

A 45 Adsorption von Methylbutan an Holzkohle

Aufgabe:

Bei Raumtemperatur ist eine Adsorptionsisotherme von Methylbutan (Isopentan) an Holzkohle zu ermitteln. Bestimmen Sie die Parameter der Langmuir- und der BET-Isothermen. Bestimmen Sie die spezifische Oberfläche der Holzkohle.

Grundlagen:

An einer Grenzfläche fest-gasförmig wird häufig infolge der Wirkung von anziehenden Molekularkräften und der speziellen Beschaffenheit der Oberfläche eine gewisse Gasmenge festgehalten. Diese Erscheinung bezeichnet man als **Adsorption**. Adsorptionsvorgänge sind von grundlegender Bedeutung in vielen Gebieten z.B. bei Reinigungs- und Trocknungsverfahren für Gase, bei der heterogenen Katalyse, bei verschiedenen Chromatographieverfahren etc. Bei einer bestimmten Temperatur stellt sich zwischen dem an der Grenzfläche adsorbierten Gas und dem im freien Gasraum befindlichen Gas ein Gleichgewicht ein, so dass die adsorbierten Mengen für einen gegebenen Festkörper eine eindeutige Funktion des Partialdrucks p_J des Gases J im Gasraum ist. Diese Abhängigkeit $n_J = f(p_J)$ bezeichnet man als **Adsorptionsisotherme**. (Analoge Erscheinungen beobachtet man auch bei gelösten Substanzen an der Grenzfläche zwischen Lösung und Dampfphase, siehe z. B. Versuch A42).

Je nach Art der für die Adsorption verantwortlichen anziehenden Kräfte an der Oberfläche unterscheidet man physikalische Adsorption (Physisorption) und chemische Adsorption (Chemisorption). Die dominierenden Wechselwirkungen bei der Physisorption sind in der Regel van der Waals-Kräfte. Die Wärmetönung (Adsorptionswärme, -enthalpie) ist meist gering und in der Größenordnung der negativen Verdampfungsenthalpie. Es können sich mehrmolekulare Schichten bilden, die Adsorption ist reversibel und die adsorbierten Moleküle behalten ihre chemische Identität. Demgegenüber ist die Chemisorption durch eine hohe Adsorptionswärme (in der Größenordnung von Reaktionsenthalpien) und durch das Ausbilden von chemischen Bindungen zwischen Adsorbat (dem Molekül aus der Gasphase) und Adsorbens (dem adsorbierenden Festkörper) gekennzeichnet. Es bilden sich lediglich monomolekulare Schichten aus, der Adsorptionsprozess kann irreversibel sein und die Moleküle können ihre chemi-

sche Identität verlieren (wenn das Molekül beispielsweise an der Oberfläche dissoziiert). In der Praxis lässt sich zwischen den beiden Typen oft nicht eindeutig unterscheiden.

Die bekannteste Adsorptionsisotherme ist die Langmuir-Isotherme (s. **Abb. 1**); die Kurve lässt sich durch die Beziehung darstellen:

$$n_a = \frac{n_{mono} \cdot p}{p + a} \quad \text{oder} \quad \theta = \frac{n_a}{n_{mono}} = \frac{K_a \cdot p}{K_a \cdot p + 1} \quad (1)$$

Mit:

n_a :	adsorbierte Stoffmenge
θ :	Bedeckungsgrad
p :	Druck des adsorbierten Gases im Gasraum
n_{mono} :	adsorbierte Stoffmenge bei vollständiger Bedeckung (monomolek. Schicht)
$K_a = 1/a$:	Adsorptions-Konstante, Gleichgewichtskonstante

Die Langmuir-Isotherme beschreibt die Adsorption bei genügend niedrigen Drücken. Folgende Voraussetzungen müssen erfüllt sein:

1. Eine Adsorption soll nur bis zur Ausbildung einer monomolekularen Bedeckung ablaufen.
2. Sämtliche besetzbaren Plätze sollen energetisch gleichwertig sein, d. h. die Adsorptionsenergie sei unabhängig vom Bedeckungsgrad.
3. Zwischen adsorbierten Molekülen bestehen keine gegenseitigen Wechselwirkungen.
4. Die adsorbierten Gas-Moleküle bewegen sich nicht auf der Oberfläche des Adsorbates.
5. Das Gas wird als ideales Gas behandelt.

Für sehr kleine Drücke $p \ll a$ vereinfacht sich Beziehung (1) zu $n_a = n_{mono} p/a$, die Isotherme beginnt also bei sehr kleinen Drücken mit einem linearen Anstieg. Für Drücke, die groß gegen a sind, wird $n_a = n_{mono}$: die Isotherme verläuft parallel zur p -Achse.

Trägt man $1/n_a$ gegen $1/p$ auf, so ergibt sich nach Beziehung (1) eine Gerade mit dem Ordinatenabschnitt $1/n_{mono}$ und der Steigung a/n_{mono} .

Aus der maximalen Belegung n_{mono} lässt sich die spezifische Oberfläche A der Holzkohle ermitteln:

$$A = n_{mono} \cdot N_A \cdot \sigma \quad (2)$$

N_A ist die Avogadro-Konstante und σ der Platzbedarf eines Moleküls, der sich aus dem Molvolumen V_J des Gases im flüssigen Zustand $V_J(l) = M_{m,J}/\rho_J(l)$ ($M_{m,J}$: Molmasse von J, $\rho_J(l)$: Dichte der Flüssigkeit) abschätzen lässt:

$$\sigma = \left[\frac{V_J(l)}{N_A} \right]^{\frac{2}{3}} \quad (3)$$

Bei hohen Gasdrücken und tiefen Temperaturen lässt sich der Verlauf der Adsorption häufig nicht mehr durch die Langmuir-Isotherme beschreiben. Wie man aus **Abb. 2** erkennt, erfolgt bei höherem Druck keine Sättigung der Adsorption, wie man es nach der Gleichung von Langmuir erwarten sollte, sondern man beobachtet einen weiteren Anstieg.

Wie Brunauer, Emmett und Teller (BET)¹ zeigen konnten, beruht dieser starke Anstieg auf einer Mehrschichten-Adsorption. Unter der Annahme, dass die Adsorptionsenergie in der ersten Schicht einen speziellen Wert $\Delta_{ads}H$ hat, in allen anderen Schichten aber gleich der Kondensationsenergie $\Delta_{kond}H = -\Delta_{vap}H$ des Adsorbates ist, konnten sie folgende Gleichung herleiten: (BET-Isotherme)

$$\frac{p}{n_a(p_0 - p)} = \frac{1}{C \cdot n_{mono}} + \frac{(C-1)p}{n_{mono} \cdot C \cdot p_0} \quad (4)$$

Mit:

n_a : adsorbierter Stoffmenge

n_{mono} : adsorbierter Substanz für eine vollständige Schicht (Monoschichtkapazität)

p_0 : Dampfdruck der zu adsorbierenden Substanz bei der betreffenden Temp.

Methylbutan: Siedepunkt bei 1013,25 mbar $T_b = 27,85$ °C

Verdampfungsenthalpie: $\Delta_{vap}H$ (27,85 °C) = 26.8 kJ/mol

C : Energieparameter der BET-Isotherme: $C = \exp \left[\frac{-\Delta_{ads}H - \Delta_{vap}H}{RT} \right]$

Trägt man $p/n_a(p_0 - p)$ gegen p/p_0 auf, so erhält man eine Gerade mit der Steigung $(C-1)/Cn_{mono}$ und dem Ordinatenabschnitt $1/Cn_{mono}$.

Durchführung:

Eine Skizze der verwendeten Apparatur zeigt **Abb. 3**. Zur Durchführung des Versuches geht man folgendermaßen vor:

¹ S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. **60** (1938) 309

1. Füllen des Rohres B mit Methylbutan

Das Rohr B wird in einem Dewar-Gefäß mit einer Eis-Wasser-Mischung gekühlt und unter dem Abzug vom Assistenten mit Methylbutan gefüllt. Das gefüllte Rohr wird dann an die Apparatur angesetzt und mit Haltefedern befestigt.

2. Evakuieren der Apparatur

Die Hähne H1, H2 und H3 schließen, die Ölpumpe einschalten (Belüftungshahn an der Pumpe schließen): die Apparatur über Hahn H1 evakuieren. Dann den Hahn H2 für kurze Zeit ein wenig öffnen, so dass etwas Methylbutan verdampft und der Meniskus an der obersten Marke von B steht.

3. Entgasen der Holzkohle

Vorsichtig den elektrischen Ofen unter das Gefäß A schieben. Zunächst mit dem Regeltrafo 2A Heizstrom einstellen und 2 min 30 s lang aufheizen. Dann die Heizstromstärke auf 1A reduzieren: es stellt sich eine Temperatur von ca. 300 °C ein. Ca. 25 min bei dieser Heizleistung ausheizen und während dieser Zeit bei geschlossenem Hahn H2 über H1 evakuieren. Dann den Heizstrom abschalten und das Gefäß auf Zimmertemperatur abkühlen lassen. Hahn H1 schließen. Belüftungshahn an der Ölpumpe öffnen und Pumpe abschalten, Hahn H3 öffnen.

4. Ermittlung der Adsorptionsisothermen

Ein Dewar-Gefäß mit dest. Wasser aus den bereitstehenden Vorratsbehältern füllen. Es befindet sich im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung. Damit wird das Gefäß A auf Raumtemperatur thermostatisiert. Messen Sie die Temperatur im Dewar-Gefäß.

Aus dem mit Methylbutan gefüllten Rohr B lässt man durch kurzes und vorsichtiges Öffnen von H2 bei geschlossenem H1 jeweils kleine Mengen Methylbutan (zunächst etwa je 0.2 ml, nach Erreichen eines Druckes von mehr als 50 - 100 mm Hg etwa je 0.1 ml) in den evakuierten linken Teil der Apparatur übertreten. Jedes Mal nach Einstellung des Gleichgewichts (mind. 10 min. warten!) wird die Niveausenkung h in Rohr B bestimmt sowie der Druck p am Manometer genau abgelesen. Man berechnet nun n_a aus dem Gesamtvolumen der bei jedem Messpunkt aus Rohr B verschwundenen Flüssigkeitsmenge:

$$n_a = \frac{\rho}{M_m} \sum V_i \quad (5)$$

Mit:

M_m : Molmasse des Methylbutans = 72,15 g/mol

ρ : Dichte des Methylbutans: $\rho(t) = \frac{0,6406}{1 + 1,527 \cdot 10^{-3} \cdot t + 3,21 \cdot 10^{-6} \cdot t^2}$

t : Temperatur in °C

Falls die Verdampfung des Methylbutans zu langwierig ist, kann man es auch auf Raumtemperatur erwärmen lassen oder mit einem warmen Wasserbad nachhelfen. Die geringere Dichte ist dann zu berücksichtigen. Fertigen Sie für eine erste Übersicht während des Versuchs eine Skizze von V gegen p an.

5. Abstellen der Apparatur

Man lässt über den Hahn H_1 vorsichtig Luft ein, öffnet H_2 , nimmt das Rohr B ab, leert und säubert es. H_1 wird zur Atmosphäre offen gelassen.

Sicherheitsmaßnahmen

1. Beim Arbeiten mit evakuierten Glasapparaturen und flüssigem Stickstoff sind Schutzbrillen zu tragen!
2. Methylbutan ist leicht brennbar.
3. Wegen weiterer Sicherheitsmaßnahmen siehe Platzvorschrift.

Was man wissen sollte

Chemische und physikalische Adsorption, Ionosorption, Lennard-Jones Potential, Adsorptionswärme, dynamisches Gleichgewicht, Langmuir-Isotherme, BET-Isotherme, Anwendung von Adsorptionsvorgängen.

Zusatzfragen (müssen im Protokoll behandelt werden)

1. Welche Kräfte sind die Ursache für die physikalische Adsorption?
2. Tragen Sie qualitativ die potentielle Energie eines Adsorbatteilchens im Kraftfeld der Adsorbensoberfläche als Funktion des Abstandes r auf. Worin besteht der Unterschied zwischen Physi- und Chemisorption?
3. Geben Sie Möglichkeiten an, die Adsorptionswärme zu bestimmen.

Abb. 1:

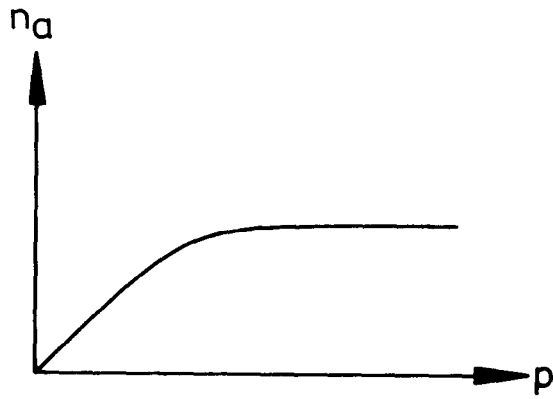


Abb. 2:

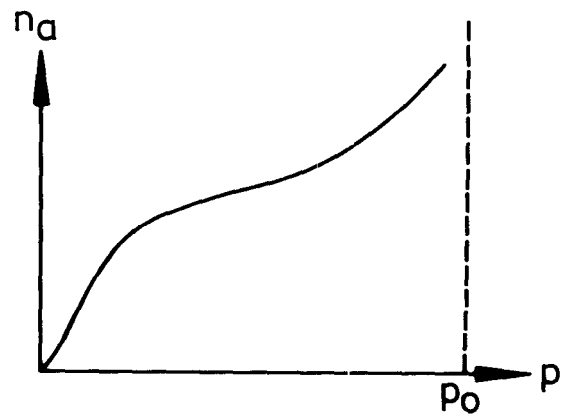
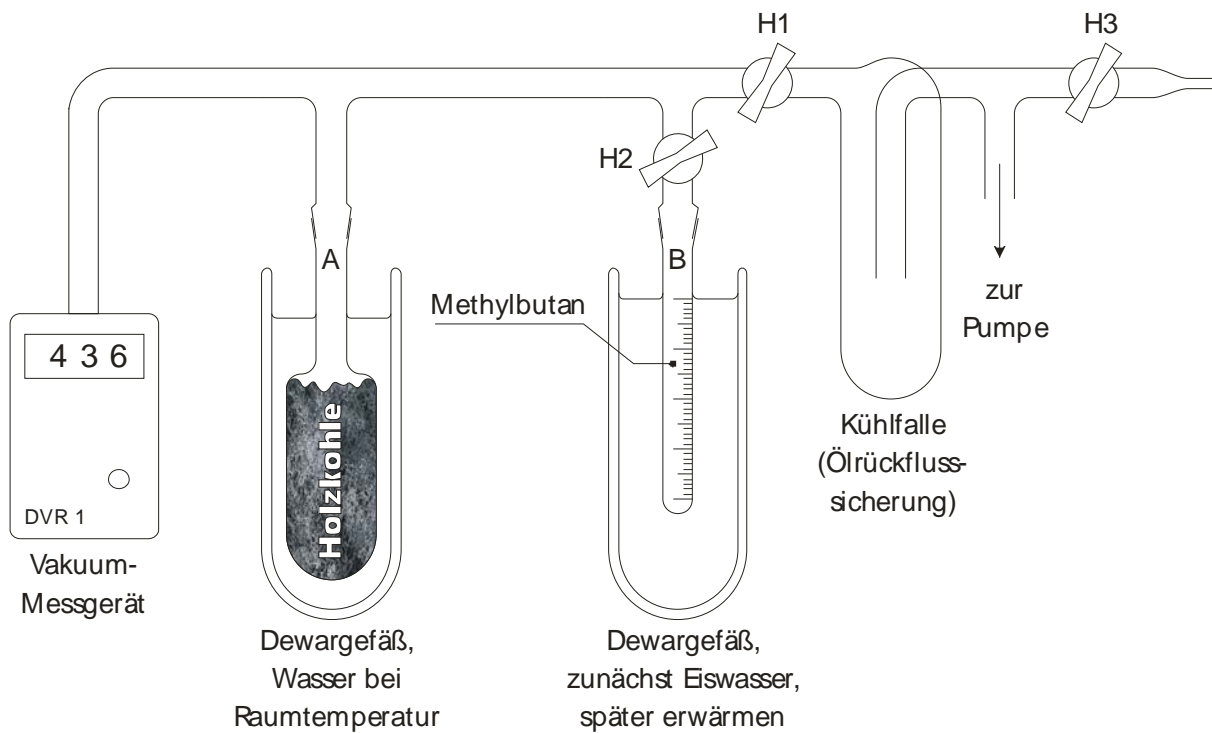
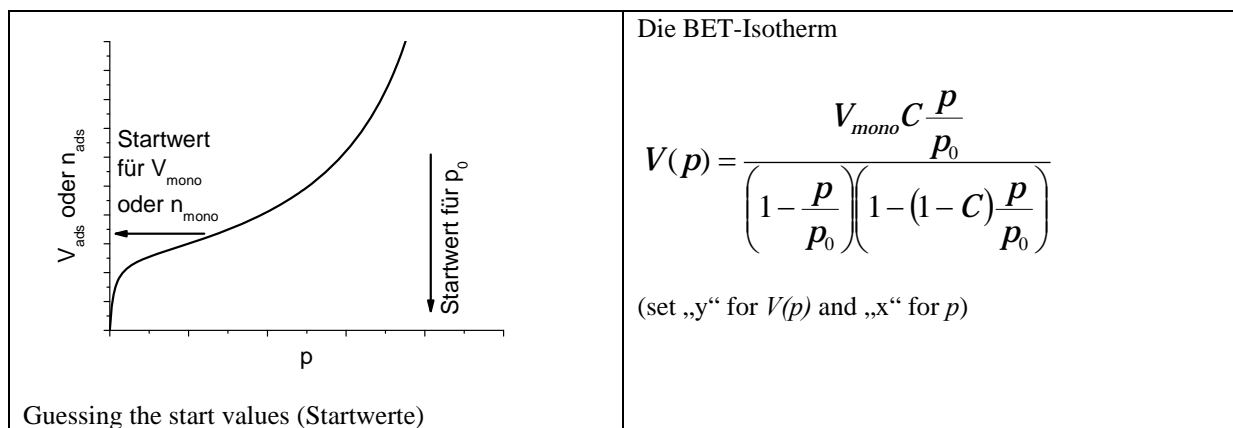


Abb. 3:



Evaluation of A45 using ORIGIN 7.0 (Origin 9.1: see Experiment A42)

1. Start Origin. Usually an empty Worksheet appears (e. g. „DATA1“)
2. Insert the data, pressures p as column A(X), volume or moles in B(Y)
3. Right mouse click on the head of column B(Y), press „Zeichnen“ („plot“), then „Punktdiagramm“ („point diagram“), the diagram appears.
4. Press „Analyse“ („analysis“), „Nichtlinearer Kurven-Fit“ („nonlinear least square fit“) and „Fortgeschrittene Fit Hilfsmittel“ („advanced fitting routines“).
5. A new window opens, press „Funktion“ („function“), then „Neu“ („new“).
6. A new field appears to program the function. Now click „Eigene Parameternamen“ („own parameter names“). Insert e. g. V_m (for V_{mono} or n_{mono}), p_0 (for p_0) and C (the energy parameter). X is the independent variable and corresponds to column A(X) i. e. the pressure p , y is the dependent variable and corresponds to column B(Y) i. e. the volume V or the number of moles n , calculated from V . Program the function below (y corresponds to V and x corresponds to p).
7. Then press „Aktion“ („action“) and „Datensätze“ („data sets“). Click DATA1_B and then „Verknüpfen“ („connect“). Now the fitter knows that V is a function of p . Press „Aktion“ and „Fit“.
8. Now we need guess values (Startwerte) of the parameters. Suitable start values for V_m and p_0 can be calculated according the scheme below.
9. The guess for parameter C is more difficult, since it is very sensitive to small changes of the data. It lies usually between 1 and 1000. Choose a number in this interval and fix (clear the field right of parameter). In the first run it shall not be fitted.
10. Start the fit by pressing „Iter“ . A line appears which probably shows large deviations from the data. Repeating „Iter“ should result in an significant improvement, recognizable through χ^2 („chi-sqr“). If χ^2 does not improve further parameter C can now be optimized (tick the box right to parameter C). Repeat the iteration until χ^2 does not improve any more.
11. Usually these parameters should describe the data consistently. They will be calculated by the fitter including error bars. Sometimes this procedure does not find the global minimum rather than a local minimum (unphysical values of the parameters). Then one has to repeat the procedure with new guess values.



Hinweise zur Auswertung von A45 mit ORIGIN 7.0 (Origin 9.1: siehe Experiment A42)

1. Origin starten. Meist erscheint ein leeres Datenblatt (z. B. „DATA1“)
2. Tragen Sie Ihre Messwerte in das Datenblatt ein, Drücke p in die Spalte A(X), Volumen oder Molzahl in B(Y)
3. Mit rechter Maustaste auf den Kopf der Spalte B(Y), „Zeichnen“ drücken, „Punktdiagramm“ drücken, dann erscheint das Diagramm.
4. Dann „Analyse“, „Nichtlinearer Kurven-Fit“ und „Fortgeschrittene Fit Hilfsmittel“ drücken.
5. In dem sich öffnenden Fenster „Funktion“, dann „Neu“ drücken.
6. Es erscheint ein Feld, in dem die Funktion programmiert werden kann. Nun zweckmäßigerweise „Eigene Parameternamen“ anklicken und z. B. die Parameter V_m (für V_{mono} oder n_{mono}), p_0 (für p_0) und C (für den Energieparameter C) eingeben. X als unabhängiger Variable entspricht der Spalte A(X) und damit dem Druck p, y als abhängiger Variable entspricht der Spalte B(Y) und damit dem Volumen V oder umgerechnet der Stoffmenge n. Programmieren Sie die Funktion (siehe unten).
7. Dann auf „Aktion“, „Datensätze“ klicken, DATA1_B anklicken und auf „Verknüpfen“ drücken. Damit wird dem Fitter mitgeteilt, was er als Funktion von was aufzufassen hat. Dann „Aktion“ und „Fit“ drücken.
8. Nun müssen die leeren Felder neben den Parameternamen mit geratenen Startwerten belegt werden. Geeignete Startwerte für V_m und p_0 können Sie nach folgendem Schema aus Ihrem Diagramm entnehmen.
9. Der Parameter C ist schwieriger zu erraten, da er sehr empfindlich auf leichte Änderungen der Daten reagiert. Er liegt für gewöhnlich zwischen 1 und 1000. Wählen Sie eine Zahl in diesem Intervall und fixieren Sie den Parameter C (Häkchen neben dem Parameter entfernen). Er wird zunächst nicht mitgefittet.
10. Beginnen Sie nun den Fit durch Drücken von „Iter“. Es erscheint eine Linie, die wahrscheinlich noch stark von Ihren Daten abweicht. Durch wiederholtes Drücken von „Iter“ sollte die Anpassung immer besser werden, erkennbar an der Fehlerquadratsumme χ^2 („chi-sqr“). Wenn sich χ^2 nicht mehr ändert, kann der Parameter C gefittet werden (Haken im Kästchen neben dem Parameter C). Iterieren Sie wieder so lange, bis sich χ^2 nicht mehr verbessert.
11. Für gewöhnlich sollten die so erhaltenen Parameter Ihre Messdaten optimal beschreiben. Sie werden vom Fitter inklusive Fehlerbereich angegeben. Bei dieser Optimierungsmethode besteht die Gefahr, dass man nicht das globale sondern nur ein lokales Minimum findet (erkennbar an unsinnigen Werten der Parameter). Dann muss die Prozedur mit neuen Startwerten und eventuell einer anderen Strategie wiederholt werden.

