

## **Adsorptive Wasserentfernung im unteren ppm- und ppb-Bereich zur Erzeugung hochreiner organischer Lösungsmittel**

Die adsorptive Wasserentfernung mit Hilfe von Zeolithen aus organischen Lösungsmitteln wurde am Beispiel von linearen Alkoholen und Essigsäureestern systematisch untersucht. Der Vergleich der Adsorptionsisothermen der verschiedenen Systeme veranschaulicht, welche molekularen Struktureigenschaften die Adsorption auf Zeolithen bestimmen. Für große Lösungsmittelmoleküle kann die Wasseradsorption für 3 A Zeolithe und 4 A Zeolithe in guter Näherung durch die Gasphasenisotherme beschrieben werden.

Um Wassergehalte unterhalb von 1 ppm<sub>w</sub> messen zu können, wurde eine neue Messmethode entwickelt. Diese stimmt im Konzentrationsbereich bis 100 ppm<sub>w</sub> gut mit der Karl-Fischer-Titration überein. Die Nachweisgrenze ist derzeit auf 450 ppb limitiert.

### **1 Versuchsdurchführung**

Die Vermessung der Isothermen fand in Schüttelversuchen statt. Adsorbenseinwaagen zwischen 0,1 und 0,5 g wurden mit jeweils 50 ml des zu untersuchenden Lösungsmittels in einen Erlenmeyerkolben gegeben und bis zum Erreichen des Gleichgewichts bei 150 U/min und 20 °C in einem Schüttel-Inkubator bewegt. Eine Blindprobe, bestehend aus einem Kolben, der nur mit Lösungsmittel gefüllt wurde, diente zur Diagnose eines möglichen Feuchteintrags aus der Umgebungsluft in die Proben. Die Adsorbentien wurden vor den Experimenten gemäß den Herstellerangaben durch Ausheizen vorbehandelt. Auch sämtliche Probengefäße wurden entsprechend ausgeheizt. Zur Analytik des Wassergehaltes vor und nach der Adsorption wurde eine coulometrische Karl-Fischer-Titration eingesetzt. Die Analytik erfolgte in einer mit trockenem Stickstoff gespülten Glovebox, um eine Kontamination der gezogenen Proben mit Feuchtigkeit zu verhindern. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 1 dargestellt. Um die Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der Adsorptionsmessungen zu gewährleisten, wurden umfangreiche Wiederholungsmessungen durchgeführt. Für die Karl-Fischer-Messungen ergab sich ein relativer Fehler von 5 %, für die ermittelten Adsorbensbeladungen ein relativer Fehler von 10 %.

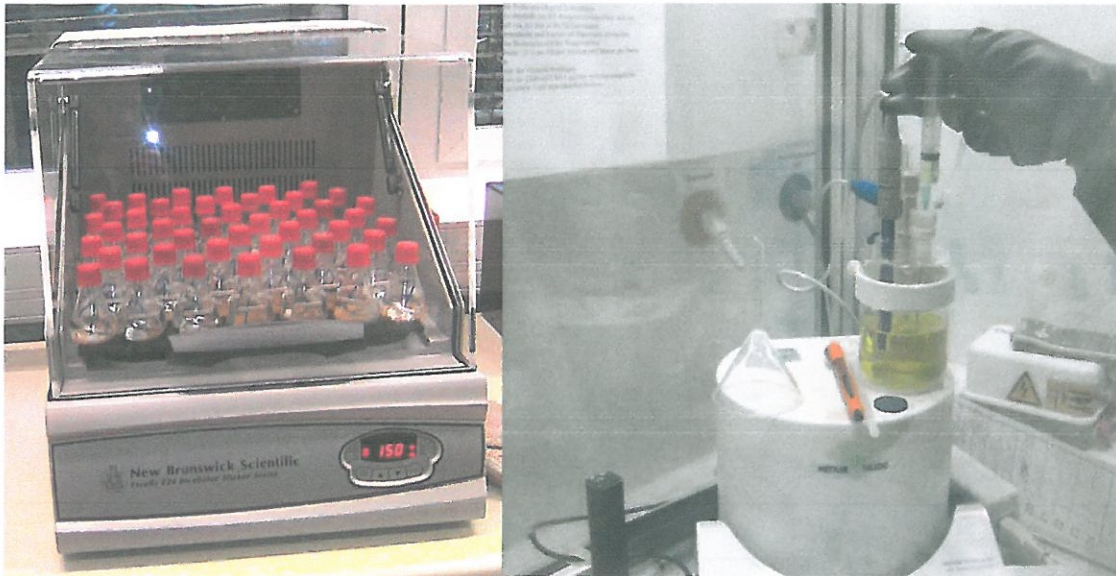


Abbildung 1: Versuchsaufbau Links: Proben im Schüttelinkubator Rechts: Analyse des Wassergehaltes mittels KF-Titration in einer Glovebox

## 2 Experimentelle Ergebnisse

### 2.1 Isothermen mit 3A-Zeolith

#### Lineare Alkohole

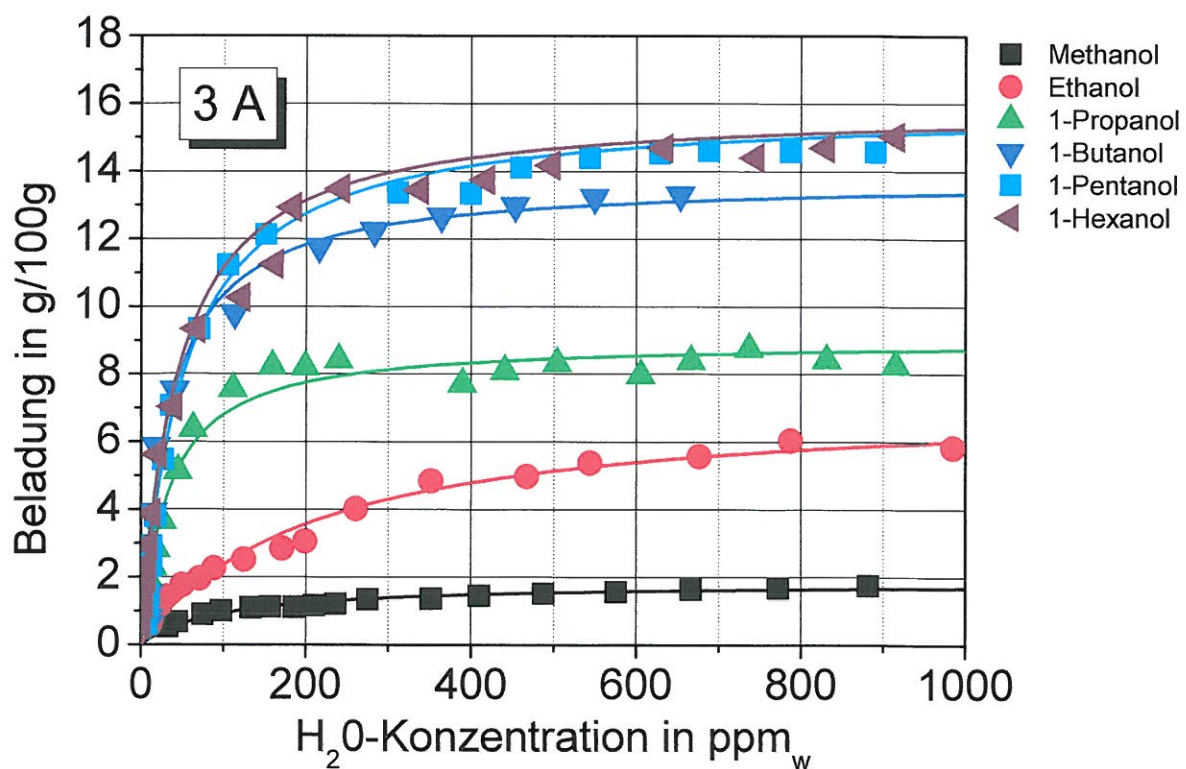


Abbildung 2: Vermessene Isothermen für die Wasserentfernung aus den Alkoholen von Methanol bis 1-Hexanol mit einem 3 A Zeolithen (Symbole: Messpunkte Linien: Langmuir-Anpassungen)

Abbildung 2 zeigt die vermessenen Isothermen für die Wasserentfernung aus den primären Alkoholen von Methanol bis Hexanol auf einem 3 A Zeolithen. Aufgetragen ist die Adsorbensbeladung in Massenprozent über der Wasserkonzentration in ppm<sub>w</sub>. Die Symbole zeigen die Messpunkte der Isothermen, die Linien stellen die mit der Langmuir-Gleichung angepassten Adsorptionsisothermen dar. Die Isothermen für Methanol, Ethanol und Propanol unterscheiden sich deutlich, während die Isothermen für Butanol, Pentanol und Hexanol dicht beieinander liegen. Die maximal erzielten Adsorbensbeladungen liegen für die ersten drei Alkohole der homologen Reihe bei 1,8 Gew.% (Methanol), 7,25 Gew.% (Ethanol) und 9 Gew.% (Propanol). Für die länger-kettigen Alkohole werden maximale Beladungen von 13,8 Gew.% für Butanol, 15,9 Gew.% für Pentanol und 15,3 Gew.% für Hexanol erreicht. In der folgenden Tabelle sind die für die Langmuir-Gleichung ermittelten Parameter sowie die jeweiligen Fehlerwerte zur Beurteilung der Regression dargestellt.

### Ester

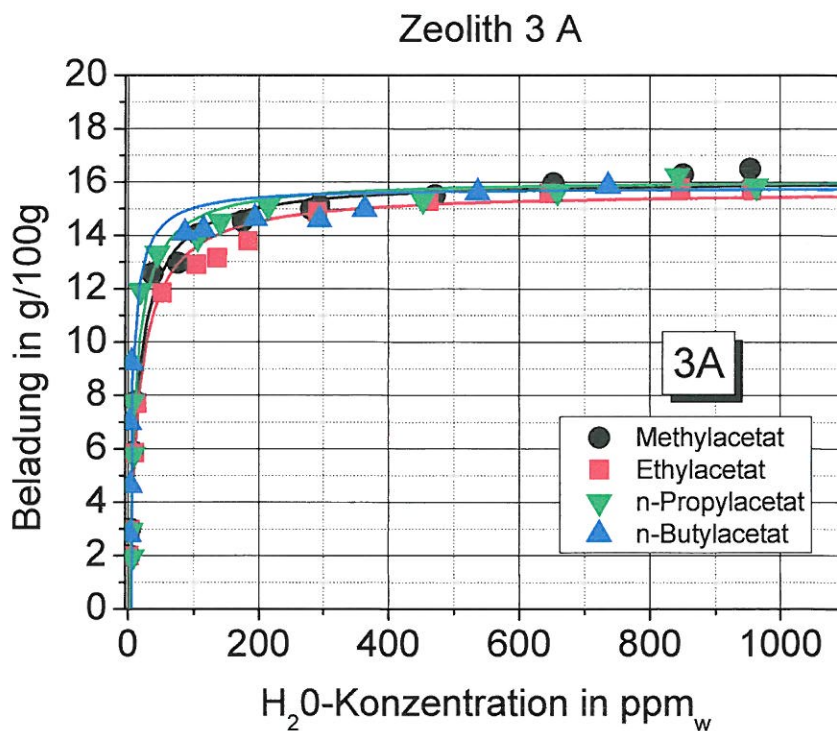


Abbildung 3: Isothermen für die Wasserentfernung aus Essigsäureestern mit Zeolith 3A

Abbildung 3 zeigt die für die Wasserentfernung aus Estern vermessenen Isothermen mit dem 3 A Zeolithen. Die Isothermen liegen für alle Ester sehr dicht beieinander. Die Sättigungbeladungen liegen zwischen 15,7 und 16, 1 Gew.-% und somit im Bereich der Beladungen für die höheren Alkohole. Im Bereich der Anfangssteigung zeigt sich ein steilerer Anstieg im Vergleich zu den Alkoholisothermen.



## 2.2 Isothermen mit 4 A Zeolith

### Lineare Alkohole

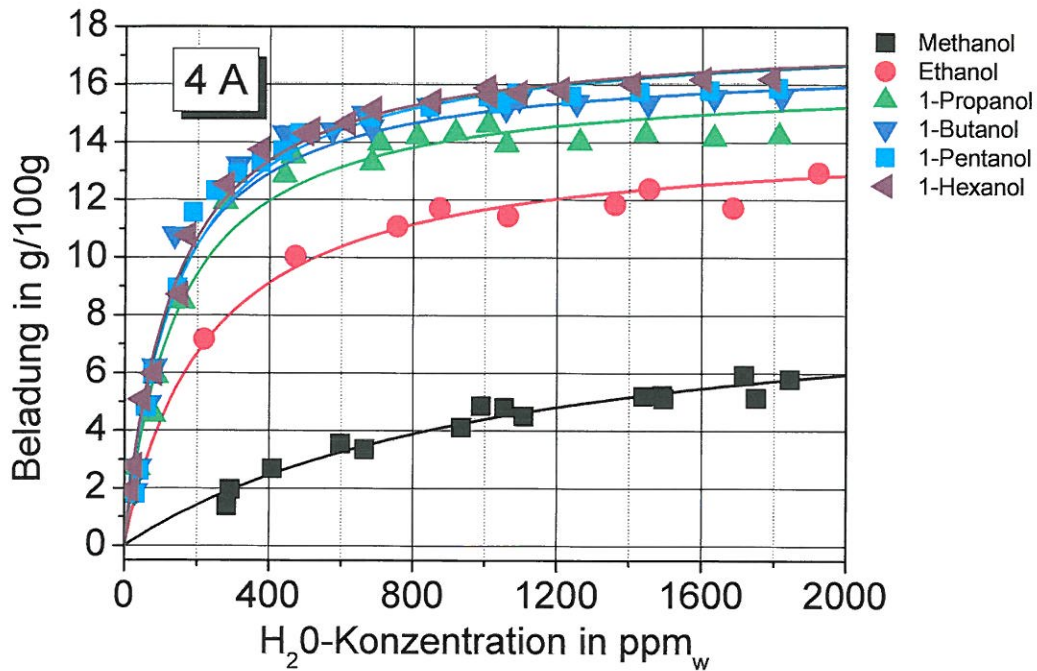


Abbildung 4: Isothermen für die Wasserentfernung aus linearen Alkoholen mit Zeolith 4A

In Abbildung 4 sind die Isothermen zur Wasserentfernung aus den Alkoholen mit einem Zeolithen des Typs 4 A dargestellt. Die Punkte im Diagramm stellen die Messpunkte dar, die Linien geben die mit der Langmuir-Gleichung angepassten Adsorptionsisothermen wieder. Für Methanol und Ethanol unterscheiden sich die Sättigungsbeladungen mit Werten von 9 und 14 Gew.% deutlich. Für 1-Propanol bis 1-Hexanol werden Sättigungsbeladungen zwischen 16 und 18 Gew.% erzielt.

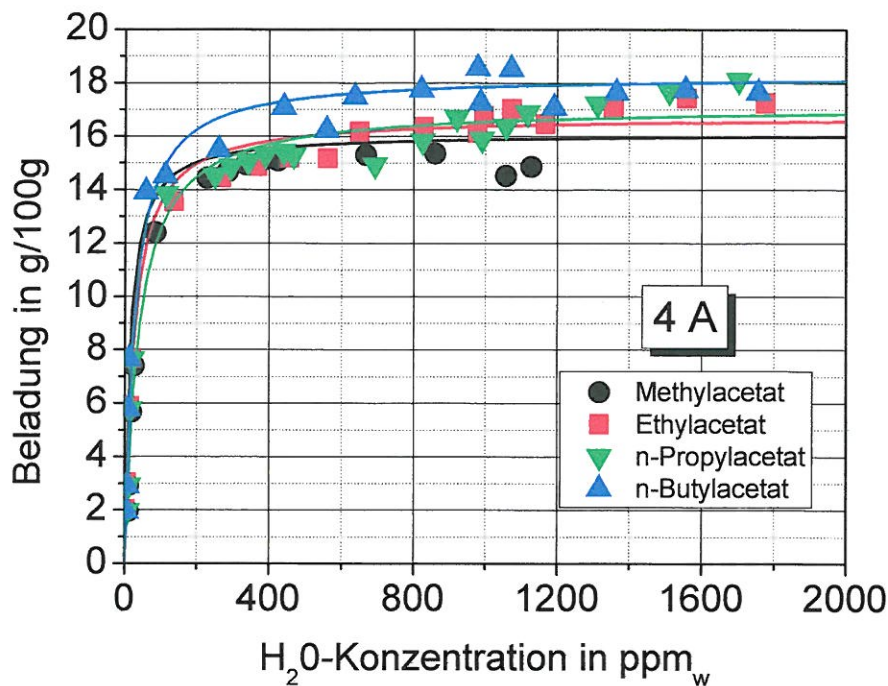


Abbildung 5: Isothermen für die Wasserentfernung aus Essigsäureestern mit Zeolith 4A

Abbildung 5 zeigt die Isothermen für die Wasserentfernung aus Estern mit dem Zeolith Typ 4 A. Die Symbole stellen die Messpunkte dar, die Linien die mit der Langmuir-Gleichung angepassten Isothermen. Die Isothermen liegen für alle Ester dicht beieinander. Die Sättigungsbeladungen umfassen einen Bereich zwischen 16 und etwa 18 Gew.-%.

Da die Isothermen für die höheren Alkohole und die Ester sich sowohl auf dem 3 A als auch auf dem 4 A Zeolithen kaum Unterschiede aufweisen, wurde ein Vergleich zwischen Gas- und Flüssigphasenadsorption durchgeführt. Basmađjian postulierte, dass die Isothermen für die Wasserentfernung aus organischen Lösungsmitteln identisch sind, wenn die Lösungsmittelmoleküle nicht in den Zeolithporen koadsorbieren können. Diese Hypothese wurde an Hand der vermessenen Isothermen überprüft.

Um den Vergleich durchführen zu können, wurden die Flüssigphasenisothermen in Gasphasenisothermen umgerechnet. Dazu diente das erweiterte Raoult'sche Gesetz:

$$y_i \cdot p = x_i \cdot \gamma_i^\infty \cdot p_{s0i} \quad (1.1)$$

Um den Größenausschluss beurteilen zu können, müssen Zeolithporengröße und Molekülgröße von Adsorptiv und Lösungsmittel verglichen werden. Eine Messung von Porenradienverteilungen engporiger Zeolithsysteme ist eine komplexe Thematik, die vom Lehrstuhl für thermische Verfahrenstechnik derzeit in einem separaten Forschungsvorhaben bearbeitet wird. Für den Vergleich wurden die Herstellerangaben von 3,2 Å für die Porengröße des 3 A und 3,8 Å für die Porengröße des 4 A Zeolithen genutzt.

Für den kritischen Moleküldurchmesser von Wasser finden sich in der Literatur einheitlich Werte von 2,8 Å ([U1107][Ka88]).

Für die Lösungsmittel existieren keine ausreichenden Literaturdaten. Daher wurden in Anlehnung an ein Modell von Koresh und Sofer [Ko80] Werte für die kritischen Moleküldurchmesser aus Reinstoffdaten der Lösungsmittel in der Flüssigphase berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Berechnete Moleküldurchmesser der Lösungsmittel

Lösungsmittel	D [Å]	Lösungsmittel	D [Å]
Methanol	3,0	Methylacetat	3,9
Ethanol	3,2	Ethylacetat	4,2
1-Propanol	3,4	n-Propylacetat	4,4
1-Butanol	3,5	n-Butylacetat	4,6
1-Pentanol	3,5		
1-Hexanol	3,6		

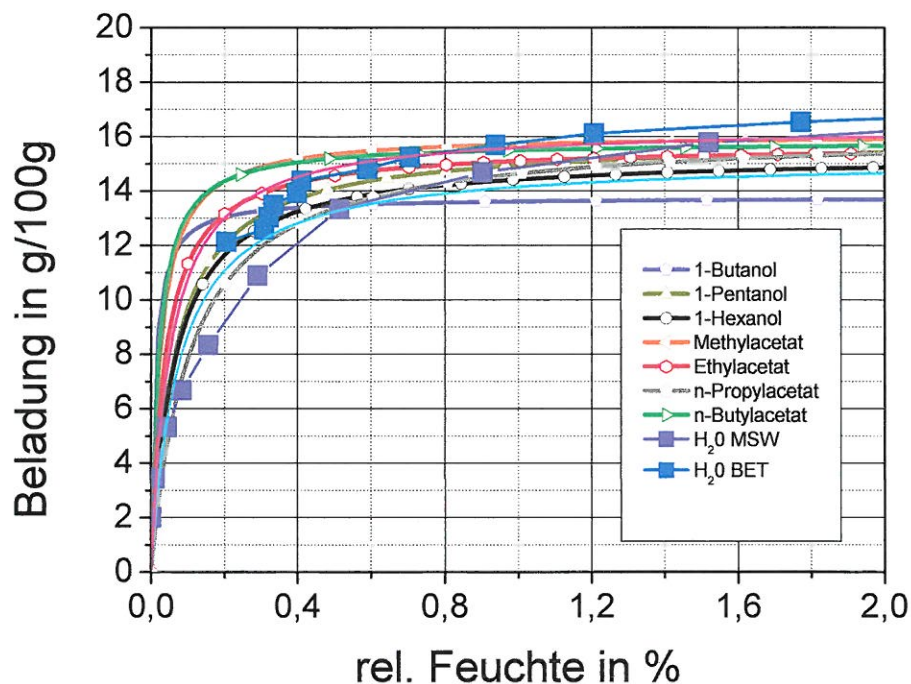


Abbildung 6: Vergleich zwischen Flüssig- und Gasphasenisotherme für Zeolith 3 A

Abbildung 6 zeigt die umgerechneten Flüssigphasenisothermen für den 3 A Zeolithen zusammen mit den Messpunkten für die Gasphasenisotherme. Aufgetragen ist die Adsorbensbeladung über der relativen Feuchte. Die blau und lilafarbenen Punkte zeigen Messpunkte für die Gasphasenisotherme auf dem 3A Zeolithen ([Rub11],[Zeo09]). Die Sättigungsbeladungen der Flüssigphasenisothermen liegen zwischen 14 und 16 Gew.%. Für den Bereich relativer Feuchten von 0,6 % bis 1 % ist kein signifikanter Unterschied zwischen der Beladung in der Flüssigphasen- und Gasphasenisotherme festzustellen. Bei höheren relativen Feuchten steigt die Beladung für die Gasphasenisotherme weiter an, während die Flüssigphasenisothermen in ein Plateau oder einen Bereich mit sehr geringer Steigung laufen.



Die Kapazität der Gasphasenisotherme kann als maximal möglicher Beladungswert interpretiert werden, da nur Wassermoleküle adsorbieren können. Im Bereich sehr kleiner relativer Feuchten erreichen die Flüssigphasenisothermen höhere Beladungen als die Gasphasenisotherme. Dies widerspricht der Idee von der Gasphasenisotherme als maximaler Beladungsgrenze. Hier sei erwähnt, dass die Messungen der Gasphasenisothermen auf 3 A Zeolithen im Bereich niedriger Partialdrücke mit recht großen Fehlern behaftet sind.

Dennoch sollte für eine formale Beschreibung des Anfangsbereichs der Isotherme die Annahme einer Isothermenform nach Langmuir mit einem konstanten Wert für  $q_{\text{mon}}$  zum Zwecke des Vergleichs verschiedener Systeme vernünftig sein. Im Bereich von Feuchten zwischen 1 und 2 % findet man bei den Flüssigphasenisothermen einen Bereich geringer Steigung, der bei einer Anpassung an die Langmuirgleichung als Plateau angenommen wird.

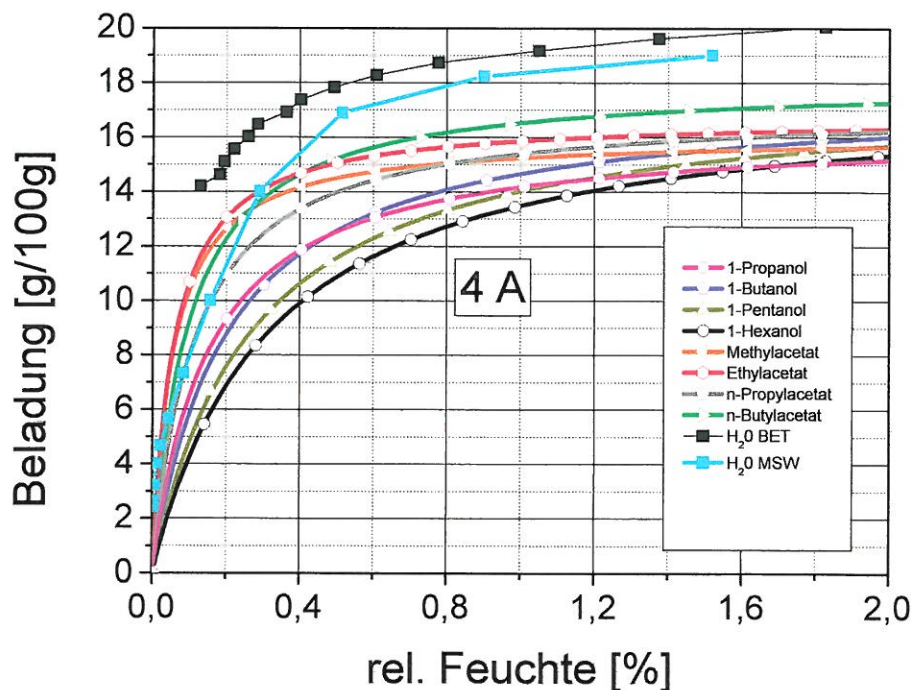


Abbildung 7: Vergleich zwischen Flüssig- und Gasphasenisotherme für Zeolith 4 A

Abbildung 7 zeigt die umgerechneten Flüssigphasenisothermen für den 4 A Zeolithen. Dargestellt ist die Adsorbensbeladung über der relativen Feuchte in %. Die Messpunkte für die Gasphasenisotherme sind als Punkt-Linien-Diagramme dargestellt ([Rub11],[Zeo09]). Für die Flüssigphasenisothermen werden Sättigungseladungen zwischen 15 und 17 Gew.% erreicht, während die Sättigungseladung in der Gasphase circa 21 % erreicht. Eine Ausweitung der Koadsorption konnte nicht beobachtet werden. Viel mehr liegt sogar die Isotherme für 1-Propanol dicht bei den übrigen Isothermen. Die Unterschiede zwischen Flüssig- und Gasphasenisotherme sind auf dem 4 A Zeolithen sowohl im Anfangsbereich der Isotherme als auch im Sättigungsbereich größer als auf dem 3 A Zeolithen.

Die Hypothese von Basmadjian konnte für den 3 A Zeolithen bestätigt werden. Die Flüssigphasenisoothermen für die größeren Alkoholmoleküle und die Ester weisen kaum Unterschiede auf und stimmen mit einer Abweichung von maximal 10 % mit der Gasphasenisootherme überein. Auf dem 4 A Zeolithen wurden eine verstärkte Koadsorption und größere Unterschiede der Isothermen untereinander erwartet. Die Erwartung wurde durch die experimentellen Ergebnisse nicht bestätigt. Dies liegt daran, dass Fenstergröße und Wechselwirkungen zwischen Zeolith und Adsorptiv beim Wechsel vom 3 A zum 4 A Zeolithen gleichzeitig variiert werden. Die beiden Effekte überlagern sich.

### 3 Entwicklung einer neuen Messmethode

#### Aufbau der Apparatur

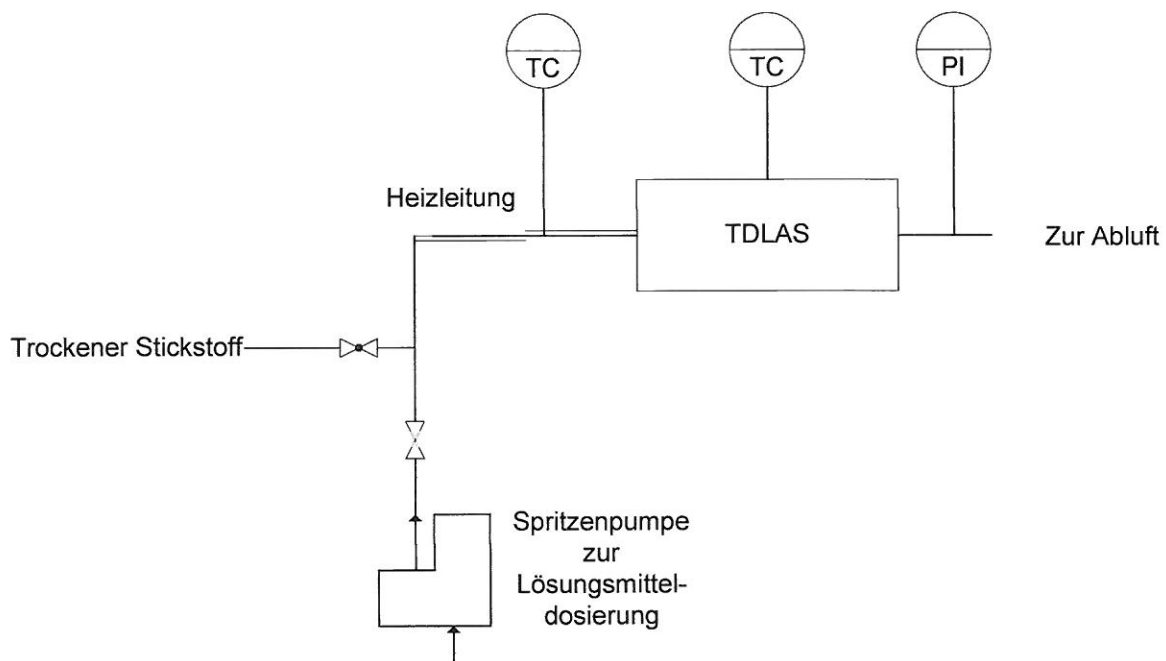


Abbildung 8: Aufbau der TDLAS-Messstrecke

In Abbildung 8 ist das Fließschema für den Messaufbau der Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS) dargestellt. Im Betrieb wird ein definierter Massenstrom des zu analysierenden Lösungsmittels in einen Trägergasstrom aus trockenem Stickstoff dosiert. In der Heizleitung wird das Lösungsmittel verdampft und das entstehende Gas-Dampf-Gemisch auf 180°C aufgeheizt. Von der Heizleitung aus tritt das Gemisch in die TDLAS-Messzelle ein, die ebenfalls auf 180°C beheizt ist. In der Zelle wird das Gemisch auf seinen Wassergehalt hin analysiert. Mit dem Wassergehalt des Spülstickstoffs und den bekannten Massenströmen von Stickstoff und Lösungsmitteln kann aus dem Gesamtwassergehalt der Mischung auf den Wassergehalt des Lösungsmittels zurückgerechnet werden. Am Austritt der Zelle ist ein Drucksensor installiert, dessen Signal in die Umrechnung mit eingeht.

Zur Trocknung der kompletten Apparatur vor Versuchsbeginn wird die Anlage mit trockenem Stickstoff aus einer Ringleitung gespült. Während der Trocknungsphase dient die Heizleitung dazu, den Stickstoff auf 180 °C zu erhitzen, damit Restfeuchtigkeit besser eliminiert werden kann.



## Ergebnisse

Ein Vergleich zwischen Karl-Fischer-Titration und TDLAS-Messtechnik wurde für n-Hexan-Proben mit Wassergehalten von 1,7, 22, 71 und 96 ppm<sub>w</sub> durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 9 dargestellt. Im Diagramm ist die Wasserkonzentration aus der TDLAS-Messung gegenüber der Wasserkonzentration aus der Karl-Fischer-Messung aufgetragen. Alle gemessenen Werte liegen nahe der Diagonalen (rote Linie) und belegen eine gute Übereinstimmung der Messmethoden. Die Abweichungen werden mit sinkendem Wassergehalt kleiner.

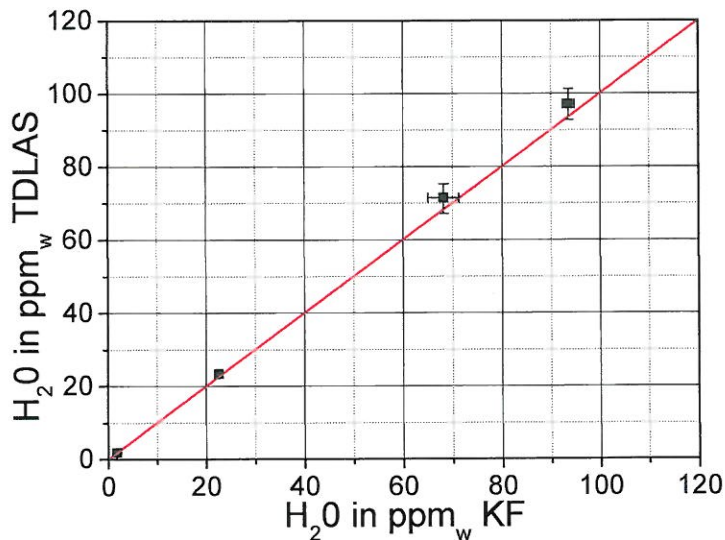


Abbildung 9: Vergleich zwischen Karl-Fischer-Titration und TDLAS

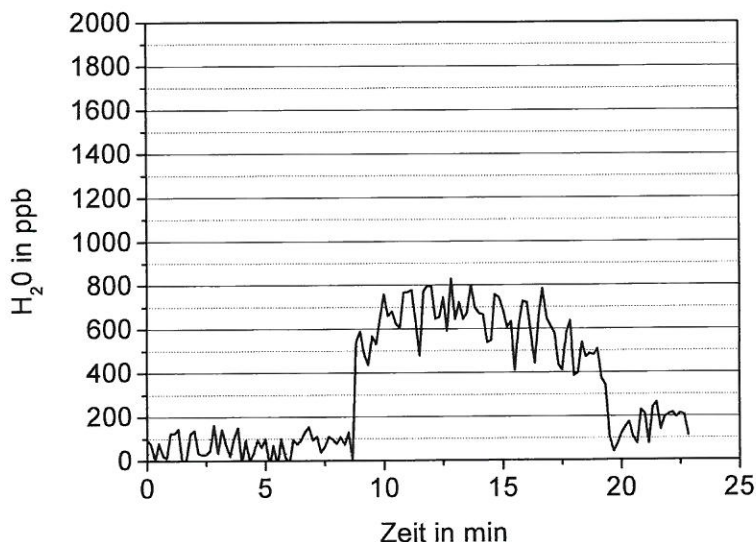


Abbildung 10: TDLAS-Messung in einer n-Hexan-Probe mit einem Wassergehalt <1ppm<sub>w</sub>

Abbildung 10 zeigt das auf Massen-ppm umgerechnete Messsignal einer TDLAS-Messung für eine adsorptiv getrocknete n-Hexan-Probe mit einem Wassergehalt unterhalb von 1 ppm<sub>w</sub>. Während des Dosierzeitraums wird ein mittlerer Wassergehalt von 620 ppb gemessen, der um etwa  $\pm 240$  ppb streut. Die Breite des Streubereichs beträgt mehr als 50 % des Messwertes und schränkt die Aussagekraft von Messungen im ppb-Bereich noch ein.

Die Nachweisgrenze der TDLAS-Messtechnik für Wasser in organischen Lösungsmitteln beträgt im untersuchten Aufbau 450 ppb. Die limitierenden Faktoren sind der Wassergehalt im Spülstickstoff und die geringe Verdampferleistung. Durch den Einbau eines Pendeldrucktrockners für den Spülstickstoff und eines leistungsstärkeren Verdampfers soll die Nachweisgrenze in Zukunft weiter reduziert werden.

## Literatur

[Ull07]	» <i>Ullmann's Modeling and Simulation</i> «, Wiley-VCH, Weinheim <b>2007</b>
[Ko80]	<b>Koresh, Jacob; Soffer, Abraham:</b> »Estimation of Cross-sectional Diameters of Non-spherical Molecules«. <i>J.C.S. Faraday I</i> , 76 ( <b>1980</b> ), 2472-2485
[Zeo09]	<b>Zeochem:</b> :»Typical water vapor isotherms for ZEOCHEM Z3-01 / Z4-01« Zeochem AG, Produktinformation <b>2009</b>
[Ka88]	<b>Kast, Werner:</b> :» <i>Adsorption aus der Gasphase</i> «. VCH, Weinheim <b>1988</b> , S.17
[Rub11]	<b>Auftragsmessung</b> Firma Rubotherm, Bochum, <b>2011</b>