

Christian Bläker

**Experimentelle und theoretische
Untersuchungen zur Kombination
von Adsorptionsvolumetrie
und -kalorimetrie**

Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Kombination von Adsorptionsvolumetrie und -kalorimetrie

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften,
Abteilung Maschinenbau und Verfahrenstechnik der

Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades

eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

Dr.-Ing.

genehmigte Dissertation

von

Christian Bläker

aus

Bocholt

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. Dieter Bathen

Prof. Dr. rer. nat. Dirk Enke

Tag der mündlichen Prüfung: 30.04.2018

Berichte aus der Verfahrenstechnik

Christian Bläker

**Experimentelle und theoretische Untersuchungen
zur Kombination von Adsorptionsvolumetrie
und -kalorimetrie**

Shaker Verlag
Aachen 2018

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Duisburg-Essen, Univ., Diss., 2018

Copyright Shaker Verlag 2018

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-6060-7

ISSN 0945-1021

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

I. Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der Universität Duisburg-Essen.

Ein besonderer Dank gilt dem Lehrstuhlinhaber, Herrn Prof. Dr. Dieter Bathen, für das entgegengebrachte Vertrauen sowie die kontinuierliche Unterstützung und Förderung in den letzten vier Jahren. Vor allem der Austausch in den monatlichen Promotionsgesprächen war sehr hilfreich für das Gelingen dieser Forschungsarbeit.

Den akademischen Oberräten, Herrn Dr. Christoph Pasel und Herrn PD Dr. Michael Luckas, möchte ich für die herausragende fachliche Unterstützung danken. Insbesondere Christoph Pasel hat durch die vielen tiefgehenden Diskussionen, Anregungen und Hilfestellungen erheblich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen.

Den technischen Mitarbeitern des Lehrstuhls, Anja Elsner und Guido Schraven, danke ich herzlich für die wertvollen Hilfestellungen im Labor sowie die Unterstützung bei der Einarbeitung in das neue Themengebiet. Vor allem die unzähligen Ideen und Anregungen von Guido Schraven haben mir bei der Entwicklung des Messgerätes sehr geholfen. Unserer Sekretärin Frau Iris Di Nisio möchte ich für die organisatorische Unterstützung danken.

Bei den Arbeitskollegen Martin Helmich, Bernd Burrichter, Roman Ortmann, Julian Treese, Christoph Cox, Volkmar Chowanietz, Florian Birkmann, Dirk Bucher, Frederik Berg, Jan Birkmann, Jonas Moritz Ambrosy, Johanna Muthmann und Sonja Schmittmann bedanke ich mich für die vielen fachlichen Diskussionen und das sehr gute kollegiale Umfeld in der Arbeitsgruppe.

Meinen Bachelor- und Masterarbeitern Janis Overhoff, Daniel Sowa, Amit Khot und Fabian Plaschna möchte ich für den hervorragenden Einsatz im Labor und die wertvollen fachlichen Beiträge zu dieser Arbeit danken.

Meiner Familie danke ich für die großartige Unterstützung in jeglicher Hinsicht während meiner gesamten Ausbildungszeit.

Der größte Dank gilt meiner Freundin Carina für die Geduld und den Rückhalt insbesondere in den letzten Monaten.

II. Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----|
| I. Danksagung | III |
| II. Inhaltsverzeichnis | IV |
| III. Formelverzeichnis | VI |
| IV. Abbildungsverzeichnis | X |
| V. Tabellenverzeichnis | XIV |
| 1 Einleitung und Motivation | 1 |
| 1.1 Adsorptionseenthalpie | 2 |
| 1.2 Stand des Wissens zur Adsorptionseenthalpie | 3 |
| 1.2.1 Methoden zur Bestimmung der Adsorptionseenthalpie | 3 |
| 1.2.2 Daten zur Adsorptionseenthalpie | 8 |
| 1.3 Aufgabenstellung | 9 |
| 2 Theoretischer Hintergrund | 11 |
| 2.1 Adsorption | 11 |
| 2.1.1 Adsorptionsgleichgewicht | 13 |
| 2.1.2 Wechselwirkungen bei der Adsorption | 20 |
| 2.2 Volumetrie | 28 |
| 2.3 Kalorimetrie | 29 |
| 3 Apparative Entwicklung | 31 |
| 3.1 Sensorgaskalorimeter: Zimmermann und Keller (Siegen) | 31 |
| 3.2 Zwillingsanordnung mit externer Kalorimeterzelle | 32 |
| 3.3 Zwillingsanordnung mit miniaturisierter Kalorimeterzelle | 35 |
| 4 Experimentelles | 38 |
| 4.1 Stoffeigenschaften | 38 |
| 4.1.1 Adsorbentien | 38 |
| 4.1.2 Adsorptive | 47 |
| 4.2 Versuchsdurchführung | 51 |
| 4.2.1 Vorbereitung | 52 |
| 4.2.2 Versuchsablauf | 55 |

| | | |
|-------|---|------|
| 4.3 | Auswertung | 57 |
| 4.3.1 | Bestimmung der Gleichgewichtsbelastungen | 57 |
| 4.3.2 | Bestimmung der belastungsabhängigen Adsorptionseenthalpie | 58 |
| 4.4 | Kalibrierung | 59 |
| 4.4.1 | Aufbau und Messprinzip | 59 |
| 4.4.2 | Parameterstudie | 62 |
| 4.4.3 | Abschätzung von Wärmeverlusten | 65 |
| 4.5 | Fehlerrechnung | 74 |
| 4.6 | Verifizierung des Messprinzips | 79 |
| 4.7 | Grenzen der Messmethode | 81 |
| 5 | Experimentelle Ergebnisse und Diskussion | 83 |
| 5.1 | Gleichgewichtsdaten | 83 |
| 5.1.1 | Adsorption der homologen Reihe der n-Alkane | 83 |
| 5.1.2 | Adsorption der homologen Reihe der 1-Alkene | 91 |
| 5.1.3 | Adsorption von C5-Kohlenwasserstoffen | 96 |
| 5.1.4 | Adsorption von C6-Kohlenwasserstoffen | 102 |
| 5.1.5 | Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse | 107 |
| 5.2 | Abschätzung energetischer Beiträge von Wechselwirkungen | 108 |
| 5.2.1 | Eigenschaften der eingesetzten Faujasit-Zeolithe | 108 |
| 5.2.2 | Gleichgewichtsdaten | 109 |
| 5.2.3 | Annahmen und Vereinfachungen | 112 |
| 5.2.4 | Methodik zur Abschätzung der energetischen Beiträge | 114 |
| 5.2.5 | Energetische Beiträge zur Adsorptionseenthalpie | 115 |
| 6 | Zusammenfassung und Ausblick | 122 |
| 6.1 | Zusammenfassung | 122 |
| 6.2 | Kritische Diskussion der Arbeit | 125 |
| 6.3 | Ausblick | 126 |
| VI. | Literaturverzeichnis | XVI |
| VII. | Anhang | XXII |

III. Formelverzeichnis

Lateinische Buchstaben

| Zeichen | Einheit | Bezeichnung |
|---------------------|------------------|---|
| A | J/m^6 | Konstante |
| A | m^2/s | Temperaturleitfähigkeit |
| A_i | m^2 | Charakteristische Fläche |
| $A_{\text{Ads}}(n)$ | Pa s | Fläche unterhalb der Druckdifferenzkurve des n-ten Adsorptionsschrittes |
| A_{Kal} | Pa s | Fläche unterhalb der Druckdifferenzkurve bei der Kalibrierung |
| B | J/m^{12} | Konstante |
| B' | 1/Pa | 2. Virialkoeffizient |
| b_{HDB} | 1/kPa | Hill-de-Boer-Koeffizient |
| b_L | 1/kPa | Langmuir-Koeffizient |
| c | – | Hill-de-Boer-Koeffizient |
| c_i | $kJ/(kg K)$ | Spezifische Wärmekapazität |
| $c_{v,i}$ | $kJ/(kg K)$ | Wärmekapazität |
| D | nm | Durchmesser |
| d_{kin} | nm | Kinetischer Durchmesser |
| dU_i | J | Änderung der inneren Energie |
| E_{Ca} | J | Durchschnittlicher energetischer Beitrag eines Calcium-Kations |
| E_{el} | J | Elektrische Energie |
| E_{Na} | J | Durchschnittlicher energetischer Beitrag eines Natrium-Kations |
| g | m/s^2 | Erdbeschleunigung |
| Gr | – | Grashof-Zahl |
| H | m | Höhe |
| Kf | $J/(Pa s)$ | Kalibrierfaktor |
| k_{Fr} | $mol/(kg kPa^n)$ | Freundlich-Koeffizient |
| k_H | $mol/(kg kPa)$ | Henry-Konstante |
| k_i | $W/(m^2 K)$ | Wärmedurchgangskoeffizient |
| k'_i | $W/(m^2 K)$ | Formaler Wärmedurchgangskoeffizient bis zur Wandmitte |
| L | m | Charakteristische Länge |

| | | |
|-----------------------|------------------------|---|
| m_{Ads} | g | Masse an Adsorbens |
| m_{EZ} | g | Masse einer Einheitszelle |
| n | – | Freundlich-Exponent |
| N_{A} | 1/mol | Avogadro-Konstante |
| $n_{\text{Ads}}(n)$ | mol/kg | Adsorbierte Stoffmenge nach dem n-ten Adsorptionsschritt |
| $n^*_{\text{Ads}}(n)$ | Moleküle/Einheitszelle | Adsorbierte Stoffmenge nach dem n-ten Adsorptionsschritt |
| $n_{\text{D},1}(n)$ | mol | Stoffmenge in der Dosierstrecke vor dem Druckausgleich |
| $n_{\text{D},2}(n)$ | mol | Stoffmenge in der Dosierstrecke nach dem Druckausgleich |
| N_{KS} | – | Anzahl der Kettensegmente |
| N_{Na} | – | Anzahl Natrium-Kationen auf den Kation-Plätzen II und III |
| N_{u} | – | Nußelt-Zahl |
| p | kPa | Druck |
| p_0 | kPa | Sättigungsdampfdruck |
| $p_{\text{A,GI}}$ | kPa | Gleichgewichts Adsorptiv-Partialdruck |
| $p_{\text{D},1}(n)$ | kPa | Druck in der Dosierstrecke vor dem Druckausgleich |
| $p_{\text{D},2}(n)$ | kPa | Druck in der Dosierstrecke nach dem Druckausgleich |
| $p_{\text{PG,GI}}(n)$ | kPa | Druck im Probengefäß beim Adsorptionsgleichgewicht |
| Pr | – | Prandtl-Zahl |
| Q | A s | Elektrische Ladung |
| Q_i | W | Wärmestrom |
| r_0 | m | Gleichgewichtsabstand |
| r_i | m | Abstand |
| R | J/(mol K) | Universelle Gaskonstante |
| R_{a} | – | Rayleigh-Zahl |
| s_{Wand} | m | Dicke der Gefäßwand |
| T | K | Temperatur |
| T_{GI} | K | Gleichgewichts Temperatur |
| U_i | J | Innere Energie |
| u_i | – | Messunsicherheit |
| V_{D} | cm ³ [STP] | Volumen der Dosierstrecke |
| V_{m} | m ³ /mol | Molares Volumen |
| V_{PG} | cm ³ [STP] | Volumen des Probengefäßes |

VIII Formelverzeichnis

| | | |
|---------------------|---------------------------|---|
| w | J/mol | Adsorpt-Adsorpt Wechselwirkungsenergie |
| w_{Binder} | – | Binderanteil bei Zeolithen |
| X_{Gl} | mol/kg | Gleichgewichts Beladung |
| x_{BG} | Pa | Bestimmungsgrenze bei der Druckdifferenzmessung |
| x_i | – | Eingangsgröße mit bekannter Unsicherheit |
| X_{Mon} | mol/kg | Monomolekulare Beladung |
| Y | – | Berechnungsvorschrift zur Bestimmung des Messergebnisses |
| Z_i | – | Koordinationszahl |
| Z_x | kJ/(mol cm ³) | Verhältnis aus dem energetischen Beitrag und dem Produkt aus der Anzahl der Bindungsstellen und der Polarisierbarkeit |

Griechische Buchstaben / Formelzeichen

| Zeichen | Einheit | Bezeichnung |
|--------------------------------|----------------------|--|
| α_i | cm ³ | Polarisierbarkeit |
| α | W/(m ² K) | Wärmeübergangskoeffizienten |
| β | 1/K | Wärmeausdehnungskoeffizient |
| Δh_{Ads} | kJ/mol | Adsorptionenthalpie |
| $\Delta \Delta h_{\text{Ads}}$ | kJ/mol | Differenz der Adsorptionenthalpie |
| Δh_{B} | kJ/mol | Bindungsenthalpie |
| Δh_{Disp} | kJ/mol | Energetischer Beitrag der Dispersionswechselwirkungen |
| Δh_{Ind} | kJ/mol | Energetischer Beitrag der Induktionswechselwirkungen |
| $\Delta h_{\text{lateral}}$ | kJ/mol | Energetischer Beitrag der lateralen Wechselwirkungen |
| $\Delta h_{\text{Quad-Kat}}$ | kJ/mol | Energetischer Beitrag der Quadrupol-Kation-Wechselwirkungen |
| Δh_{V} | kJ/mol | Verdampfungsenthalpie |
| Δh_x | kJ/mol | Energetischer Beitrag der Wechselwirkungsart x |
| $\Delta n_{\text{Ads}}(n)$ | mol/kg | Beladungsänderung des n-ten Schrittes |
| $\Delta n_{\text{D}}(n)$ | mol/kg | Änderung der Stoffmenge in der Dosierstrecke im n-ten Schritt |
| ΔN_{Na} | – | Differenz der Natrium-Kationen |
| $\Delta n_{\text{PG}}(n)$ | mol/kg | Änderung der Stoffmenge im Probengefäß im n-ten Schritt |
| Δp_i | Pa | Druckdifferenz zwischen den Sensorgasvolumina |
| Δp_0 | Pa | Ausgangswert der Druckdifferenz zwischen den Sensorgasvolumina |
| η_{Ads} | – | Sensitivitätsfaktor bei der Adsorption |

| | | |
|---------------------|-------------------|---|
| η_{Kal} | – | Sensitivitätsfaktor bei der Kalibrierung |
| Θ_i | C m ² | Quadrupolmoment |
| θ | – | Bedeckungsgrad |
| θ_i | – | Winkel zwischen elektrischem Feld und Dipolmoment |
| λ | W/(m K) | Wärmeleitfähigkeit |
| μ_i | C m | Dipolmoment |
| ν | m ² /s | Kinematische Viskosität |
| ϕ | – | Winkel zwischen zwei Dipolmomenten |

IV. Abbildungsverzeichnis

| | |
|--|----|
| Abbildung 1: Begriffsdefinitionen in der Adsorptionstechnik [4]..... | 11 |
| Abbildung 2: Darstellungsweisen von Adsorptionsgleichgewichten [60]..... | 13 |
| Abbildung 3: Schematische Darstellung der Isothermen (links) und der beladungsabhängigen Adsorptionseenthalpie (rechts) ausgewählter Isothermen-Modelle..... | 15 |
| Abbildung 4: Einfluss von Mehrschichtadsorption und Kapillarkondensation sowie von Wechselwirkungen zwischen den Adsorpt-Molekülen auf die Form der Isotherme (links) sowie die beladungsabhängige Adsorptionseenthalpie (rechts) bei der Adsorption an homogenen Adsorbentien..... | 16 |
| Abbildung 5: Einfluss von anziehenden und abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den Adsorpt-Molekülen auf die Form der Isotherme (links) sowie die beladungsabhängige Adsorptionseenthalpie (rechts) bei der Adsorption an heterogenen Adsorbentien..... | 18 |
| Abbildung 6: Schematische Darstellung der Form von s-, p- und d-Orbitalen..... | 21 |
| Abbildung 7: Überlappung der p-Orbitale bei σ -Bindungen (links) und π -Bindungen (rechts)..... | 22 |
| Abbildung 8: Multipole (n-Pole)..... | 23 |
| Abbildung 9: Anordnungsmöglichkeiten von Quadrupolen..... | 23 |
| Abbildung 10: Wechselwirkungen zwischen permanenten Multipolen am Beispiel von zwei Dipolen..... | 24 |
| Abbildung 11: Schematische Darstellung von Dispersionswechselwirkungen..... | 24 |
| Abbildung 12: Schematische Darstellung von induzierten Wechselwirkungen..... | 25 |
| Abbildung 13: Schematische Darstellung einer Kation- π -Wechselwirkung..... | 25 |
| Abbildung 14: Schematische Darstellung von π - π -Wechselwirkungen..... | 26 |
| Abbildung 15: Anordnungsmöglichkeiten von Benzol-Molekülen untereinander [73]..... | 26 |
| Abbildung 16: Schematische Darstellung eines volumetrischen Messaufbaus (links) und eines zeitabhängigen Druckverlaufs während eines Adsorptionsschrittes (rechts)..... | 29 |
| Abbildung 17: Sensorgaskalorimeter nach Zimmermann und Keller [39, 50]..... | 32 |
| Abbildung 18: Probengefäß in Zwillingsanordnung mit externer Kalorimeterzelle (links) und der Versuchsaufbau mit Probengefäß in Zwillingsanordnung mit externer Kalorimeterzelle (rechts)..... | 33 |
| Abbildung 19: Einfluss externer Störgrößen auf den Druckdifferenzverlauf bei Adsorptionsmessungen..... | 34 |

| | |
|--|----|
| Abbildung 20: Probengefäß in Zwillingsanordnung mit miniaturisierter Kalorimeterzelle (links) sowie der Versuchsaufbau mit Probengefäß in Zwillingsanordnung mit miniaturisierter Kalorimeterzelle (rechts)..... | 36 |
| Abbildung 21: Sekundäre Bausteine von Zeolithen [84]..... | 39 |
| Abbildung 22: Sodalith-Käfig oder β -Käfig [85] | 39 |
| Abbildung 23: Faujasit Einheitszelle mit möglichen Kation-Plätzen | 41 |
| Abbildung 24: Porengrößenverteilung der verwendeten Faujasit Zeolithe | 43 |
| Abbildung 25: ZSM-5 (MFI)-Zeolith [010]-Ansicht entlang der gradlinigen Poren (links) und [100]-Ansicht entlang der sinusoidalen Poren (rechts) nach [85] | 44 |
| Abbildung 26: Porengrößenverteilung des ZSM-5 (MFI) Zeolithen HiSiv 3000 | 45 |
| Abbildung 27: Porengrößenverteilung der Aktivkohle Norit R1 Extra | 47 |
| Abbildung 28: Eingabefenster für die Messparameter beim BELSORP-max | 54 |
| Abbildung 29: Volumetrische Messdaten (oben) und kalorimetrische Messdaten (unten) am Beispiel der Adsorption von n-Butan an der Aktivkohle Norit R1 Extra bei 25°C..... | 56 |
| Abbildung 30: Invers aufgetragene Isotherme (oben), zeitabhängiger Druckdifferenzverlauf (Mitte) und beladungsabhängige Adsorptionenthalpie (unten) | 59 |
| Abbildung 31: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus bei Kalibrierexperimenten.. | 60 |
| Abbildung 32: Mehrpunktkalibrierung mit unterschiedlichen elektrischen Leistungen | 61 |
| Abbildung 33: Peakfläche in Abhängigkeit der zugeführten Leistung..... | 62 |
| Abbildung 34: Kalibrierkurven mit dem Glasprobengefäß (25°C, CO ₂ , 100 kPa) bei einer Heizzeit von 30 Sekunden, 60 Sekunden und 120 Sekunden | 63 |
| Abbildung 35: Kalibrierkurven mit dem Glasprobengefäß (CO ₂ , 100 kPa) bei einer Temperatur von 25°C, 15°C und 5°C | 64 |
| Abbildung 36: Kalibrierkurven mit dem Glas- und dem Metallprobengefäß (CO ₂ , 100 kPa) .. | 65 |
| Abbildung 37: Schematische Darstellung der Wärmeströme in der Messzelle während der Kalibrierung | 66 |
| Abbildung 38: Summenkurven der modellierten Wärmeströme mit dem Glasprobengefäß .. | 71 |
| Abbildung 39: Sensitivitätsfaktoren für das Glasprobengefäß bei 25°C | 72 |
| Abbildung 40: Sensitivitätsfaktoren für das Glasprobengefäß und das Metallprobengefäß bei 25°C..... | 72 |
| Abbildung 41: Vergleich der Sensitivitätsfaktoren von Kalibrierung und Adsorption..... | 74 |
| Abbildung 42: Statistischer Messfehler unter Verwendung der Gaußschen Fehlerfortpflanzung am Beispiel der Adsorption von n-Butan am Zeolith 13X-APG bei 25°C | 78 |

| | |
|---|----|
| Abbildung 43: Sorptionsisothermen (links) und beladungsabhängige Adsorptionenthalpien (rechts) von fünf Wiederholungsmessungen von n-Butan am Zeolith 13X-APG bei 25°C..... | 78 |
| Abbildung 44: Vergleich der beladungsabhängigen Adsorptionenthalpien eigener Messungen mit Literaturdaten am Beispiel von CO ₂ an 13X Zeolithen bei 25°C (oben) und n-Butan an 13X Zeolithen bei 25°C (unten)..... | 80 |
| Abbildung 45: Druckverläufe im Probengefäß und Druckdifferenz zwischen den Sensorgasvolumina bei schneller Kinetik (oben) und langsamer Kinetik (unten)..... | 81 |
| Abbildung 46: Adsorptionisothermen (oben) und beladungsabhängige Adsorptionenthalpien (unten) der n-Alkane Ethan, Propan, n-Butan, n-Pentan und n-Hexan am Zeolith 13X-APG bei 25°C..... | 84 |
| Abbildung 47: Ausschnitt aus Abbildung 46: Anfangsbereich der Adsorptionisothermen der n-Alkane Ethan, Propan, n-Butan, n-Pentan und n-Hexan am Zeolith 13X-APG bei 25°C..... | 85 |
| Abbildung 48: Adsorptionisothermen (oben) und beladungsabhängige Adsorptionenthalpien (unten) der n-Alkane Ethan, Propan, n-Butan, n-Pentan und n-Hexan am Zeolith HiSiv 3000 bei 25°C..... | 87 |
| Abbildung 49: Adsorptionisothermen (oben) und beladungsabhängige Adsorptionenthalpien (unten) der n-Alkane Ethan, Propan, n-Butan, n-Pentan und n-Hexan an der Aktivkohle Norit R1 Extra bei 25°C..... | 89 |
| Abbildung 50: Adsorptionisothermen (oben) und beladungsabhängige Adsorptionenthalpien (unten) der 1-Alkene Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten und 1-Hexen am Zeolith 13X-APG bei 25°C..... | 92 |
| Abbildung 51: Adsorptionisothermen (oben) und beladungsabhängige Adsorptionenthalpien (unten) der 1-Alkene Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten und 1-Hexen am Zeolith HiSiv 3000 bei 25°C..... | 94 |
| Abbildung 52: Adsorptionisothermen (oben) und beladungsabhängige Adsorptionenthalpien (unten) der 1-Alkene Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten und 1-Hexen an der Aktivkohle Norit R1 Extra bei 25°C..... | 95 |
| Abbildung 53: Adsorptionisothermen (oben) und beladungsabhängige Adsorptionenthalpien (unten) von n-Pentan, 1-Penten, Neopentan, Cyclopentan und Cyclopenten am Zeolith 13X-APG bei 25°C..... | 97 |
| Abbildung 54: Adsorptionisothermen (oben) und beladungsabhängige Adsorptionenthalpien (unten) von n-Pentan, 1-Penten, Cyclopentan und Cyclopenten am Zeolith HiSiv 3000 bei 25°C..... | 99 |

| | |
|---|-------|
| Abbildung 55: Adsorptionsisothermen (oben) und beladungsabhängige Adsorptionseenthalpien (unten) von n-Pentan, 1-Penten, Neopentan, Cyclopentan und Cyclopenten an der Aktivkohle Norit R1 Extra bei 25°C... | 101 |
| Abbildung 56: Adsorptionsisothermen (oben) und beladungsabhängige Adsorptionseenthalpien (unten) von n-Hexan, 1-Hexen, Cyclohexan, Cyclohexen und Benzol am Zeolith 13X-APG bei 25°C..... | 103 |
| Abbildung 57: Adsorptionsisothermen (oben) und beladungsabhängige Adsorptionseenthalpien (unten) von n-Hexan, 1-Hexen, Cyclohexan, Cyclohexen und Benzol am Zeolith HiSiv 3000 bei 25°C..... | 104 |
| Abbildung 58: Adsorptionsisothermen (oben) und beladungsabhängige Adsorptionseenthalpien (unten) von n-Hexan, 1-Hexen, Cyclohexan, Cyclohexen und Benzol an der Aktivkohle Norit R1 Extra bei 25°C..... | 106 |
| Abbildung 59: Beladungsabhängige Adsorptionseenthalpien von Propan, Propen, n-Pentan und 1-Penten an den Faujasit-Zeolithen NaMSX K (oben links), NaY K (oben rechts), Ca(60)MSX K (unten links) und Ca(75)MSX K (unten rechts) bei 25°C; zusätzlich ist die Anzahl an Kationen auf den Plätzen II und III (gestrichelte Linie) und die darin enthaltene Anzahl an Calcium-Kationen (gepunktete Linie) aufgetragen..... | 110 |
| Abbildung 60: Beladungsabhängige Adsorptionseenthalpien sowie energetische Beiträge der Wechselwirkungen von Propan (oben) und Propen (unten) an den Zeolithen NaMSX K (links) und NaY K (rechts)..... | 117 |
| Abbildung 61: Beladungsabhängige Adsorptionseenthalpien sowie energetische Beiträge der Wechselwirkungen von n-Pentan (oben) und 1-Penten (unten) an den Zeolithen NaMSX K (links) und NaY K (rechts)..... | 119 |
| Abbildung 62: Kalibrierkurven mit dem Glasprobengefäß (25°C, CO ₂ , 100 kPa) mit ursprünglicher und modifizierter Heizkurve..... | XXII |
| Abbildung 63: Kalibrierkurven mit dem Glasprobengefäß (25°C, CO ₂) bei einem Gasphasendruck von 100 kPa, 10 kPa und 1 kPa..... | XXII |
| Abbildung 64: Kalibrierkurven mit dem Glasprobengefäß bei 25°C mit CO ₂ und n-Butan | XXIII |
| Abbildung 65: Summenkurven der modellierten Wärmeströme für einen Kalibrierschritt mit dem Metallprobengefäß..... | XXIII |
| Abbildung 66: Sorptionsisothermen von Propan, Propen, n-Pentan und 1-Penten an den Faujasit-Zeolithen NaMSX K (oben links), NaY K (oben rechts), Ca(60)MSX K (unten links) und Ca(75)MSX K (unten rechts) bei 25°C..... | XXIV |

V. Tabellenverzeichnis

| | |
|--|------|
| Tabelle 1: Potenzielle Wechselwirkungsenergien für starre Moleküle [75]..... | 27 |
| Tabelle 2: Eigenschaften der verwendeten Faujasit-Zeolithe..... | 43 |
| Tabelle 3: Eigenschaften des verwendeten ZSM-5 (MFI) Zeolithen..... | 45 |
| Tabelle 4: Eigenschaften der verwendeten Aktivkohle Norit R1 Extra..... | 46 |
| Tabelle 5: Molekülstruktur der verwendeten C5-Kohlenwasserstoffe..... | 49 |
| Tabelle 6: Eigenschaften der verwendeten Adsorptive | 51 |
| Tabelle 7: Kalibrierfaktoren bei einer Messtemperatur von 25°C | 65 |
| Tabelle 8: Gleichungssystem für die Modellierung der Wärmeübergänge bei der Kalibrierung..... | 67 |
| Tabelle 9: Statistische Fehler der relevanten Einflussgrößen | 75 |
| Tabelle 10: Vergleich der Adsorptionenthalpien [kJ/mol] im Bereich geringster Beladungen von Ethan, Propan, n-Butan, n-Pentan und n-Hexan an 13X Zeolithen bei 25°C..... | 79 |
| Tabelle 11: Angepasste Langmuir-Parameter der Isothermen von Ethan, Propan, n-Butan, n-Pentan und n-Hexan..... | 85 |
| Tabelle 12: Angepasste Langmuir-Parameter der Isothermen von Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten und 1-Hexen..... | 91 |
| Tabelle 13: Angepasste Langmuir-Parameter der Isothermen von Neopentan, Cyclopentan und Cyclopenten..... | 96 |
| Tabelle 14: Angepasste Langmuir-Parameter der Isothermen von Cyclohexan, Cyclohexen und Benzol | 102 |
| Tabelle 15: Verteilung der Kationen (Natrium/Calcium) auf die Kation-Plätze in den Faujasit-Zeolithen in Anlehnung an [75, 89, 90, 111, 112] | 109 |
| Tabelle 16: Energetische Beiträge bei der Adsorption von Propan und Propen an den Faujasit-Zeolithen NaMSX K und NaY K | 116 |
| Tabelle 17: Energetische Beiträge bei der Adsorption von n-Pentan und 1-Penten an den Faujasit-Zeolithen NaMSX K und NaY K | 118 |
| Tabelle 18: Normierte energetische Beiträge der C3- und C5-Kohlenwasserstoffe an den Faujasit-Zeolithen NaMSX K und NaY K | 121 |
| Tabelle 19: Übertragene Wärmen bei der Kalibrierung mit dem Glas- und dem Metallprobengefäß..... | XXIV |
| Tabelle 20: Sensitivitätsfaktoren bei Kalibrierexperimenten..... | XXV |
| Tabelle 21: Sensitivitätsfaktoren bei Adsorptionsmessungen | XXVI |
| Tabelle 22: Statistische Messfehler unter Verwendung der Gaußschen Fehlerfortpflanzung am Beispiel von n-Butan an dem Zeolithen 13X-APG...XXVII | |

Tabelle 23: Berechnete Massen pro Einheitszelle der verwendeten Faujasit-Zeolithe... XXVIII
Tabelle 24: Angepasste Langmuir-Parameter der Isothermen von Ethan, Propan,
n-Butan, n-Pentan und n-HexanXXIX