

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 50375/2020
(22) Anmeldetag: 04.05.2020
(43) Veröffentlicht am: 15.10.2021

(51) Int. Cl.: **G01N 15/08** (2006.01)
G01N 5/02 (2006.01)
G01N 5/04 (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
RU 2141642 C1
DE 1623097 A1
EP 2325620 A2

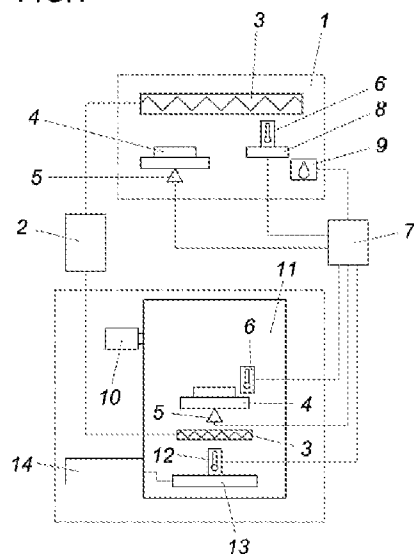
(71) Patentanmelder:
FH OÖ Forschungs & Entwicklungs GmbH
4600 Wels (AT)

(74) Vertreter:
Hübscher & Partner Patentanwälte GmbH
4020 Linz (AT)

(54) **Verfahren zur Bestimmung der Adsorptionsisotherme, -isobare und/oder -isostere eines ein Adsorptiv aufnehmenden mikroporösen Adsorptionsmittels**

(57) Es wird ein Verfahren zur Bestimmung der Adsorptionsisotherme, -isobare und/oder -isostere eines ein Adsorptiv aufnehmenden mikroporösen Adsorptionsmittels beschrieben. Um bei deutlich kleinerem Messaufwand eine rasche und dennoch ausreichend genaue Charakterisierung eines Adsorptionsmittels zu ermöglichen, wird vorgeschlagen, dass zunächst die Masse einer mit dem Adsorptiv gesättigten Probenmenge des Adsorptionsmittels bestimmt wird, wonach ein Messzyklus durchgeführt wird, im Rahmen dessen die Probenmenge ausgehend von einem Temperaturminimum bis zu einem Temperaturmaximum mit einer, einer monoton steigenden Temperierkurve folgenden, Temperatur beaufschlagt wird und zu vorgesehenen Messzeitpunkten die Temperatur der Probenmenge, die Masse der Probenmenge und die Konzentration des Adsorptivs in einem Sorptionsraum (1) gemessen werden, und durch Auftragen der von der Probenmenge aufgenommenen Adsorptivmenge über der im Messzeitpunkt vorherrschenden Gibbs-Energie die charakteristische Kurve des Adsorptionsmittels bestimmt wird, aus der in weiterer Folge mittels numerischer Berechnungen die Isothermen, Isobaren und/oder Isosteren für unterschiedliche Temperaturen, Drücke und/oder Beladungen berechnet werden.

FIG.1



Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur Bestimmung der Adsorptionsisotherme, -isobare und/oder -isostere eines ein Adsorptiv aufnehmenden mikroporösen Adsorptionsmittels beschrieben. Um bei deutlich kleinerem Messaufwand eine rasche und dennoch ausreichend genaue Charakterisierung eines Adsorptionsmittels zu ermöglichen, wird vorgeschlagen, dass zunächst die Masse einer mit dem Adsorptiv gesättigten Probenmenge des Adsorptionsmittels bestimmt wird, wonach ein Messzyklus durchgeführt wird, im Rahmen dessen die Probenmenge ausgehend von einem Temperaturminimum bis zu einem Temperaturmaximum mit einer, einer monoton steigenden Temperierkurve folgenden, Temperatur beaufschlagt wird und zu vorgesehenen Messzeitpunkten die Temperatur der Probenmenge, die Masse der Probenmenge und die Konzentration des Adsorptivs in einem Sorptionsraum (1) gemessen werden, und durch Auftragen der von der Probenmenge aufgenommenen Adsorptivmenge über der im Messzeitpunkt vorherrschenden Gibbs-Energie die charakteristische Kurve des Adsorptionsmittels bestimmt wird, aus der in weiterer Folge mittels numerischer Berechnungen die Isothermen, Isobaren und/oder Isosteren für unterschiedliche Temperaturen, Drücke und/oder Beladungen berechnet werden.

(Fig. 1)

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Bestimmung der Adsorptionsisotherme, -isobare und/oder -isostere eines ein Adsorptiv aufnehmenden mikroporösen Adsorptionsmittels.

Isolinien, wie Adsorptionsisotherme, -isobare und –isostere sind materialspezifische Kennlinien von Adsorptionsmitteln. Die Adsorptionsisotherme gibt die Beladung des Adsorptionsmittels bei veränderlicher Konzentration bzw. Dampfdruck bzw. Partialdruck des Adsorptivs und konstanter Temperatur an. Die Adsorptionsisobare beschreibt die Beladung des Adsorptionsmittels bei konstantem Dampfdruck und veränderlicher Temperatur. Isosteren sind Kennlinien konstanter Beladung des Adsorptionsmittels bei variierender Temperatur und variierender Konzentration bzw. variierendem Dampfdruck des Adsorptivs. Das Adsorptionsverhalten kann sich bei unterschiedlichen Temperaturen bzw. Drücken stark verändern, weswegen es von großem Interesse ist, zu den unterschiedlichen Temperaturen bzw. Drücken jeweils zugehörige Isolinien zu bestimmen. Adsorptionsisothermen eines Adsorptionsmittels können beispielsweise bestimmt werden, in dem das Adsorptionsmittel in einem Adsorptionsraum auf einer konstanten Temperatur gehalten wird und solange einem Adsorptiv einer bestimmten konstanten Konzentration bzw. eines bestimmten konstanten Dampfdrucks ausgesetzt wird, bis sich ein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt hat. Die damit einhergehende Massenerhöhung des Adsorptionsmittels wird gravimetrisch erfasst und stellt den ersten Messpunkt dar. Anschließend wird die Konzentration bzw. der Dampfdruck des Adsorptivs erhöht und wiederum solange gehalten bis das thermodynamische Gleichgewicht erneut erreicht ist. Die Massenerhöhung wird wiederum als weiterer Messpunkt notiert. Dies wird solange fortgesetzt, bis ausreichend viele Messpunkte im gewünschten

Bereich erzeugt wurden. Aus der Massenzunahme des Adsorptionsmittels kann auf die Beladung je Messpunkt geschlossen werden, welche über die Konzentration je Messpunkt aufgetragen, die Adsorptionsisotherme für eine bestimmte Temperatur ergibt. Soll nun die Adsorptionsisotherme bei einer anderen Temperatur ermittelt werden, so muss das Experiment bei den gewünschten konstanten Temperaturbedingungen wiederholt werden. Nachteilig daran ist der damit einhergehende große Messaufwand. Da zum Erreichen eines validen Ergebnisses an jedem Messpunkt gewartet werden muss, bis sich das thermodynamische Gleichgewicht eingestellt hat, nimmt die Ermittlung eines Feldes von mehreren Isothermen viel Zeit in Anspruch. Zudem sind gängige Messmethoden für beispielsweise Zeolithe nur für Probenmengen im mg-Bereich geeignet. Dies verlangt äußerst genaue gravimetrische Mess- und Fehlerkompensationsmethoden und kann oft nur unzureichend repräsentativen Aufschluss über makroskopisch bedingte Adsorptionsphänomene geben, da Adsorptionsmittel üblicherweise in granularer Form eingesetzt werden, wobei die Masse eines einzelnen Granulatkorns über den Messbereich von aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren, der im mg-Bereich liegt, hinausgeht.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs geschilderten Art vorzuschlagen, welches bei deutlich geringerem Messaufwand eine rasche und dennoch ausreichend genaue Charakterisierung eines Adsorptionsmittels erlaubt.

Die Erfindung löst die gestellte Aufgabe dadurch, dass zunächst die Masse einer mit dem Adsorptiv gesättigten Probenmenge des Adsorptionsmittels bestimmt wird, wonach ein Messzyklus durchgeführt wird, im Rahmen dessen die Probenmenge ausgehend von einem Temperaturminimum bis zu einem Temperaturmaximum mit einer, einer monoton steigenden Temperierkurve folgenden, Temperatur beaufschlagt wird und zu vorgesehenen Messzeitpunkten die Temperatur der Probenmenge, die Masse der Probenmenge und die Konzentration des Adsorptivs in einem Sorptionsraum gemessen werden, und durch Auftragen der von der Probenmenge aufgenommenen Adsorptivmenge über der im Messzeitpunkt

vorherrschenden Gibbs-Energie die charakteristische Kurve des Adsorptionsmittels bestimmt wird, aus der in weiterer Folge mittels numerischer Berechnungen die Isothermen, Isobaren und/oder Isosteren für unterschiedliche Temperaturen, Drücke und/oder Beladungen berechnet werden.

Zufolge dieser Maßnahmen genügt es, nur eine einzige Messreihe durchzuführen, um auf Isolinien bei beliebigen Temperaturen, Partialdrücken bzw. Konzentrationen des Adsorptivs oder Beladungen des Adsorptionsmittels rückzurechnen. Hierzu wird nur die charakteristische Kurve des Adsorptionsmittels benötigt, welche durch das erfindungsgemäße Verfahren bestimmt werden kann. Aus der erhaltenen charakteristischen Kurve können unter Berücksichtigung der Beladung des Adsorptionsmittels, der Temperatur des Adsorptionsmittels und der Konzentration des Adsorptivs im Sorptionsraum die Isolinien, wie im Ausführungsbeispiel dargelegt, ausgerechnet werden. Ist als Adsorptiv Wasserdampf vorgesehen, so kann zur Ermittlung der Konzentration des Adsorptivs, die Luftfeuchtigkeit im Sorptionsraum gemessen werden und dadurch auf die Konzentration bzw. auf den Partialdruck des Adsorptivs geschlossen werden. Das Verfahren umgeht dabei den Umstand, dass der Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts nach jeder Zustandsänderung an einem neuen Messpunkt abgewartet werden muss und bedient sich stattdessen eines dynamischen Verfahrens mit einer konstanten jedoch kontrollierbaren Abweichung vom thermodynamischen Adsorptionsgleichgewicht. Dies bedeutet, dass nicht alle Temperatur- und Partialdruck-Zustände sprunghaft angesteuert und dort solange gehalten werden müssen, bis sich ein Adsorptionsgleichgewicht eingestellt hat. Stattdessen wird mithilfe einer einstellbaren und hinreichend langsamen Temperaturrampe als Temperierkurve ein durchgehender Verlauf der Gibbs-Energie erzeugt und während der Veränderung der Gibbs-Energie, die ja proportional zur Temperatur und mit geringer werdenden Adsorptiv-Dampfdruck bzw. Adsorptiv-Partialdruck steigt, die Beladung des Adsorptionsmittels gravimetrisch erfasst. Mit steigender Gibbs-Energie bzw. Temperatur nimmt die Beladung und daher die Masse der zu Messbeginn gesättigten Probenmenge ab. Gesättigt bedeutet in diesem Fall nicht unbedingt, dass alle Poren des Adsorptionsmittels vollständig gefüllt sein müssen. Die

Probenmenge soll sich jedoch bei Raumtemperatur annähernd im thermodynamische Adsorptionsgleichgewicht mit dem Adsorptiv befinden. Besonders geeignet ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Bestimmung von Isolinien mikroporöser Adsorptionsmittel, wie beispielsweise synthetische Zeolithe und Trocknungsmittel. Deren Temperaturbeständigkeit kann demnach die Obergrenze der Temperierkurve bestimmen. Bei bisherigen Versuchen erwies sich ein Temperaturbereich der Temperierkurve zwischen Raumtemperatur (20°C) und 300°C als geeignet, um einen ausreichend breiten Bereich der charakteristischen Kurve darzustellen, was in etwa einer Gibbs-Energie zwischen 200J/g und 2500J/g bei Verwendung von Wasser bzw. Wasserdampf als Adsorptiv entspricht. Die Probenmenge kann zwischen 4h und 24h der der Temperierkurve folgenden Temperatur ausgesetzt sein um ausreichend repräsentative Ergebnisse zu erhalten.

Um unabhängig von der Raumtemperatur repräsentative Messbedingungen zu schaffen, wird vorgeschlagen, dass die monoton steigende Temperierkurve einen Konditionierungsabschnitt eines konstanten Temperaturminimums und einen Heizabschnitt konstanter Steigung aufweist. Durch den Konditionierungsabschnitt der Temperierkurve kann sichergestellt werden, dass die Probe des Adsorptionsmittels einen reproduzierbaren Anfangszustand erreicht. Das Temperaturminimum des Konditionierungsabschnitts kann beispielsweise der Raumtemperatur oder einer Temperatur knapp oberhalb der Raumtemperatur entsprechen. Das Adsorptionsmittel kann über mehrere Stunden auf diesem Temperaturminimum konstant gehalten werden, wonach das Adsorptionsmittel mit einer Temperaturrampe konstanter Steigung als Heizabschnitt beaufschlagt werden kann.

Um den Messvorgang validieren und gleichzeitig in Abhängigkeit des Adsorptionsmittels ein möglichst effizientes und damit rasches Messverfahren etablieren zu können, kann nach Erreichen des Temperaturmaximums die Temperatur der Probenmenge auf das Temperaturminimum gesenkt und solange auf diesem Temperaturminimum gehalten werden, bis die Probenmenge gesättigt ist und anschließend ein weiterer Messzyklus eingeleitet wird, wobei sich die

Steigung des Heizabschnittes der Temperierkurve jedes Messzyklus von der Steigung des Heizabschnittes der Temperierkurve der vorigen Messzyklen unterscheidet. Ein Messzyklus beinhaltet demnach die Datenmessung der Beladung des Adsorptionsmittels bei der Beaufschlagung des Adsorptionsmittels mit einer vorgegebenen Temperierkurve, die die Probenmenge des Adsorptionsmittels von dem Temperaturminimum auf ein Temperaturmaximum aufheizt, wodurch ein Massenverlust des Adsorptionsmittels gemessen werden kann. Neben der Beladung werden auch die Konzentration bzw. der Dampfdruck des Adsorptivs und die Temperatur des Adsorptionsmittels zu jedem Messzeitpunkt gemessen. Nach dem ersten Messzyklus kann die Temperatur der Probenmenge wieder auf das Temperaturminimum gebracht werden, dort bis zum Erreichen eines konstanten Adsorptionsgleichgewichts bzw. bis zum Erreichen des reproduzierbaren Anfangszustandes gehalten werden. Es können beliebig viele weitere Messzyklen gestartet werden. Während der Konditionierungsabschnitt der Temperierkurve auf gleiche Weise ausgeführt werden kann, weist der Heizabschnitt der Temperierkurve jedes weiteren Messzyklus eine größere bzw. kleinere Steigung auf, wodurch die Dauer des Aufheizens verkürzt bzw. verlängert wird. Es empfiehlt sich jedoch, als ersten Messzyklus eine Heizkurve geringer Steigung zu wählen, um die Abweichung vom thermodynamischen Adsorptionsgleichgewicht möglichst klein zu halten und bei jedem weiteren Messzyklus die Steigung sukzessive zu erhöhen und damit die Heizdauer zu verringern. Während jedem Messzyklus wird wiederum regelmäßig die Beladung und Temperatur des Adsorptionsmittels und die Konzentration des Adsorptivs bestimmt und gegen die Gibbs-Energie aufgetragen, wodurch je Messzyklus eine eigene Messkurve entsteht. Diese Messkurven können übereinandergelegt werden. Unterscheidet sich eine durch eine Heizkurve großer konstanter Steigung erzeugte Messkurve deutlich von den durch Heizkurven niedrigerer konstanter Steigung erzeugten Messkurven, so wurde das Adsorptionsmittel zu schnell aufgeheizt, um ein Adsorptionsgleichgewicht zu erreichen. Jener kürzeste Messzyklus, dessen gemessene Messkurve sich mit den längeren Messzyklen deckt, kann als zeitlich effizientester Messzyklus gesehen werden, der gerade noch ein ausreichend genaues Ergebnis für die Berechnung der charakteristischen Kurve liefert.

Um eine Erweiterung der Messkurve in Richtung der maximalen Beladung des Adsorptionsmittels zu erzielen, empfiehlt es sich, dass wenigstens ein Messzyklus in einem luftleeren, mit Adsorptiv gesättigten Raum erfolgt, wobei die Probenmenge mit einer, einer Temperierkurve folgenden Temperatur beaufschlagt wird und wobei die Temperierkurve einen Konditionierungsabschnitt eines konstanten Temperaturminimums und zur Temperierung und zur Einstellung des Dampfdruckes bzw. Partialdruckes des Adsorptivs einen streng monoton fallenden Kühlabschnitt aufweist. Durch die Abkühlung wird der Dampfdruck des Adsorptivs gesenkt, wodurch sich das Adsorptionsgleichgewicht in Richtung größerer Beladung verschiebt. Demzufolge kann die Messkurve im Bereich kleiner Gibbs-Energien ausreichend genau aufgelöst werden. Wird als Adsorptiv Wasserdampf eingesetzt, kann durch Anlegen eines Unterdrucks der relative Anteil der Wassermoleküle erhöht werden, wodurch die Adsorption beschleunigt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in einer Vorrichtung mit einer in einem Sorptionsraum angeordneten Aufnahmeschale für eine definierte Probenmenge des Adsorptionsmittels, einer mit der Aufnahmeschale wirkverbundenen Wägezelle und einem Temperatursensor, durchgeführt werden, die sich dadurch auszeichnet, dass im Sorptionsraum ein Sensor zur Konzentrationsmessung des Adsorptivs, ein zur Erzeugung einer Temperierkurve mit einer Steuereinrichtung verbundenes Temperierelement und eine zweite Aufnahmeschale für eine zweite definierte, gleiche Probenmenge, in welcher der Temperatursensor vorgesehen ist, angeordnet sind. Da das Verfahren aufgrund des großen Probenraums und der Belastbarkeit der Wägezelle für vergleichsweise große Probenmengen im 10-20 g-Bereich eingesetzt werden kann, können handelsübliche Wägezellen, beispielsweise Kraftmesszellen, eingesetzt werden, ohne aufwändige Messkompensationsmaßnahmen treffen zu müssen. Um die Temperatur des Adsorptionsmittels während des gesamten Verfahrens messen zu können, ohne die gravimetrische Bestimmung der Probenmenge zu beeinflussen, weist die Vorrichtung im Sorptionsraum eine zweite Aufnahmeschale auf, in der die gleiche Masse an Probenmenge wie in der ersten Aufnahmeschale eingewogen wird. Die Aufnahmeschalen sind symmetrisch im Sorptionsraum angeordnet, damit beide in

den jeweiligen Aufnahmeschalen angeordneten Probenmengen den gleichen physikalischen Bedingungen ausgesetzt sind. In der auf der Wägezelle angeordneten Aufnahmeschale wird demnach die Masse der Probenmenge gemessen und in der zweiten Aufnahmeschale wird die Temperatur der Probenmenge bestimmt. Die erfindungsgemäße Beaufschlagung des Adsorptionsmittels mit einer, einer monoton steigenden Temperierkurve folgenden, Temperatur wird über ein Temperierelement ermöglicht, welches über eine Steuereinrichtung geregelt wird. Damit von der ermittelten charakteristischen Kurve auf die Isothermen, Isobaren und/oder Isosteren geschlossen werden kann, muss neben der Beladung und der Temperatur des Adsorptionsmittels auch die Konzentration bzw. der Partialdruck des Adsorptivs bekannt sein. Dies wird durch einen Sensor zur Konzentrationsmessung des Adsorptivs im Sorptionsraum erreicht. Ist das Adsorptiv in der Raumluft enthaltenes Wasser, so kann dessen Konzentration bzw. Partialdruck durch einen Feuchtesensor, der die Luftfeuchtigkeit der im Sorptionsraum vorherrschenden Luft bestimmt werden.

Damit die Vorrichtung auch zu einer umfassenden Bestimmung der charakteristischen Kurve eingesetzt werden kann, wird vorgeschlagen, dass der Sorptionsraum gasdicht verschließbar und über eine Vakuumpumpe evakuierbar ist und dass zum Einbringen des über eine Temperierkontrolleinheit kühlbaren Adsorptivs eine Zubringleitung vorgesehen ist. Es ist denkbar, dass die Vorrichtung über zwei Sorptionsräume verfügt, wobei ein Sorptionsraum gasdicht verschließbar und evakuierbar und der andere offen ausgestaltet ist. Während der offene Sorptionsraum das in der Umgebungsluft enthaltene Wasser als Adsorptiv verwenden kann, müssen im abgeschlossenen, evakuierbaren Adsorptionsraum Zubringleitungen für das Adsorptiv, beispielsweise für das Wasser oder Ethanol, vorgesehen sein.

In der Zeichnung ist der Erfindungsgegenstand beispielsweise dargestellt. Es zeigen

Fig. 1 einen schematischen Aufbau einer erfindungsgemäßen Vorrichtung,

Fig. 2 von einem Temperierelement der erfindungsgemäßen Vorrichtung erzeugte Temperierkurven,

Fig. 3 mehrere vom erfindungsgemäßen Verfahren erzeugte Messkurven eines Adsorptionsmittels,

Fig. 4 eine analytisch modellierte charakteristische Kurve und

Fig. 5 aus der charakteristischen Kurve berechnete Isothermen bei verschiedenen Temperaturen.

Eine erfindungsgemäße Vorrichtung weist, wie dies der Fig. 1 zu entnehmen ist, einen Sorptionsraum 1 auf, in welchem ein über eine Steuereinrichtung 2 regelbares Temperierelement 3 angeordnet ist. Das Temperierelement 3 dient zum Aufheizen eines in einer Aufnahmeschale 4 angeordneten Probenmenge eines Adsorptionsmittels. Die Beladung und daher die Masse der Probenmenge ändert sich bei variierender Temperatur. Diese Massenänderung wird von einer Wägezelle 5 aufgezeichnet und als Messpunkt gemeinsam mit der vom Temperatursensor 6 aufgenommenen Temperatur zum Zeitpunkt der Messung des Messpunktes an eine Datenverarbeitungseinheit 7 übermittelt. Damit der Temperatursensor 6 die gravimetrische Bestimmung durch die Wägezelle 5 nicht negativ beeinflusst, ist eine zweiten Aufnahmeschale 8 vorgesehen, in welcher der Temperatursensor 6 angeordnet ist. Ein Feuchtigkeitssensor 9 übermittelt die momentane relative Luftfeuchtigkeit zum Zeitpunkt der Messung des Messpunktes an die Datenverarbeitungseinheit 7. Aufgrund der regelmäßig aufgezeichneten Daten kann die Beladung des Adsorptionsmittels gegen die Gibbs-Energie aufgetragen werden, wodurch die charakteristische Kurve des Adsorptionsmittels ermittelt werden kann.

Die Vorrichtung kann zudem über einen zweiten über eine Vakuumpumpe 10 evakuierbare, als Sorptionsraum 1 wirkende Sorptionskammer 11 verfügen, in der analog zum offenen Sorptionsraum 1 ein Temperierelement 3, eine Aufnahmeschale 4, eine Wägezelle 5, ein Temperatursensor 6 für das Adsorptionsmittel vorgesehen ist. Zusätzlich ist ein Temperatursensor 12 für das Adsorptiv vorgesehen, welches über eine Zubringleitung in eine Adsorptivschale 13 eingebracht werden kann, von wo das Adsorptiv in ihre Dampfphase übergeht. Das

Adsorptiv kann über eine Kühlschlange gekühlt und dessen Temperatur über eine Temperaturkontrolleinheit 14 geregelt werden, wodurch zu jedem Messzeitpunkt auf den Dampfdruck des Adsorptivs, beispielsweise Wasser, geschlossen werden kann. Im Gegensatz zur Temperaturmessung in der Referenzschale 8 im Reaktionsraum 1 wird im Reaktionsraum 11 die Temperatur des Adsorptionsmittels mit einem Folienfühler als Temperatursensor 6 gemessen.

Ausführungsbeispiel:

In folgendem Ausführungsbeispiel wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Bestimmung der charakteristischen Kurve von Zeolith als Adsorptionsmittel und Wasser bzw. Wasserdampf als Adsorptiv beispielhaft beschrieben.

Beispielhafte Probenvorbereitung:

In einem ersten Schritt wird eine Probenmenge des Adsorptivs zwischen 10g und 20g Zeolith eingewogen und in einem Ofen bei einer Temperatur über Raumtemperatur beispielsweise 30 °C für mindestens 3h konditioniert, um Gewichtsänderungen während der Messvorbereitung zu verhindern, wobei die exakte Masse der Probenmenge nach Konditionierung notiert wird. Selbiges wird mit einer zweiten und optional mit einer dritten Probenmenge gleicher Masse durchgeführt. Die genaue Masse der zweiten Probenmenge muss nicht notiert werden. Da diese jedoch als Referenz zur Temperaturmessung herangezogen wird, sollte die Masse der zweiten Probenmenge der Massen der anderen Probenmenge entsprechen. Ein Fehler < 0,5 % ist tolerierbar.

Anschließend wird die erste Probenmenge in die Aufnahmeschale 4 im Sorptionsraum 1, die zweite Probenmenge in die Aufnahmeschale 8 und die optionale dritte Probenmenge in die Aufnahmeschale 4 der Sorptionskammer 11 überführt.

Beispielhafter Messvorgang

Zuerst wird eine gewünschte Temperierkurve in die Steuereinrichtung 2 einprogrammiert. Die im beispielhaften Messvorgang gewählte, vom Temperierelement 3 erzeugte Temperierkurve kann, wie der Fig. 2 zu entnehmen, einen Konditionierungsabschnitt 15 einer konstanten Temperatur $T_{\min}$ (30°C) aufweisen. Der Konditionierungsabschnitt 15 wird für 3h gehalten, um einen stationären Gleichgewichtszustand zwischen Adsorptionsmittel und Adsorptiv zu erreichen. Anschließend wird über eine Dauer von 16h die Probenmenge des Adsorptionsmittels mit einem streng monoton steigenden Heizabschnitt 16 beaufschlagt. Der Heizabschnitt 16 erstreckt sich zwischen dem Temperaturminimum $T_{\min}$ (30°C) und einem Temperaturmaximum $T_{\max}$ (250°C) und weist daher eine Steigung von 13,75°C/h auf.

Während des Messvorgangs werden zu vorgesehenen Messzeitpunkten die Masse der in der im Sorptionsraum 1 vorgesehenen Aufnahmeschale 4 angeordnete Probenmenge durch die Wägezelle 5, die relative Luftfeuchtigkeit durch den Feuchtigkeitssensor 9 und die Temperatur des in der Aufnahmeschale 8 Adsorptionsmittels durch den Temperatursensor 6 gemessen und an die Datenverarbeitungseinheit 7 übermittelt. Die vorgesehenen Messzeitpunkte sind in der Regel zeitlich gering voneinander beabstandet, sodass man von einer kontinuierlichen Messung sprechen kann.

Anschließend kann die Temperierkurve wieder schlagartig auf $T_{\min}$ gebracht werden und dort zwischen 4h und 6h gehalten werden, sodass die Probenmenge die Temperatur $T_{\min}$ und das Adsorptionsgleichgewicht bei $T_{\min}$ erreicht.

Danach wird der Messvorgang dreimal wiederholt, wobei die Heizabschnitte, welche sich zwischen dem Temperaturminimum $T_{\min}$ (30°C) und einem Temperaturmaximum $T_{\max}$ (250°C) erstrecken, unterschiedliche Steigungen aufweisen. So dauert das Aufheizen beim zweiten Messvorgang 12h (Steigung des Heizabschnitts von 18,333 °C/h), beim dritten Messvorgang 8h (Steigung des Heizabschnitts von 27,5 °C/h) und beim vierten Messvorgang 4h (Steigung des Heizabschnitts von 55 °C/h).

Die Messung in der evakuierten Sorptionskammer 11 erfolgt analog zur Messung im Sorptionsraum 1, wobei die Temperierkurve nun einen streng monoton fallenden Kühlabschnitt 17 mit negativer Steigung aufweist. Der Kühlabschnitt 17 erstreckt sich zwischen den $T_{\max, \text{Vakuum}}$ (15°C) und $T_{\min, \text{Vakuum}}$ (0°C) und kann beispielsweise über eine Dauer von 1h bis 12h erfolgen.

Wie in der Fig. 3 offenbart, sind auch die maximale Sättigung 18 und der wasserfreie Zustand 19 des Adsorptionsmittels aufgetragen. Die maximale Sättigung kann mit einem empirischen Verfahren bestimmt werden, in dem eine Probenmenge des Adsorptionsmittels für etwa drei Tage in einem abgeschlossenen Gefäß mit Wasserdampf beaufschlagt wird und durch Messung der Massenzunahme auf die maximale Sättigung 18 geschlossen wird. Der wasserfreie Zustand 19 kann durch Feststellung der Massenänderung des Adsorptionsmittels nach einer Erhitzung in einem Ofen bei 300°C für 1-2h erfolgen. Die in der Fig. 3 ersichtlichen Fluktuationen des Messsignals stammen nicht aus Inhomogenitäten des Reaktionsverlaufes, sondern sind zufällige Schwankungen des Messsignals, beispielsweise ein Rauschen aus der digitalen Messsignalverarbeitung, das aufgrund der einfach gehaltenen Messtechnik sichtbar wird, aber die Qualität bzw. Interpretierbarkeit der Messung nicht auf negative Weise beeinflusst.

Berechnung der Charakteristischen Kurve

Da zu jedem Messpunkt die Beladung und die Temperatur des Adsorptionsmittels und somit auch die Temperatur der adsorbierten Phase bekannt ist, kann mithilfe der Formel

$$W = \frac{C}{\rho(T)} \quad \text{Gl. 1}$$

das vom Adsorptionsmittel adsorbierte Volumen je Messpunkt bestimmt werden, wobei W für das adsorbierte Volumen steht und C für die Beladung des Adsorptionsmittels. Die Dichte ρ der adsorbierten Phase ist temperaturabhängig.

Das adsorbierte Volumen wird abschließend, wie in Fig. 3 zu sehen, gegen die Gibbs-Energie ΔF zu jedem Messzeitpunkt aufgetragen und kann durch die Formel

$$\Delta F = R \cdot T \cdot \ln \frac{p_s}{p_x} \quad \text{Gl. 2}$$

errechnet werden. R ist dabei die Gaskonstante, T die Temperatur in K, p_s der Sättigungsdampfdruck über dem Adsorptionsmittel und p_x der Partialdruck des Adsorptivs, also des Wasserdampfs. Auf p_x kann demnach durch die Messung der Luftfeuchtigkeit geschlossen werden. Bei der Vakuummessung kann auf p_x durch die vom Temperatursensor 12 gemessene Temperatur unter Zuhilfenahme der Magnus-Formel geschlossen werden.

Die so erhaltenen Messkurven können zur Bestimmung der charakteristischen Kurve des Adsorptionsmittels über die von Dubinin-Astakhov empirisch hergeleitete Gleichung angenähert werden:

$$W = W_0 \cdot e^{-\left(\frac{\Delta F}{E}\right)^n} \quad \text{Gl. 3}$$

Fig. 3 zeigt dabei die Messkurven unterschiedlicher Messzyklen, wobei jeder Messzyklus eine unterschiedliche Temperierkurve aufweist, also einen monoton steigenden Heizabschnitt unterschiedlicher Steigung. Die Messkurven der Messzyklen, bei dem $T_{\min}$ auf $T_{\max}$ über eine Dauer von 16h bzw. 12h gesteigert wurde, liefern nahezu identische Ergebnisse. Die Messkurven der Messzyklen, bei denen ein steilerer Heizabschnitt gewählt wurde (Aufheizung über 8h bzw. 4h) weichen von den anderen beiden Messkurven ab und liefern daher nur mehr ungenaue Ergebnisse. Aus der Fig. 3 wird weiter deutlich, dass die Messkurve 16h bei bereits geringerer Gibbs-Energie als die übrigen Kurven beginnt. Diese Werte wurden mithilfe eines Messzyklus im Vakuum und unter Einwirkung einer Temperierkurve mit einem Kühlabschnitt 17 auf die Probenmenge gemessen.

Wie in Fig. 4 verdeutlicht wird, kann durch Fitten bzw. durch Durchführung einer Ausgleichungsrechnung der Kurve auf W_0 (maximal aufnehmbares Adsorptivvolumen), E (charakteristische Adsorptionsenergie) und auf n (Ordnung der Verteilung) und damit auf die charakteristische Kurve geschlossen werden. Üblicherweise wird dies mithilfe mathematischer Optimierungsmethoden durchgeführt.

Berechnung der Isotherme

Mit der gewünschten Temperatur T_{iso} kann $\rho(T_{iso})$ und auf $p_s(T_{iso})$ berechnet werden. Die Gleichung 4, die eine Zusammenführung der Gleichungen 1 -3 darstellt, kann dazu verwendet werden, die Beladung C des Adsorptionsmittels gegen den Parameter p_x aufzutragen, wodurch, wie der Fig. 5 zu entnehmen ist, für beliebige T_{iso} Temperaturen die Isotherme berechnet werden können.

$$C = \rho(T_{iso}) \cdot W_0 \cdot e^{-\left(\frac{R \cdot T_{iso} \cdot \ln \frac{p_s}{p_x}}{E}\right)^n} \quad \text{Gl. 4}$$

Zur Berechnung der Isobare für einen bestimmten Druck wird p_x konstant gehalten und die Beladung C gegen die Temperatur als variierender Parameter aufgetragen.

Für die Berechnung der Isosteren wird die Beladung C konstant gehalten und p_x gegen T aufgetragen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Bestimmung der Adsorptionsisotherme, -isobare und/oder -isostere eines ein Adsorptiv aufnehmenden mikroporösen Adsorptionsmittels dadurch gekennzeichnet, dass zunächst die Masse einer mit dem Adsorptiv gesättigten Probenmenge des Adsorptionsmittels bestimmt wird, wonach ein Messzyklus durchgeführt wird, im Rahmen dessen die Probenmenge ausgehend von einem Temperaturminimum bis zu einem Temperaturmaximum mit einer, einer monoton steigenden Temperierkurve folgenden, Temperatur beaufschlagt wird und zu vorgesehenen Messzeitpunkten die Temperatur der Probenmenge, die Masse der Probenmenge und die Konzentration des Adsorptivs in einem Sorptionsraum (1) gemessen werden, und durch Auftragen der von der Probenmenge aufgenommenen Adsorptivmenge über der im Messzeitpunkt vorherrschenden Gibbs-Energie die charakteristische Kurve des Adsorptionsmittels bestimmt wird, aus der in weiterer Folge mittels numerischer Berechnungen die Isothermen, Isobaren und/oder Isosteren für unterschiedliche Temperaturen, Drücke und/oder Beladungen berechnet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die monoton steigende Temperierkurve einen Konditionierungsabschnitt (15) eines konstanten Temperaturminimums und einen Heizabschnitt (16) konstanter Steigung aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass nach Erreichen des Temperaturmaximums die Temperatur der Probenmenge auf das Temperaturminimum gesenkt und solange auf diesem Temperaturminimum gehalten wird, bis die Probenmenge gesättigt ist und anschließend ein weiterer Messzyklus eingeleitet wird, wobei sich die Steigung des Heizabschnittes (16) der

Temperierkurve jedes Messzyklus von der Steigung des Heizabschnittes (16) der Temperierkurve der vorigen Messzyklen unterscheidet.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens ein Messzyklus in einem luftleeren, mit Adsorptiv gesättigten Raum erfolgt, wobei die Probenmenge mit einer, einer Temperierkurve folgenden Temperatur beaufschlagt wird und wobei die Temperierkurve einen Konditionierungsabschnitt (15) eines konstanten Temperaturminimums und zur Temperierung und zur Einstellung des Gasdruckes des Adsorptivs einen streng monoton fallenden Kühlabschnitt (17) aufweist.

5. Vorrichtung zur Bestimmung der Adsorptionsisotherme eines ein Adsorptiv aufnehmenden Adsorptionsmittels mit einer in einem Sorptionsraum (1) angeordneten Aufnahmeschale (4) für eine definierte Probenmenge des Adsorptionsmittels, einer mit der Aufnahmeschale (4) wirkverbundenen Wägezelle (5) und einem Temperatursensor (6), dadurch gekennzeichnet, dass im Sorptionsraum (1) ein Sensor zur Konzentrationsmessung des Adsorptivs (9), ein zur Erzeugung einer Temperierkurve mit einer Steuereinrichtung (2) verbundenes Temperierelement (3) und eine zweite Aufnahmeschale (8) für eine zweite definierte, gleiche Probenmenge, in welcher der Temperatursensor (6) vorgesehen ist, angeordnet sind.

6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Sorptionsraum (1) gasdicht verschließbar und über eine Vakuumpumpe (10) evakuierbar ist und dass zum Einbringen des über eine Temperierkontrolleinheit (14) kühlbaren Adsorptivs eine Zubringleitung vorgesehen ist.

FIG.1

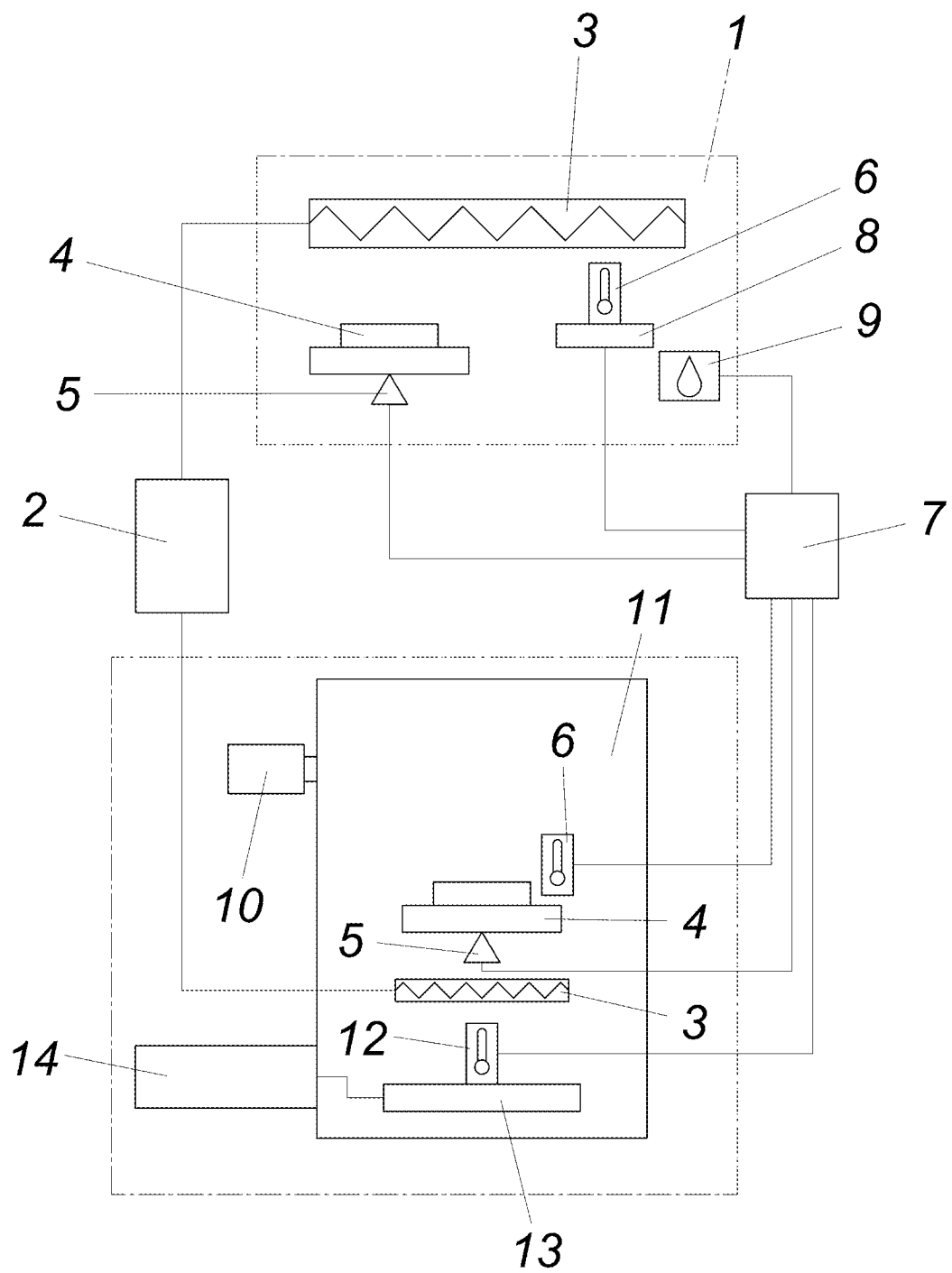


FIG.2

