ Reaktor abweichen und somit keine verlässliche Grundlage für die Auslegung einer Produktionsanlage sind. Möglicherweise liegen die Ursachen dieser Abweichungen an unzureichenden Laborbedingungen, wie z. B. an einem für die Untersuchung zu geringen Temperatur und/oder Konzentrationsbereich. Denkbar ist auch, daß der für die Interpretation der Laborergebnisse angenommene Mechanismus zu einfach für die betrachtete Reaktion war. Diese Vermutung läßt sich am Beispiel der Hydrierung von Ethen verdeutlichen. In Tabelle 7-9 sind 10 unterschiedliche, experimentell gefundene Gesetzmäßigkeiten für die Umsetzungsgeschwindigkeit der Reaktion aufgeführt. Diese unterscheiden sich sowohl in den Werten für die Aktivierungsenergie als auch in den Werten für die Reaktionsordnungen, obwohl durchweg gleiche oder vergleichbare Katalysatoren eingesetzt wurden. Diese recht unterschiedlichen Ergebnisse für die gleiche Reaktion lassen vermuten, daß der Reaktionsmechanismus nicht dem häufig postulierten *Langmuir-Hinshelwood*-Mechanismus (LH-Mechanismus) folgt.

Bei dem LH-Mechanismus wird angenommen, daß die Edukte nur reagieren können, wenn sie gleichzeitig auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert sind. Die Oberflächenkonzentrationen werden bei diesem Konzept gewöhnlich mit Hilfe einer auf die Mehrkomponenten-Adsorption erweiterten *Langmuir*-Theorie abgeschätzt (vgl. Abschnitt 3.1). Damit wird unter anderem unterstellt, daß die koadsorbierten Reaktanden von annähernd gleicher Molekülgröße sind. Im folgenden wird anhand eines einfachen Beispiels gezeigt, wie man durch Anwendung dieses Konzepts falsche Schlüsse auf den Reaktionsmechanismus ziehen kann,

Reaktion: $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$				
Geschwindigkeitsgesetz	Aktivierungsenergie [kJ/mol]	Katalysator	T [°C]	Ref.
$r = kp_1p_2$	19.3	Ni	130	[112]
$r = kp_2, p_1 \gg p_2$	13.4	Ni	73 – 200	[113]
$r = kp_1, p_2 \gg p_1$	4.1	Ni	100 – 192	[113]
$r = kp_1p_2^{-1}$	32.8	Cu	0 – 20	[114]
$r = kp_1p_2/(1 + bp_2)$	–	Ni	–	[115]
$r = kp_1p_2/(1 + bp_2)^2$	–	Pt / Al ₂ O ₃	57 – 122	[116]
$r = kp_1p_2/(1 + bp_1 + bp_2)$	78.5	Ni	0 – 180	[117]
$r = kp_1^{0.7}p_2^{-0.1}$	35.5	Ni / SiO ₂	-78 – 0	[118]
$r = kp_1^{1.2}p_2^{-0.5}$	41.6	Pt	0 – 30	[119]
$r = kp_1^{0.5}$	62.2	Pt / SiO ₂	43 – 93	[120]

p_1 = Partialdruck von Wasserstoff
 p_2 = Partialdruck von Ethen

Tab. 7-9: Reaktionsgeschwindigkeit für die katalytische Hydrierung von Ethen.

wenn die Reaktanden unterschiedlich groß sind. Zu diesem Zweck wird eine Reaktion

$$R_1 + R_2 = 2P \quad (7-26)$$

betrachtet, die nur dann ablaufen soll wenn die Reaktanden R_1 und R_2 an benachbarten Stellen durch Chemisorption an dem Katalysator gebunden sind. Weiterhin soll das Reaktionsprodukt in einem einzigen Reaktionsschritt gebildet werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit für diese einfache Reaktion läßt sich wie folgt formulieren:

$$r = kn_{12}. \quad (7-27)$$

Hierin steht n_{12} für die auf die Katalysatormasse bezogene Zahl der adsorbierten 1-2 Paare und k steht für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (7-26). Da die experimentelle Bestimmung von n_{12} sehr aufwendig ist, nimmt man gewöhnlich an, daß zu jeder Zeit auf der Oberfläche ein von der Reaktion unabhängiges Adsorptionsgleichgewicht eingestellt ist. Nimmt man weiterhin an, daß die Moleküle unabhängig voneinander adsorbieren, ist die Zahl der Zweierpaare durch die Beziehung:

$$n_{12} = \frac{1}{2}N_1\theta_2 \quad (7-28)$$

gegeben. Hierin bezeichnet N_1 die Zahl der adsorbierten Moleküle der Sorte 1 und θ_2 den Bedeckungsgrad der Sorte 2. Berücksichtigt man, daß sich N_1 aus dem Bedeckungsgrad von R_1 und aus der Zahl der Teilchen in einer kompletten Monoschichtlage N berechnet:

$$N_1 = N\theta_1, \quad (7-29)$$

läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit (7-27) durch die Beziehung:

$$r = k\frac{1}{2}N\theta_1\theta_2 \quad (7-30)$$

Substanz	σ [nm]	ϵ/k_B [K]
Sorte 1	0.3	75
Sorte 1	0.6	75
Sorte 3	0.3	60

Tab. 7-10: Wechselwirkungsparameter der Gasmoleküle.

ausdrücken. Unterstellt man, daß die Moleküle der Sorten R_1 und R_2 um die gleichen Adsorptionsplätze konkurrieren und die Moleküle keine lateralen Wechselwirkungen ausüben, lassen sich die Bedeckungen θ_1 und θ_2 bei den gegebenen Reaktionsbedingungen mit Hilfe der *Langmuir*-Theorie berechnen. Legt man weiterhin fest, daß das Produkt unmittelbar nach seiner Bildung vom Katalysator desorbiert und somit das Adsorptionsgleichgewicht zwischen R_1 und R_2 nicht maßgeblich beeinflußt, erhält man die unter dem Begriff der *Langmuir-Hinshelwood*-Kinetik wohlbekannte Geschwindigkeitsgleichung:

$$r = kN \frac{1}{2} \frac{b_1 p_1 b_2 p_2}{(1 + b_1 p_1 + b_2 p_2)^2}. \quad (7-31)$$

Hierin stehen p_1 und p_2 für die Partialdrücke und b_1 , b_2 für die Adsorptionskoeffizienten der Edukte. Mit dem *Langmuir*-Konzept wird stillschweigend angenommen, daß die Moleküle auf der Katalysatoroberfläche unbeweglich sind und die Gesamtzahl der verfügbaren Adsorptionsplätze für beide Reaktanden gleich ist. Obgleich in der Regel keine der beiden Forderungen erfüllt ist, wird im folgenden der zuletzt genannte Aspekt, nämlich der Einfluß der Molekülgröße auf den Adsorptionsmechanismus der Reaktion, näher diskutiert. Zu diesem Zweck geht man von der Reaktion (7-26) aus und wählt als Reaktanden Teilchen mit deutlich unterschiedlicher Molekülgröße. Wenn man das Adsorptionsverhalten der reinen Reaktanden kennt, kann man unter Zuhilfenahme der CS-Theorie das Koadsorptionsgleichgewicht auf der Katalysatoroberfläche bestimmen und schließlich mit Gl. (7-30) die Reaktionsgeschwindigkeit vorausberechnen. Vergleicht man die so ermittelten kinetischen Daten der Modellreaktion mit jenen die man mit Hilfe der LH-Kinetik erhält, sollte sich zeigen, ob der Einfluß der Molekülgröße tatsächlich eine denkbare Erklärung für die verwirrenden Ergebnisse in Tab. 7-9 ist.

Da keine brauchbaren Adsorptiondaten für geeignete Modellsubstanzen verfügbar waren, wurde das Adsorptionsverhalten der Reaktanden mit Hilfe von MC-Simulationen ermittelt. Für die Beschreibung der intermolekularen Fluid-Fluid-Wechselwirkungen wurde ein gewöhnliches *Lennard-Jones*-Potential mit den in Tabelle 7-10 aufgeführten Modellparametern verwendet. Die ϵ -Parameter wurden so gewählt, daß das Adsorptionsgleichgewicht nur geringfügig durch die lateralen Wechselwirkungen beeinflußt wird. Während die *Lennard-Jones*-Parameter der Teilchensorte 1 in etwa mit denen von Wasserstoff übereinstimmen ($\sigma_{H_2} = 28$ nm, $\epsilon_{H_2} = 60 k_B$ K), repräsentiert die zweite Teilchensorte kein reales Gasmolekül. Reale Moleküle mit der Größe $\sigma = 0.6$ nm haben in der Regel einen 4-6 mal größeren ϵ -Wert, als er für die Simulation vorgegeben wurde. Die attraktiven Wechselwirkungen des

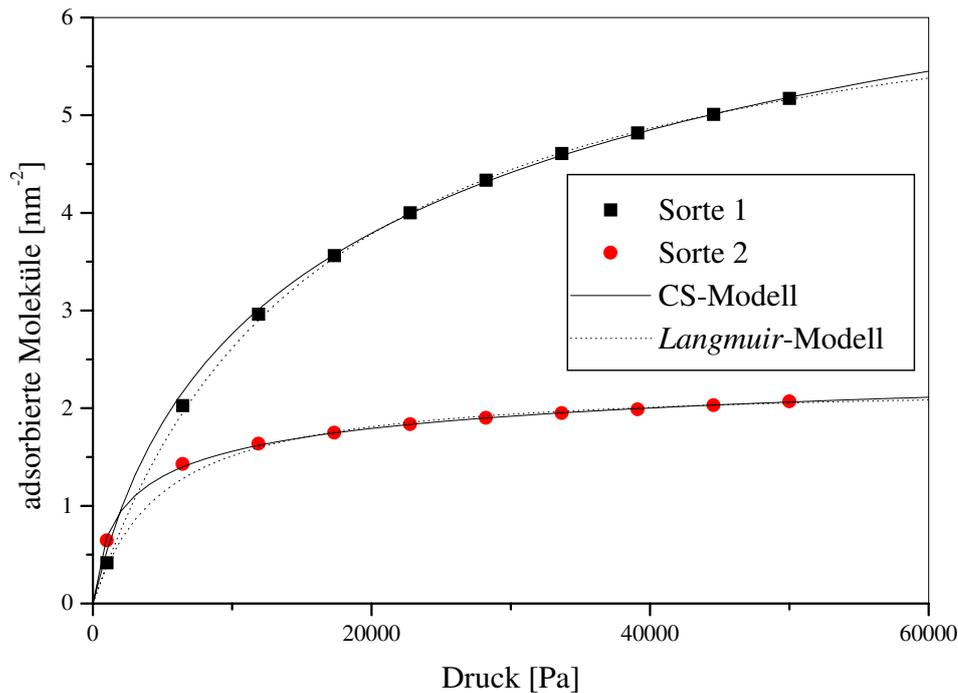


Abb. 7-64: Adsorptionsisothermen der Reinstoffe.

Katalysatormaterials mit den Fluidteilchen wurden mit einem einfachen Exponential-Ansatz modelliert:

$$v_i^{\text{sf}}(r_z) = -d_i \exp\left(\frac{-r_z^2}{0.5w_i^2}\right). \quad (7-32)$$

Hierin bezeichnet r_z den Abstand der Fluidteilchen von der Katalysatoroberfläche und d_i die maximale Potentialtiefe des Teilchens i im adsorbierten Zustand. Für Abstände, die kleiner sind als der Stoßabstand zwischen der Feststoffoberfläche und einem Fluidteilchen, wird die Oberfläche zu einer „harten“ Wand, d. h. das Potential nimmt unendlich große Werte an. Mit der Potentialfunktion Gl. (7-32) läßt sich die Reichweite des Potentials durch eine geeignete Wahl des Parameters w_i auf kleine Abstände beschränken und somit sicherstellen, daß sich die Teilchen an dem Katalysator nur in einer Monoschicht anlagern. Für beide Teilchensorten wurde $w_i = \sigma_i$ gewählt. Damit sich die Teilchen in ihrem Adsorptionsverhalten nur durch ihren Platzbedarf auf der Oberfläche unterscheiden, wurde für beide Teilchensorten der Wechselwirkungsparameter $d_1 = d_2 = 10 k_B T$ gewählt.

In Abbildung 7-64 sind die im Simulationsexperiment ermittelten Isothermenpunkte der reinen Edukte für die Temperatur $T = 200$ K dargestellt. Da die durchgeführten MC-Rechnungen von den betrachteten Adsorptionstheorien völlig unabhängig sind, lassen sich die Gleichgewichtsdaten so behandeln, als wären es Meßdaten aus einem Laborexperiment. Ermittelt man für diese „Meßdaten“ die Adsorptionsparameter der CS-Isotherme, erhält man die in Tabelle 7-11 aufgelisteten Werte. Dabei wurde für die Abschätzung der geometrischen Wechselwirkungen beider Teilchen eine kreisförmige bzw. kugelförmige Gestalt vorausgesetzt.

Teilchen	K [Pa ⁻¹]	N [nm ⁻²]	r	λ_{ii}
Sorte 1	$3.917 \cdot 10^{-5}$	400	25.47	3
Sorte 2	$3.477 \cdot 10^{-4}$	400	96.07	3
Sorte 3	$3.191 \cdot 10^{-6}$	400	17.71	3

Tab. 7-11: Isothermenparameter für das CS-Modell.

Teilchen	b [Pa ⁻¹]	N^∞ [nm ⁻²]
Sorte 1	$6.229 \cdot 10^{-5}$	6.819
Sorte 2	$2.031 \cdot 10^{-4}$	2.256
Sorte 3	$1.04 \cdot 10^{-6}$	6.819

Tab. 7-12: Isothermenparameter für das Langmuir-Modell.

Legt man hingegen das *Langmuir*-Konzept als theoretisches Modell zur Beschreibung der „Meßdaten“ zugrunde, erhält man die in Tab. 7-12 aufgeführten Isothermenparameter. Um nun den Einfluß der Molekülgröße auf die Reaktionsgeschwindigkeit der heterogen katalysierten Reaktion zu demonstrieren, wird im folgenden davon ausgegangen, daß sich das Adsorptionsgleichgewicht auf der Katalysatoroberfläche entsprechend der CS-Theorie einstellt. Wenn man also die Oberflächenbedeckungen θ_1 und θ_2 mit Gl. (3-54) berechnet, erhält man den Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Partialdrücke wie man ihn möglicherweise auch im Laborexperiment finden würde. Mit

$$2 k N = 1 \quad (7-33)$$

lassen sich die gezeigten Punkte in der Abbildung 7-65 mit dem *continuous surface*-Konzept erklären. Da die Abhängigkeit vom Partialdruck p_1 typisch für eine Reaktion ist, die nach einem LH-Mechanismus verläuft, ist zu prüfen, ob diese vergleichsweise einfache Kinetik ebenfalls in der Lage ist die „Meßdaten“ richtig zu beschreiben. Um dies zu zeigen wurden die Bedeckungen θ_1 und θ_2 mit den *Langmuir*-Gleichungen berechnet:

$$\theta_{i,L} = \frac{N_i}{N_i^\infty} = \frac{b_i p_i}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2}, \quad i = 1, 2 \quad (7-34)$$

und die $r(p_1)$ -Kurve in Abb. 7-65 an die „Meßwerte“ mit dem Ansatz:

$$r = k_L \theta_{1,L}^{\alpha_1} \theta_{2,L}^{\alpha_2} \quad (7-35)$$

angepaßt. Die Meßwerte lassen sich am besten mit einer Funktion der Form:

$$r = 2.1 \theta_{1,L}^{1.2} \theta_{2,L}^{4.1} \quad (7-36)$$

beschreiben. Obwohl mit Gl. (7-26) eine sehr einfache Reaktion betrachtet wurde, erhält man einen recht komplizierten Ausdruck für die Geschwindigkeitsgleichung, wenn man einen simplen LH-Mechanismus zugrunde legt. Kennt man den Grund für die starken Abweichungen der Geschwindigkeitsgleichungen (7-30) und (7-36) nicht, könnte man zunächst vermuten,

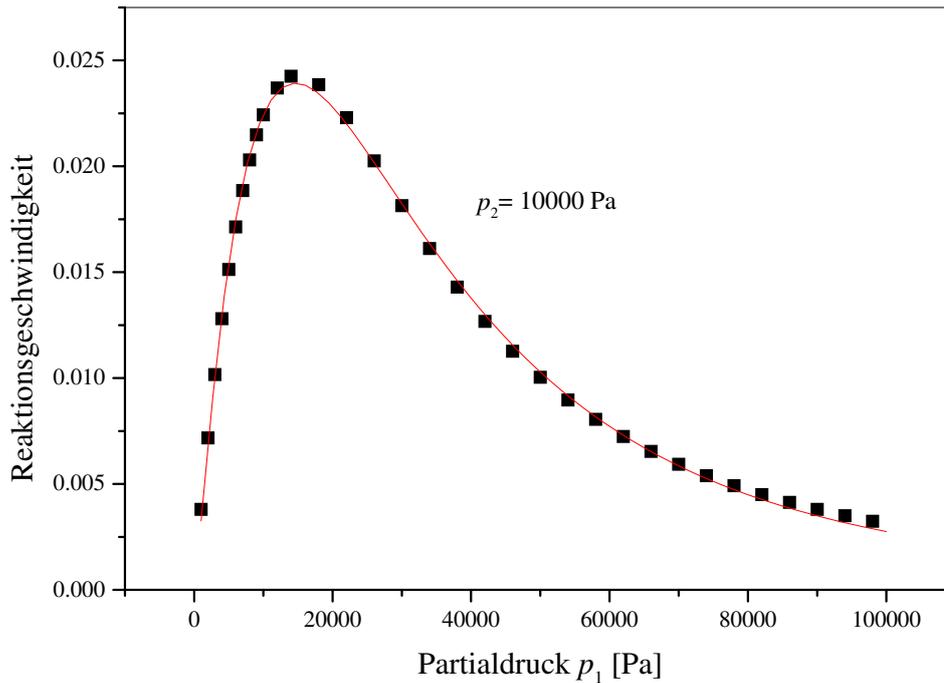


Abb. 7-65: Berechnete Reaktionsgeschwindigkeit für die Reaktion zwischen den Teilchen der Sorten 1 und 2.

daß die Reaktion auf der Katalysatoroberfläche nach einem komplizierten Mechanismus mit mehreren Reaktionsschritten abläuft. Daß in Wirklichkeit lediglich das Koadsorptionsverhalten mit einer unzureichenden Theorie geschrieben wurde, kann sich dem Experimentator nur offenbaren, wenn er über zuverlässige Daten für die Oberflächenkonzentrationen verfügt. Daß sich das Koadsorptionsverhalten der betrachteten Modellschubstanzen tatsächlich mit der CS-Theorie zufriedenstellend beschreiben läßt, ist anhand von *Monte-Carlo* Rechnungen in Abbildung 7-66 belegt. Hier zeigt sich auch der Grund für das Versagen der LH-Kinetik. Die Gleichgewichtslagen werden offensichtlich mit den *Langmuir*-Gleichungen völlig falsch vorausberechnet.

Die Tatsache, daß in dem demonstrierten Beispiel die unterschiedliche Molekülgröße der Reaktanden einen maßgeblichen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, läßt daran zweifeln, daß man allein auf Basis einer gemessenen Reaktionskinetik zuverlässige Aussagen über den Mechanismus einer Reaktion ableiten kann. Wie dieses Beispiel eindrucksvoll zeigt, erhält man schon durch die Annahme einer unzureichenden Adsorptionstheorie nicht nur einen falschen Wert für die Geschwindigkeitskonstante, sondern auch mit $\alpha_2 = 4$ einen unsinnigen Wert für die Reaktionsordnung der größeren Komponente. Würde man für die Modellreaktion Reaktanden mit nahezu gleicher Molekülgröße auswählen, ließe sich das Koadsorptionsgleichgewicht auch mit dem *Langmuir*-Modell korrekt vorausberechnen. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 7-67 gezeigt. Hier wurde die Adsorption von gleich großen Teilchen mit vergleichbaren Fluid-Fluid-Wechselwirkungen aber unterschiedlicher Affinität zur Oberfläche ($d_2 = 1.5 d_1$) simuliert.

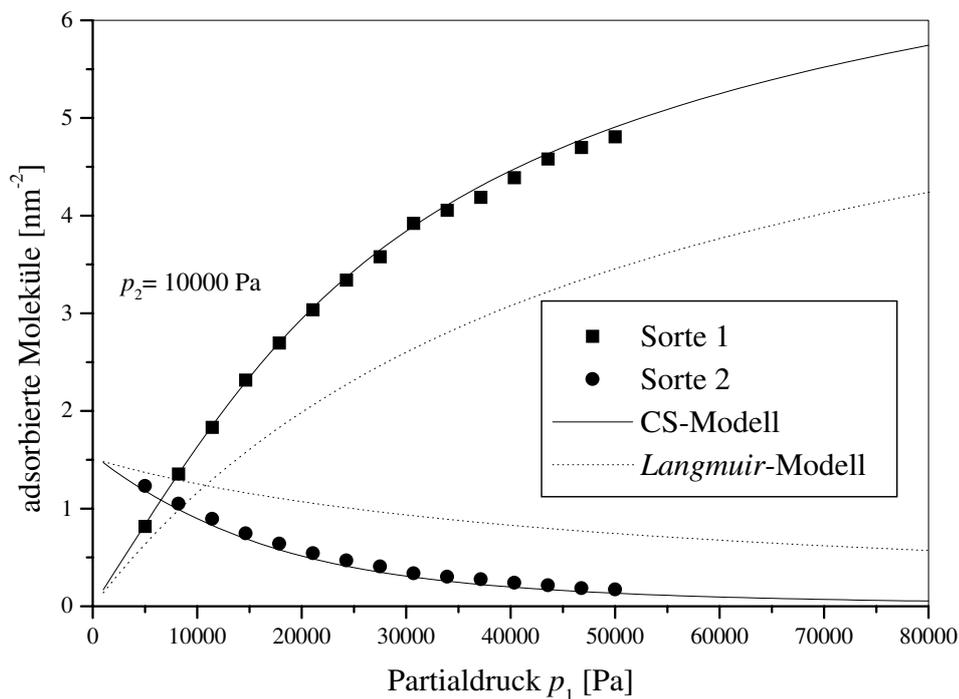


Abb. 7-66: Koadsorptionsgleichgewicht zwischen den Sorten 1 und 2.

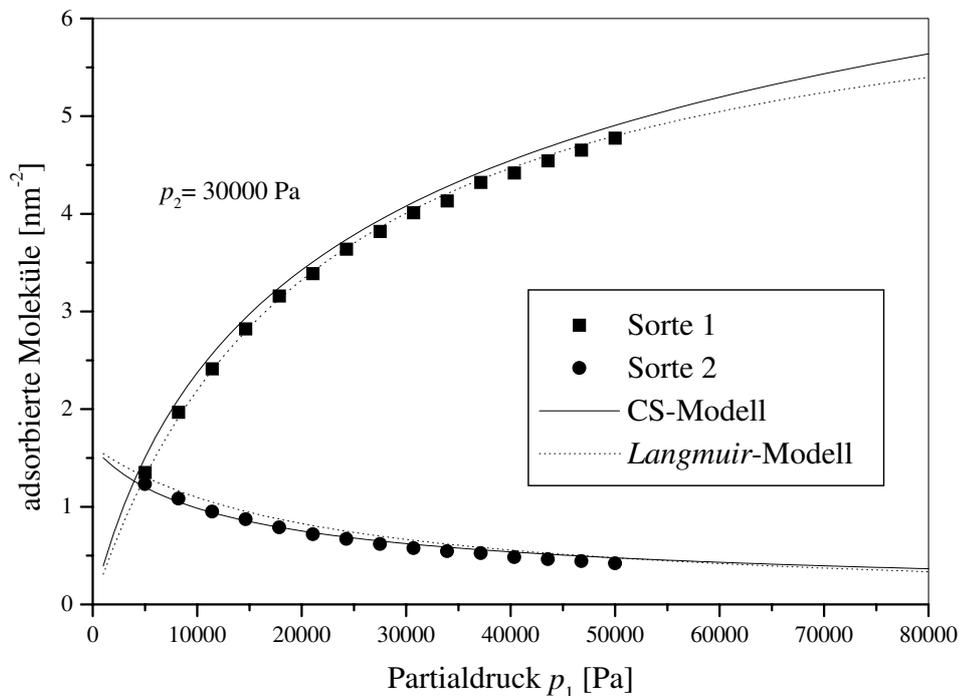


Abb. 7-67: Koadsorptionsgleichgewicht zwischen gleich großen Molekülen.

Nach dem nun die Komponenten-Zusammensetzungen auf der Oberfläche durch beide Adsorptionstheorien korrekt vorausberechnet werden, sollte man für die berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten mit beiden Modellansätzen ebenfalls vergleichbare Ergebnisse erhalten. Man hat nun allerdings noch zu berücksichtigen, daß sich der Bedeckungsgrad der Oberfläche nach dem postulierten Adsorptionsmechanismus richtet. Nach *Langmuir* nehmen benachbart adsorbierte Teilchen i. d. R. den Gleichgewichtsabstand des Fluid-Fluid-Wechselwirkungspotentials ein. Hat man hingegen keine festen Adsorptionsplätze definiert, können die Teilchen auch Plätze einnehmen bei denen der Abstand zu unmittelbar benachbarten Molekülen größer ist als im Potentialminimum. Dies hat zur Folge, daß die relative Bedeckung eines gegebenen Adsorptionszustands mit dem CS-Modell viel geringer eingeschätzt wird als mit dem *Langmuir*-Modell. Eine ähnliche Problematik kann man im Zusammenhang mit der mobilen Adsorption diskutieren.

7.7 Adsorption auf unregelmäßigen Oberflächen

Bei der theoretischen Beschreibung von Physisorptionsgleichgewichten geht man in der Regel von einer strukturlosen, glatten Adsorbensoberfläche aus. Poröse Adsorbentien, wie sie in technischen Adsorptionsprozessen zum Einsatz kommen, besitzen eine innere Oberfläche, die um ein Vielfaches größer ist als die äußere Oberfläche. Aber gerade die Textur der inneren Oberfläche, die für die eigentlichen Adsorptionsprozesse von Bedeutung ist, läßt sich kaum durch eine ebene Fläche charakterisieren. Mit Ausnahme von Zeolithen, die sich durch eine relativ einheitliche Struktur mit definierten Hohlräumen auszeichnen, sind poröse Adsorbentien eher ungeordnet aufgebaut. Obwohl sich die Eigenschaften von porösen Feststoffen durch einige makroskopische Kenngrößen, wie z. B. die spezifische Oberfläche, das spezifische Porenvolumen sowie Porenweite- und Porengrößenverteilung, festlegen lassen, sind diese Eigenschaften für die modellmäßige Beschreibung von Adsorptionsvorgängen wenig hilfreich. Will man den Einfluß der Oberflächen- bzw. Hohlraumstruktur auf Transport- und Gleichgewichtsprozesse ermitteln, bleibt einem offenbar nicht anderes übrig, als die Prozesse mit Hilfe von mikroskopischen Abbildern des Feststoffinneren zu simulieren und mit jenen Ergebnissen zu vergleichen, die man Hilfe idealisierter Modellvorstellungen erhält. Die Simulation von Fest-Fluid-Wechselwirkungen in einem detailgetreuen Abbild der Feststoffhohlräume stellt aber auch heute noch ein schwieriges Problem dar. Zunächst muß der Hohlraum eines Feststoffkorns in irgendeiner Weise sichtbar gemacht und als digitale Information in einem Modellsystem abgelegt werden. In einer Arbeit von *Scharfenberg* [56] wurde diese Aufgabe bereits im Ansatz gelöst. Ihm gelang die dreidimensionale Rekonstruktion verschiedener Ausschnitte aus dem Porensystem einiger technischer Trägermaterialien durch Aneinanderreihen zweidimensionaler Schnittbilder. Die Bildinformationen, die zwischen den zweidimensionalen Bildern liegen, müssen dazu interpoliert werden. Durch die begrenzte Auflösung des verwendeten Lichtmikroskops (Vergrößerung: 1 : 1000) waren allerdings nur die Bildinformationen des Makroporensystems zugänglich. Ein großes Problem besteht nun darin, die erstellten Bildinformationen im Computermodell derart darzustellen, daß sie in Teilchensimulationsrechnungen zu verarbeiten sind. Bislang wurde diese Aufgabe nur für zweidimensionale Modellsysteme gelöst [121, 122]. Aber auch die Teilchensimulation in einem dreidimensional aufgebauten Abbild des Makroporensystems wurde bereits kürzlich in Angriff genommen [123, 124]. Bislang reichen allerdings die verfügbaren Rechnerressourcen nicht aus, um repräsentative Teilchenwechselwirkungen in einem genügend großen Ausschnitt des realen Porensystems und adäquaten Teilchenzahlen in vertretbarer Zeit zu simulieren.

Um zu prüfen, inwieweit sich eine unregelmäßige Oberflächenstruktur auf das Adsorptionsgleichgewicht auswirkt, muß man deshalb noch auf idealisierte Modellsysteme zurückgreifen. Ein einfaches Modellsystem für einen porösen Feststoff, daß mit einem vertretbaren Rechenaufwand zu realisieren ist, wurde von *MacElroy* und *Raghavan* [125] vorgestellt. Bei diesem System wird die heterogene Oberflächengeometrie eines mikroporösen Kiesel-Xerogels durch eine Anhäufung von sphärischen Feststoffagglomeraten modelliert. Da alle Agglomerate eine definierte Geometrie aufweisen, ist die Struktur der Feststoffmatrix durch die Positionen

der Feststoffteilchen eindeutig bestimmt. Behandelt man die diskreten Atome des Adsorbenspartikel als ein Kontinuum von Wechselwirkungszentren, lassen sich die Gas-Feststoff-Wechselwirkungen über das sog. „*composite-sphere*“-Potential:

$$v^{\text{sf,cs}}(d) = \rho \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^R v(d, r, \theta, \phi) r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi \quad (7-37)$$

berechnen, worin mit R der Radius der Adsorbenspartikel und mit ρ die Dichte der wechselwirkenden Feststoffatome bezeichnet wird. Die Variable d gibt den Abstand der Fluidatome zu dem Zentrum eines sphärischen Feststoffpartikels an und $v(d, r, \theta, \phi)$ beschreibt die Wechselwirkungen eines Fluidmoleküls mit einem einzelnen Feststoffatom in einem sphärischen Koordinatensystem. Geht von folgenden „12-6“-Lennard-Jones-Potential aus:

$$v(d, r, \theta, \phi) = 4\epsilon \left(\frac{\sigma^{12}}{(r^2 - 2dr \cos \theta + d^2)^6} - \frac{\sigma^6}{(r^2 - 2dr \cos \theta + d^2)^3} \right), \quad (7-38)$$

läßt sich das Potential Gl. (7-37) in analytischer Form darstellen [126]:

$$v^{\text{sf,cs}}(d) = \frac{16}{3} \pi \epsilon \rho R^3 \left(\frac{(d^6 + 21/5 d^4 R^2 + 3d^2 R^4 + R^6/3) \sigma^{12}}{(d^2 - R^2)^9} - \frac{\sigma^6}{(d^2 - R^2)^3} \right). \quad (7-39)$$

Da dieses Potential analog zu dem „9-3“-Potential einer ebenen Wand (Gl. (6-36)) behandelt wurde, ist es nicht überraschend, daß im Grenzfall sehr großer Feststoffpartikel⁸ das gleiche Potentialmodell resultiert. *Kaminsky* und *Monson* [126, 127] konnten zeigen, daß die mit Hilfe von MC-Rechnungen ermittelten Adsorptionsgleichgewichte von Methan auf Silicagel im Grenzfall geringer Bedeckungen in guter Übereinstimmung zu experimentellen Daten stehen, wenn man die Gas-Feststoff-Wechselwirkungen mit dem „*composite-sphere*“-Potentials modelliert und lediglich die Sauerstoffatome des Silicagels als Wechselwirkungszentren berücksichtigt. Sie verwendeten dazu die in Tabelle 7-13 aufgeführten Potentialparameter.

Im folgenden soll mit Hilfe dieses Modellsystems geprüft werden, inwieweit sich das für plane Oberflächen abgeleitete CS-Modell auch zur Beschreibung von rauen Oberflächen eignet. Dazu wurde eine kubische Zelle mit einer Kantenlänge von 10 nm mit 35 sphärischen Feststoffteilchen ($R = 2.693$ nm) gefüllt. Die räumliche Anordnung der Feststoffteilchen entspricht einer zufälligen Verteilung, wobei die Raumerfüllung mit 36% wesentlich geringer ist als die einer dichtesten Kugelpackung. Damit das System nicht durch Randeffekte beeinflusst wird, setzt sich die Feststoffmatrix in alle drei Raumrichtungen periodisch fort. Das heißt, die Feststoffteilchen, die auf der einen Seite aus dem betrachteten Volumenelement herausragen (s. Abb. 7-68), werden von den Fluidteilchen der gegenüberliegenden Seite bedeckt. Um auch zwischenmolekulare Adsorbat-Wechselwirkungen zu berücksichtigen, wurden die Paarpotentiale mit einem *Lennard-Jones*-Potential (Gl. (6-30)) modelliert.

Im Gegensatz zu dem in Abschnitt 6.5 beschriebenen Modellsystem gehört jedes Teilchen, das sich in der betrachteten Simulationsbox aufhält, automatisch der adsorbierten Phase an. Die

⁸Wenn man $d = R + z$ setzt und R sehr viel größer als die Potentialreichweite ist ($R \gg z$), gilt $d \approx R$. Für $d^2 - R^2$ läßt sich dann $2zR$ schreiben.

<i>composite-sphere-Potential</i>		
σ_{ss}	[nm]	0.433
ε_{ss}/k_B	[K]	775.445
ρ	[nm ⁻³]	44.0

Tab. 7-13: Parameter für das *composite-sphere-model*.

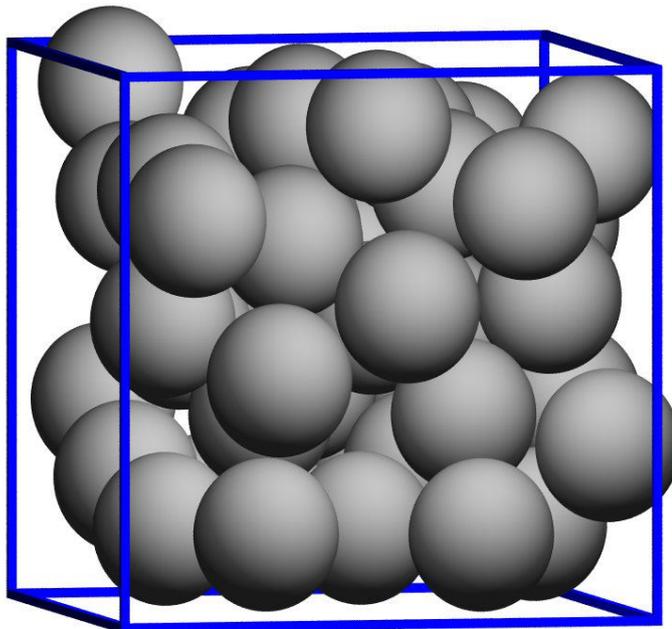


Abb. 7-68: Modellsystem für die Feststoffmatrix von mikroporösem Kiesel-Xerogel.

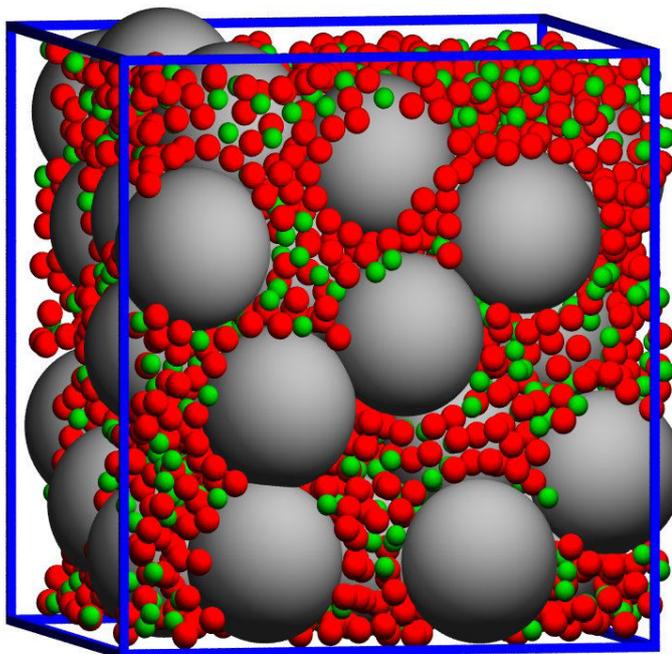


Abb. 7-69: Momentaufnahme des Adsorptionsgleichgewichts der Gase Methan und Siliziumtetrafluorid an mikroporösem Kiesel-Xerogel. Die großen Kugeln repräsentieren das Silicagel.

Gasphasenteilchen sind also nur im unbegrenzten Teilchenreservoir anzutreffen. Ähnliche Modellsysteme verwendet man auch bei der Teilchensimulation in Käfigstrukturen zeolithischer Adsorbentien. *Monte-Carlo*-Simulationen von Adsorptionsgleichgewichten in solchen Systemen wurden z. B. von *Myers et al.* [129] und *Hall et al.* [128] durchgeführt.

Da auch dieses Modellsystemen als großkanonische Gesamtheit behandelt wurde, verlief der Algorithmus und Ablauf der Teilchensimulation analog zu den Ausführungen in Kapitel 6.2.5.

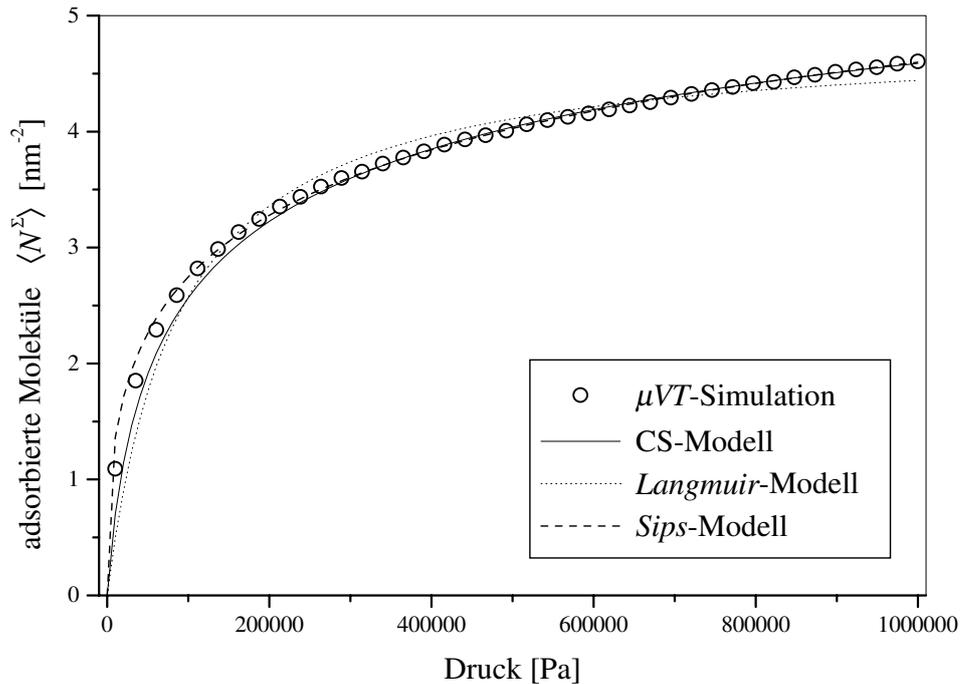


Abb. 7-70: Adsorptionsisotherme von Kohlendioxid an Kiesel-Xerogel.

Sorte	K [Pa ⁻¹]	N [nm ⁻²]	r	λ_{ii}
Kohlendioxid	$9.417 \cdot 10^{-6}$	300	30.23	3
Siliziumtetrafluorid	$1.972 \cdot 10^{-4}$	300	62.62	3

Tab. 7-14: Isothermenparameter für das CS-Modell im Modellsystem mit 35 adsorbierenden Feststoffteilchen.

Ermittelt man für das beschriebene System die Adsorptionsgleichgewichte der reinen Gase Kohlendioxid und Siliziumtetrafluorid bei der Temperatur $T = 273.15$ K, erhält man die in den Abbildungen 7-70 und 7-71 dargestellten Isothermen. Bedingt durch die mikroporöse Struktur des Feststoffgerüsts, bei dem die Porengröße sich kaum von der Größe der Adsorptivmoleküle unterscheidet, verlaufen die Adsorptionsisothermen im Sättigungsbereich nahezu horizontal. Dementsprechend lassen sich die Isothermen dem Typ I der BDDT-Klassifikation (s. im Anhang Abb. A-3) zuordnen. Durch das Ausbleiben der mehrschichtigen Adsorption lassen sich die Kurvenverläufe mit dem CS-Modell auch noch im Sättigungsbereich der Isothermen

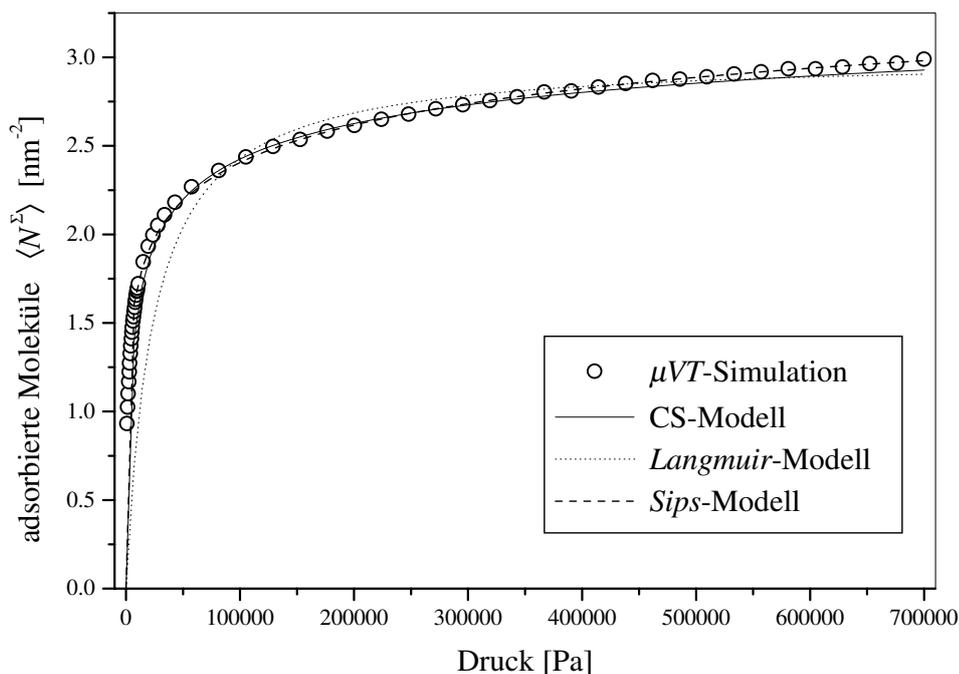


Abb. 7-71: Adsorptionsisotherme von Siliziumtetrafluorid an Kiesel-Xerogel.

beschreiben. Im Bereich geringer Bedeckungen findet man im *Monte-Carlo*-Experiment allerdings eine etwas höhere Adsorbensbeladung, als man anhand des CS-Modells zunächst vermuten würde. Deutlich schlechter lassen sich die Isothermenpunkte mit dem *Langmuir*-Modell beschreiben. Eine bessere Anpassung erhält man mit dem dreiparametrischen Isothermenmodell nach *Sips*. Mit Hilfe dieser Isothermengleichung werden die Reinstoffgleichgewichte zur Berechnung der IAS-Modellvorhersage interpoliert.

Nachdem sich offensichtlich die Adsorptionsgleichgewichte der Reinstoffe mit dem CS-Modell zufriedenstellend beschreiben lassen, stellt sich die Frage, ob sich für dieses System anhand der ermittelten Isothermenparameter auch das Gemischgleichgewicht aus beiden Stoffen richtig vorausberechnen läßt. Zu diesem Zweck wurde das Koadsorptionsgleichgewicht von CO_2 und SiF_4 bei unterschiedlichen Gaszusammensetzungen mit Hilfe der geschilderten Simulation ermittelt.

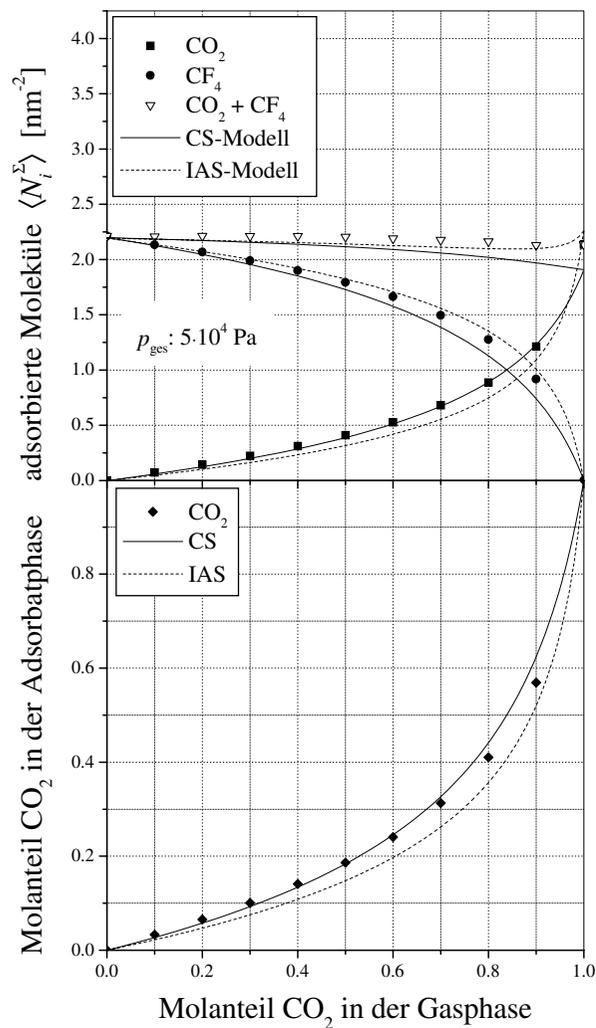
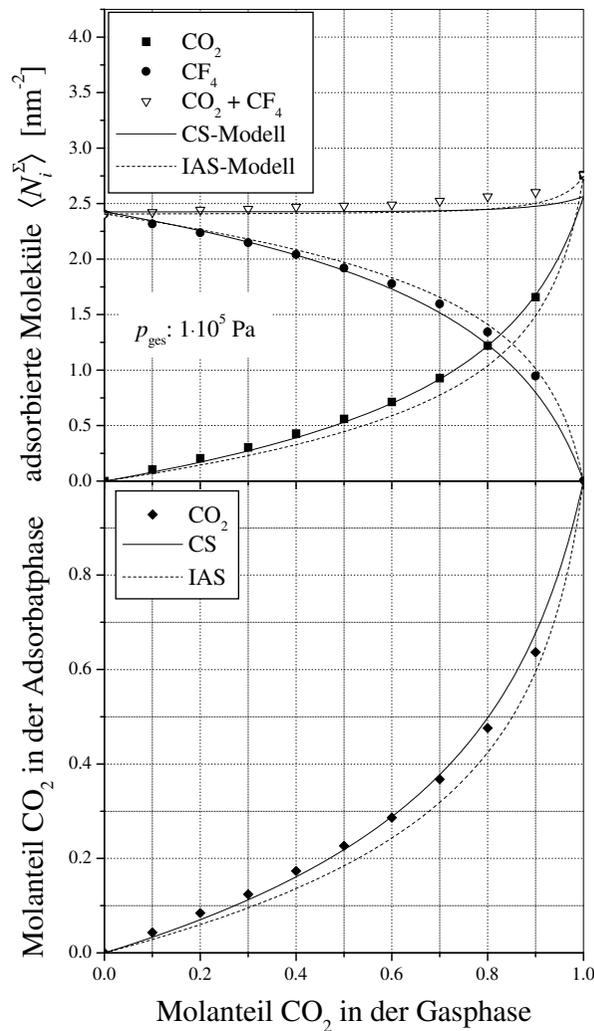
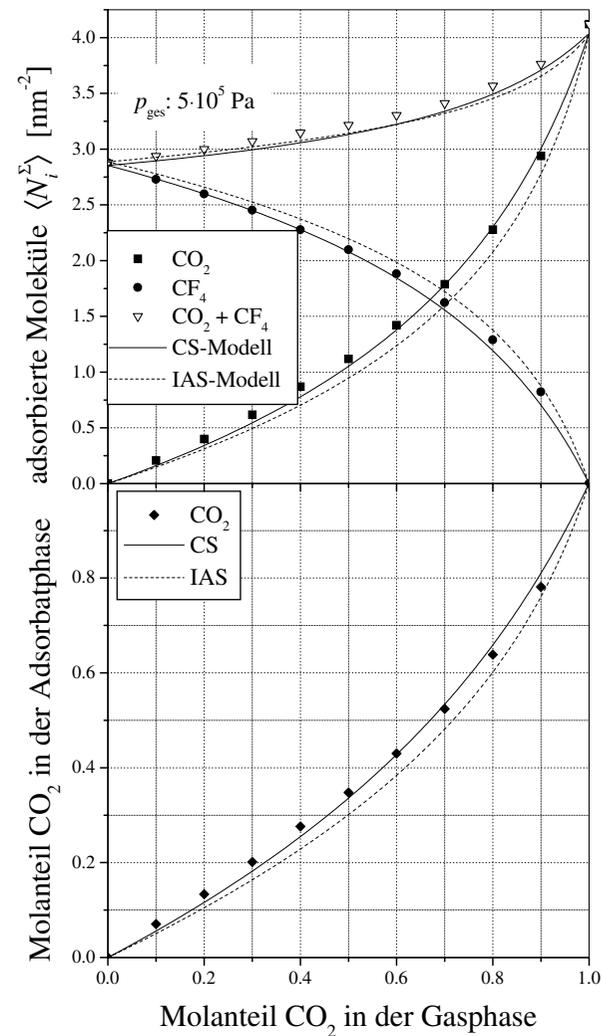
(a) $p = 5 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ (b) $p = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ (c) $p = 5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

Abb. 7-72: Adsorptiongleichgewicht von Kohlendioxid und Siliziumtetrafluorid an mikroporösem Kiesel-Xerogel. Das Modellsystem besteht aus 35 adsorbierenden Feststoffteilchen.

Vergleicht man die Ergebnisse in den Abbildungen 7-72a bis 7-72c mit den Prognosen des CS-Modells, zeigt sich mit zunehmendem Gesamtdruck eine verbesserte Übereinstimmung zwischen Theorie und Simulation. Bei einem Gesamtdruck von $p = 5 \cdot 10^4$ Pa findet man noch deutliche Abweichungen von der Vorhersage, während man bei $p = 5 \cdot 10^5$ Pa mit dem CS-Konzept eine nahezu korrekte Vorhersage der Gleichgewichte erhält. Dieses Verhalten läßt sich mit den beobachteten Abweichungen der CO₂-Reinstoffisotherme in Abb. 7-73 erklären.

Vergleicht man die Zusammensetzung der Adsorbatphase bei unterschiedlichen Gesamtdrücken, so zeigt sich recht deutlich, daß mit zunehmendem Druck bei gleicher Gaszusammensetzung der Anteil der kleineren CO₂ Moleküle gegenüber den stärker adsorbierenden SiF₄-Molekülen zunimmt. Ferner kann man beobachten, daß der Verlauf der Adsorbatzusammensetzung von dem Kurvenverlauf des CS-Modells stets in einem Punkt geschnitten wird. Auch wenn dieser Effekt nicht sehr deutlich ausgeprägt ist, ist er ein Hinweis darauf, daß das Adsorptionsgleichgewicht nicht mehr dem *continious surface*-Konzept folgt. Um dies zu verdeutlichen, wird die mittlere Porenweite des Modellsystems verringert, indem man die Dichte der Feststoffagglomerate entsprechend erhöht. Statt der 35 Teilchen wurde die Basiszelle nun mit 48 Feststoffteilchen gefüllt. Da die adsorbierenden Moleküle nun einem höheren Gas-Feststoffpotential ausgesetzt sind, verlaufen die in den Abb. 7-73 und 7-74 dargestellten Adsorptionsisothermen von CO₂ und SiF₄ etwas steiler, als die im zuvor untersuchten System. Bedingt durch das geringere Porenvolumen erhält man nun eine geringere Maximalbeladung der Feststoffteilchen (s. Tabelle 7-15).

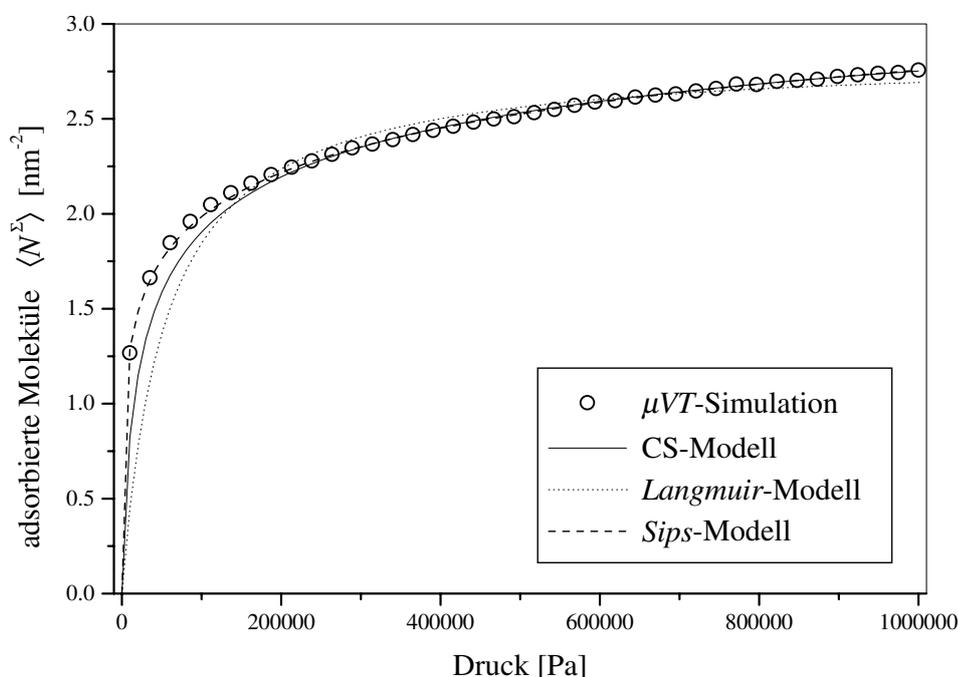


Abb. 7-73: Adsorptionsisotherme von Kohlendioxid an Kiesel-Xerogel.

Auch bei diesem System zeigt das *Langmuir*-Modell die schlechteste Übereinstimmung mit den Simulationsergebnissen. Eine deutlich bessere Beschreibung erzielt man mit dem CS-Modell. Besonders bei der CO₂-Isotherme sind auch bei diesem Modell deutliche Abwei-

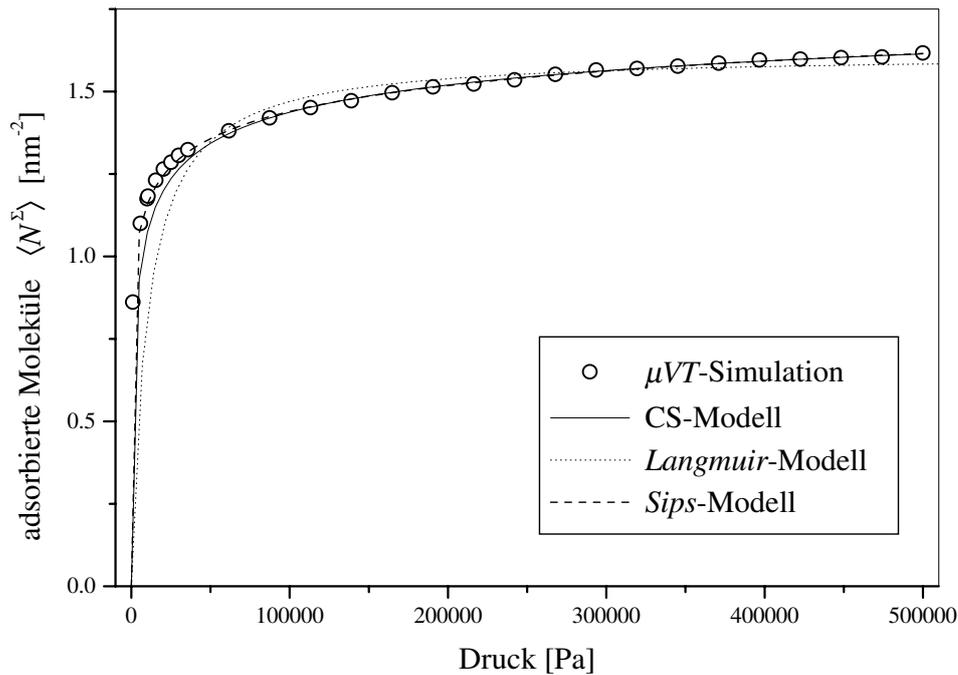
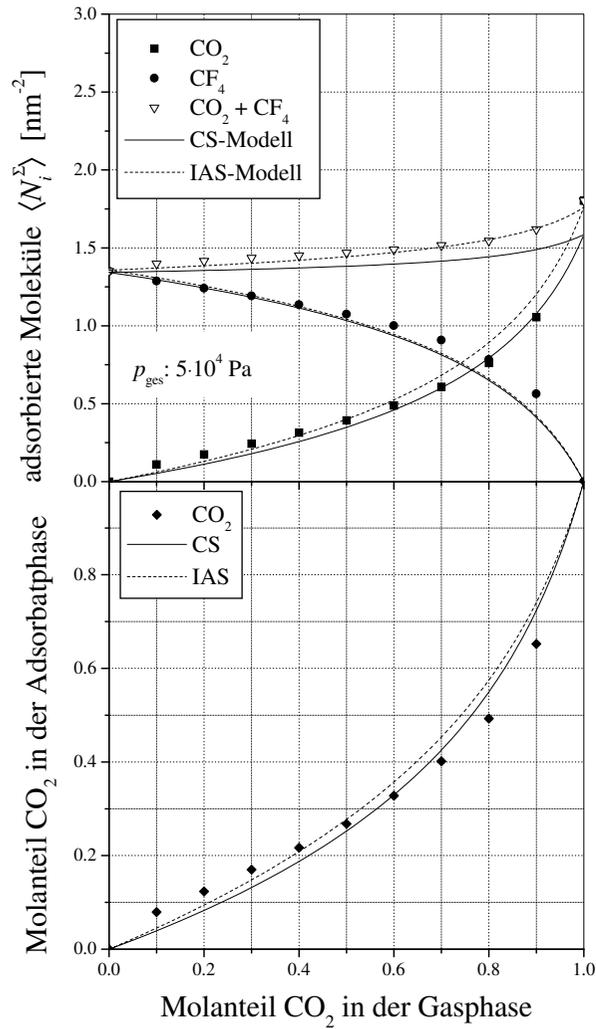


Abb. 7-74: Adsorptionsisotherme von Siliziumtetrafluorid an Kiesel-Xerogel.

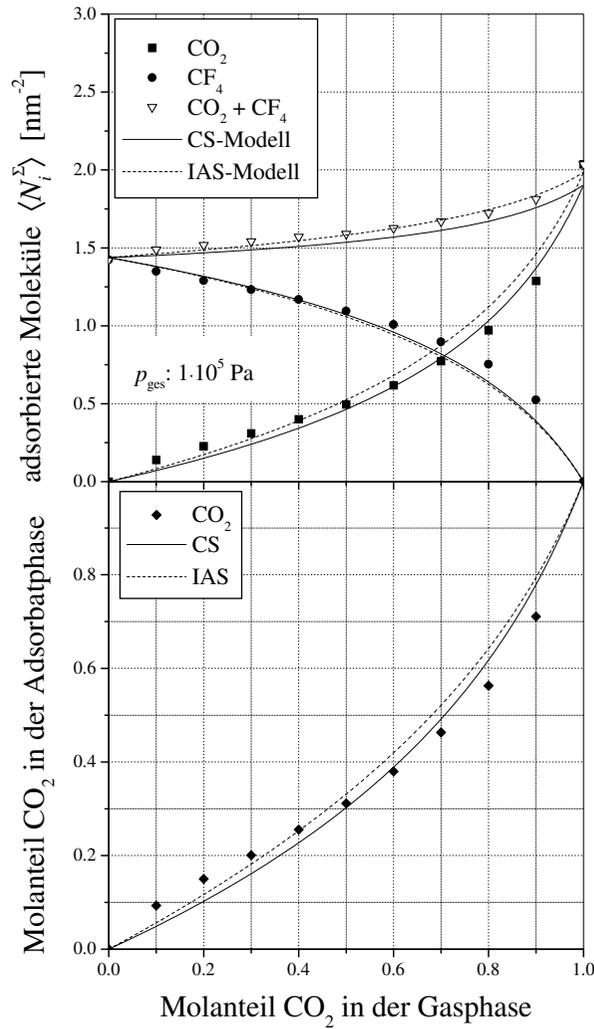
Sorte	K [Pa ⁻¹]	N [nm ⁻²]	r	λ_{ii}
Kohlendioxid	$3.358 \cdot 10^{-5}$	300	58.82	3
Siliziumtetrafluorid	$6.613 \cdot 10^{-4}$	300	119.32	3

Tab. 7-15: Isothermenparameter für das CS-Modell im Modellsystem mit 48 adsorbierenden Feststoffteilchen.

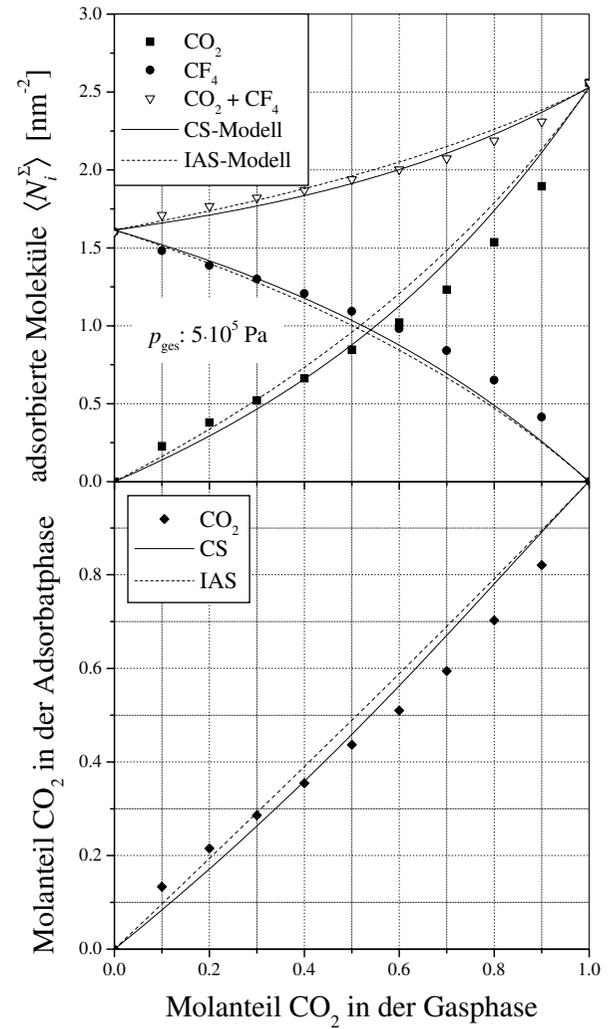
chungen im Bereich geringer Drücke zu beobachten. Die beste Beschreibung läßt sich auch hier mit dem *Sips*-Modell erzielen. Auch in diesem Abschnitt dient dieses Modell lediglich dazu die Reinstoffisothermen zur Lösung der IAS-Theorie zu interpolieren. Daher spielt es keine Rolle wenn man für die Isothermenparameter unsinnige Werte erhält.



(a) $p = 5 \cdot 10^4 \text{ Pa}$



(b) $p = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$



(c) $p = 5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

Abb. 7-75: Adsorptionsgleichgewicht von Kohlendioxid und Siliziumtetrafluorid an mikroporösem Kiesel-Xerogel. Das Modellsystem besteht aus 48 adsorbierenden Feststoffteilchen.

In den Abbildungen 7-75a bis 7-75c sind die im *Monte-Carlo*-Experiment ermittelten Koadsorptionsgleichgewichte der Gase Kohlendioxid und Siliziumtetrafluorid den vorausgerechneten Modellvorhersagen des IAS- und des CS-Modells gegenübergestellt. Es zeigt sich, mit zunehmendem Gesamtdruck, für beide Modellvorhersagen eine schlechtere Übereinstimmung mit den Simulationen. Die Unterschiede der beiden Modellvorhersagen begründen sich wahrscheinlich mit der unterschiedlichen Anpassungsgüte der Gleichungen für die Einstoffisothermen.

Der Grund für die auftretenden Abweichungen zwischen Theorie und Experiment zeigt sich besonders deutlich im unteren Teil von Abb. 7-75c. Im Bereich hoher Anteile von SiF_4 im Gas ($y_{\text{CO}_2} < 0.3$) wird das kleinere CO_2 -Molekül bevorzugt adsorbiert. Ist das CO_2 mit mehr als 30% in der Gasphase vertreten, kehrt sich die Selektivität um. Das stärker adsorbierende SiF_4 wird nun gegenüber dem kleineren Molekül bevorzugt adsorbiert. Ein solches Adsorptionsverhalten läßt sich weder mit dem IAS-Modell noch mit dem CS-Modell beschreiben.

Da man für die Abweichungen von dem IAS-Modell oftmals die lateralen Wechselwirkungen der adsorbierten Moleküle verantwortlich macht, wurde das Simulationsexperiment für dieses Modellsystem nochmals wiederholt, wobei diesmal die zwischenmolekularen Wechselwirkungen mit dem Modell harter Kugeln modelliert wurden. Die Ergebnisse sind in Abb. 7-76 dargestellt. Offensichtlich zeigt sich der gleiche Effekt auch bei fehlenden intermolekularen Wechselwirkungen.

Damit sich Koadsorptionsgleichgewichte mit dem für glatte Oberflächen abgeleiteten CS-Modell richtig beschreiben lassen, dürfen sterische Effekte, die durch die Geometrie der Porenräume bedingt sind, nicht dazu führen, daß ein bestimmtes Adsorptiv bevorzugt adsorbiert. Diese grundlegende Bedingung gilt ebenfalls für das IAS-Modell.

Um zu zeigen, daß sich solche sterischen Effekte nicht nur in Modellsystemen mit unterschiedlichen Hohlraumweiten beobachten lassen, wird nun noch das Gemischadsorptionsgleichgewicht von CO_2 und SiF_4 in einer Zylinderpore betrachtet. Neben Spaltsporen findet man zylinderförmige Poren in mikroporösen Aktivkohlen. Das Bild 7-77 zeigt eine raster-elektronenmikroskopische Aufnahme einer aktivierten Buchenholzkohle bei einer Vergrößerung von 1 : 3000. Die sichtbaren Kanäle stellen hier allerdings das obere Mesoporensystem dar, dessen Struktur durch die Pflanzenzellen gebildet wird. Das Mikroporensystem läßt sich mit dem Auflösungsvermögen eines Rasterelektronenmikroskop nicht abbilden. Aber auch die Hohlräume anderer Adsorbentien, wie z. B. das Porensystem von Zeolithen, die aus Aluminiumsilikaten aufgebaut sind, bestehen zum Teil aus Zylinderporen.

Den folgenden Adsorptionsgleichgewichten wurde eine zylinderförmige Kapillare mit unendlicher Ausdehnung zugrundegelegt. Die Wechselwirkungen der Fluidteilchen mit der Porenwand lassen sich mit einem von *Findenegg et al.* [130] vorgestellten Porenmodell beschreiben. Durch die Annahme einer homogenen Verteilung der Feststoffatome läßt sich das Gas-

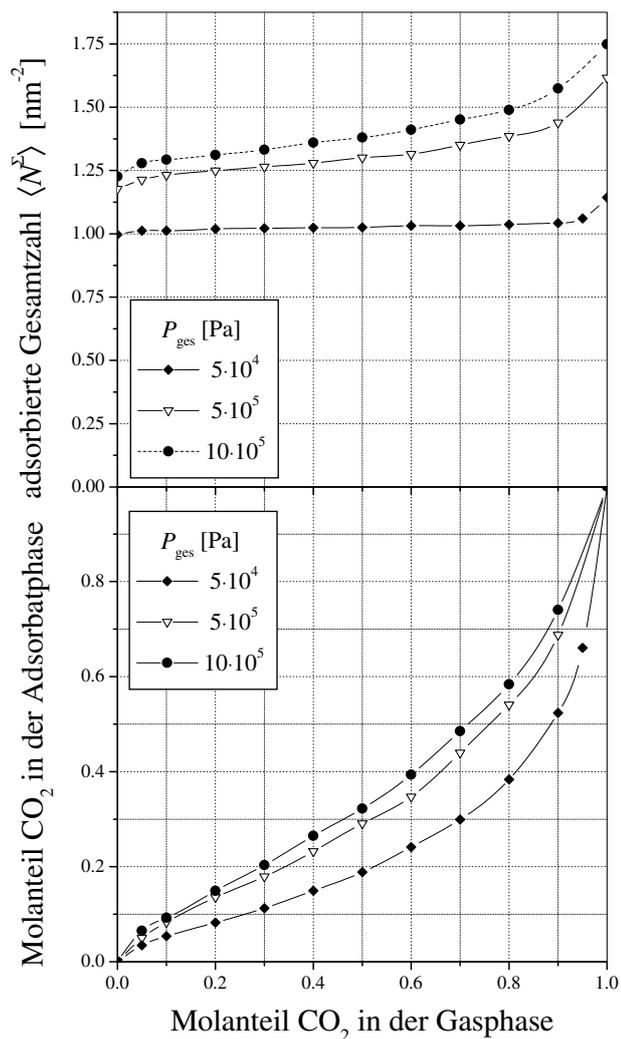


Abb. 7-76: Adsorptionsgleichgewicht von Kohlendioxid und Siliziumtetrafluorid an mikroporösem Kiesel-Xerogel. Für die intermolekularen Wechselwirkungen wurde das Harte-Kugel-Modell zugrundegelegt.

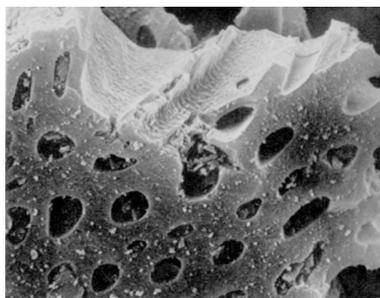


Abb. 7-77: Rasterelektronenaufnahme von wasserdampfaktivierter Buchenholzkohle bei 3000-facher Vergrößerung. (Foto aus [16])

Feststoffpotential durch die Funktion

$$v^{\text{sf}} = \eta \sum_k R_k \sigma_{\text{sf}} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\infty}^{\infty} v^{\text{LJ}}(R, \varphi, z) d(z/\sigma_{\text{sf}}) \quad (7-40)$$

berechnen. Nähere Angaben zum Modell, sowie die Vorgehensweise zur Potentialberechnung lassen sich den Ausführungen im Anhang A.3 entnehmen.

Die Porenwände der Kapillare wurden durch Kohlenstoffatome mit einer Flächendichte von $\eta = 38.18 \text{ nm}^{-2}$ modelliert. Wählt man für die Kohlenstoffkapillare einen Durchmesser, der im Bereich von Makroporen oder im oberen Mesoporenbereich liegt, läßt sich das System noch annähernd wie ein System mit einer planen Oberfläche beschreiben. Doch wie man im folgenden am Beispiel der Koadsorption von CO_2 und SiF_4 sehen wird, ist dies nicht mehr möglich, sobald der Porendurchmesser nur noch die Größe von wenigen Moleküldurchmessern hat. In Abbildung 7-79 sind die durch μVT -Simulationen ermittelten binären Gemischgleichgewichte bei unterschiedlichen Gesamtdrücken in Abhängigkeit der Gaszusammensetzung dargestellt.

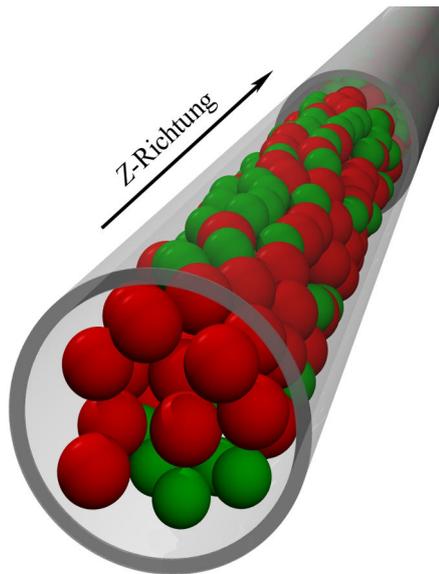


Abb. 7-78: Koadsorptionsgleichgewicht in einer gefüllten Kohlenstoffpore.

Ein Computerbild einer ermittelten Teilchenkonfiguration ist in Abbildung 7-78 zu sehen. Es zeigt das Gemischgleichgewicht der mit Adsorptiv gefüllten Pore bei einer Zusammensetzung der Gasphase von 50% CO_2 und 50% SiF_4 .

Der Kurvenverlauf der Adsorbatzusammensetzung in Abb. 7-79 weist ebenfalls mindestens einen Wendepunkt auf. Einen ganz ähnlichen Kurvenverlauf findet man bei den sogenannten Adsorptionsazeotropen, die schon 1933 von *Damköhler* [131] bei der Gemischadsorption von N_2 und Ar an Silicagel und Aktivkohle beobachtet wurden. Als azeotrope Adsorptionsgleichgewichte bezeichnet man im allgemeinen Gleichgewichte, bei denen man bedingt

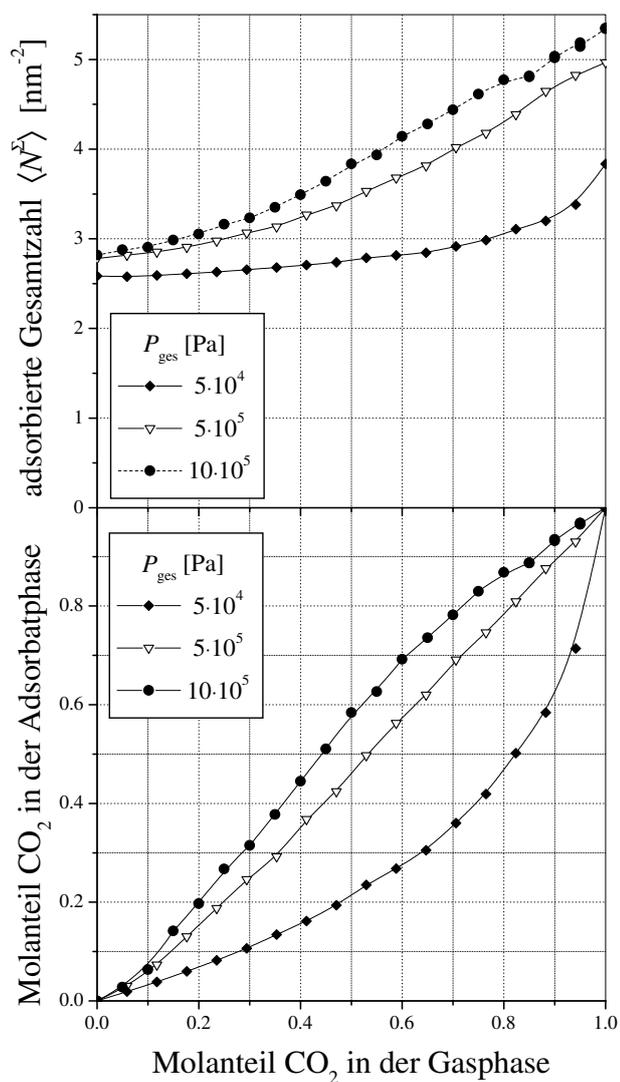


Abb. 7-79: Adsorptionsgleichgewicht von Kohlendioxid und Siliziumtetrafluorid in einer zylindrischen Kohlenstoffpore. Für die intermolekularen Wechselwirkungen wurde das harte Kugeln Modell zugrunde gelegt.

durch laterale Adsorbatwechselwirkungen steigende und fallende Werte der Selektivität bezüglich einer Komponente in Abhängigkeit der Gaszusammensetzung beobachtet. Da die in den Abbildungen 7-76 und 7-79 dargestellten Gleichgewichte unter Vernachlässigung lateraler Wechselwirkungen ermittelt wurden, zeigen die Ergebnisse, daß derartige Beobachtungen auch durch geometrische Effekte bedingt sein können.

Während man bei dem oberen Modellsystem vermuten könnte, daß der heterogene Aufbau des Porensystem für die Abhängigkeit der Selektivität von der Gaszusammensetzung verantwortlich zu machen ist, wurde mit dem Kapillarmodell ein homogenes System untersucht. Obwohl auf der Oberfläche der Zylinderpore jeder Adsorptionsplatz für beide Komponenten frei zugänglich ist, wird auch hier eine Abhängigkeit der Selektivität von der Gasdichte und der Gaszusammensetzung beobachtet. Vermutlich sind hierfür Phasenumwandlungen verantwortlich, die durch das Streben nach einer dichtest möglichen Kugelpackung verursacht werden.

Beobachtet man in der Praxis ein solches Verhalten, läßt es sich weder mit dem CS-Modell noch mit dem IAS-Modell beschreiben. Aus diesem Grund wurden die in Abschnitt 2.3 genannten Erweiterungen des IAS-Modell entwickelt. Oftmals läßt sich durch vorheriges Anpassen der Modellparameter ein Adsorptionskonzept finden, mit dem sich eine befriedigende Beschreibung der Gleichgewichte bewirken läßt. Doch wie die Erfahrung lehrt (siehe z. B. [132, 28]), ist keines der in Abschnitt 2.3 genannten Modelle dazu in der Lage, gleich eine größere Anzahl von verschiedenartigen Adsorptionsgemischen zu beschreiben, sofern sich diese nicht als „*ideal adsorbed solution*“ verhalten. Dieses erklärt auch die Vielfalt der Unternehmungen, das IAS-Modell auf sogenanntes reales Adsorptionsverhalten auszudehnen.

8 Zusammenfassung der Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, daß mit dem *continuous surface*-Konzept in vielen Fällen eine zufriedenstellende Vorhersage der Koadsorptionsgleichgewichte mit unterschiedlich großen Molekülen gelingt. Dies wurde zunächst anhand der experimentell ermittelten binären Gemischadsorptionsgleichgewichte von Methanol und Butanol mit verschiedenen Adsorbenzen belegt. Von den untersuchten Gemischgleichgewichten stimmten lediglich die Vorhersagen für das System Methanol/Butanol/Aluminiumoxid (*Al-0104T*) mit den experimentell bestimmten Werten nicht überein. Für dieses System konnten auch mit dem bekannten „*ideal adsorbed solution*“-Modell keine besseren Ergebnisse erzielt werden.

Da reale Adsorptionssysteme von einer Vielzahl unterschiedlicher Einflußgrößen abhängen, von denen im CS-Modell nur wenige berücksichtigt werden, findet man fast immer Abweichungen zwischen der Theorie und dem Experiment. Aus dem gleichen Grund lassen sich die Ursachen für die beobachteten Abweichungen nur schwer ergründen. Eine Beurteilung der Brauchbarkeit der Adsorptionstheorie war deshalb auf Grundlage der Meßergebnisse nur beschränkt möglich.

Anhand umfangreicher Computersimulationen konnte allerdings zuverlässig festgestellt werden, daß mit dem CS-Modell immer dann eine Vorausberechnung der Koadsorptionsgleichgewichte auf Basis der bekannten Einstoffgleichgewichte gelingt, wenn die Annahmen des Modellkonzepts auf das zu beschreibende System zutreffen.

Von den Einflüssen, die in dem CS-Modell nicht berücksichtigt werden, wirken sich besonders die lateralen Wechselwirkungen auf das Adsorptionsgleichgewicht aus. Dies hat zur Folge, daß die relative Oberflächenbedeckung bei einem gegebenen Gleichgewichtsdruck höher ist, als man anhand der CS-Isotherme vermuten würde. Trotzdem ließen sich die Koadsorptionsgleichgewichte auch in solchen Modellsystemen noch zuverlässig vorausberechnen, in denen die lateralen Wechselwirkungen durch *Lennard-Jones*-Wechselwirkungspotentiale berücksichtigt wurden.

Computersimulationen, mit denen der Einfluß energetischer Oberflächenheterogenitäten auf die Physisorption untersucht wurde, haben ergeben, daß die Energiehäufigkeitsverteilung der Adsorptionsplätze keinen maßgeblichen Einfluß auf die Lage des Adsorptionsgleichgewichts hat. Das Adsorptionsgleichgewicht wird mit der CS-Isotherme hinreichend genau beschrieben, wenn man die Isothermenparameter mit der mittleren Adsorptionsenergie berechnet.

Es hat sich ebenfalls herausgestellt, daß die bei dem CS-Modell berücksichtigten geometrischen Wechselwirkungen nicht zu vernachlässigen sind. Dies zeigte sich besonders an Adsorptionsisothermen solcher Modellsysteme, bei denen die lateralen Wechselwirkungen durch ein Hart-Körper-Potential beschrieben wurden. Versucht man diese mit der *Langmuir*-Isotherme zu beschreiben, so gelingt dies in der Regel nicht. Obwohl das *Langmuir*-Konzept laterale Wechselwirkungen verbietet und damit ein Hart-Körper-Fluid voraussetzt, ist es offensichtlich zu einschränkend, um die Adsorptionsvorgänge richtig zu beschreiben.

Oftmals sind die Bedingungen, die man in der Praxis vorfindet, weitaus komplexer als die der untersuchten Modellsysteme. Wenn sich die Adsorptionssysteme bezüglich der Modellvorgaben nichtideal verhalten, ist eine Übereinstimmung der experimentell ermittelten Koadsorptionsgleichgewichte mit den Vorhersagen der CS-Isotherme nur in Einzelfällen möglich. So wichen z. B. in einigen Fällen die im Simulationsexperiment bestimmten Koadsorptionsgleichgewichte von Kohlendioxid und Siliziumtetrafluorid von den theoretisch berechneten Vorhersagen des CS- und des IAS-Modells ab, wenn ein mikroporöses Modellsystem zugrundegelegt wurde.

Manchmal gelingt die Beschreibung solcher Systeme durch eine Nachbesserung der Adsorptionstheorie. So lassen sich z. B. bei dem IAS-Modell, wie schon von *Myers* und *Prausnitz* [17] vorgeschlagen, Aktivitätskoeffizienten für das Mischungsverhalten der Adsorbatphase einführen. Da jedoch die genauen Ursachen für das nichtideale Verhalten der Adsorbatphase häufig ungeklärt sind, müssen die Werte der Aktivitätskoeffizienten an die experimentell ermittelten Gemischadsorptionsdaten angepaßt werden und man verliert zwangsläufig die Möglichkeit, das Gemischadsorptionsverhalten aus den Reinstoffisothermen vorauszuberechnen. Bei Adsorptionsmodellen, die im Gegensatz zu den thermodynamischen Ansätzen auf statistischen Überlegungen beruhen, ist eine entsprechende, nachträgliche Anpassung der Modellgleichungen an das reale Gemischverhalten kaum möglich.

Ein flexibler Weg sich diesem allgemeinen Problem zu nähern bieten die Gemischvorhersagen mit Hilfe der hier vorgestellten Computersimulationen. Mit diesen Methoden läßt sich das Adsorptionsverhalten verschiedenster Systeme auf mikroskopischer Ebene lösen, ohne daß sich dabei die grundlegenden Berechnungsmechanismen ändern. Die Schwierigkeit besteht allerdings darin, ein geeignetes, noch berechenbares Modellsystem zu definieren, das dem realen System gerecht wird.

Eine weitere interessante Einsatzmöglichkeit für Computersimulationen bietet sich auf dem Gebiet der Flüssigphasenadsorption. In flüssigen Phasen bereitet schon die Messung von Adsorptionsisothermen einige Schwierigkeiten. So läßt sich z. B. im Experiment kaum klären, in welchem Ausmaß die Lösungsmittelkomponente um die Adsorptionsplätze konkurriert. Da in solchen Systemen i. d. R. die Eigenschaften der flüssigen Phase sowie laterale Wechselwirkungen in der adsorbierten Phase zu berücksichtigen sind, gelingt deren Beschreibung mit Hilfe eines geschlossen lösbaren Adsorptionsmodells nur in Ausnahmefällen.

9 Ausblick

Bei der Entwicklung und Optimierung von Produktionsverfahren werden in Zukunft zunehmend moderne Simulationstechniken eingesetzt. Die führenden Chemieunternehmen bedienen sich bereits seit einigen Jahren dem Hilfsmittel der Prozeßsimulation. Noch vor einigen Jahren benötigte man für solche Simulationsrechnungen einen Großrechner, der kaum mehr

Rechenleistung als ein heute handelsüblicher Taschenrechner hatte. Die ersten Rechenanlagen, die in den frühen fünfziger Jahren für nicht militärische Zwecke auf dem Markt verfügbar waren, brauchten für deren Unterbringung ganze Stockwerke und eine klimatisierte Umgebung. Um deren Betriebsbereitschaft zu gewährleisten, war außerdem ein hohes Personalaufkommen erforderlich. Der Einsatz der damals noch sehr kostspieligen Computer war deshalb fast ausschließlich auf die militärische Forschung beschränkt. Erst mit der Einführung des Personalcomputers (PC) Anfang der achtziger Jahre, setzten auch kleinere Unternehmen den Computer nutzbringend ein. Spätestens mit der Einführung der Betriebssystemerweiterung Windows 3.0 durch die Firma *Microsoft* im Jahr 1990 wurde auch die Bedienbarkeit von Personalcomputern derart vereinfacht, daß auch ungeschultes Personal sich in kürzester Zeit in Anwendungsprogramme einarbeiten konnte. Angeregt durch die stark wachsende Nachfrage nach Computern begann eine stürmische Entwicklung der Computertechnologie. Durch die zunehmende Verfügbarkeit von hoher Rechenleistung, bieten sich auch dem Prozeßingenieur immer mehr Möglichkeiten, komplexe Vorgänge zu simulieren. Teilweise können dadurch bereits Laborexperimente eingespart werden. Eine Betrachtung der zeitlichen Entwicklung der Rechenleistung von Personalcomputern über den Zeitraum der letzten 20 Jahre, läßt erahnen, welche Möglichkeiten sich in naher Zukunft der Simulationstechnik bieten.

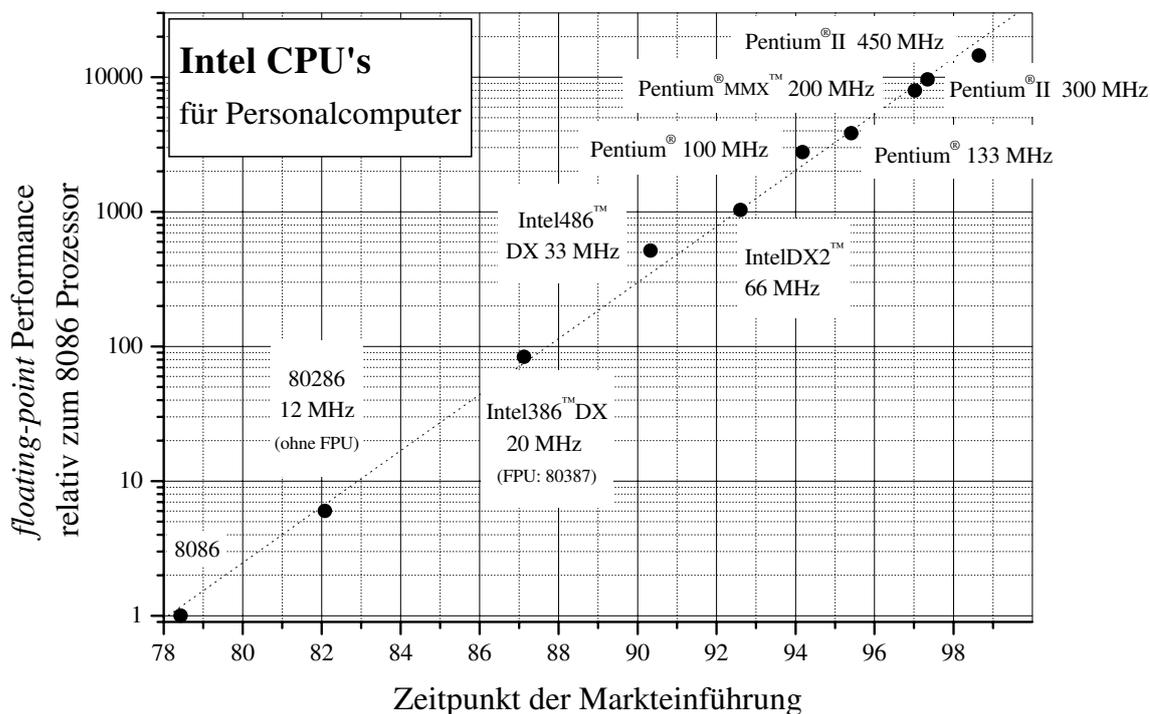


Abb. 9-1: Entwicklung der *floating-point*-Performance einiger Mikroprozessoren des Chip-Herstellers Intel über den Zeitraum von 20 Jahren.

In der Abb. 9-1 ist die sogenannte *floating-point*-Performance einiger Mikroprozessoren des marktführenden Chip-Herstellers *Intel* gegen den Zeitpunkt der Markteinführung aufgetragen.

Die Meßergebnisse wurden nach dem bekannten *Whetstone-Benchmark*⁹ [134] gemessen und auf den ältesten getesteten Computer normiert. Dieser ist ein portabler Computer, der mit einem 8086 Prozessor ausgestattet ist. Der 8086 Prozessor brauchte für die Ausführung von einer Million sog. *Whetstone*-Instruktionen 605 Sekunden. Der schnellste getestete Rechner brauchte für die Abarbeitung der gleichen Befehle nur noch 41.8 Millisekunden. Die Ergebnisse zeigen, daß sich die Rechenleistung etwa alle 4-5 Jahre verzehnfacht. Während die Leistungsfähigkeit sich rapide ändert, ist der durchschnittliche Kaufpreis für einen kompletten PC seit einigen Jahren stabil. Nicht zuletzt aus diesem Grund sind Computersimulationen zukunftssträchtige Methoden zur Erforschung und Optimierung technischer Prozesse.

Auch für die Modellierung von Sorptionsprozessen bieten sich in naher Zukunft neue Möglichkeiten. Die Erfahrung hat gezeigt, daß sich experimentell ermittelte Koadsorptionsgleichgewichte nur in Ausnahmefällen durch mathematische Modelle zufriedenstellend beschreiben lassen. Neben den MD-Simulationsverfahren bieten die in dieser Arbeit eingesetzten MC-Verfahren eine geeignete Methode, die komplexen Adsorptionsprozesse in einem Modellsystem zu simulieren. Da man bei diesen Verfahren zahlreiche Einflußgrößen des realen Systems berücksichtigen kann, ohne dabei den mathematische Aufwand wesentlich zu erhöhen, sind diese Methoden der mathematischen Modellbildung klar überlegen. Die Grenzen der Computersimulationen sind fast ausschließlich durch die verfügbaren Rechenleistungen und Speicherkapazitäten der Rechenanlagen gesetzt. Waren vor kurzer Zeit noch Supercomputer nötig um Teilchensimulationen mit einigen Hundert Gasteilchen mit Hilfe von *Monte-Carlo*-Simulationen zu rechnen, so steht heute in fast jedem Haushalt ein PC, der diese Aufgabe in wenigen Minuten erledigt. In der Arbeitsgruppe, in der die vorliegende Arbeit angefertigt wurde, werden bereits erste Versuche unternommen, die Porenstruktur von porösen Materialien im Computer zu modellieren. Zur Zeit lassen sich durch die begrenzte Rechenleistung der Arbeitsplatzrechner nur kleine Ausschnitte des Makroporensystems eines porösen Feststoffkorns virtuell rekonstruieren und mit fluiden Teilchen füllen. Bereits heute ist die nötige Technik vorhanden, um einen repräsentativen Ausschnitt eines realen Systems im Rechner abzubilden. Mit einem solchen Modellsystem lassen sich Stofftransport und Gleichgewichtszustände von Fluidteilchen ermitteln, die zu gleichbedeutenden Ergebnissen führen sollten, wie die herkömmlichen Laborexperimente. Allerdings muß man für diese Aufgabe noch kostspielige Großrechenanlagen in Anspruch nehmen, auf denen man aufgrund der starken Auslastung nur unzureichende Rechenzeiten erhält. Betrachtet man den rasanten Preisverfall für Rechenleistung, der mit der Leistungsfähigkeit der Mikroprozessoren fortschreitet, ist in absehbarer Zeit auch diese letzte Hürde genommen.

⁹Der nach der englischen Kleinstadt *Whetstone* benannte Benchmark war der erste Test, mit dem die für die numerische Programmierung wichtige *floating-point*-Performance von Rechenanlagen getestet wurde. Das ursprüngliche Programm wurde von *Curnow* und *Wichmann* (1976) in Algol programmiert und auf einem Algol 60 Compiler übersetzt. Da ein Algol Compiler für das Betriebssystem DOS nicht verfügbar war, wurde für die ausgeführten Benchmarks ein in die Programmiersprache C übersetzter Quelltext verwendet.

A Anhang

A.1 Zustandsänderung eines Teilchens

Translation Für eine Verschiebung eines Teilchens im Raum wird der Positionsvektor des Masseschwerpunktes mit einem Verschiebungsvektor addiert. Das Inkrement der Verschiebung in jede Raumrichtung wird durch Multiplikation einer maximalen Verschiebungsdistanz Δx ($= \Delta y = \Delta z$) mit einer im Intervall $[0; 1]$ gleichverteilten Zufallszahl ζ gebildet. Die Teilchenkoordinaten im Zustand l berechnen sich mit den Beziehungen:

$$\begin{aligned} x_i^l &= x_i^{l-1} + (2\zeta_1 - 1)\Delta x \\ y_i^l &= y_i^{l-1} + (2\zeta_2 - 1)\Delta y \\ z_i^l &= z_i^{l-1} + (2\zeta_3 - 1)\Delta z \end{aligned} \quad (\text{A-1})$$

Rotation um drei Achsen Handelt es sich um nicht sphärische Teilchen, ändert sich bei jedem Bewegungsschritt neben der Teilchenposition auch die Teilchenorientierung, d. h. das Teilchen führt eine zufällige Rotation um seinen Schwerpunkt aus. Die Drehungen um die einzelnen Achsen lassen sich mit Hilfe der Transformationsmatrizen R_i beschreiben:

$$\begin{aligned} R_x &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \alpha & \sin \alpha \\ 0 & -\sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \\ R_y &= \begin{pmatrix} \cos \beta & 0 & -\sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \beta & 0 & \cos \beta \end{pmatrix} \\ R_z &= \begin{pmatrix} \cos \gamma & \sin \gamma & 0 \\ -\sin \gamma & \cos \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{A-2})$$

Um den Orientierungsvektor zu berechnen, wird zunächst ein kartesisches Koordinatensystem derart in das System gelegt, daß dessen Ursprung im Schwerpunkt des zu rotierenden Moleküls liegt und die Achsen parallel zu den Kanten der rechtwinkligen Simulationsbox verlaufen. Nun wird für jede Achse mit Hilfe einer im Intervall $[0; 1]$ gleichverteilten Zufallszahl ζ ein Rotationswinkel gebildet:

$$\begin{aligned} \text{Rotation um die } X\text{-Achse} &: \alpha_i^l = \alpha_i^{l-1} + (2\zeta_1 - 1)\Delta\alpha, \\ \text{Rotation um die } Y\text{-Achse} &: \beta_i^l = \beta_i^{l-1} + (2\zeta_2 - 1)\Delta\beta, \\ \text{Rotation um die } Z\text{-Achse} &: \gamma_i^l = \gamma_i^{l-1} + (2\zeta_3 - 1)\Delta\gamma, \end{aligned} \quad (\text{A-3})$$

wobei $\Delta\alpha = \Delta\beta = \Delta\gamma$ für die maximalen Inkremente der Winkeländerungen stehen. Der neue Orientierungsvektor wird durch Multiplikation mit der entsprechenden Rotationsmatrix

gebildet. Rotiert man z. B. ein mehratomiges Molekül i um die raumfeste Z -Achse, berechnet sich die Position des Atoms a mit Hilfe der aufgelösten Matrix:

$$\begin{aligned} x_{i,a}^l &= x_i^l + (x_{i,a}^{l-1} - x_i^l) \cos(\Delta\gamma) + (y_{i,a}^{l-1} - y_i^l) \sin(\Delta\gamma) \\ y_{i,a}^l &= y_i^l + (y_{i,a}^{l-1} - y_i^l) \cos(\Delta\gamma) - (x_{i,a}^{l-1} - x_i^l) \sin(\Delta\gamma) \\ z_{i,a}^l &= z_{i,a}^{l-1}. \end{aligned} \quad (\text{A-4})$$

Hierin stehen x_i^l, y_i^l, z_i^l für die Koordinaten des Rotationsschwerpunktes des Teilchens i .

Rotation um zwei Achsen Ist das zu rotierende Molekül i linear, verläuft eine der Rotationsachsen entlang der Bindung. Für die Beschreibung der Rotation sind nur zwei Raumwinkel erforderlich (s. Abb. A-1). Die Orientierung auf der Äquatorebene wird durch den Winkel φ im Bereich $-\pi < \varphi \leq \pi$ festgelegt. Die Orientierung in Z -Richtung wird durch den Polwinkel ϑ im Bereich $0 \leq \vartheta \leq \pi$ beschrieben.

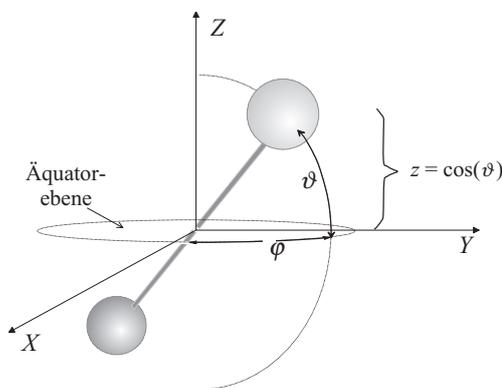


Abb. A-1: Rotation eines gestreckten Moleküls.

Die Umrechnung der Kugelkoordinaten in kartesische Koordinaten erfolgt mit den Beziehungen:

$$\begin{aligned} x_{i,a}^l &= x_i^l + \frac{l_b}{2} \sin(\vartheta_i^l) \cos(\varphi_i^l), \\ y_{i,a}^l &= y_i^l + \frac{l_b}{2} \sin(\vartheta_i^l) \sin(\varphi_i^l), \\ z_{i,a}^l &= z_{i,a}^l + \frac{l_b}{2} \cos(\vartheta_i^l), \end{aligned} \quad (\text{A-5})$$

wobei l_b für den Abstand der beiden Kugeln in Abb. A-1 steht. Das Winkelinkrement für die Drehung auf der Äquatorebene berechnet sich zu:

$$\varphi_i^l = \varphi_i^{l-1} + (2\zeta_1 - 1)\Delta\varphi, \quad (\text{A-6})$$

wobei $\Delta\varphi$ der maximale Rotationswinkel ist, um den ein Teilchen während einer Zustandsänderung rotieren kann. Für die Orientierung in Z -Richtung ist darauf zu achten, daß der Kosinus vom Winkel θ entsprechend der Beziehung:

$$\cos \vartheta_i^l = \cos \vartheta_i^{l-1} + (2\zeta_2 - 1)\Delta \cos \vartheta \quad (\text{A-7})$$

einer Gleichverteilung unterliegt, wobei auch hier ζ eine im Intervall $[0; 1]$ gewählte Zufallszahl ist.

A.2 Bestimmung der radialen Verteilungsfunktion

Betrachtet man ein beliebiges Teilchen in einem homogenen System, so läßt sich aus den Abstandshäufigkeiten benachbarter Teilchen die radiale Verteilungsfunktion $g(r)$ berechnen. Sie ist definiert als die auf die Teilchendichte normierte Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(r)$, mit der ein Teilchen bei dem Teilchenabstand r auf ein weiteres Teilchen trifft:

$$g(r) = \frac{\rho(r)V}{N}. \quad (\text{A-8})$$

Im Laufe einer *Monte-Carlo-Simulation* läßt sich die radiale Verteilungsfunktion ermitteln, indem man regelmäßig nach einigen Zustandsänderungen die Zahl der Teilchenpaare mit dem Abstand zwischen r und $r + \Delta r$ ermittelt und in ein Histogramm einträgt.

Die mittlere Teilchenzahl für die Kugelschale mit der Nummer n berechnet sich aus der Teilchendichte und dem Volumen der Schale:

$$\begin{aligned} N(r_n) &= \frac{4}{3}\pi(n^3 - (n-1)^3)\Delta r^3 \cdot \frac{N-1}{V} \\ &= \frac{4\pi}{V}(n-1)\left(n - \frac{1}{2}\right)^2\Delta r^3. \end{aligned} \quad (\text{A-9})$$

Die Verteilungsfunktion erhält man schließlich, wenn man die in der n -ten Kugelschale ange-troffene Zahl der Zweierpaare h_n durch die mittlere Teilchenzahl $N(r_n)$ teilt:

$$g(r_n) = \frac{1}{2} \cdot \frac{h_n}{\pi(N-1)^2\left(n - \frac{1}{2}\right)^2\Delta r^3}. \quad (\text{A-10})$$

In Gl. (A-10) wurde mit dem Faktor $1/2$ berücksichtigt, daß jedes Teilchenpaar nur einmal gezählt wurde.

A.3 Festkörpermodell für eine zylindrische Kapillare

Im folgenden wird beschrieben, wie sich die Fluid-Feststoffwechselwirkungen in einer zylindrischen Pore berechnen lassen. Zu diesem Zweck beschreibt man die Kapillare gemäß Abb. A-2 durch eine bestimmte Anzahl konzentrisch angeordneter Hohlylinder [130]. Die Zylinder haben jeweils den gleichen Wandabstand d zum nächst größeren Zylinder und besitzen in Z -Richtung eine unendliche Ausdehnung. Die Feststoffatome der Porenwand sind auf dem innersten Zylindermantel verteilt. Alle weiteren Adsorbensatome sind auf den restlichen Zylinderoberflächen angeordnet. Der Abstand r eines Fluidteilchens zu einem auf dem inneren Zylinder befindlichen Feststoffatom (s. Abb. A-2) berechnet sich mit der Gleichung:

$$r = \sqrt{(R \cos \varphi - a)^2 + (R \sin \varphi)^2 + z^2} \quad (\text{A-11})$$

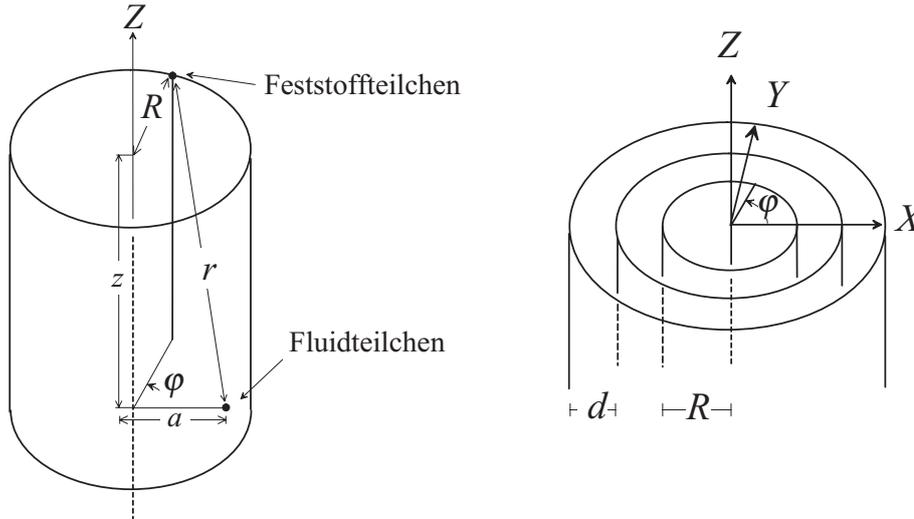


Abb. A-2: Modell für eine Zylinderpore

Hierin sind a , z die Koordinaten und φ der Winkel in dem zylindrischen Koordinatensystem. Da die Flächendichte η der Feststoffteilchen hoch ist, lassen sich die Feststoffatome als Kontinuum betrachten, so daß sich das Potential eines Zylindermantels k durch die Integration über die Zylinderfläche A_k berechnet:

$$v_k^{\text{sf}} = \eta \int v(r) dA_k. \quad (\text{A-12})$$

Beschreibt man die Wechselwirkungen zwischen einem Fluid- und einem Adsorbensatom mit einem *Lennard-Jones*-Potential und zerlegt das Integral in einen Z - und einen winkelabhängigen Anteil ($dA_k = R_k d\varphi dZ$) erhält man die Potentialfunktion:

$$v_k^{\text{sf}} = 4\varepsilon_{\text{sf}}\eta R_k \sigma_{\text{sf}} \int_0^{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\left(\frac{\sigma_{\text{sf}}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\text{sf}}}{r} \right)^6 \right] d(z/r) d\varphi. \quad (\text{A-13})$$

Für die Integralgleichung (A-13) gibt es keine geschlossene Lösung. Allerdings läßt sich die z -Integration analytisch ausführen, so daß nur noch die Integralgleichung:

$$v_k^{\text{sf}} = 4\varepsilon_{\text{sf}}\eta R \sigma_{\text{sf}} \int_0^{2\pi} \left[\frac{63}{256} \frac{\pi}{(r/\sigma)^{11}} - \frac{3}{8} \frac{\pi}{(r/\sigma)^5} \right] d\varphi, \quad (\text{A-14})$$

numerisch zu lösen ist.

Um das vollständige Gas-Feststoffpotential zu berechnen, werden die Beiträge für jeden einzelnen Zylinder k berechnet und über alle Mantelflächen aufaddiert

$$v^{\text{sf}} = \sum_{k=1}^{\infty} v_k^{\text{sf}} \quad (\text{A-15})$$

Nach *Findenegg* [130] sind für die kurzreichweitigen *Lennard-Jones*-Wechselwirkungen die Berücksichtigung von $k = 10$ Atomschichten durchaus ausreichend. Da die numerische Integration in Hinsicht auf die benötigte Rechenzeit recht aufwendig ist, empfiehlt es sich, die

Potentialfunktion am Anfang der Simulation zu berechnen und die Werte in einer sogenannten *look-up*-Tabelle abzuspeichern. Während der Simulation lassen sich dann die benötigten Potentiale zwischen den tabellierten Werten interpolieren. Hierfür eignet sich z. B. die *Newton-Gregory* Vorwärtsdifferenzen-Methode [133].

A.4 Charakterisierung von Physisorptionsisothermen

Nach einer von *Brunauer et al.* [92] eingeführten sog. BDDT-Klassifizierung lassen sich Physisorptionsisothermen grundsätzlich in fünf unterschiedliche Typen einteilen. Von *Gregg* und *Sing* [94] wurde noch ein weiterer Typ hinzugefügt.

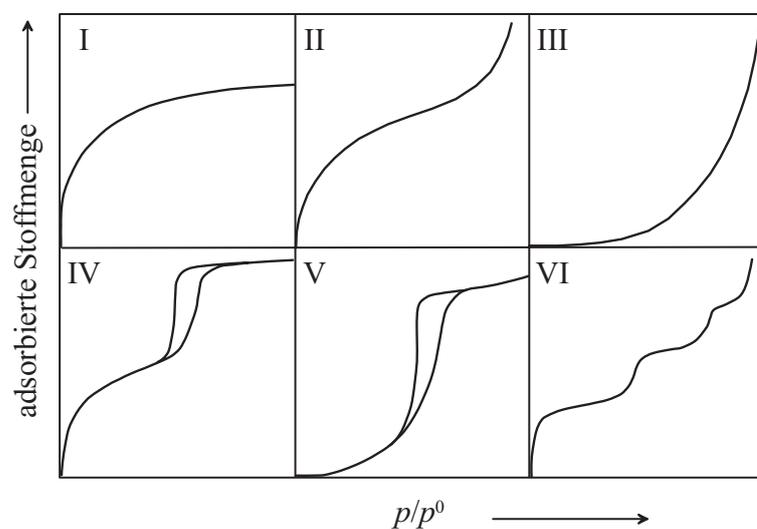


Abb. A-3: Klassifizierung der Adsorptionsisothermen in sechs Typen.

Typ I: Dieser Verlauf ist typisch für mikroporöse Festkörper (z. B. Aktivkohlen und Molekularsiebe), bei denen die innere Oberfläche sehr viel größer ist, als die äußeren Oberfläche. Sobald die Poren mit dem Adsorbat gefüllt sind, bleibt die adsorbierte Stoffmenge trotz Druckzunahme konstant.

Typ II: Der Typ II ist charakteristisch für weitporige Adsorbentien, bei denen es mit zunehmendem Druck zur Mehrschichtenadsorption kommt.

Typ III: Dieser Typ tritt zum Beispiel bei der Adsorption von Wasserdampf an Aktivkohle auf. Es existiert kein Wendepunkt, da die Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkung im Vergleich zu der Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung schwach ist.

Typ IV: Für diesen Typ ist eine Hystereseschleife zwischen Adsorptions- und Desorptionszweig charakteristisch. Der obere Ast beschreibt die Desorption und der untere Ast die Adsorption. Die Erscheinung der Hysterese wird mit der Kapillarkondensation in mesoporösen Feststoffen erklärt.

Typ V: Auch bei diesem Typ tritt eine Hysterese in Erscheinung. Es handelt sich hier um einen mesoporösen Feststoff, bei dem die Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkung gering ist.

Typ VI: Beim Typ VI handelt es sich um eine stufenweise Adsorption an einer nicht porösen Oberfläche. Jede Stufe repräsentiert die Monoschichtkapazität in verschiedenen Adsorptionsschichten (z. B. Argon oder Krypton auf einer glatten Kohleoberfläche bei tiefen Temperaturen).

Nach einer IUPAC-Empfehlung [135] werden die Poren entsprechen ihrer Weite D in folgende Bereiche eingeteilt:

- mikroporöse Adsorbentien: $D < 30 \text{ \AA}$,
- mesoporöse Adsorbentien: $30 \text{ \AA} < D < 2000 \text{ \AA}$,
- makroporöse Adsorbentien: $D > 2000 \text{ \AA}$.

A.5 Isothermenparameter der gemessenen Reinstoffadsorptionsisothermen

Methanol

Adsorbens	CS-Modell $\lambda_{ii} = 3.61$			Sips-Modell		
	K [l/mol]	N [mol/kg]	r [-]	b [l/mol]	n^∞ [mol/kg]	η [-]
<i>AF 125</i>	146.47	412	37.95	309.44	3.937	1.0021
<i>Al-0104T</i>	$2.441 \cdot 10^6$	657	78.08	20.761	0.698	0.226
<i>K 40</i>	59.329	709	19.19	39.616	15.99	0.827
<i>Herdofenkoks</i>	280.85	235.6	28.83	274.756	3.067	0.8902

Tab. A-1: Parameter der CS- und Sips-Isotherme für die Adsorption von Methanol auf verschiedenen Adsorbentien.

Butanol

Adsorbens	CS-Modell $\lambda_{ii} = 4.144$			Sips-Modell		
	K [l/mol]	N [mol/kg]	r [-]	b [l/mol]	n^∞ [mol/kg]	η [-]
<i>AF 125</i>	28037	412	100	198.52	2.315	0.552
<i>Al-0104T</i>	$1.261 \cdot 10^8$	657	100	18.799	0.564	0.167
<i>K 40</i>	$5.286 \cdot 10^5$	709	100	56.498	5.046	0.347
<i>Herdofenkoks</i>	23491	235.6	100	385.02	1.273	0.6304

Tab. A-2: Parameter der CS- und Sips-Isotherme für die Adsorption von Butanol auf verschiedenen Adsorbentien.

Literatur

- [1] E. ROBENS: Proceedings of the III. Conference on Characterization of Porous Solids Vol. **87**, (Hrsg. J. Rouquerol, F. Rodriguez-Reinoso, K. S. W. Sing, K. K. Unger), Elsevier, Amsterdam (1994), S. 109-118
- [2] C. W. SCHEELE: *Chemische Abhandlungen von Luft und dem Feuer*, (1777) in: Oswald's Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. **58** (Hrsg. W. Oswald), Engelmann, Leipzig 1894, S. 100
- [3] F. FONTANA: Mem. Matemat. Fisica Societa Italiana **1**, (1777), S. 679
- [4] E. ROBENS: *Technische Sorptionsprozesse*, Hrsg. R. Staudt, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3, **554**, (1999), S. 1-17
- [5] W. T. THOMPSON, Phil. Mag. 42(1871), 448
- [6] H. KAYSER: Wiedemanns Analen **12**, (1881) S. 526-537, *Über die Verdichtung von Gasen an Oberflächen in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur*, Wiedemanns Analen **14**, (1881) IV, S. 450-468
- [7] I. LANGMUIR: *The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glas, Mica and Platinum*, Am. Chem. Soc. **40** (1918) S.1361
- [8] S. BRUNAUER, P. H. EMMETT, E. TELLER: *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*, J. Amer. Soc. **60**, (1938), S. 309-319
- [9] W. OTTEN, W. KAST: Die Entwicklung von Auslegungsdiagrammen für Festbettadsorber, Chem. Ing. Tech. **60**, (1988), S. 800-801
- [10] K. VOLKE: *Ein Isothermenschema - Adsorptionsisothermen, Klassifizierung und Überblick*, Tenside Surf. Det. 28, (1991) S. 52
- [11] E. BUSS: *Zur Vorausberechnung der Adsorptionsgleichgewichte von Gemischen*, Chem. Techn. 48, (1996), S. 189-197
- [12] C. TIEN: *Multicomponent Adsorption Calculations*, Sep. Technol. 3, (1993), S. 32-45
- [13] J. A. RITTER, R. T. YANG: *Equilibrium Adsorption of Multicomponent Gas Mixtures at Elevated Pressures*, Ind. Eng. Res. 26, (1987), S. 1679-1686
- [14] K. SCHMAL, K. H. RADEKE, M. SUCKOW: *Modellierung von Gemischadsorptionsprozessen am Beispiel von Ablaugeninhaltsstoffen der Coffein-Synthese*, Chem. Ing. Tech. 66, (1994) S. 1519-1522
- [15] H. HOPPE, E. WORCH: *Zur Berechnung von Gemischadsorptionsgleichgewichten*, Wiss. Z. TH Leuna-Merseburg 23, (1981), S. 418-428

- [16] H. VON KIENLE, E. BAEDER: *Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung*, Enke Verlag, Stuttgart 1980
- [17] A. L. MYERS, J. M. PRAUSNITZ: *Thermodynamics of Mixed- Gas Adsorption*, AIChE Journal. **11**, (1965), S. 121
- [18] J. C. JOSEPH, A. L. MYERS, T. C. GOLDEN, S. SIRCAR: *Adsorption of Trace Gases (Propane, Butan and Freon-12) from Carrier Gases (Helium, Nitogen, and Carbon Oxid) on Activated Carbon*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **89**, (1993), 3491
- [19] C. MEYER, D. HESSE: *Modelling of Coadsorption of Different- Sized Molecules by Using Methods of Statistical Thermodynamics*, Chem. Eng. Technol. **17**, (1994), S. 119
- [20] C. MEYER: *Einfluß von Molekülgrößen auf Koadsorptionsprozesse aus der Gasphase, Messung- Modellierung- Simulation, Dissertation*, Universität Hannover, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3, (1994), Nr. 378
- [21] W. K. LEWIS, E. R. GILLILAND, B. CHERTOW, W. P. CADOGAN: *Adsorption Equilibria Hydrocarbon Gas Mixtures*, Ind. Eng. Chem. **42**, (1950) S. 1319
- [22] R. SIPS: *On the Structure of a Catalyst Surface*, J. Chem. Phys. **16**, (1948), S. 490
- [23] K. EBERT, T.L. ISENHOUR: *Computer Applications in Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, (1989)
- [24] A. L. MYERS: *Proceedings of the Second Engineering Foundation Conference on Fundamental of Adorption*, Engineering Foundation **3**, New York (1987), S. 25
- [25] D. M. RUTHVEN: *Principles of Adsorption and Adsorption Procces*, John Wiley & Sons, New York, (1983)
- [26] E. COSTA, J. L. SOTELO, G. CALLEJA UND MARRON: *Adsorption of Binary and Tenary Hydrocarbon Gas Mixtures on Activated Carbon: Experimental Determination and Theoretical Prediction of the Ternary Equilibrium Data*, AIChE Journ. **27**, (1981), S. 5
- [27] O. TALU, I. ZWIEBEL: *Multicomponent Adsorption Equilibria of nonideal Mixtures*, AIChE Journ. **32**, (1986), S. 1263-1276
- [28] M. SAKUTH: *Messung und Modellierung binärer Adsorptionsgleichgewichte an dealuminierten Y-Zeolithen*, Dissertation, Universität Oldenburg (1993)
- [29] S. SUWANAYUEN, R. P. DANNER: *Vacancy Solution Theorie of Adsorption from Gas Mixtures*, AIChEJ. **26**, (1980), S. 68-75, S. 76-83
- [30] S. E. HOORY, J. M. PRAUSNITZ: *Monolayer Adsorption of Gas Mixtures on Homogeneous and Heterogeneous Solids*, Chem. Eng. Sci. **22**, (1967), S. 1025

- [31] U. EIDEN, E. U. SCHLÜNDER: *Chem. Eng. Process.* **28**, (1990), S. 1
- [32] M. M. DUBININ: *The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces*, *Chem. Rev.* **60**, (1960), S. 235
- [33] M. M. DUBININ, V. A. ASTACHOV: *Molecular Sieve Zeolites II*, *Amer. Chem. Soc. Vol. 102*, Washington, D. C. (1972)
- [34] D. DUNNE, A. L. MYERS: *Adsorption of Gases Mixtures in Micropores: Effect of Difference in Size of Adsorbate Molecules*, *Chem. Eng. Sci.* **49**, (1994), 2941
- [35] J. S. JAIN, V. L. SNOEYINK: *Adsorption from Bislute Systems on Active Carbon*, *J. Water Pollut. Control Federat.* **45**, (1973), 2463
- [36] E. BUSS, Institut für Techn. Chemie der Universität Leibzig, Telefonische Mitteilung vom 09.09.97
- [37] E. C. MARKHAM UND A. F. BENTON: *The Adsorption of Gas Mixtures by Silica*, *J. Amer. Chem. Soc.* **53**, (1931), S. 497
- [38] F. C. TOMPKINS: *Chemisorption of Gases on Metals*, Academic Press (1978)
- [39] M. VOLMER: *Thermodynamische Folgerungen aus der Zustandsgleichung für adsorbierte Stoffe*, *Z. physik. Chem.* **115** (1925) S. 253-260
- [40] C. MEYER, D. HESSE: *Einfluß der Molekülgröße auf Adsorptionsprozesse*, *Zeitschr. Naturforschung* **50a**, (1995), S. 235
- [41] P. J. FLORY: *Thermodynamics of High Polymer Solutions*, *J. Chem. Phys.* **10**, (1942), S. 51
- [42] M. L. HUGGINGS: *Some Properties of Solutions of Long. Chain Compounds*, *J. Phys. Chem.* **46**, (1942), S. 151
- [43] T. NITTA, T. KATAYAMA: *An Adsorption Isotherm of Multi Side Occupancy Model for Homogenous Surface*, *Journ. Chem. Eng. Japan*, **17**, (1984), S. 39
- [44] M. A. GUGGENHEIM: *Statistical Thermodynamics of Mixtures with Non-Zero Energies of Mixing*, *Proc. Roy. Soc. A*, **183**, (1944), S. 213
- [45] P. SCHAAF, J. TALBOT: *Surface Exclusion Effects in Adsorption*, *J. Chem Phys.* **91**, (1989), S. 4401
- [46] S. M. RICCI, J. TALBOT: *Random Sequential Adsorption of Anisotropic Particles*, *J. Chem Phys.* **97**, (1992), S. 5219-5229
- [47] R. D. VIGIL, R. M. ZIFF: *Random Sequential Adsorption of Unoriented Rectangles on to a Plane*, *J. Chem Phys.* **91**, (1989), 2599-2602

- [48] W. SIEVERS, P. SCHWEIGHART, A. MERSMANN:
Mehrkomponenten-Adsorptionsgleichgewichte-Meßtechnik und Rechenmodelle,
Forschungsj. Verfahrenstechnik **3**, (1991), S. 2
- [49] U. QUESLE, W. KAST: *Gravimetrische Messung des
Mehrkomponenten-Adsorptionsgleichgewichts mit Analyse des Desorbats in:*
Technische Sorptionsprozesse (Hrsg. R. Staudt), Fortschritt-Berichte VDI, Reihe **3**,
554, (1998), S. 109
- [50] R. T. YANG: *Gas Separation by Adsorption Processes*, Boston: Butterworths, (1987)
- [51] B. K. KAUL: *Modern Version of Volumetric Apparatus for Measuring Gas-Solid
Equilibrium Data*, Ind. Eng. Chem. Res. **26**, (1987), S. 928
- [52] G. KLUGE, T. FRANKE, R. SCHÖLLER, G. NAGEL: *Estimation of Component
Loadings in Fixed-Bed Adsorption from Breakthrough Curves of Binary Gas Mixtures
in Nontrace Systems*, Chem. Eng. Sci. **46**, 371, (1991), S. 369
- [53] VDI-Richtlinien: *Messen von Gasen, Prüfgase - Herstellen von Prüfgasen durch
Sättigungsmethoden*, VDI-Richtlinien VDI 3490 / Blatt 13, (1986)
- [54] H. WEBER, H. STENNER, U. GIESE, A. KETTRUP: *Apparatur zur dynamischen
Herstellung von Prüfgasen*, Chemie-Technik **15**, S. 86-90, (1986)
- [55] LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und
Technik*: Springer, 1961-1992, II/2a
- [56] R. SCHARFENBERG: *Charakterisierung poröser Medien mit Hilfe der digitalen
Bildverarbeitung : Methoden der Bildgewinnung und -auswertung*,
Diss. Univ. Hannover, (1998)
- [57] D. A. CHESNUT, Z. W. SALSBURG: *Monte Carlo Procedure for Statistical
Mechanical Calculations in a Grand Canonical Ensemble of Lattice Systems*,
J. Chem. Phys. **38**, (1963), 2861
- [58] D. ADAMS: *Grand Canonical Ensemble Monte Carlo for a Lennard-Jones Fluid*,
Mol. Phys. **29**, (1975), S. 307
- [59] L. A. ROWLEY, D. NICHOLSON, N. G. PARSONAGE: *Monte Carlo Grand Canonical
Ensemble Calculation in a Gas-Liquid Transition Region for 12-6 Argon*,
J. Comput. Phys. **17**, (1975), S. 401
- [60] L. A. ROWLEY, D. NICHOLSON, N. G. PARSONAGE: *Grand Ensemble Monte Carlo
Studies of Physical Adsorption I. Results for Multilayer Adsorption of 12-6 Argon in
the field of a Plane Homogeneous Solid*, Mol. Phys. **31**, (1976), S. 365, S. 389

- [61] A. MÜNSTER, *Statistical Thermodynamics*, Vol. 1, Springer Verlag Berlin (1969)
- [62] R. PARKER, W. WOOD: *Monte Carlo Equation of State of Molecules Interacting with the Lennard-Jones Potential. I. A Supercritical Isotherm at about Twice the Critical Temperature*, J. Chem. Phys. **27**, (1957), S. 720
- [63] W. WOOD in: *Physics of Simple Liquids*, Eds.: H. N. V. TEMPERLY, J. S. ROWLINSON, G. S. RUSHBROOKE, North Holland, Amsterdam, (1968), S. 115
- [64] N. METROPOLIS, A. W. ROSENBLUTH, M. N. ROSENBLUTH, H. TELLER, E. TELLER: *Equation of State by fast Computing Machines*, J. Chem Phys **21**, (1953) S. 1087
- [65] F. R. CRACKNELL , D. NICHOLSON , N. QUIRKE: *A Grand Canonical Monte Carlo Study of Lennard-Jones Mixtures in Slit Pores 2: Mixtures of Two Center Ethane with Methane*, Molec. Sim. **13**, (1994), S. 161-173
- [66] R. F. CRACKNELL , D. NICHOLSON: *Adsorption of Gas Mixtures on Solid Surfaces, Theorie and Computer Simulation*, Adsorption **1**, (1995), S. 7-16
- [67] R. F. CRACKNELL, D. NICHOLSON, S. R. TENNISON, J. BROMHEAD: *Adsorption and Selectivity of Carbon Dioxide with Methane and Nitrogen in Slit-Shaped Carbonaceous Micropores: Simulation an Experiment*, Adsorption **2**, (1996), S. 193-203
- [68] J. E. FINN , P. A. MONSON: *Monte Carlo Studies of Selective Adsorption on Solid Surfaces: Adsorption from Vapour Mixtures*, Molec. Phys. **72**, (1991), 661-678
- [69] T. NITTA, M. NOZAWA Y. HISHIKAWA: *Monte Carlo Simulation of Adsorption of Gases in Carbonaceous Slitlike Pores*, J. Chem. Eng. Japan. **26** (1993), S. 266-272
- [70] W. FELLER: *An Introduction to Probability Theory and its Applications*, Vol I, Wiley, New York, (1950), S. 324
- [71] W. H. PRESS, S. A. TEUKOLSKY, W. T. VETTERLING, B. P. FLANNERY: *Numerical Recipes in C*, Cambridge University Press, 2nd ed., (1992), S. 444
- [72] T. OTTO: *Reiselust, Travelling Salesman - eine neue Strategie für eine alte Aufgabe*, c't Nr. 1 (1994), S. 188-192
- [73] R. A. MONTANI: *On the Maximum Displacement Parameter in Monte Carlo Simulations of Mixtures*, Molec. Sim. **13**, (1994), S. 231-234
- [74] D. FRENKEL, B. SMIT: *Understanding Molecular Simulation, From Algorithms to Applications*, Academic Press, San Diego, (1996)

- [75] R. F. CRACKNELL, D. NICHOLSON, N. QUIRKE: *A Grand Canonical Monte Carlo Study of Lennard-Jones Mixtures in Slit Pores*, *Molec. Phys.* **80**, (1993), S. 885-897
- [76] G. C. MAITLAND, M. RIGBY, E. B. SMITH, W. A. WAKEHAM: *Intermolecular Forces - Their Origin and Determination*, Clarendon Press, Oxford, 1981
- [77] U. ONKEN, K. FISCHER, J. RAREY: *Estimation of Physical Properties* in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, Wiley-VCH 1998, Electronic Release
- [78] W. A. STEELE: *The Interaction of Gases with Solid Surfaces*, Oxford: Pergamon, (1974)
- [79] W. A. STEELE: *Surf. Sci.* **36**, (1973), S. 317
- [80] L. VERLET: *Computer Experiments on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules*, *Phys. Rev.* **159**, (1967), S. 98
- [81] L. VERLET: *Computer Experiments on Classical Fluids. II. Equilibrium Correlation Functions*, *Phys. Rev.* **165**, (1968), S. 201
- [82] M. P. ALLEN, D. J. TILDESLEY: *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford (1987)
- [83] J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS, R. B. BIRD: *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley & Sons, New York, (1954)
- [84] R. C. REID, J. M. PRAUSNITZ, T. K. SHERWOOD: *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill Book Company, New York (1977)
- [85] E. BUSS, R. SCHÖLLER: *Binäre Adsorptionsgleichgewichte von Stickstoff, Methan und Kohlenmonoxid an zeolithischen Adsorbentien*, *Chem. Tech.* **43**, (1991), S. 10-14
- [86] T. V. LEE, J.-C. HUANG, D. ROTHSTEIN, R. MADEY: *Adsorption of Binary Mixtures of Ethane and Acetylene on Activated Carbon*, *Sep. Sci. Technol.* **19**, (1984), S. 1-19
- [87] T. V. LEE, R. MADEY, J.-C. HUANG: *Adsorption Equilibria for Ethane and Propane Gas Mixtures on Activated Carbon*, *Sep. Sci. Technol.* **20**, (1985), S. 461-479
- [88] R. BRDIČKA: *Grundlagen der physikalischen Chemie*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1988
- [89] J. FISCHER, R. LUSTIG, H. BREITENFELDER-MANSKE, W. LEMMING: *Influence of Intermolecular Potential Parameter on Orthobaric Properties of Fluids Consisting of Spherical and Linear Molecules*, *Molec. Phys.* **52**, (1984), S. 485-497
- [90] D. J. EVANS, R. O. WATTS: *On the Structure of Liquid Benzene*, *Molec. Phys.* **32**, (1976), S. 93-100

- [91] J. FISCHER, C. MEYER, D. HESSE: *Beschreibung der Koadsorption von Gasen nach dem CS-Modell*, Chem. Ing. Techn. **68**, (1996), S. 303-307
- [92] S. BRUNAUER, L. S. DEMING, W. S. DEMING, E. TELLER, J. Amer. Chem. Soc. **62**, (1940), S. 1723
- [93] IUPAC *Reporting Physisorption Data for Gas/Solid System*, Pure Appl. Chem. **57**, (1985), S. 603
- [94] S. J. GREGG, K. S. W. SING: *Adsorption, surface area and porosity*, 2. ed. Academic Press London, 1982
- [95] E. M. AYDT, R. HENTSCHKE: *Quantitative Molecular Dynamics Simulation of High Pressure Adsorption Isotherms of Methane on Graphite*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **101**, (1997), S. 79-83
- [96] N. N. AVGUL, A. V. KISELEV: *Physical Adsorption of Gases and Vapors on Graphitized Carbon Blacks*, Chemistry and Physics of Carbon, Vol. **6**, p. 1, Dekker, New York, 1970
- [97] J. E. LANE, T. H. SPURLING: *Grand Ensemble Monte Carlo Calculation of the Thermodynamic Properties of a Solid/Vapour Interface*, Aust. J. Chem. **29**, (1976), S. 2103-21
- [98] Produktinformation: Sondergase, Linde Technische Gase AG
- [99] R. A. BEEBE, J. BISCOE, W. R. SMITH, C. B. WENDELL, J. Am. Chem. Soc. **69**, (1947), S. 95
- [100] M. H. POLLEY, W. D. SHAEFFER, W. R. SMITH, J. Phys. Chem. **57**, (1953), S. 469
- [101] R. B. Anderson, P. H. Emmett: J. Appl. Physics **19**, (1948), S. 367
- [102] R. DEFAY, I. PRIGOGINE, A. BELLEMANS, D. H. EVERETT: *Surface Tension and Adsorption*, Longmans, London 1966
- [103] B. KÖRNER: *Untersuchung der Reinstoff- und Partialisothermen von Benzol und Cyclohexan bei der Adsorption an graphitiertem Kohlenstoff aus der Gasphase*, Diss. Univ. Bochum, Shaker Verlag, 1991
- [104] H. DREHER: *Gleichgewicht und Kinetik bei der Adsorption mehrerer Komponenten aus der Gasphase in einem isothermen Adsorber am Beispiel der Systeme Wasser-Benzol-Methanol-Silicagel*, Diss. Techn. Hochsch. Darmstadt, (1979)
- [105] W. KAST: *Adsorption aus der Gasphase: Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren*, VCH Weinheim (1988)

- [106] J. ZELDOWITSH: *On the Theory of the Freundlich Adsorption Isotherm*, Acta Physicochimica U.R.S.S. **1**,(1935), S. 961
- [107] A. KAPOOR, J. A. RITTER, R. T. YANG: *An Extended Langmuir Model for Adsorption of Gas Mixtures on Heterogeneous Surfaces*, Langmuir **6**, (1990), S. 660
- [108] P. BRÄUER, M. JARONIEC: *Recent Progress in Determination of energetic Heterogeneity of Solids from Adsorption Data*, Surface Science Reports **6**, (1986), S. 65-117
- [109] D. HESSE: *Discussion of Some Basic Problems in the Modelling of Surface-Catalyzed Reactions*, Hung. J. Ind. Chem. **16**, (1988), S. 1-14
- [110] CD Römpp Chemie Lexikon, Hrsg. J. Falbe, M. Regitz, 9. Auflage, Thieme Verlag 1995
- [111] J. HAGEN: *Technische Katalyse : eine Einführung*, VCH Weinheim, 1996
- [112] H. ZUR STRASSEN, Z. phys. Chem. **A169**, (1934), S. 81
- [113] E. K. RIDEAL, J. Chem. Soc. **121**, (1922), S. 309
- [114] R. N. PEASE, J. Am. Chem. Soc. **45**, (1923), S. 1196
- [115] G. M. SCHWAB, Z. phys. Chem. **A171**, (1934), S. 421
- [116] A. RENKEN, M. MÜLLER, H. HELMRICH, Chem. Ing. Techn. **47**, (1975), S. 1029
- [117] G. M. SCHWAB, H. ZORN: *Kinetik der Äthylenhydrierung an Skelettkontakten*, Z. phys. Chem. **B32**, (1936), S. 169
- [118] G. C. A. SCHUIT, L. L. REIJEN, Advances in Catalysis **10**, (1958), S. 242
- [119] G. C. BOND, Trans. Farad. Soc. **52**, (1956), S. 1235
- [120] J. H. SINFELD, J. Phys. Chem. **68**, (1964), S. 856
- [121] K. MEYERHOFF: *Anwendung der digitalen Bilddatenverarbeitung zur Charakterisierung makroporöser Medien und zur Bestimmung von effektiven Diffusionskoeffizienten*, Diss. Univ. Hannover, 1996
- [122] O. MENZEL, R. SCHARFENBERG, D. HESSE: *Charakterisierung poröser Systeme mit den Methoden der digitalen Bildverarbeitung*, Chem.Ing.Tech. **70** (1998), S. 148-152
- [123] O. MENZEL: Dissertation in Vorbereitung
- [124] F. MAHLER: Dissertation in Vorbereitung

- [125] J. M. D. MACELROY, K. RAGHAVAN: *Lennard-Jones Vapor in Microporous Silica*, J. Chem. Phys. **93**, (1990), S. 2068-2079
- [126] R. D. KAMINSKY, P. A. MONSON: *Adsorbent Microstructure and Equilibria: Investigations of a Modell System*, J. Chem. Phys. **95**, (1991), S. 2936 -2948
- [127] R. D. KAMINSKY, P. A. MONSON: *Modeling the Influence of Heterogeneous Adsorbent Microstructure upon Adsorption Equilibria for Binary Mixtures*, Langmuir **10**, (1994), S. 530-537
- [128] D. M. RAZMUS C. K. HALL: *Prediction of Gas Adsorption in 5A Zeolites Using Monte Carlo Simulation*, AIChE Journal **37**, (1991), S. 769-779
- [129] F. KARAVIAS, A. L. MYERS: *Monte Carlo Simulations of Adsorption of Non-Polar and Polar Molecules in Zeolite X*, Molec. Sim. **8**, (1991), S. 23-50
- [130] J. FISCHER, M. BOHN, B. KÖRNER, G. H. FINDENEGG: *Supercritical Gas Adsorption in Porous Materials: II. Prediction of Adsorption Isotherms*, Ger. Chem. Eng., **6**, (1983), S. 84-91
- [131] G. DAMKÖHLER: *Über die Adsorption von N₂-Ar-Gemischen*, Z. Phys. Chem. **B 23**, (1933), S. 69-88
- [132] Y. D. CHEN, J. A. RITTER, R.T. YANG: *Nonideal Adsorption from Multicomponent Gas Mixtures at Elevated Pressures on a 5A Molecular Sieve*, Chem. Eng. Sci. **45**, (1990), S. 2877-2894
- [133] A. D. BOOTH: *Numerical Methods*, 3rd. edn., Butterworth, London 1972
- [134] H. J. CURNOW, B. A. WICHMANN: *A Synthetic Benchmark*, The Computer Journal **19,1** (1976), S. 43-49
- [135] K. S. W. SING, D. H. EVERETT, R. A. W. HAUL, L. MOSCOU, R. A. PIEROTTI, J. ROUQUEROL, T. SIEMIENIEWSKA: *Reporting Physisorption Data for Gas / Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity*, Pure & appl. Chem. **57**, (1985), S. 603-619