

Prom. Nr. 3540

**Über
die hydrothermale Alterung
von Silicagelen**

Von der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

MARCEL ROBERT BÜHLMANN

dipl. Ing.-Chem. ETH

von Ruswil (Kt. Luzern) und Basel

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer

Korreferent: Herr Prof. Dr. N. Ibl

Juris-Verlag Zürich
1964

Leer - Vide - Empty

In Erinnerung an meinen Vater

Leer - Vide - Empty

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. A. Guyer,

unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstanden ist, möchte ich an dieser Stelle für sein mir stets entgegengebrachtes Wohlwollen bestens danken.

Mein ganz besonderer Dank gebührt

Herrn Dr. B. Böhlen

für seine wertvollen Ratschläge sowie für seine stete Hilfsbereitschaft.

Leer - Vide - Empty

INHALTSVERZEICHNIS

	EINLEITUNG	11
1.	THEORETISCHER TEIL	12
1.1.	LITERATURBESPRECHUNG	12
1.2.	STRUKTURBESTIMMUNG PORÖSER STOFFE	15
1.2.1.	Allgemeines	15
1.2.2.	Oberflächenbestimmung	15
1.2.2.1.	Theorie von BRUNAUER, EMMETT und TELLER	16
1.2.2.2.	Theorie von HUETTIG	18
1.2.3.	Bestimmung der Porenradien und deren Verteilung	19
1.2.3.1.	Porenradien nach EMMETT und DE WITT	19
1.2.3.2.	Porenradienverteilung nach FOSTER	20
1.2.3.3.	Druckporosimetrie	21
1.2.3.3.1.	Porenradienverteilung nach der Quecksilberpenetrations- methode	22
1.2.3.3.2.	Kritische Betrachtungen zur Druckporosimetrie	23
1.2.4.	Hysteresis und geometrische Form der Poren	28
1.2.4.1.	Allgemeines	28
1.2.4.2.	Typus A Hysteresis	30
1.2.4.2.1.	Beidseitig offene Zylinderporen	30
1.2.4.2.2.	Beidseitig offene Zylinderporen mit leichten Erweiterungen	31
1.2.4.2.3.	Beidseitig offene Poren mit rechteckigem Querschnitt	31
1.2.4.2.4.	Weithalsige "ink-bottle" Poren	32
1.2.4.2.5.	Beidseitig offene Zylinderporen mit einer Verengung	32
1.2.4.2.6.	"Ink-bottle" mit kurzen, engem Hals	33
1.2.4.2.7.	Beidseitig offene, weite Poren mit kurzen, engen Hälsen	33

1.2.3.2.8.	Längsaufgeschnittene Zylinderporen	33
1.2.4.3.	Typus B Hysterese	34
1.2.4.3.1.	Offene, schlitzförmige Poren mit parallelen Wänden	35
1.2.4.3.2.	Poren mit sehr weiten Bäuchen und kurzen, engen Hälsen	35
1.2.4.4.	Typus C Hysterese	35
1.2.4.4.1.	Konische und doppelkonische Poren	36
1.2.4.4.2.	Keilförmige, beidseitig offene Poren	37
1.2.4.5.	Typus D Hysterese	37
1.2.4.6.	Typus E Hysterese	38
1.2.4.6.1.	Röhrenförmige und "ink-bottle" Poren mit sackartigen Erweiterungen und kurzen, engen Hälsen	38
1.2.4.7.	Analyse einer Sorptionshysterese	39
2.	EXPERIMENTELLER TEIL	40
2.1.	PROBLEMSTELLUNG	40
2.2.	HERSTELLUNG DER ALTERUNGSPRODUKTE	41
2.2.1.	Beschreibung der Apparatur	41
2.2.2.	Durchführung der hydrothermalen Alterung	41
2.3.	CHARAKTERISIERUNG DER PRODUKTE	44
2.3.1.	Charakterisierung mittels der Stickstoff-Tieftemperatur-Sorptionsisothermen	44
2.3.1.1.	Bestimmung der Stickstoff-Tieftemperatur-Sorptionsisothermen	44
2.3.1.2.	Auswertung der Stickstoff-Tieftemperatur-Sorptionsisothermen	46
2.3.2.	Druckporosimetrische Bestimmung der Makroporen	49
2.3.3.	Bestimmung der Silanolgruppenzahl	50
2.3.4.	Bestimmung der scheinbaren und der wahren Dichte	53

2.4..	MESSUNGEN UND RESULTATE	55
2.4.1.	Engporiges Silicagel SE	55
2.4.1.1.	Einfluss der Vorbehandlung des Geles auf dessen Umwandlung durch hydrothermale Alterung	56
2.4.1.2.	Einfluss von Behandlungszeit und Temperatur auf die Veränderung der charakteristischen Eigenschaften von SE durch hydrothermale Alterung	57
2.4.1.2.1.	Zusammenstellung der Kenngrößen	57
2.4.1.2.2.	Einfluss der Temperatur auf die einzelnen Kenngrößen	57
2.4.1.2.3.	Einfluss der Behandlungsdauer auf die einzelnen Kenngrößen	62
2.4.1.2.4.	Einfluss von Behandlungszeit und Temperatur auf die Porenradienverteilung nach FOSTER	63
2.4.1.2.5.	Durch hydrothermale Alterung unveränderte Kenngrößen	65
2.4.1.3.	Mathematische Beziehungen und numerische Erfassung der Zusammenhänge zwischen den Kenngrößen und der Behandlungszeit und Temperatur	66
2.4.1.3.1.	Mathematischer Zusammenhang zwischen spezifischer Oberfläche und Behandlungsdauer	66
2.4.1.3.2.	Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Werte m_T und k_T	68
2.4.1.3.3.	Theorie zur TSCHEBYSCHJEFF-Approximation	70
2.4.1.3.4.	Approximation des mathematischen Zusammenhanges zwischen der Konstanten k_T und der Temperatur	76
2.4.1.3.5.	Berechnung der spezifischen Oberfläche und deren Abbaugeschwindigkeit aus den Reaktionsbedingungen und der Ausgangsoberfläche	81
2.4.1.3.6.	Berechnung der mittleren Porenradien r_{av} in Abhängigkeit von Behandlungszeit und Temperatur	83
2.4.1.3.7.	Berechnung der Silanolgruppenzahl in Abhängigkeit von Behandlungszeit und Temperatur	84
2.4.1.4.	Hydrothermale Alterung in verdünnter Wasserdampf-atmosphäre	85
2.4.2.	Mittelporiges Silicagel SM	90
2.4.3.	Weitporiges Silicagel SW	98

2.4.4.	Erklärung der Vorgänge bei der Strukturumwandlung von Silicagelen durch hydrothermale Alterung	101
2.5.	SCHLUSSBETRACHTUNGEN	106
	ZUSAMMENFASSUNG	108
	LITERATURVERZEICHNIS	110

EINLEITUNG

Die rapide Entwicklung der Adsorption als Einheitsoperation und die Fortschritte in der Katalyse bewirken eine immer grössere Wichtigkeit der kapillaraktiven Feststoffe, d. h. solcher mit einer grossen inneren Oberfläche. In der Adsorption werden sie als eigentliche Träger der Adsorptionskräfte, also als Adsorptionsmittel benötigt und in der Katalyse als Trägermaterialien oder als Katalysatoren selbst.

Bei den kapillaraktiven Produkten sind immer wieder die drei Hauptvertreter Aktivkohle, aktive Tonerde und Silicagel anzutreffen. Bedingt durch die chemische Zusammensetzung und die physikalischen Eigenschaften ergeben sich für diese drei Produkte unterschiedliche Anwendungsmöglichkeiten.

Während Aktivkohle hauptsächlich in der Gasreinigung (Gasmaske) und in der Lösungsmittelrückgewinnung zur Anwendung gelangt, wird aktive Tonerde eher als Katalysator oder als Katalysatorträger und in Trocknungsprozessen der Gastechnik verwendet. Silicagel wird vorwiegend zur Trocknung von feuchten Gasen und Dämpfen, wie auch zur Luftkonditionierung und zur Lösungsmittelrückgewinnung eingesetzt.

Je nach Anwendungsgebiet werden die mannigfaltigsten Ansprüche an die Kapillarprodukte gestellt. Es drängt sich in jedem Fall die Frage auf, ob diese Produkte unter den herrschenden Betriebsbedingungen verändert werden und eine rasche Alterung eintritt, was meistens einer Qualitätsverminderung gleichkommt. Gerade vom Silicagel ist bekannt, dass es sowohl Alterungserscheinungen im normalen Dauergebrauch wie auch bei thermischer Beanspruchung aufweist. Die Alterung im normalen Dauergebrauch wie z. B. in einem Trocknungsprozess bei Normaldruck ist zwar gering, so dass Silicagel ohne Bedenken als Adsorptionsmittel eingesetzt werden darf.

Es stellt sich nun die Frage, wie es sich mit der Alterung verhält, wenn ein heisses, feuchtes, unter Druck stehendes Gas getrocknet werden soll? Da Silicagel chemisch gesehen ein Wasser-Kieselsäuresystem darstellt, ist es denkbar, dass eine Alterung unter Wasserdampfeinfluss ein wesentliches Mass annehmen könnte, so dass die Verwendung von Silicagel als Trocknungsmittel illusorisch würde.

Oder wie altert ein Silicagel, das bei der Lösungsmittelrückgewinnung eingesetzt wird und jeweils mit Wasserdampf regeneriert wird?

Diese Fragen lassen sich bis heute nicht eindeutig beantworten. Dieser Arbeit wurde nun die Aufgabe zugrunde gelegt, zu versuchen die Alterung unter dem Einfluss von Wasserdampf an verschiedenen Silicageltypen abzuklären.

1. THEORETISCHER TEIL

1.1. LITERATURBESPRECHUNG

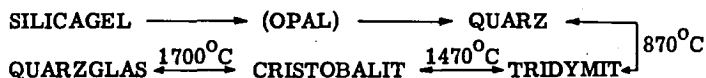
Dass auch getrocknete Silicagele nur bedingt stabile Verbindungen sind, ist schon seit einigen Jahrzehnten bekannt. Die Veränderung der chemischen oder physikalischen spezifischen Eigenschaften der Produkte durch natürliche oder erzwungene Einflüsse wird als Alterung bezeichnet. Die Alterungsmöglichkeiten werden normalerweise in 3 Gruppen eingeteilt, nämlich

1. die natürliche Alterung beim Lagern
2. die natürliche Alterung im Dauergebrauch
3. die thermische Alterung.

Diese Erscheinungen wurden schon häufig untersucht, so dass in der Literatur die vielfältigsten Angaben über dieses Gebiet zu finden sind. Es sei als umfassende Arbeit die Dissertation von LIST (1) erwähnt, in der ausführliche Literaturzusammenstellungen aufgeführt sind. Neben obigen 3 Gruppen zeichnet sich seit rund 10 Jahren eine neue ab, die als "hydrothermale Alterung" bezeichnet werden kann. Diese liegt immer dann vor, wenn Silicagele oder Metallsilicagele gleichzeitig Wärme und Feuchtigkeit bei Normal- oder erhöhtem Druck ausgesetzt werden.

Diese Art der Alterung muss eine Verwandtschaft mit der rein thermischen aufweisen, so dass es nötig wird, auch einige Arbeiten darüber zu streifen.

Bereits um 1900 fand VAN BEMMELN (2), dass das Adsorptionsvermögen von Silicagelen durch Ausglühen nach und nach aufgehoben wird, was von ZSIGMONDY (3) bestätigt wurde. In den folgenden Jahrzehnten wurden mehrere Arbeiten ausgeführt, die sich mit dem Zusammenhang von Erhitzungstemperatur und Adsorptionsvermögen befassen. Von SCHERRER (4) stammen die ersten röntgenographischen Beweise dafür, dass frisches Silicagel vorwiegend amorph ist und mit steigender Erhitzungstemperatur immer kristalliner wird (5). Es geht via Opal in Quarz über, der seinerseits durch Erhitzen in 2 weitere kristalline Formen übergeführt werden kann (Tridymit, Cristobalit), die oberhalb 1700°C zu Quarzglas werden (6).



Während die kristallinen Produkte durch Röntgenanalyse definiert werden konnten, blieb es lange Zeit schwierig, für Silicagel und dessen Alterungsprodukte charakteristische Eigenschaften anzugeben. Die Untersuchung der thermischen Alterung wurde jedoch wichtig durch das Aufkommen der Crackkatalysatoren, die häufig aus Metall-Silicagelen bestehen. Die Möglichkeit der Oberflächen- und Porenradienberechnung aus Isothermen von frischen und gealterten Produkten gab nun eine eindeutige Charakterisierung.

Als erste definierten MILLIGAN und RACHFORD (7) ihre Produkte mittels der aus der Wasserdampfisotherme berechneten Oberfläche. Während 2 Stunden bei 200°C behandelte Gele zeigten noch keine Oberflächenveränderung, während bei $500 - 600^{\circ}\text{C}$ eine starke Abnahme auftrat. Bei 880°C war die Oberfläche auf ca. $\frac{1}{6}$ ihrer ursprünglichen Grösse gesunken.

Eine umfassendere Arbeit über die Umwandlung von Crackkatalysatoren veröffentlichte RIES (8). Er untersuchte Magnesium- und Aluminiumsilicagelkatalysatoren sowie reine Silicagele auf Strukturänderungen durch Erhitzen. In allen Fällen bewirkte die Hochtemperaturbehandlung ($300 - 1000^{\circ}\text{C}$) eine mehr oder weniger starke Abnahme der spezifischen Oberfläche. RIES (8) beobachtete auch zum ersten Male den Einfluss von Wasserdampf auf die spezifischen Eigenschaften der verschiedenen Gele. Die Anwesenheit von Wasserdampf bei der Hochtemperaturbehandlung beschleunigte den Abbau der Oberfläche wesentlich. Da nur wenige Versuche mit Dampfbehandlung durchgeführt wurden, konnte kein Zusammenhang zwischen dem Einfluss von Dampfdruck, Behandlungstemperatur, Behandlungszeit und der stattfindenden Umwandlung formuliert werden. Vor allem für die reinen Silicagele wurde erst ein diesbezüglicher Hinweis gegeben.

An die Untersuchungen von RIES schliessen diejenigen von SCHLAFFER, MORGAN und WILSON (9) an. Es wurde ebenfalls das Verhalten eines Aluminium-Silicagel-Crackkatalysators unter dem Einfluss erhöhter Temperatur untersucht, um ein Zeitgesetz für den Abbau der Oberfläche zu ermitteln. Im weitern wurde die Feststellung von RIES bestätigt, dass durch überhitzten Dampf die Umwandlung wesentlich beschleunigt wird. Die durch ADAMS und VOGEL (10) elektronenmikroskopisch ermittelten Partikeldurchmesser dieser behandelten Produkte bekräftigten die von SCHLAFFER et al. gemessenen Oberflächen. ADAMS (11) desaktivierte weitere Crackkatalysatoren mit Wasserdampf und stellte fest, dass der Abbau mit zunehmendem Wasserdampfpartialdruck bei gleichbleibender Temperatur beschleunigt wird.

Die Arbeiten von DE BOER (12) über die thermische Alterung enthalten auch einige Versuche über die hydrothermale Alterung von Silicagel. Durch feuchtes Behandeln bei 230°C wurde eine ursprüngliche Oberfläche von $530\text{ m}^2/\text{g}$ innerhalb von 6 Stunden auf $80\text{ m}^2/\text{g}$ abgebaut.

Von einer ganz anderen Seite stiessen SCHNEIDER und BOEHM (13) auf die hydrothermale Alterung. Sie versuchten an Aerosil durch Wasserdampfbehandlung die Siloxanbindungen total zu hydrolysieren, um eine vollständig definierte hydroxylierte Siliciumdioxidoberfläche herzustellen. Anstatt einer Hydroxylierung trat eine Dehydratisierung ein. Die Oberfläche veränderte sich dabei allerdings nur unwesentlich, was wohl auf die relativ milden Bedingungen (200°C , 1 atm Wasserdampf) und auf das nicht poröse Produkt (Aerosil ist ein durch Flammen-Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid (14) gewonnenes Produkt mit 100 \AA Partikeldurchmesser) zurückzuführen ist.

1. 2. STRUKTURBESTIMMUNG PORÖSER STOFFE

1. 2. 1. Allgemeines

Obwohl verantwortlich für den Verlauf des Stoff- und Wärmeaustausches in heterogenen Systemen, ist über die Grenzflächenerscheinungen immer noch nicht allzuviel bekannt. So war es bis vor etwa 25 Jahren nur in wenigen Fällen möglich die Grösse und Beschaffenheit der spezifischen Oberfläche poröser Stoffe zu ermitteln. Erst seit die Gasadsorption, insbesondere die Stickstoffadsorption, beigezogen wurde, ist es möglich die spezifische Oberfläche sowie die Porenverteilung oder gar die Porenstruktur zu ermitteln. Die Grundlage zur Deutung der Adsorptionsisothermen bildet die mathematische Formulierung von BRUNAUER, EMMET und TELLER (15). Diese Theorie kann als eine Erweiterung derjenigen von LANGMUIR (16,17,18) betrachtet werden, da sie auch das Gebiet der Mehrschichtadsorption erfasst. Da die BET-Gleichung das Gebiet der Kapillarkondensation noch nicht in sich einschliesst, wurde eine Abwandlung dieser Gleichung von HUETTIG (19) durchgeführt, um die Kapillarkondensation mitzuberücksichtigen. Ausser der spezifischen Oberfläche gehört auch die Porenverteilung mit zu den charakteristischen Eigenschaften poröser Stoffe. Zur Ermittlung der Porengrössenverteilung ging FOSTER (20) von der Desorptionsisotherme aus unter der Annahme, diese gehorche der KELVIN-Gleichung (21). Eine weitere Methode zur Bestimmung der Porengrössenverteilung bietet die Quecksilberpenetrationsmethode, welcher die WASHBURN-Gleichung (22) zu Grunde liegt.

Ausführliche Zusammenstellungen und Diskussionen der bisher entwickelten Theorien und Methoden sind in den Dissertationen von LIST (1), SCHRAEMLI (23), BOEHLEN (24) und HAUSMANN (25) anzutreffen.

An dieser Stelle sollen nur diejenigen Theorien und Methoden näher beschrieben werden, welche in der vorliegenden Arbeit praktische Anwendung fanden.

1. 2. 2. Oberflächenbestimmung

Als spezifische Oberfläche ist die gesamte, für Adsorptionsvorgänge zur Verfügung stehende Grenzfläche, bezogen auf eine Gewichtseinheit, definiert. Bedingt

durch die vielfältige Mikrostruktur der Adsorptionsmittel, kann sie beachtliche Schwankungen aufweisen.

1.2.2.1. Theorie von BRUNAUER, EMMET und TELLER

Der von BRUNAUER, EMMET und TELLER (15) entwickelten Multimolekular-Adsorptionstheorie, kurz BET-Theorie genannt, liegen verschiedene Annahmen zu Grunde.

Die Adsorptionskräfte dürfen keinen grossen Wirkungsradius haben. Die erste adsorbierte Schicht wird durch die effektive Oberfläche festgehalten. Die Adsorptionsenergie weiterer Schichten ist denjenigen Kräften zuzuschreiben, die eine Kondensation bewirken, und ist demzufolge für alle ausser der ersten Schicht, gleich. Die Kapillarkräfte seien gering.

Die Ableitung liefert dann unter Berücksichtigung der Bildung mehrerer Adsorptionsschichten an einer nicht freien Oberfläche die "volle" BET-Gleichung.

$$V = \frac{V_m \cdot C \cdot x}{1 - x} \cdot \frac{1 - (n + 1) \cdot x^n + n \cdot x^{n+1}}{1 + (C - 1) \cdot x - C \cdot x^{n+1}} \quad 1.)$$

V = adsorbiertes Gasvolumen beim Gleichgewichtsdruck p

V_m = monomolekular adsorbiertes Gasvolumen beim Sättigungsdruck p_0

x = relativer Druck p/p_0

n = Anzahl der adsorbierten Schichten

$$C = \frac{a_1 \cdot b_2}{a_2 \cdot b_1} \cdot e^{(E_1 - E_K)/RT} \quad \text{wobei } E_1 - E_K \text{ sehr klein}$$

a, b = Konstanten

E_1 = Adsorptionswärme der ersten Schicht

E_K = Kondensationswärme

Diese Gleichung schliesst je nach der Grösse von C und n die Isothermentypen I, II und III der BRUNAUER-Klassifikation (26) in sich ein.

Wird in 1.) $n = 1$, d.h. vollzieht sich die Adsorption eines Gases an einem Adsorbens über die ganze Oberfläche in einer monomolekularen Schicht, so reduziert sie sich zu Gleichung 2.), welche nichts anders als eine Form der LANGMUIR-

Gleichung (17) darstellt.

$$V = \frac{V_m \cdot C \cdot x}{1 + C \cdot x} \quad 2.)$$

Wird dagegen in 1.) n sehr gross, d.h. $n \rightarrow \infty$, was nur an einer freien Oberfläche möglich ist, so resultiert folgende Gleichung:

$$V = \frac{V_m \cdot C \cdot x}{(1 - x)(1 + (C-1) \cdot x)} \quad 3.)$$

welche umgeformt die "gewöhnliche" BET-Gleichung ergibt

$$V = \frac{V_m \cdot C \cdot p}{(p_0 - p)(1 + (C-1) \cdot p/p_0)} \quad 4.)$$

Der Gültigkeitsbereich dieser Gleichung umfasst das Gebiet von 0,05 - 0,35 für den relativen Druck.

Durch Umwandlung von 4.) ergibt sich die übliche Anwendungsform 5.)

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad 5.)$$

Dies stellt analytisch gesehen die Gleichung einer Geraden dar, mit dem Achsenabschnitt $b = 1/V_m \cdot C$ und der Steigung $m = (C-1)/V_m \cdot C$, wobei $y = p/V(p_0 - p)$ und $x = p/p_0$.

Aus m und b lässt sich V_m berechnen.

$$V_m = \frac{1}{m + b} \quad 6.)$$

Ist V_m bekannt, so lässt sich die spezifische Oberfläche berechnen, insofern auch der Flächenbedarf eines adsorbierten Gasmoleküls bekannt ist.

Nach EMMET und BRUNAUER (27) berechnet sich der Flächenbedarf für ein Molekül, unter der Annahme, dass es sich um eine hexagonal dichteste Kugelpackung handle und die Dichte im adsorbierten Zustand mit derjenigen im flüssigen Zustand identisch sei, wie folgt:

$$F = 4,0,866 \left[\frac{M}{4 \cdot \sqrt{2} \cdot L \cdot \varrho} \right]^{2/3} \quad 7.)$$

$$F = \text{Flächenbedarf eines Moleküls (cm}^2\text{)}$$

$$\text{für } N_2 = 16,3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$$

$$M = \text{Molekulargewicht (g/mol)}$$

$$L = \text{Loschmidt'sche Zahl } 6,023 \cdot 10^{23} \text{ (mol}^{-1}\text{)}$$

$$\varrho = \text{Dichte des flüssigen Adsorbates bei}$$

$$\text{Adsorptionstemperatur (cm}^3\text{/g)}$$

Die spezifische Oberfläche ist dann

$$O = \frac{V_m \cdot L \cdot F}{v} = V_m \cdot f \quad 8.)$$

$$O = \text{spezifische Oberfläche (m}^2\text{/g)}$$

$$v = \text{Molvolumen (Ncm}^3\text{)}$$

$$V_m = \text{monomolekular adsorbiertes Gasvolumen (Ncm}^3\text{/g)}$$

$$f = \frac{L \cdot F}{v} \text{ (für } N_2 = 4,395 \text{ m}^2\text{/Ncm}^3\text{)}$$

1.2.2.2. Theorie von HUETTIG

Diese Theorie stellt ebenfalls eine Erweiterung der Theorie von LANGMUIR dar, wobei die multimolekulare Adsorption und die Kapillarkondensation mitberücksichtigt werden. HUETTIG (19) betrachtet den Adsorptionsvorgang für jede adsorbierte Schicht als einmolekular, wobei jedoch die bereits vorhandenen Schichten den weiteren Adsorptionsvorgang beeinflussen. Er macht den gleichen kinetischen Ansatz wie LANGMUIR (16) und erhält nach Summation über alle Schichten folgende Beziehung 9.):

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C \cdot x}{1 + C \cdot x} \cdot (1 + x) \quad 9.)$$

wobei die Symbole die gleiche Bedeutung haben wie bei der BET-Gleichung.

Beziehung 9.) in ihrer Gebrauchsformulierung lautet

$$\frac{p}{V} \cdot \left[1 + \frac{p}{p_0} \right] = \frac{p_0}{C \cdot V_m} + \frac{p}{V_m} \quad 10.)$$

Auch dieser Gleichung liegt analytisch eine Gerade zu Grunde mit dem Achsenabschnitt $b = p_0/C \cdot V_m$ und der Steigung $m = \frac{1}{V_m}$, wenn $p(1+p/p_0)/V$ in Funktion von p aufgetragen wird.

Für V_m ergibt sich

$$V_m = \frac{1}{m} \quad 11.)$$

und die Oberfläche berechnet sich daraus nach 8.).

Obwohl HUETTIG (19) für seine Beziehung einen Gültigkeitsbereich von 0 - 0,8 für den relativen Druck angibt, zeigt die Praxis nur zwischen 0,05 - 0,45 eine gute Uebereinstimmung mit der Theorie.

1.2.3. Bestimmung der Porenradien und deren Verteilung

1.2.3.1. Porenradien nach EMMETT und DE WITT

EMMETT und DE WITT (28) gingen von der Annahme aus, dass alle Poren beidseitig offene Zylinder mit einem einheitlichen mittleren Radius r_{av} sind, woraus abgeleitet wird, dass

$$r_{av} = \frac{2V_{sfl}}{O} \cdot 10^{-4} \quad 12.)$$

- r_{av} = mittlerer Porenradius (cm)
- V_{sfl} = Sättigungsvolumen der flüssigen Phase (cm^3/g)
bei N_2 ist $V_{sfl} = 0,00155 \cdot V_{sgasf}$
- V_{sgasf} = Sättigungsvolumen der gasförmigen Phase (Ncm^3/g)
- O = spezifische Oberfläche (m^2/g)

Für die spezifische Oberfläche wird der nach BET oder HUETTIG erhaltene Wert eingesetzt, und V_{sgasf} ergibt sich aus der Adsorptionsisotherme bei $p/p_0 \rightarrow 1$.

Dank ihrer Einfachheit wird diese Methode zum raschen Abschätzen der Größenordnung der Porenradien verwendet. In gewissen Fällen ist es überhaupt die einzige Art, die Porenradien zu ermitteln.

1.2.3.2. Porenradienverteilung nach FOSTER

Der Theorie von FOSTER (20) liegt die alte KELVIN-Gleichung (21) zu Grunde, welche aussagt, dass in gefüllten Kapillaren von kreisförmigem Querschnitt, jedem Radius r_K ein ganz bestimmter relativer Dampfdruck zugeordnet werden muss, der für die Verdampfung aus der Kapillare verantwortlich ist.

$$r_K = \frac{-2 \cdot M \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{\varrho \cdot R \cdot T \cdot \ln p/p_0} \quad \text{KELVIN-Gleichung} \quad 13.)$$

r_K	= Porenradius (cm)	für flüssigen N_2
M	= Molekulargewicht (g/mol)	28,016
σ	= Oberflächenspannung (dyn/cm)	8,63
θ	= Benetzungswinkel	($^\circ$)
ϱ	= Dichte des Adsorbates (g/cm ³)	0,804
T	= absolute Temperatur ($^\circ K$)	77,36
R	= Gaskonstante (erg/ $^\circ K$.mol)	$8,315 \cdot 10^7$
p/p_0	= relativer Druck	

Mit den für flüssigen Stickstoff eingesetzten Werten resultiert

$$r_K = \frac{4,06}{\log p/p_0} \quad 14.)$$

Nach FOSTER ist die KELVIN-Gleichung im Desorptionsast einer Isotherme erfüllt, was nur dann ganz stimmt, wenn die idealisierten Annahmen erfüllt sind. Da es sich in den wenigsten Fällen um kreisrunde Kapillaren handeln wird, kommt dem KELVIN-Radius r_K eher die Bedeutung eines dem hydraulischen ähnlichen Radius zu.

Es ist ferner zu bedenken, dass das Adsorbat auf der Adsorbensoberfläche einen Film bildet, was den effektiven KELVIN-Radius verkleinert. Dieser Tatsache

ist namentlich in kleinen Poren (Radius unter 50 Å) Rechnung zu tragen.

LIST (1) gibt in seiner Arbeit eine einfache Methode um die Filmdicke der adsorbierten Schicht mitzuberücksichtigen. Die Filmdicke t berechnet sich nach

$$t = \frac{V_{ad}}{V_m} \cdot s \quad 15.)$$

wobei s = Dicke einer einmolekularen Schicht, gegeben durch die Beziehung $s = 1,33 \cdot 10^{-8} (M/\rho)^{1/3}$ in cm für N_2 beträgt $s = 4,3 \cdot 10^{-8}$ cm

V_m = monomolekular adsorbiertes Gasvolumen (Ncm³/g)

V_{ad} = bei dem r_K zugehörigen relativen Druck adsorbiertes Gasvolumen (Ncm³/g)

Auf Grund dieser Modifikation ergibt sich folgende Porenradienverteilungsfunktion

$$\frac{dV}{dR} = f(r_K + t) = f(R) \quad 16.)$$

Diese Funktion gibt an, in welchem Ausmass die Poren bestimmter Radien am Gesamtporenvolumen beteiligt sind. Das Maximum dieser Funktion gibt den Radius derjenigen Poren an, die am häufigsten auftreten und den grössten Anteil am Gesamtporenvolumen haben. Es ist noch zu bemerken, dass diese Methode sich nur anwenden lässt, wenn eine Sorptionsisotherme mit Hysteresis vorliegt, und dass sie nur bei Radien zwischen 10 und 200 Å zuverlässig ist.

1.2.3.3. Druckporosimetrie

Da sich auf Grund der Stickstoff-Tiefemperatur-Adsorptionsisotherme die Porenverteilung nur etwa im Gebiet von 10 - 200 Å (29) Porenradius nach FOSTER berechnen lässt, ist es nötig noch eine Methode herbeizuziehen, die eine Porenverteilung in der Grössenordnung zwischen 100 und 100 000 Å (also bis in von Auge bereits sichtbare Dimensionen) ergibt. Zu diesem Zwecke eignet sich besonders die Quecksilberpenetration.

1.2.3.3.1. Porenradienverteilung nach der Quecksilberpenetrationsmethode

Dieses Verfahren ermöglicht die Bestimmung der Porenverteilung und des Porenvolumens im erwähnten Bereich, wobei das Verhalten nicht benetzender Flüssigkeiten in Poren, in unserem Falle Quecksilber, ausgenützt wird.

Die Oberflächenspannung setzt dem Eindringen von Quecksilber in die Poren einen Widerstand entgegen, der durch den äusseren Druck überwunden werden muss. Bei Gleichgewicht sind die beiden sich entgegenwirkenden Kräfte gleich gross. Dies bedeutet, dass der auf die Porenquerschnittfläche wirkende Druck gleich der längs der Randlinie der Pore wirkenden Kraft, die durch die Oberflächenspannung hervorgerufen wird, gesetzt werden kann. Für die streng idealisierte Pore mit kreisförmigem Querschnitt - zylindrisch oder konisch - und glatter Oberfläche, führte WASHBURN (22) die Berechnung durch und erhielt nach Auflösen der Gleichgewichtsbedingung nach r :

$$r = - \frac{2 \sigma \cdot \cos \theta}{p \cdot k} \quad \text{WASHBURN-Gleichung} \quad 17.)$$

r = Porenradius (\AA)

σ = Oberflächenspannung von Quecksilber 480 dyn/cm (30)

θ = Benetzungswinkel 140° (30)

p = Pressdruck (kp/cm^2)

k = Proportionalitätskonstante $9,81 \cdot 10^{-3}$ dyn.cm/kp. \AA

Nach Einsetzen in die WASHBURN-Gleichung resultiert für r :

$$r = \frac{75\,000 \text{\AA} \cdot \text{kp}}{p \cdot \text{cm}^2} \quad 18.)$$

Diese durch GUYER jr., BOEHLEN und GUYER (31) apparativ ausgebaute Quecksilberpenetrationsmethode ermöglicht es nun Poren mit Radien von 75 bis 75 000 \AA zu erfassen. Die untere Grenze von 75 \AA ist durch den apparativ bedingten Maximaldruck von 1000 atm festgelegt. Dieses Gerät, Druckporosimeter genannt, liefert, ähnlich wie die Desorptionsisotherme, eine Druck-Volumen-Kurve, welche mittels Gleichung 18.) in eine Radius-Volumen-Kurve transformiert wird, deren Differenzierung die Porenradienverteilung zwischen 75 und 75 000 \AA ergibt.

1.2.3.3.2. Kritische Betrachtungen zur Druckporosimetrie

Bereits HAUSMANN erwähnt, dass häufig das aus der Druckporosimetrie ermittelte Porenmaximum sich nicht mit dem nach FOSTER berechneten deckt. Er erklärt dies dadurch, dass der Benetzungswinkel nicht 140° , sondern 155° betrage, was eine Verschiebung der Porenradien bei gleichem Druck nach ca. 15% grösseren Werten bewirke. Dass die Werte der Druckporosimetrie nicht immer mit denjenigen nach FOSTER übereinstimmen, kann auch auf die Tatsache zurückgeführt werden, dass die Poren nicht unbedingt kreisförmig sind, und somit die idealisierte Berechnungsgrundlage dahinfällt.

Aus diesem Grund seien hier die Fälle untersucht, bei denen es sich um Poren mit nichtkreisförmigem Querschnitt, oder um solche mit grösseren Erweiterungen handelt.

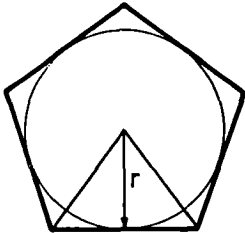


Fig. 1: Regulärer, polygonaler Porenquerschnitt

Zuerst wird der regulär n-eckige Querschnitt untersucht, wobei n als Variable auftritt, und der Inkreisradius gegeben ist. Der für diesen Inkreisradius charakteristische Druck lässt sich in Funktion der Eckenzahl berechnen. Die Gleichgewichtsbeziehung lautet für alle Fälle:

$$\text{Druck} \cdot \text{Querschnittsfläche} = \text{Umfang} \cdot \text{Oberflächenspannung} \cdot \cos \theta$$

$$p \cdot F = - U \sigma \cos \theta \quad (19.)$$

$$F_{n\text{-Eck}} = n \cdot r^2 \cdot \text{tg} \frac{180}{n} \quad (20.)$$

$$U_{n\text{-Eck}} = 2 \cdot n \cdot r \cdot \text{tg} \frac{180}{n} \quad (21.)$$

$$p \cdot n \cdot r^2 \cdot \text{tg} \frac{180}{n} = - 2 \cdot n \cdot r \cdot \text{tg} \frac{180}{n} \cdot \sigma \cdot \cos \theta \quad (22.)$$

$$r = - \frac{2 \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{p} \quad (23.) = 17.)$$

Mit dem Ansatz für das reguläre n-Eck resultiert ebenfalls die für den Kreisquerschnitt berechnete WASHBURN-Gleichung 17.), was bedeutet, dass eine Pore

bei einem Druck erfasst wird, der dem Inkreisradius des n-Eckes entspricht. Diese Tatsache ergibt eine Verfälschung beim Auswerten der Radius-Volumen-Kurve, denn zum Auffüllen eines regulär n-eckigen Zylinders wird mehr Quecksilber benötigt als für den entsprechenden Inkreiszyylinder. Bezüglich der Lage des häufigsten Porenquerschnittes tritt auf der Radiusachse keine Verschiebung auf. Die Häufigkeit an sich wird jedoch dadurch verfälscht, was von der Abweichung der effektiven Querschnittsfläche von der Kreisfläche herrührt. Um dieser Abweichung Rechnung zu tragen, wird ein Formfaktor k_f definiert. Es sei k_f gleich dem Verhältnis der effektiven Querschnittsfläche zur WASHBURN-Kreisfläche.

Für den Fall des regulären n-Eckes ist also

$$k_f = \frac{n \cdot r^2 \cdot \text{tg} \frac{180}{n}}{\pi \cdot r^2} = \frac{n \cdot \text{tg} \frac{180}{n}}{\pi} \quad (24.)$$

Die folgende Tabelle gibt für verschiedene n die berechneten Werte für die Formfaktoren k_f an.

Tabelle 1: $k_f = f(n)$

n	3	4	5	6	7	8	9	10	∞
k_f	1,656	1,273	1,158	1,103	1,075	1,055	1,044	1,035	1,00

Um die effektive Häufigkeit auszurechnen, müssen die nach der auf die WASHBURN-Gleichung aufbauenden Auswertmethode erhaltenen Werte durch k_f dividiert werden.

Als nächste Möglichkeit einer Querschnittsform wird das Rechteck mit den

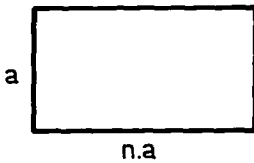


Fig. 2: Rechteckiger Porenquerschnitt

Seiten a und n.a angenommen. Unter der Voraussetzung, dass die Gleichgewichtsbedingung ebenfalls Gültigkeit hat, resultiert

$$p \cdot n \cdot a^2 = - 2 \cdot a \cdot (n+1) \cdot \sigma \cdot \cos \theta \quad (25.)$$

$$\frac{n}{n+1} \cdot a = - \frac{2 \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{p} \quad (26.)$$

Gleichung 26.) gibt den WASHBURN-Radius

an, so dass der Formfaktor k_f wie folgt berechnet wird:

$$k_f = \frac{(n+1)^2}{n} \quad (27.)$$

Tabelle 2: $k_f = f(n)$

n	1	1,5	2	3	4	5	6	8	10
k_f	1,273	1,326	1,432	1,698	1,989	2,292	2,600	3,223	3,852

Wird Gleichung 26.) nach der charakteristischen Länge a aufgelöst, resultiert eine neue Beziehung, die sich ebenfalls numerisch lösen lässt und somit direkt den Zusammenhang zwischen dem Penetrationsdruck p und der Porenabmessung a angibt.

$$a = - \frac{2 \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{p} \cdot \frac{(n+1)}{n} \quad 28.)$$

Ist n bekannt, so ist a nur noch eine Funktion von p, und es lässt sich die Druck-Volumen-Kurve in eine Seite-Volumen-Kurve transformieren, deren Differenzierung die Rechteckseitenverteilung angibt.

Wie der WASHBURN-Radius, so ist jetzt auch die Seite a eine lineare Funktion von $1/p$. Diese Geradenschar wird in Figur 3 mit n als Parameter dargestellt.

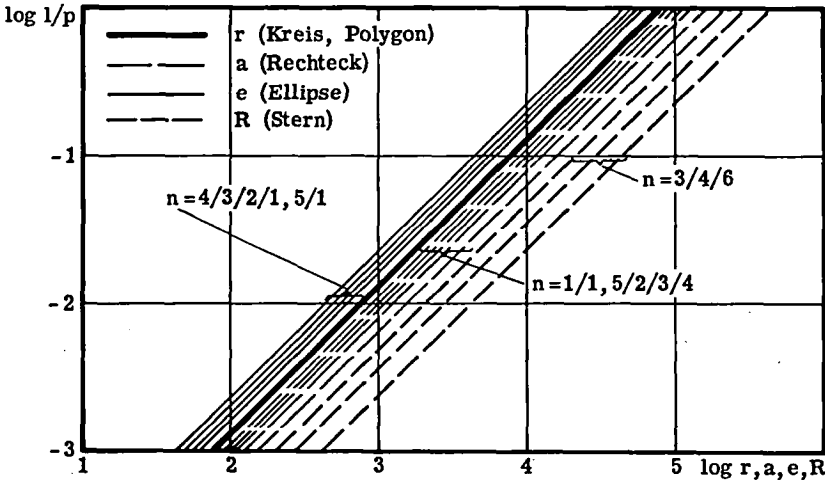


Fig. 3: Zusammenhang zwischen den charakteristischen Porenabmessungen und dem Penetrationsdruck

Bei der folgenden Querschnittsform handelt es sich um eine Ellipse, mit den Halbachsen e und n.e, eine sowohl mit dem Kreis wie auch dem Rechteck verwandte

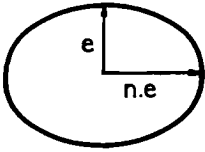


Fig. 4: Elliptischer Porenquerschnitt

geometrische Form. Zur Berechnung des Ellipsenumfanges wird die nur näherungsweise gültige Formel $U = (a + b) \cdot \pi$ verwendet, so dass für unser Beispiel resultiert

$$p \cdot n \cdot e^2 \cdot \pi = - e \cdot (n+1) \cdot \pi \cdot \epsilon \cdot \cos \theta \quad 29.)$$

$$e \cdot \frac{2 \cdot n}{n+1} = - \frac{2 \cdot \epsilon \cdot \cos \theta}{p} \quad 30.)$$

Der Formfaktor für elliptische Querschnitte wird demzufolge

$$k_f = \frac{(n+1)^2}{4 \cdot n} \quad 31.)$$

Tabelle 3: $k_f = f(n)$

n	1	1,5	2	3	4	5	6	8	10
k_f	1,0	1,042	1,125	1,333	1,562	1,800	2,042	2,431	3,025

Durch Auflösen von 30.) nach e ergibt sich eine ähnliche Beziehung wie für den rechteckigen Querschnitt. Es ist

$$e = - \frac{2 \cdot \epsilon \cdot \cos \theta (n+1)}{p \cdot 2 \cdot n} \quad 32.)$$

Mittels dieser Gleichung lässt sich zu jedem Druck die zugehörige Ellipse ermitteln unter der Voraussetzung, dass n bekannt ist oder dass dafür ein Wert angenommen wird. In Figur 3 sind ebenfalls die e-p Geraden für verschiedene Werte von n für den elliptischen Fall aufgetragen.

Als letzte Querschnittsform wird noch der reguläre Stern, wie ihn Figur 5

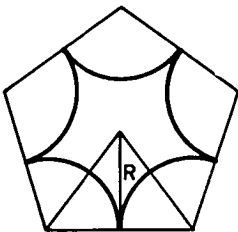


Fig. 5: Sternförmiger Porenquerschnitt

zeigt, behandelt, welcher beim Schnitt durch eine Kreiszyylinderpackung entsteht. Diese Packung tritt vorwiegend in zwei verschiedenen Arten auf. Im ersten Fall wird jeder Stab von sechs anderen Stäben berührend umgeben, die dazwischen entstehenden Kapillaren weisen dabei einen sternförmigen Querschnitt mit drei Spitzen auf. Beim zweiten Fall wird jeder Stab von vier andern berührend eingeschlossen, so dass der Leerraum einen sternförmigen Querschnitt mit vier Spitzen

hat.

Ausser in diesen beiden Fällen kann ein regulär sternförmiger Querschnitt auch noch entstehen bei einer ringförmigen Anordnung einer beliebigen Anzahl Stäbe. Figur 5 zeigt eine solche Anordnung für fünf Stäbe.

Die Gleichgewichtsbedingung für das regulär n-eckige Sterngebilde lautet

$$n \cdot R^2 \cdot \operatorname{tg} \frac{180}{n} - (R \cdot \operatorname{tg} \frac{180}{n})^2 \cdot \pi \cdot \frac{n-2}{2} = - \frac{2 \cdot \pi \cdot R}{p} \cdot \frac{n-2}{2} \cdot \operatorname{tg} \frac{180}{n} \cdot \cos \theta \cdot \epsilon \quad 33.)$$

$$\frac{2 \cdot R}{\pi \cdot (n-2)} \cdot (n - \frac{\pi \cdot (n-2)}{2} \operatorname{tg} \frac{180}{n}) = - \frac{2 \cdot \epsilon \cdot \cos \theta}{p} \quad 34.)$$

Aus 33.) und 34.) resultiert für den Formfaktor k_f

$$k_f = \frac{\pi \cdot (n-2)^2 \cdot \operatorname{tg} \frac{180}{n}}{4 \cdot (n - \frac{\pi \cdot (n-2)}{2} \operatorname{tg} \frac{180}{n})} \quad 35.)$$

Der numerische Wert für k_f nimmt für die drei wohl häufigsten n folgende Grössen an:

Tabelle 4: $k_f = f(n)$

n	3	4	6
k_f	4,871	3,660	3,058

34.) nach R aufgelöst, ergibt folgende Beziehung für den Umkreisradius des Sternes:

$$R = - \frac{2 \cdot \epsilon \cdot \cos \theta}{p} \cdot \frac{\pi \cdot (n-2)}{2(n + \frac{\pi \cdot (n-2)}{2} \operatorname{tg} \frac{180}{n})} \quad 36.)$$

Wird der Zusammenhang für R und $1/p$ mit den Werten 3, 4 und 6 für n berechnet, resultieren die ebenfalls in Figur 3 eingezeichneten Geraden für sternförmige Querschnitte.

Nachdem der Einfluss verschiedener geometrischer Porenquerschnittsformen auf die Auswertungsergebnisse der Druckporosimetrie berechnet wurde, drängt sich auf, auch noch einiges über den möglichen Einfluss des Längsschnittes zu erwähnen.

Ändern die Poren ihren Querschnitt längs ihrer Achse stetig oder liegt eine Verteilung zylinderförmiger Poren vor, dann erfolgt bei der Druckpenetration das Auffüllen der Poren entsprechend dem Zusammenhang zwischen der charakteristi-

schen Abmessung und dem Einpressdruck. Treten aber in den Poren Erweiterungen, Verjüngungen oder "ink-bottles" auf, entspricht die Druck-Volumen-Kurve nicht der eigentlichen Porenverteilung. Diese Kurven weisen dann einen Steilabfall an einer Stelle auf, die nicht mehr der häufigsten charakteristischen Abmessung zu entsprechen braucht. Verschieden dimensionierte Verengungen und Erweiterungen längs der Poren können Druck-Volumen-Kurven mit mehreren Steilabfällen hervorrufen.

Um aus der Quecksilberdruckpenetration noch mehr Schlüsse auf die Porendimensionenverteilung oder gar auf die Porengestalt ziehen zu können, wäre es eventuell zweckmässig, ausser der Druck-Volumen-Kurve beim Einpressen auch noch diejenige bei der Entspannung aufzunehmen.

WATSON, MAY und BUTTERWORTH (53) konnten jedoch zeigen, dass selbst bei idealen zylindrischen Poren zwischen den beiden Kurven eine Hysterese auftritt, was zum Teil von ungleichen Benetzungsverhältnissen beim Einpressen und beim Entspannen herrührt. Während beim Auffüllen dem Penetrationsdruck die Oberflächenspannung längs einer Randlinie entgegenwirkt, sind bei der Entspannung Kräfte wirksam, die nicht mehr eindeutig erfasst werden können. Dies erschwert die Charakterisierung der Porenform wesentlich mehr als bei den Stickstoff-Sorptionsisothermen, so dass die Entspannungskurve für die Beurteilung der Porenform nicht weiter hilft und auf deren Aufnahme verzichtet werden kann.

1.2.4. Hysterese und geometrische Form der Poren

1.2.4.1. Allgemeines

Bereits im Jahre 1897 entdeckte VAN BEMMELEN (32), dass bei der Adsorption von Gasen und Dämpfen an Silicagelen meist eine Hysterese in dem Sinne auftritt, dass für das gleiche Adsorptionsvolumen der Gleichgewichtsdruck auf der Adsorptionsisotherme grösser ist als auf der Desorptionsisotherme. Diese Feststellung wurde immer wieder bestätigt, und es kann gesagt werden, dass die Hystereseerscheinung bei allen Isothermentypen der Gasadsorption, ausser bei der LANGMUIR-Isotherme, auftritt.

Die erste Erklärung für die Hysterese gab ZSIGMONDY (3) mit seiner Theorie der teilweisen Benetzung.

Rund 20 Jahre später fand sich eine weitere Erklärung für das Zustandekommen der Hysterisis mit der von KRAEMER (33) abgeleiteten und von MC BAIN (34) modifizierten "ink-bottle" Theorie, welche, wie bereits ihr Name sagt, auf der Annahme von tintenfassförmigen Poren beruht.

Eine dritte Theorie gibt COHAN (35) mit der sogenannten Theorie der offenen Poren.

Alle diese Theorien basieren mehr oder weniger auf der alten KELVIN-Gleichung. Daher liefern auch alle ungefähr das gleiche Resultat.

Im folgenden beschränkt man sich deshalb auf die Theorie von COHAN (35, 36), welche von COELINGH (37) experimentell bestätigt wurde. Die ganze Theorie lässt sich durch eine Gleichung ausdrücken

$$\ln p/p_0 = \frac{-\sigma \cdot V_M \cos \theta}{R \cdot T} \cdot \frac{1}{r_s} \quad 37.)$$

- p = Gleichgewichtsdruck
- p₀ = Sättigungsdruck
- σ = Oberflächenspannung des Adsorbates
- V_M = Molvolumen des Adsorbates
- θ = Benetzungswinkel
- R = Gaskonstante
- T = Absolute Temperatur
- r_s = sphärischer Krümmungsradius des Adsorbatmeniskus

r_s lässt sich für die einzelnen Fälle aus den beiden Hauptkrümmungsradien des Meniskus berechnen.

$$\frac{1}{r_s} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \quad 38.)$$

Aus der Gestalt der Hysterisis lassen sich über 37.) und 38.) gewisse Rückschlüsse auf die möglichen geometrischen Formen der Poren ziehen. BARRER, MC KENZIE und REAY (38) versuchten diesem Zusammenhang zwischen Porenform und Sorptionsisotherme näher zu kommen, indem sie verschiedene Fälle mathematisch betrachteten.

DE BOER (39) gelingt es etwas Systematik in die Zuordnung der Geometrie der Poren zu den Hysterises zu bringen. Es werden dabei 5 verschiedene Isothermentypen definiert, welche alle eine Hysterisis aufweisen, in der mindestens ein

Isothermenast eine Stufe bildet, d. h. vertikal oder zumindest sehr steil abfällt bzw. ansteigt.

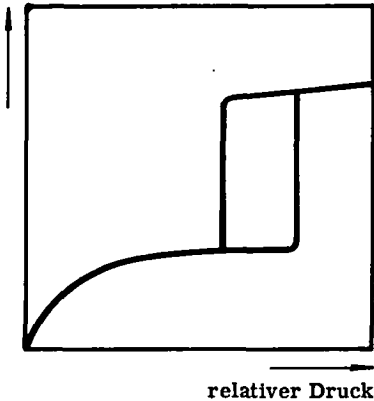
Diese einzelnen Typen sollen im folgenden mit den ihnen zugeordneten Porenformen näher erläutert werden.

1.2.4.2. Typus A Hysterisis

Zu diesem Typus gehören alle Hysterisisen, die einen wie in Figur 6 schematisch dargestellten Verlauf aufweisen, bei dem sowohl der Adsorptions- wie auch der Desorptionsast bei mittleren relativen Drücken steil ansteigt bzw. abfällt.

Dieser Hysterisistypus kann auf Grund der folgenden Porenformen zustande kommen

sorbiertes Gasvolumen



- beidseitig offene Zylinderporen
- beidseitig offene Zylinderporen mit leichten Erweiterungen
- beidseitig offene Poren mit rechteckigem Querschnitt
- weithalsige "ink-bottle" Poren
- beidseitig offene Zylinderporen mit einer Verengung
- "Ink-bottle" Poren mit kurzem engem Hals
- beidseitig offene, weite Poren mit kurzen, engen Hälsen
- längsaufgeschnittene Zylinderporen.

Fig. 6: Typus A Hysterisis

1.2.4.2.1. Beidseitig offene Zylinderporen

Sowohl kreisförmige, wie auch regulär polygonale, beidseitig offene Zylinderporen ergeben Typus A. Bei polygonalen Poren tritt mit zunehmendem relativem Druck in den Ecken zuerst Kapillarkondensation ein, bis sich ein Kreiszyylinder ausgebildet hat. Anschliessend füllt sich die Pore bei einem relativen Druck wie es

durch Formel 41.) bestimmt ist, wobei der sphärische Krümmungsradius gleich dem Inkreisradius r wird, dagegen beträgt er bei der Desorption $r/2$. In allen Fällen, in denen es sich um diese Art Poren handelt, entsteht ein ansehnlicher Unterschied zwischen Adsorptions- und Desorptionsast. Bei gleichem Adsorptions- und Desorptionsvolumen sind die zugeordneten relativen Drucke wie folgt verknüpft:

$$(p_{ad}/p_o)^2 = p_{des}/p_o \quad (39.)$$

1. 2. 4. 2. 2. Beidseitig offene Zylinderporen mit leichten Erweiterungen



Fig. 7: Porenlängs-
schnitt 1. 2. 4. 2. 2.

Während bei der vorausgegangenen Gruppe der Querschnitt über die ganze Länge konstant war, variiert er nun, wobei allerdings der Radius an der weitesten Stelle r_w höchstens doppelt so gross wie an der engsten r_e sein darf: $r_w \leq 2r_e$.

Sobald der relative Druck nach 37.) r_e entspricht, bilden sich an den engen Stellen Kugelmensiken, so dass die weiten dazwischen vom Aussenraum abgeschlossen sind und eine gesättigte Atmosphäre herrscht, wobei sich auch die Erweiterungen auffüllen. Geleert ist das System, sobald der relative Druck $r_e/2$ entspricht.

1. 2. 4. 2. 3. Beidseitig offene Poren mit rechteckigem Querschnitt

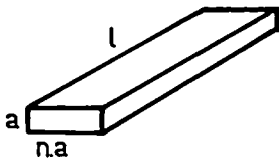


Fig. 8: Porenform 1. 2. 4. 2. 3.

Poren mit einem rechteckigen Querschnitt geben ebenfalls eine Typus A Hysteresis. Das Querschnittsrechteck habe die Seiten a und $n \cdot a$, die Länge betrage l , wobei folgende Bedingungen erfüllt sein müssen: $n > 1, l \gg a$. Die Kapillarkondensation beginnt in den Ecken, so dass sich ein Meniskus vom Radius $a/2$ ausbildet, der für die Lage des Adsorptionsastes verantwortlich ist. Der Desorptionsabfall setzt bei einem relativen Druck ein, der

verantwortlich ist. Der Desorptionsabfall setzt bei einem relativen Druck ein, der

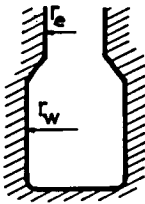
einem Radius r_s von $\frac{n \cdot a}{2(n+1)}$ entspricht. Falls n gleich 1 ist, gehört die Pore zur Gruppe 1.2.4.2.1.

Ist n grösser als 1, so besteht folgende Ungleichung:

$$(p_{ad}/p_o)^2 < p_{des}/p_o \quad 40.)$$

was nichts anderes bedeutet, als dass der Desorptionsast näher zum Adsorptionsast verschoben wird. Für sehr grosse n verschwindet die Hysterese gänzlich.

1.2.4.2.4. Weithalsige "ink-bottle" Poren



Falls ein Porenende geschlossen und die Bedingung $r_e < r_w < 2r_e$ erfüllt ist, findet die Auffüllung bei einem relativen Druck statt, der der Grösse $r_w/2$ entspricht, und die Desorption bei dem $r_e/2$ entsprechenden Relativdruck. Ist $r_e = r_w$, tritt keine Hysterese mehr auf. Solange die obige Bedingung für diese

Gruppe erfüllt ist, gilt ebenfalls die Ungleichung 40.). Die Querschnitte dieser Gruppe können auch oval oder polygonal sein, ohne dass eine wesentliche Veränderung in der Hysterese auftritt.

1.2.4.2.5. Beidseitig offene Zylinderporen mit einer Verengung

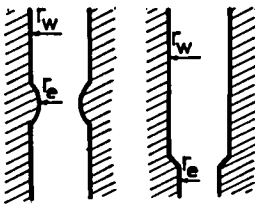


Fig. 10: Porenlängsschnitte 1.2.4.2.5.

Hier handelt es sich um Kapillaren mit dem Radius r_w und einer verengten Stelle r_e , wobei die Bedingung $r_e < r_w < 2r_e$ erfüllt sein muss. Die Poren füllen sich bei einem Relativdruck, der r_e entspricht, und die Desorption setzt bei einem $r_w/2$ entsprechenden Relativdruck ein. Auch hier ist die Hysterese schmaler, als in Gruppe 1.2.4.2.1. und 1.2.4.2.2. Beziehung 40.) gilt ebenfalls, wie auch der Querschnitt polygonal sein darf.

1.2.4.2.6. "Ink-bottle" Poren mit kurzem, engem Hals

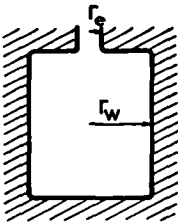


Fig. 11: Porenlängsschnitt
1.2.4.2.6.

Ist die Bedingung $r_w > 2r_e$ erfüllt, so werden zwar die Hälse bereits bei einem Relativdruck aufgefüllt, der r_e entspricht, aber die ganze Pore kann erst aufgefüllt werden, wenn der Relativdruck $r_w/2$ entspricht. Es treten grosse Hysteresisschleifen auf, die der Beziehung 41.) gehorchen

$$(p_{ad}/p_o)^2 > p_{des}/p_o \quad 41.)$$

Darf die Länge des Halses nicht vernachlässigt werden, ist es auch möglich, dass ein Adsorptionsast mit zwei Stufen auftritt, was BARRER et al. (38) feststellen konnten. r_e und r_w können auch als effektive Radien eines ovalen Querschnittes aufgefasst werden.

1.2.4.2.7. Beidseitig offene, weite Poren mit kurzen, engen HälSEN

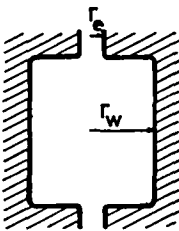


Fig. 12: Porenlängsschnitt
1.2.4.2.7.

Eine ähnliche Situation wie in der letzten Gruppe besteht auch hier, nur ist die Pore beidseitig geöffnet (ähnlich Gruppe 1.2.4.2.2.). Die Bedingung $r_w > 2r_e$ muss ebenfalls erfüllt sein. Der Sprung in der Adsorptionsisotherme erscheint bei einem Relativdruck, der $r_w/2$ entspricht. Die Desorption hat ihren steilen Abfall bei $r_e/2$. Auch hier können die Radien r_e und r_w als effektive Radien von ovalem Querschnitt aufgefasst werden.

1.2.4.2.8. Längsaufgeschnittene Zylinderporen

Als letzter Vertreter der Typus A Hysteresis sei noch die aufgeschnittene Kapillare erwähnt, mit der Bedingung $s < 2r_w$. Diese füllt sich bei einem Relativdruck, der r_w entspricht, und entleert sich bei einem $s/2$ entsprechenden. Je nach der

Grösse von s kann $(p_{ad}/p_o)^2$ kleiner, gleich oder grösser sein als p_{des}/p_o .

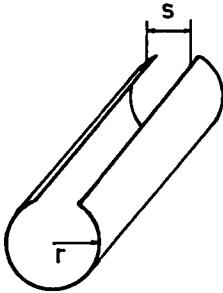


Fig. 13: Porenform 1.2.4.2.8.

Dieser Typus A einer Hysterese wird in der Praxis und in der Literatur häufig angetroffen, wobei öfters Beziehung 39.) Gültigkeit hat, wie z.B. bei den Untersuchungen von COELINGH (37). Auch für die Gültigkeit der Beziehung 40.) sind einige Beispiele bekannt, wogegen Beispiele, bei denen Beziehung 41.) gelten würde, eher theoretischen Charakter haben.

1.2.4.3. Typus B Hysterese

sorbiertes Gasvolumen

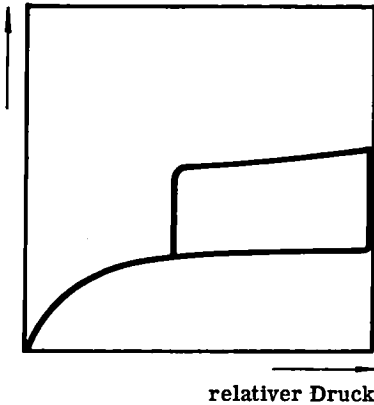


Fig. 14: Typus B Hysterese

Diese in ihrem Verlauf mit Typus A verwandte Hysterese hat einen erst bei Sättigungsdruck steil ansteigenden Adsorptionsast, und einen Desorptionsast, der seinen Steilabfall bei einem mittleren relativen Druck aufweist.

Diesem Typus können im wesentlichen die beiden folgenden Porenformen zugeordnet werden:

1.2.4.3.1. Offene, schlitzförmige Poren mit parallelen Wänden

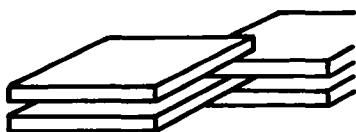


Fig. 15: Porenform 1.2.4.3.1.

Es handelt sich hier vorwiegend um Gebilde, die aus übereinandergeschobenen Platten bestehen, wie sie in der Natur recht häufig zu finden sind. Typische Vertreter sind der Montmorillonit (40) und die graphitischen Oxide (41). Auch Dehydratationsprodukte von kristallinen Metalloxiden, wie Aluminiumhydroxide, Gibbsit, und Bayerit (42, 43) zeigen Ty-

pus B ähnliche Hysteresiserscheinungen. Dieser Plattencharakter konnte von DE BOER et al. durch Elektronenmikroskopie nachgewiesen werden (44). In diesen durch parallele Platten gebildeten Kapillarräumen kann sich ein Meniskus erst ausbilden, wenn sich der relative Druck dem Sättigungsdruck nähert, sodass der steile Anstieg in der Adsorptionsisotherme erst bei Sättigungsdruck erfolgt. Der Sprung in der Desorptionsisotherme kann erfolgen, sobald der relative Druck auf den dem halben Plattenabstand entsprechenden Radius gesunken ist.

1.2.4.3.2. Poren mit sehr weiten Bäuchen und kurzen, engen Hälsen

Insofern die Poren der Gruppen 1.2.4.2.6./7. sehr grosse Erweiterungen ($2r_e \ll r_w > 500 \text{ \AA}$) aufweisen, resultieren ebenfalls Hystereses von diesem Typus.

1.2.4.4. Typus C Hysteresis

Wie Figur 16 schematisch zeigt, steigt bei diesem Typus der Adsorptionsast bei mittlerem relativem Druck steil an und der Desorptionsast fällt schräg ab. Dieser Hysteresis Typus mit dem schrägabfallenden Desorptionsast wird von einer heterogenen Verteilung der für die Desorption massgebenden charakteristischen Grössen bewirkt. Im wesentlichen handelt es sich um Porenformen, wie sie in den Gruppen 1.2.4.2.4./6./7. zu finden sind, wobei der Radius r_w immer gleich bleibt, r_e jedoch innerhalb eines Produktes variiert.

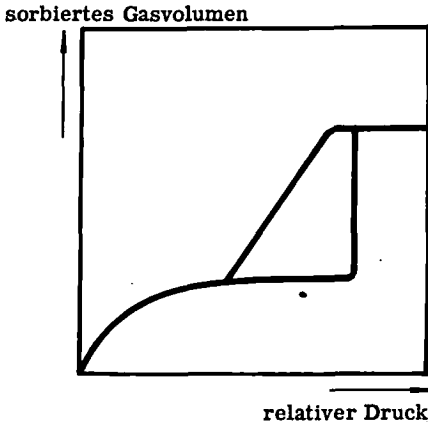


Fig. 16: Typus C Hysteresis

Neben den bereits besprochenen Möglichkeiten für diesen Typus sind noch zwei weitere spezifische Gruppen aufzuführen:

1.2.4.4.1. Konische und doppelkonische Poren

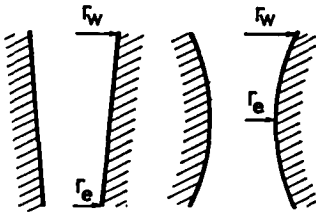


Fig. 17: Porenlängsschnitte 1.2.4.4.1.

In dieser Gruppe handelt es sich um Kapillaren, deren innerer Radius immer kleiner wird, wie aus Figur 17 ersichtlich ist. Es muss dabei die Bedingung $r_w < 2r_e$ erfüllt sein. Der Sprung in der Adsorptionsisotherme ist bei einem relativen Druck zu finden, der r_e entspricht. Die Entleerung der Poren beginnt bei einem relativen Druck, der r_w entspricht, und ist beendet bei $r_e/2$, d.h. die Desorptionsisotherme geht wieder in die Adsorptionsisotherme über.

Dieser Porentypus wurde ausführlich von COHAN (36) behandelt. Für den Fall, dass $r_w > 2r_e$, resultiert ebenfalls eine Hysteresis, die dem Typus C ähnlich ist, nur verläuft die Desorptionsisotherme bereits bei einem höheren p_{des}/p_0 schräg nach unten, als wenn $r_w < 2r_e$ ist.

Auch Gruppe 1.2.4.2.5. muss einen ähnlichen Typus ergeben, wenn alle r_e gleich sind und r_w eine heterogene Verteilung aufweist.

Tritt in einer Hysteresis ein schräg abfallender Ast auf, ist dies ein Hinweis darauf, dass in mindestens einer charakteristischen Abmessung eine Verteilung vorliegt.

1.2.4.4.2. Keilförmige, beidseitig offene Poren

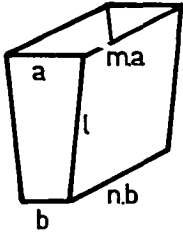


Fig. 18: Porenform 1.2.4.4.2.

Die Aehnlichkeit dieser Gruppe mit 1.2.4.2.3. lässt sich mit derjenigen von 1.2.4.4.1. mit 1.2.4.2.1. vergleichen. Der Adsorptionsanstieg erfolgt bei einem relativen Druck, der $a/2$ entspricht, und der schräg abfallende Verlauf der Desorptionsisotherme beginnt bei einem $\frac{m \cdot a}{2(m+1)}$ entsprechenden.

Auch in dieser Gruppe sind Doppelkeile denkbar.

1.2.4.5. Typus D Hysterisis

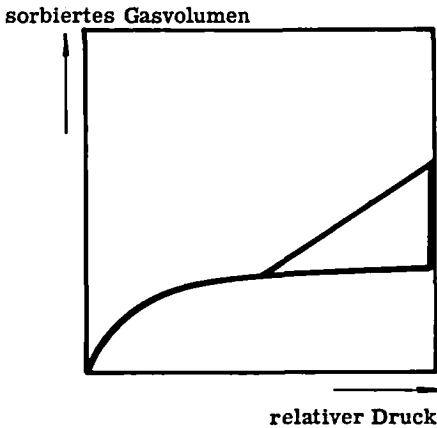


Fig. 19: Typus D Hysterisis

Im Unterschied zu Typus C steigt hier der Adsorptionsast erst bei Sättigungsdruck steil an, und der Desorptionsast fällt schon ab Sättigungsdruck schräg ab, um bei mittlerem relativem Druck in die Adsorptionsisotherme überzugehen.

Dieser Typus kann sich ergeben bei Poren mit weiten Bäuchen und engen Hälsen, ähnlich wie Gruppe 1.2.4.3.2., jedoch mit uneinheitlichen Radien r_e . Auch Gruppe 1.2.4.3.1. kann diesen Typus hervorrufen, falls die Abstände zwischen den parallelen Platten variieren oder falls die Platten nicht mehr parallel, sondern leicht geneigt zueinander stehen.

1.2.4.6. Typus E Hysteresis

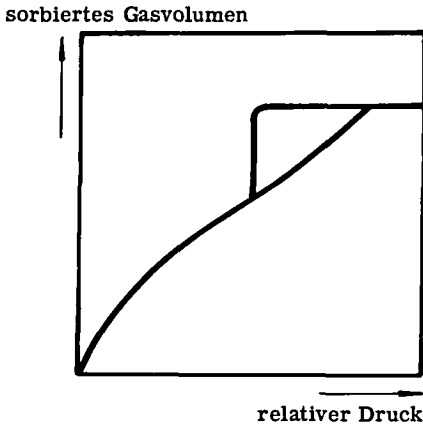


Fig. 20: Typus E Hysteresis

Bei diesem letzten Typus steigt der Adsorptionsast bis zu einem hohen relativen Druck schräg an, und der Desorptionsast fällt bei mittlerem Relativdruck steil ab. Dieser Typus kann sich bei allen unter Typus A besprochenen Gruppen ergeben, sobald die für den Verlauf des Adsorptionsastes verantwortlichen Dimensionen eine heterogene Verteilung und diejenigen für den Desorptionsast eine konstante Grösse aufweisen. Auch auf Grund folgender Porenformen kann Typus E zustande kommen.

1.2.4.6.1. Röhrenförmige und "ink-bottle" Poren mit sackartigen Erweiterungen und kurzen, engen Hälsen

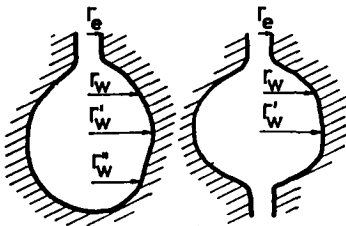


Fig. 21: Porenlängsschnitte 1.2.4.6.1.

Bei Poren dieser Gestalt, wobei $r_w > 2r_e$, beginnt die Kapillarkondensation bei einem r_e entsprechenden relativen Druck, die Poren sind aber erst gefüllt bei höherem Relativdruck. Der Sprung in der Desorptionsisotherme tritt auf, sobald der Relativdruck auf den $r_e/2$ entsprechenden Wert abgesunken ist.

Typus E ist ein häufig anzutreffender Vertreter. Er tritt z. B. auf bei Sorptionsisothermen von Benzol an Eisenoxiden und von Wasser an Silicagelen wie es BRUNAUER (45) zitiert.

Vor allem findet sich dieser Typus immer wieder bei Sorptionsisothermen von Stickstoff bei dessen Siedetemperatur (Strukturmessungen nach BET) an den verschiedensten Kapillarprodukten wie z. B. Silicagele, Aluminium- und Magnesiumsilicagele (8) oder Eisenoxide (25).

1.2.4.7. Analyse einer Sorptionshysteresis

Die fünf Hysteresistypen A - E werden nur dann in ihrer hier dargelegten Form gefunden, wenn der Hauptanteil der Poren wirklich von einheitlicher Gestalt ist. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, d. h. es liegt eine Verteilung in den charakteristischen Abmessungen über einen gewissen Bereich vor, so resultieren meistens verzerrte Hystereses, woraus es dennoch oft möglich ist, Rückschlüsse auf die Geometrie der Poren zu ziehen.

Es besteht auch die Möglichkeit, dass eine experimentell gefundene Hysteresis-Isotherme durch Kombination einer Sorptionsisotherme mit und einer ohne Hysteresis entstanden ist. Manchmal gelingt es, eine solche Isotherme in eine der BRUNAUER-Klassifikation und in eine der DE BOER-Klassifikation zu zerlegen, um daraus wesentliche Schlüsse auf die Gestalt der Poren ziehen zu können.

Es sei hier als Demonstration eine von LIST (1) aufgenommene Sorptionsisotherme von Stickstoff an Aluminogel analysiert.

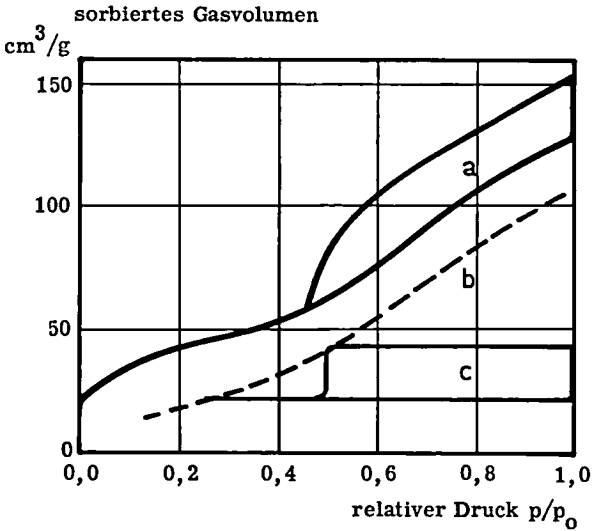


Fig. 22: Stickstoff-Isothermen bei -195°C eines Aluminogels

a stellt die experimentelle Isotherme von LIST dar, die zerlegt b eine Isotherme von Typus II der BRUNAUER-Klassifikation, und c eine Hysteresis vom Typus B ergibt.

Diese Kombination deutet darauf hin, dass das untersuchte Produkt Poren enthält, welche durch parallele Platten entstehen, wie in Gruppe 1.2.4.3.1., und solche bei denen die Platten etwas geneigt zueinander stehen und sich an einer Seite sehr nahe kommen, was bewirkt, dass die Adsorptions- und die Desorptionsisotherme zusammenfallen.

2. EXPERIMENTELLER TEIL

2.1. PROBLEMSTELLUNG

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, sollen in dieser Arbeit Fragen der hydrothermalen Alterung von Silicagelen abgeklärt werden.

Es sind Untersuchungen an allen drei Silicageltypen (eng-, mittel- und weitporig) anzustellen.

Die Alterungen sind vorwiegend in einer Wassersattdampfatosphäre durchzuführen, wobei als wesentliche Variablen die Temperatur bzw. der Wasserdampfdruck und die Alterungsdauer in Betracht zu ziehen sind.

Ausgangs- und Alterungsprodukte sind zu charakterisieren, wobei als charakteristische Kenngrößen die Mikrostruktur, scheinbare und wahre Dichte, sowie die Silanolgruppenzahl herangezogen werden sollen.

Die Mikrostruktur ist auf Grund der Stickstoff-Tieftemperatur-Sorptionsisothermen zu ermitteln und falls es nötig wird, soll auch die Quecksilberdruckporosimetrie zur Anwendung gelangen. Zur Bestimmung der scheinbaren und der wahren Dichte ist das pyknometrische Messprinzip anzuwenden und die Silanolgruppenzahlbestimmung hat durch Tempern der Produkte zu erfolgen.

Auf Grund der Resultate soll dann untersucht werden, ob etwelche Zusammenhänge zwischen den Kenngrößen und den Variablen bestehen, und falls dies der Fall sein sollte, sind diese nach Möglichkeit mathematisch zu erfassen, um dadurch das Mass der durch hydrothermale Alterung zu erwartenden Veränderungen in den Kenngrößen voraussagen zu können.

Zur praktischen Durchführung dieser Untersuchungen muss selbstverständlich eine geeignete Apparatur aufgebaut werden.

2.2. HERSTELLUNG DER ALTERUNGSPRODUKTE

2.2.1. Beschreibung der Apparatur

Für die Herstellung von Silicagelabbauprodukten durch hydrothermale Alterung wurde die in Figur 23 dargestellte Apparatur verwendet.

Das Kernstück der Apparatur bildet ein 40 cm langes 1 1/2" rostfreies Stahlrohr, das die jeweils zu behandelnden Proben aufnimmt. Dieses Druckrohr DR ist von einer mittels des Thermoelements T_1 über einen Millivoltregler MVR in Kombination mit einem Doppeltransformator DT geregelten elektrischen Widerstandsheizung umgeben. Ins Rohrinne führt ein Thermostutzen, um die jeweils herrschende Temperatur über ein auf 0°C kompensiertes Thermoelement T_2 mit Hilfe eines Kompensations-Millivoltmeters KMVM zu bestimmen. Gleichzeitig wird die Thermospannung laufend auf einem LEEDS-NORTHROP Millivoltanschreiber MVS registriert, um auch den Temperaturverlauf lange dauernder Versuche kontrollieren zu können. Der Reaktor kann unter einen frei wählbaren Wasserdampfdruck von bis zu 10 ata bei der entsprechenden Sattdampf temperatur gesetzt werden. Der Hochdruckdampf gelangt über Ventil V_1 nach Passieren eines Dampffilters DF durch das pneumatisch gesteuerte Regelventil PRV zu den Ventilen V_2 und V_4 , welche erlauben, den Dampfstrom direkt ins Druckrohr oder über einen Bypass in die Kondensatableitung zu führen. Bereits vor dem Druckrohr kondensierter Dampf verlässt das System über den Kondensatableiter (Sarco) KA_1 und das im Druckrohr entstehende Kondensat über den Kondensatableiter (Bimetall) KA_2 . Der im System herrschende Druck wird durch das Manometer M_1 gemessen, und der für die pneumatische Regelung nötige Luftdruck am Manometer M_2 abgelesen. Dieser Druck lässt sich durch das Membranreduzierventil (De Vilbiss) RV auf den gewünschten Regeldruck von 1,3 - 1,5 atü einstellen.

2.2.2. Durchführung der hydrothermalen Alterung

Die hydrothermalen Alterungsversuche wurden mit der beschriebenen Apparatur durchgeführt, wobei nach folgendem Arbeitsprinzip vorgegangen wurde.

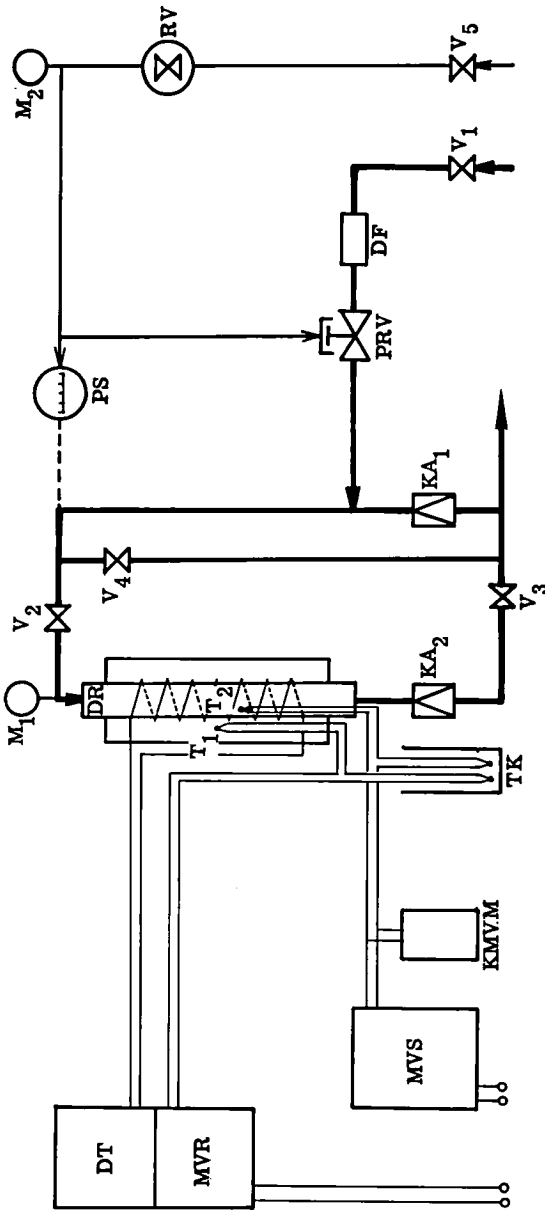


Fig. 23: Schema der Alterungsapparat

- | | | | |
|-------|---|------------|-------------------------------|
| DR | = Druckrohr | V_{1-4} | = Dampfventile |
| T_1 | = Steuerthermoelement der Widerstandsheizung) | V_5 | = Druckluftventil |
| MVR | = Millivoltregler | $KA_{1,2}$ | = Kondensatableiter |
| DT | = Doppeltrafo | DF | = Dampffilter |
| T_2 | = Thermolement im Druckrohr | RV | = Reduzierventil (De Vilbiss) |
| TK | = Temperaturkompensation auf 0°C | $M_{1,2}$ | = Manometer |
| KMVM | = Kompensationsmillivoltmeter | PS | = Pneumatischer Manostat |
| MVS | = Millivoltreiber (Leeds Northrup) | PRV | = Pneumatisches Regelventil |

Eine Probe von 100 - 200 g Ausgangsprodukt wurde in das Druckrohr geschüttet. Nach dem Verschrauben des Rohres wurde die Mantelheizung auf die gewünschte Temperatur eingeschaltet und am Pressostat der dieser Temperatur entsprechende Druck-sollwert eingestellt. Der Zusammenhang Druck/Temperatur konnte der Dampfdruckkurve von Wasser (Figur 24) entnommen werden. Nach Oeffnen des Druckluftventiles

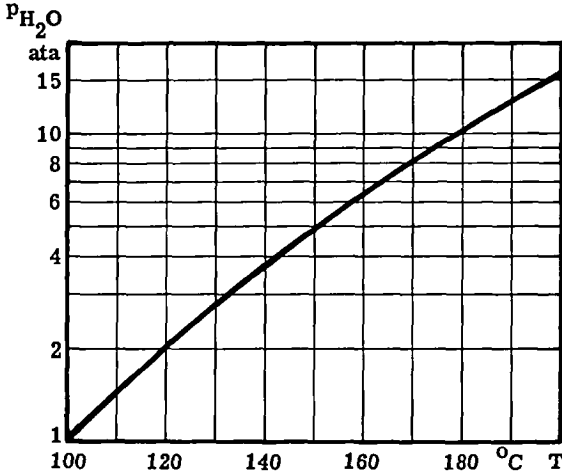


Fig. 24: Dampfdruckdiagramm von Wasser

und Einstellen des Steuerdruckes wurde nach kurzem Durchblasen des Leitungssystemes mit Dampf das Druckrohr unter den gewünschten Wasserdampfdruck gesetzt. Mit dem Kompensationsmillivoltmeter wurde jeweils die Temperatur im Rohrinnern kontrolliert und der Pressostat so lange korrigiert, bis sich die verlangte Temperatur eingespielt hatte. Der Temperaturverlauf während des Versuches wurde auf dem Schreiber registriert. Dabei zeigte es sich, dass die Schwankungen innerhalb einer Toleranz von $\pm 2\%$ lagen.

Nach Ablauf der Versuchsdauer wurden Dampf- und Druckluftventil geschlossen, dann über Ventil 4 der Dampf abgelassen und das Druckrohr oben geöffnet. Anschliessend wurde noch während rund 2 Stunden mit der Mantelheizung auf $150^{\circ}C$ geheizt, um das Produkt partiell zu trocknen, damit dieses mühelos quantitativ aus dem Reaktor herausgeschüttet werden konnte.

Die so behandelten Produkte wurden anschliessend immer während mindestens 24 Stunden bei $150^{\circ}C$ im Trockenschrank getrocknet.

2.3. CHARAKTERISIERUNG DER PRODUKTE

2.3.1. Charakterisierung mittels der Stickstoff-Tiefemperatur-Sorptionsisothermen

2.3.1.1. Bestimmung der Stickstoff-Tiefemperatur-Sorptionsisothermen

Zur Ermittlung dieser Sorptionsisothermen wurde eine am Anorg.techn.chem. Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule entwickelte, weitgehend automatisierte Apparatur verwendet. Dieses nach der volumetrischen Methode arbeitende Gerät ermöglicht sowohl die Aufnahme der Adsorptions- wie auch der Desorptionsisothermen. Es wird in beiden Fällen das bei der Temperatur des siedenden Stickstoffes adsorbierte bzw. desorbierte Gasvolumen in Funktion des relativen Druckes bestimmt.

Bei der Adsorption werden aus einem Gasvorrat mit konstantem Druck definierte Gas mengen in einen Adsorptionsraum eingeschleust, wogegen bei der Desorption definierte Gasvolumina aus diesem in das evakuierte Gasvorratssystem mit variablem Druck entspannt werden. Der Gasvorratsraum ist als Zylinder mit Kolben ausgebildet und der Kolbenhub stellt ein Mass für die Gas mengen dar. Der zur Erreichung eines konstanten Messdruckes nötige Kolbenhub wird auf einem Druckschreiber registriert, welcher ausserdem den Gleichgewichtsdruck im Adsorptionsraum aufzeichnet. Der schematische Aufbau dieser Apparatur kann aus Figur 25 ersehen werden.

Bei der Bestimmung der Sorptionsisothermen wird nach folgendem Arbeitsprinzip vorgegangen. Eine bestimmte Menge (0,2 - 0,5 g) des zu charakterisierenden Produktes, welches während 24 h bei 150°C getrocknet wurde, wird in ein Messkölbchen MK eingewogen und ca. 12 Stunden bei 120°C am Hochvakuum bei 10⁻³ mm Hg desorbiert. Anschliessend wird das Messkölbchen MK mit der Probe an den Adsorptionsteil des Gerätes angeschlossen und das ganze System evakuiert. Das Messkölbchen MK taucht bis zu einer bestimmten Höhe in ein Stickstoffbad SB mit automatisch geregeltem Niveau ein. Sobald ein Vakuum von 10⁻³ mm Hg erreicht ist, werden die Ventile V₃ und V₇ geschlossen und über Ventil V₄ der Gasvorratsraum bis zu einem konstanten Messdruck von 766 mm Hg aufgefüllt. Dieser Druck wird mit Manometer M₃ gemessen.

Die Einschleusung der Gas mengen erfolgt über die Ventile V₇ und V₈; diese schliessen das die Gasmenge festlegende Einschleusvolumen ein, welches durch

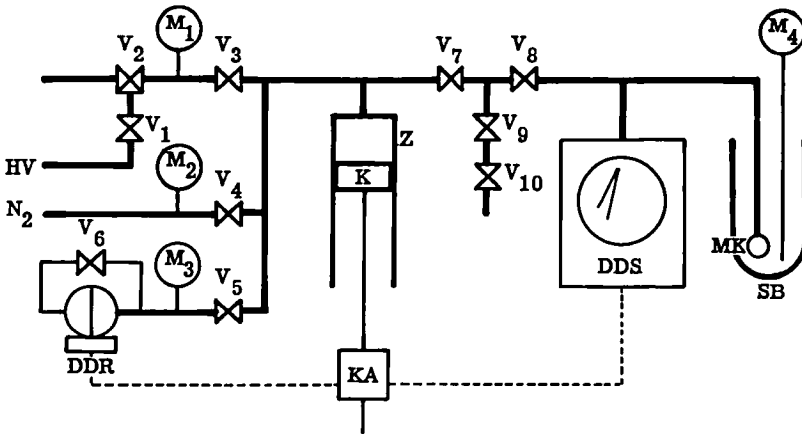


Fig. 25: Schema der Apparatur zur Bestimmung von Stickstoff-Tieftemperatur-Sorptionsisothermen

- | | | | |
|------------|------------------------|-----------|-------------------------|
| V_{1-10} | = Magnetventile | KA | = Kolbenantrieb |
| MK | = Messkölbchen | DDR | = Differenzdruckregler |
| SB | = Stickstoffbad | M_1 | = Hochvakuummessgerät |
| DDS | = Doppeldruckschreiber | | SPEEDIVAC |
| K | = Kolben | $M_{2,3}$ | = Manometer |
| Z | = Zylinder | M_4 | = Dampfdruckthermometer |
| N_2 | = zum Stickstoffvorrat | HV | = zur Hochvakuumpumpe |

Oeffnen von Ventil V_9 und V_{10} wahlweise vergrössert werden kann. Die beiden Ventile V_7 und V_8 werden über ein Timersystem gesteuert. Während der Adsorptionsmessung werden sie wechselweise, intermittierend bedient. Während der Einschleusung wird Ventil V_7 für eine bestimmte Zeit geöffnet, wodurch aus dem Gasvorratsraum unter Druckverminderung das vorgewählte Einschleusvolumen aufgefüllt wird. Diese Druckverminderung hat zur Folge, dass über den Differenzdruckregler DDR der Kolbenantrieb solange in Gang gesetzt wird, bis der Messdruck von 766 mm Hg wieder erreicht ist. Der dazu benötigte Weg des Kolbens wird synchron auf dem Doppeldruckschreiber DDS registriert. Nach Ablauf der Einschleuszeit (0 - 180 sec) wird Ventil V_7 geschlossen und Ventil V_8 geöffnet, welches während einer wählbaren Gleichgewichtszeit (1 - 16 min) den Adsorptions- mit dem Einschleusraum verbindet. Der Schreiber verfolgt dabei die Veränderung des Gleichgewichtsdruckes im Adsorp-

tionsraum. Nach Ablauf der jeweiligen Gleichgewichtszeit wiederholen sich die Einschleusoperationen bis zum Erreichen des Sättigungsdruckes. Die Berechnung der Adsorptionsvolumina auf Grund der resultierenden Druck/Volumen-Kurve wird durch die Kenntnis der entsprechenden Blindkurve des Gerätes ermöglicht. Diese sind für die verschiedenen Einschleus- und Messkölbchenvolumina unterschiedlich.

Für den Desorptionsvorgang wird bei geschlossenem Ventil V_7 der Gasvorratsraum über die Ventile V_3 , V_2 und V_1 evakuiert und der Kolben in die obere Endstellung gebracht, welche aus einem Zählwerk ersichtlich ist. Nach Schliessen von Ventil V_3 wird in der Folge Ventil V_7 geöffnet, wodurch sich das im Adsorptions- und Einschleusraum befindliche Gas in den evakuierten Gasvorratsraum expandiert. Die beiden Ventile V_7 und V_8 bleiben während des Desorptionsvorganges ständig geöffnet. Nach der für die Einstellung des Gleichgewichtes notwendigen Zeit fährt der Kolben K um einen bestimmten Weg nach unten, wobei sich eine neue Gleichgewichtseinstellung ergibt.

Analog zur Adsorption können aus der resultierenden Volumen/Druck-Registrierung unter Berücksichtigung der erwähnten Blindkurven die Desorptionsvolumina berechnet werden. Die Ergänzung derselben auf das total eingeschleuste Adsorptionsvolumen ergibt die Desorptionsisotherme.

2.3.1.2. Auswertung der Stickstoff-Tieftemperatur-Sorptionsisothermen

Im folgenden wird an einem praktischen Beispiel die Auswertung der Stickstoff-Tieftemperatur-Sorptionsisothermen erläutert und gleichzeitig die Reproduzierbarkeit der Messungen mit dem oben beschriebenen Gerät überprüft. Zu diesem Zweck wurden für ein mittelporiges Silicagel SM drei Sorptionsisothermen aufgenommen, welche alle gut reproduzierbar waren, wie aus den in Figur 26 eingetragenen Messwerten hervorgeht.

Auf Grund der Adsorptionsisotherme ist es möglich, nach den Theorien von BRUNAUER, EMMETT und TELLER (15) wie auch nach HUETTIG (19) das monomolekular adsorbierte Gasvolumen V_m mittels der Beziehungen 5.) und 6.) bzw. 10.) und 11.) zu bestimmen. Daraus kann mit Gleichung 8.) die spezifische Oberfläche berechnet werden.

Aus den drei Adsorptionsisothermen wurden die folgenden Werte bestimmt:

Tabelle 5: Vergleich der spezifischen Oberflächen

Messung	O_{BET} m^2/g	Abweichung vom Mittelwert %	$O_{\text{Hü}}$ m^2/g	Abweichung vom Mittelwert %
1	538	+ 0,37	575	+ 0,52
2	546	+ 1,87	583	+ 1,92
3	524	- 2,24	557	- 2,62
Mittelwert: 536			572	

Diese Zusammenstellung zeigt deutlich, dass die Reproduzierbarkeit der Messungen sehr gut ist, denn erfahrungsgemäss sind bei der Oberflächenbestimmung aus den Sorptionsisothermen Abweichungen bis 5% zu erwarten. Zu Vergleichszwecken wurde die Oberfläche auch mit dem SORPTOMAT (29) bestimmt, einem anderen am Anorg.techn.chem. Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule entwickelten Gerät, wobei ein Oberflächenwert von $544 \text{ m}^2/\text{g}$ resultierte, der somit gut übereinstimmt.

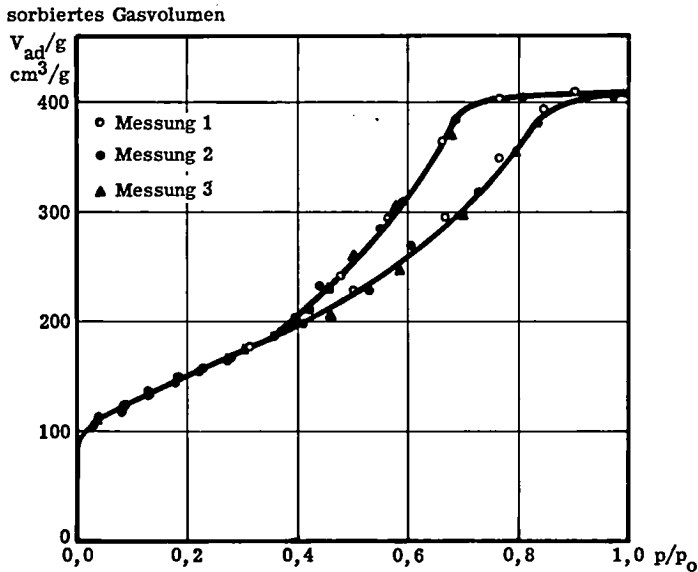


Fig. 26: Stickstoff-Isothermen bei -195°C von SM

In Figur 27 ist ein Beispiel der graphischen Oberflächenbestimmung aufgezeichnet. Dabei wurde durch die aus den drei verschiedenen Adsorptionsisothermen berechneten Werte nur je eine Gerade gelegt. Die steilere Gerade gehorcht der BET-Gleichung 5.) und die weniger geneigte der Gleichung 10.) von HUETTIG. Die Oberfläche beträgt im ersten Fall $533 \text{ m}^2/\text{g}$ und im zweiten $572 \text{ m}^2/\text{g}$, was praktisch den vorhin angeführten Mittelwerten entspricht.

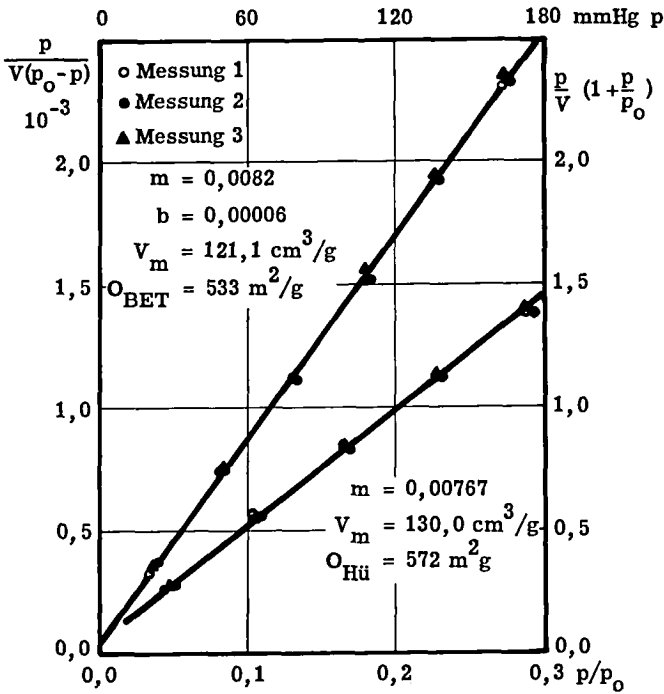


Fig. 27: Graphische Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Für die Berechnung des mittleren Porenradius gilt Beziehung 12.). Im vorliegenden Fall ergibt sich

$$r_{\text{av}} = \frac{2 \cdot 405 \cdot 0,00155}{533} \cdot 10^{-4} \text{ cm} = 23,6 \text{ \AA}$$

Zur Bestimmung der Porenradienverteilung wird die Desorptionsisotherme in eine Porenradien/Porenvolumen-Kurve transformiert, wozu die Formeln 14.) und

15.) zu Hilfe genommen werden. Mit den aus der Isotherme in Figur 26 herausgelesenen und auf die flüssig Phase umgerechneten Desorptionsvolumina findet man die integrale Porenverteilungskurve, deren Differenzierung die differentielle Porenverteilung mit einem Maximum bei $17,5 \text{ \AA}$ als Porenradius ergibt.

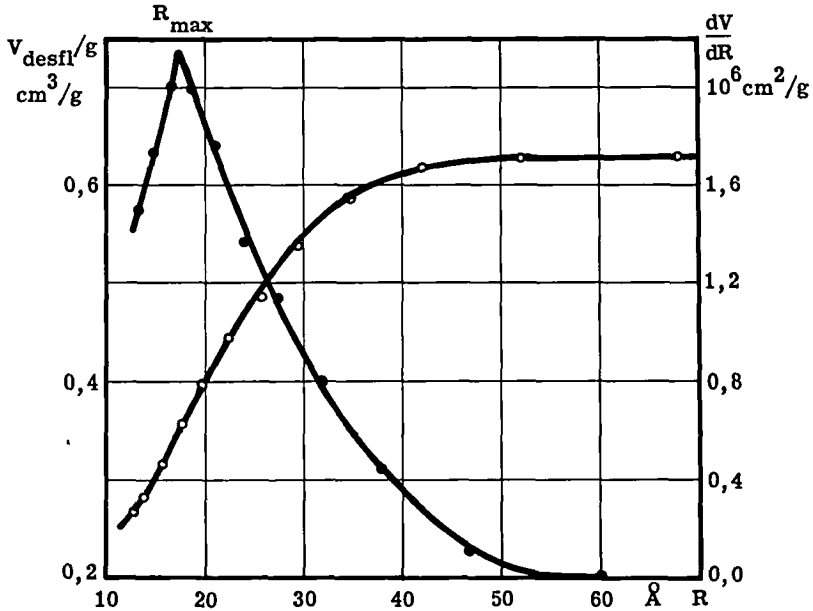


Fig. 28: Integrale und differentielle Porenverteilungskurve

Nachdem die Auswertung und Reproduzierbarkeit der Sorptionsisothermen erläutert wurde, soll als weitere Charakterisierungsmöglichkeit poröser Stoffe die Druckporosimetrie gestreift werden.

2.3.2. Druckporosimetrische Bestimmung der Makroporen

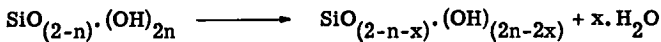
Da die theoretischen Grundlagen der Quecksilberpenetration bereits unter 1.3.3.3. besprochen wurden, soll hier nur noch die Messung und deren Auswertung erläutert werden.

Zur Aufnahme der Makroporenverteilung wurde das von GUYER jr., BOEHLLEN und GUYER (31) entwickelte und eingehend beschriebene Druckporosimeter (DRUPO genannt) verwendet. In diesem Gerät wird das bei verschiedenen Drucken in die Poren eines zu prüfenden porösen Stoffes eindringende Quecksilbervolumen dilatometrisch gemessen und registriert. Die Messung erfolgt dadurch, dass mittels einer metallischen Spindel die Höhe der Quecksilbersäule in einem gläsernen Dilatometer automatisch abgetastet wird. Dieses befindet sich in einem Druckgefäß, in welchem der Druck durch Aethanol auf das Quecksilber übertragen wird. Auf einem Doppeldruckschreiber wird laufend der Druck in Funktion des Quecksilberniveaus im Dilatometer aufgezeichnet. Diese Druck-Volumen-Kurve kann unter Verwendung der WASHBURN-Gleichung (17.) in eine Radius-Volumen-Kurve umgewandelt werden, welche der integralen Porenradienverteilung gleichkommt. Durch Differenzieren erhält man die differentielle Porenverteilung, welche den häufigsten Pordenradius liefert. Aus dem Volumenendausschlag berechnet sich bei Kenntnis der Substanzeinwaage und dem Kapillarquerschnitt des Dilatometers das Makroporenvolumen (Volumen der Poren mit Radien von 75 - 75 000 Å) ohne Schwierigkeiten.

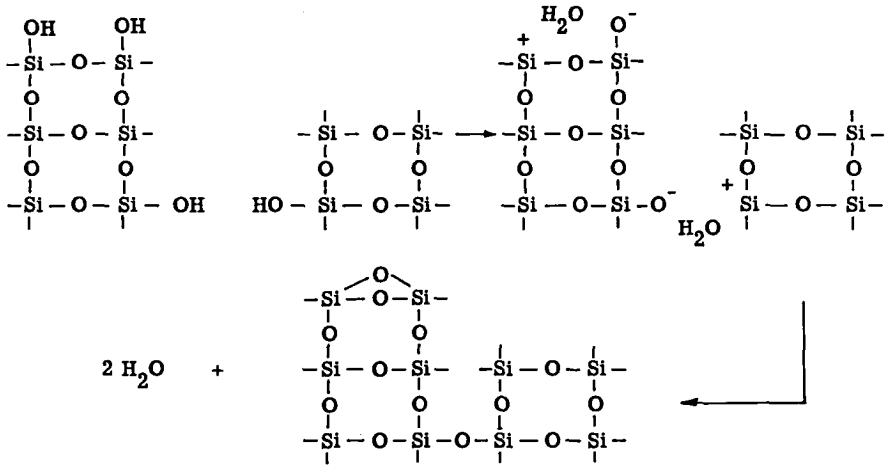
2.3.3. Bestimmung der Silanolgruppennzahl

Es ist bekannt, dass sich der Wassergehalt von Silicagel aus physikalisch adsorbiertem und aus chemisch gebundenem Wasser zusammensetzt. Letzteres liegt in Form von Silanolgruppen vor. Das physikalisch adsorbierte Wasser kann nach WARTMANN (46) bereits bei Temperaturen von 100 - 120°C desorbiert werden. Beim Erhitzen auf noch höhere Temperaturen beginnt schon die Dehydratisierung der Produkte, was einer Kondensation der Silanolgruppen gleichkommt. Diese kann zwischen benachbarten Silanolgruppen am gleichen oder an verschiedenen Partikeln erfolgen, wie dem Reaktionsschema Seite 51 zu entnehmen ist.

Der Bruttoumsatz dieser Reaktion kann wie folgt formuliert werden :



Beim Erhitzen auf ca. 1000°C geht die Dehydratisierung soweit, dass x in der Bruttogleichung n wird, d.h. es liegt ein total vernetztes Kieselsäureanhydrid (SiO₂) vor.



Reaktionsschema der Dehydratisierung von Silicagel

Heute herrscht die Ansicht vor, dass das physikalisch adsorbierte Wasser sich durch Erhitzen bis 150°C selbst im Hochvakuum nicht quantitativ entfernen lässt (47).

HAUSMANN (25) versuchte in seiner Arbeit, das physikalisch gebundene vom chemisch gebundenen Wasser durch geeignete Analysenmethoden zu unterscheiden. Es zeigte sich dabei, dass nach dem Trocknen der Silicagele während 24 Stunden bei 150°C, diese immer noch ungefähr 10% physikalisch gebundenes Wasser enthielten, bezogen auf den Gesamtwassergehalt.

Für unsere Untersuchungen wurde die Silanolgruppenzahl definiert als diejenige Menge Wasser, ausgedrückt in Millimol, die sich aus einem bei 150°C während 24 Stunden vorgetrockneten Produkt durch 24-stündiges Tempern bei 1000°C abspalten lässt. Die so definierte Silanolgruppenzahl umfasst also auch den prozentual geringen Restanteil des physikalisch gebundenen Wassers, was jedoch für Vergleichsmessungen unter ähnlichen Produkten nicht sehr stört.

Die Definition der Silanolgruppenzahl erfolgte auf Grund der folgenden Untersuchungen. Für die zu verwendenden Produkte wurden Temperungskurven aufgenommen. Diese in Figur 29 wiedergegebenen Kurven zeigen ab 900°C einen praktisch horizontalen Verlauf, was bedeutet, dass auch bei Steigerung der Temperatur kein zusätzliches Wasser mehr abgespalten werden kann. Deshalb wurde 1000°C als Standardtemperatur der Silanolgruppenbestimmung festgelegt.

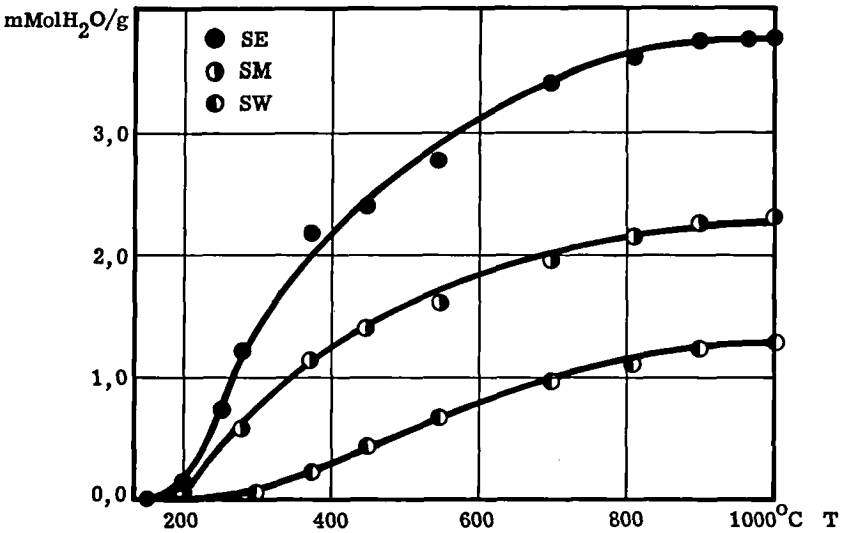


Fig. 29: Temperungskurven für Silicagele

Die Temperung wurde während 24 und 72 Stunden durchgeführt, wobei jedoch sich deckende Werte resultierten, so dass 24 Stunden als Standardtemperungszeit gewählt wurde. Bei allzu raschem Aufheizen auf hohe Temperaturen (800 - 1000°C) findet die Wasserabspaltung zu spontan statt, was zu einem Zerbersten der Silicagelkörner führt, wodurch Verluste entstehen können. Um dies zu vermeiden, wurden die Proben vor der eigentlichen Temperung während 2 Stunden auf ca. 500°C erhitzt. Zur Silanolgruppenzahlbestimmung wurden je 5 - 10 g der vorgetrockneten Produkte eingewogen.

Aus Einwaage und Gewichtsverlust berechnet sich die Silanolgruppenzahl zu

$$SZ = \frac{\text{Gewichtsverlust in g}}{18 \cdot \text{Einwaage in g}} \cdot 1000 \text{ mmol H}_2\text{O/g} \quad (42.)$$

Die Reproduzierbarkeit der Temperungsergebnisse lag für alle drei untersuchten Silicageltypen (SE, SM, SW) zwischen 1 - 5%.

Zum besseren Ueberblicken der chemischen Zusammensetzung von Silicagelen ist es günstiger, an Stelle der vorhin definierten Silanolgruppenzahl die Anzahl Silanolgruppen pro Siliziumatom zu kennen. Dieses Verhältnis ist durch folgende Bezie-

hung mit der Silanolgruppenzahl verknüpft

$$\text{Mol OH/Mol Si} = \frac{120 \cdot \text{Silanolgruppenzahl}}{1000 - 18 \cdot \text{Silanolgruppenzahl}} \quad (43.)$$

Diesem Zusammenhang liegt die berechtigte Annahme zu Grunde, dass nach der Temperung bei 1000°C nur noch reines, polymeres Kieselsäureanhydrid (SiO₂) vorliegt. Mittels Figur 30 ist es sofort möglich, die Silanolgruppenzahl in das Verhältnis Anzahl Silanolgruppen pro Siliziumatom zu transformieren.

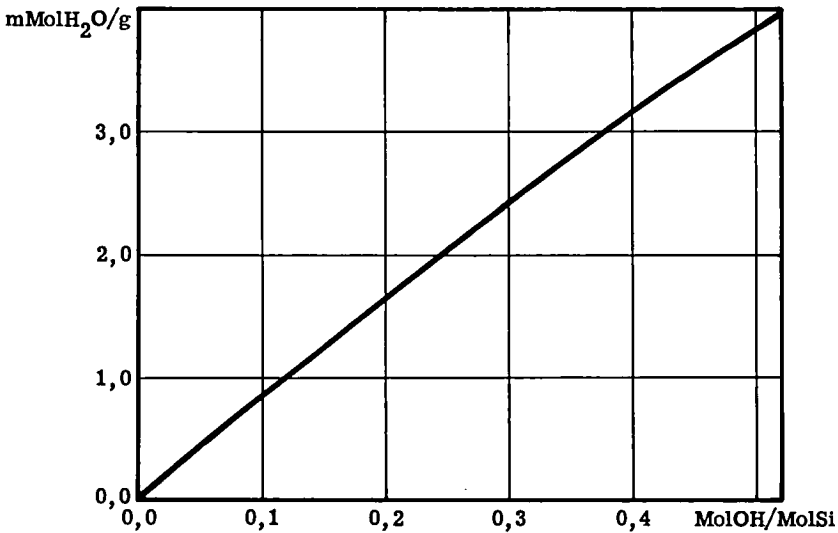


Fig. 30: Silanolgruppenzahl = f(Mol OH/Mol Si)

2.3.4. Bestimmung der scheinbaren und der wahren Dichte

Zur Bestimmung der scheinbaren wie auch der wahren Dichte wurde das pyknometrische Messprinzip verwendet. Es wurde dazu nachstehende, einfache bereits von

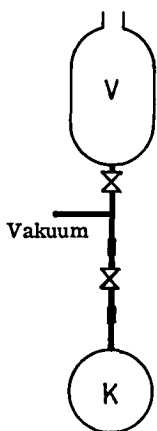


Fig. 31: Dichtebestimmungs-
apparat

LIST (1) beschriebene Apparatur benützt.

Zur Messung wurden vorgetrocknete Proben von 10 - 15 g in das ca. 30 cm³ fassende Kölbchen K eingewogen.

Bei Verwendung von Quecksilber als Füllflüssigkeit resultiert die scheinbare Dichte, welche Gerüst und Poren mit einem Durchmesser kleiner als 15 μ umfasst.

Mit anderen Flüssigkeiten dagegen wie z. B. Wasser und Tetrachlorkohlenstoff ergibt sich auf diese Weise die wahre Dichte. Diese Werte weichen etwas von den mit Helium ermittelten ab. BOEHLEN (24) zeigte, dass das Ausmass dieser Abweichung zwar von der Füllflüssigkeit wie auch vom zu untersuchenden Produkt abhängt, für Silicagele aber höchstens 5% beträgt. Bei engporigen Silicagelen entspricht die Heliumdichte ziemlich genau dem arithmetischen Mittel aus den mit Wasser und Tetrachlorkohlenstoff ermittelten

Dichten. Für weitporige Silicagele stimmen alle drei Dichten auf 2% genau überein.

Die Reproduzierbarkeit dieser Dichtemessmethode ist sehr gut, wie folgende Tabelle zeigt.

Tabelle 6: $d_{s,w} = f(\text{Produkt, Füllflüssigkeit})$ in g/cm³

Produkt	Helium	Wasser	Tetrachlor- kohlenstoff	Queck- silber
SE		2,205 ± 0,15%	2,105 ± 0,25%	1,297 ± 0,25%
SM		2,214 ± 0,25%	2,148 ± 0,4 %	0,954 ± 1,0 %
SW		2,242 ± 0,20%	2,223 ± 0,2 %	0,831 ± 1,0 %
SE *	2,092	2,202	1,981	1,32
SW *	2,273	2,219	2,230	0,87

* Diese Werte sind der Dissertation von BOEHLEN (24) entnommen als Vergleich mit den eigenen Messungen.

2.4. MESSUNGEN UND RESULTATE

Die Untersuchungen sind in drei Hauptgruppen unterteilt, entsprechend den drei grosstechnischen Ausgangsprodukten, engporiges, mittelporiges und weitporiges Silicagel, die in der Folge mit SE, SM und SW bezeichnet werden sollen.

Zuerst werden ausführlich die Untersuchungen am SE erläutert und verschiedene mathematische Zusammenhänge entwickelt, sowie Berechnungsmethoden verglichen und diskutiert. Im weitern werden dann die Anwendungsmöglichkeiten der für SE gefundenen Beziehungen auf andere Silicagele geprüft.

An dieser Stelle sollen auch die verwendeten Bezeichnungen für die Umwandlungsprodukte erklärt werden. Jedes Produkt wird durch eine sechsstellige Zahl gekennzeichnet, dabei geben die ersten drei Ziffern die Behandlungstemperatur in °C und die 4. und 5. die Behandlungsdauer in Stunden an. Die letzte Ziffer bezeichnet die Ausgangsprodukte.

2.4.1. Engporiges Silicagel SE

Beim engporigen Silicagel SE handelt es sich um ein handelsübliches Produkt. Die untersuchte Fraktion dieses Geles mit einem Korndurchmesser von 3 - 5 mm ist durch folgende Kenngrössen definiert.

Schüttgewicht	:	0,72 g/cm ³
scheinbare Dichte d_s	:	1,297 g/cm ³
wahre Dichte d_w	:	2,205 g/cm ³
spezifische Oberfläche O_{BET}	:	690 m ² /g
Mikroporenvolumen V_{sfl}	:	0,35 cm ³ /g
Makroporenvolumen V_{Drupo}	:	0,025 cm ³ /g
mittlerer Porenradius r_{av}	:	10,1 Å
Silanolgruppenzahl	:	3,68 mMol H ₂ O/g

2.4.1.1. Einfluss der Vorbehandlung des Geles auf dessen Umwandlung durch hydrothermale Alterung

In einer ersten Versuchsreihe wurde der Temperatureinfluss auf die Mikrostruktur bei Sattdampfbehandlung und einer konstanten Behandlungsdauer von 4 Stunden untersucht. Die zu behandelnden Produkte wurden vorgängig während 24 Stunden bei 150°C getrocknet. Nach der Behandlung musste festgestellt werden, dass der Korndurchmesser stark abgesunken war. Die Siebanalyse ergab folgendes Bild.

Tabelle 7: Korngrößenverteilung von SE

Korndurchmesser	0,5	0,5-1	1-2	2-3	3-5 mm
Produkt vor der Behandlung	-	-	-	-	100%
Produkt nach der Behandlung	8-12	40-50	40-50	1-4	- %

Das Zerspringen der Körner lässt sich dadurch erklären, dass infolge der grossen Adsorptionsfähigkeit von SE beim ersten Durchströmen des Dampfes durch die Silicagelschicht momentan viel Adsorptionswärme entsteht, die nicht rasch genug abgeführt werden kann und demzufolge innere Spannungen im Korn entstehen, was ein Zerspringen bewirkt. Es ist dies der gleiche Effekt, wie er auch beim Eintauchen von engporigem Silicagel in Wasser auftritt. Da ein derart verändertes Produkt nicht erwünscht war, wurde versucht, diesen grossen Wärmestoss durch langsames Vorsättigen des Geles im feuchten Luftstrom zu umgehen. Durchgeführt wurde diese Vorsättigung in der von BOEHLEN (24) beschriebenen dynamischen Adsorptionsapparatur, und zwar bei einer Temperatur von 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 95%. Die auf den freien Rohrquerschnitt bezogene lineare Strömungsgeschwindigkeit betrug 10 m/min. Bei Dampfbehandlung dieser vorgesättigten Gele blieb die ursprüngliche Korngrösse praktisch erhalten, d. h. über 90% der Körner gehörten noch der 3 - 5 mm Fraktion an.

Es stellte sich nun die Frage, ob diese Vorbehandlung einen Einfluss auf die Umwandlung der Mikrostruktur (spezifische Oberfläche, Porenvolumen, Porenradien) und den Abbau der Silanolgruppenzahl habe. Dies durfte verneint werden, wie sich leicht aus der Gegenüberstellung einer Versuchsreihe mit vorgetrocknetem Silicagel gegen eine mit vorgesättigtem zeigen lässt.

Da die Abweichungen für sämtliche Messgrößen zwischen 2 - 5% liegen und auch die Analysenmethoden Streuungen in diesem Bereich aufweisen, dürfen die Resultate als übereinstimmend betrachtet werden. Die weiteren Untersuchungen über die hydrothermale Alterung wurde immer mit vorgesättigtem SE durchgeführt.

Tabelle 8: Vergleich zweier Versuchsreihen

Produkt Nr. *	O_{BET} m ² /g	$O_{Hü}$ m ² /g	V_{sfl} cm ³ /g	r_{av} Å	R_{max} Å	SiOH mMolH ₂ O/g
102040	725	755	0,384	10,5	-	3,22
102041	681	758	0,378	11,1	-	3,18
120040	638	655	0,388	12,2	-	2,98
120041	639	665	0,384	12,0	-	2,89
140040	504	515	0,388	15,4	16,0	2,64
140041	519	537	0,378	14,5	16,5	2,56
160040	322	335	0,354	21,9	18,5	2,18
160041	345	351	0,350	20,3	18,0	2,12
176040	236	250	0,362	30,6	21,5	1,83
176041	233	249	0,370	31,8	21,0	1,83

*) endet die Versuchsnummer mit 1, so handelt es sich beim Ausgangsprodukt um vorgesättigtes SE, 0 als letzte Ziffer bedeutet getrocknetes SE.

2.4.1.2. Einfluss von Behandlungszeit und Temperatur auf die Veränderung der charakteristischen Eigenschaften von SE durch hydrothermale Alterung

Da die hydrothermale Alterung stets bei Sattedampf-atmosphäre untersucht wurde, und demzufolge Druck und Temperatur eindeutig miteinander verknüpft sind, blieben für die Untersuchungen lediglich die beiden Variablen Temperatur und Zeit, deren Einflüsse auf die Kenngrößen von SE in einem umfangreichen Versuchsprogramm ermittelt wurden.

2.4.1.2.1. Zusammenstellung der Kenngrößen

Bevor die einzelnen Einflüsse näher untersucht werden, soll eine Zusammenstellung der Kenngrößen der hergestellten Produkte gegeben werden, um auf Grund dieser Resultate weiter aufbauen zu können. Die in Tabelle 9, S. 58 aufgeführten Werte wurden aus zwei oder mehreren Messungen gemittelt.

2.4.1.2.2. Einfluss der Temperatur auf die einzelnen Kenngrößen

Der Einfluss der Temperatur auf die Struktur der Alterungsprodukte lässt sich sehr anschaulich mit Hilfe der Stickstoff-Tieftemperatur-Sorptionsisotherme demonstrieren. Zu diesem Zweck wurden diejenigen der Versuchsreihe ...041 (4-stündige

Tabelle 9: Kenngrößen von hydrothermal gealtertem SE

Produkt Nr.	O _{BET} m ² /g	O _{Hü} m ² /g	V _{sfl} cm ³ /g	r _{av} Å	R _{max} Å	SiOH mMolH ₂ O/g
102011	716	784	0,360	10,1	-	3,50
102021	650	679	0,333	10,2	-	3,30
102041	681	758	0,378	11,1	-	3,18
102081	600	615	0,366	12,2	16	2,94
102161	572	614	0,388	13,5	16	2,75
102241	549	595	0,376	13,7	17	2,51
110011	718	759	0,363	10,1	-	3,36
110021	694	710	0,341	10,0	-	3,31
110041	660	663	0,349	10,6	-	3,17
110081	599	651	0,364	12,1	15,5	2,89
110161	540	593	0,369	13,7	17,5	2,74
110241	527	550	0,375	14,2	17,5	2,50
120011	781	756	0,376	9,6	-	3,41
120021	690	732	0,377	10,8	-	3,21
120041	639	665	0,384	12,0	-	2,89
120081	527	556	0,380	14,0	17	2,58
120161	482	506	0,375	15,5	17	2,37
120241	436	478	0,388	17,8	17	2,26
140011	684	734	0,372	10,9	-	3,23
140021	607	633	0,363	12,0	-	2,76
140041	519	537	0,378	14,5	16,5	2,56
140081	381	408	0,360	18,9	19	2,28
140161	325	327	0,366	22,5	18	1,99
140241	290	293	0,364	25,1	19	1,91
160011	587	614	0,368	12,5	16	2,83
160021	455	471	0,352	15,0	17	2,35
160041	345	351	0,350	20,3	18	2,12
160081	263	280	0,325	23,2	24	1,99
160161	218	220	0,362	33,2	25	1,73
160241	209	231	0,372	35,8	26	1,68
176011	440	440	0,348	15,9	17	2,48
176021	309	326	0,341	22,0	19	1,95
176041	233	249	0,370	31,8	21	1,83
176081	181	190	0,366	40,4	28	1,64
176161	144	150	0,355	49,0	40	1,41
176241	120	128	0,348	48,2	45	1,35

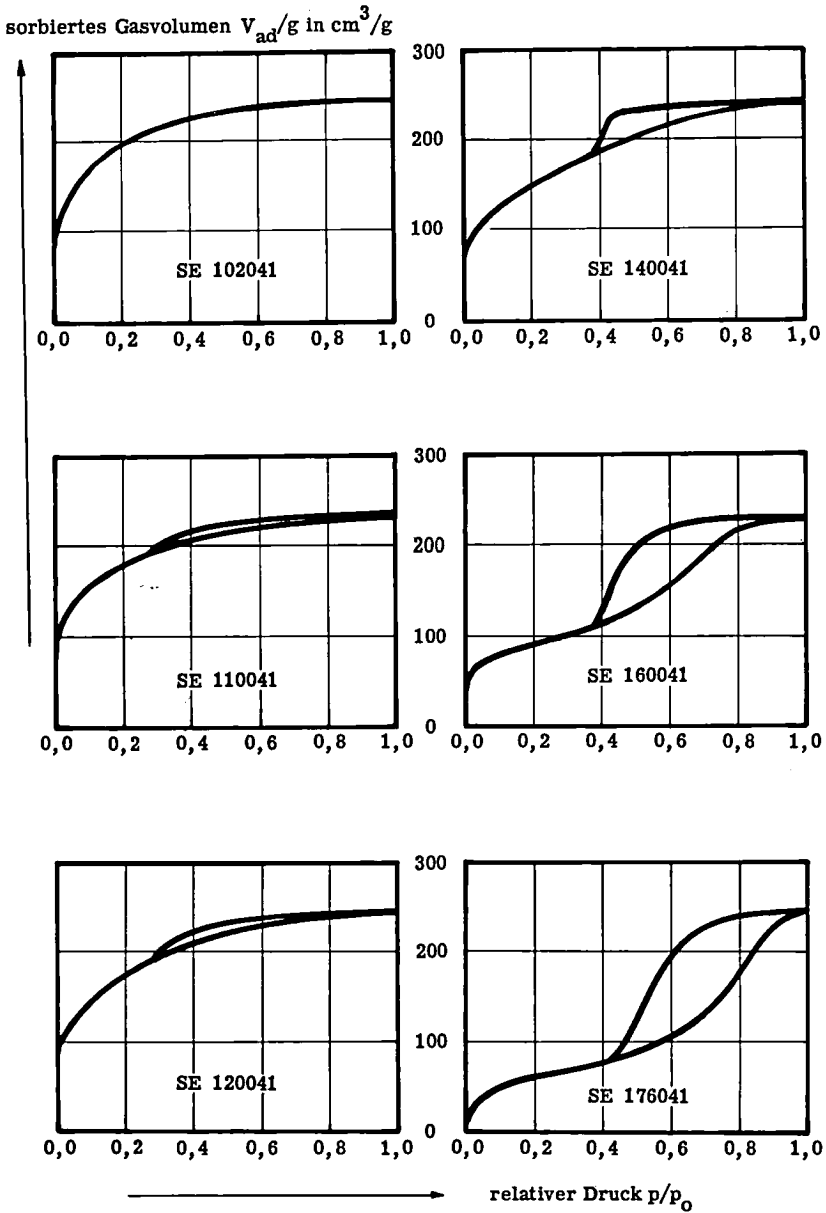


Fig. 32: Stickstoff-Tieftemperatur-Isothermen von bei verschiedenen Temperaturen während 4 Stunden hydrothermal gealtertem SE.

Behandlung bei variabler Temperatur) in Figur 32 miteinander verglichen. Daraus geht hervor, dass die Adsorptionsfähigkeit bei kleinen relativen Drücken ($p/p_0 = 0-0,4$) abnimmt, was einer Verkleinerung der spezifischen Oberfläche gleichkommt, und da das Porenvolumen (V_{sfl}) praktisch konstant bleibt, bewirkt dies eine Vergrößerung der mittleren Porenradien. Ausserdem entwickelt sich mit steigender Temperatur eine Hysteresis, deren Steilabfall nach höheren relativen Drücken verschoben wird, was auf wachsende häufigste Porenradien hinweist.

Diese bereits aus den Isothermen qualitativ ableitbaren Veränderungen werden deutlicher beim Aufzeichnen der einzelnen Kenngrössen in Funktion der Temperatur, wobei die Behandlungszeit als Parameter auftreten soll.

Als erste Kenngrösse ist in Figur 33 die spezifische Oberfläche aufgetragen. Bei den kurzfristigen Versuchen von 1 und 2 Stunden ist dabei mit steigender Temperatur bis ca. 120°C eine Oberflächenvergrößerung gegenüber dem Ausgangswert

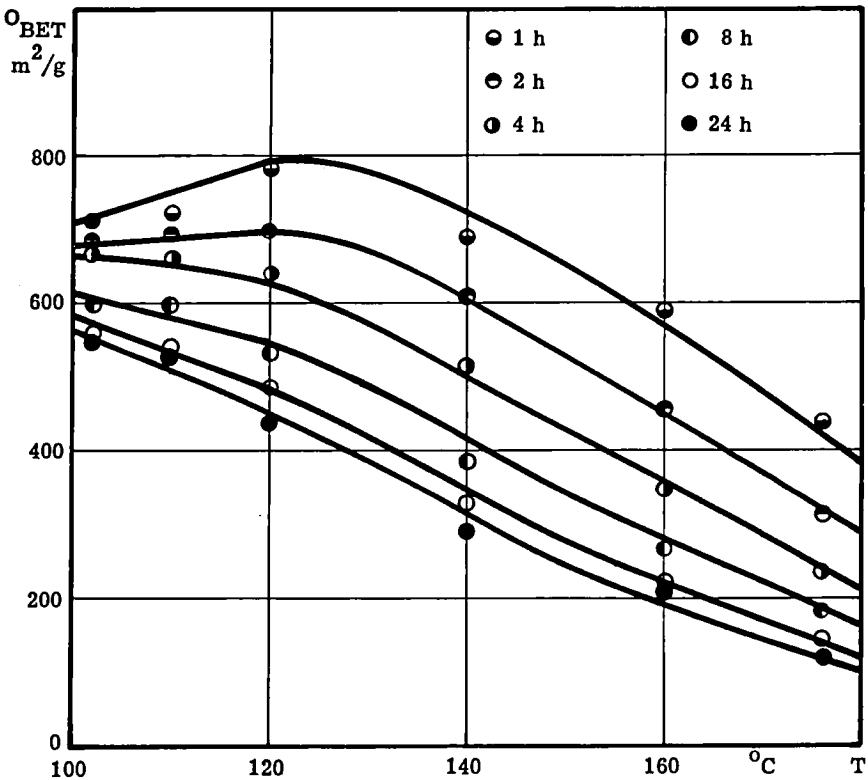


Fig. 33: O_{BET} in Funktion der Behandlungstemperatur T mit der Zeit als Parameter

feststellbar. Oberhalb ca. 120°C sinkt die spezifische Oberfläche mit zunehmender Temperatur stetig ab. Bei längeren Behandlungszeiten verkleinert sich die Oberfläche mit ansteigender Temperatur. Der wachsende Zeitparameter verschiebt die einzelnen Kurven nach kleineren Oberflächenwerten.

Da das Porenvolumen angenähert konstant bleibt, müssen die mittleren Porenradien mit zunehmender Behandlungstemperatur wachsen. Dieses Verhalten geht deut-

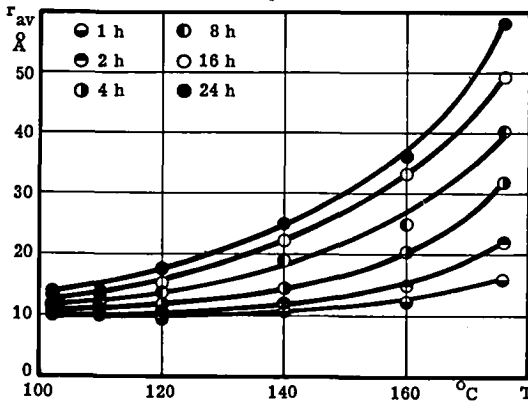


Fig. 34: Mittlerer Porenradius r_{av} in Funktion der Behandlungstemperatur T mit der Zeit als Parameter

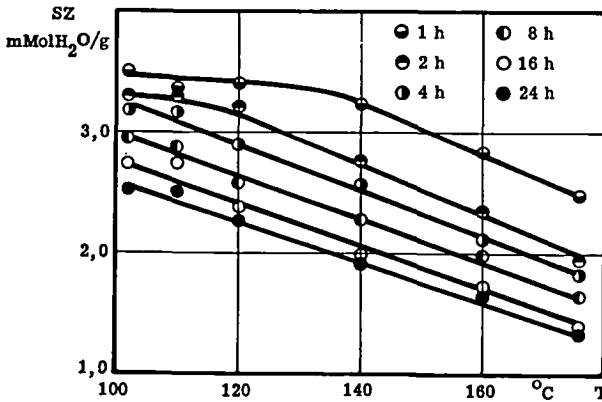


Fig. 35: Silanolgruppenzahl SZ in Funktion der Behandlungstemperatur T mit der Zeit als Parameter

lich aus Figur 34 hervor. Dabei tritt die Behandlungszeit als Parameter auf, und die Verlängerung derselben verschiebt die Kurven nach grösseren Radien.

Es blieb nun noch zu untersuchen, wie sich die Silanolgruppenzahl mit der Temperatur verändert. Um dies zu veranschaulichen, ist in Figur 35 die Silanolgruppenzahl in Funktion der Temperatur dargestellt, wobei die Behandlungszeit wiederum als Parameter auftritt. Es zeigt sich, dass die Silanolgruppenzahl mit steigender Temperatur abnimmt, und mit wachsendem Zeitparameter die Werte ebenfalls kleiner werden.

2.4.1.2.3. Einfluss der Behandlungsdauer auf die einzelnen Kenngrößen

Analog wie im vorausgegangenen Abschnitt soll nun die Abhängigkeit der verschiedenen Kenngrößen von der Behandlungsdauer gezeigt werden.

Aus Figur 36, welche die Oberfläche nach BET in Funktion der Zeit mit der Temperatur als Parameter darstellt, ist ersichtlich, dass die Oberfläche mit steigender Versuchsdauer abnimmt und einem Grenzwert zuzustreben scheint.

Der wachsende Temperaturparameter verschiebt die Kurven nach kleineren Oberflächenwerten.

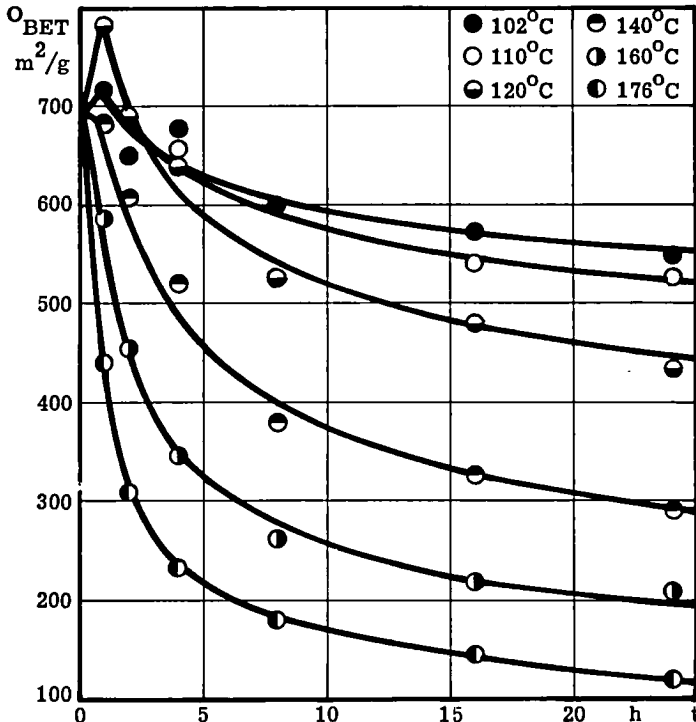


Fig. 36: O_{BET} in Funktion der Behandlungszeit t mit der Temperatur T als Parameter

Im umgekehrten Sinn wie die Oberfläche verhält sich der mittlere Porenradius, indem dieser mit steigender Zeit zunimmt und asymptotisch einem Grenzwert zustrebt, wie Figur 37 zeigt. Gleichzeitig bewirken höhere Temperaturen eine Verschiebung nach grösseren Radien.

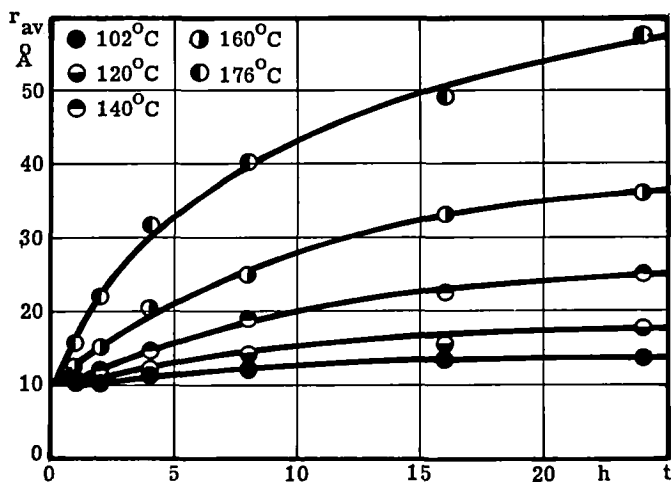


Fig. 37: Mittlerer Porenradius r_{av} in Funktion der Behandlungszeit t mit der Temperatur als Parameter

Auf die Silanolgruppenzahl hat die Behandlungszeit einen analogen Einfluss wie auf die Oberfläche, indem auch die Silanolgruppenzahl mit zunehmender Behandlungszeit abnimmt, um sich einem Grenzwert zu nähern, wie in Figur 38 dargestellt ist. Der ansteigende Temperaturparameter verkleinert die Silanolgruppenzahl.

2.4.1.2.4. Einfluss von Behandlungszeit und Temperatur auf die Porenradienverteilung nach FOSTER

Wie bereits in den vorangehenden Abschnitten gezeigt wurde, kann der mittlere Porenradius r_{av} durch hydrothermale Alterung verändert werden. Es ist daher anzunehmen, dass auch in der Porenradienverteilung gewisse Veränderungen auftreten werden. Bei den im Temperaturbereich von 102 bis 140°C behandelten Produkten sind in der Lage der Porenmaxima noch keine wesentlichen Differenzen festzustellen. Sie liegen bei diesen Alterungsprodukten zwischen 16 und 19 Å wogegen die mittleren Porenradien Werte bis zu 25 Å aufweisen. Diese Diskrepanz zwischen den auf zwei

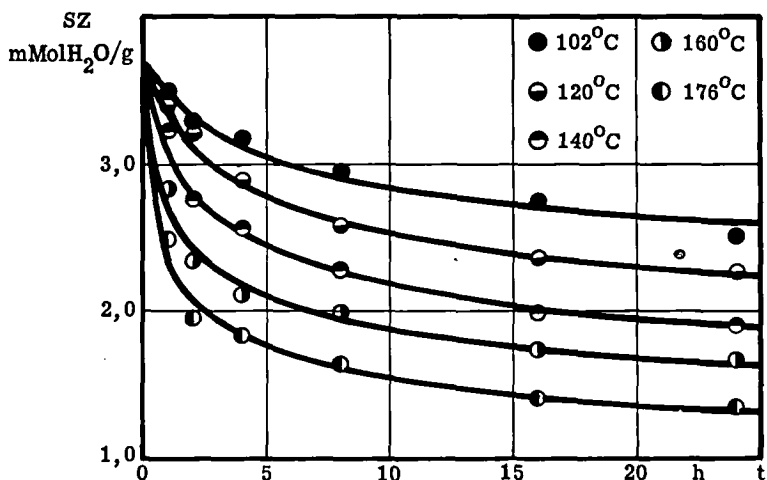


Fig. 38: Silanolgruppenzahl SZ in Funktion der Behandlungszeit t mit der Temperatur als Parameter

Arten ermittelten Porenradien ist verständlich, wenn man bedenkt, dass die Methode nach FOSTER für so kleine Radien nicht mehr mit guter Gewähr arbeitet, und der mittlere Porenradius nur dann mit dem häufigsten übereinstimmen kann, wenn eine Gauss'sche Normalverteilung vorliegt.

Erst bei den Versuchen bei höheren Temperaturen (160 und 176°C) zeigt die Verschiebung der Lage der Porenmaxima ein analoges Verhalten mit derjenigen der mittleren Porenradien, d.h. mit zunehmender Behandlungszeit und Temperatur wachsen auch die häufigsten Porenradien. Die Verschiebung der Porenmaxima, wie auch die Entwicklung des Porenspektrums kann am besten an Hand einer Figur erläutert werden.

Bei gleichbleibender Temperatur verschiebt sich das Porenmaximum mit wachsender Alterungszeit nach grösseren Radien. Gleichzeitig verbreitert sich das Porenspektrum deutlich. Wird die Zeit konstant gehalten, tritt die gleiche Erscheinung mit zunehmender Temperatur auf.

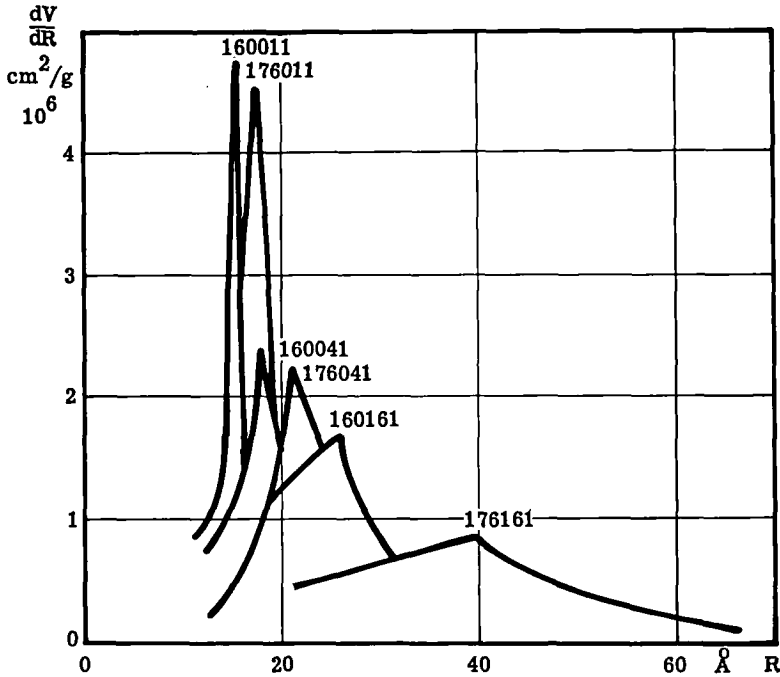


Fig. 39: Porenradienverteilungskurven nach FOSTER

2.4.1.2.5. Durch hydrothermale Alterung unveränderte Kenngrößen

Nachdem die bis jetzt besprochenen Kenngrößen (spezifische Oberfläche, Porenradien und Silanolgruppenzahl) von SE durch hydrothermale Alterung verändert werden, soll in diesem Abschnitt noch auf diejenigen hingewiesen werden, welche durch die Alterung nicht beeinflusst werden.

Es zeigt sich, dass sowohl das aus der Sorptionsisotherme ermittelte Mikroporenvolumen (Poren mit Radien unter 75\AA) wie auch das durch Quecksilberdruckpenetration bestimmte Makroporenvolumen (Poren mit Radien zwischen 75 und 75000\AA) über den ganzen Messbereich innerhalb der Messfehlerstreuung konstant bleibt.

Die scheinbare und die wahre Dichte lassen sich selbst durch 24-stündige hydrothermale Alterung bei 176°C nicht verändern. Die folgende Tabelle 10 soll einen

kurzen Ueberblick dieser unveränderten Grössen geben.

Tabelle 10: Durch hydrothermale Alterung unveränderte Kenngrössen

Produkt Nr.	PV (V_{sfl}) cm^3/g	PV (Drupo) cm^3/g	d_s g/cm^3	d_w g/cm^3
102011	0,360	0,017	1,230	2,225
102241	0,376	0,017	1,220	2,183
140011	0,372	0,015	1,201	2,180
140241	0,364	0,015	1,198	2,238
176011	0,348	0,014	1,220	2,246
176241	0,348	0,021	1,216	2,214

2.4.1.3. Mathematische Beziehungen und numerische Erfassung der Zusammenhänge zwischen den Kenngrössen und der Behandlungszeit und Temperatur

Nachdem unter 2.4.1.2.2. und 2.4.1.2.3. mehr die qualitativen Zusammenhänge zwischen Temperatur, Zeit und den einzelnen Kenngrössen gezeigt wurden, wird im folgenden versucht, diese Abhängigkeiten mathematisch und numerisch zu erfassen.

2.4.1.3.1. Mathematischer Zusammenhang zwischen spezifischer Oberfläche und Behandlungsdauer

Bereits aus Figur 36 ist ersichtlich, dass die Abnahme der spezifischen Oberfläche mit der Zeit einer Exponential-Funktion gehorchen muss. Deshalb wird folgender Ansatz gemacht:

$$O(t, T) = k_T \cdot O_0 \cdot t^{m_T} \quad 44.)$$

Es bedeutet dabei

- $O(t, T)$ = Oberfläche zur Zeit t bei der Temperatur T
- O_0 = Ausgangsoberfläche
- k_T = temperaturabhängige Konstante
- t = variable Zeit
- m_T = temperaturabhängiger Zeitexponent

Durch logarithmieren resultiert

$$\log O(t, T) = \log k_T \cdot O_0 + m_T \cdot \log t \quad (45.)$$

Im doppellogarithmischen Masstab wird diese Gleichung durch eine Gerade mit dem Ordinatenabschnitt $b = \log k_T \cdot O_0$ und der Steigung $a = m_T$ dargestellt.

Wie aus Figur 40 hervorgeht, gehorcht der experimentelle Oberflächenabbau tatsächlich dem durch Gleichung 44.) bzw. 45.) ausgedrückten Exponentialansatz.

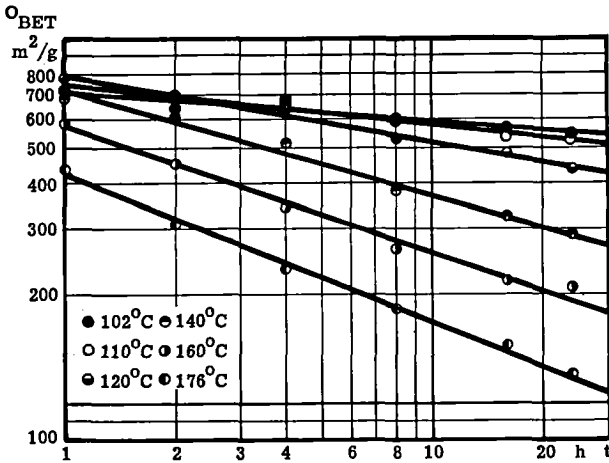


Fig. 40: O_{BET} in Funktion der Behandlungsdauer t im log/log Masstab mit der Temperatur als Parameter

Die Geraden, beziehungsweise deren Steigungen und Achsenabschnitte, wurden nach der üblichen statistischen Methode berechnet. Die Regressionsgerade, d. h. diejenige Gerade deren Abstandsquadrate von den Messpunkten in der x -, bzw. der y -Richtung minimal werden, berechnet sich durch folgende Beziehungen (48):

$$b = \bar{y} - a \cdot \bar{x} = \log(k_T \cdot O_0) \quad (46.)$$

$$a = \frac{\sum x_i \cdot y_i - \bar{x} \cdot \sum y_i}{\sum x_i^2 - \bar{x} \cdot \sum x_i} = m_T \quad (47.)$$

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{N} = \frac{\sum \log t}{N} \quad 48.)$$

$$\bar{y} = \frac{\sum y_i}{N} = \frac{\sum \log O(t, T)}{N} \quad 49.)$$

Die Berechnung der Achsenabschnitte und der Steigungen der Regressionsgeraden aus den experimentellen Daten der Versuche bei 1-24 Stunden Behandlungszeit und konstanter Temperatur, ergab folgende Werte:

Tabelle 11: Durch Regression berechnete m_T - und k_T -Werte

Serie	m_T	$\log k_T \cdot O_0$	$k_T \cdot O_0$	k_T
102..1	- 0,08016	2,85468	715,6	1,038
110..1	- 0,11194	2,87335	747,0	1,082
120..1	- 0,18285	2,89736	789,5	1,144
140..1	- 0,28351	2,85556	717,1	1,040
160..1	- 0,33753	2,75416	567,8	0,823
176..1	- 0,39639	2,62272	419,5	0,608

Durch Errechnen der Korrelationsvarianz konnte aus Tabellen (49) herausgesehen werden, dass alle diese Geraden über 99%ig signifikant sind, was beweist, dass die Exponentialgleichung für den Oberflächenabbau Gültigkeit hat.

2.4.1.3.2. Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Werte m_T und k_T

Da die zur Berechnung der spezifischen Oberfläche nach Gleichung 44.) benötigten m_T - und k_T -Werte temperaturabhängige Größen sind, soll versucht werden diese Abhängigkeit ebenfalls mathematisch zu erfassen.

Wird m_T gegen den Logarithmus der Temperatur in °C aufgetragen, resultiert eine Gerade, die folgender Gleichung gehorcht:

$$m_T = b + a \cdot \log T \quad 50.)$$

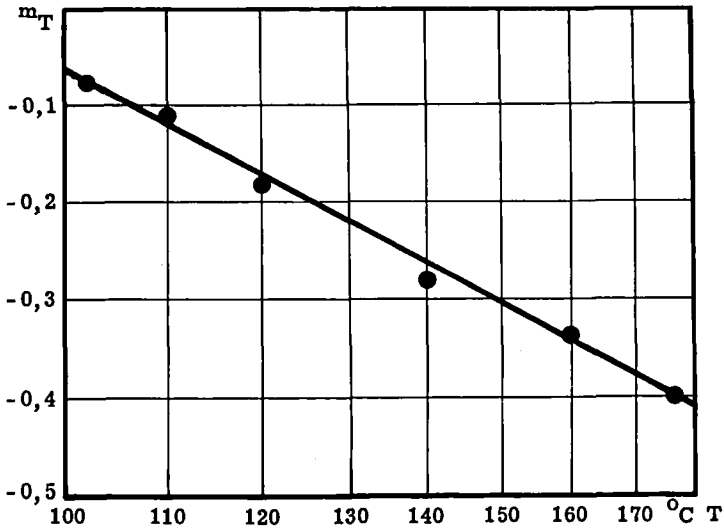


Fig. 41: Zeitexponent m_T in Funktion der Temperatur T im semilogarithmischen Massstab

Durch Regression der in Figur 41 aufgetragenen m_T -Werte resultiert folgende numerische Beziehung für m_T und T:

$$m_T = 2,63868 - 1,3536 \cdot \log T \quad 50a.)$$

Auch diese Gleichung ist über 99% signifikant für die errechneten m_T -Werte.

Nachdem sich der Zeitexponent m_T aus der Temperatur berechnen lässt, bleibt noch eine Verknüpfung zwischen der Konstanten k_T und der Temperatur zu finden.

Anfänglich steigen die k_T -Werte mit zunehmender Temperatur an, um oberhalb ca. 125°C wieder abzusinken. Aus diesem Kurvenverlauf ist es durch graphische Inter- und Extrapolation möglich, k_T -Werte auch für andere als die untersuchten Temperaturen zu bestimmen. Damit lassen sich die Oberflächen nach bliebigem Behandlungszeiten (grösser als 1 h) im Temperaturbereich von 100-180°C, d.h. bei 1,03-10,2 ata, vorausberechnen.

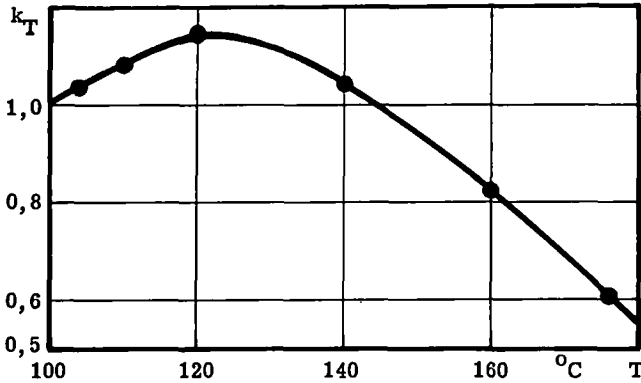


Fig. 42: Konstante k_T in Funktion der Versuchstemperatur T

Da für den Zusammenhang zwischen m_T und der Temperatur eine mathematische Beziehung formuliert werden konnte, soll im folgenden versucht werden, auch k_T in Funktion der Temperatur auszudrücken. Aus Figur 42 geht hervor, dass es sich dabei um eine Funktion höherer Ordnung handeln muss. Ein solcher Kurvenverlauf durch mehrere Messpunkte lässt sich durch ein Polynom n-ten Grades annähern. Zum Auffinden dieser nicht linearen Approximationsfunktion wird vorteilhafterweise die Methode von TSCHEBYSCHEFF (50, 51) angewendet. Da diese zur Auswertung von Resultaten aus dem chemischen Wissensgebiet nicht sehr geläufig ist, werden ihre Grundlagen im folgenden Abschnitt dargelegt und anschliessend ein konkretes Beispiel durchgerechnet.

2.4.1.3.3. Theorie zur TSCHEBYSCHEFF-Approximation

2.4.1.3.3.1. Das Stützpolynom

Es seien auf der x-Achse die im Sinne wachsender Abszisse nummerierten Stützstellen x_0, x_1, \dots, x_n sowie die zugehörigen Stützwerte y_0, y_1, \dots, y_n gegeben. Vor jeder Approximationsaufgabe ist es angezeigt, jeder Stützstelle einen Stützkoeffizienten λ_i zuzuordnen. Er ist definiert als

$$\lambda_i = \frac{1}{(x_i - x_0) \dots (x_i - x_{i-1})(x_i - x_{i+1}) \dots (x_i - x_n)} \quad 51.)$$

Im Nenner steht das Produkt der Entfernungen der Stützstelle x_i von den übrigen Stützstellen. Die Stützkoeffizienten haben in der Nummerierung $i = 0, 1, \dots, n$ alternierende Vorzeichen, λ_n ist positiv. Zur praktischen Berechnung der λ_i wird am besten eine Distanztabelle angelegt.

Beispiel: Gegeben seien die Stützstellen $-1/-0,5/0/0,5/1$ und gesucht die entsprechenden Stützkoeffizienten λ_i

Tabelle 12: Distanztabelle zur Berechnung der λ_i

	x_0	x_1	x_2	x_3	x_4		
	-1	-0,5	0	0,5	1	$(1/\lambda_i)$	
x_0	-1	-	0,5	1	1,5	2	1,5
x_1	-0,5	0,5	-	0,5	1	1,5	0,375
x_2	0	1	0,5	-	0,5	1	0,25
x_3	0,5	1,5	1	0,5	-	0,5	0,375
x_4	1	2	1,5	1	0,5	-	1,5
$1,5 \cdot \lambda_i$	1	-4	6	-4	1		1,5

Die Distanzen werden, ohne auf das Vorzeichen zu achten, in die Tabelle 12 eingetragen. Das Produkt der Zahlen einer Zeile steht in der letzten Kolonne. Die reziproken Werte dieser Produkte ergeben unter Berücksichtigung des Vorzeichens die λ_i . In die unterste Zeile werden die Zähler dieser λ_i geschrieben und der Generalnenner steht ganz rechts.

Wird aus dem System x_0, x_1, \dots, x_n eine Stützstelle weggelassen, so heisst das System der verbleibenden n Stellen eine Referenz der Stufe n . Zu dieser Referenz gehören wieder n Stützkoeffizienten, die im allgemeinen völlig verschieden sind von denjenigen des ganzen Systems. Beim Weglassen von zwei Stützstellen entsteht eine Referenz der Stufe $(n-1)$ und so fort. Diese Referenzen und ihre Stützkoeffizienten bilden ein wichtiges Hilfsmittel zur Lösung von Approximationsproblemen. In der nachstehenden Tabelle sind für 5 äquidistante Stützstellen Referenzen aller Stufen ausgewählt und die zugehörigen Stützkoeffizienten berechnet worden. Die Auswahl der Referenzen wurde in einer für Approximationsprobleme besonders günstigen Weise vorgenommen, auf deren Begründung nicht eingegangen werden soll.

Tabelle 13: 5 äquidistante Stützstellen (Schritt h) und zugehörige Referenzen

$$x_i = x_0 + i \cdot h$$

Stufe	x_0	x_1	x_2	x_3	x_4	Nenner
5	1	- 4	6	- 4	1	$24h^4$
4	- 1	2		- 2	1	$12h^3$
3	1	- 2			1	$8h^2$
2	- 1				1	$4h$

Es soll nun aus dem System von x_0, x_1, \dots, x_n und den zugehörigen Stützwerten y_0, y_1, \dots, y_n das Stützpolynom $P_n(x)$ vom Grad n konstruiert werden. Die folgende Formel von LAGRANGE gibt die Lösung für dieses Stützproblem.

$$P_n(x) = \sum_{i=0}^n \lambda_i (x-x_0) \dots (x-x_{i-1}) (x-x_{i+1}) \dots (x-x_n) y_i \quad 52.)$$

Die LAGRANGE-Beziehung hat den Nachteil, dass sich Ungenauigkeiten der mittleren Stützwerte vervielfacht auf die Stützintervallenden übertragen.

Werden an Stelle von äquidistanten Abszissen Stützstellen verwendet, die sich gegen die Enden des Stützintervalles hin verdichten, so kann dieses "Flattern" des Stützpolynoms verkleinert werden. Die im folgenden behandelten TSCHEBYSCHJEFF-Abszissen ergeben eine einfache und sichere Disposition der Stützstellen.

2.4.1.3.3.2. Das TSCHEBYSCHJEFF-Polynom

Gegeben sei ein Polynom n-ten Grades

$$Q_n(x) = a_0 + a_1 x + \dots + a_n x^n \quad 53.)$$

Es sei weiter eine Folge von Polynomen aufsteigenden Grades vorgelegt

$$P_0(x), P_1(x), \dots, P_n(x) \quad 54.)$$

Das Polynom $Q_n(x)$ lässt sich nun nach Polynomen aus dieser Folge entwickeln, d. h. es kann in der Form

$$Q_n(x) = c_0 P_0(x) + c_1 P_1(x) + \dots + c_n P_n(x) \quad 55.)$$

dargestellt werden.

Wird die Entwicklung verfrüht abgebrochen, also die Partialsumme

$$c_0 P_0(x) + c_1 P_1(x) + \dots + c_m P_m(x) \quad 56.)$$

mit $m < n$ gebildet, so ist diese Partialsumme als ganzes ein Polynom m -ten Grades, welches vielleicht $Q_n(x)$ vernünftig approximiert. Die Genauigkeit der Approximation hängt von der zweckmässigen Wahl der Polynomsysteme $P_i(x)$ ab.

Wird das Polynom $Q_n(x)$ mit einer Entwicklung nach später noch zu definierenden TSCHEBYSCHJEFF-Polynomen (kurz T-Polynomen) ausgedrückt, so gilt folgendes:

Die T-Entwicklung hat die fundamentale Eigenschaft, dass jede Partialsumme die beste Approximation der nächsten Partialsumme ist.

Es kann also geschrieben werden

$$Q_n(x) = c_0 T_0(x) + c_1 T_1(x) + \dots + c_n T_n(x) \quad 57.)$$

wobei $T_i(x)$ T-Polynome i -ten Grades in x sind.

Die T-Polynome sind für Argumente x im Intervall $(-1, +1)$ definiert, in welchem auch eventuelle Stützstellen liegen sollen. Ist ursprünglich ein anderes Intervall gegeben, so muss es durch eine Verschiebung und Massstabänderung der x -Achse auf dieses "Normalintervall" reduziert werden. Da definitionsgemäss der Betrag von x kleiner als 1 ist, kann durch

$$\cos \varphi = x \quad 58.)$$

ein Winkel φ eingeführt werden. Nun gilt die trigonometrische Identität

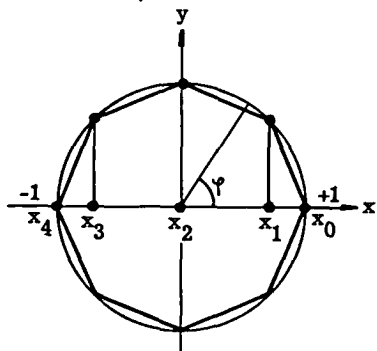


Fig. 43: T-Abszissen

$$\begin{aligned} \cos 2 \varphi &= \cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi \\ &= -1 + 2 \cos^2 \varphi \\ &= -1 + 2x^2 \end{aligned}$$

$-1 + 2x^2$ ist gleich dem zweiten T-Polynom. Als nulltes bzw. erstes T-Polynom wird definiert

$$T_0(x) = 1 \quad T_1(x) = x \quad 59.)$$

Die höheren T-Polynome ergeben sich aus der trigonometrischen Identität

$$\cos(n+1)\varphi + \cos(n-1)\varphi = 2\cos n\varphi \cdot \cos \varphi \tag{60.}$$

also

$$T_{n+1}(x) + T_{n-1}(x) = 2xT_n(x) \tag{61.}$$

und damit die Rekursionsformel

$$T_{n+1}(x) = 2xT_n(x) - T_{n-1}(x) \quad n = 1, 2, 3, \dots \tag{62.}$$

Die ersten T-Polynome berechnen sich damit zu

$$T_2(x) = -1 + 2x^2 \quad / \quad T_3(x) = -3x + 4x^3 \quad / \quad T_4(x) = 1 - 8x^2 + 8x^4$$

2.4.1.3.3.3. TSCHEBYSCHEFF-Entwicklung des Stützpolynoms

Das Stützpolynom $Q_n(x)$ sei durch die Stützstellen auf der x-Achse x_0, x_1, \dots, x_n und die zugehörigen Stützwerte y_0, y_1, \dots, y_n gegeben.

Es soll nun $Q_n(x)$ nach T-Polynomen entwickelt werden, also in der Form

$$Q_n(x) = c_0 T_0(x) + c_1 T_1(x) + \dots + c_n T_n(x) \tag{63.}$$

dargestellt werden. Es sind dazu die Werte $T(x_i)$ der T-Polynome an den Stützstellen x_i nötig. Die Lösung dieser Aufgabe ergibt sich aus dem Vergleich der Höchstkoeffizienten (Höchstkoeffizient = Koeffizient der höchsten auftretenden Potenz von x) rechts und links in dieser Gleichung. Dabei ist zu beachten, dass der Höchstkoeffizient rechts vom letzten Term $c_n T_n(x)$ geliefert wird, da in den vorhergehenden Gliedern höchstens die Potenz x^{n-1} auftritt. $Q_n(x)$ hat die Stützwerte y_i , sein Höchstkoeffizient ist nach Gleichung 52.)

$$\sum_{i=0}^n \lambda_i y_i \tag{64.}$$

$T_n(x)$ hat die Stützwerte $T_n(x_i)$, sein Höchstkoeffizient ist

$$\sum_{i=0}^n \lambda_i T_n(x_i) \tag{65.}$$

Aus 63.) folgt somit die Beziehung

$$\sum \lambda_i y_i = c_n \sum \lambda_i T_n(x_i) \quad 66.)$$

oder

$$c_n = \frac{\sum \lambda_i y_i}{\sum \lambda_i T_n(x_i)} \quad 67.)$$

Damit ist der letzte Koeffizient in der gesuchten Entwicklung gefunden. Zur Berechnung von c_n sind nicht unbedingt die Stützkoeffizienten λ_i selbst notwendig, sondern nur Grössen die zu ihnen proportional sind, denn in obiger Beziehung kürzen sich Proportionalitätsfaktoren weg.

Es werden nun die Partialsummen der Entwicklung eingeführt.

$$S_m(x) = \sum_{k=0}^m c_k T_k(x) \quad m = 0, 1, \dots, n \quad 68.)$$

Speziell ist

$$S_{n-1}(x) = Q_n(x) - c_n T_n(x) \quad 69.)$$

Dieses Polynom (n-1)-ten Grades hat die Stützwerte

$$S_{n-1}(x_i) = y_i - c_n T_n(x_i) \quad 70.)$$

die sich aus der Kenntnis von c_n berechnen lassen. Um c_{n-1} bestimmen zu können, wird S_{n-1} genau so behandelt wie vorher Q_n . Dabei ist allerdings zu bedenken, dass die Formel 64.) für den Höchstkoeffizienten nur gilt, wenn die Anzahl der Stützpunkte genau um 1 grösser ist, als der Grad des durch sie gelegten Polynoms. Da S_{n-1} den Grad (n-1) hat, dürfen zur Auswertung von c_{n-1} nur n Stützstellen benützt werden, d.h. eine Stützstelle muss weggelassen und zu einer Referenz n-ter Stufe übergegangen werden, zu der dann andere Stützkoeffizienten gehören. So fortschreitend wird die Entwicklung 63.) von der rechten Flanke her aufgerollt bis c_0 bestimmt ist. Durch Ausmultiplizieren der c_i mit den entsprechenden T-Polynomen resultiert dann für y eine Gleichung (n-1)-ten Grades in x.

2.4.1.3.4. Approximation des mathematischen Zusammenhanges zwischen der Konstanten k_T und der Temperatur

Am Beispiel der aus experimentellen Daten ermittelten k_T -Werte und den zugehörigen Temperaturen wird im folgenden eine Approximationsrechnung nach TSCHEBYSCHEFF durchgeführt.

Es liegen folgende Werte vor:

Tabelle 14: Stützwerte mit äquidistanten Abständen

Temperatur	100	120	140	160	180 °C
$k_T = y$	1,020*	1,144	1,040	0,823	0,558*

* aus Figur 42 extrapolierte Werte

Zwar sind die Abstände auf der Temperaturachse äquidistant, aber das Intervall geht von 100-180 und muss daher in das Normalintervall von -1 bis +1 durch folgende Beziehung transformiert werden:

$$x = \frac{\text{Temperatur} - 140}{40} \quad 71.)$$

Tabelle 15: Stützwerte im Normalintervall

x	- 1	- 0,5	0	+ 0,5	+ 1
y	1,020	1,144	1,040	0,823	0,558

Es kann nun das Stützpolynom $Q_4(x)$ dieser 5 Stützwerte nach T-Polynomen entwickelt werden. Zuerst wird die Tabelle für 5 äquidistante Stützstellen und ihre Referenzen notiert und gleichzeitig auch der Nenner $\lambda_i T_n(x_i)$ der Stützkoeffizienten aufgeführt.

Tabelle 16: Stützkoeffizienten λ

Stufe	λ					$\sum \lambda_i T_n(x_i)$
5	1	- 4	6	- 4	1	12
4	- 1	2		- 2	1	6
3	1		- 2		1	4
2	- 1				1	2

Die beste Approximation von Q_4 durch ein Polynom 3. Grades resultiert durch Weglassen des letzten Gliedes $c_4 T_4(x)$ der Entwicklung. Der Maximalfehler in den Stützstellen beträgt dann c_4 . Wird Q_4 durch ein Polynom 2. Grades angenähert, so beträgt der Maximalfehler die Summe von c_3 und c_4 . Diese Annäherung unter Vernachlässigung des 3. und 4. T-Polynoms ist aber nur zulässig, wenn c_3 und c_4 im Verhältnis zu c_0 klein sind.

Durch ausmultiplizieren der T-Polynome mit den entsprechenden Stützkoeffizienten c_n entstehen folgende Gleichungen 4., 3. bzw. 2. Grades in x für k_T :

$$k_T = 1,040 - 0,351x - 0,218x^2 + 0,120x^3 - 0,033x^4 \quad 72.)$$

$$k_T = 1,044 - 0,351x - 0,251x^2 + 0,120x^3 \quad 73.)$$

$$k_T = 1,044 - 0,261x - 0,251x^2 \quad 74.)$$

Diese letzte Gleichung kann durch eine weitere Vereinfachung in die folgende, einfache Beziehung übergeführt werden, welche allerdings mit Fehlern bis ca. 10% behaftet ist.

$$k_T = \frac{4 - x - x^2}{4} \quad k_T = \frac{4 - x - x^2}{4} \quad 75.)$$

Werden nun die k_T -Werte mit den obigen 4 Gleichungen berechnet und mit den regressierten (Tabelle 11) bzw. den inter- oder extrapolierten (Figur 42) verglichen, so ergibt sich die folgende Gegenüberstellung:

Tabelle 19: Zusammenstellung der k_T -Werte

Temp. °C	x	k_{Ta}	k_{Tb}	k_{Tc}	k_{Td}	k_{Te}
100	-1,00	1,020	1,020	1,024	1,054	1,000
102	-0,95	1,038	1,047	1,048	1,065	1,012
110	-0,75	1,082	1,120	1,115	1,098	1,048
120	-0,50	1,144	1,144	1,142	1,112	1,062
130	-0,25	1,123	1,112	1,114	1,094	1,048
140	0,00	1,040	1,040	1,044	1,044	1,000
150	0,25	0,933	0,941	0,942	0,963	0,922
160	0,50	0,823	0,823	0,821	0,851	0,812
170	0,75	0,690	0,694	0,690	0,707	0,672
176	0,90	0,608	0,613	0,612	0,598	0,574
180	1,00	0,558	0,558	0,562	0,532	0,500

- a regressierte bzw. inter- und extrapolierte Werte
- b mittels Gleichung 72.) berechnete Werte
- c mittels Gleichung 73.) berechnete Werte
- d mittels Gleichung 74.) berechnete Werte
- e mittels Gleichung 75.) berechnete Werte

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, dass die durch TSCHEBYSCHJEFF-Approximation ermittelten k_T -Werte sich sehr gut mit den durch Regression bzw. graphische Inter- und Extrapolation bestimmten decken. Auch die mittels einer T-Polynomentwicklung 3. Grades berechneten stimmen noch sehr gut damit überein. Selbst wenn die T-Polynomentwicklung nach dem zweiten T-Polynom abgebrochen wird, resultieren noch Werte, die nur um 3% abweichen. Die aus der vereinfachten Gleichung 75.) errechneten k_T -Werte weisen allerdings schon Abweichungen bis zu 10% auf, was jedoch für eine erste Approximation durchaus als befriedigend bezeichnet werden darf.

Die folgende graphische Darstellung soll diese Verhältnisse noch deutlicher veranschaulichen:

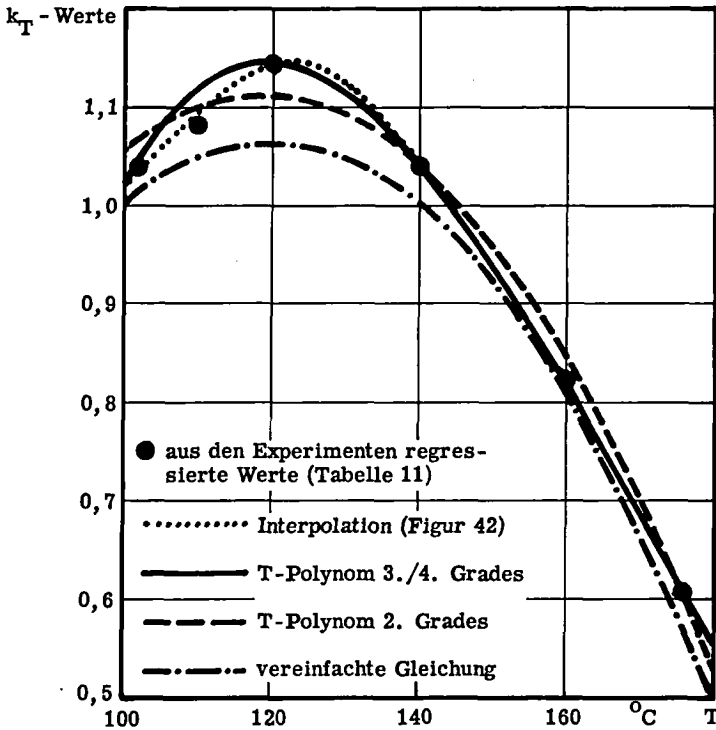


Fig. 44: Vergleich der verschiedenen berechneten k_T -Werte

Die aus Gleichung 72.) und 73.) berechneten Kurven fallen zusammen und decken sich weitgehend mit dem inter- bzw. extrapolierten Kurvenverlauf der k_T -Werte. Werden diese jedoch nach Gleichung 74.) bestimmt, dann zeigt sich eine deutliche Abweichung im Gebiet zwischen 100 und 140 $^{\circ}\text{C}$ von den nach Beziehung 72.) bzw. 73.) berechneten. Oberhalb 140 $^{\circ}\text{C}$ stimmen sie wieder gut überein. Die Formel 75.) gehorchende Kurve weist über den ganzen Bereich zum Teil beachtliche Abweichungen (bis ca. 10%) nach kleineren Werten von k_T auf.

Nachdem nun nach dem Zeitexponenten m_T auch die Konstante k_T bekannt ist, kann die durch hydrothermale Alterung entstehende spezifische Oberfläche bei engporigen Silicagelen in einem relativ grossen Temperatur- und Zeitbereich vorausberechnet werden.

2.4.1.3.5. Berechnung der spezifischen Oberfläche und deren Abbaugeschwindigkeit aus den Reaktionsbedingungen und der Ausgangsoberfläche

Werden die bis jetzt unter 2.4.1.3. gewonnenen Erkenntnisse zusammengezogen, so resultiert unter Berücksichtigung der Gleichungen 50.), 74.) und 71.) eine numerische Beziehung 76.) zur Berechnung der spezifischen Oberfläche aus den Versuchsbedingungen und der Ausgangsoberfläche als direkte Folge von Gleichung 44.), die an dieser Stelle noch einmal in Erinnerung gerufen wird.

$$O(t, T) = O_0 \cdot k_T \cdot t^{\frac{m_T}{T}} \quad 44.)$$

$$O(t, T) = 690 \cdot (-1,117 + 0,03740 \cdot T - 0,0001569 \cdot T^2) \cdot t^{(2,6387 - 1,3536 \cdot \log T)} \frac{m^2}{g} \quad 76.)$$

Damit $O(t, T)$ in m^2/g resultiert, muss t in Stunden und T in $^{\circ}C$ eingesetzt werden.

Aus dieser Gleichung werden Oberflächenwerte berechnet, wie sie in Tabelle 20 zusammengestellt sind.

Tabelle 20: Spezifische Oberflächen nach Gleichung 76.) berechnet

Temp. $^{\circ}C$	k_T	m_T	1	1,5	2	3	4	8	16	24	48	h
100	1,054	-0,0766	727,3	705,0	689,7	668,7	653,9	620,2	588,2	570,2	541,1	m^2/g
110	1,098	-0,1246	758,1	720,2	695,3	662,6	639,0	585,2	536,7	510,1	467,7	"
120	1,112	-0,1757	767,4	714,6	679,4	632,5	601,7	532,6	471,2	439,0	388,3	"
130	1,094	-0,2228	755,0	690,2	647,1	591,1	554,1	474,9	406,9	371,5	318,6	"
140	1,044	-0,2663	719,8	645,9	598,9	537,0	497,4	413,2	343,4	308,1	256,3	"
150	0,963	-0,3068	663,7	586,1	536,6	473,9	434,0	350,4	283,4	250,2	202,4	"
160	0,851	-0,3448	587,1	510,4	462,1	401,8	364,0	286,5	225,4	196,0	154,1	"
170	0,707	-0,3803	487,7	417,9	374,6	320,9	287,7	220,9	169,7	145,3	111,7	"
180	0,532	-0,4140	367,1	310,1	275,3	232,7	206,7	154,9	116,2	98,4	73,8	"

Werden diese Werte in Abhängigkeit von der Zeit mit der Temperatur als Parameter aufgetragen, ergibt sich die folgende Figur 45:

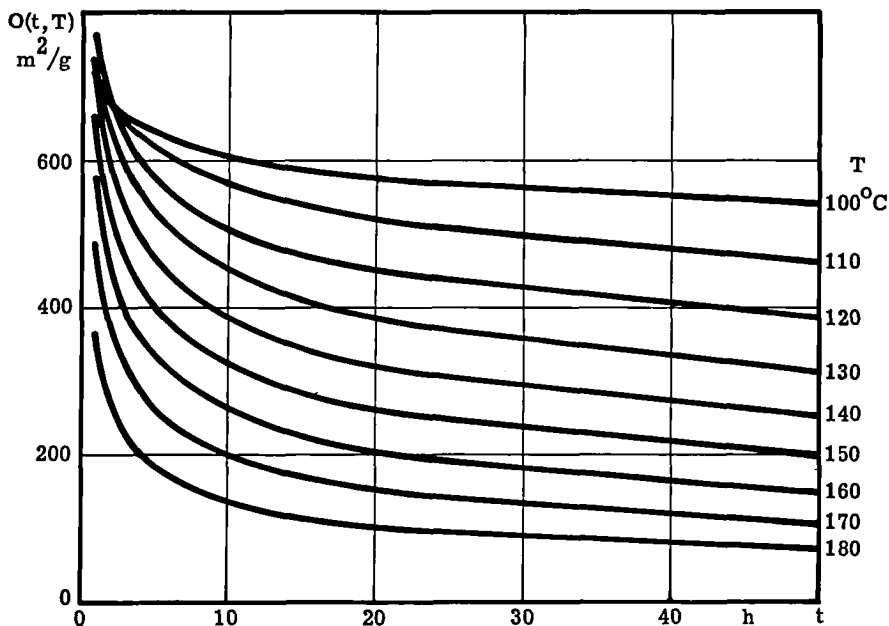


Fig. 45: Spezifische Oberfläche nach Gleichung 76.) berechnet in Funktion der Zeit t mit der Temperatur T als Parameter

Tabelle 21: Abbaugeschwindigkeiten der spezifischen Oberfläche nach Gleichung 78.) berechnet

Temp. $^\circ\text{C}$	k_T	m_T	1	1,5	2	3	4	8	16	24	48	h
100	1,054	-0,0766	55,67	35,96	26,39	17,06	12,53	5,96	2,83	1,83	0,863	$(-1)\text{m}^2/\text{g}\cdot\text{h}$
110	1,098	-0,1246	94,42	59,86	43,21	27,37	19,83	9,06	4,15	2,65	1,21	" "
120	1,112	-0,1757	134,8	83,73	59,60	37,07	26,43	11,66	5,15	3,21	1,43	" "
130	1,094	-0,2228	168,2	102,4	71,98	43,58	30,77	12,95	5,63	3,43	1,48	" "
140	1,044	-0,2663	191,7	114,7	79,75	47,60	33,17	14,08	5,71	3,41	1,43	" "
150	0,963	-0,3068	203,6	119,8	82,31	48,52	33,27	13,44	5,44	3,20	1,30	" "
160	0,851	-0,3448	202,4	117,3	79,57	46,16	31,37	12,35	4,86	2,79	1,10	" "
170	0,707	-0,3803	185,5	106,0	71,23	40,63	27,36	10,51	4,03	2,30	0,886	" "
180	0,532	-0,4140	152,0	85,64	56,93	32,01	21,39	8,03	3,01	1,71	0,629	" "

Mit Hilfe von Tabelle 20 und Figur 45 ist es möglich, die Reaktionsbedingungen festzulegen, um ein Silicagel von definierter spezifischer Oberfläche herzustellen.

Da auch die Kenntnis der Abbaugeschwindigkeit der spezifischen Oberfläche bei der hydrothermalen Alterung zu einem bestimmten Zeitpunkt von Interesse sein kann, wird im folgenden auch noch diese Berechnung durchgeführt.

Durch Differenzieren von Gleichung 44.) nach der Zeit resultiert der Geschwindigkeitsausdruck

$$\left(\frac{dO}{dt}\right)_T = O_o \cdot k_T \cdot m_T \cdot t^{(m_T-1)} \quad 77.)$$

der unter Berücksichtigung der Gleichungen 50.), 74.) und 71.) in folgende numerische Beziehung übergeht:

$$\left(\frac{dO}{dt}\right)_T = 690 \cdot (-1,117 + 0,03740T - 0,0001569T^2) (2,6387 - 1,3536 \cdot \log T) \cdot t^{(1,6387 - 1,3536 \cdot \log T)} \quad 78.)$$

Damit berechnen sich die in Tabelle 21 aufgeführten Oberflächenabbaugeschwindigkeiten.

2.4.1.3.6. Berechnung der mittleren Porenradien r_{av} in Abhängigkeit von Behandlungszeit und Temperatur

Der mittlere Porenradius r_{av} berechnet sich bekanntlich nach Gleichung 12.) aus dem Porenvolumen und der spezifischen Oberfläche. Diese kann wie im vorausgehenden Abschnitt besprochen wurde, jederzeit aus den Versuchsbedingungen ermittelt werden. Es bleibt daher nur noch offen, zu untersuchen, in welchem Mass sich das Porenvolumen verändert. Aus Tabelle 9 ist ersichtlich, dass das Porenvolumen V_{sfl} keiner Gesetzmässigkeit in Bezug auf Behandlungszeit und Temperatur gehorcht. Es weist über das ganze untersuchte Gebiet eine statistische Verteilung um einen Mittelwert auf, welche von Analysefehlern herrührt. Deshalb kann nur ein mittleres Porenvolumen für alle Behandlungszeiten und Temperaturen angegeben werden. Dieses nimmt den Wert an

$$V_{sfl} = (0,364 \pm 0,015) \text{cm}^3/\text{g}$$

Daraus berechnet sich der mittlere Porenradius zu

$$r_{av}(t, T) = \frac{2V_{sfl}}{O(t, T)} = \frac{2(0,364 \pm 0,015)cm^3/g}{O_o \cdot k_T \cdot t^{mT}} = \frac{(10,55 \pm 0,405)}{k_T \cdot t^{mT}} \text{ \AA}$$

2.4.1.3.7. Berechnung der Silanolgruppenzahl in Abhängigkeit von Behandlungszeit und Temperatur

Nachdem bereits die Berechnung der spezifischen Oberfläche, wie auch des mittleren Porenradius aus den Versuchsbedingungen besprochen wurde, soll noch die Ermittlung der Silanolgruppenzahl als charakteristische Grösse erläutert werden.

In den Abschnitten 2.4.1.2.2. und 2.4.1.2.3. kann beim Vergleich von Figur 33 mit 35 bzw. Figur 36 mit 38 festgestellt werden, dass die Silanolgruppenzahlveränderung analog zur Oberflächenveränderung verläuft. Diese Tatsache lässt die Vermutung aufkommen, dass zwischen diesen beiden Kenngrössen eine einfache direkte Beziehung bestehen muss. Es wird deshalb die spezifische Oberfläche in Funktion der jeweiligen Silanolgruppenzahl aufgetragen, wobei sich folgendes Bild ergibt:

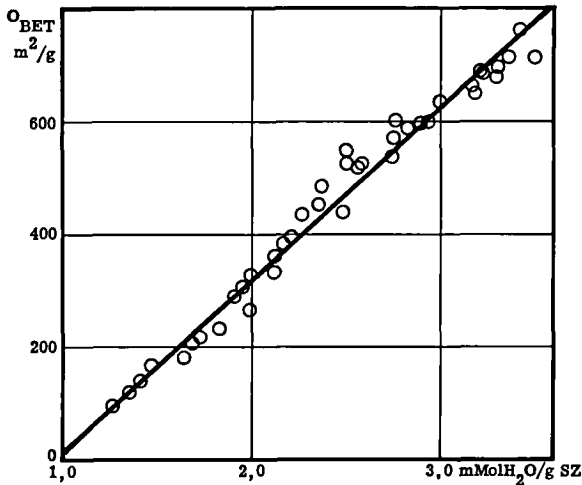


Fig. 46: Spezifische Oberfläche O_{BET} in Funktion der Silanolgruppenzahl SZ und daraus berechnete Regressionsgerade

Das Gesamtbild der einzelnen Punkte weist darauf hin, dass zwischen der Silanolgruppenzahl und der spezifischen Oberfläche eine lineare Beziehung besteht. Durch die Vielzahl von Punkten kann eine Regressionsgerade gelegt werden, die durch folgende über 99% signifikante Beziehung festgelegt wird:

$$SZ = \frac{O_{\text{BET}} + 284,4}{303,0} \text{ mMolH}_2\text{O/g} \quad (79.)$$

Durch diese Gleichung ist das Problem der Berechnung der Silanolgruppenzahl auf die Kenntnis der spezifischen Oberfläche zurückgeführt, die ihrerseits nach Formel 76.) berechnet werden kann.

Dank der Kenntnis des Zusammenhanges zwischen Silanolgruppenzahl und spezifischer Oberfläche ist es andererseits möglich, die Größenordnung letzterer aus der einfach zu bestimmenden Silanolgruppenzahl (siehe 2.3.3.) zu berechnen. Es gilt dann:

$$O_{\text{BET}} = (303,0 \cdot SZ - 284,4) \text{ m}^2/\text{g} \quad (80.)$$

Diese Beziehung leistet vor allem dann gute Dienste, wenn von mehreren ähnlichen Produkten gleichzeitig die Oberflächen abgeschätzt werden müssen und keine Sorptionsapparatur zur Verfügung steht.

2.4.1.4. Hydrothermale Alterung in verdünnter Wasserdampfatosphäre

Nachdem bis jetzt alle Alterungsversuche bei Sattdampfbedingungen durchgeführt wurden und dadurch zwei wichtige Faktoren, nämlich die Beladung des Geles und der relative Dampfdruck konstant gehalten wurden, soll im Folgenden auch noch die Alterung in verdünnter Wasserdampfatosphäre untersucht werden. Diese Untersuchungen drängen sich umso mehr auf, als auch in der Adsorptionstechnik, ausser bei der Regenerierung beladener Adsorbentien, kaum Sattdampfbedingungen anzutreffen sind, sondern es wird sich um eine verdünnte bzw. überhitzte Wasserdampfatosphäre handeln, die durch Silicagel zu trocknen ist. Verdünnter oder überhitzter Dampf bewirkt einen kleineren relativen Druck und somit auch eine geringere Beladung des Geles.

Die beiden Variablen Beladung und relativer Druck lassen sich, da sie durch die Wasserdampf-Adsorptionsisotherme miteinander verknüpft sind, wahlweise auf eine einzige Variable reduzieren. Für das System SE-Wasserdampf wurde nach der

Dampfdruckmethode die Adsorptionsisotherme bei 20°C ermittelt, wie sie in Figur 47 wiedergegeben ist.

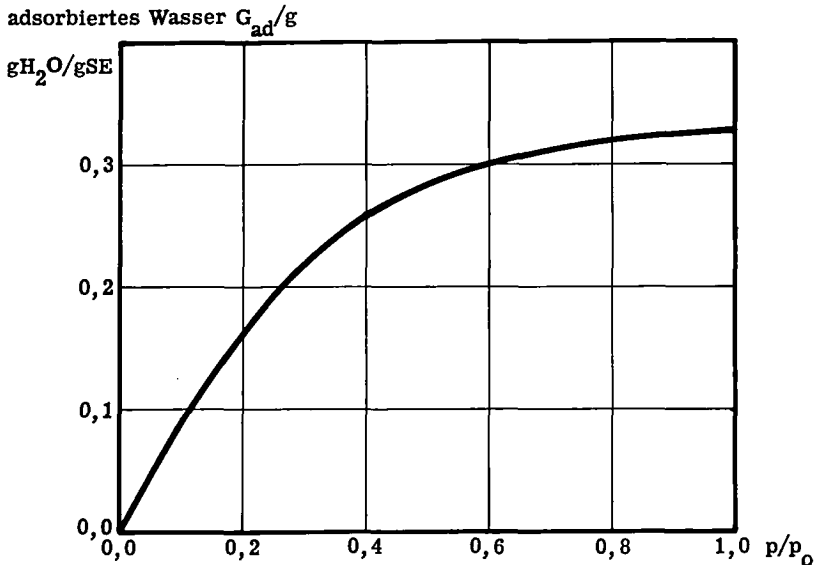


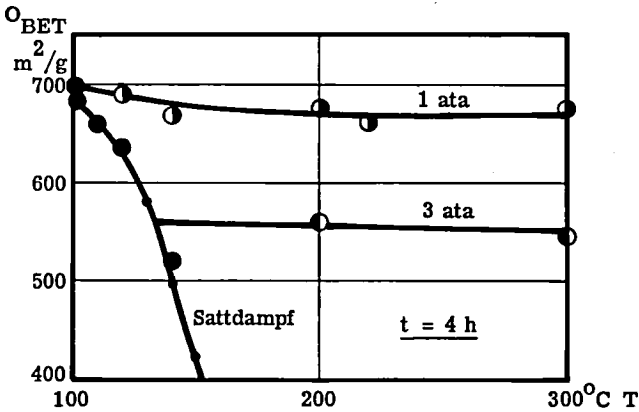
Fig. 47: Wasserdampfadsorptionsisotherme an SE bei 20°C

Die für die Isothermenbestimmung gewählte Adsorptionstemperatur entspricht zwar nicht den Bedingungen wie sie bei der hydrothermalen Alterung vorliegen, aber da BUEKLI (52) zeigen konnte, dass sich alle bei verschiedenen Drucken und Temperaturen bestimmten Adsorptionsisothermen eines Systems auf eine einzige Isotherme zurückführen lassen, wenn die pro Gewichtseinheit adsorbierte Menge gegen den relativen Druck aufgetragen wird, ist durch die Kenntnis dieser einen Isotherme der Zusammenhang zwischen Beladung und relativem Druck auch bei den verschiedenen Alterungsbedingungen gewährleistet.

Es ist allerdings zu bedenken, dass sich während der Alterung die Adsorptionseigenschaften des Geles ändern und somit obiger Zusammenhang nur im ersten Moment der Alterung genau, in der Folge dann nur noch angenähert stimmt.

Um den Einfluss des relativen Druckes auf die Alterung zu untersuchen, wurden zwei Versuchsreihen mit festem Wasserdampfpartialdruck und gleicher Behandlungs-

dauer bei variabler Temperatur durchgeführt. Die erste Versuchsreihe wurde mit 1 ata Wasserdampfpartialdruck in einer Laborapparatur der folgenden Bauart durchgeführt: Ein von einem Elektroofen umgebenes Katalyserohr war auf einen Glaskolben aufgesetzt, in welchem Wasser zum Sieden gebracht wurde. Der Wasserdampf strömte im Katalyserohr erst durch eine Vorwärmzone und dann durch die Gelschicht, anschliessend wurde der Dampf wieder kondensiert und das Kondensat in den Kolben zurückgeführt. Zur Durchführung der zweiten Versuchsreihe bei 3 ata Wasserdampfdruck diente die unter 2.2.1. beschriebene Alterungsapparatur. Die Alterungsprodukte dieser Versuche wurden nur durch ihre wichtigste Kenngrösse (die spezifische Oberfläche) charakterisiert, denn die übrigen Kenngrössen können leicht aus der spezifischen Oberfläche berechnet werden, wie dies in den vorangehenden Abschnitten gezeigt wurde. Die Resultate dieser Untersuchungen sind aus Figur 48 ersichtlich.



- Spezifische Oberflächen von sattdampfbehandeltem SE
- Berechnete spezifische Oberflächen von sattbehandeltem SE
- Spezifische Oberflächen von SE, bei 1 ata H₂O-Druck gealtert
- ⊙ Spezifische Oberflächen von SE, bei 3 ata H₂O-Druck gealtert

Fig. 48: O_{BET} in Funktion der Temperatur mit dem Wasserdampfpartialdruck als Parameter bei einer festen Behandlungszeit von 4 h.

Bei konstantem Wasserdampfdruck und Behandlungsdauer bleibt die Oberflächenveränderung mit steigender Temperatur, was kleineren relativen Dampfdrücken gleichkommt, angenähert gleich der bei Sattdampf stattfindenden. Dies bedeutet, dass die Alterung im Wesentlichen nur vom herrschenden Wasserdampfpartialdruck und nicht vom relativen Druck oder von der Temperatur des überhitzten Dampfes abhängt.

Nach den Erkenntnissen aus diesen Konstantdruckversuchen liegt es auf der Hand zu überprüfen, ob diese auch durch Resultate von Konstanttemperaturversuchen bekräftigt werden können. Zu diesem Zwecke wurden einige Alterungen bei konstanter Temperatur und Zeit mit variablem Wasserdampfdruck in einem statischen System durchgeführt. Im gleichen System wurden zudem Sattdampfbehandlungen vorgenommen, um zu überprüfen, ob sich die Resultate der statischen Autoklavenversuche überhaupt mit denjenigen der Strömungsapparatur decken. Aus Figur 49 geht deutlich hervor, dass es nicht darauf ankommt, ob die Alterung in einem statischen oder in einem dynamischen System vorgenommen wird.

In derselben Figur wurden zudem die Konstanttemperatur- mit den Sattdampfversuchen der gleichen Alterungsdauer verglichen. Es zeigt sich dabei wiederum, dass die Alterung nur vom Wasserdampfpartialdruck abhängt, denn die Oberflächen der Konstanttemperaturprodukte liegen praktisch auf dem Kurvenverlauf der Oberflächen der Sattdampfprodukte.

Die Uebereinstimmung all dieser Versuchsergebnisse wird noch deutlicher, wenn die spezifische Oberfläche in Funktion des Wasserdampfdruckes im halblogarithmischen Massstab aufgetragen wird, denn dabei resultiert eine Gerade, die sämtliche Messpunkte erfasst, wie dies aus Figur 50 hervorgeht.

Damit konnte eindeutig gezeigt werden, dass für das Mass der Veränderung der Kenngrößen durch hydrothermale Alterung nur die beiden Variablen Zeit und Wasserdampfpartialdruck, bzw. bei Sattdampf die Temperatur, verantwortlich sind.

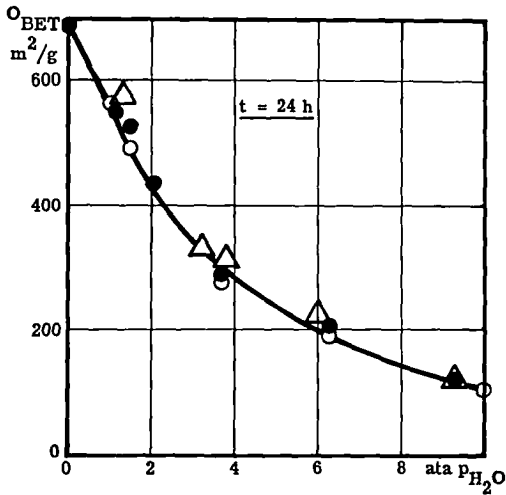


Fig. 49: O_{BET} in Funktion des Wasserdampfpartialdruckes für hydrothermal gealtertes SE

- Spezifische Oberflächen von SE (in der Strömungsapparatur bei Sättdampfbedingungen gealtert)
- Spezifische Oberflächen von SE (im Autoklaven bei Sättdampfbedingungen gealtert)
- △ Spezifische Oberflächen von SE (bei 176°C und variablem Wasserdampfpartialdruck im Autoklaven gealtert)

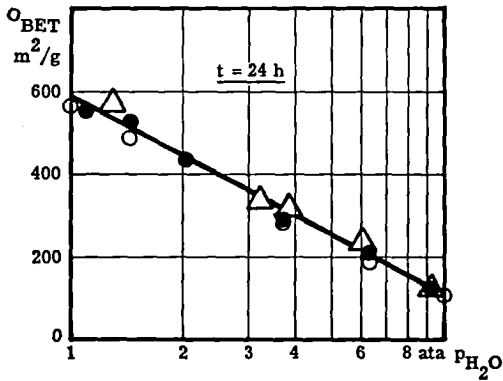


Fig. 50: O_{BET} in Funktion des Wasserdampfpartialdruckes für hydrothermal gealtertes SE im halblogarithmischen Massstab

2.4.2. Mittelporiges Silicagel SM

Nach der ausführlichen Besprechung der Untersuchungen mit engporigem Silicagel SE und deren Resultate, sowie der Entwicklung der verschiedenen Zusammenhänge, werden in diesem Kapitel die Ergebnisse der Versuche mit mittelporigem Silicagel SM zusammengefasst.

Bei diesem handelt es sich um ein Handelsprodukt mit den folgenden Kenngrößen:

Korndurchmesser	:	3-5	mm
Schüttgewicht	:	0,55	g/cm ³
scheinbare Dichte d_s	:	0,954	g/cm ³
wahre Dichte d_w	:	2,214	g/cm ³
spezifische Oberfläche O_{BET}	:	536	m ² /g
Mikroporenvolumen V_{sfl}	:	0,627	cm ³ /g
Makroporenvolumen V_{Drupo}	:	0,05	cm ³ /g
mittlerer Porenradius r_{av}	:	23,6	Å
häufigster Porenradius R_{max}	:	17,5	Å
Silanolgruppenzahl	:	2,35	mMol H ₂ O/g

Da im Gegensatz zu engporigem Silicagel SE mittelporiges SM bei spontaner Wasseradsorption nicht zerspringt, erübrigt sich eine Vorsättigung, und alle Versuche wurden demzufolge mit während 24 Stunden bei 150°C getrocknetem SM durchgeführt.

Unter der Annahme, dass auch beim SM der durch hydrothermale Alterung hervorgerufene Oberflächenabbau einem Exponentialgesetz der Form

$$O(t, T) = k_T \cdot O_0 \cdot t^{m_T} \quad 44.)$$

gehörte, wurden vorerst nur Versuche mit 1 und 16 Stunden Behandlungsdauer bei variabler Temperatur durchgeführt. Aus den gemessenen Oberflächen dieser Alterungsprodukte und derjenigen des Ausgangsproduktes lassen sich Werte für k_T und m_T berechnen. Um zu überprüfen, ob diese auf Grund obiger Versuche so berechnet werden können, dass sich damit die spezifischen Oberflächen ganzer Versuchsreihen zuverlässig vorausberechnen lassen, wurden diese Einzelversuche durch solche mit 2, 4, 8 und 24 Stunden Behandlungsdauer bei variabler Temperatur ergänzt und die Resultate verglichen.

Die Bestimmung der Mikrostruktur der Alterungsprodukte ergab eindeutig, dass auch beim SM der Oberflächenabbau einem Exponentialgesetz gehorcht und sich daher die spezifische Oberfläche in der Form

$$\log O(t, T) = \log k_T \cdot O_0 + m_T \cdot \log t \quad 45.)$$

darstellen lässt, wie aus Figur 51 ersichtlich wird.

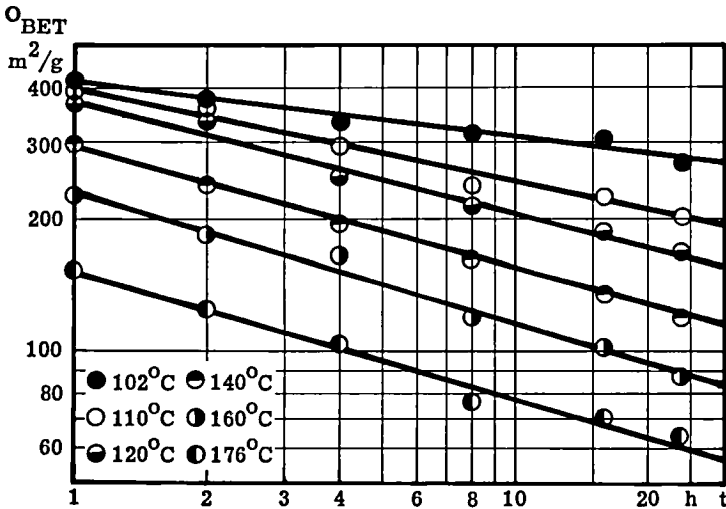


Fig. 51: O_{BET} in Funktion der Behandlungsdauer t im log/log Massstab mit der Temperatur als Parameter

Aus diesen Messwerten wurden die Regressionsgeraden berechnet, wie dies bereits beim SE gezeigt wurde.

Die aus der Regression hervorgehenden Werte für k_T und m_T werden nun mit den vorher angenähert berechneten verglichen und die Abweichung berechnet. Dieser Vergleich geht aus Tabelle 22 hervor.

Tabelle 22: Vergleich der angenähert berechneten k_T' - und m_T' -Werten mit den durch Regression ermittelten k_T - und m_T -Werten

Temp. °C	k_T'	k_T	$k_T' - k_T$ in % k_T	m_T'	m_T	$m_T' - m_T$ in % m_T
102	0,776	0,7612	+ 2,0	- 0,1135	- 0,1218	+ 6,8
110	0,739	0,7467	- 1,0	- 0,206	- 0,2172	+ 5,2
120	0,694	0,6998	- 0,8	- 0,246	- 0,2559	+ 3,9
140	0,556	0,5480	+ 1,5	- 0,286	- 0,2840	- 0,7
160	0,422	0,4317	- 2,2	- 0,291	- 0,2962	+ 1,8
176	0,286	0,2793	+ 2,4	- 0,282	- 0,2809	- 0,4

Diese Tabelle zeigt keine grossen Differenzen zwischen den aus nur je einem Alterungsversuch (1 Stunde Behandlungsdauer) bei verschiedenen Temperaturen berechneten k_T -Werten und den aus der Regression hervorgehenden.

Bei den m_T -Werten überraschen die zum Teil beachtlichen Abweichungen; es kann jedoch bewiesen werden, dass diese immer noch innerhalb der Toleranz liegen, welche durch die Messfehler bei der Oberflächenbestimmung bedingt ist.

Somit lässt sich zeigen, dass es möglich ist, auf Grund weniger Versuchsergebnisse die zur Berechnung der durch hydrothermale Alterung zu erwartenden spezifischen Oberflächen benötigten k_T - und m_T -Werte recht genau abzuschätzen.

Im folgenden soll die Temperaturabhängigkeit der Werte k_T und m_T untersucht und ein mathematischer Zusammenhang dieser Grössen mit der Temperatur formuliert werden. Bei k_T zeigt sich eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur, so dass sich dieser Zusammenhang durch die Gleichung der Regressionsgeraden ausdrücken lässt. Dies ist in Figur 52 dargestellt.

Aus den 6 k_T -Werten ergibt sich folgende Gleichung für die Regressionsgerade bzw. für den Zusammenhang zwischen k_T und der Temperatur.

$$k_T = 1,4657 - 0,006593 \cdot T \quad (81.)$$

Mit Hilfe der Regressionsgeraden lässt sich noch einmal die gute Uebereinstimmung der k_T' - mit den k_T -Werten demonstrieren, es ist nämlich

$$k_T' = 1,4709 - 0,006624 \cdot T \quad (82.)$$

Beide Gleichungen sind über 99% signifikant für die gegebenen k_T - bzw. k_T' -Werte.

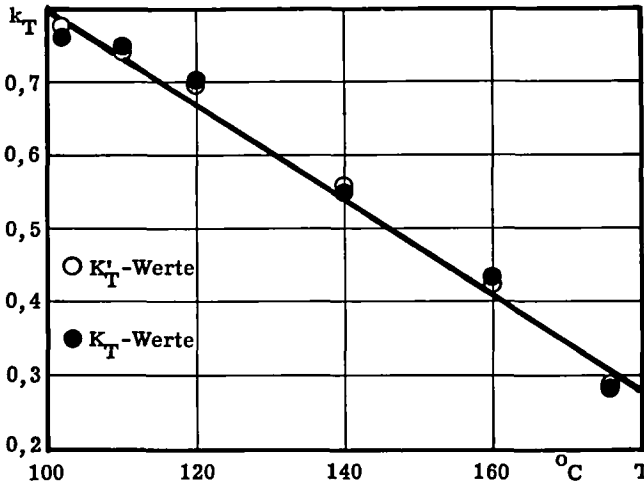


Fig. 52: k_T bzw. k_T' in Funktion der Temperatur mit der aus den k_T -Werten berechneten Regressionsgeraden

Das Auffinden eines Zusammenhangs zwischen m_T und der Temperatur ist hier etwas schwieriger, da m_T eine nicht lineare Funktion von T ist, wie dies aus Figur 53 hervorgeht. Es ist deshalb angezeigt, die Methode nach TSCHEBYSCHEFF (siehe unter 2.4.1.3.3.) zu Hilfe zu nehmen.

Dabei resultiert folgende Näherungsfunktion für m_T :

$$m_T = -0,284 - 0,00866x + 0,024x^2 - 0,1013x^3 + 0,08x^4 \quad (83.)$$

wobei für $x = \frac{\text{Temperatur (°C)} - 140}{40}$ zu setzen ist.

m_T kann auch durch ein Polynom 2. Grades ausgedrückt werden, so dass der Zusammenhang lautet:

$$m_T = -0,294 - 0,08466x + 0,104x^2 \quad (84.)$$

Diese Gleichung liefert allerdings Werte, die mit Fehlern bis zu 15% behaftet sind.

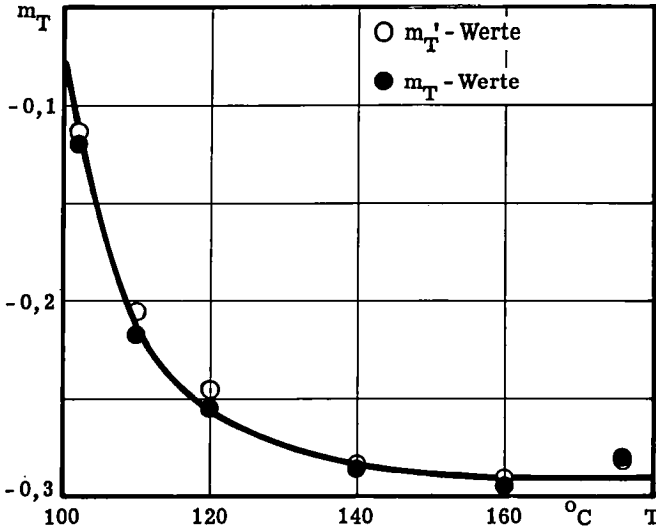


Fig. 53: m_T bzw. m_T' in Funktion der Temperatur

Durch die Kenntnis des numerischen Zusammenhanges zwischen k_T und der Temperatur (Gleichung 81.) und m_T und der Temperatur (Gleichung 83.) wird es möglich, die nach einer bestimmten hydrothermalen Alterung zu erwartende spezifische Oberfläche mittels Gleichung 44.) vorzuberechnen.

Da sich die Oberfläche berechnen lässt, sollte es auch möglich sein, die Silanolgruppennzahl vorzusagen, sofern auch für SM eine lineare Beziehung zwischen Silanolgruppennzahl und Oberfläche besteht. In der Tat konnte durch Regression eine solche wiederum über 99% signifikante Beziehung ermittelt werden. Sie lautet :

$$SZ = \frac{O_{BET} + 330,0}{386,2} \text{ mMol H}_2\text{O/g} \quad (85.)$$

bzw.

$$O_{BET} = (386,2 \cdot SZ - 330,0) \text{ m}^2/\text{g}$$

Nach diesen eher mathematischen Betrachtungen über die Strukturveränderungen von SM unter dem Einfluss von Wasserdampf wird im folgenden eine Zusammenstellung der gemittelten Versuchsergebnisse gegeben.

Tabelle 23: Zusammenstellung der Kenngrößen von hydrothermal gealtertem SM

Produkt Nr.	O _{BET} m ² /g	O _{HU} m ² /g	V _{stl} cm ³ /g	r _{av} Å	R _{max} FOSTER Å	R _{max} Drupo Å	V _{mikro} cm ³ /g	V _{makro} cm ³ /g	V _{total} cm ³ /g	d _s g/cm ³	d _w g/cm ³	V _{total} cm ³ /g	SiOH mMolH ₂ O/g
102012	416	411	0,675	32,5	24	-	0,676	0,046	0,722	0,940	2,223	0,615	1,88
102022	372	406	0,667	35,8	26	-	0,650	0,050	0,700				1,75
102042	333	369	0,628	37,8	29	-	0,643	0,049	0,692				1,72
102082	316	333	0,665	42,1	42	-	0,665	0,045	0,710				1,64
102162	304	328	0,645	42,4	44	-	0,650	0,051	0,701				1,60
102242	270	288	0,667	49,3	48	-	0,685	0,048	0,713	0,925	2,183	0,625	1,50
110012	396	418	0,650	32,8	27	-	0,650	0,057	0,707	0,939	2,207	0,613	1,85
110022	363	379	0,685	37,7	30	-	0,705	0,046	0,751				1,76
110042	289	303	0,552	38,2	31	-	0,545	0,044	0,589				1,64
110082	239	254	0,589	49,0	37	-	0,620	0,051	0,671				1,55
110162	228	243	0,565	49,5	43	-	0,573	0,068	0,641				1,47
110242	202	212	0,590	58,5	46	-	0,588	0,054	0,642	0,898	2,182	0,655	1,44
120012	372	399	0,527	28,4	36	-	0,527	0,046	0,573	0,907	2,208	0,649	1,83
120022	332	349	0,572	34,5	39	-	0,583	0,051	0,634				1,62
120042	250	258	0,594	47,5	52	-	0,570	0,053	0,623				1,52
120082	215	226	0,635	59,1	57	-	0,667	0,054	0,721				1,47
120162	188	199	0,574	61,0	60	-	0,580	0,060	0,670				1,38
120242	168	176	0,574	68,3	68	-	0,552	0,152	0,704	0,889	2,176	0,664	1,33
140012	298	308	0,543	36,4	36	-	0,540	0,043	0,583	0,926	2,200	0,628	1,69
140022	239	265	0,545	45,4	45	-	0,540	0,135	0,675				1,54
140042	195	202	0,557	57,2	58	-	0,540	0,196	0,736				1,36
140082	163	174	0,580	71,2	66	98	0,540	0,303	0,843				1,20
140162	135	139	0,550	81,3	74	106	0,465	0,358	0,823				1,18
140242	119	117	0,543	91,6	78	112	0,388	0,374	0,762	0,885	2,218	0,679	1,17
160012	226	236	0,527	46,7	42	-	0,490	0,175	0,665	0,887	2,190	0,671	1,50
160022	184	192	0,574	62,3	53	-	0,527	0,202	0,729				1,30
160042	165	169	0,527	64,0	58	100	0,500	0,486	0,986				1,23
160082	119	123	0,527	88,6	86	125	0,310	0,540	0,850				1,18
160162	101	110	0,504	99,9	108	145	0,202	0,648	0,850				1,17
160242	67	90	0,504	116,0	120	150	0,217	0,724	0,941	0,872	2,191	0,688	1,12
176012	153	157	0,543	71,0	50	105	0,455	0,438	0,893	0,898	2,180	0,656	1,28
176022	124	128	0,543	87,6	92	114	0,248	0,546	0,794				1,19
176042	103	105	0,512	99,5	110	140	0,160	0,612	0,772				1,07
176082	76	82	0,543	143,0	154	146	0,185	0,539	0,724				1,03
176162	70	78	0,512	146,2	142	158	0,101	0,650	0,751				1,01
176242	64	67	0,558	174,6	171	178	0,130	0,490	0,620	0,883	2,205	0,678	0,97

Aus den in Tabelle 23 aufgeführten Resultaten können folgende Tatsachen herausgelesen werden:

- Die spezifische Oberfläche nimmt mit wachsender Temperatur und Behandlungsdauer stetig ab.
- Der mittlere, wie auch der häufigste Porenradius (nach FOSTER und aus der Druckporosimetrie) wird mit steigender Temperatur und Zeit grösser.
- Das aus den Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorptionsisothermen ermittelte Porenvolumen V_{sfl} zeigt mit zunehmender Behandlungstemperatur eine leicht fallende Tendenz.
- Das auf zwei verschiedene Arten bestimmte totale Porenvolumen weist im einen Fall eine gute Konstanz auf, und im andern Fall ist mit steigender Temperatur eine leicht zunehmende Tendenz festzustellen. Das nach der direkten Methode aus wahrer und scheinbarer Dichte berechnete Porenvolumen

$$V_{tot} = \frac{1}{d_s} - \frac{1}{d_w} \quad (87.)$$

ist, da auch die beiden Dichten über den ganzen untersuchten Bereich praktisch unverändert bleiben, angenähert konstant. Es ist $V_{tot} = 652 \text{ cm}^3/\text{g} \pm 4\%$. Das andererseits als Summe von Mikro- und Makroporenvolumen bestimmte totale Porenvolumen zeigt mit zunehmender Temperatur eine leicht steigende Tendenz. Das Mikroporenvolumen (Poren unter 150 \AA Durchmesser) wurde aus der Stickstoff-Desorptionsisotherme bei einem Porenradius von 75 \AA bestimmt, während das Makroporenvolumen (Poren mit Durchmessern von $150-150\,000 \text{ \AA}$) durch druckporosimetrische Messungen bestimmt wurde. Dass dieses über einen Umweg ermittelte totale Porenvolumen starke Streuungen aufweist und sich nicht mit dem nach der unmittelbaren Methode deckt, ist nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, dass es sich hier um eine indirekte Methode handelt, die auf kaum realisierbaren idealisierten Annahmen beruht.

- Die Silanolgruppenzahl zeigt ein der spezifischen Oberfläche analoges Verhalten.

Die hier zusammengefassten Veränderungen der Mikrostruktur sollen zum Abschluss dieses Kapitels noch an Hand einer geeigneten Auswahl von Stickstoff-Tieftemperatur-Sorptionsisothermen demonstriert werden.

sorbiertes Gasvolumen V_{ad}/g in cm^3/g

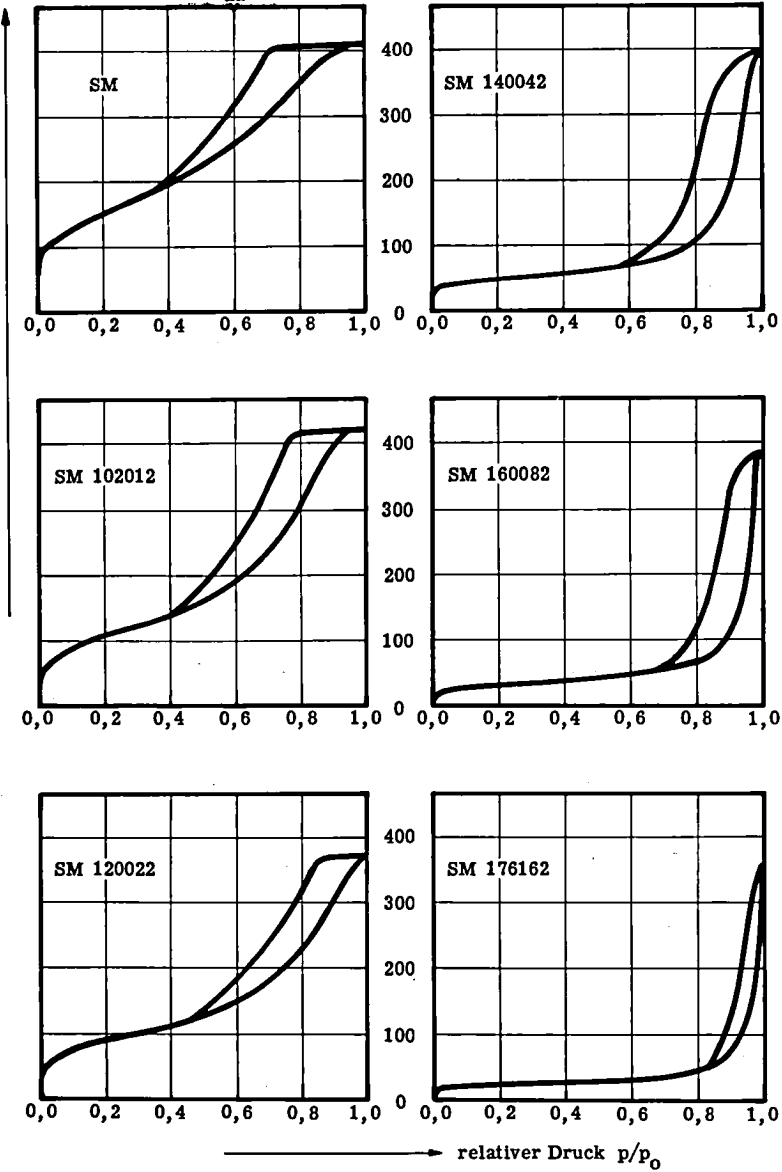


Fig. 54: Stickstoff-Tieftemperatur-Isothermen verschiedener Alterungsprodukte von SM

2.4.3. Weitporiges Silicagel SW

Nachdem die Resultate der Untersuchungen an SE und SM auf breiter Basis besprochen wurden, sollen nachfolgend die Ergebnisse der Versuche mit weitporigem Silicagel SW tabellarisch zusammengefasst werden. Als Ausgangsprodukt diente ein handelsübliches Gel mit den folgenden Charakteristiken:

Korndurchmesser	:	3 - 5 mm
Schüttgewicht	:	0,47 g/cm ³
scheinbare Dichte d_s	:	0,831 g/cm ³
wahre Dichte d_w	:	2,242 g/cm ³
spezifische Oberfläche O_{BET}	:	332 m ² /g
Mikroporenvolumen V_{sfl}	:	0,775 cm ³ /g
Makroporenvolumen V_{Drupo}	:	0,063 cm ³ /g
mittlerer Porenradius r_{av}	:	46,7 Å
häufigster Porenradius R_{max}	:	32,5 Å
Silanolgruppenzahl	:	1,28 mMol H ₂ O/g

Diese Alterungsversuche wurden, wie für SM, mit jeweils während 24 Stunden bei 150°C vorgetrocknetem Gel durchgeführt.

Wie aus der Resultatezusammenstellung in Tabelle 24 hervorgeht, entsprechen die Veränderungen an SW im wesentlichen denjenigen der beiden andern Geltypen SE und SM, d. h.

- die spezifische Oberfläche nimmt mit wachsender Temperatur und Behandlungsdauer stetig ab,
- die Porendimensionen nehmen mit steigender Temperatur und Zeit zu,
- das Porenvolumen bleibt praktisch unverändert,
- die Silanolgruppenzahl hat einen der spezifischen Oberfläche analogen Verlauf.

Im Vergleich zu SE und SM ist die Abbaugeschwindigkeit der spezifischen Oberfläche wie diejenige der Silanolgruppenzahl beim weitporigen Gel SW kleiner.

Aus Figur 55 ist ersichtlich, dass teilweise sogar eine gewisse Aktivierungszeit benötigt wird, damit der Abbau überhaupt einen messbaren Wert annimmt. Diese Aktivierungszeit verkleinert sich mit zunehmender Temperatur bzw. mit höherem Wasserdampfdruck.

Tabelle 24: Zusammenstellung der Kenngrößen von hydrothermal gealtertem SW

Produkt Nr.	O _{BET} m ² /g	O _{HU} m ² /g	V _{sfl} cm ³ /g	r _{av} Å	R _{max} FOSTER Å	R _{max} Drupo Å	V _{mikro} cm ³ /g	V _{makro} cm ³ /g	V _{total} cm ³ /g	d _s g/cm ³	d _w g/cm ³	V _{total} cm ³ /g	SiOH mMolH ₂ O/g
110013	316	324	0,822	52,0	35	-	0,770	0,054	0,824	0,814	2,234	0,781	1,45
110023	326	360	0,790	48,5	35	-	0,775	0,057	0,832				1,41
110043	319	344	0,790	49,5	40	-	0,760	0,063	0,823				1,43
110083	316	336	0,822	52,0	46	-	0,775	0,059	0,834				1,46
110163	308	346	0,790	51,3	48	-	0,760	0,055	0,815				1,46
110243	284	303	0,775	54,6	50	-	0,752	0,060	0,812	0,816	2,220	0,775	1,38
120013	292	318	0,794	54,4	38	-	0,790	0,054	0,844	0,810	2,212	0,782	1,40
120023	318	338	0,752	47,2	44	-	0,735	0,058	0,793				1,39
120043	304	324	0,760	50,0	45	-	0,765	0,069	0,834				1,39
120083	303	323	0,782	51,6	46	-	0,775	0,059	0,834				1,38
120163	264	289	0,778	58,9	56	-	0,765	0,062	0,827				1,37
120243	247	263	0,805	65,2	57	-	0,782	0,071	0,853	0,810	2,180	0,776	1,32
140013	305	320	0,825	54,1	34	-	0,790	0,053	0,843	0,821	2,279	0,780	1,38
140023	299	326	0,775	51,9	38	-	0,760	0,064	0,824				1,32
140043	277	306	0,805	58,1	49	-	0,695	0,126	0,821				1,29
140083	239	242	0,775	64,8	60	-	0,680	0,121	0,801				1,30
140163	209	210	0,783	75,0	64	-	0,640	0,266	0,906				1,28
140243	202	202	0,805	79,8	66	-	0,635	0,227	0,862	0,813	2,251	0,786	1,23
160013	266	279	0,775	58,2	52	-	0,730	0,130	0,860	0,816	2,156	0,788	1,30
160023	236	250	0,805	68,2	55	-	0,690	0,212	0,902				1,19
160043	210	218	0,785	73,0	58	-	0,650	0,316	0,966				1,17
160083	205	211	0,780	76,0	63	-	0,600	0,388	0,988				1,13
160163	190	204	0,790	83,2	68	-	0,575	0,462	1,037				1,14
160243	188	198	0,798	85,0	72	-	0,545	0,455	1,000	0,796	2,140	0,788	1,13
176013	222	229	0,805	72,6	52	-	0,652	0,293	0,945	0,810	2,147	0,770	1,31
176023	212	241	0,780	73,5	59	-	0,527	0,401	0,928				1,21
176043	169	175	0,760	90,0	73	90	0,425	0,586	1,011				1,12
176083	156	162	0,745	95,5	74	95	0,458	0,690	1,148				1,08
176163	152	157	0,756	99,6	79	95	0,401	0,675	1,076				1,03
176243	144	148	0,790	109,8	82	100	0,386	0,704	1,090	0,792	2,151	0,798	1,02

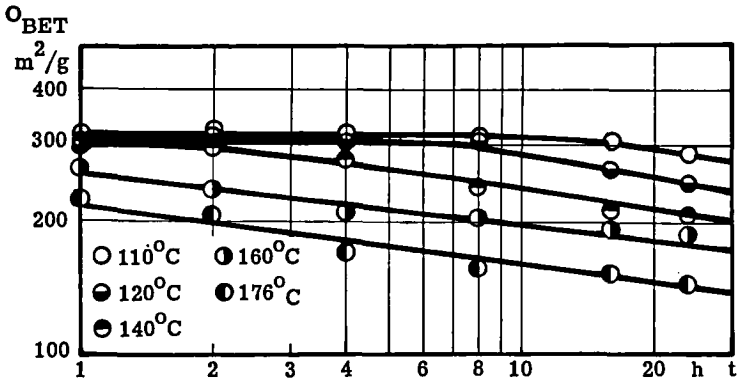


Fig. 55: O_{BET} in Funktion der Behandlungsdauer t im log/log Massstab mit der Temperatur als Parameter

Während die Studien über die Strukturumwandlung von eng- und mittelporigen Silicagelen unter dem Einfluss von Wasserdampf vor allem für die Beständigkeitsbeurteilung von Adsorptionsmitteln zum Trocknen aufschlussreich waren, liefert die Kenntnis der hydrothermalen Alterung von SW wertvolle Hinweise für die Herstellung von Katalysatorträgern grosser Porosität. Der Grund für die Eignung von SW als Ausgangsmaterial zur Herstellung hochporöser Katalysatorträger durch hydrothermale Alterung ist in der Tatsache zu finden, dass SW von Anfang an eine grosse Porosität gegenüber SE aufweist und diese bei der hydrothermalen Alterung erhalten bleibt. Als Konsequenz davon ergibt sich für den Abbau dieser beiden Gele mit einem Porenvolumenverhältnis von 2,2 : 1 (SW:SE) auf äquivalente Oberflächen ein ebensolches für die Porengrösse. Andererseits weisen die Gele beim Abbau auf gleiche Porenradien ein Oberflächenverhältnis von 0,45 : 1 (SW:SE) auf.

Da bei Katalysatoren die spezifische Oberfläche bekanntlich die Aktivität, die Porengrösse die Selektivität bzw. die Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt, ist die Wahl des Silicageltyps zur Herstellung definierter Katalysatorträger durch hydrothermale Alterung ebenfalls von entscheidender Bedeutung.

2.4.4. Erklärung der Vorgänge bei der Strukturumwandlung von Silicagelen durch hydrothermale Alterung

Bevor die bei der Strukturumwandlung von Silicagelen durch die hydrothermale Alterung hervorgerufenen Vorgänge diskutiert werden, sollen die hauptsächlichsten Veränderungen der Kenngrössen kurz zusammengefasst werden.

Durch Sattdampfbehandlung werden die verschiedenen charakteristischen Grössen von Silicagelen im wesentlichen wie folgt verändert:

- die spezifische Oberfläche nimmt ab
- die Porenradien wachsen an
- das Porenvolumen bleibt unverändert
- scheinbare und wahre Dichte bleiben konstant
- die Silanolgruppenzahl verkleinert sich

Das Ausmass der Veränderung ist temperatur- und zeitabhängig. Bei eng- und mittelporigem Silicagel sind die Änderungen grösser als bei weitporigem.

Die Erklärung der Vorgänge, die bei der Silicagel-Umwandlung stattfinden, ist an Hand eines geeigneten Modelles möglich. Aus den verschiedenen Modellvorstellungen eines feinporösen Stoffes wird folgende herausgegriffen: Es wird die Annahme getroffen, dass Feststoff und Hohlräume gleichmässig in allen drei Dimensionen verteilt sind. Das in Figur 56 dargestellte Schachbrettmuster stellt einen Schnitt durch diesen idealisierten Körper dar. Bei der hydrothermalen Alterung schliessen sich Feststoffteile zusammen, was gleichzeitig eine Vergrösserung der Hohlräume bewirkt, wie dies aus Figur 57 hervorgeht.

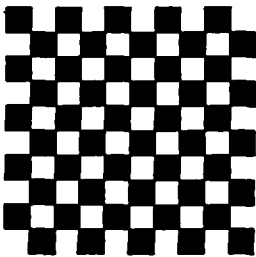


Fig. 56: Modell eines regulär feinporösen Stoffes

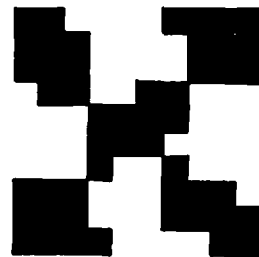
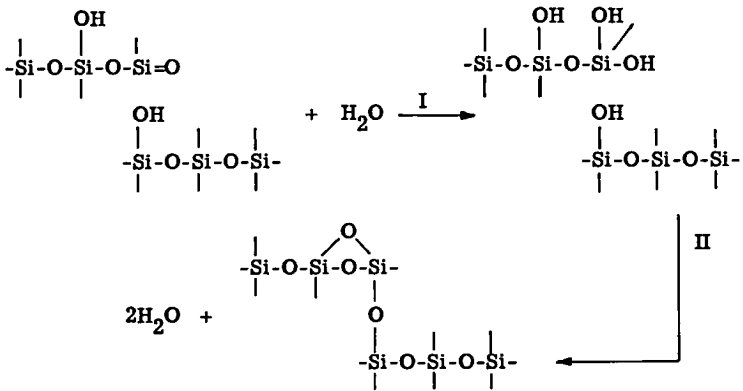
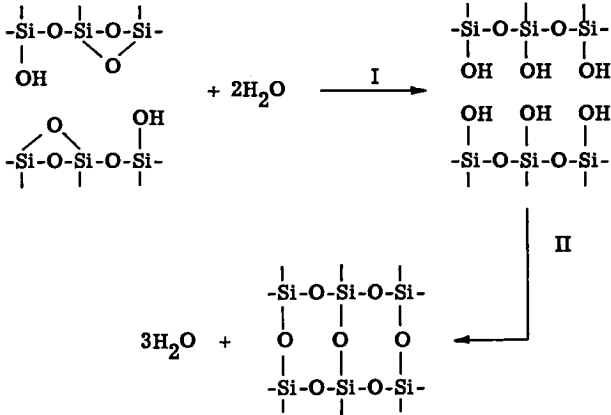
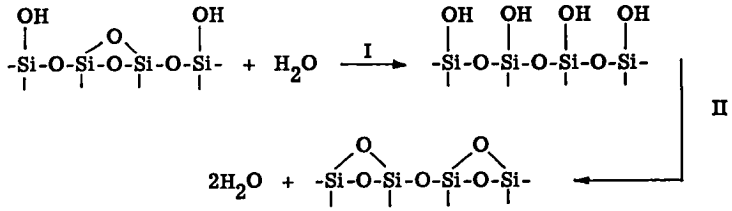


Fig. 57: Modell nach dem Zusammenschliessen mehrerer Feststoffteilchen

Diese Feststoff- bzw. Hohlraumkongglomeration bewirkt keine Porenvolumenveränderung, dagegen nimmt die spezifische Oberfläche ab (im vorliegenden Beispiel auf ca. $\frac{1}{3}$) und die Porenradien wie auch die Teilchen werden vergrößert (ca. dreifache lineare Ausdehnung). Die wahre Dichte bleibt gleich und auch in der scheinbaren bewirkt diese Umgruppierung keine Veränderung, solange sie sich in Dimensionen unter ca. 15μ abspielt. Diese am Modell stattfindenden Veränderungen decken sich mit den experimentellen Befunden, so dass dieses Modell gut zur Demonstration der Umwandlungen in Silicagelen durch hydrothermale Alterung herbeigezogen werden darf.

Diese Modellvorstellung kann nun auch noch von der chemischen Seite her gefestigt werden. Als chemische Kenngröße dient die Silanolgruppenzahl. Es scheint eigentlich im ersten Moment etwas paradox, dass unter dem Einfluss von Wasserdampf Silicagel zusätzlich Wasser abspaltet. Beim näheren Analysieren dieses Problems wird dieses Verhalten jedoch verständlich. Zu diesem Zwecke müssen die bei der Herstellung der Silicagele stattfindenden chemischen Vorgänge in Betracht gezogen werden. Silicagel entsteht durch Kondensation von mono- oder oligomerer, gelöster Kieselsäure unter Wasseraustritt. Die Kondensation einer Kette oder eines dreidimensionalen Gebildes geht spontan so weit, bis die noch vorhandenen Silanolgruppen voneinander isoliert sind und sich demzufolge keine neuen Siloxanbindungen unter Wasserabspaltung bilden können. Bei der Wasserdampfbehandlung werden die Siloxanbindungen wieder hydratisiert. Die dabei entstehenden Silanolgruppen reagieren jedoch wieder miteinander unter Wasserabspaltung. Dabei können bei der erneuten Kondensation auch vorher isolierte Silanolgruppen erfasst werden, wie im folgenden einige Beispiele zeigen sollen:



Diesen Reaktionsschemata wurden folgende Bedingungen zu Grunde gelegt:

- Die Gleichgewichtskonstante K_I des Schrittes I ist sehr viel kleiner als die Gleichgewichtskonstante K_{II} des Schrittes II.
- Die Reaktionsgeschwindigkeit v_{II} des Schrittes II ist sehr viel grösser als die Reaktionsgeschwindigkeit v_I des Schrittes I.

$$\underline{K_I \ll K_{II}}$$

$$\underline{v_{II} \gg v_I}$$

Durch derartige Reaktionen werden die nach der Herstellung noch übriggebliebenen isolierten Silanolgruppen nach und nach verbraucht, und das Produkt vernetzt immer mehr. Dies hat ein Anwachsen der Partikel und damit eine Oberflächenverkleinerung und eine Porenradienvergrößerung zur Folge, was sich wiederum mit den experimentell gefundenen Tatsachen deckt.

Die oben aufgezeichneten Schemata der möglichen Reaktionen geben jedoch noch keine Erklärung dafür, warum eine Hydratisierung von Siloxanbindungen nötig ist, um eine fortschreitendere Dehydratisierung zu begünstigen, und weshalb sich eine Hydratisierung von chemisch gleichen Bindungen mit nachfolgender Kondensation über einen breiten Bereich der Temperatur bzw. des Wasserdampfdruckes erstreckt.

Abgeleitet von bekannten chemischen Reaktionen können dafür etwa folgende Erklärungen gegeben werden:

- Sowohl die Hydratisierung wie auch die Dehydratisierung sind Gleichgewichtsreaktionen, wobei das Gleichgewicht auf der Seite des stabileren dehydratisierten Produktes liegt.

Da es sich um Festkörperreaktionen handelt, ist zu bedenken, dass sicher sterische Momente den Reaktionsverlauf mitbeeinflussen.

Da die noch vorhandenen Silanolgruppen isoliert sind, d. h. wegen sterischer Hinderung nicht miteinander reagieren können, ist es nötig durch Hydratisierung von Siloxanbindungen sterisch günstigere Verhältnisse zu schaffen, so dass auch vorher isolierte OH-Gruppen zur Reaktion gelangen können. Unter diesen Bedingungen muss das ursprünglich partiell hydratisierte Produkt nach und nach einen dehydratisierten Endzustand anstreben.

Weil für den ersten Schritt der Reaktion (Hydratisierung) Wasser benötigt wird, welches bei der Dehydratisierung wieder zurückgebildet wird, kommt dem Wasser die Funktion eines Katalysators zu. Dies ist ein Beispiel einer gaskatalysierten Festkörperreaktion.

Diese Reaktionen finden teilweise auch schon bei normalem Feuchtigkeitseinfluss auf Silicagele statt (z. B. beim Lagern) (1,13), was das Vorliegen eines Gleichgewichtes bestätigt und gleichzeitig darauf hinweist, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei Zimmertemperatur und niedrigem Wasserdampfpartialdruck sehr klein ist; denn die Umwandlung ist so gering, dass sie erst nach längerer Zeit (1 bis mehrere Jahre) messbar wird. Wenn diese Gesichtspunkte tatsächlich eine entscheidende Rolle spielen, darf erwartet werden, dass die Gleichgewichtseinstellung bei höherem Wasserdampfdruck und höherer Temperatur rascher vor sich geht, was sich im Wesentlichen mit den experimentellen Befunden deckt.

- Da es sich bei den Siloxanbindungen durchwegs um gleiche chemische Bindungen handelt, könnte man erwarten, dass sie in ihrer Reaktionsfähigkeit mit Wasserdampf gleichwertig sind. Dagegen spricht jedoch die Tatsache, dass der Gleichgewichtszustand durch den Wasserdampfdruck bzw. auch in einem gewissen Ausmass durch die Temperatur beeinflusst wird. Dies lässt sich dadurch erklären, dass Siloxangruppen aus sterischen Gründen von benachbarten Partikeln verschieden beeinflusst werden, oder dass sie je nach Lage verschieden gespannt sind und dadurch unterschiedliche Reaktionsfähigkeiten bzw. Aktivierungsenergien besitzen.

2. 5. SCHLUSSBETRACHTUNGEN

Im Verlaufe dieser Arbeit wurde immer wieder festgestellt, dass Silicagele gegenüber Wasserdampf instabil sind, und durch diesen mehr oder weniger stark verändert werden. Als treibende Kraft für diese Umwandlung wirkt vorwiegend der Wasserdampfpartialdruck, ferner spielt auch die Einwirkungszeit eine Rolle, indem die Umwandlung bei gleichbleibender Wasserdampfatosphäre einem Endzustand, bzw. einem Gleichgewicht zustrebt.

Diese Tatsachen haben nun einige Einschränkungen für die Verwendung und Handhabung von Silicagelen zur Folge:

- Silicagele dürfen nur dann zur Trocknung von heissen, feuchten, unter Druck stehenden Gasen verwendet werden, wenn der Wasserdampfpartialdruck klein (unterhalb 1 ata) ist.
- Silicagele sind nicht als Trägermaterial für Oxydationskatalysatoren geeignet, sofern bei der Oxydation Wasser entsteht, und die Reaktion zudem unter Druck und bei erhöhter Temperatur stattfindet.
- Eine Regeneration von Silicagelen mit Wasserdampf ist im üblichen Temperaturbereich von 100-200°C durchaus möglich, sofern der Wasserdampfdruck 1 ata nicht übersteigt. Besser ist jedoch die Regeneration mit heisser Trockenluft.

Neben diesen eher negativen, einschränkenden Punkten ergeben sich aus den Erkenntnissen der vorliegenden Untersuchungen auch neue anwendungstechnische Möglichkeiten für Silicagele:

- Mittels hydrothormaler Alterung können Silicagele definierter Oberflächen und Porenradien hergestellt werden, welche wegen der in weiten Grenzen variablen Struktur in der Katalyse ihre Anwendung finden dürften.
- Die hydrothermale Alterung gibt die Möglichkeit aus den relativ billigen eng- und mittelporigen Silicageltypen weitporige Gele herzustellen unter Umgehung des basischen Waschprozesses.

Da für Silicagele Einschränkungen in den Anwendungsmöglichkeiten gemacht werden müssen, drängt sich sofort die Frage auf, mit welchen Adsorptionsmitteln diese Lücken zu schliessen sind.

Dies ist leider nicht ganz einfach, denn auch andere hydrophile Adsorptionsmittel wie aktive Tonerde oder LINDE-Molekularsiebe sind, wenn auch in geringerem Mass als Silicagel, empfindlich gegenüber Wasserdampf.

Es wurden zahlreiche handelsübliche Adsorptionsmittel auf ihr Verhalten gegenüber Wasserdampf geprüft, wobei kein einziges eine absolute Beständigkeit aufwies. Aus diesem Grunde wurde versucht, eigene, gegen Wasserdampf stabile Produkte auf der Basis von Metallsilikaten herzustellen. Solche entstehen durch Ausfällen der Kieselsäure einer Wasserglaslösung mittels Metallsalzen wie z.B. Calciumchlorid, Magnesiumsulfat, Aluminiumsulfat, Nickelchlorid u. a. m.

Unter den gefällten Produkten erwies sich Magnesiumsilikat als sehr beständig gegenüber Wasserdampf. Der Aktivitätsverlust war hier nur sehr gering.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Anhand einer kurzen Literaturübersicht wurde der derzeitige Stand der Kenntnisse über die hydrothermale Alterung von Silicagelen besprochen.
2. Die theoretischen Grundlagen der Strukturbestimmung poröser Stoffe wurde in knapper Form dargelegt und im weiteren die Porengrößenbestimmung mittels der Adsorption und der Quecksilber-Druckpenetration im Zusammenhang mit verschiedenen Porenformen diskutiert.
3. An eng-, mittel- und weitporigem Silicagel wurde die hydrothermale Alterung unter dem Einfluss von Temperatur, Wasserdampfdruck und Behandlungsdauer studiert.
4. Die resultierenden Alterungsprodukte wurden eingehend auf ihre Struktur untersucht. Es gelangten hiezu verschiedene Methoden zur Anwendung,
 - die Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption zur Bestimmung von spezifischen Oberflächen, mittlerem Porenradius, Porenvolumen und Grössenverteilung der Mikroporen,
 - die Quecksilber-Druckpenetration zur Charakterisierung der Makroporen bezüglich Porengrößenverteilung und Porenvolumen,
 - die Flüssigkeitspyknometrie zur Ermittlung von scheinbarer und wahrer Dichte sowie des Porenvolumens.
5. Es konnte gezeigt werden, dass die Alterung im wesentlichen eine Folge von Dehydratisierungsvorgängen ist. Der Verlauf der bei der Alterung stattfindenden chemischen Reaktionen wurde mit Hilfe der Silanolgruppenzahl gekennzeichnet.
6. Alle drei Silicageltypen sind unter dem Einfluss von Wasserdampf und Temperatur einer merkbaren Alterung unterworfen. Die Alterung bewirkt eine Oberflächenabnahme mit gleichzeitiger Porenvergrößerung. Das Porenvolumen bleibt demgegenüber unverändert.
7. Die Untersuchungen führten zum Befund, dass der Alterungsgrad vorwiegend vom Wasserdampfpartialdruck abhängt und die Temperatur nur von sekundärer Bedeutung ist.

8. Es zeigte sich, dass die strukturelle Umwandlung von eng- und mittelporigem Silicagel unter dem Einfluss von Temperatur und Alterungsdauer durch numerische Beziehungen erfasst werden kann. Auf Grund dieser Beziehungen lassen sich die zur Herstellung von Silicagelen definierter Struktur erforderlichen Reaktionsbedingungen eindeutig festlegen.
9. Im weitem wurde gefunden, dass die Silanolgruppennzahl von gealterten Silicagelen eine streng lineare Abhängigkeit zur spezifischen Oberfläche aufweist, und diese demzufolge durch eine Silanolgruppenbestimmung ermittelt werden kann.
10. Mit Hilfe der hydrothermalen Alterung ist es möglich, Silicagele gegebener Struktur in solche beliebiger grösserer Porendimension mit entsprechend kleinerer Oberfläche umzuwandeln.

4. LITERATURVERZEICHNIS

- (1) LIST B. A., Diss. ETH (1953)
- (2) VAN BEMMELEN J. M., Z. anorg. allg. Chem., 30, 265 (1902)
- (3) ZSIGMONDY R., Z. anorg. allg. Chem., 71, 356 (1911)
- (4) SCHERRER P., Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen, 98 (1918)
- (5) KYROPOLUS S., Z. anorg. allg. Chem., 99, 197 (1927)
- (6) SOSMAN R. B., The Properties of Silica, A. C. S. Monograph Series No. 37, New York, 289 (1927)
- (7) MILLIGAN W. O. und RACHFORD H. H. jr., J. Phys. and Coll. Chem., 51, 333 (1947)
- (8) RIES H. E. jr., Advances in Catalysis, New York, 4, 87 (1952)
- (9) SCHLAFFER W. G., MORGAN C. Z. und WILSON J. N., J. phys. Chem., 61, 714 (1957)
- (10) ADAMS C. R. und VOGEL H. H., J. phys. Chem., 61, 722 (1957)
- (11) ADAMS C. R., J. phys. Chem., 67, 313 (1963)
- (12) DE BOER J. H., Angew. Chem., 70, 383 (1958)
- (13) SCHNEIDER M. und BOEHM H. P., Kolloid-Z., 187, 128 (1963)
- (14) WAGNER E. und BRUNNER H., Angew. Chem., 72, 744 (1960)
- (15) BRUNAUER S., EMMETT P. H. und TELLER E., J. Amer. Chem. Soc., 60, 309 (1938)
- (16) LANGMUIR J., J. Amer. Chem. Soc., 38, 2221 (1916)
- (17) LANGMUIR J., J. Amer. Chem. Soc., 39, 1883 (1917)
- (18) LANGMUIR J., J. Amer. Chem. Soc., 40, 1361 (1918)
- (19) HUETTIG G. F., Mh. Chem., 78, 177 (1948)
- (20) FOSTER A. G., Trans. Faraday Soc., 28, 645 (1932)
- (21) Lord KELVIN, Proc. Roy. Soc., Edinburgh, 7, 63 (1870)

- (22) WASHBURN E.W., Phys.Rev., 17, 273 (1921)
- (23) SCHRAEMLI W., Diss. ETH (1956)
- (24) BOEHLEN B., Diss. ETH (1960)
- (25) HAUSMANN W., Diss. ETH (1962)
- (26) BRUNAUER S., The Sorption of Gases and Vapors, New York, 150 (1943)
- (27) EMMETT P.H. und BRUNAUER S., J.Amer.Chem.Soc., 59, 1553 (1937)
- (28) EMMETT P.H. und DE WITT T.W., J.Amer.Chem.Soc., 85, 1253 (1943)
- (29) GUYER A. und BOEHLEN B., Chimia, 17, 82 (1963)
- (30) RITTER H.L. und DRAKE L.C., Ind.Eng.Chem., Anal.Ed., 17,
782, 787 (1945)
- (31) GUYER A. jr., BOEHLEN B. und GUYER A., Helv.Chim.Acta,
42, 2103 (1959)
- (32) VAN BEMMELEN J.M., Z.anorg.allg.Chem., 13, 233 (1897)
18, 98 (1898)
- (33) KRAEMER E.O., A Treatise on Physical Chemistry, (edited
by H.S.Taylor,) New York, 1661 (1931)
- (34) MC BAIN J.W., J.Amer.Chem.Soc., 57, 699 (1935)
- (35) COHAN L.H., J.Amer.Chem.Soc., 60, 433 (1938)
- (36) COHAN L.H., J.Amer.Chem.Soc., 66, 98 (1944)
- (37) COELINGH M.B., Kolloid-Z., 87, 251 (1939)
- (38) BARRER R.M., MC KENZIE N. und REAY J.S.S., J.Coll.Sc.,
11, 479 (1956)
- (39) DE BOER J.H., The Structure and Properties of Porous Materials,
(edited by D.H.Everett and F.S. Stone) London, 68 (1958)
- (40) BARRER R.M. und MC LEOD D.M., Trans.Faraday Soc., 50, 980 (1954)
51, 1290 (1955)
- (41) VAN DOORN A.B.C., Diss. Delft (1957)

- (42) DE BOER J.H., ZWIETERING P. und FORTUIN J.M.H., Kon.Ned.
Ak.Wetensch. Verslag, 63, 160 (1953)
- (43) POLLAK P., Diss. ETH (1962)
- (44) DE BOER J.H., STEGGERDA J.J. und ZWIETERING P., Proc.Kon.
Ned.Ak.Wetensch., 59, 435 (1956)
- (45) BRUNAUER J., *The Sorption of Gases and Vapors*, New York,
17, 397 (1943)
- (46) WARTMANN H.J., Diss. ETH (1958)
- (47) BOEHM H.P. und KAEMPF G., Z. phys. Chem. (N.F.), 23, 257 (1960)
- (48) DAVIES L.O., *Statistical Methods in Research and Production*,
London, 150 (1957)
- (49) VOLK W., Chem.Eng., 63, 165 (1956)
- (50) STIEFEL E., *Numerische Mathematik 1*, Stuttgart (1959)
- (51) STIEFEL E., *Einführung in die numerische Mathematik*,
Stuttgart, 186 (1961)
- (52) DUERKI H.U., Diss. ETH (1964)
- (53) WATSON A., MAY J.O. und BUTTERWORTH B., Trans.Brit.Ceram.
Soc., 56, 37 (1957)

LEBENS LAUF

Ich wurde am 21. August 1936 in Langenthal geboren. Nach dem Besuch der dortigen Primar- und Sekundarschule trat ich in das Gymnasium Burgdorf ein, welches ich nach bestandener Maturitätsprüfung (Typus C) im Herbst 1955 verliess, um mich an der Eidgenössischen Technischen Hochschule an der Abteilung für Chemie zu immatrikulieren. Im Februar 1960 erwarb ich nach einigen, durch Militärdienst bedingten, Studienunterbrüchen das Diplom eines Ingenieur-Chemikers. Im Herbst des gleichen Jahres begann ich am Anorg. Technisch Chemischen Laboratorium unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Guyer mit der Ausführung der vorliegenden Promotionsarbeit. Gleichzeitig war ich am selben Institut während zwei Semestern als Praktikumsassistent und während weiterer fünf Semester als Assistent für Verfahrenstechnik tätig.

Zürich, im Mai 1964