ETH zürich

ETH Library

Ueber die thermische und die hydrothermale Alterung verschiedener Adsorbentien

Doctoral Thesis

Author(s):
Semadeni, Pietro

Publication date:
1969

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000085790

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Diss. Nr. 4288

Über die thermische und die hydrothermale Alterung verschiedener Adsorbentien

ABHANDLUNG

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von

PIETRO SEMADENI
dipl. Ing.-Chem. ETH
geboren am 29. Januar 1939
von Poschiavo (Kt. Graubünden)

Angenommen auf Antrag von
Herrn Prof. Dr. A. Guyer, Referent
Herrn P.-D. Dr. B. Böhlen, Korreferent

Juris Druck + Verlag Zürich
1969

ZUSAMMENFASSUNG

1. Anhand einer Literaturübersicht wurden einerseits die Methoden zur Herstellung sowie die Eigenschaften von Silicagelen, aktiven Tonerden und von Molekularsieben besprochen. Anderseits wurden die Grundlagen zur Strukturaufklärung poröser Körper diskutiert unter besonderer Berücksichtigung der Methoden, wie sie zur Oberflächenbestimmung und zur Kennzeichnung der Porengrössen dienen.

2. Im weitern wurde die Methodik der Herstellung von Magnesiumsilicagel eingehend studiert. Die Herstellungsbedingungen zur Erzeugung eines für Adsorptionszwecke geeigneten Geles wurden ermittelt.

3. Im Hinblick auf eine eingehendere Kenntnis des Verhaltens von Adsorbentien unter thermischen und hydrothermalen Bedingungen, wie sie in der Technik auftreten können, wurden entsprechende Untersuchungen durchgeführt.

4. Es zeigt sich, dass bei der thermischen und der hydrothermalen Alterung Temperatur, Wasserdampf-Partialdruck und Behandlungsdauer als wesentliche Einflussgrössen in Erscheinung treten.

5. In der Folge wurden die resultierenden Alterungsprodukte eingehend hinsichtlich ihrer Struktur charakterisiert. Dabei gelangten als Methoden zur Anwendung,

   - die Stickstoff-Tieftemperatur-Sorption zur Bestimmung von spezifischer Oberfläche, Porenvolumen, Porenradius und Verteilung der Porengrössen,
   - die Quecksilber-Druckpenetration zur Kennzeichnung der Makroporen bezüglich Porengrössenverteilung und Porenvolumen,
   - die üblichen Verdrängungsmethoden zur Ermittlung der wahren und der scheinbaren Dichte sowie des Schüttgewichtes,
   - das Totbrennen der Adsorbentien zur Bestimmung der Hydroxylgruppendichte,
   - die Röntgenaufnahmen zur Analyse der Gitterfeinstruktur,
   - Durchbruchsmessungen zur Ueberprüfung der Adsorptionseigenschaften.

6. Es konnte gezeigt werden, dass auf Grund der Kinetik der Strukturveränderungen die Alterung bei den einzelnen Adsorbentien über verschiedene Reaktionsmechanismen verlaufen muss.

7. Die Untersuchungen führten weiter zum Befund, dass die thermische Alterung von Magnesiumsilicagel und von aktiver Tonerde im wesentlichen auf Dehydratisierungsreaktionen beruht. Der Verlauf der bei der Alterung stattfindenden chemischen Reaktionen wurde mit Hilfe der Hydroxylgruppenzahl gekennzeichnet.

8. Bei der thermischen Behandlung von Molekularsieb Linde 5A tritt erst nach Ueberschreiten einer oberen Grenztemperatur von 700°C eine rasche und ausgeprägte Oberflächenverminderung ein, was auf einen Kollaps der Gitterstruktur zurückzuführen ist.

9. Unter dem Einfluss von Wasserdampf beziehungsweise bei hydrothermaler Alterung wird der Abbauprozess für sämtliche untersuchten Adsorbentien merklich beschleunigt. Bei Magnesiumsilicagel und aktiver Tonerde ist die Oberflächenverringerung von einer gleichzeitigen Porenvergrösserung begleitet. Der zeitliche Verlauf des Abbaus deutet darauf hin, dass aktive Tonerde ein stabileres Gerüst als Magnesiumsilicagel aufweist. Molekularsieb Linde 5A zeigt unter hydrothermalen Alterungsbedingungen eindeutig die grösste Stabilität, setzt der Abbau doch erst oberhalb 300°C ein.

10. Die strukturelle Umwandlung der Adsorbentien konnte in den meisten Fällen mittels kinetischer Ansätze erfasst werden. Aus den berechneten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten liessen sich Rückschlüsse auf das Vorhandensein verschiedener Abbaumechanismen ziehen.

11. Die vorliegenden Befunde liefern wichtige Erkenntnisse für die Behandlung und die Auswahl von Adsorbentien in technischen Anlagen beziehungsweise für deren Anwendungsmöglichkeiten. Insbesondere werden die Bedingungen aufgezeigt, die bei der Regeneration in Trocknungsanlagen sowie bei der Verwendung als Trägermaterial für Katalysatoren eingehalten werden müssen, um die zeitlichen Strukturveränderungen in gewünschten Grenzen zu halten.