

GASCHROMATOGRAPHISCHE TRITIUMANREICHERUNG

Trennung der Wasserstoffisotope bei
Adsorption

Diplomarbeit

von

Bernd Jähne

Institut für Umweltphysik

Heidelberg

- 1977 -

I=N_H=A_L=T

Zusammenfassung

1. Einführung

- 1.1 Tritium als Tracer; Notwendigkeit der Anreicherung 1
- 1.2 Anreicherungsverfahren des Instituts für Low-Level-Proben 1

2. Gaschromatographische Trennung

- 2.1 Prinzip der Trennung 3
- 2.2 Mathematische Beschreibung des gaschromatographischen Transports 4
- 2.3 Gaschromatographische Trenntechniken 6
- 2.4 Besprechung der Literatur über gaschromatographische Tritiumanreicherung 9

3. Wasserstoffisotope und Isomere

- 3.1 Die Molekülrotation; Ortho- und Paramoleküle 12
- 3.2 Molekülschwingungen 14
- 3.3 Zusammenfassung benötigter thermodynamischer Funktionen; das Ortho-Para-Gleichgewicht 15
- 3.4 Die Ortho-Para-Umwandlung 18
- 3.5 Isotopieeffekte bei zwischenmolekularen Wechselwirkungen 20

4. Adsorption

- 4.1 Eigenschaften und Bau der Adsorber 21
- 4.2 Aufbau der Molekularsiebe 21
- 4.3 Grundbegriffe der Adsorption 23
- 4.4 Isothermen- und Isosterenmessung 24
- 4.5 Diskussion der Meßergebnisse 25

5.	<u>Trennfaktoren</u>	
5.1	Theorie der Trennfaktoren	30
5.2	Temperatur- und Druckabhängigkeit der Trennfaktoren	32
5.3	Besprechung von in der Literatur angegebenen Trennfaktoren	33
5.4	Meßverfahren für Trennfaktoren	33
5.5	Diskussion der Meßergebnisse	35
6.	<u>Optimierung der Anreicherung</u>	
6.1	Der Verbreiterungseffekt	39
6.2	Entwurf der Anreicherungs-methode	43
6.3	Numerisches Computermodell für die Anreicherung	50
6.4	Exemplarische Tritiumanreicherung	52
7.	<u>Ausblick</u>	
7.1	Vorschlag eines Anreicherungsverfahrens für das Institut	54
7.2	Ausstehende Fragen	55
	<u>Anhänge</u>	
A1	Meßverfahren für Isothermen und Isosteren	56
A2	Theorie der Adsorption	59
A3	Modellrechnungen für Trenn- und Bigeleisenfaktoren	66
A4	Messung statischer Trennfaktoren	74
	<u>Literaturverzeichnis</u>	76

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit untersucht die Möglichkeiten gaschromatographischer Anreicherung von Tritium zur Messung von Low-Level-Proben.

Es konnte ein tränergasfreies Verfahren entwickelt werden, das aus einer Kombination von Frontalanalyse und Verdrängungsentwicklung besteht. Es ist einfach zu handhaben, aber genauso effektiv wie kompliziertere bisherige Verfahren mit Trägergas (Kapitel 2). Verbesserungen im Kolonnenbau machen größere Anreicherungsfaktoren möglich. Durch eine optimalere Wahl der Adsorber und den Übergang zu tieferen Temperaturen (63.2°K , Sieden von flüssigem Stickstoff unter vermindertem Druck) läßt sich die vierfache Menge an Wasserstoff im gleichen Volumen anreichern wie mit den bisherigen gaschromatographischen Verfahren.

Das gaschromatographische Verfahren ist gegenüber dem Trennrohr schneller und platzsparender: eine 20 Nl Wasserstoffprobe läßt sich in weniger als 2 Stunden in einer 0.3 l Kolonne bei 63.2°K auf 1.3 Nl mit mehr als 99.0% Tritiumausbeute einengen. Auch größere Mengen H_2 lassen sich verarbeiten, sodaß der bisherige Anreicherungsweg für Low-Level-Tritiumproben weiter vereinfacht werden kann. (Kapitel 7).

Breiten Raum nehmen grundlegende Untersuchungen ein, die erst eine optimale Parameterwahl ermöglicht haben. Im Kapitel 4 werden Grundlagen der Adsorption beschrieben und die Adsorber auf ihre Adsorptionskapazitäten verglichen, die Theorie der Adsorption selbst findet sich in Anhang A2, die Meßverfahren in Anhang A1. Die Untersuchung der Trennfaktoren der Adsorption ist Gegenstand von Kapitel 5. Da für HT geeignete Trennfaktoren in der Literatur fehlen, wurden sowohl eigene Messungen unternommen, als auch versucht mit 3 Adsorptionsmodellen die Beziehung der Trennfaktoren untereinander (logarithmische Verhältnisse, Bigeleisenfaktoren) theoretisch zu berechnen (Kapitel 5, Anhang A3). Dabei ergab sich, daß Isotopentrennfaktoren einschließlich der Ortho-Para-Trennung (Kapitel 3) ein geeignetes Mittel sind, zwischen verschiedenen Vorstellungen über die Adsorption zu unterscheiden, was mit Isothermenmessungen nur schwer möglich ist (Anhang A2). Das Modell einer mobilen Adsorption der H_2 -Moleküle mit einer weitgehenden Störung der Rotation in einer Ebene senkrecht zur Oberfläche entspricht den Messergebnissen am besten.

1. Einführung

1.1 Tritium als Tracer; Notwendigkeit der Anreicherung

Tritium wurde in großen Mengen insbesondere 1962/63 durch Kernwaffentests in der Atmosphäre freigesetzt. Es wird daher als Tracer für hydrologische [56] und ozeanographische [54], [55] Untersuchungen benutzt. Im Meerwasser sind die Konzentrationen wegen der hohen Verdünnung sehr gering und liegen typischer Weise unter 5 TU^+ . 1 TU entspricht einer Zerfallsrate von 0.13 dpm^{++} pro Mol Wasserstoff. Um noch für 0.1 TU nachweisbare Zählraten zu erhalten, benötigt man das Tritium aus etwa 10 Mol Wasserstoff ($\approx 180 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O} \approx 220 \text{ Nl H}_2$). Sowohl bei Messung des Tritiums als Wasserstoff im Zählrohr als auch in Form von Wasser im Flüssigkeits-Szintillationspektrometer ist daher eine Anreicherung nötig. Das Tritium aus 10 Mol Wasser muß in einer kleineren Menge konzentriert werden. Ohne Anreicherung erreicht man bei der Messung im Szintillationspektrometer eine Nachweisgrenze von 30 TU [Rudolph 62]*.

1.2 Anreicherungsverfahren des Instituts für Low-Level-Proben

Low-Level Tritiumproben werden im Institut nach Anreicherung in zwei kleinen und einem großen Zählrohr mit einer Argon-Methan-Mischung als Zählgas gemessen. Die Daten der Zählrohre enthält Tabelle 1.1.

Tabelle 1.1: Tritiumzählrohre des Instituts für Umweltphysik

Zählrohr	Volumen	H_2 -Partialdruck	H_2 -Menge (Mol)	Empfindlichkeit	Nulleffekt (cpm ⁺⁺⁺)
großes	3.0 l	1400 Torr	0.3	2.6cpm/100 TU	0.5cpm
kleines	1.3 l	660 Torr	0.05	0.5cpm/100 TU	0.25cpm

Mit diesen Daten liegen die Nachweisgrenzen ohne Anreicherung bei 4 TU für das große und bei 10 TU für die beiden kleinen Zählrohre. Zur Anreicherung werden die Elektrolyse [Letzguss 58] und das Trennrohr [Haag 57] benutzt.

$$^+ 1 \text{ TU} \approx \frac{1 \text{ T-Atom}}{10^{18} \text{ H-Atome}}$$

$$^{++} \text{ dpm (decays per minute)} \approx \text{Zerfälle pro Minute}$$

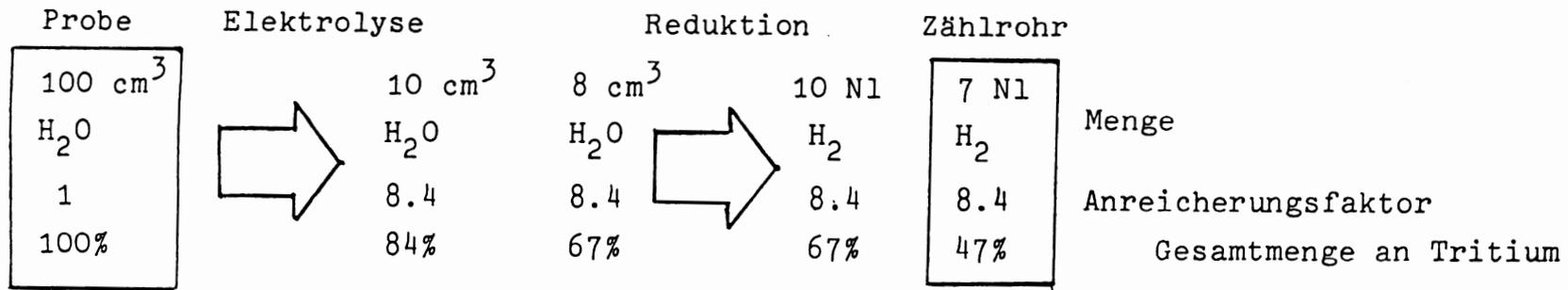
$$^{+++} \text{ cpm (counts per minute)} \approx \text{Impulse pro Minute}$$

* Die Nummern in den Zitaten sind immer laufende und keine Jahreszahlen

Abb. 1.1 Anreicherungswege für Low-Level-Tritiumproben

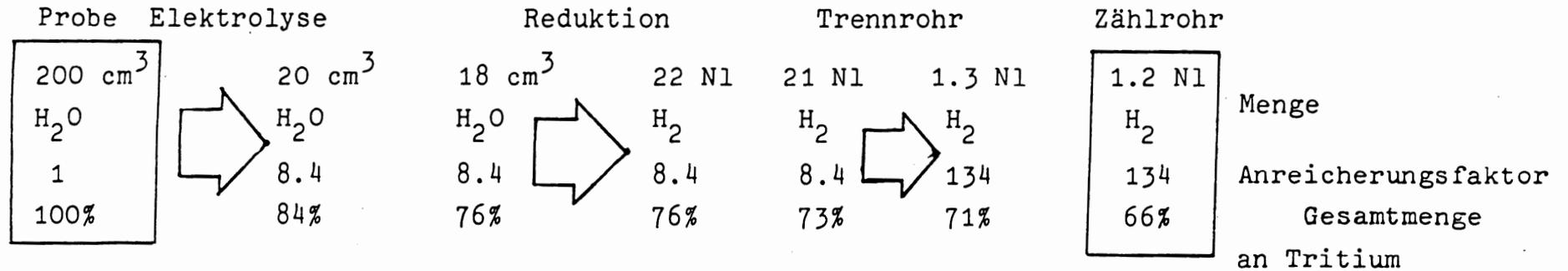
a) großes Zählrohr

Dauer der Anreicherung: 1 Woche



b) kleines Zählrohr

Dauer der Anreicherung: 1 Woche



Der bei der Elektrolyse entstehende Wasserstoff ist an Tritium stark abgereichert, Mit fortschreitender Elektrolyse wird das Wasser zunehmend tritiumreicher. Der große Vorteil der Elektrolyse ist die einfache, wenig Platz und Arbeit beanspruchende Apparatur, nachteilig der große Zeitbedarf von einer Woche für eine Anreicherung. Die Tritiumausbeute beträgt 80%.

Mit dem Trennrohr erhält man eine Ausbeute von mehr als 97% und eine sehr gute Reproduzierbarkeit von besser als 1%. Pro Tag läßt sich eine Probe anreichern. Nachteilig ist das große Volumen der Apparatur, bedingt durch das Arbeiten mit Wasserstoff in der Gasphase. Es ist daher kaum möglich, die Anreicherung im Trennrohr auf größere Mengen auszudehnen.

In Abb. 1.1 sind die Anreicherungswege für die beiden Zählrohrtypen dargestellt. Wegen der unvollständigen Tritiumausbeute bei der Elektrolyse und Verluste durch Zwischenschritte erreicht man im Aufbereitungsweg eine Gesamtausbeute von nur 70%. Die Reduktion von Wasser zu Wasserstoff geschieht in Stahlautoklaven durch Oxidation von Magnesium [Haag 57].

Die Fragestellung dieser Diplomarbeit war nun, ob und unter welchen Bedingungen sich die Gaschromatographie als alternatives Anreicherungsverfahren eignet und den Anreicherungsweg schneller, einfacher und genauer machen kann. Das Besondere dieser Fragestellung liegt in den großen zu verarbeitenden Mengen von 20 bis 200 Nl Wasserstoff.

2. Gaschromatographische Trennung

2.1 Prinzip der Trennung

Bei der Gaschromatographie liegen zwei Phasen vor, auf die sich ein Gas verteilt. In der Gasphase wird es durch vorgegebene Strömung transportiert. Die zweite Phase ist stationär. Sie besteht entweder aus einem festen Adsorber, in dessen Poren die Gasmoleküle adsorbiert werden, oder aus einem auf eine Trägersubstanz aufgebrachtten Flüssigkeitsfilm, in dem sich das Gas löst. Im ersten Fall spricht man von GSC (Gas-solid-chromatography), im zweiten von GLC (Gas-liquid-chromatography) [Kaiser 25]. Für Wasserstoff und andere inerte Gase eignet sich nur die GSC, wegen der geringen Löslichkeit dieser Gase in Flüssigkeiten.

Technisch wird das Zwei-Phasen-System der GSC mit Hilfe einer Kolonne verwirklicht. In diese füllt man den gekörnten Adsorber (0.1-1 mm ϕ) und erzeugt einen kontinuierlichen Gasstrom. Durch die Adsorption eines Gases erscheint das Kolonnenvolumen vergrößert. Die Volumenlöslichkeit γ gibt an, wieviel mehr Gas -bei vorgegebenem Druck und Temperatur- in der mit Adsorber gefüllten Kolonne sind, als in der leeren. Dabei kann man sich auf die leere Kolonne bei gleicher Temperatur beziehen (isotherme Volumenlöslichkeit γ) oder bei $T_0 = 0^\circ\text{C}$ (Standard-Volumenlöslichkeit γ^*). Die beiden Löslichkeiten unterscheiden sich durch den Faktor T_0/T , der von der thermischen Ausdehnung herührt:

$$(2.1) \quad \gamma^* = \frac{T_0}{T} \gamma$$

Das Verhältnis von freiem Gasraum zwischen den Adsorberkörnern und dem Gesamtvolumen der Kolonne nennt man Porosität ϵ :

$$(2.2) \quad \epsilon = (V - V_{ad}) / V < 1$$

V_{ad} ist das Eigenvolumen der Adsorberkörner. Man erhält damit folgenden Zusammenhang zwischen der adsorbierten Menge a in Ncm^3/g Adsorber und der Volumenlöslichkeit:

$$(2.3) \quad \gamma = a \cdot s \cdot \frac{p_0 \cdot T}{p \cdot T_0} + \epsilon$$

p_0 Standarddruck (760 Torr)
 s Schüttdichte in (g/cm^3)

Im Allgemeinen ist $\gamma \gg 1$, so daß fast alles Gas in der adsorbierten Phase ist und ϵ in Gleichung (2.3) vernachlässigt werden kann. Für Standardvolumenlöslichkeit ergibt sich dann mit (2.1):

$$(2.4) \quad \gamma^* = a \cdot s \cdot \frac{p_0}{p} \quad (\text{vergleiche [Schölch 59]})$$

Die Volumenlöslichkeit bestimmt die Wanderungsgeschwindigkeit w eines Gases durch die Kolonne. Hat man eine Strömungsgeschwindigkeit v (z.B. cm/sec) in der leeren Kolonne, so erhöht sich diese in der mit Adsorber gefüllten Kolonne auf v/ϵ . Ein adsorbiertes Gas ist nur zu einem Bruchteil ϵ/γ in der strömenden Gasphase, der Rest ist in der stationären adsorbierten Phase. Da das Gas nur in der Gasphase transportiert werden kann, wird die Wanderungsgeschwindigkeit um den Faktor ϵ/γ vermindert, es gilt also:

$$(2.5) \quad w = v/\gamma \quad \text{Wanderungs- oder Frontgeschwindigkeit}$$

Die Strömungsgeschwindigkeit v beschreibt damit einen von außen vorgegebenen Gasfluß, während die Wanderungsgeschwindigkeit w die wahre Transportgeschwindigkeit eines Gases in der Kolonne ausdrückt.

Zwei Stoffe, die verschieden stark adsorbiert werden, haben unterschiedliche Wanderungsgeschwindigkeiten, und werden dadurch voneinander getrennt. Als Maß für die Trennung definiert man allgemein für ein Zwei-Phasen-System den Trennfaktor α als

$$(2.6) \quad \alpha = \frac{(n_b/n_a)_{ad}}{(n_b/n_a)_g}$$

wobei n_b/n_a die Mengen- bzw. Konzentrationsverhältnisse in der betreffenden Phase sind. Mit (2.4) ergibt sich für den gaschromatographischen Trennfaktor

$$(2.7) \quad \alpha = \frac{\gamma_b^*}{\gamma_a^*} = \frac{\gamma_b}{\gamma_a}$$

2.2 Mathematische Beschreibung des gaschromatographischen Transports

Zur mathematischen Beschreibung des Transports in der Kolonne müßte man eigentlich für die Gasphase und die adsorbierte Phase getrennte Differentialgleichungen aufstellen, die durch Beziehungen über den Stofftransport von der einen in die andere Phase miteinander gekoppelt wären [Kast 27]. Nun kann man aber auch den Stofftransport durch die Poren zur adsorbierten Phase als Diffusion beschreiben [Schölch 59]. Weiterhin ist wegen der hohen Volumenlöslichkeit fast die ganze Menge in der adsorbierten Phase, so daß man mit nur einer Transportgleichung für die Konzentration c in der adsorbierten Phase auskommt. Die Transportgleichung lautet im linearen Fall und ohne Quellen allgemein [Roether 63]:

$$(2.8) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} (w \cdot c) + \frac{\partial}{\partial x} \left(D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

Weil der Durchmesser der Kolonne klein gegenüber ihrer Länge ist, kann man Konzentrationsunterschiede quer zur Kolonne vernachlässigen und kommt mit der linearen Gleichung aus.

In der Diffusionskonstanten D sind alle gaschromatographischen Verbreiterungseffekte zusammengefaßt: Die um den Faktor γ geschwächte Diffusion in der Gasphase, die Diffusionskonstante für den Stofftransport in die adsorbierte Phase und die Streudiffusion auf Grund unterschiedlich langer Wege in der Kolonne. (Genauerer siehe [Purnell 26], [Schölch 59], [Bruns 60], [Heller 61]).

Die durch die Diffusion erzeugte Verbreiterung

$$(2.9) \quad \sigma = (2 \cdot D \cdot t)^{1/2}$$

läßt sich auch mit der in der Zeit t gelaufenen Strecke x verknüpfen

$$(2.10) \quad \sigma = (H \cdot x)^{1/2}$$

Mit H (HETP) hat man ein Maß für die örtliche Verbreiterung. Der Zusammenhang zwischen H und D ergibt sich dann zu

$$(2.11) \quad D = \frac{H \cdot x}{2 \cdot t} = \frac{1}{2} H \cdot w$$

Nun betrachten wir den speziellen Fall der Gaschromatographie mit Wasserstoffisotopen. Wasserstoff (H_2) sei selbst das Trägergas für die in Spuren vorhandenen anderen Isotope. Da Wasserstoff selbst adsorbiert wird, wandert er bei einer Strömungsgeschwindigkeit v_0 mit der Geschwindigkeit $w_0 = v_0 / \gamma_0$ durch die Kolonne. Ein isotopes Molekül hat dann die Wanderungsgeschwindigkeit $w = v_0 / \gamma$. Mit (2.6) kann man den Trennfaktor zwischen dem Isotop und Wasserstoff einführen. Dieser wird nur vom Partialdruck des Wasserstoffs abhängen, da die Partialdrucke der Isotope sehr gering sein werden. Dann erhält man für die Wanderungsgeschwindigkeit des Isotops:

$$(2.12) \quad w = \frac{w_0}{\alpha}$$

Ist die Temperatur und der H_2 -Druck über die ganze Kolonne konstant, so werden sowohl D als auch w_0 und α konstant sein und die Transportgleichung für das Isotop vereinfacht sich zu

$$(2.13) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{w_0}{\alpha} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} + D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Diese Gleichung soll für die verschiedenen gaschromatographischen Techniken im nächsten Kapitel angewendet werden.

Abbildung 2.1 Eluirdiagramme für Wasserstoffisotope
[Carter, Smith 32]

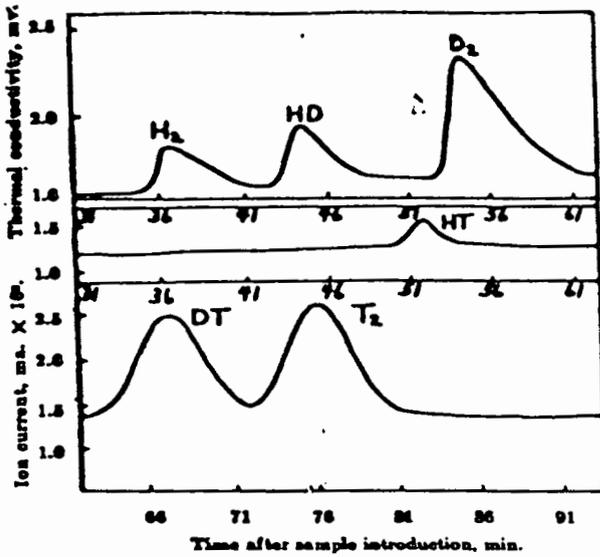


Fig. 7.—Typical synchronized electrometer and katharometer recorder traces for H₂ + D₂ ⇌ 2HD (1.48 std. ml.), H₂ + T₂ ⇌ 2HT (1.20 std. ml.), and D₂ + Y₂ ⇌ 2DT (0.69 std. ml.) sample mixtures with helium carrier at a flow rate of 75 ml./min. through a series of partially deactivated ferric oxide on alumina columns, 19 ft. in length, at 77°K. Ion chamber, 50 ml., polarizing potential, -135 v., 1-v. full-scale sensitivity.

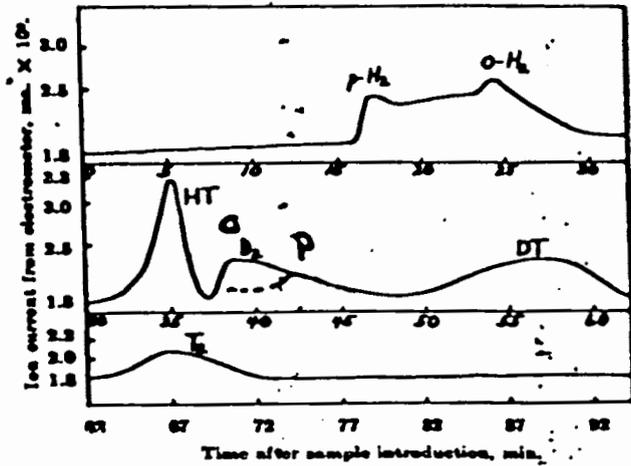
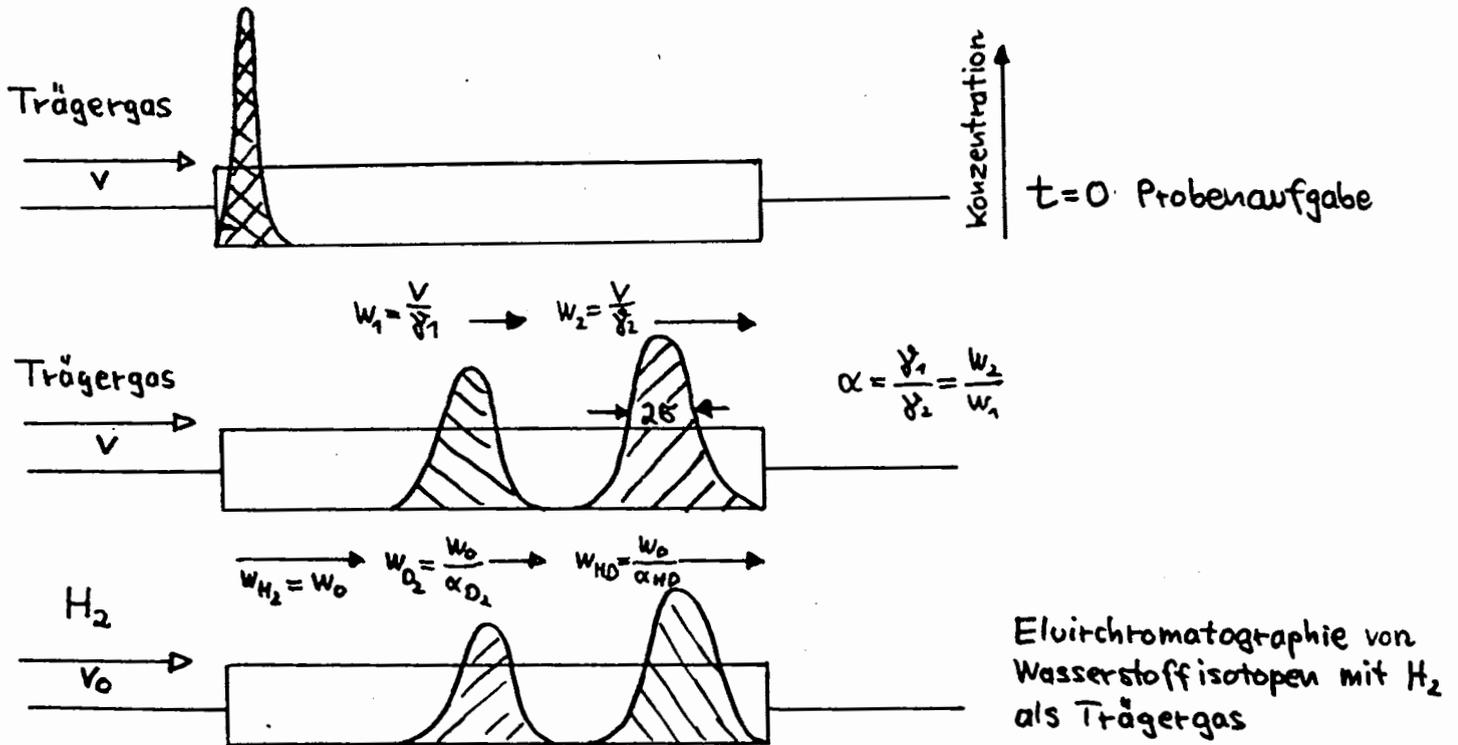


Fig. 4.—Typical electrometer recorder traces for H₂-HT-D₂-DT-T₂ sample mixture (5.23 std. ml.) with helium carrier at a w rate of 100 ml./min. through an 8-ft. activated (370°, 8 hr.) alumina column at 77°K. Ion chamber, 50 ml., polarizing potential, -135 v.

Abbildung 2.1a Eluirschromatographie



2.3 Gaschromatographische Trenntechniken

Man unterscheidet drei Arbeitstechniken, die in ihrem Prinzip und ihrer Anwendbarkeit auf ein präparatives Anreicherungsverfahren mit großen Mengen beschrieben werden.

a) Eluirschromatographie (Abb. 2.1a)

Eine kleine Menge von $0.1 - 10 \text{ Ncm}^3$ des zu trennenden Gemisches gibt man auf den Anfang der Kolonne und läßt kontinuierlich Trägergas nachströmen. Das Gemisch wird mit dem Trägergas durch die Kolonne gespült, und die einzelnen Komponenten erreichen entsprechend ihrer Volumenlöslichkeit verschieden schnell das Ende der Kolonne und werden dort mit einem Detektor nacheinander nachgewiesen. Die Eluirschromatographie wird mit großem Erfolg zu analytischen Zwecken angewandt [Kaiser 25]. Auch in unserem Institut sind einige Anwendungen untersucht worden [Heller 61], [Schölch 59].

Die analytische gaschromatographische Trennung der Wasserstoffisotope wurde in den 60er Jahren intensiv erforscht, und es gelang, alle Isotope voneinander zu trennen [Akhtar, Smith 28]. Die GSC ist damit ein genaues und schnelles Verfahren zur Isotopenanalyse für Wasserstoff geworden. Zwei Eluirdiagramme für Wasserstoffisotope sind in Abb. 2.1 zu sehen [Carter, Smith 32]: Der Vorteil der Eluirschromatographie ist die vollständige Trennung der einzelnen Komponenten. Für ein Anreicherungsverfahren ist dies allerdings nicht nötig. Die Kolonne wird bei der Eluirschromatographie schlecht ausgenutzt: Immer nur ein Teil von ihr ist mit Wasserstoff belegt. Für die Eluirschromatographie der Wasserstoffisotope mit Wasserstoff als Trägergas läßt sich die Transportgleichung (2.13) durch Koordinatentransformation in das sich mit dem Eluirpeak bewegende System lösen. Mit $x' = x + \frac{w_0}{\alpha} t$ folgt $w' = 0$ und $\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x'}$. Also ergibt sich:

$$(2.14) \quad \frac{\partial c(x')}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c(x')}{\partial x'^2}$$

Man erhält damit die gewöhnliche Diffusionsgleichung. Als Anfangsbedingung hat man durch Aufgabe kleiner Proben eine δ -Funktion, woraus sich nach [Jost 49] die Lösung

$$(2.15) \quad c(x') = \frac{s}{2\sqrt{\pi Dt}} \cdot \exp\left(-\frac{x'^2}{4Dt}\right) \quad \text{mit} \quad s = \int_{-\infty}^{\infty} c(x') dx'$$

ergibt. Durch Rücktransformation erhält man

$$(2.16) \quad c(x) = \frac{s}{2\sqrt{\pi Dt}} \cdot \exp\left(-\frac{\left(x - \frac{w_0}{\alpha} t\right)^2}{4Dt}\right)$$

Die Konzentrationsverteilung des Isotops wandert mit der Geschwindigkeit w_0/α durch die Kolonne und diffundiert dabei als immer breiter und niedriger werdende Gaussche Glockenkurve auseinander. Aus deren Standardabweichung σ läßt sich mit (2.10) die HETP berechnen

$$(2.17) \quad H = \frac{\sigma^2}{x}$$

Hat man ein anderes Trägergas als Wasserstoff, so kann man die Transportgleichung (2.8) nur dann auf Gleichung (2.13) vereinfachen, wenn die Volumenlöslichkeit druckunabhängig ist. Für Wasserstoff ist dies erst bei sehr geringen Drucken der Fall, siehe Abb. 4.11. Statt w_0/α erhält man dann in (2.13) v/γ für die Wanderungsgeschwindigkeit eines Isotopes. v ist die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases. Bei druckabhängigen Volumenlöslichkeiten (gekrümmten Isothermen) erhält man asymmetrische Eluirpeaks, deren Wanderungsgeschwindigkeit konzentrationsabhängig ist. [Keulemans 24].

b) Frontalanalyse (Abb. 2.1b)

Bei der Frontalanalyse füllt man die Kolonne zuerst mit einem Gas, das nur wenig adsorbiert wird (z.B.: Helium). Dann läßt man das zu trennende Gemisch kontinuierlich einströmen. Die am schlechtesten adsorbierte Komponente erreicht als erste das Kolonnenende, die anderen folgen in der Reihenfolge ihrer Adsorbierbarkeit, verunreinigt durch die vorangegangenen. Man benötigt für die Frontalanalyse kein zusätzliches Trägergas, erhält dafür aber nur die am schlechtesten adsorbierte Komponente rein. Das ist für die gegenwärtige Anwendung vorteilhaft, da H_2 schlechter adsorbiert wird als HT. Dann kann man den zuerst aus der Kolonne ausströmenden reinen Wasserstoff abtrennen, in der Restmenge ist das Tritium angereichert.

Für die Frontalanalyse kann man auch die Transportgleichung (2.13) anwenden, sobald mit dem Wasserstoffpartialdruck p_0 auch die Volumenlöslichkeit γ_0 konstant ist. Nur zu Beginn der Wasserstofffront ist dies nicht der Fall, da mit fallendem Partialdruck die Volumenlöslichkeit stark zunimmt (Siehe Abb. 4.11). Deswegen wandert der Wasserstoff bei kleinerem Druck langsamer durch die Kolonne, bleibt also zurück, wodurch die H_2 -Front steiler wird (Abb. 5.3). Demnach nimmt der Druckanstieg nur eine kleine Strecke auf der Kolonne ein und man kann ohne großen Fehler die Transportgleichung (2.13) für die ganze Kolonne anwenden. Die stufenförmige Anfangsverteilung führt unter Berücksichtigung der Massenerhaltung im transformierten Koordinatensystem auf folgende Lösung [Jost 49].

$$(2.18) \quad c(x',t) = \frac{c_0 \cdot \alpha}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_{x'}^{\infty} \exp\left(-\frac{\eta^2}{4Dt}\right) d\eta$$

Abbildung 2.1b Frontalanalyse

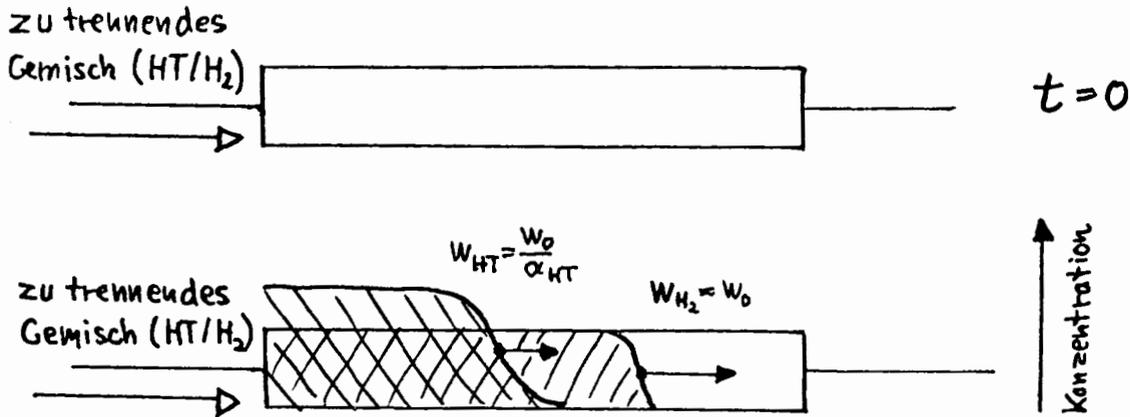
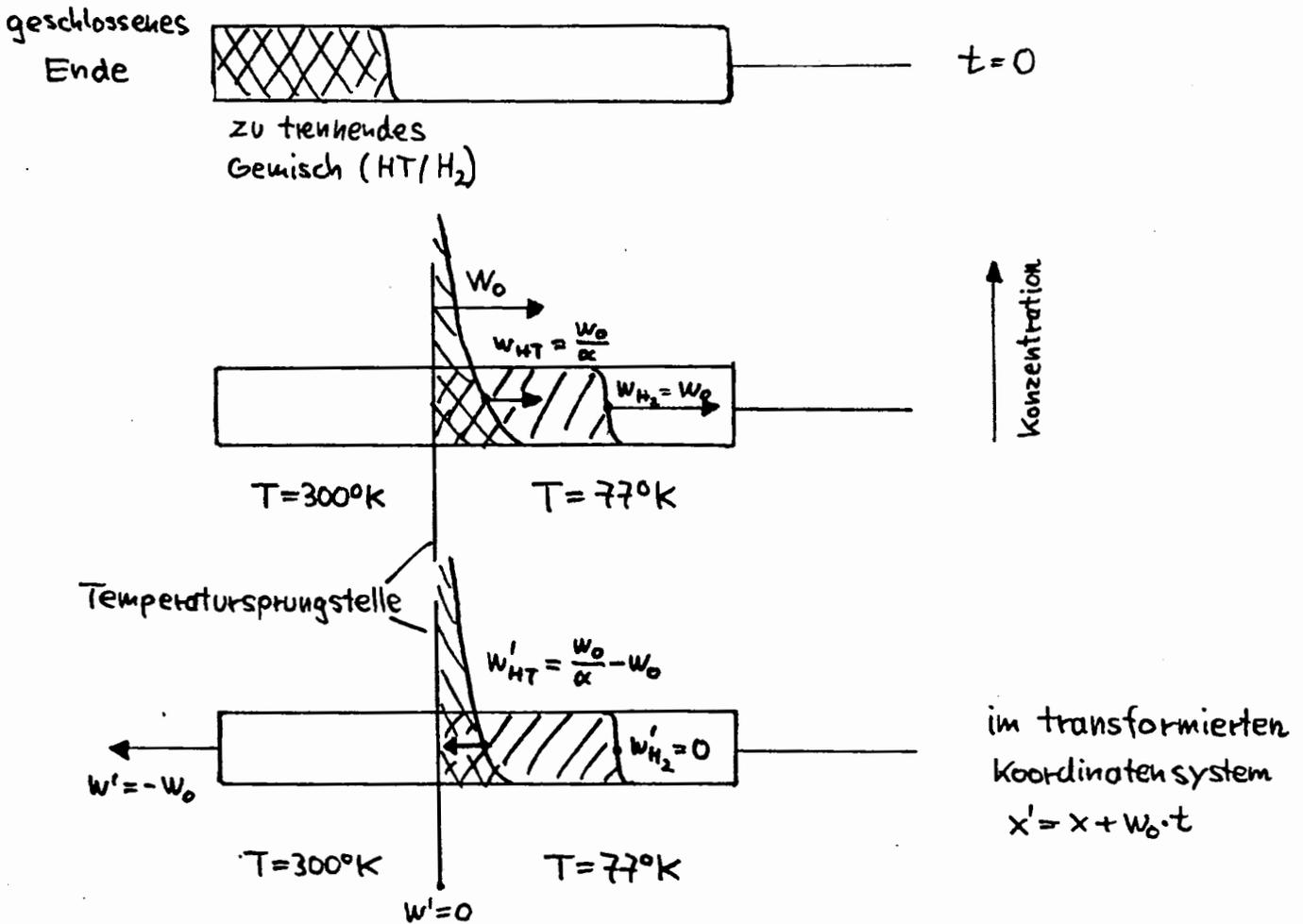


Abbildung 2.1c, Verdrängungsentwicklung durch Temperaturerhöhung



Nach Rücktransformation und Einführung der erfc-Funktion [Carslaw und Jaeger 50] erhält man:

$$(2.19) \quad c(x,t) = \frac{c_0 \cdot \alpha}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{x - \frac{w_0}{\alpha} t}{\sqrt{4Dt}} \right)$$

Die Front wandert wieder mit der Geschwindigkeit w_0/α durch die Kolonne. Die anfangs stufenförmige Verteilung wird zunehmend un-schärfer. Sind alle Komponenten des Gemisches aus der Kolonne ge-wandert ($\frac{w_0}{\alpha} t \gg x$), so sind sie in der Kolonne um den Faktor α gegen-über ihrer Ausgangskonzentration angereichert und das Gemisch strömt in seiner ursprünglichen Zusammensetzung aus der Kolonne. (Die Kon-zentration in der Gasphase ist um den Faktor α geringer als in der adsorbierten Phase.) Mit der Fontalanalyse ist damit eine Anreicherung um höchstens α möglich.

c) Verdrängungsentwicklung (Abb. 2.1c)

Dazu gibt man das zu trennende Gemisch auf den Anfang der Säule und bewegt es, indem man ein besser adsorbierbares Gas nachströmen läßt, welches das Gemisch verdrängt. Statt der Verdrängung durch ein besser adsorbierbares Gas kann man auch die Temperaturabhängigkeit der Ad-sorption ausnutzen. Bei höheren Temperaturen wird sehr viel weniger Gas adsorbiert. Erwärmt man die Kolonne langsam von einem Ende her, so desorbiert das Gas dort, und wird gezwungen durch die Kolonne zu wandern.

Die Temperatursprungstelle wandere mit der Geschwindigkeit w_0 durch die Kolonne. Unter Annahme vollständiger Desorption wandert die H_2 -Front dann mit der gleichen Geschwindigkeit, ein anderes Isotop mit der Geschwindigkeit w_0/α . Transformiert man $x' = x + w_0 \cdot t$, so betrachtet man das Problem, als würde die Temperatursprungstelle stehen und die Kolonne mit $-w_0$ wandern. Für $\alpha > 1$ wandert das Isotop dann gegen die Sprungstelle. Die Konzentration an der Sprungstelle erhöht sich dann so lange, bis ihr die Diffusion das Gleichgewicht hält. Mit der Zeit erhält man dann -im transformierten Koordinatensystem- einen stationären Zustand

$$(2.20) \quad 0 = \frac{\partial c(x')}{\partial t} = -w' \frac{\partial c(x')}{\partial x'} + D \frac{\partial^2 c(x')}{\partial x'^2} \quad w' = \frac{w_0}{\alpha} - w_0$$

Die Lösung lautet

$$(2.21) \quad c = c_0 \cdot \exp \left(-\frac{x'}{x^*} \right) \quad \text{mit} \quad x^* = \frac{D \cdot \alpha}{w_0(\alpha-1)} \stackrel{(2.11)}{=} \stackrel{(2.12)}{=} \frac{H}{2(\alpha-1)}$$

Die Konzentration des besser adsorbierten Isotops nimmt im stationären Zustand exponentiell gegen die Sprungstelle zu. Führt man die Anreicherung so aus, daß eine Strecke x_1' der Beladung vor der Sprungstelle auf der Kolonne verbleibt, so entsteht durch die schon ausgeströmte Menge ein Verlust V von

$$(2.22) \quad V = \int_{x_1'}^{\infty} \exp\left(-\frac{x'}{x^*}\right) dx / \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{x}{x^*}\right) dx = \exp\left(-\frac{x_1'}{x^*}\right) \Rightarrow x_1' = x^* \cdot \ln \frac{1}{V}$$

Bei Verlusten von kleiner als 1% muß man daher eine Länge von $4,6 \cdot x^*$, bei weniger als 1%o Verlust eine Strecke von $6,9 \cdot x^*$ berücksichtigen. Der stationäre Zustand ist die beste Einengung, die man erreichen kann, die umso besser ist, je größer α ist. Die allgemeine Lösung von (2.20) läßt sich nur in einem sehr komplizierten Ausdruck angeben [Jost 49]. Der Einfluß einer nicht unendlich steilen Temperatursprungstelle wird in Kapitel 6.2 d) diskutiert.

2.4 Besprechung der Literatur über gaschromatographische Tritiumanreicherung

Die meisten Arbeiten über Isotopentrennung von Wasserstoff befassen sich mit der Eluirchromatographie kleiner Wasserstoffproben von $0,5 - 5 \text{ Ncm}^3$ zur Isotopenanalyse [Akhtar, Smith 28]. Einige ältere Arbeiten untersuchen die Isotopentrennung von D_2/H_2 und HD/H_2 bei Desorption von Aktivkohle und Silicagel bei kleinen Drucken und tiefen Temperaturen [Peters, Lohmar 14], [Edse, Harteck 15], [Gould, Bleakney 13]. Letztere desorbierten D_2, HD, H_2 -Gemische, die bei 80°K auf Aktivkohle adsorbiert waren, durch Abpumpen (30 Stunden). In der letzten Fraktion von 1% der Gesamtmenge fanden sie eine 2.23 fache HD- und eine 4.35 fache D_2 -Anreicherung A. Daraus berechnen sich Trennfaktoren von 1.21 bzw. 1.47^+ . Die beiden anderen Autoren adsorbierten bei wesentlich tieferen Temperaturen von etwa 50°K und desorbierten durch langsame Temperaturerhöhung. Dabei erzielten sie um so höhere Trennfaktoren, je geringer der Druck und die Temperatur waren. Bei sehr geringen Bedeckungen ($1 \text{ Ncm}^3/\text{g}$) erreichten sie Trennfaktoren bis zu 20. Silicagel erwies sich als trennwirksamer als Aktivkohle. Die Autoren nutzten keinerlei gaschromatographische Effekte aus, sondern nur die elementaren Trennfaktoren.

Phillips et al. [36] zeigten, daß sich mit Molekularsieb 5A D_2 und H_2 gut voneinander trennen ließen. Sie benutzten die Methode der Selbstverdrängung durch Temperaturerhöhung (selfdisplacement chromatography). Bei einer 295 ml Probe mit 90% D_2 erhielten sie in den

$$+ A = (N_0/N)^{1-1/\alpha}$$

Abbildung 2.2 Tritiumanreicherungssystem von Hayes und Hoy [38]

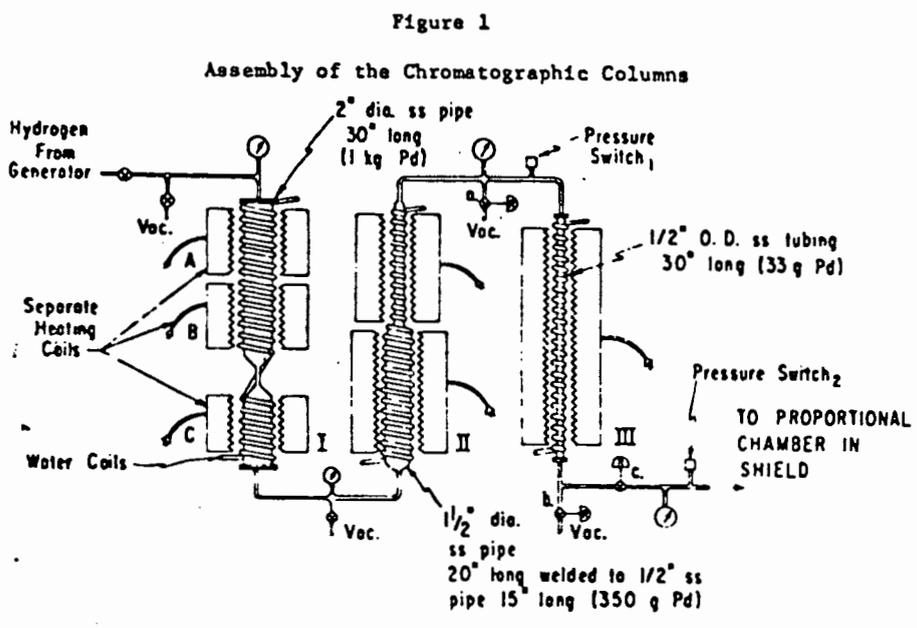


Figure 2

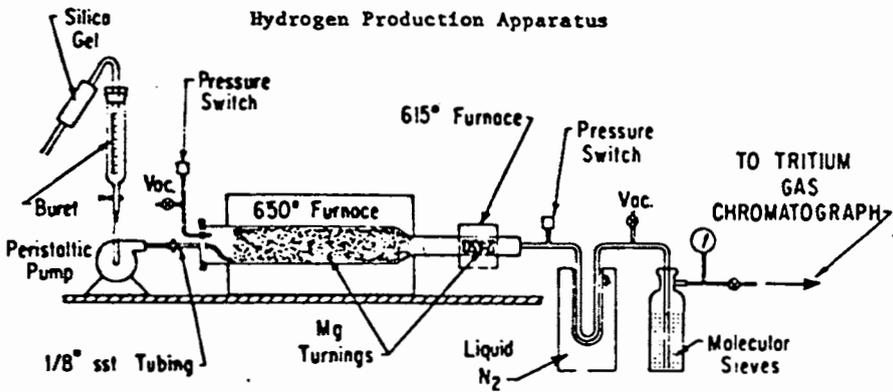
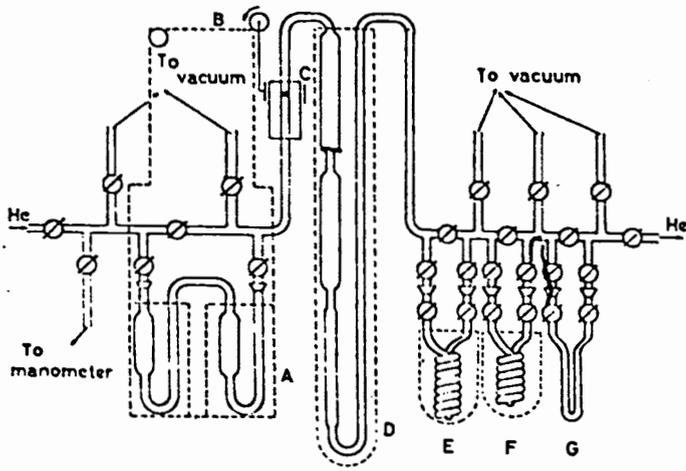


Abbildung 2.3 Anreicherungsapparatur von Perschke et al. [40]



letzten 222 ml H_2 Verunreinigungen von weniger als 0.6%. Eine gleichgroße Ausgangsmenge mit 25% D_2 enthielt nach der Anreicherung im letzten Drittel des Volumens 99.3% des gesamten Deuteriums.

Experimente zur Tritiumanreicherung werden nur von wehigen Autoren beschrieben.

Akhtar und Smith [37] versuchten größere Mengen von Tritium durch wiederholte Eluirchromatographie mit 4 - 6 Ncm^3 Proben anzureichern. Der vom H_2 getrennte Tritiumpeak wurde dazu in einer Kohlefalle bei $77^\circ K$ aufgefangen. Bei Tritiumkonzentrationen unter 10^9 TU schlugen ihre Versuche fehl; sie konnten kein Tritium mehr in der Kohlefalle finden. Offenbar wird das H_2 -freie Tritium bei so geringen Partialdrucken im Heliumstrom von der Kohle nicht mehr adsorbiert.

Hayes und Hoy [38] reicherten Tritium auf einer Palladiumkolonne an. Tritium wird auf Palladium schlechter adsorbiert als H_2 . Ihre Anreicherungstechnik besteht ebenfalls in einer Verdrängungsentwicklung durch Temperaturerhöhung. In Abb. 2.2 sind die Wasserreduktionsapparatur und die gaschromatographischen Kolonnen dargestellt. Eine Wasserprobe von 40 ml wird mit einer Rate von 1.8 ml/min in einem Magnesiumofen kontinuierlich zu Wasserstoff reduziert, der direkt in die evakuierten Palladiumkolonnen strömt. So ist weder ein Füllgas noch ein Trägergas nötig. Durch Aufheizen der Kolonnen vom einen Ende her wandert der Wasserstoff durch diese hindurch. In den ersten 630 cm^3 sind 82% des gesamten Tritiums enthalten. Die wichtigsten Kenngrößen der Apparatur sind in Tabelle 2.1 zu finden.

Ein Gaschromatograph mit Molekularsieb 5A als Adsorber wurde von Perschke, Crepsi und Cook [39], [40] entwickelt. Sie erhielten das Tritium aus 20 Nl Wasserstoff mit 100% Ausbeute in 0.5 Nl Wasserstoff. Abb. 2.3 zeigt ihr Anreicherungssystem. Sie kombinierten eine Eluirchromatographie mit einer Verdrängungsentwicklung durch Temperaturerhöhung. Aus Kolonne A wird die Probe desorbiert und auf den Anfang der Haupttrennsäule D (1.2 l Volumen) adsorbiert. Bei einer Heliumflußrate von 150 ml/min wird das Dewar mit flüssigem Stickstoff mit einer Geschwindigkeit von 1.5 cm/min gesenkt. Nach vollständiger Erwärmung der Hauptkolonne sind im letzten Zehntel der 20 l Probe 96% des Tritiums enthalten. In Kolonne E ($2.3\text{ l } H_2$ -Kapazität) wird nach dem gleichen Verfahren weiter angereichert und in Kolonne F sind dann in 0.5 Nl Wasserstoff 100% des Tritiums zu finden. Das Eluieren mit Helium ist nötig, weil sonst der hochangereicherte hintere Teil der Probe in den warmen Teil der Kolonne zurückdiffundiert, was zu erheblichen Tritiumverlusten führen würde. Ohne Ausheizen lassen

Tabelle 2.1 Gaschromatographische Tritiumanreicherungsverfahren

Autor	Hayes, Hoy [38]	Perschke, Crespi, Cook [40]
Ausgangsmenge	40 cm ³ H ₂ O	16 cm ³ H ₂ O
Endmenge	0.63 Nl H ₂	0.5 Nl H ₂
Anreicherungs- faktor	80	40
"Medium"	1.4 kg Palladium	1.2 l Kolonne 840g Molekularsieb 5A 0.5-0.8 mm Ø
Ausbeute	81.2 ± 1.6%	100%
Zeitbedarf	25 min Beladen 60 min Eluieren 3 Std ausheizen bis zur nächsten Probe	3 Stunden
Memoryeffekt	0.34 ± 0.11%	0.1%
Empfindlichkeit	0.23dpm/TU	0.12dpm/TU
sonstiges	-	Heliumbedarf pro Probe 20 Nl He

sich mehrere Proben hintereinander anreichern mit einem Memoryeffekt von kleiner als 0,1%. Wie hoch der Trennfaktor für HT ist, wird nicht angegeben. Die Kenndaten der Anreicherung sind in Tabelle 2.1 zusammengefaßt.

3. Wasserstoffisotope und Isomere

Das Element Wasserstoff gibt es in drei isotopen Formen: (gewöhnlicher) Wasserstoff (H), Deuterium (D) und Tritium (T). Im natürlichen Vorkommen überwiegt der gewöhnliche Wasserstoff bei weitem, Deuterium kommt in der Häufigkeit von 0.014% vor und Tritium gibt es im natürlichen Vorkommen (durch Höhenstrahlung erzeugt) nur in Spuren. Durch das Zünden von Wasserstoffbomben in der Atmosphäre und - in geringem Maße - das Betreiben von Kernkraftwerken hat sich der Tritiumgehalt beträchtlich erhöht. Tritium ist instabil und zerfällt unter β -Strahlung zu He^3 mit einer Halbwertszeit von 12.3 a [Schröder, Roether 56a].

In Tabelle 3.1 sind einige Eigenschaften der drei Isotope zusammengefaßt.

Tabelle 3.1: Eigenschaften der Wasserstoffisotope Dans, Lax 53

	relative Häufigkeit	Isotopengewicht	Bindungsenergie (MeV)	Kernspin
H	99.986%	1.007825	-	1/2
D	0.014%	2.014102	2.2248	1
T	-	3.016049	8.4830	1/2

Da die Wasserstoffmoleküle aus 2 Atomen bestehen, gibt es $3! = 6$ isotope Moleküle

3 symmetrische	H_2	D_2	T_2
3 asymmetrische (Masse)	2	3	4
	HD	HT	DT
	5	6	

Neben der Translationsbewegung führen die Moleküle Rotationsbewegungen um ihren Schwerpunkt aus und ihre Atomkerne schwingen gegeneinander entlang ihrer Verbindungslinie. Die beiden letzten Bewegungsarten sind gequantelt und ergeben wegen unterschiedlicher Kernmassen und -spins Isotopieeffekte.

3.1 Die Molekülrotation; Ortho- und Paramoleküle

[Grawert 51], [Barrow 48], [Farkas 45]

In der klassischen Beschreibung sind einem zweiatomigen Molekül Rotationen mit 2 Freiheitsgraden um den Schwerpunkt möglich. Die Rotationsenergie ergibt sich zu

$$(3.1) \quad E = \frac{1}{2} I \vec{\omega}^2 = \frac{\vec{L}^2}{2I}$$

$$\vec{L} = I \cdot \vec{\omega} \quad \text{Drehimpuls}$$

$$I = d \cdot \mu \quad \text{Trägheitsmoment}$$

d Kernabstand μ reduzierte Masse

Die Quantenmechanik liefert für den Drehimpuls folgende Eigenwerte [Grawert 51]:

$$(3.2) \quad \begin{aligned} \vec{L}^2 &= \hbar^2 \cdot J \cdot (J+1) & J &= 0, 1, 2, \dots \\ L_3 &= \hbar \cdot m & m &= -J, -J+1, \dots, J-1, J \end{aligned}$$

Mit Gleichung (3.1) ergeben sich daraus die Eigenwerte der Rotationsenergie zu

$$(3.3) \quad E_j = \frac{\hbar^2}{2I} J \cdot (J+1)$$

Wegen der $(2 \cdot J + 1)$ Einstellmöglichkeiten der L_3 -Komponente des Drehimpulses ist jeder Eigenwert $(2 \cdot J + 1)$ -fach entartet.

a) Ortho- und Paramoleküle

Bei symmetrischen Molekülen ergeben sich durch die Rotation Besonderheiten. Bei H_2 und T_2 liegt ein System von zwei gleichen ununterscheidbaren Fermionen vor (Kernspin $1/2$). Für ein solches System muß die Gesamtwellenfunktion bezüglich des Vertauschens der Kerne antisymmetrisch sein:

$$(3.4) \quad \psi(1, 2) = -\psi(2, 1)$$

Die Gesamtwellenfunktion der Kerne setzt sich aus deren Rotations- und Kernspinwellenfunktion zusammen.

$$(3.5) \quad \psi = \phi_s \cdot \varphi_{jim} \quad \varphi_{jim} \text{ Rotationswellenfunktion}$$

Bei Vertauschen der Kerne ändert sich die Rotationswellenfunktion um den Faktor $(-1)^J$, so daß sich für gerade J symmetrische und für ungerade J antisymmetrische Funktionen ergeben [Farkas 45]. Die Kernspinwellenfunktion ist bei H_2 für parallele Kernspineinstellung symmetrisch, für antiparallele antisymmetrisch. Wegen der Forderung nach antisymmetrischer Gesamtwellenfunktion gehören bei H_2 zu geraden Rotationszuständen zwingend antiparallele Kernspineinstellung, zu ungeraden parallele.

Bei Deuterium sind die Verhältnisse umgekehrt. D mit dem Kernspin 1 ist ein Boson. Deswegen sind nur symmetrische Gesamtwellenfunktionen möglich und zu geraden Rotationszuständen gehören symmetrische Kernspineinstellungen.

Jeder Rotationszustand ist $(2 \cdot J + 1)$ -fach entartet. Die zugehörigen Kernspineinstellungen können nun ebenfalls noch entartet sein. Bei H_2 ergibt sich für parallele Kernspineinstellungen der Gesamtspin 1 und dieser ist dreifach entartet (Triplet). Bei antiparalleler Ein-

Tabelle 3.2 Reduzierte Massen der isotopen Wasserstoffmoleküle
Entartung der Rotationszustände

	reduzierte Masse bezo- gen auf H ₂	Entartung der Kernspins	Gesamtent- artung	erlaubte J-Werte
p-H ₂	1.000	1	$1 \cdot (2 \cdot J + 1)$	gerade
o-H ₂	1.000	3	$3 \cdot (2 \cdot J + 1)$	ungerade
HD	1.333	6	$6 \cdot (2 \cdot J + 1)$	alle
HT	1.499	4	$4 \cdot (2 \cdot J + 1)$	alle
o-D ₂	1.999	6	$6 \cdot (2 \cdot J + 1)$	gerade
p-D ₂	1.999	3	$3 \cdot (2 \cdot J + 1)$	ungerade
DT	2.397	6	$6 \cdot (2 \cdot J + 1)$	alle
p-T ₂	2.993	1	$1 \cdot (2 \cdot J + 1)$	gerade
o-T ₂	2.993	3	$3 \cdot (2 \cdot J + 1)$	ungerade

stellung ergibt sich bei dem Gesamtspin 0 keine Entartung.

Bei symmetrischen Molekülen H_2 , D_2 und T_2 kann man also zwei Formen unterscheiden: Ortho-Moleküle mit symmetrischer Kernspineinstellung und Para-Moleküle mit antisymmetrischer. Bei den asymmetrischen Molekülen HD, HT und DT besteht nicht die Forderung nach antisymmetrischer oder symmetrischer Wellenfunktion, weil die Moleküle aus zwei verschiedenen Atomen bestehen. Unabhängig von der Einstellung der Kernspins sind alle Rotationszustände erlaubt. In Tabelle 3.2 sind die Eigenschaften der möglichen Wasserstoffmoleküle aufgelistet.

b) Übergangswahrscheinlichkeit zwischen Ortho- und Paramolekülen

Durch Stöße, Adsorption oder Emission von Strahlung kann ein Molekül seinen Rotationszustand ändern. Nun sind aber nicht alle Übergänge erlaubt. Berechnet man quantenmechanisch die Übergangswahrscheinlichkeit von J nach $J+1$, so ergibt die Auswertung [Farkas 45], daß diese 0 ist. Das hat makroskopisch gesehen entscheidende Bedeutung: Übergänge zwischen Ortho- und Paramolekülen sind verboten. Jede Form ist für sich stabil; sie können von einander getrennt und auf ihre Eigenschaften untersucht werden.

3.2 Molekülschwingungen [Barrow 48]

Die Atome eines zweiatomigen Moleküls können relativ zueinander um ihre Gleichgewichtslage schwingen. Bei Adsorption sitzt das Molekül in einem Potentialtopf an der Oberfläche des Adsorbers und ist darin zu Schwingungen fähig. Bei allen Modellen geht man davon aus, daß das Potential isotonenabhängig ist und sich auch mit der Temperatur nicht ändert. Im folgenden werden zwei Modelle für die Näherung des Schwingpotentials beschrieben.

a) Der harmonische Oszillator

Ausgehend von einem linearen, Hookschen Kraftgesetz

$$(3.6) \quad \vec{F} = -k \cdot \vec{r}$$

erhält man ein quadratisches Potential.

$$(3.7) \quad V = \frac{1}{2} k r^2$$

Klassisch gesehen schwingt darin das Molekül mit der Frequenz

$$(3.8) \quad \nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Betrachtet man statt Schwingungen des Moleküls in einem Potentialtopf dessen innere Schwingungen, so muß in (3.8) die Masse durch die reduzierte Masse μ ersetzt werden. (Koordinatentransformation in Schwerpunkt- und Relativkoordinaten.) Die Lösung der Schrödinger Gleichung

$$(3.9) \quad \left[\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + 2\pi^2 m \nu_0^2 r^2 \right] \psi = \epsilon \cdot \psi$$

ergibt die bekannten, äquidistanten Energieeigenwerte.

$$(3.10) \quad \epsilon_n = \epsilon_s \cdot \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad , \quad \epsilon_s = h \sqrt{\frac{k}{m}} \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

b) Das Morsepotential

Mit dem Morsepotential gelingt es, die asymmetrischen Potentialkurven besser anzupassen und der Forderung nach einer endlichen Potentialtiefe zu entsprechen:

$$(3.11) \quad V = D \cdot \left(1 - e^{-a(\tau - \tau_0)}\right)^2 - D \quad a = \sqrt{\frac{k}{2D}}$$

D ist die Potentialtiefe, τ_0 der Gleichgewichtsabstand und a ein Parameter für die Steilheit des Potentials.

Es ergeben sich die Eigenwerte

$$(3.12) \quad \epsilon_n = \epsilon_s \left(n + \frac{1}{2}\right) - \frac{\epsilon_s^2}{4D} \cdot \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \quad \epsilon_s = h \cdot a \cdot \sqrt{\frac{2D}{m}}$$

Sie sind nicht mehr äquidistant und rücken mit zunehmender Quantenzahl enger zusammen.

c) Isotopieeffekte durch Molekülschwingungen

Auch im Grundzustand besitzen die Moleküle noch eine endliche Schwingungsenergie (Nullpunktsenergie). Diese ist bei den schweren Isotopen kleiner; außerdem sind die Schwingungszustände enger zusammengerückt. Schwerere Isotope halten sich deswegen tiefer in dem Potentialtopf auf, und können ihn schwerer verlassen.

3.3 Zusammenfassung benötigter thermodynamischer Funktionen; das Ortho-Para-Gleichgewicht

Um thermodynamische Fragestellungen zu beantworten, wie die Besetzungswahrscheinlichkeit eines Zustandes, oder die mittlere Energie eines Systems, sind hier einige wichtige thermodynamische Funktionen zusammengefaßt. [Kittel "Physik der Wärme" 52]

Zustandssumme z

$$(3.13) \quad Z = \sum_j p_j \cdot e^{-\frac{E_j}{RT}} = \sum p_j e^{-\frac{\epsilon_j}{kT}}$$

E_j auf ein Mol bezogen
 ϵ_j auf ein Teilchen
 $e^{-E_j/RT}$ Boltzmannfaktor

Bei der Zustandssumme summiert man die Boltzmannfaktoren aller Zustände eines Teilchens multipliziert mit der Entartung auf. Die Besetzungswahrscheinlichkeit eines Zustandes ist dann gegeben durch:

$$(3.14) \quad w_k = p_k \cdot e^{-\epsilon_k/kT} / Z$$

Betrachtet man ein System mit mehreren Teilchen, so ergibt sich für

die Wahrscheinlichkeit, daß das System die Energie ϵ_e hat, und N_1 Teilchen in ihm sind;

$$(3.15) \quad w_{N_1, \epsilon} = \frac{e^{(N_1 \cdot \mu - \epsilon_e)/kT}}{\mathcal{Z}}$$

\mathcal{Z} ist die große Zustandssumme

$$(3.16) \quad \mathcal{Z} = \sum_N \sum_{\epsilon} e^{(N \cdot \mu - \epsilon_e)/kT}$$

Zu summieren ist über alle möglichen Gesamtenergien ϵ_e , die das System bei N Teilchen hat und über alle Teilchenzahlen. Das chemische Potential μ hat die Einheit Energie pro Teilchen und ist definiert als Ableitung der Entropie nach der Teilchenzahl N bei konstant gehaltener Energie

$$(3.17) \quad \mu = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_U$$

Es beschreibt damit die relative Änderung der Zahl der Zustände mit der Änderung der Teilchenzahl.

Makroskopische Größen ergeben sich durch Mittelung über alle Zustände. So ergibt sich die mittlere Energie eines Einteilchensystems zu

$$(3.18) \quad U = \langle E \rangle = \frac{\sum_k E_k p_k e^{-E_k/RT}}{\sum_j p_j \cdot e^{-E_j/RT}} = \frac{RT^2}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T}$$

Für die mittlere Teilchenzahl eines Systems mit variabler Teilchenzahl erhält man

$$(3.19) \quad \langle N \rangle = \frac{kT}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \mu}$$

Betrachtet man Systeme bei konstanter Temperatur und Volumen, so hat die freie Energie F

$$(3.20) \quad F = U - T \cdot S \quad S = \text{Entropie}$$

im Gleichgewicht ein Minimum. Sie hängt direkt mit der Zustandssumme Z zusammen

$$(3.21) \quad F = -RT \cdot \ln Z(T)$$

Systeme mit konstantem Druck beschreibt man durch die Enthalpie H oder die freie Enthalpie G , da in diesen Größen die Volumenarbeit mit berücksichtigt ist

$$(3.22) \quad \begin{aligned} H &= U + p \cdot V \\ G &= U + p \cdot V - T \cdot S = H - T \cdot S \end{aligned}$$

Die Größen U, F und H, G haben alle die Einheit Energie. Einem System

Abbildung 3.1

Paragehalt als Funktion der Temperatur

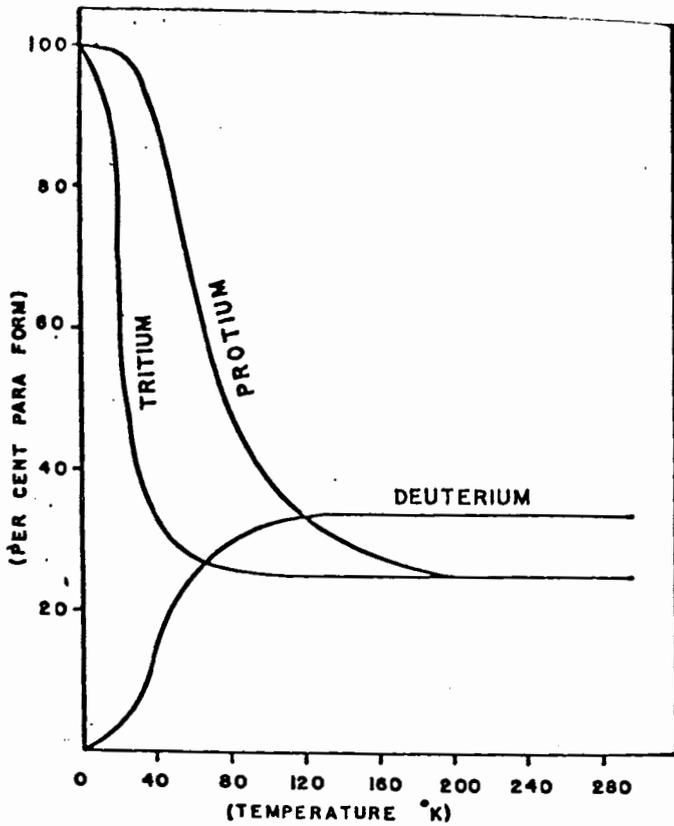


Abbildung 3.3

Spezifische Wärme für die Moleküle H₂, HD, D₂

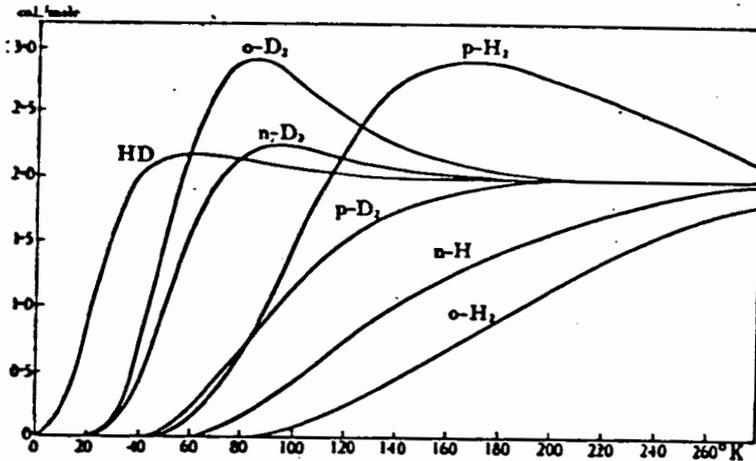
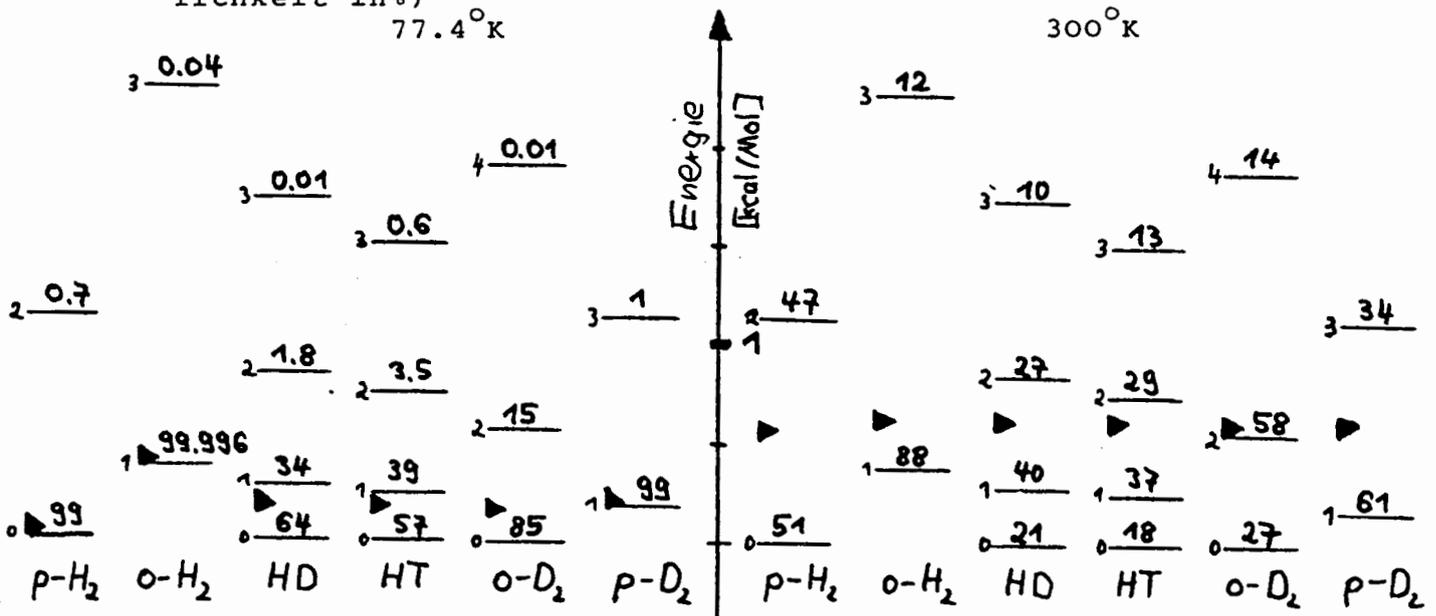


Abbildung 3.2 Rotationsniveaus und deren Besetzungswahrscheinlichkeiten für H₂, HD und D₂

(die J-Werte stehen links neben dem Niveau; Besetzungswahrscheinlichkeit in%)



($N = \text{konstant}$) von außen zugeführt Wärmemenge Q ist gleich der Änderung der (inneren) Energie U , wenn man das Volumen konstant hält. Bei konstantem Druck ist die zugeführte Wärme gleich der Änderung der Enthalpie H . Wandelt man die zugeführte Wärme in einem reversiblen isothermen Prozeß in Arbeit um, so ist diese gleich der Änderung der freien Energie bzw. freien Enthalpie, wenn man dies bei konstantem Volumen bzw. Druck tut.

a) Das Ortho-Para-Gleichgewicht

Im thermodynamischen Gleichgewicht stellt sich ein bestimmtes, von der Temperatur abhängiges Verhältnis der Ortho-, Paraformen ein. Setzt man in die Formel der Zustandssumme Z (3.13) die entsprechenden Rotationsenergien (3.3) und summiert über die erlaubten J -Werte, so ergibt sich für die Wahrscheinlichkeit der Paraform

$$(3.23) \quad w_p = \frac{Z(p-H_2)}{Z(o-H_2) + Z(p-H_2)}$$

In Abb. 3.1 ist der Para-Gehalt für H_2 , D_2 und T_2 als Funktion der Temperatur dargestellt. Bei sehr tiefen Temperaturen gibt es für H_2 und T_2 nur die Para-, bei D_2 nur die Orthoform, da dann keine Rotationen angeregt sind. Bei Zimmertemperatur ist schon der Gleichgewichtswert für hohe Temperaturen erreicht. Dann spielen die Rotationsenergien keine Rolle mehr und die Moleküle verteilen sich auf Ortho- und Paraformen entsprechend der Entartung des Kernspins:

$$H_2 \quad 25\% \text{ p-}H_2, \quad D_2 \quad 33.3\% \text{ p-}D_2 \quad \text{und} \quad T_2 \quad 25\% \text{ p-}T_2 \quad (T > 300^\circ K)$$

Bei $77.4^\circ K$ hat sich das Gleichgewicht gegenüber dem bei Zimmertemperatur merklich verschoben: H_2 liegt dann zu 50% in der Paraform vor. Es ist deshalb wichtig zu wissen, ob sich bei Adsorption bei $77^\circ K$ das Gleichgewicht einstellen kann, oder ob es bei der Zusammensetzung für Zimmertemperatur bleibt.

b) Rotationsenergie und spezifische Wärme

In Abb. 3.2 ist das molekulare quantenmechanische Bild der Rotationszustände mit der makroskopisch messbaren mittleren Energie (3.18) verglichen. Für die verschiedenen Moleküle sind die Rotationsniveaus und deren Besetzungswahrscheinlichkeiten für 77 und $300^\circ K$ aufgetragen. Durch Pfeile sind die mittleren Rotationsenergien angedeutet. Bei $77^\circ K$ gibt es noch erhebliche Unterschiede in den Rotationsenergien, die bei Zimmertemperatur -trotz unterschiedlicher Rotationszustände- schon fast ausgeglichen sind. (Ein schönes Beispiel für den Übergang von quantenmechanischer zu klassischer Betrachtungsweise.)

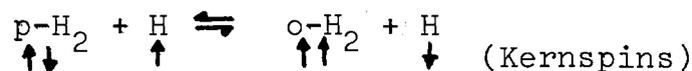
Auch die spezifische Wärme $c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ (Abb. 3.3) erreicht bei hohen Temperaturen den klassischen Wert von $R=2 \text{ cal/Mol grad}$ (2 Freiheitsgrade). Die Abweichungen bei tiefen Temperaturen lassen sich anschaulich aus dem Rotationspektrum erklären.

3.4 Die Ortho-Para-Umwandlung [Farkas 45]

Wie schon in Abschnitt 3.2b erwähnt, sind spontane Übergänge zwischen Ortho- und Parawasserstoff nicht möglich. Experimentell wurde dies von Bonhoeffer und Harteck [45] bewiesen, die keine Änderung des Ortho-Para-Verhältnisses über Monate nachweisen konnten bei Aufbewahrung eines H_2 -gefüllten Glaskolbens in flüssiger Luft. Unter anderen Bedingungen treten aber zwei Umwandlungsmechanismen in Gang. Zum einen können bei einer chemischen Reaktion Atome zwischen Molekülen ausgetauscht werden. Zum zweiten ist es möglich, daß durch inhomogene magnetische Felder, wie sie in paramagnetischen Stoffen vorliegen, Übergänge zwischen Ortho- und Parawasserstoff ermöglicht werden.

a) Thermische Reaktionen in der Gasphase

Bei hohen Temperaturen dissoziieren die H_2 -Moleküle zunehmend und dann ist die folgende Austauschreaktion für die Umwandlung möglich:



Die Halbwertszeit für die Umwandlung fällt bei steigender Temperatur von etwa 10 min bei 650°C exponentiell auf 1/10 sec bei 950°C .

b) Katalyse durch Chemosorption

Von vielen Metallen, darunter Platin, Palladium, Wolfram, Nickel und Kupfer, wird Wasserstoff unter Spaltung in Atome adsorbiert. Um die H_2 -Moleküle zu dissoziieren bedarf es einer Aktivierungsenergie, so daß die Halbwertszeit ebenfalls mit steigender Temperatur fällt. Die Einstellzeiten für die Ortho-Para-Umwandlung durch Chemosorption liegen im Bereich von Sekunden bis Minuten.

c) Katalyse durch paramagnetische Stoffe

Durch paramagnetische Moleküle mit permanentem magnetischen Moment erfahren die H_2 -Moleküle beim Stoß ein starkes inhomogenes magnetisches Feld, das in Wechselwirkung mit den Kernspins tritt, und dadurch die sonst verbotenen Übergänge zwischen Ortho- und Parazuständen ermöglicht [Farkas 45]. Verunreinigungen von Sauerstoff (paramagnetisch) beschleunigen damit die Einstellung des Ortho-Para-Gleichgewichtes. Die Umwandlungsrate ist der Zahl der Stöße mit Sauerstoff-

Tabelle 3.3 Einstellzeiten für das Ortho-Para-Gleichgewicht auf verschiedenen Adsorbentien

Adsorbent	Einstellzeit	Autor
Zuckerkohle	20 min	Farkas 45
aschefreie Kokosnußschalenkohle	19 min	Farkas 45
Desorex F12	<10 min	diese Arbeit (Anhang A4)
Molekularsieb 13X	4-6 Std	Bachmann 35
Molekularsieb 5A		
Molekularsieb 4A	24.5 min 482 Torr 17.8 min 216 Torr <4 min <5 Torr	diese Arbeit

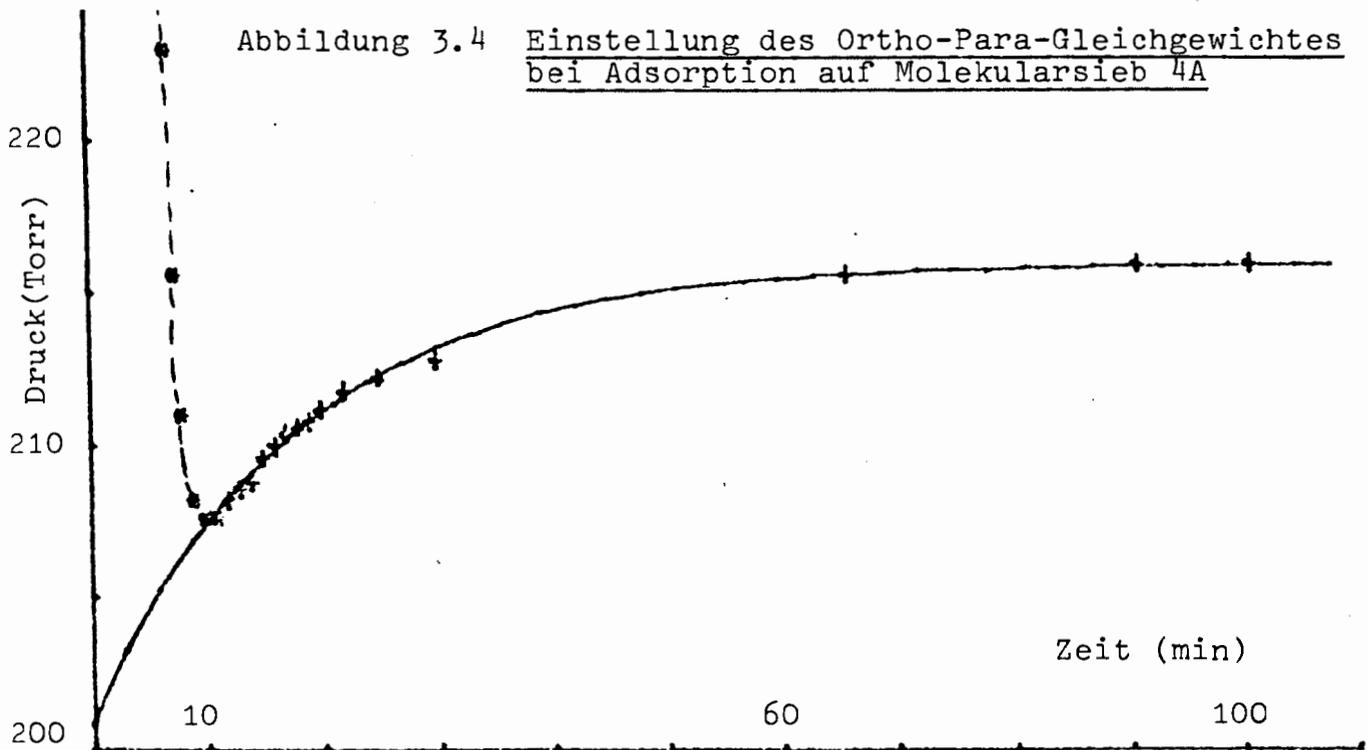
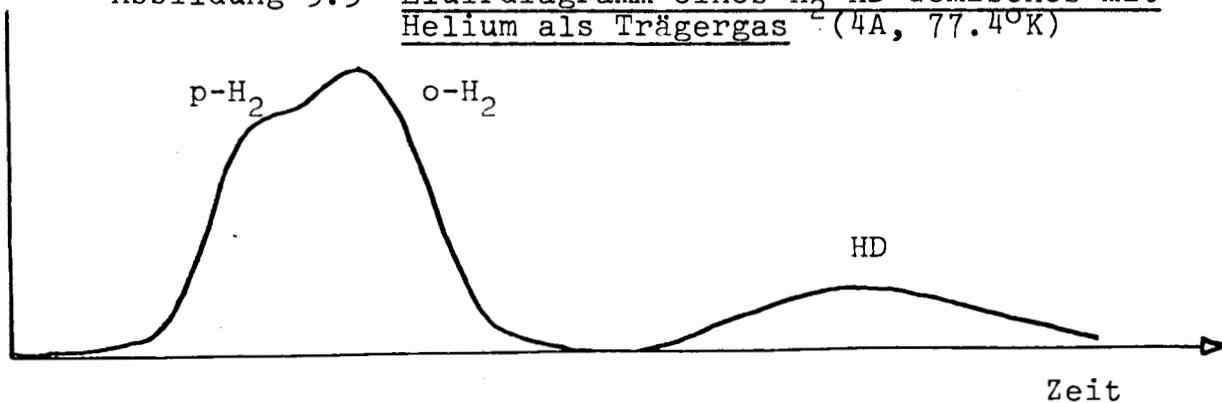


Abbildung 3.5 Eluirdiagramm eines H₂-HD-Gemisches mit Helium als Trägergas (4A, 77.4°K)



molekülen proportional, die Halbwertszeit damit nur vom Partialdruck des Sauerstoffs abhängig. Diese beträgt bei 1 Torr O_2 -Druck etwa 1 Tag bei 293 und 3 Tage bei 77°K.

Diamagnetische Gase wie N_2 und CO_2 beschleunigen die Umwandlungsrate nicht, bedingt durch den Kernspin 1 (1/2000 des magnetischen Moments von Sauerstoff). Man hat daraus eine Halbwertszeit von einigen Jahren für den gasförmigen Zustand abgeschätzt. Im festen und flüssigen Wasserstoff ist dieser Effekt wegen der hohen Dichte erheblich größer und führt zu einer Erhöhung des Paragehalts von 0.5-1% pro Stunde [Farkas 45], [Akhtar, Smith 28].

d) Katalyse bei Physisorption

Im adsorbierten Zustand sind die Moleküle auch sehr dicht gepackt (siehe Anhang A2.4 und 5) und nahe an der Oberfläche des Adsorbers. Hat dieser stationäre magnetische Momente, so wird die Einstellung des Ortho-Para-Gleichgewichtes beschleunigt werden. In Tabelle 3.3 sind auf verschiedenen Adsorbieren gemessene Einstellzeiten zusammengefaßt. Gaschromatographische Kolonnen mit Fe_2O_3/Al_2O_3 -Adsorbieren können Ortho- und Parawasserstoff nicht trennen, weil sich das Gleichgewicht sofort einstellt.

Farkas [45] und Bachmann [35] geben an, daß sich die Einstellzeiten bei Verunreinigungen mit Sauerstoff erheblich verkürzen. Wenn nur 0.2% der Oberfläche von Aktivkohle mit Sauerstoff belegt sind, verläuft die Einstellung viermal schneller.

e) Eigene Messung der Einstellzeit

Indirekt konnte ich die Einstellung des Ortho-Para-Gleichgewichtes auf zwei Arten messen:

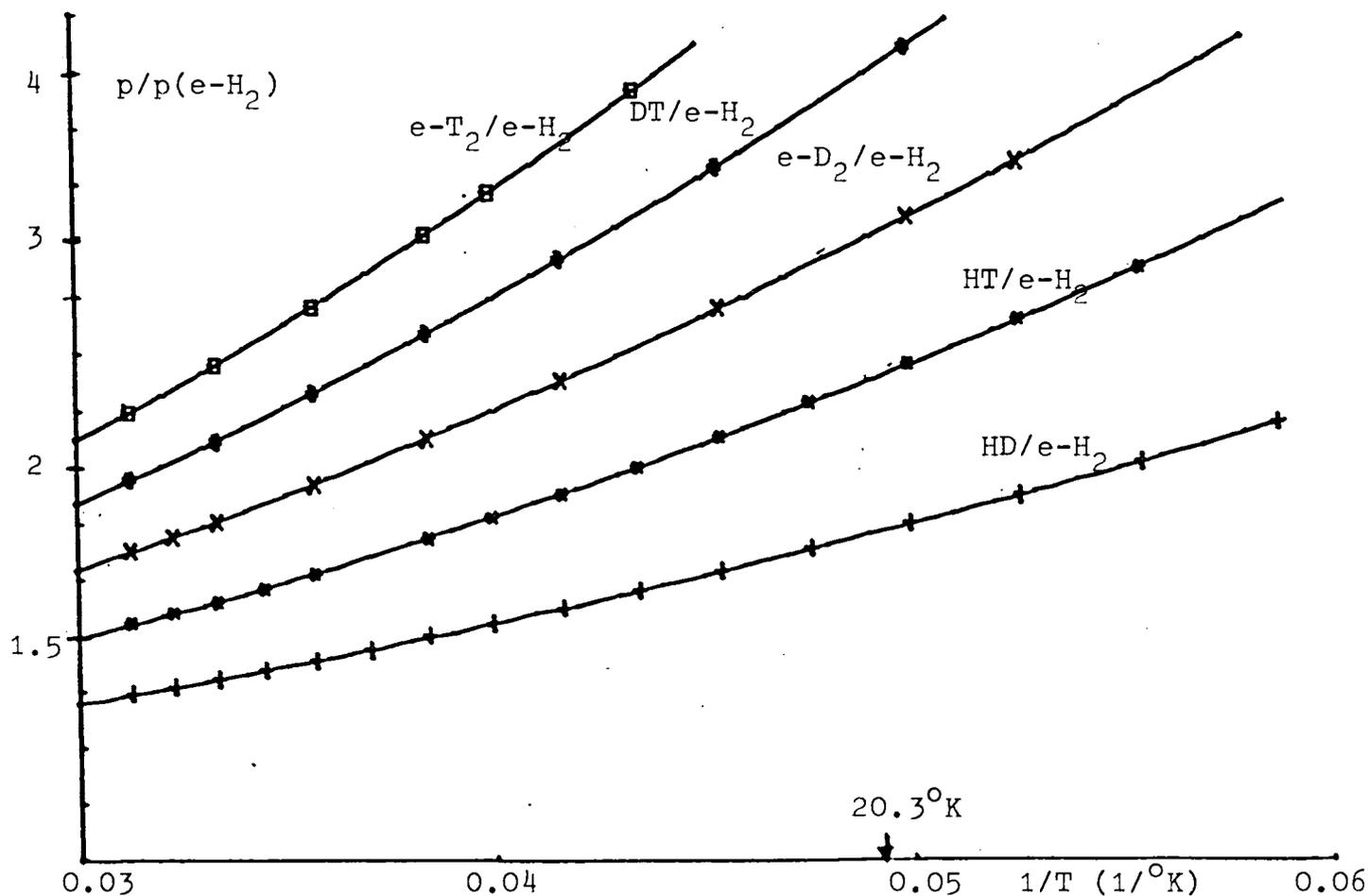
1) Gleichgewichtseinstellung bei Isothermenmessungen

Orthowasserstoff wird besser adsorbiert als Parawasserstoff [White, Lassetre 23], [Bachmann 35]. Wenn man Wasserstoff adsorbiert, hängt der Gleichgewichtsdruck vom Ortho-, Paragehalt ab. Abb. 3.4 zeigt den Druckverlauf mit der Zeit nach Adsorption einer gewissen Menge Wasserstoff. Der starke Druckabfall am Anfang beruht auf der Einstellung des Temperaturgleichgewichtes. (Über dem wärmeren Adsorber stellt sich ein höherer Gleichgewichtsdruck ein.) Zu Beginn der Adsorption hat der Wasserstoff einen Paragehalt von 25%. Dieser erhöht sich langsam auf 50% (Gleichgewichtswert bei 77.4°K). Dadurch wird das Gemisch insgesamt schlechter adsorbiert und der Gleichgewichtsdruck steigt langsam wieder an. Die Einstellung des Ortho-Paragleichgewichtes ließ sich gut mit einer e-Funktion fitten (Abb. 3.4). Es ergaben sich Einstellzeiten von 24.5 ± 1.4 min bei 482 Torr.

	Siedepunkt		kritische Daten		Van der Waals Konstanten	
	T_B (°K)	T_C (°K)	p_C (Torr)	v_C (cm ³ /Mol)	a 10 ⁶	b (cm ³ /Mol)
e-H ₂	20.28	32.99	9705	64.1	0.2421	26.50
n-H ₂	20.39	33.24	9736	67	0.2450	26.62
HD	22.14	35.91	11134	62.8	0.2502	25.15
HT	(22.92)	(37.13)	(11780)	(61.4)	(0.2527)	(24.56)
e-D ₂	23.64	38.26	12373	60.3	0.2554	24.10
n-D ₂	23.67	38.35	12487	59.9	0.2543	23.94
DT	(24.38)	(39.42)	(13300)	(57.8)	(0.2522)	(23.11)
T ₂	(25.04)	(40.44)	(13878)	(56.8)	(0.2544)	(22.72)

eingeklammerte Werte sind berechnete

Abbildung 3.6 Dampfdruckverhältnisse verschiedener isotoper
Wasserstoffmoleküle bezogen auf e-H₂



und 17.8 ± 1.0 min bei 216 Torr. Die Änderung des Paragehaltes von 25% auf 50% rief bei 482 Torr eine Druckänderung von 26 Torr und bei 216 eine von 15 Torr hervor. Die von mir gemessenen Einstellzeiten sind wesentlich kleiner, als die von Bachmann [35] gefundenen. Dieser benutzte für seine Messungen allerdings ein spezielles, weitgehend eisenfreies Molekularsieb.

2) Eluirschromatographie mit Helium als Trägergas

In dem Eluirdiagramm Abb. 3.5 sieht man die Ortho-Para-Umwandlung an der Verschmierung zwischen Ortho- und Parapeak. Ohne Gleichgewichtseinstellung wäre der Orthopeak dreimal so groß wie der Parapeak. Jetzt sind die Höhen schon nahe ihrem Gleichgewichtswert. Daraus läßt sich eine Einstellzeit von etwa 4 min abschätzen. Das ist erheblich weniger, als bei den Isothermenmessungen. Das liegt daran, daß bei der Eluirschromatographie nur kleine Bedeckungsgrade erreicht werden. Dann sind die Wechselwirkungskräfte größer und damit die Einstellzeiten kleiner. Den gleichen Effekt beobachtete Farkas bei Aktivkohle [45].

3.5 Isotopieeffekte bei zwischenmolekularen Wechselwirkungen

Wie in Kapitel 3.1 - 3 gezeigt, haben Isotopieeffekte bei der Rotation und Schwingung der Moleküle erheblichen Einfluß auf makroskopische Größen, wie die mittlere Energie und die spezifische Wärme. Ähnliches ist für die zwischenmolekularen Wechselwirkungen zu erwarten. Die schwereren Isotope werden tiefer in den Wechselwirkungspotentialen sitzen (geringere Nullpunktsenergie) und daher bevorzugt sich in der Phase mit der größeren Wechselwirkung aufhalten.

Siedepunkt, die kritischen und Van der Waals' Konstanten der verschiedenen isotopen Moleküle des Wasserstoffs sind in Tabelle 3.4 zusammengefaßt [Mittelhauser, Thodus 46]. Für H₂ und D₂ ist auch nach der Ortho-, Parazusammensetzung unterschieden. Die n-Form hat die Zusammensetzung für hohe Temperaturen, bei der e-Form hat sich das thermodynamische Gleichgewicht eingestellt.

Die unterschiedlichen Dampfdrucke könnte man zur Trennung der Isotope in einer Tieftemperaturdestillation anwenden. Die Trennfaktoren ergeben sich aus den Dampfdruckverhältnissen und sind in Abb. 3.6 zu finden. In Kapitel 5.5 sind die Trennfaktoren von Adsorption und Destillation miteinander verglichen.

4. Adsorption

4.1 Eigenschaften und Bau der Adsorber

Allen Adsorbentien gleich ist die große innere Oberfläche, die durch zahllose Poren, Spalten und Gänge gebildet ist (Größenordnung $1000 \text{ m}^2/\text{g}$). Dadurch können diese große Gasmengen an der Oberfläche anlagern. Für Wasserstoff werden folgende Adsorbentien benutzt [Akhtar, Smith 28]:

Al_2O_3	Aktivkohlen
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$	Molekularsiebe
Silicagel	

Alle Adsorbentien mit Ausnahme der Molekularsiebe besitzen eine sehr unregelmäßige Porenstruktur. Bei Aktivkohlen kann man die Poren in drei Gruppen einteilen [Dubinin 7]: Makroporen, Übergangsporen und Mikroporen. Die Makroporen mit effektiven Radien von $1000 - 2000 \text{ \AA}$ tragen wegen ihrer geringen Oberfläche von nur $0.5 - 2 \text{ m}^2/\text{g}$ nicht zur Adsorption bei und transportieren nur die Moleküle zu den kleineren Poren. Für die Übergangsporen erhält man bei Radien von $15 - 1000 \text{ \AA}$ Oberflächen von $10 - 500 \text{ m}^2/\text{g}$. Auf der Oberfläche dieser Poren können eine oder mehrere Lagen von Molekülen adsorbiert werden. Die effektiven Radien der Mikroporen von $5 - 14 \text{ \AA}$ sind vergleichbar mit den effektiven Moleküldurchmessern (H_2 2.4 \AA , H_2O 2.6 \AA , Ne 3.2 \AA , Ar 3.83 \AA , Kr 3.94 \AA) [Grubner, Jiru, Ralek 43]. Diese Poren können ganz mit dem Adsorbens gefüllt werden (siehe Anhang A2). In Abb. 4.1 ist die Porenverteilung einer Aktivkohle aufgetragen, die nach verschiedenen Methoden gemessen wurde [Dubinin 7]. Mit Hilfe von Röntgenstreuung ergab sich für die Mikroporen ein effektiver Radius von 7 \AA und ein Mikroporenvolumen von $0.19 \text{ cm}^3/\text{g}$, vergleichbar mit einer Oberfläche von etwa $200 \text{ m}^2/\text{g}$. Bei Aktivkohle tragen damit sowohl die Übergangsporen als auch die Mikroporen zur Adsorption bei.

4.2 Aufbau der Molekularsiebe [Lee 42], [Grubner, Jiru, Ralek 43]

Die Molekularsiebe oder Zeolithe gehören zu der Gruppe der Silicate. Sie kommen natürlich als Minerale vor und werden auch in großem Umfang synthetisch hergestellt. Ihre Grundformel lautet:



Das Grundgerüst besteht aus miteinander verknüpften tetraedrischen

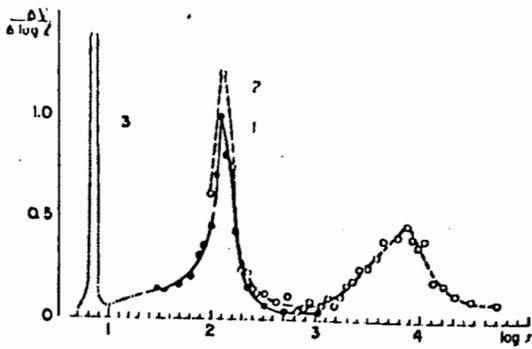


Abbildung 4.1

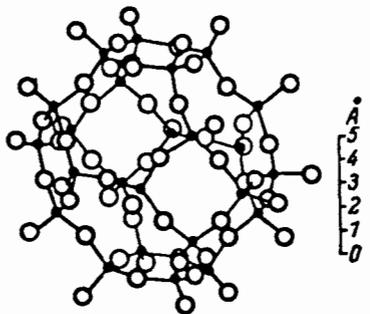
Porenverteilung einer Aktivkohle
Dubinin [7]

Fig. 1. Differential curve of pore volume distribution according to effective radii for active carbon from wood (v , cm.³/g., r , Å).

Tabelle 4.1 Eigenschaften einiger Molekularsiebe

Name	Summenformel	Poren-durchmesser	Schüttdichte ⁺
3A	$K_9Na_3(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12} \cdot 27 H_2O$	3.8 Å	0.75 g/cm ³
4A	$Na_{12}(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12} \cdot 12 H_2O$	4.2 Å	0.69 g/cm ³
5A	$Ca_{4.5}Na_3(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12} \cdot 30 H_2O$	5.0 Å	-
10X	$Na_{80}(Al_{80}Si_{112}O_{384}) \cdot x H_2O$	8 Å	0.57 g/cm ³
13X	$Ca_{30}Na_{20}(Al_{80}Si_{112}O_{384}) \cdot x H_2O$	10 Å	
AW 300	?	3-4 Å	
AW 500	?	4-5 Å	

⁺ für Granalien mit 1.5 mm Ø

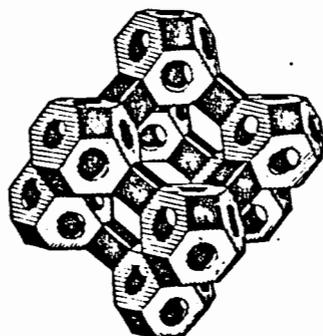


● - Si, Al
○ - O

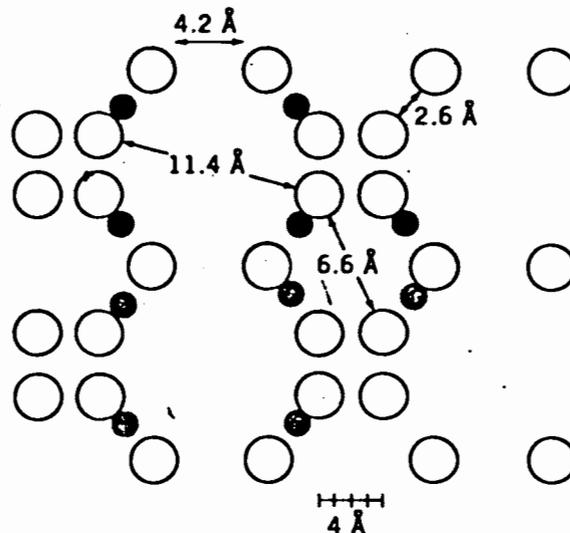
Kubooktaedrisches Bauelement Abb. 4.2

Abbildungen 4.2 - 4

Struktur der Molekularsiebe vom Typ A



Modell der Struktur des A-Typs Abb. 4.3



Unit cell of type 4A molecular sieve. Abb. 4.4

SiO₄-Gruppen. Ein Teil der SiO₄-Gruppen kann durch AlO₄⁻-Gruppen ersetzt werden. Der dadurch entstehende negative Ladungsüberschuß wird durch Kationen wie Na⁺, Ca²⁺ ausgeglichen, die dem Gitter angelagert sind oder feste Gitterplätze haben. In dem so aufgebauten Gitter entstehen Hohlräume und Kanäle, die mit Wasser gefüllt sind. Viele Zeolithe verlieren beim Erhitzen das Wasser, ohne daß ihre Struktur zerstört wird. In den frei gewordenen Hohlräumen können andere Moleküle adsorbiert werden. Durch Veränderung des Al/Si-Verhältnisses entstehen verschiedene Kristallstrukturen, gekennzeichnet durch verschiedene Buchstaben. Weiterhin kann man die Eigenschaften der Molekularsiebe durch Änderung der Kationen beeinflussen, die zum Teil recht locker gebunden sind und leicht in entsprechenden Kationenlösungen ausgetauscht werden können [43]. Die Kationen beeinflussen kaum die Kristallstruktur, dafür aber den Öffnungsradius der Hohlräume. So kann man sehr gezielt Hohlräume bestimmter Formen und Öffnungsradien herstellen.

In Tabelle 4.1 sind einige handelsübliche Molekularsiebe aufgeführt. Im folgenden ist die Struktur der Molekularsiebe des Typs A genauer beschrieben.

Sie besitzen kubische Symmetrie. Die Bauelemente sind Kubooktaeder aus 24 Al + Si-Atome, die mittels 36 O-Atomen, wie in Abb. 4.2 gezeigt, miteinander verbunden sind. Jeder Kubooktaeder ist mit 6 anderen durch Sauerstoffbrücken aus je 4 Sauerstoffionen verbunden, so daß sich die Struktur von Bild 4.3 ergibt. Dadurch entstehen zwei Systeme von miteinander verbundenen Hohlräumen. Die kleinen, im Innern der Kubooktaeder, haben einen kleinen Eingang von nur 2.6 Å Ø bei einem inneren Durchmesser von 6.6 Å, zu klein, um Moleküle zu adsorbieren. Die großen Hohlräume zwischen den Kubooktaedern von 11.4 Å Durchmesser sind beim Molekularsieb NaA durch Zugänge von 4.1 - 4.3 Å Ø miteinander verbunden. Werden die Na⁺-Ionen durch die größeren K⁺-Ionen ersetzt, so verringert sich der Radius der Verbindungsöffnungen auf etwa 3.8 Å (Molekularsieb 3A). Tauscht man zwei Na⁺-Ionen durch 1 Ca²⁺-Ion aus, so erhält man das Molekularsieb 5A mit einem Porenradius von etwa 5 Å.

Von 1844 Å³ Volumen der Elementarzelle sind 775 Å³ Volumen der großen Hohlräume. Sie machen damit 42 % des Gesamtvolumens der Molekularsiebkristalle aus. Durch die engen Poren können Molekularsiebe sehr selektiv adsorbieren. Moleküle mit Durchmessern größer als die Öffnungen werden nicht adsorbiert.

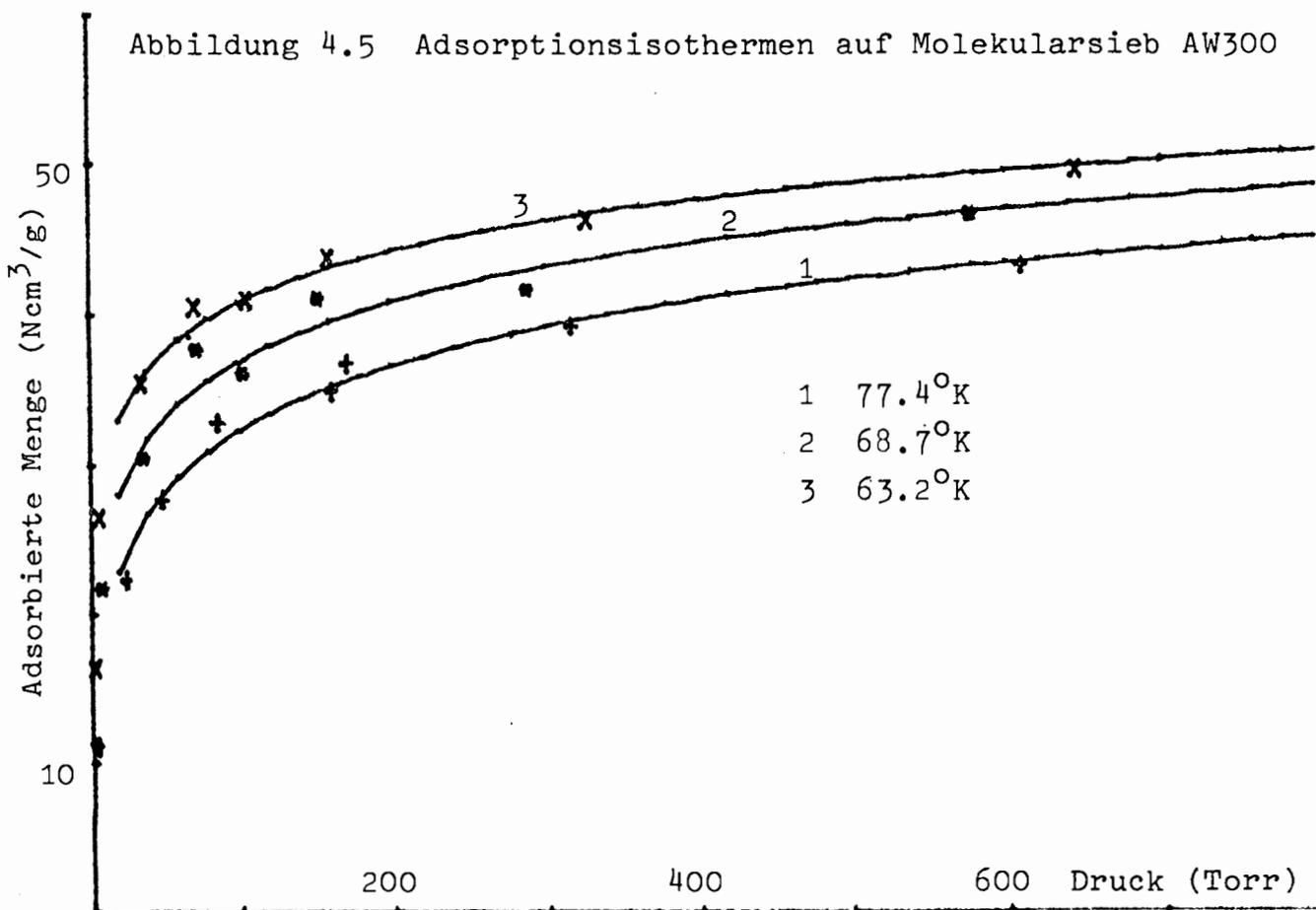
Molekularsiebe sind auch bei hohen Temperaturen stabil. Erst ab

Tabelle 4.2 Liste der Adsorber

Konstanten der Dubinin-
schen Gleichung (4.5)

	Form	Schüttdichte (g/cm ³)	a ₀ (Ncm ³ /g)	E(cal/Mol)	n
Aktivkohle Desorex F12	1 mm Stäbchen	0.355 0.393	354+8	895+11	1.92+0.05
Aktivkohle Merck	0.3-0.5 mm Ø	0.372	289+2	857+2	1.83+0.01
Aktivkohle [11]	?	H ₂ :	289+8	944+10	1.99+0.07
		D ₂ :	308+5	960+8	1.92+0.04
Molekularsieb AW300	0.5-0.7 mm Ø	0.771	63+4	1223+46	1.79+0.17
Molekularsieb 5A	0.5-0.7 mm Ø	0.703	137+3	1085+8	2.68+0.07
Molekularsieb 4A					
Union Carbide	0.5-1.0	0.693	148+3	1153+11	2.31+0.08
Merck Probe 1	0.5-0.7	0.717	159+2	1155+7	2.20+0.03
Probe 2	0.35-0.5	0.689	177+6	1113+19	2.10+0.09
	0.5-0.7	0.685	169+4	1131+12	2.25+0.07

Abbildung 4.5 Adsorptionsisothermen auf Molekularsieb AW300



550°C beginnt sich beim Molekularsieb 5A die Kristallstruktur zu ändern, bei 670°C ist sie zerstört [Thomas, Mange, Eyraud 44]. Zum Entfernen des Wassers (28 - 32 Gewichts-%) kann man sie deshalb bis 450° ausheizen. Bei 350°C und einem Wasserpartialdruck von 3 Torr sind immerhin noch 1 Gewichts-% Wasser adsorbiert [43].

Die Molekularsiebe kristallisieren in kleinen Kristallen von 0.1 -10 µm Durchmesser und sind in dieser Form ungeeignet für Adsorberkolonnen. Sie werden daher mit einer Bindemittelzugabe von 5-20% zu Kugeln oder Körnern granuliert. Dadurch entsteht eine sekundäre Porenstruktur, deren effektive Radien in der Größenordnung von 100 - 3000 Å liegen. Diese beeinflussen wesentlich den Transport zu den primären Poren, tragen aber wegen ihrer geringen Oberfläche nicht zur Adsorption bei (Siehe Kapitel 6.1). In einer Adsorberkolonne mit granuliertem Molekularsieb verteilt sich das Volumen dann etwa so

Molekularsieb	5A [42]	4A [43]	4A gemessen
festes Molekularsieb und Bindemittel	26 %	22 %	28 % (Anhang A1)
interkristalline Hohlräume	19 %	15 %	13,3 % (Anhang A2)
sekundäre Poren	23 %	26 %	-
Gasraum	32 %	27 %	-

Adsorbiert wird im wesentlichen nur in den primären Poren, die beim Molekularsieb 4A 15% des Volumens der Adsorberkolonne ausmachen.

4.3 Grundbegriffe der Adsorption

Moleküle werden adsorbiert, weil sie mit den Atomen der Festkörperoberfläche in Wechselwirkung treten. Einmal können sie an der Oberfläche chemisch gebunden werden (Chemisorption) oder durch Van der Waals'sche Kräfte angezogen werden (Physisorption). Die Van der Waals'schen Kräfte umfassen Dipol-Dipol- und ähnliche elektromagnetische Wechselwirkungen. Das adsorbierte Molekül kann man sich in einem Potentialtopf sitzend denken, der sich aus den anziehenden Van der Waals' Kräften und abstoßenden Kräften zusammensetzt, wenn das Molekül der Oberfläche zu nahe kommt. Die Physisorption ist mit einer Kondensation vergleichbar, mit dem Unterschied, daß man einen zusätzlichen Freiheitsgrad hat.

Abbildung 4.6 Adsorptionsisothermen auf Aktivkohlen

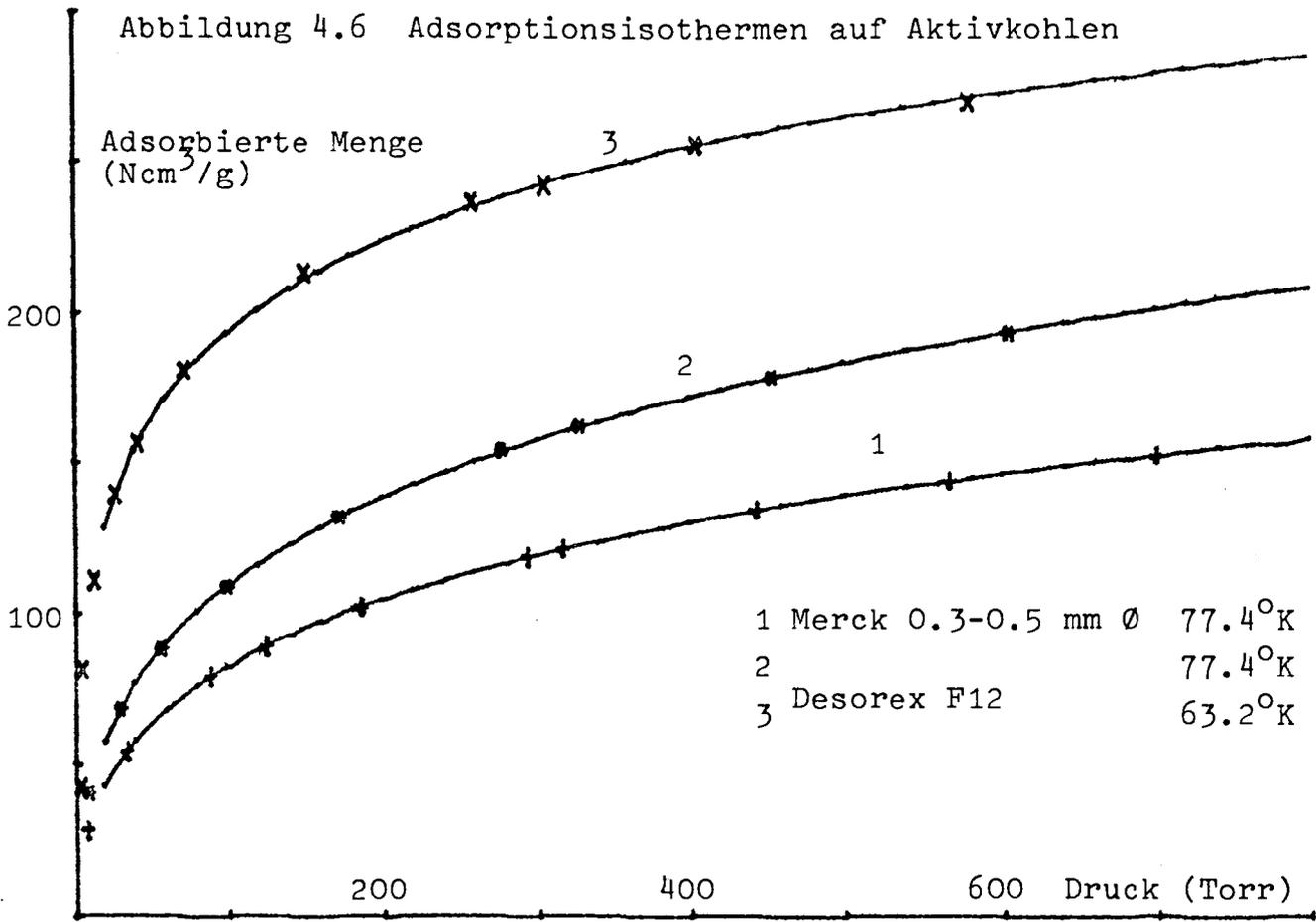
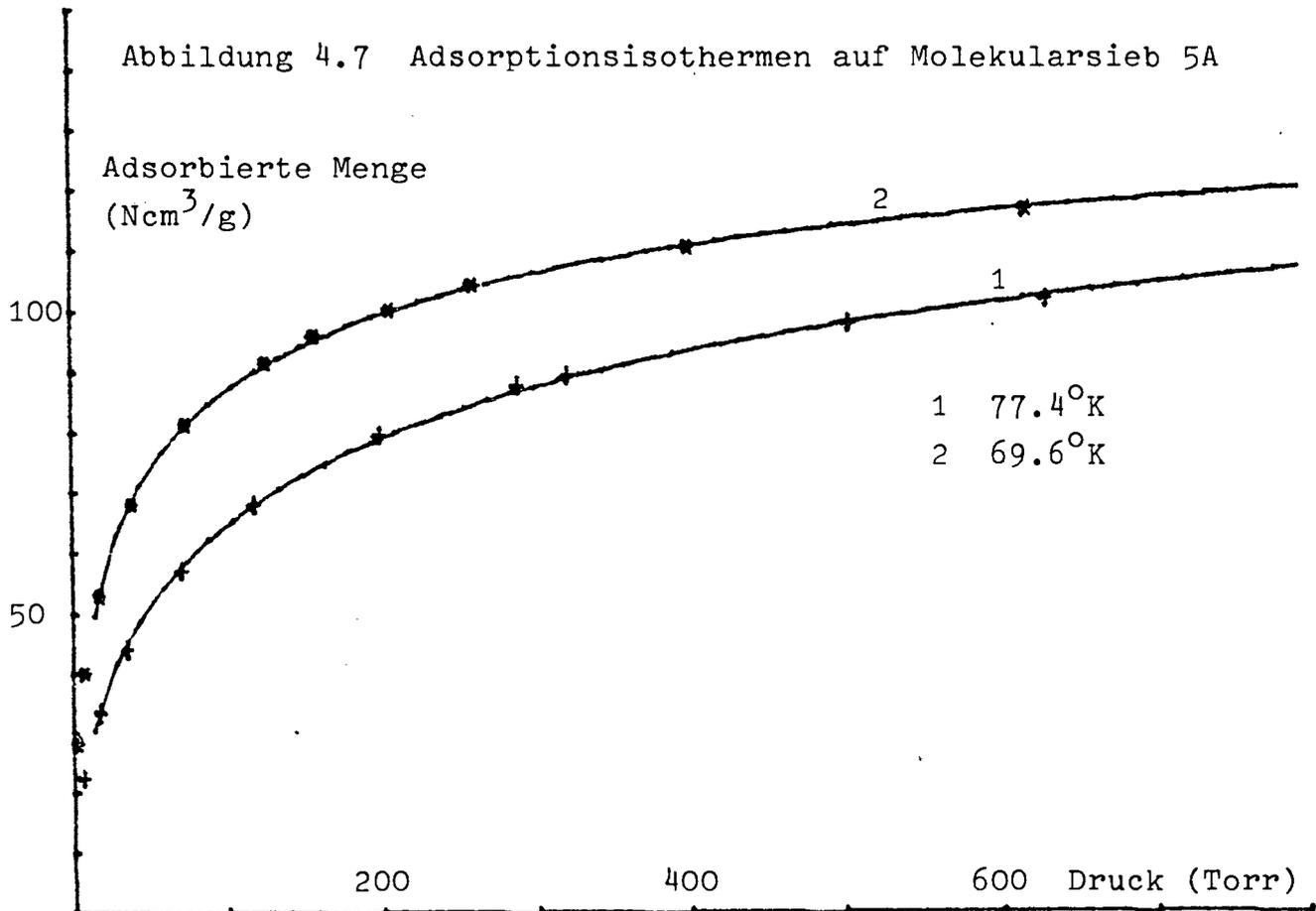


Abbildung 4.7 Adsorptionsisothermen auf Molekularsieb 5A



Infolgedessen hat man bei der Adsorption drei Zustandsgrößen: Die Temperatur T, der Druck p und die adsorbierte Menge a. Hält man die Temperatur durch ein Wärmebad konstant und mißt die Abhängigkeit der adsorbierten Menge vom Druck, so spricht man von einer Isotherme. Analog definiert man Isostere und Isobare.

$$(4.1) \quad \begin{array}{lll} a = a(p) & T = \text{Konst.} & \text{Isotherme} \\ a = a(p,T) & p = p(T) \quad a = \text{Konst.} & \text{Isostere} \\ & a = a(T) \quad p = \text{Konst.} & \text{Isobare} \end{array}$$

Bei der Adsorption als exothermem Vorgang wird immer Wärme frei. Die Clausius-Clapeyronsche-Gleichung für den Phasenübergang gasförmig - flüssig in der Form

$$(4.2) \quad \frac{\partial \ln p}{\partial 1/T} = - \frac{\Delta H}{R} \quad \Delta H \text{ Verdampfungswärme}$$

läßt sich auf die Adsorption übertragen, wenn man die adsorbierte Menge konstant hält (Siehe Anhang A2.1)

$$(4.3) \quad \left(\frac{\partial \ln p}{\partial 1/T} \right)_a = - \frac{q_{st}}{R} \quad q_{st} \text{ isostere Adsorptionswärme}$$

Beide Gleichungen setzen ideales Gasverhalten voraus. Ist die Adsorptionswärme von der Temperatur unabhängig, so ergeben sich in der Darstellung $\ln p$ gegen $1/T$ lineare Isosteren.

Auf allen in Abschnitt 4.1 erwähnten Adsorbentien wird Wasserstoff physisorbiert. Man erwartet, daß er schon bei wesentlich höheren Temperaturen als seinem Siedepunkt nennenswert adsorbiert wird, da die Wechselwirkungskräfte zwischen Wasserstoffmolekülen und dritten sicher höher sind, als zwischen ihnen selbst. Die adsorbierte Menge wird mit dem Druck erst schnell und dann langsam ansteigen, bis der Grenzwert erreicht ist, daß alle Adsorptionsplätze besetzt sind bzw. die Mikroporen ganz gefüllt sind.

4.4 Isothermen und Isosterenmessung

Isothermen und Isosteren lassen sich leicht volumetrisch messen. Bei Isothermen läßt sich die adsorbierte Menge aus der Druckänderung bestimmen, wenn man den Adsorberkolben (Druck q_0 , Volumen V_{ad} , adsorbierte Menge a_0) mit einem Vorratskolben (Druck p_0 , Volumen V_0) verbindet. Es stellt sich der Druck q_1 und die neue adsorbierte Menge a_1 ist dann

$$(4.4) \quad a_1(q_1) = a_0(q_0) + V_0 (p_0 - q_1) + V_{ad} (q_0 - q_1)$$

Diesen Schritt kann man mehrmals wiederholen und sowohl Wasserstoff adsorbieren ($p_0 > q_0$) oder desorbieren ($p_0 = 0$) und so Isother-

Abbildung 4.8 Adsorptionsisothermen auf Molekularsieb 4A (Union Carbide)

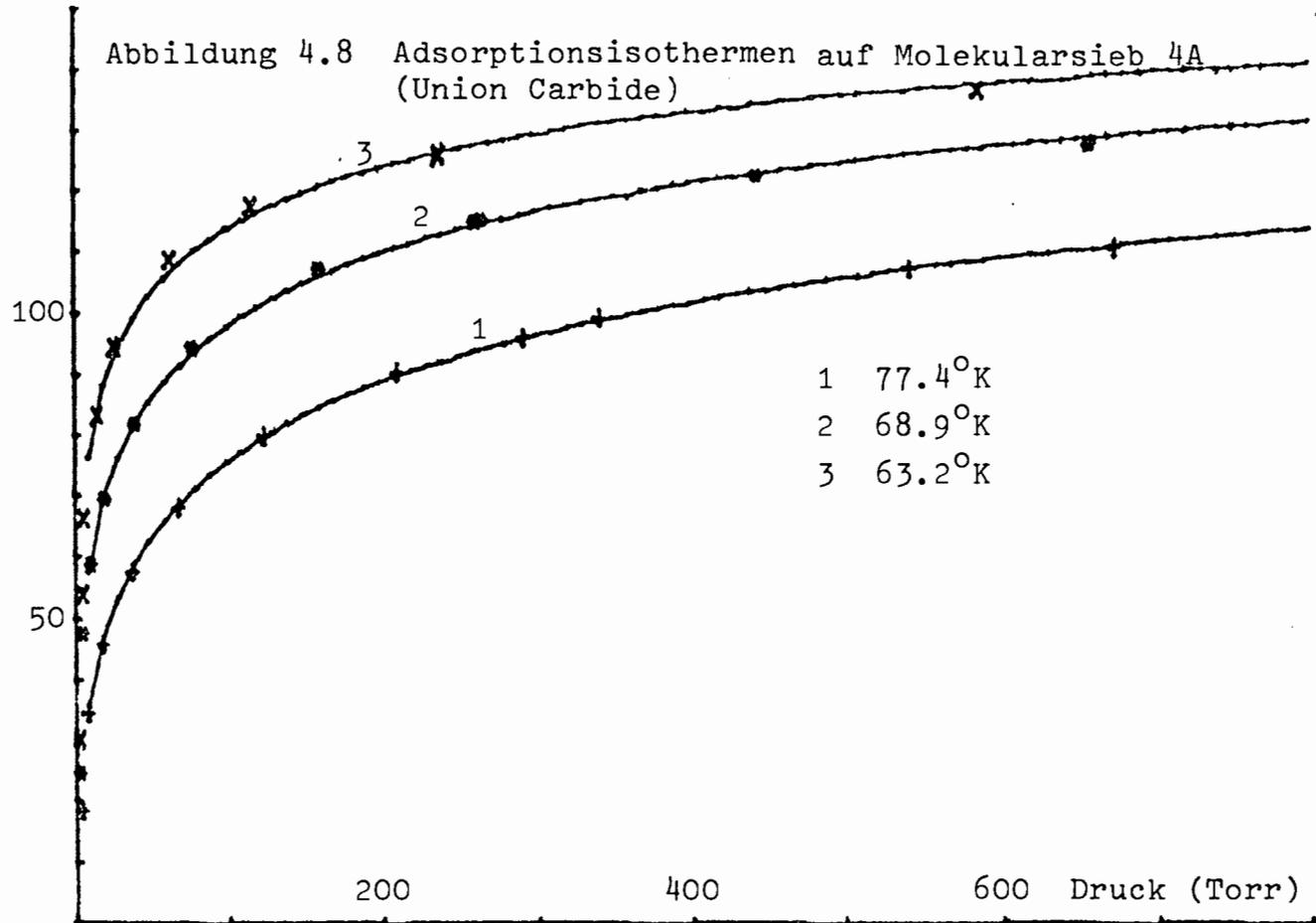
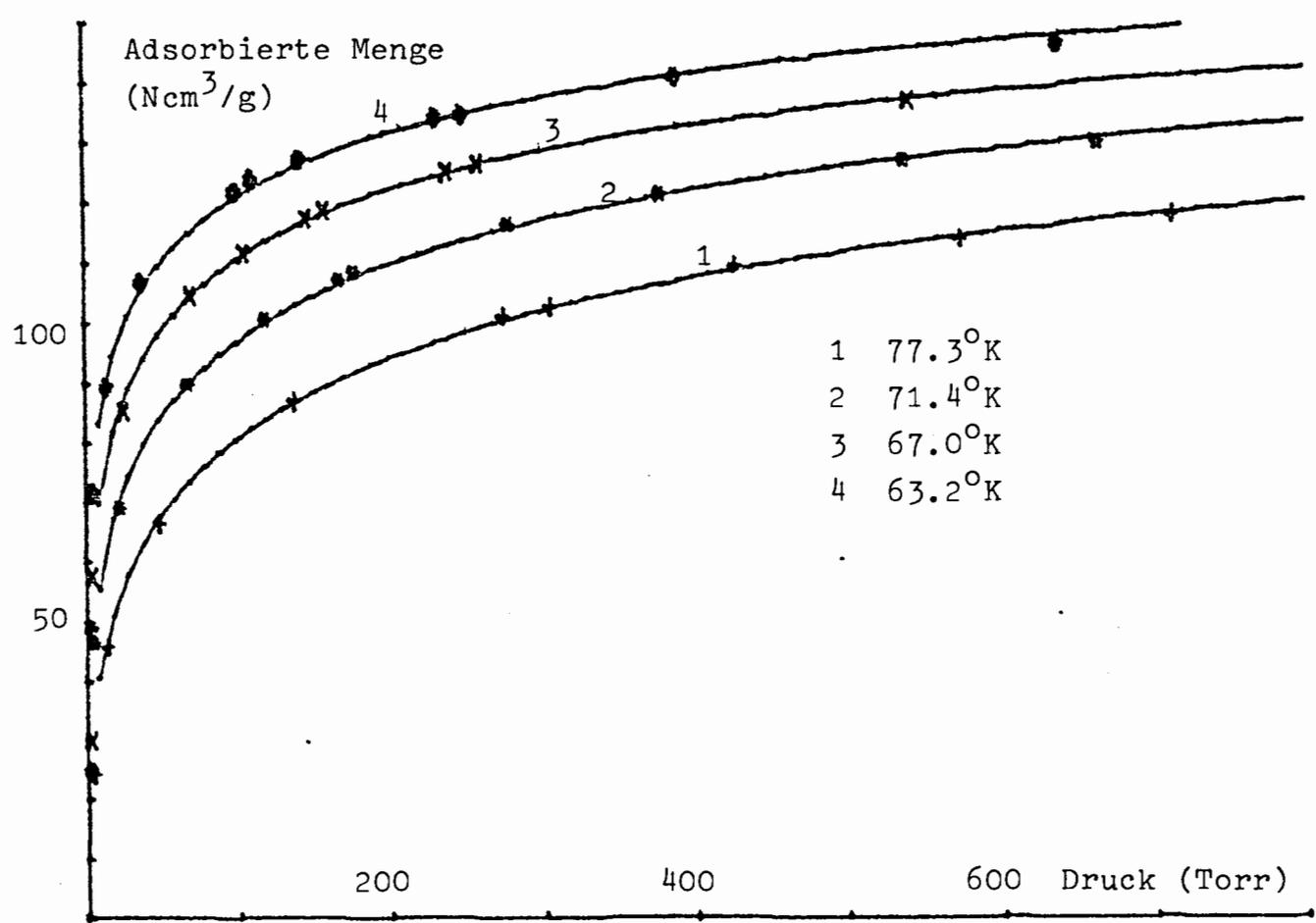


Abbildung 4.9 Adsorptionsisothermen auf Molekularsieb 4A (Merck Probe 1)



men "auf- und abfahren".

Bei der Isosterenmessung adsorbiert man eine Menge a_0 auf dem Adsorber und es stellt sich der Gleichgewichtsdruck q_0 ein. Bei möglichst kleinem Totvolumen im Gasraum, um die adsorbierte Menge nicht zu verändern, variiert man die Temperatur des Kältebades und mißt den Gleichgewichtsdruck q als Funktion der Temperatur. Beide Messverfahren sind in Anhang A2 genauer beschrieben.

Von den in Kapitel 4.1 erwähnten Adsorbentien wurden für die Messungen nur Molekularsiebe und Aktivkohlen benutzt. Silicagele haben etwa nur die Hälfte, Al_2O_3 nur ein Viertel der Adsorptionskapazität von Aktivkohlen und Molekularsieben [Grubner, Jiru, Ralek 43]. Es wurden Isothermen von den in Tabelle 4.2 aufgeführten Adsorbentien gemessen. Als Kältebad wurde flüssiger Stickstoff benutzt. Durch Sieden unter vermindertem Druck stand ein Temperaturbereich von 63.2 bis 77.4°K zur Verfügung (63.2°K Gefrierpunkt, 77.4°K Siedepunkt unter Normalbedingungen).

4.5 Diskussion der Messergebnisse

a) eigene Isothermenmessungen

In den Abb. 4.5-9 sind die Isothermen für verschiedene Adsorbentien aufgetragen. Dargestellt ist jeweils die adsorbierte Menge in Ncm^3/g als Funktion des Drucks in Torr. Alle Isothermen zeigen den erwarteten Verlauf von steiler Anfangssteigung und langsamem Erreichen eines Grenzwertes. Die Isothermen für die Molekularsiebe verlaufen stärker gekrümmt als die der Aktivkohlen.

Alle Isothermen lassen sich gut mit der Gleichung von Dubinin fitten (Siehe Anhang A2):

$$(4.5) \quad a = a_0(T) \cdot \exp \left\{ - \left[\frac{RT}{E} \ln \left(\frac{T}{T_c} \cdot \frac{p_c}{p} \right) \right]^n \right\}$$

T_c und p_c sind die kritischen Daten von Wasserstoff, E eine charakteristische Adsorptionsenergie und n ein Parameter für die Krümmung der Isotherme. $a_0(T)$ ist das temperaturabhängige maximale Füllvermögen der Mikroporen, das mit fallender Temperatur zunimmt (Anhang A2). Die Isothermen wurden einzeln mit einem Fitprogramm für nicht-lineare Parameter gefittet, um die Parameter E , n , $a_0(T)$ und deren Fehler zu erhalten. Es bestätigte sich, daß E und n - unabhängig von der Temperatur - innerhalb der Fehlergrenzen konstant blieben, während a_0 mit fallender Temperatur stieg. Ein simultaner Fit aller Isothermen eines Adsorbentien mit gemeinsamem E und n und individuellem

Abbildung 4.9 Vergleich von Adsorptionsisothermen verschiedener Proben Molekularsieb 4A bei 77.4°K

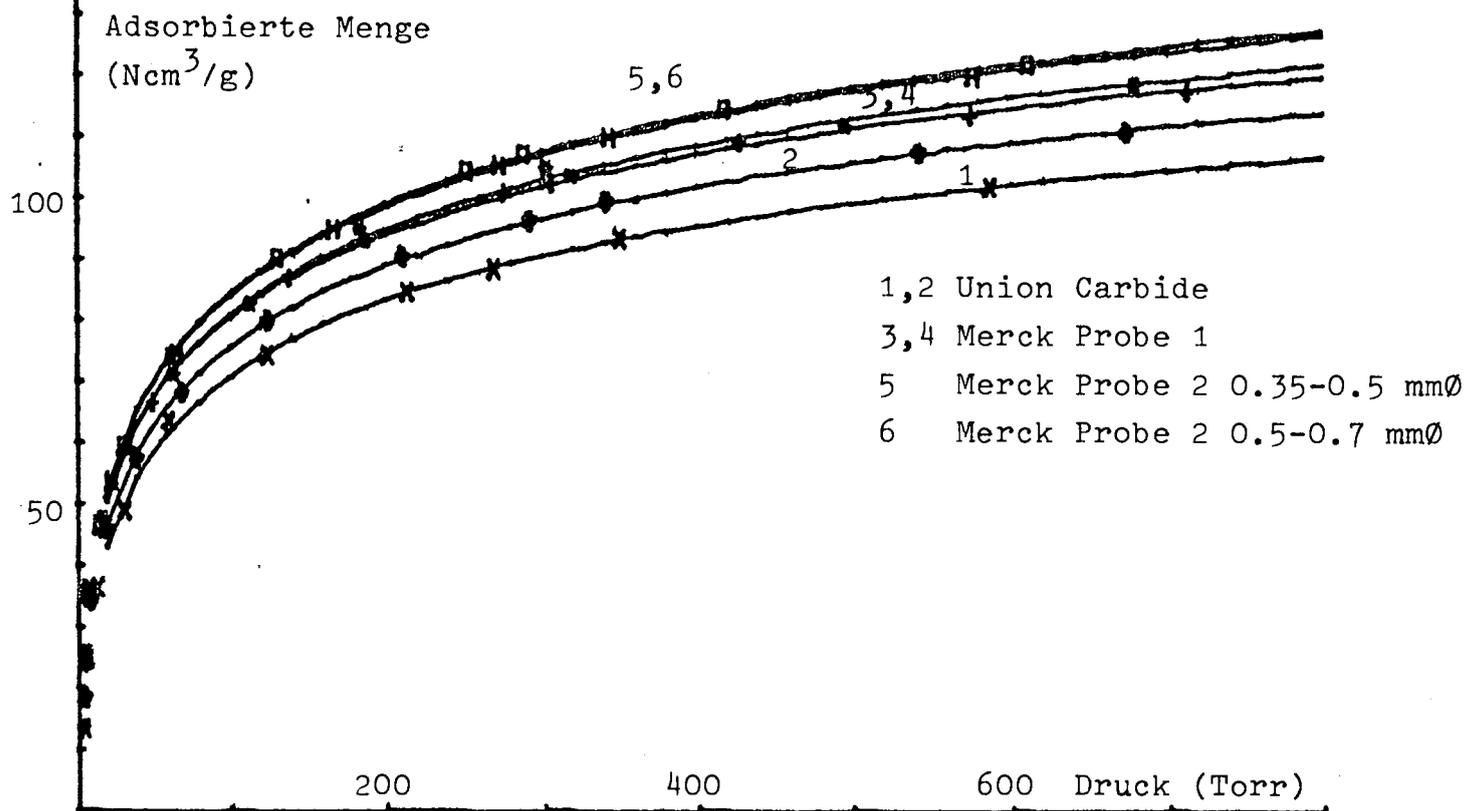
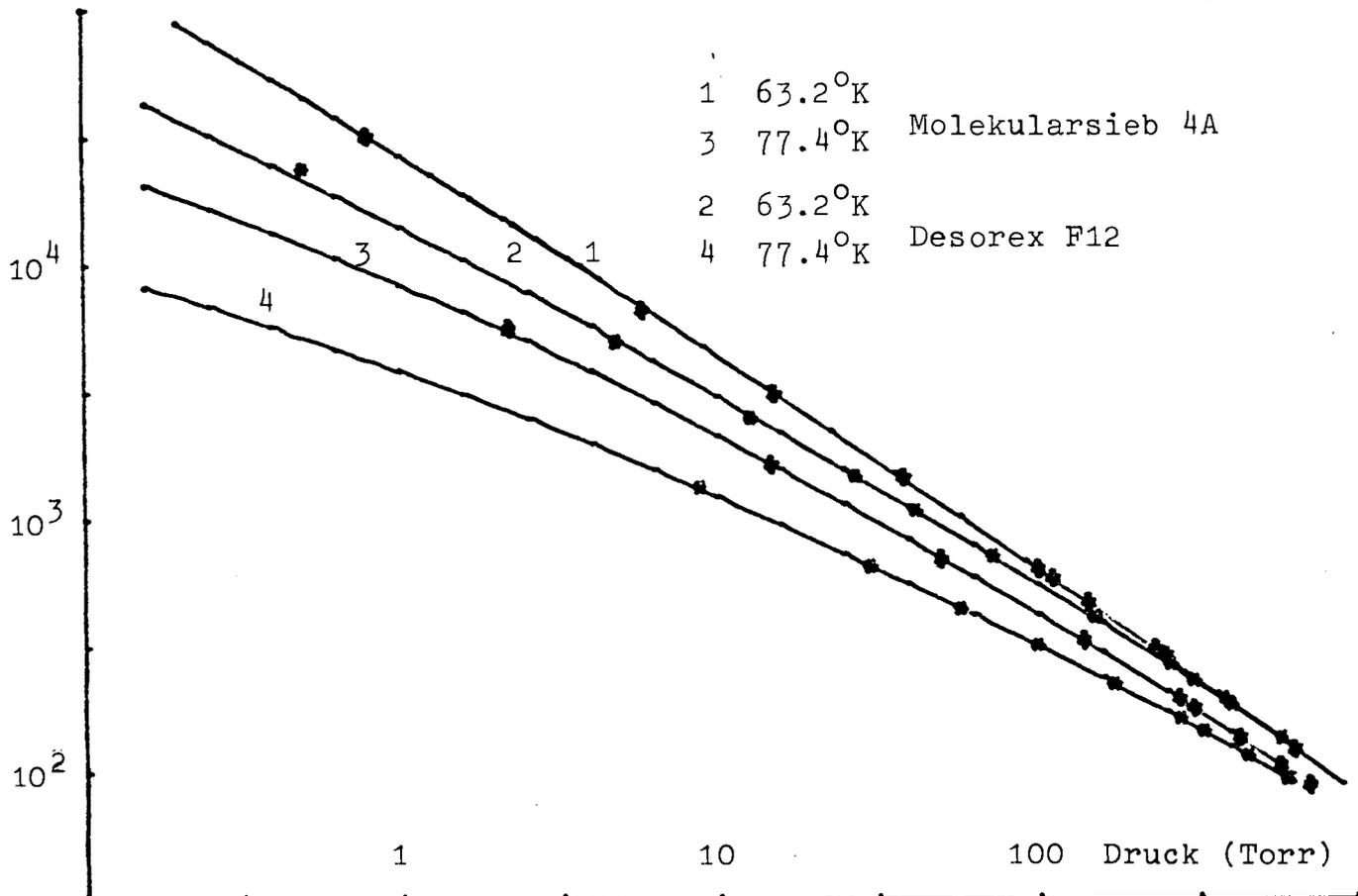


Abbildung 4.10 Standardvolumenlöslichkeit y^* als Funktion des Drucks (doppeltlogarithmische Auftragung)



a_0 brachte keine Verschlechterung der Standardabweichung. Diese lag zwischen 0.3 und $1 \text{ Ncm}^3/\text{g}$ und entspricht mit ihrem unteren Wert etwa dem erwarteten Meßfehler von Druck und Volumen. Vor allem bei den Molekularsieben lag sie eher an der oberen Grenze von $1 \text{ Ncm}^3/\text{g}$. Die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes dauerte für die Molekularsiebe länger und wurde wahrscheinlich nicht sorgfältig genug abgewartet (Siehe Anhang A1).

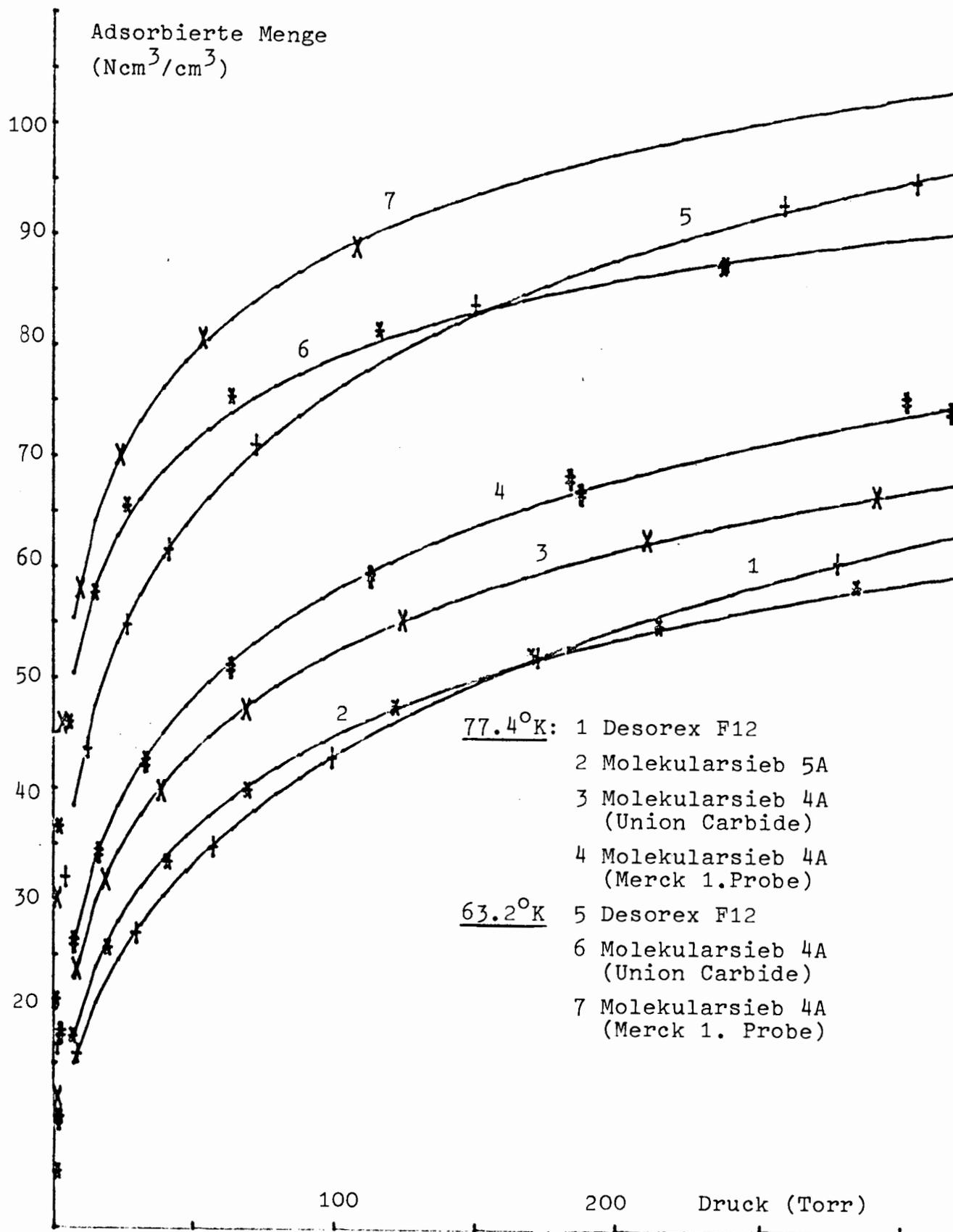
Ein Vergleich der Konstanten E , n und a_0 (77.4°K) der Dubininschen Gleichung in Tabelle 4.2 zeigt, daß diese Theorie eine gute Beschreibung der Adsorption liefert. Die beiden Aktivkohlen haben die geringste charakteristische Energie mit etwa 870 cal/Mol , Molekularsieb 5A 1085 cal/Mol . Alle 4 Proben von Molekularsieb 4A haben innerhalb der Fehler gleiche E und n -Werte, wie man es auch von ihrem identischen inneren Aufbau erwarten sollte. Sie unterscheiden sich lediglich in ihrer Adsorptionskapazität a_0 , was leicht durch schwankende Beimischungen von Bindemitteln bei der Herstellung verständlich wird.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen wurde durch mehrmaliges Messen gleicher Proben getestet (Abb. 4.10). Während sich die Isothermen verschiedener Proben deutlich unterscheiden (Schwankungsbreite $\pm 10\%$), stimmen die Messungen an gleichen um besser als 2% überein. Nur die Probe des Molekularsiebs 4A von Union Carbide macht hier eine Ausnahme. Vielleicht wurde bei einer der Messungen das Molekularsieb nicht gut ausgeheizt. (Siehe Anhang A1, A2)

Das Molekularsieb AW 300 fällt aus der Reihe der anderen heraus. Es adsorbiert nur etwa die Hälfte an Wasserstoff wie die anderen, hat eine hohe charakteristische Energie und zeigt nicht die Zunahme der a_0 -Werte mit fallender Temperatur. Beim Messen der Isotherme waren die Einstellzeiten erheblich größer als bei den anderen; noch nach einer Stunde veränderte sich der Druck leicht. (Deshalb auch die große Streuung der Messwerte.) Die viel größere Einstellzeit des Adsorptionsgleichgewichtes deutet auf eine Aktivierungsenergie hin, die nötig ist, daß die Wasserstoffmoleküle in die Hohlräume gelangen. Das passt mit dem kleinen Porendurchmesser von $3-4 \text{ \AA}$ zusammen (Tabelle 4.1) und der hohen charakteristischen Energie E . Wegen der nötigen Aktivierungsenergie nehmen die Einstellzeiten für tiefere Temperaturen exponentiell zu, und können damit eine Zunahme der Adsorptionskapazität a_0 kompensieren.

In Abb. 4.11 sind die Adsorptionsfähigkeiten der verschiedenen Adsorber miteinander verglichen. Hierzu wurde die adsorbierte Menge in Ncm^3/g mit der Schüttdichte (Tabelle 4.2) multipliziert und die sich daraus ergebende adsorbierte Menge in Ncm^3/cm^3 Kolonne in

Abbildung 4.11 Vergleich der Adsorptionsfähigkeit verschiedener Adsorber für Wasserstoff bei 77.4 und 63.2°K



in der Abbildung aufgetragen. Durch Schwankungen der Schüttdichten ergibt sich für den Vergleich eine Unsicherheit von 5 %. Molekularsieb 4A (von Merck) ist der beste Adsorber, vor allem bei kleinen Drucken, wegen der starken Isothermenkrümmung. Bei niederen Drucken werden von allen Adsorbieren noch erhebliche Mengen adsorbiert. Auch der Gewinn durch die tiefere Temperatur von 63.2°K gegenüber 77.4°K ist erheblich: Bei 100 Torr werden mit 89 statt 59 Ncm^3/cm^3 etwa die 1.5-fache Menge adsorbiert. Im Vergleich zum Trennrrohr (Kapitel 1) bekommt man im gleichen Volumen die 30 - 100 fache Menge an Wasserstoff unter.

Die Untersuchung der Isothermen hat damit sowohl den besten Adsorber ergeben, als auch die Möglichkeit mit Hilfe der Dubinin'schen Theorie aus einer Isotherme auf Isothermen bei anderen Temperaturen zu schließen: Gleichung (4.5); siehe auch Anhang A2.

b) Vergleich mit Messungen anderer Autoren

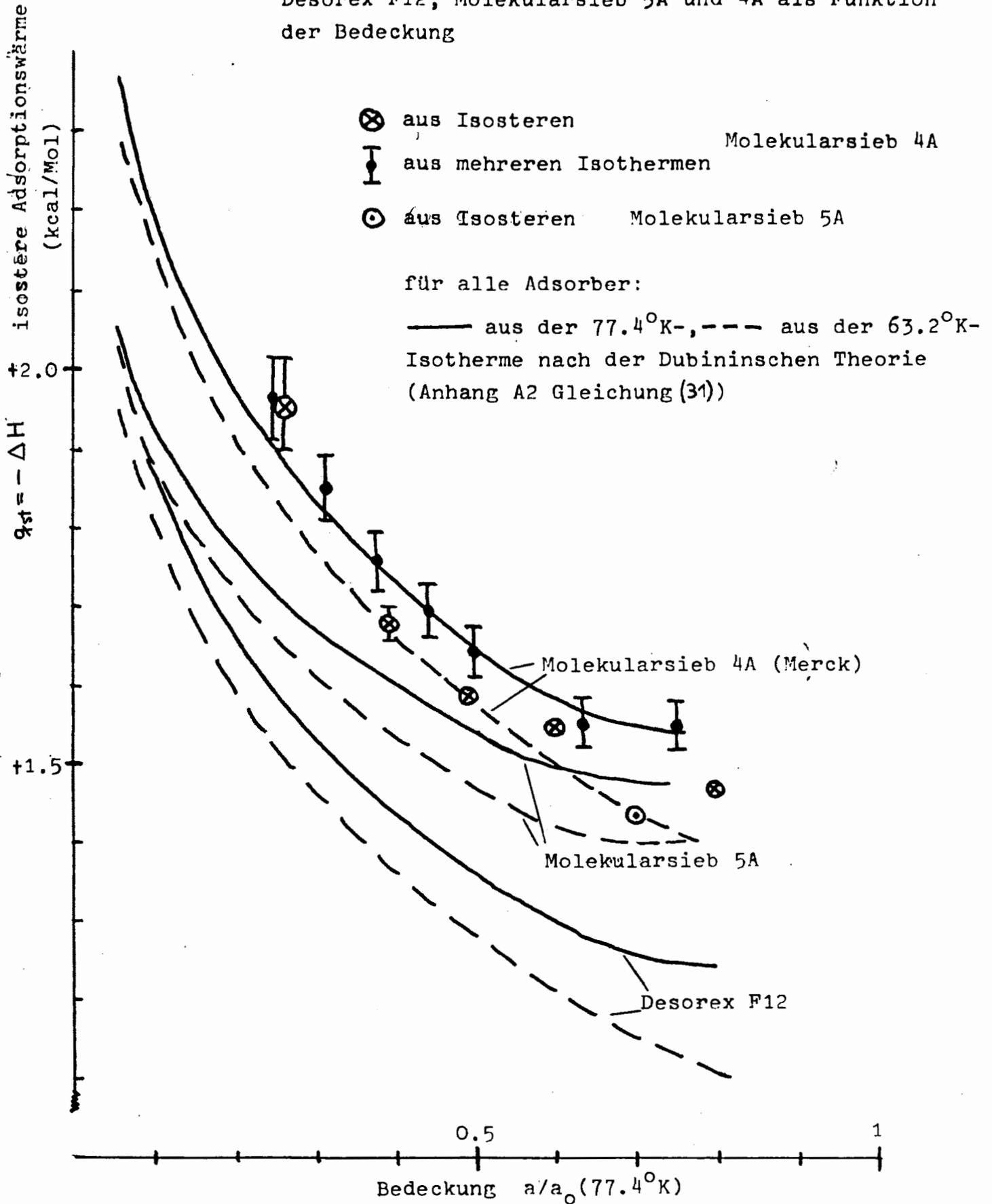
Basmadjian [12] und Van Dingenen, Van Itterbeek [11] haben Isothermen für Wasserstoff (H_2) und Deuterium (D_2) auf verschiedenen Adsorbieren gemessen. Leider enthält die erste Arbeit nur Isothermendaten in Form einer Graphik, so daß ein genauer Vergleich nicht möglich ist. Die Übereinstimmung scheint aber gut zu sein, bis auf die unterschiedlichen Adsorptionskapazitäten für die Molekularsiebe 4A und 5A. Basmadjian findet für das Sieb 4A eine geringere Adsorptionskapazität ($80 \text{ Ncm}^3/\text{g}$ bei 400 Torr, 75°K) und für 5A eine größere ($115 \text{ Ncm}^3/\text{g}$ bei 400 Torr, 75°K), während ich 105 bzw. $92 \text{ Ncm}^3/\text{g}$ bei 400 Torr und 77.4°K gemessen habe. Die Abweichungen liegen aber in der gleichen Größenordnung wie die von mir gefundenen Schwankungen der Adsorptionskapazität a_0 für verschiedene Proben gleichen Molekularsiefs. Die Daten von Van Dingenen [11] für Aktivkohle ergaben, nach Dubinin gefittet, gute Übereinstimmung mit den Konstanten meiner Isothermen.

D_2 wird besser adsorbiert als H_2 . Erstaunlicher Weise unterscheiden sich die charakteristischen Energien für H_2 und D_2 nur sehr wenig. Dagegen ist das maximale Füllvermögen a_0 für Deuterium etwa 7% größer (Tabelle 4.2).

c) Isostere Adsorptionswärme

Diese wurde auf drei voneinander unabhängigen Wegen ermittelt:
1) Aus den bei Auftragung von $\ln p$ gegen $1/T$ wie erwartet linearen Isosteren ergab sich, wie in Anhang A1 beschrieben, aus der Steigung die isostere Adsorptionswärme.

Abbildung 4.12 Isostere Adsorptionswärme von Wasserstoff auf Desorex F12, Molekularsieb 5A und 4A als Funktion der Bedeckung



- 2) Aus drei oder mehr Isothermen konnte man ebenfalls den Druck p als Funktion der Temperatur T bei konstanter adsorbierter Menge bestimmen und daraus, wie in Fall 1), die Adsorptionswärme bestimmen.
- 3) Schließlich ergibt sich diese auch direkt aus der Theorie des "Micropore Fillings" (siehe Anhang A2.4).

In Abb. 4.12 ist die isostere Adsorptionswärme als Funktion der adsorbierten Menge für drei Adsorber aufgetragen. Für jeden sind zwei theoretische Kurven aufgetragen, die man aus der 77.4 bzw. 63.2 °K - Isotherme erhält. Alle drei Methoden liefern innerhalb der Fehlergrenzen gleiche Ergebnisse, so daß die Dubininsche Theorie auch die Adsorptionswärmen korrekt beschreibt. Sie nimmt für das Molekularsieb 4A und die Aktivkohle Desorex F12 stärker gegen kleine Bedeckungen zu, als für das Molekularsieb 5A. Dieses Ergebnis erhielt auch Basmadjian [12], mit dem Unterschied, daß bei ihm das Molekularsieb 5A eine um etwa 250 cal/Mol höhere Adsorptionswärme hatte. Das könnte auch der Grund für die von ihm festgestellte höhere Adsorptionskapazität von Molekularsieb 5A gegenüber 4A sein.

Nach meinen Messungen hat das Molekularsieb 4A die höchste isostere Adsorptionswärme. Neben seiner großen Adsorptionskapazität erwartet man daher auch hohe Trennfaktoren.

d) Adsorption bei hohen Temperaturen

Für ein Anreicherungsverfahren ist es wichtig zu wissen, welche Mengen Wasserstoff bei Zimmertemperatur adsorbiert werden (siehe Verdrängungsentwicklung Kapitel 2.3c). Nach der Dubininschen Isotherme (4.5) sollten dies unmessbar kleine Mengen sein. Die Messung dagegen ergab, daß Molekularsieb 4A etwa die Menge adsorbiert, die der feste Adsorber an Gasvolumen verdrängt: $0.33 \pm 0.06 \text{ Ncm}^3/\text{cm}^3$ bei 760 Torr. Die Dubininsche Theorie versagt in diesem Fall, da ihr Geltungsbereich auf hohe Bedeckungen beschränkt ist (A2.4). Das scheinbare Volumen von mit Adsorber gefüllten Kolonnen bei Zimmertemperatur entspricht ihrem Volumen ohne Füllung. Die Standardvolumenlöslichkeit γ^* gibt somit direkt an, wieviel mehr Wasserstoff bei tiefen Temperaturen in die Kolonne passen als bei Zimmertemperatur (Kapitel 2.1). Abb. 4.10 zeigt γ^* in doppeltlogarithmischer Darstellung. Bei kleinen Drucken (< 100 Torr) bekommt man wegen der stark gekrümmten Isothermen erstaunlich mehr Wasserstoff (Faktor 1000) in die Kolonne als bei Zimmertemperatur. Selbst bei den kleinsten gemessenen Drucken steigt die Volumenlöslichkeit noch an. Die Isothermen sind auch in diesem Bereich noch nicht linear.

e) Adsorption von Helium

Helium eignet sich wegen seiner geringen Adsorbierbarkeit als Füllgas für die Frontalanalyse in einem Anreicherungsverfahren. Experimentell konnte die geringe Adsorptionsfähigkeit von Helium bestätigt werden. Bei 77.4°K und 760 Torr gehen $4 \text{ Ncm}^3/\text{cm}^3$ Helium in die mit Molekularsieb 4A gefüllte Kolonne. Davon sind nur etwa $0.8 \text{ Ncm}^3/\text{cm}^3$ adsorbiert, der Rest ist in der Gasphase. Die Heliumisotherme ist linear, so daß man bei 100 Torr pro Liter Kolonne nur etwa 0.5 Nl Helium als Füllgas braucht. Bei 63.2°K sind es nur unwesentlich mehr.

5. Trennfaktoren

5.1 Theorie der Trennfaktoren

Der Trennfaktor wurde schon in Kapitel 2 Gleichung (2.6) definiert:

$$(5.1) \quad \alpha = \frac{(n_b/n_a)_{ad}}{(n_b/n_a)_g} \quad n_b/n_a \text{ Mengenverhältnis in der betreffenden Phase}$$

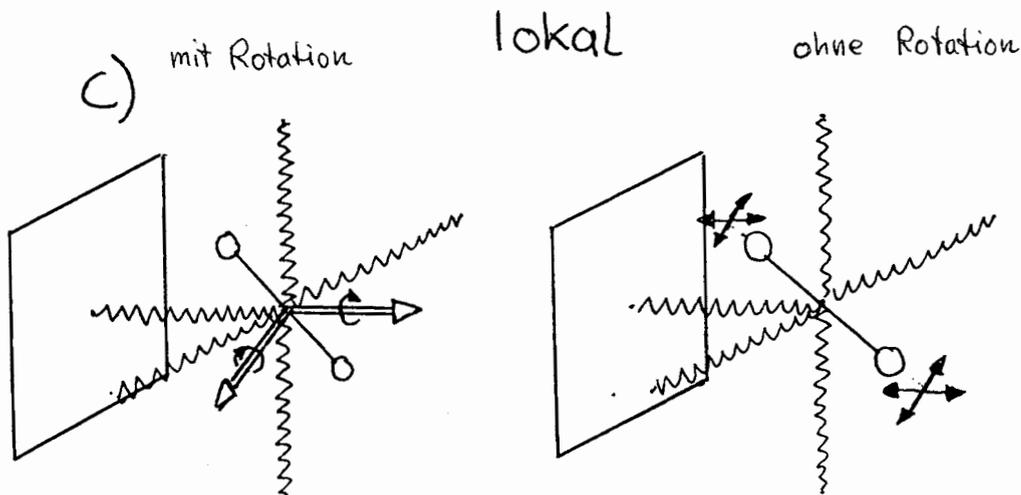
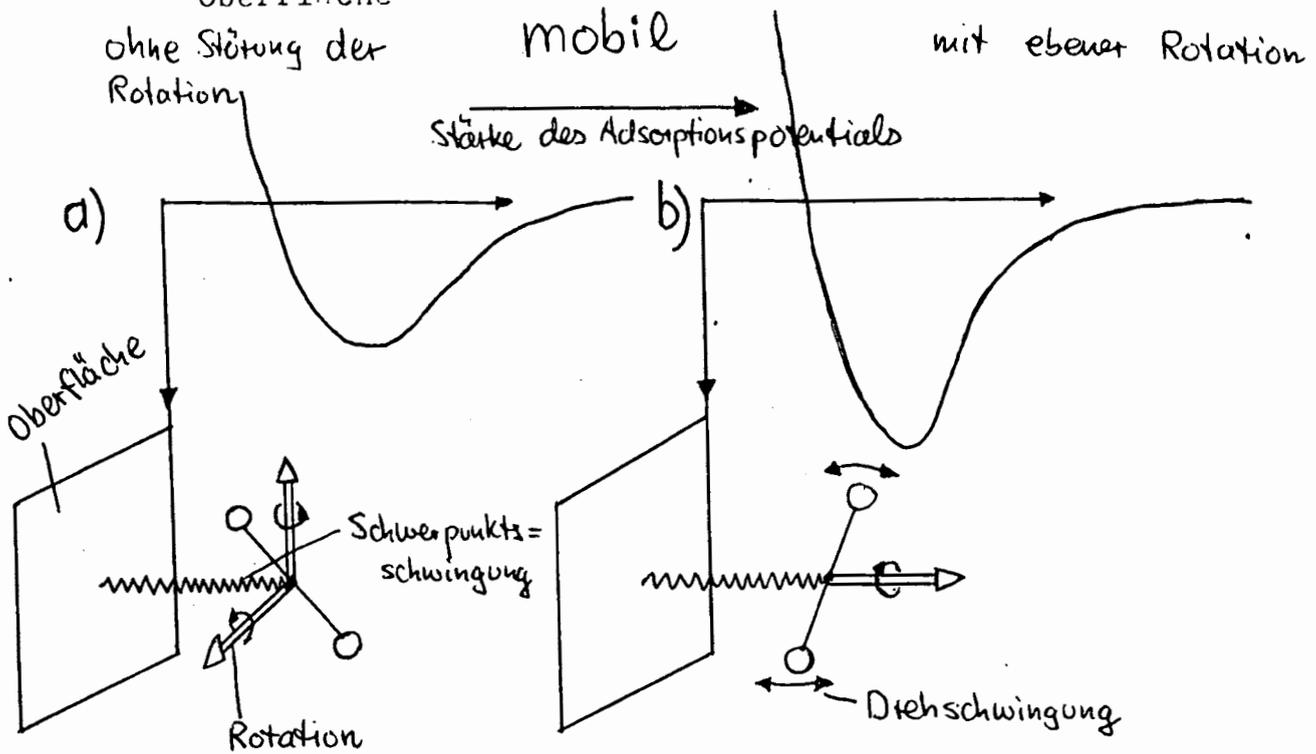
Als Ursache für die Trennung kommen Isotopieeffekte bei der Rotation und Schwingung der Wasserstoffmoleküle in Frage (Kapitel 3). Daher wird es bei der Adsorption eine Trennung sowohl zwischen den Isotopen Molekülen als auch den Ortho-, Paraformen geben. Das Bild wird dadurch recht komplex. Sind die Ortho-Para-Trennfaktoren groß genug, so werden die Trennfaktoren für die Isotope von deren Ortho-, Paragehalt abhängen. Da sich das Ortho-Para-Gleichgewicht auf den Adsorbenten schnell einstellt (Kapitel 3.4d), bezieht man sich für die Trennfaktoren der Isotope auf das Ortho-Para-Gleichgewicht. Da die schwereren Isotope im Wechselwirkungspotential der adsorbierten Phase wegen ihrer geringeren Nullpunktsenergie tiefer sitzen, werden sie besser adsorbiert werden und größere Trennfaktoren aufweisen. Im Anhang A2 sind einige Modellvorstellungen für die Adsorption diskutiert, die im folgenden auf die Isotopentrennung angewendet werden.

a) Voraussetzungen der Modelle

In allen Modellen wird das Wechselwirkungspotential Isotopen- und temperaturunabhängig angenommen, da es durch elektromagnetische Wechselwirkung der Elektronenhüllen entsteht. Ebenso nimmt man an, daß sich die internen Molekülschwingungen im adsorbierten Zustand nicht ändern. Das ist berechtigt, da das Adsorptionspotential mit einer Tiefe von 0.1 eV nur eine kleine Störung des Molekülbindungspotentials mit einer Tiefe von 4.72 eV bedeutet. Infrarotspektroskopie von auf CsI adsorbiertem H₂, HD und D₂ ergab, daß sich die Energiedifferenz der Schwingungsniveaus (H₂: 0.51 eV) nur geringfügig verschiebt. Für alle Isotope vermindern sie sich um etwa den gleichen Betrag von 0.0037 eV. [Folman, Kozirovski 23a]

Weiterhin wird jegliche Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffmolekülen im adsorbierten Zustand vernachlässigt. Man hofft, daß die geringen Wechselwirkungsenergien der Moleküle untereinander von etwa 220 cal/Mol (Verdampfungswärme von Wasserstoff) gegenüber der Wechselwirkung mit dem Festkörper (~ 2000 cal/Mol) nur einen geringen Effekt ergeben.

Abb. 5.1 Veranschaulichung der verschiedenen Adsorptionsmodelle; Bewegungsmöglichkeiten der Wasserstoffmoleküle an der -30\AA -Oberfläche



Verteilung der 6 Freiheitsgrade der Wasserstoffmoleküle in verschiedenen Phasen

	gas	flüssig	fest	mobile	lokale Adsorption
Translation	$\begin{array}{ c } \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c } \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array}$		$\begin{array}{ c } \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c } \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array}$
Rotation	$\begin{array}{ c } \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c } \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c } \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c } \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array} \rightarrow \begin{array}{ c } \hline \square \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c } \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array} \rightarrow \begin{array}{ c } \hline \square \\ \hline \end{array}$
Schwingungen innere I Schwerpunkts- Dreh-	$\begin{array}{ c } \hline S \\ \hline O \\ \hline I \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c } \hline S \\ \hline S \\ \hline S \\ \hline I \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c } \hline S \\ \hline S \\ \hline S \\ \hline I \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c } \hline S \\ \hline I \\ \hline \end{array} \rightarrow \begin{array}{ c } \hline D \\ \hline S \\ \hline I \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c } \hline S \\ \hline S \\ \hline S \\ \hline I \\ \hline \end{array} \rightarrow \begin{array}{ c } \hline O \\ \hline O \\ \hline S \\ \hline S \\ \hline S \\ \hline I \\ \hline \end{array}$

b) Die Modelle

In Abb. 5.1 sind die verschiedenen Modelle anschaulich dargestellt.

1) Mobile Adsorption mit freier Rotation (a)

Die Moleküle sitzen auf der Oberfläche in einem Potentialtopf, in dem sie mit ihrem Schwerpunkt senkrecht zur Oberfläche schwingen können. Da das Adsorptionspotential als unabhängig von einer Oberflächenkoordinate angenommen wird, können sie sich auf der Oberfläche völlig frei bewegen. Das Potential sei so schwach, daß die Rotation nicht gestört wird.

2) Mobile Adsorption mit ebener Rotation (b)

In diesem Fall nimmt man an, daß die Rotation durch das Adsorptionspotential gestört wird. Diese wird sicher in einer Ebene parallel zur Oberfläche noch möglich sein, da dann das Molekül an der selben Stelle des Potentialtopfs bleibt. Senkrecht zur Oberfläche dreht sich aber das Molekül aus dem Potentialtopf heraus. Bei tiefem und engem Potential wird ihm dies nicht mehr möglich sein, so daß aus der Rotation in einer Ebene senkrecht zur Oberfläche eine Drehschwingung wird. Dem Molekül bleibt daher nur eine ebene Rotation und die freie Bewegung an der Oberfläche.

3) Lokale Adsorption (c)

In diesem Modell nimmt man an, daß das Molekül fest an einen Adsorptionsplatz gebunden ist. Es kann sich auf der Oberfläche nicht bewegen, die drei Translationsfreiheitsgrade entsprechen drei Schwerpunktsschwingungen in einem dreidimensionalen Potentialtopf. Die Rotation ist je nach Stärke des Adsorptionspotentials mehr oder weniger in zwei Drehschwingungen übergegangen.

Alle drei Modelle sind nur Extremfälle; alle Zwischenlösungen sind vorstellbar. White und Lassetre [23] haben gezeigt, wie durch ein immer stärkeres Adsorptionspotential die Rotation in einer Ebene senkrecht zur Oberfläche allmählich in eine Drehschwingung übergeht. Die Eigenwerte lassen sich nur in einem numerischen Näherungsverfahren berechnen. Im allgemeinen Fall wird man sogar die Rotation und Vibration in der Schrödingergleichung nicht mehr separieren können [23]. Die drei vorgestellten Modelle sollen daher eine erste Orientierung geben, in welcher Richtung die wahren Verhältnisse liegen.

c) absolute und relative Trennfaktoren; Bigeleisenfaktoren

Angeichts dieser Unsicherheiten wird man die Trennfaktoren nur größenordnungsmäßig berechnen können. Genauer wird man aber die Beziehungen zwischen den Trennfaktoren der einzelnen Isotope an-

geben können. Dann kann man von dem Trennfaktor eines Isotops auf den eines anderen schließen. Bigeleisen [19] hat die Korrelation zwischen den Tritium- und Deuteriumtrennfaktoren berechnet. Dabei erwies sich der Ausdruck (Bigeleisenfaktor):

$$(5.2) \quad f_{ij} = \frac{\ln \alpha_i}{\ln \alpha_j} \quad \alpha_i \text{ Trennfaktor zwischen dem Isotop } i \text{ und Wasserstoff (H}_2\text{)}$$

als unabhängig von der Größe des Trennfaktors. Er ist im wesentlichen auch temperaturunabhängig. Beides läßt sich leicht zeigen. Trennfaktoren berechnen sich allgemein aus (Siehe Anhang A3.1)

$$(5.3) \quad \alpha_i = \frac{(Z(i)/Z(o))_{ad}}{(Z(i)/Z(o))_g} \quad \text{Index o für H}_2$$

$Z(i)$ ist die Zustandssumme des Isotops i in der entsprechenden Phase. Mit der thermodynamischen Beziehung (3.21)

$$(5.4) \quad F = -RT \ln Z, \quad F_i^* = RT \ln \frac{Z^{ad}(i)}{Z^g(i)}$$

für die freie Energie F folgt für $\ln \alpha_i$:

$$(5.5) \quad \ln \alpha_i = \frac{F_i^* - F_o^*}{RT} = \frac{\Delta F_i}{RT}$$

F_i^* ist der Unterschied der freien Energie zwischen adsorbierter und gasförmiger Phase für das Isotop i , $\Delta F_i = F_i^* - F_o^*$ die Differenz zwischen einem Isotop und Wasserstoff. Für den Bigeleisenfaktor ergibt sich dann

$$(5.6) \quad f_{ij} = \frac{\Delta F_i}{\Delta F_j}$$

Selbst wenn sich die Differenzen in den freien Energien ΔF_i mit der Temperatur ändern, so wird diese Änderung für alle Isotope etwa gleich verlaufen. Damit bleiben die Verhältnisse $\Delta F_i / \Delta F_j$ und damit der Bigeleisenfaktor f konstant.

5.2 Temperatur und Druckabhängigkeit der Trennfaktoren

Aus Gleichung (5.5) und der Definition der freien Energie (3.20) $F = U - T \cdot S$, woraus folgt daß $\Delta F_i = \Delta H_i - T \Delta S_i$, ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit des Trennfaktors

$$(5.7) \quad \ln \alpha_i = - \frac{\Delta H_i}{RT} + \frac{\Delta S_i}{R}$$

ΔH_i und ΔS_i sind die Unterschiede in der Adsorptionswärme bzw. Entropie zwischen dem Isotop i und Wasserstoff. Sind diese temperaturunabhängig, so steigt der Trennfaktor exponentiell mit fallender Temperatur an und die Auftragung von $\ln \alpha$ gegen $1/T$ ergibt eine Gerade.

Tabelle 5.1: Zusammenfassung von in der Literatur gefundenen
Isotopentrennfaktoren bei Adsorption von Wasserstoff

a) gaschromatographisch gemessene mit Helium als Trägergas (77°K)

Autor	Adsorber	α	HD	HT	D ₂	DT	T ₂
[29] 1963	Al ₂ O ₃		1.33	-	2.09	-	-
[31] 1963	Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃		1.13	1.23	1.38	-	1.68
[32] 1963	Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃		1.22	1.42 ⁺	1.49	1.85 ⁺	2.08 ⁺
[33] 1964	Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃		1.09	1.20	1.26	1.45	1.66
[37] 1965	Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃		-	(1.82)	-	-	(2.65)
[34] 1959	Molekularsieb 113°K (Art nicht angegeben)		-	(1.17)	-	-	(1.36)

⁺ nur in Spuren dabei

() Werte aus Angaben der Autoren berechnet

b) statisch gemessene Werte (200 - 600 Torr H₂-Partialdruck)

			Trennfaktor bezogen auf H ₂	
			HD	D ₂
[12] 1960	Aktivkohle Colombia		-	1.23
[12] 1960	Aktivkohle Fisher Cocoanut		-	1.28
[16] 1964	Al ₂ O ₃		1.18	1.54
[16] 1964	Molekularsieb 13X		1.32	1.90
[16] 1964	dto. ohne Bindem.		1.34	2.09
[17] 1965	dto.		1.28	1.90
[18] 1965	dto.		1.35	2.12
[12] 1960	dto.		-	2.16
[17] 1965	Molekularsieb 5A		1.32	2.01
[16] 1964	dto.		1.35	2.02
[12] 1960	dto.		-	2.00
[12] 1960	Molekularsieb 4A		-	2.54
[17] 1965	dto.		1.41	2.38
[18] 1965	dto.		1.45	2.53
[16] 1964	dto.		1.42	2.35
[16] 1964	dto. ohne Binde- mittel		1.53	2.79
[17] 1965	dto. H ₂ -Druck 50 Torr		-	2.84

Die Druckabhängigkeit der Trennfaktoren ergibt sich aus der Druck -
abhängigkeit der Adsorptionswärme und Entropie, H ist immer negativ
und steigt betragsmäßig mit fallendem Druck. Die Entropie ist eben-
falls negativ, nimmt aber betragsmäßig mit dem Druck ab (siehe An-
hang A 2.4 und Kapitel 4, Abb. 4.12). Beide Effekte addieren sich,
sodaß die freie Energie größer wird. Es ist anzunehmen, daß die
Differenzen ΔF der freien Energie für die Isotope auch wachsen und
damit der Trennfaktor mit fallendem Druck steigt. Das macht den Druck
zu einem wichtigen Parameter des Anreicherungsverfahrens.

5.3 Besprechung von in der Literatur angegebenen Trennfaktoren

Isotopentrennfaktoren bei der Adsorption für die Wasserstoff-
isotope werden sowohl bei gaschromatographischen als auch statischen
Experimenten angegeben. Sie sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt.
Die gaschromatographischen Trennfaktoren sind mit großer Vorsicht zu
interpretieren, da sich bei Helium als Trägergas die stark nicht
linearen H_2 -Isothermen bemerkbar machen. Die Wanderungsgeschwindig-
keiten sind dann stark konzentrationsabhängig⁺. Das täuscht für nur
in Spuren vorhandene Isotope (HT, DT und T_2), wegen der größeren
Volumenlöslichkeiten zu hohe Trennfaktoren vor. (siehe Tabelle 5.1).
Wesentlich verlässlicher sind die statisch gemessenen Trennfaktoren,
bei denen man ohne Trägergas arbeitet. Die Schwankungen von Autor zu
Autor sind viel geringer. Allerdings habe ich keinen einzigen Wert
für den Trennfaktor von HT gefunden. Aus den gaschromatographisch
gemessenen Trennfaktoren kann man nur sagen, daß HT besser als HD
und schlechter als D_2 adsorbiert wird. Ansonsten ist man aber auf
die Bigeleisenfaktoren oder eigene Messungen angewiesen.

Auffallend höher sind im Vergleich zu allen anderen Adsorbieren
die Trennfaktoren auf den Molekularsieben. Von diesen scheint der
Typ 4A der trennwirksamste zu sein ($\alpha = 2.5$ statt 2.0 für 5A und 13X).
Die Trennfaktoren wurden alle bei Drucken über 300 Torr gemessen
und es ließ sich in dem Bereich bis 600 Torr keine Druckabhängigkeit
nachweisen [Basmadjian 12], [Pancenkov 16,18]. Nur ein Wert bei ge-
ringerem Druck ist von Tolmacev [17] angegeben und zeigt eine deut-
liche Erhöhung: $\alpha = 2.84$ bei 50 Torr statt 2.38 bei 300 Torr.

5.4 Messverfahren für Trennfaktoren

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Trennfaktoren auf Molekularsieb 4A
sowohl statisch (Beschreibung Anhang A4) als auch gaschromatographisch

⁺ siehe auch Kapitel 2.3

Abbildung 5.2 Apparatur zur gaschromatographischen Messung von Trennfaktoren

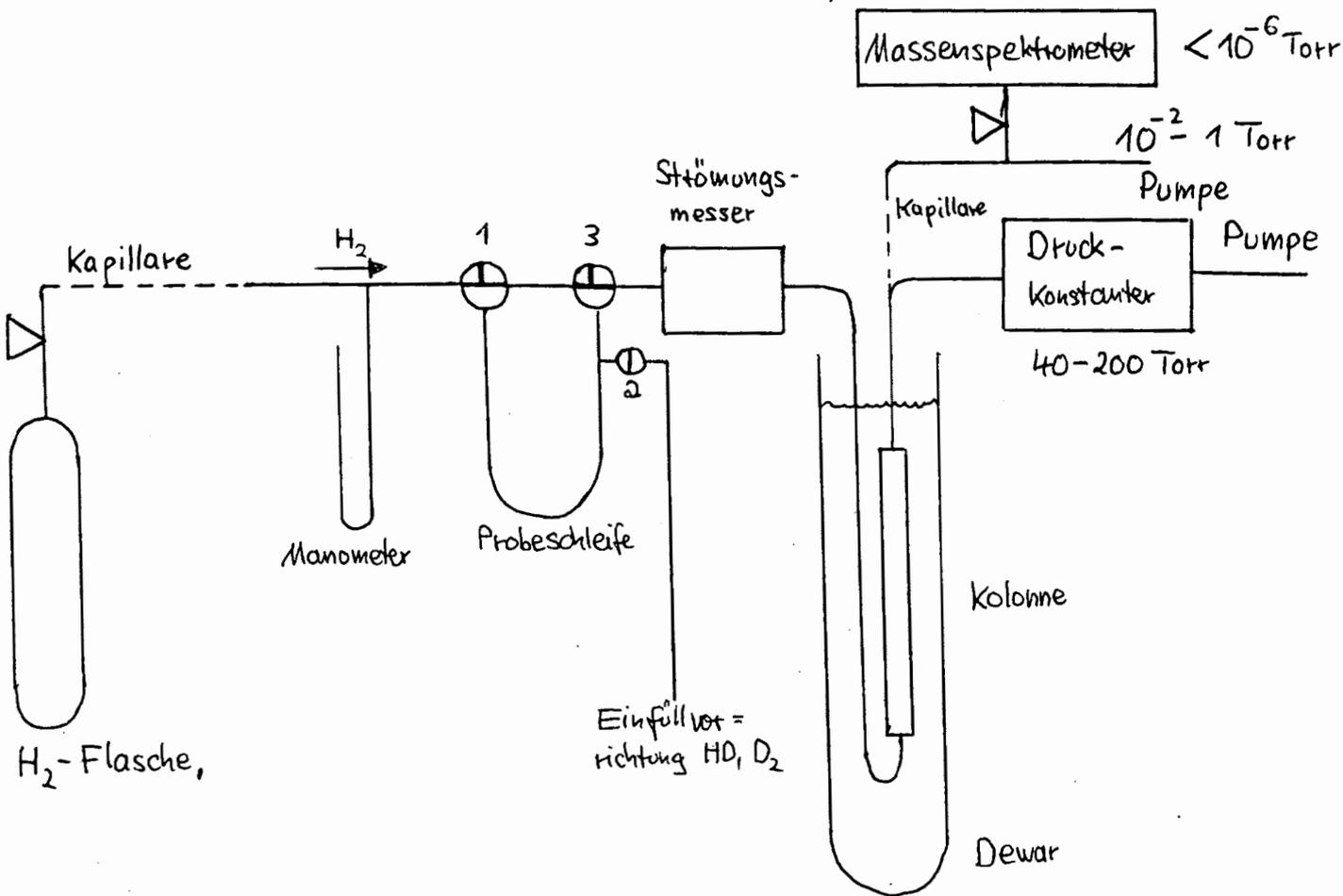
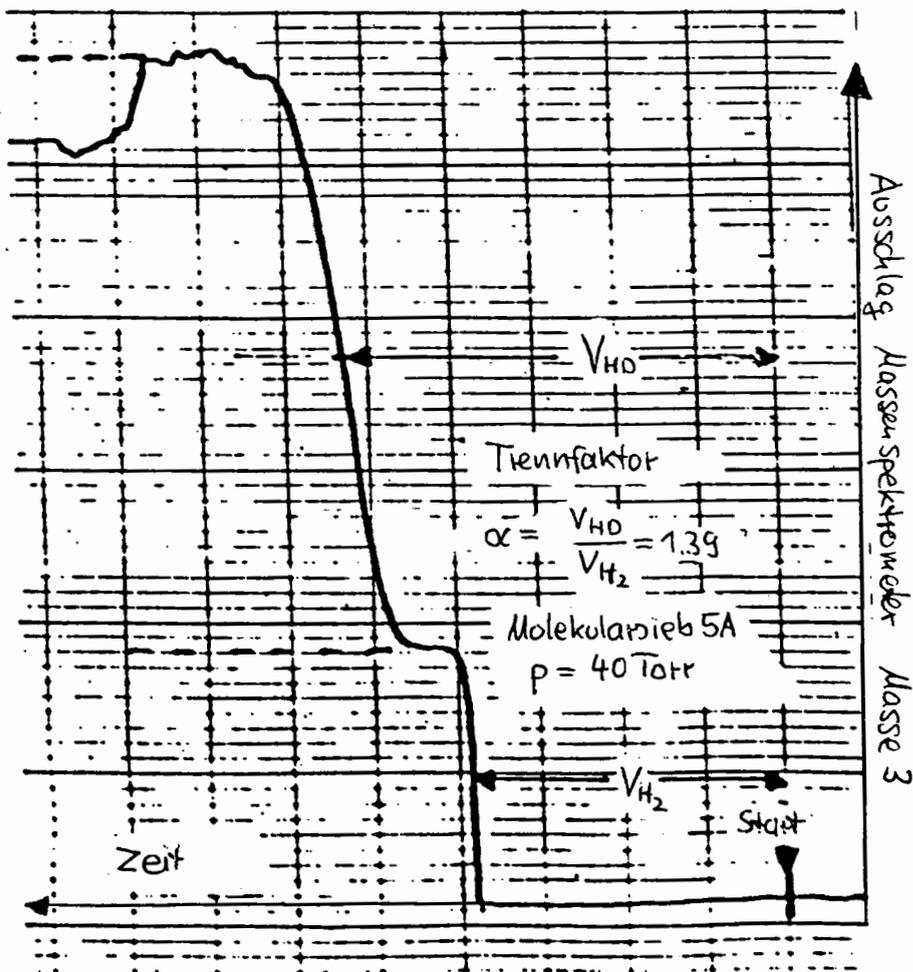


Abbildung 5.3
Beispiel einer Frontalanalyse



gemessen. Bei den gaschromatographischen Messungen habe ich im Gegensatz zu den meisten anderen Autoren H_2 selbst als Trägergas benutzt. Dann hat man nicht die im letzten Abschnitt beschriebenen Probleme mit konzentrationsabhängigen Wanderungsgeschwindigkeiten und gewinnt reproduzierbare Trennfaktoren, die sich mit statisch gemessenen vergleichen lassen. Die Meßapparatur ist in Abb. 5.2 dargestellt.

a) Eluirschromatographie

Ein Gemisch aus H_2 , HD und D_2 wurde in die Probeschleife gegeben und nach Umstellen der Hähne 1 und 3 durch H_2 in die Kolonne gespült. Als Nachweisinstrument diente ein Restgasanalysator (MAT 31 VAMS, von Varian Mat) in dynamischem Betrieb. Durch eine Kapillare wurde am Ende der Kolonne ständig eine kleine Menge des Isotopengemisches abgepumpt. Die Kapillare wurde so bemessen, daß vor dem Einlaßventil in das Hochvakuum des Massenspektrometer ein Druck von 10^{-2} bis 1 Torr herrschte. Die Einstellzeit des Systems war kleiner als 2 sec. Nach Eluierung des HD-Peaks mußte zum Nachweis von D_2 auf Masse 4 umgestellt werden. So wurde der Trennfaktor zwischen D_2 und HD als Verhältnis der Retentionszeiten direkt gemessen. Den Trennfaktor zwischen HD und H_2 konnte man nur durch die Berechnung der Frontgeschwindigkeit von H_2 aus den Isothermendaten und der Strömungsgeschwindigkeit erhalten. Diese wird durch Druckabfall an einer Glaskapillare gemessen. Die Anzeige ist linear und konnte mit einem Seifenfilmströmungsmesser und einem Rotameter geeicht werden (Übereinstimmung besser als 2%). Die erwähnten Strömungsmesser sind von Kaiser [25] beschrieben.

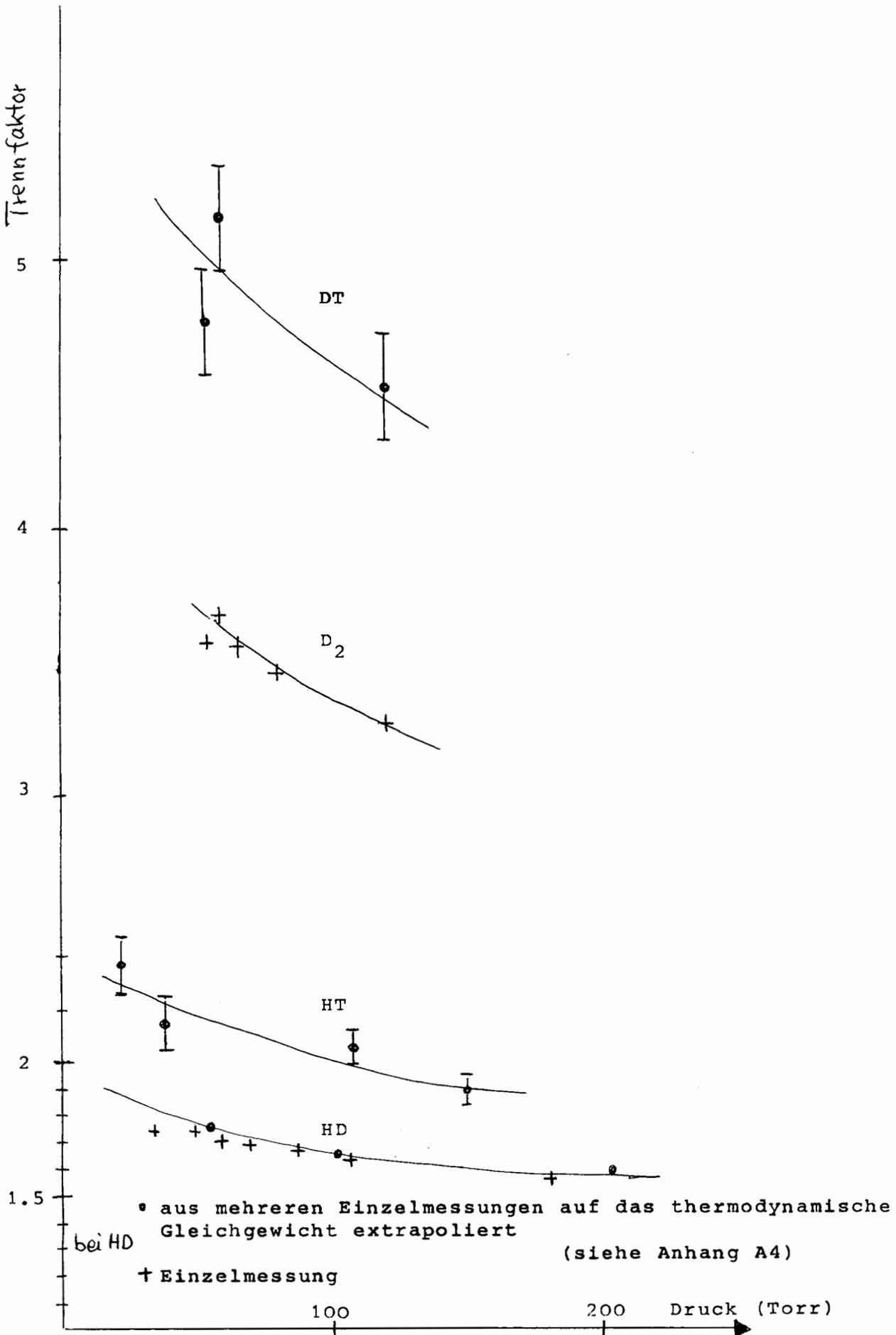
b) Frontalanalyse

Nach Füllung der Kolonne mit Helium strömt kontinuierlich ein HD/ H_2 -Gemisch in die Kolonne ein und wurde zusammen (H_2 als H_3^+ -Ion) auf Masse 3 nachgewiesen (Anstieg in 2 Stufen). In diesem Fall konnte der Trennfaktor für HD/ H_2 , wie in Abb. 5.3 gezeigt, direkt gemessen werden.

c) Ausheizen der Kolonne

Um das restliche Wasser auf dem Adsorber zu entfernen, wurde die Füllung bei $400^\circ C$ einige Stunden ausgeheizt und gleichzeitig mit trockenem Wasserstoff gespült. Durch die hohe Temperatur von $400^\circ C$ war das Wasser schnell von dem Adsorber entfernt. Ein gleichzeitiges Ausheizen und Abpumpen des Wassers bewährte sich nicht, da der hohe Druckabfall an der Kolonne die Füllung aus dieser drückte.

Abbildung 5.4 Statisch gemessene Trennfaktoren auf Molekularsieb 4A (Merck) bei 77.4°K als Funktion des Drucks



5.5 Diskussion der Meßergebnisse

a) statisch gemessene Trennfaktoren; Druckabhängigkeit und Bigeleisenfaktoren

Die bei 77.4°K gemessenen statischen Trennfaktoren sind in Abb. 5.4 als Funktion des Drucks dargestellt. Bei allen Isotopen sieht man deutlich den Anstieg des Trennfaktors zu kleinen Drucken. D_2 und DT werden im Vergleich zu HD und HT wesentlich besser adsorbiert. Daß im Gegensatz zu den anderen Autoren eine deutliche Druckabhängigkeit der Trennfaktoren gemessen wurde, liegt an der stärkeren Abnahme der adsorbierten Menge unterhalb 200 Torr. Oberhalb dieses Wertes ändert sich die adsorbierte Menge nur noch wenig (vgl. Abb. 4.9). Die von mir gemessenen Trennfaktoren liegen höher als die der anderen Autoren (Tab. 5.1), bis auf die Werte von Pancenkov für das Molekularsieb 4A ohne Bindemittel: $\alpha_{\text{HD}} = 1.53$, $\alpha_{\text{D}_2} = 2.79$. Diese Werte stimmen gut mit meinen bei Drucken größer als 200 Torr überein ($\alpha_{\text{HD}} = 1.58$, $\alpha_{\text{D}_2} = 2.9$). Das von mir benutzte Molekularsieb 4A enthielt aber Bindemittel. Vielleicht ist es in letzter Zeit gelungen, die Mikrokristallite so miteinander zu verbinden, daß die Adsorption weniger gestört wird (vgl. auch Tab. 5.1).

Aus den gemessenen Trennfaktoren wurden auf HD bezogene Bigeleisenfaktoren berechnet (Gleichung (5.2)), die sich als druckunabhängig erwiesen. Auch die, aus den Trennfaktoren der Autoren [16], [17], [18] berechneten Bigeleisenfaktoren ergaben für alle Molekularsiebe innerhalb der Fehlergrenzen den gleichen Wert. In Abb. 5.5 sind die theoretischen Bigeleisenfaktoren mit den gemessenen Werten verglichen,

Die Modelle der lokalen und mobilen Adsorption unterscheiden sich erst dann, wenn die Rotation der Moleküle bei der Adsorption gestört wird. Dann erhöhen sich die Bigeleisenfaktoren für D_2 , DT und T_2 , während der von HT sinkt, was im wesentlichen an der starken Asymmetrie des HT-Moleküls liegt (kleinere reduzierte Masse, Anhang A3). Als Maß für die Störung der Rotation kann man den Unterschied in den Bigeleisenfaktoren der massengleichen Moleküle HT und D_2 nehmen. Der Bigeleisenfaktor von HT bewegt sich zwischen $1.40 - 1.59$ (Bigeleisen [19]: $1.33 - 1.44$). Die der anderen Isotope haben größeren Spielraum.

Die mobile Adsorption mit ebener Rotation (Modell b) ergibt die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Die beiden anderen Modelle liefern zu kleine Bigeleisenfaktoren für D_2 und DT und zu hohe für HT. Der auf Molekularsieb adsorbierte Wasserstoff kann

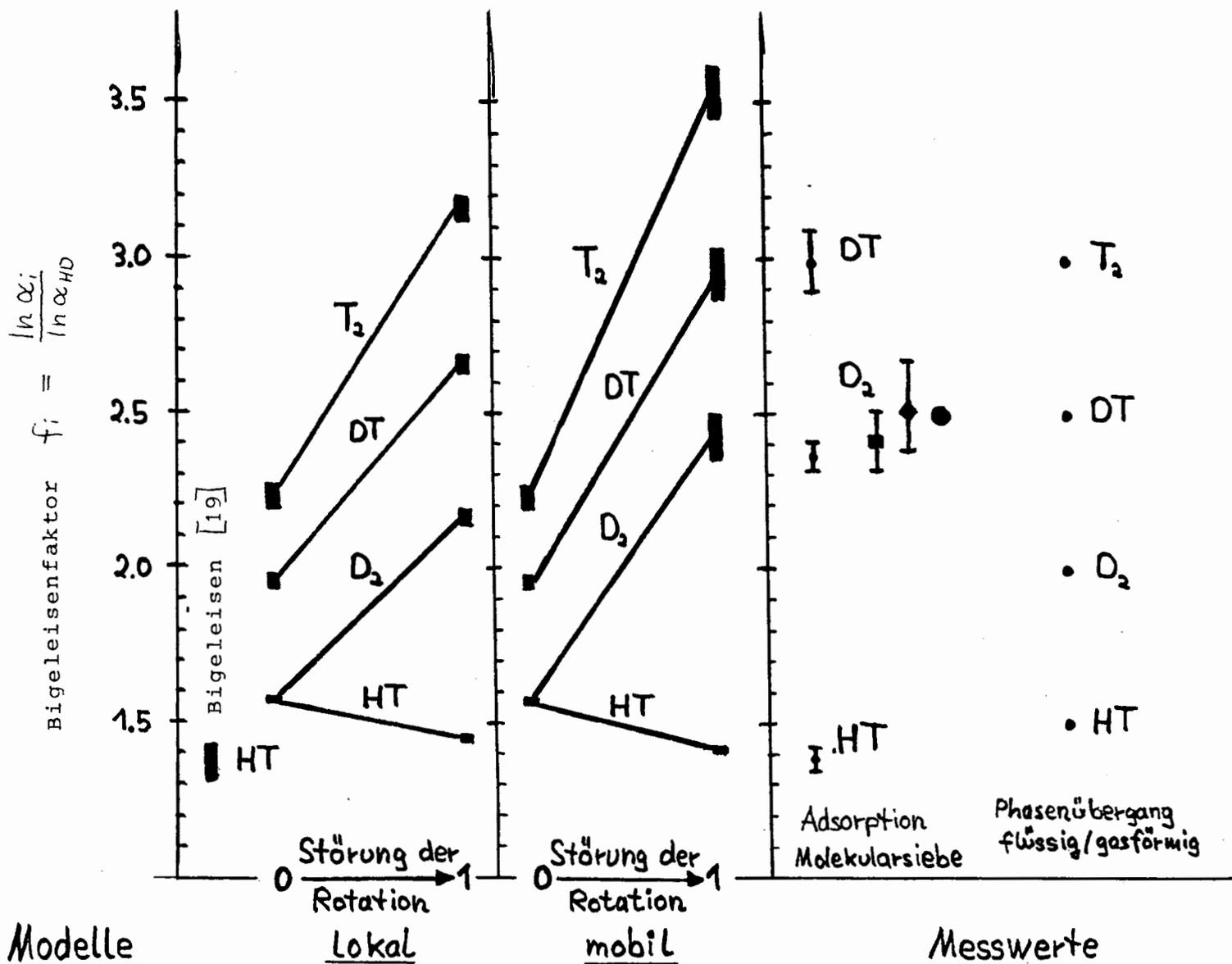


Abbildung 5.5 Vergleich experimentell bestimmter und theoretisch berechneter Bigeleisenfaktoren

	HT	D ₂	DT	T ₂
Bigeleisen [19]	1.33-1.44			
lokal, mobil a)	1.58±0.01	1.58±0.01	1.96±0.03	2.24±0.04
lokal c)	1.46±0.01	2.18±0.03	2.67±0.03	3.18±0.04
mobil b)	1.41±0.01	2.44±0.08	2.97±0.08	3.55±0.08
eigene Messungen I	1.39±0.04	2.37±0.05	3.0 ±0.1	-
Pancenkov [16] I	-	2.42±0.10	-	-
Tolmacev [17] I	-	2.52±0.14	-	-
Parbuzin [18] •	-	2.50	-	-

sich also auf der Oberfläche frei bewegen. Die Rotation der Moleküle ist aber so stark eingeschränkt, daß nur eine ebene Rotation möglich ist. Der Bigeleisenfaktor für HT schwankt am wenigsten mit den Modellparametern (1.41 ± 0.01 , siehe Anhang A3). Die Trennfaktoren für HT sollten sich daher genauer aus denen für HD mit Hilfe des theoretischen Bigeleisenfaktors berechnen lassen, als sie zu messen waren.

b) Die Ortho-Para-Trennung

Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal für die verschiedenen Adsorptionsmodelle ist die Ortho-Para-Trennung. Aus der Abhängigkeit des Trennfaktors für HD von der Ortho-Para-Zusammensetzung des Wasserstoffs läßt sich ein Ortho-Para-Trennfaktor von 1.7 abschätzen (bei 50 Torr; siehe Anhang A4). Das ist etwas kleiner als der theoretische Trennfaktor von 1.95 bei mobiler und viel weniger als 2.94 bei lokaler Adsorption. Bachmann und Bechthold [35] fanden bei kleinen adsorbierten Mengen von $0.03 \text{ Ncm}^3/\text{g}$ bei dem Molekularsieb 13X einen Trennfaktor von 1.82, bei 5A einen kleineren. Angaben über Molekularsieb 4A waren in der Literatur nicht zu finden. Die Ortho-Para-Trennfaktoren bestätigen damit auch das Modell der mobilen Adsorption. Bei Annahme einer lokalen Adsorption mit nur teilweiser Störung der Rotation würde man zwar auch die richtigen Ortho-Para-Trennfaktoren erhalten, aber dafür völlig falsche Bigeleisenfaktoren (siehe Abb. 5.5).

Bei kleineren Wechselwirkungsenergien als bei den Molekularsieben (1 statt 2 kcal/Mol) ergab sich eine geringere Störung der Rotation. Mohnke und Saffert [30] fanden bei Kapillargaschromatographie an einer porösen Glasoberfläche einen o-p-Trennfaktor von nur 1.39.

Die Messung von Isotopentrennfaktoren einschließlich der o-p-Trennung erscheint daher ein wichtiges Instrument zu sein, festzustellen, welche Vorstellungen über die Adsorption zutreffen.

c) Temperaturabhängigkeit der Trennfaktoren

Die Temperaturabhängigkeit wurde am Beispiel des Trennfaktors D_2/HD gaschromatographisch untersucht. (Statische Messungen bei tieferen Temperaturen als 77.4°K waren nicht möglich, da für die Apparatur keine Stickstoffabpumpvorrichtung vorhanden war.) Die übliche Darstellung von $\ln \alpha$ gegen $1/T$ ergab erwartungsgemäß eine Gerade (Abb. 5.6) und nach Gleichung (5.7) erhielt man folgende Werte für die Differenzen in der Adsorptionswärme und Entropie ΔH und ΔS :

Abbildung 5.6: Temperaturabhängigkeit des gaschromatographisch gemessenen Trennfaktors von D₂/HD auf Molekularsieb 4A

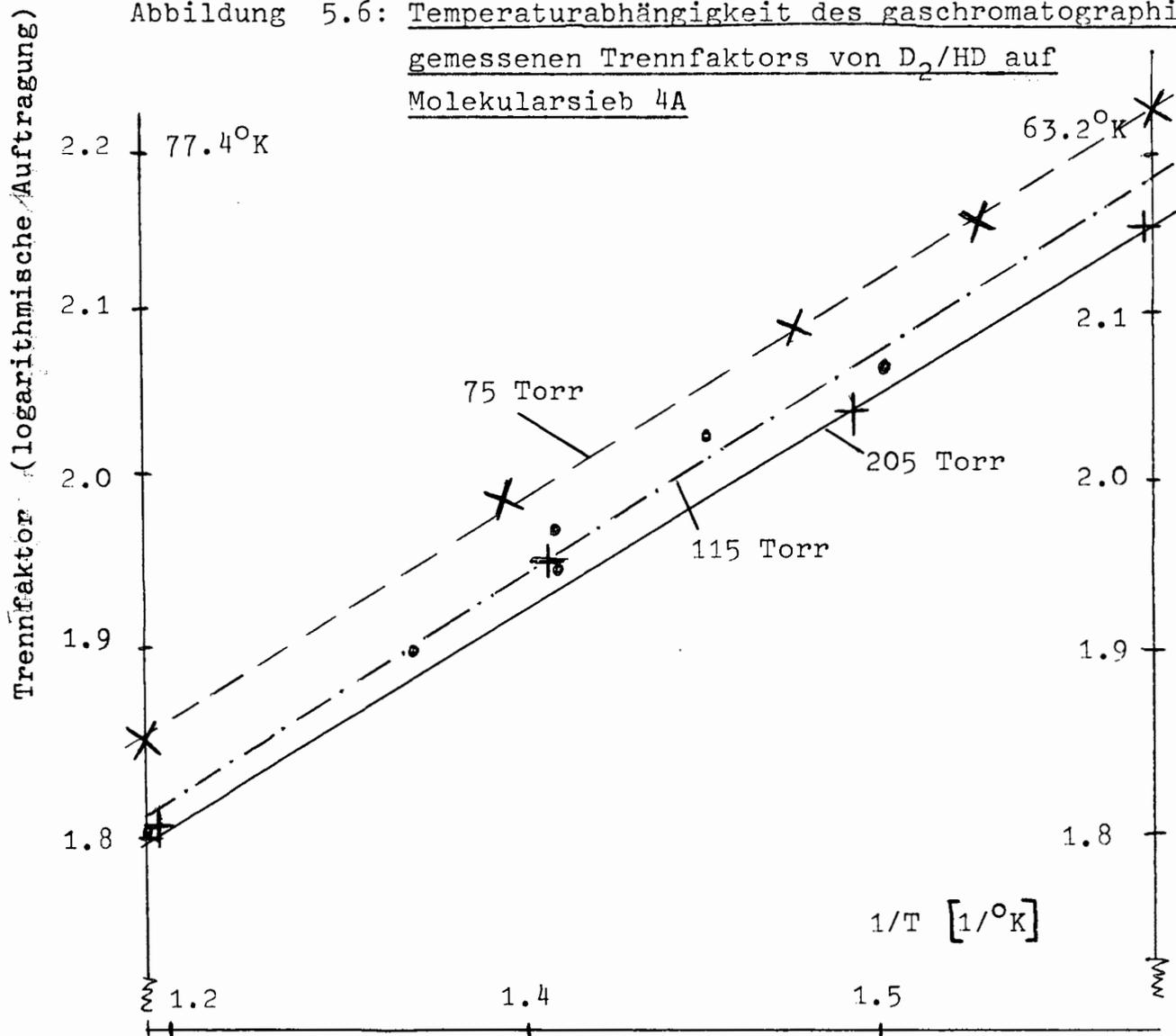
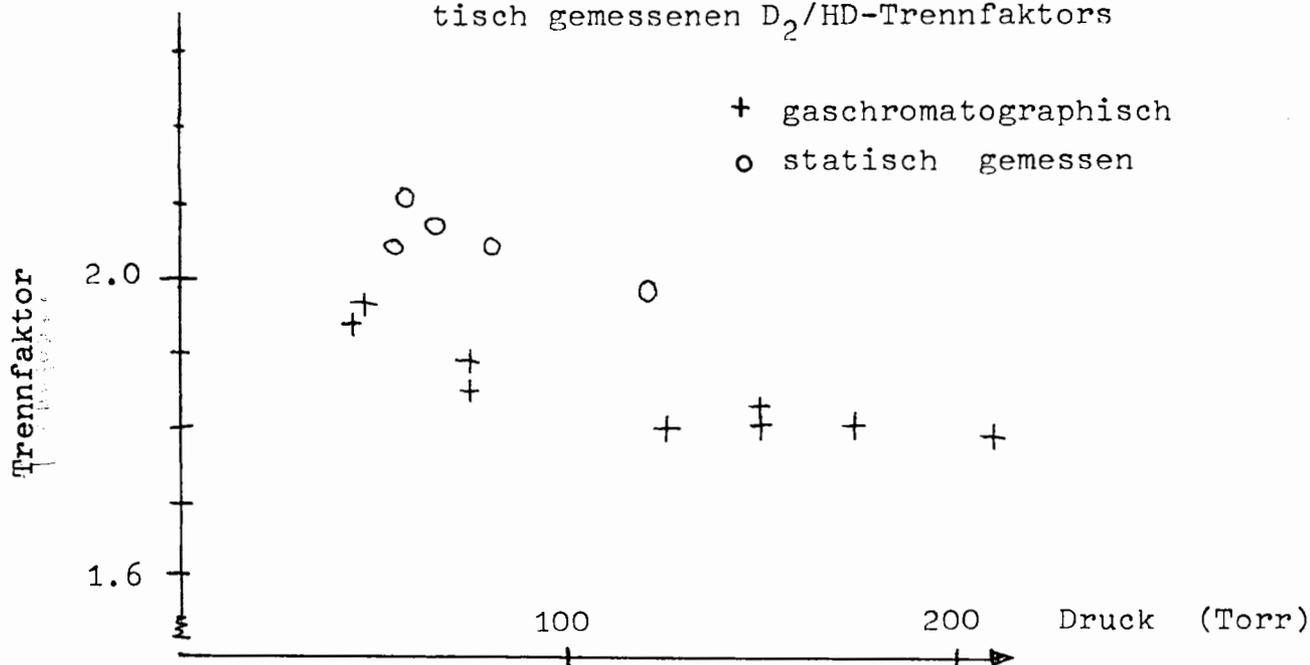


Abbildung 5.7: Vergleich des gaschromatographisch und statisch gemessenen D₂/HD-Trennfaktors



Druck	ΔH (cal/Mol)	ΔS (cal/Mol grd)	
205 Torr	129 \pm 9	-0.49 \pm 0.13	
115 Torr	123 \pm 5	-0.41 \pm 0.07	für D ₂ /HD
75 Torr	125 \pm 3	-0.37 \pm 0.04	

Parbuzin [18] fand bei statischen Messungen 122 cal/Mol für ΔH und -0.448 cal/Mol für ΔS bei 300 Torr. Mit Hilfe der Bigel-eisenfaktoren und Gleichung (5.7) erhält man auch für die anderen Isotope die Differenzen in der Adsorptionswärmen und -entropien:

	ΔH (cal/Mol)	ΔS (cal/Mol grd)	
HD/H ₂	86 \pm 4	-0.29 \pm 0.05	
HT/H ₂	121 \pm 5	-0.40 \pm 0.07	für 115 Torr
D ₂ /H ₂	209 \pm 9	-0.70 \pm 0.11	
DT/H ₂	254 \pm 10	-0.85 \pm 0.14	

Der Unterschied in der Adsorptionswärme zwischen D₂ und H₂ lassen sich mit den Angaben von Basmadjian [12] vergleichen. Dieser hat die Unterschiede in den isothermen Adsorptionswärmen für D₂ und H₂ aus Isothermenmessungen ermittelt und folgende Ergebnisse erhalten:

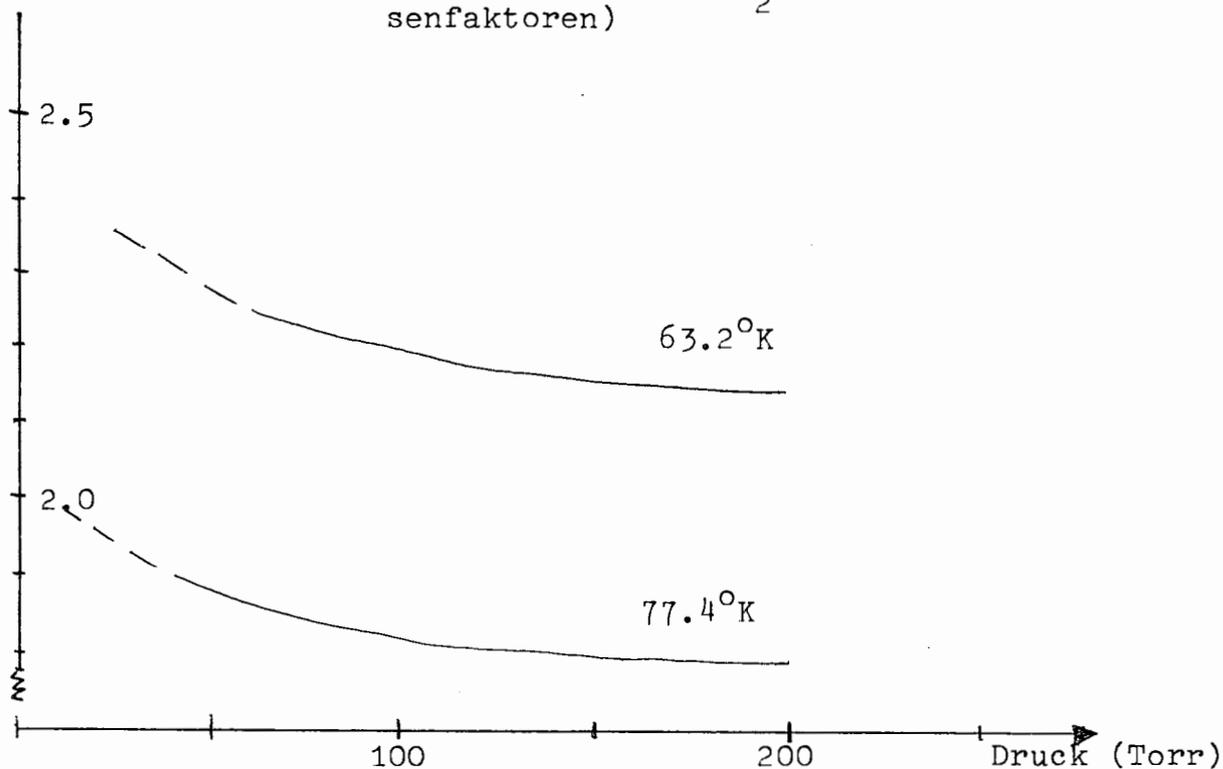
Adsorber	Δq_{st}		Δq_{st} (cal/Mol)
Columbia Charcoal	50	Molekularsieb 13X	175
Fisher Coconut Charc.	75	Molekularsieb 5A	150
Silicagel	100	Molekularsieb 4A	300

Er fand für Molekularsieb mit 300 cal/Mol einen höheren Wert für den Unterschied in den Adsorptionswärmen als ich. Das liegt daran, daß der Unterschied in meinem Experiment bei konstantem Druck (ΔH) und damit nicht bei konstanter Bedeckung (Δq_{st}), sondern bei zu kleineren Temperaturen hin steigender Bedeckung, gemessen wurde.

Auffallend ist, wie gering Δq_{st} bei Silicagel und Aktivkohle ist, obwohl die isothermen Adsorptionswärmen doch höchstens 20% geringer sind. Die höheren Trennfaktoren bei den Molekularsieben sind damit nicht nur mit den höheren Adsorptionswärmen erklärbar. Hinzu muß noch kommen, daß das Wechselwirkungspotential steiler ist. Dadurch sind die Schwingungsniveaus weiter auseinander und auch die Differenzen in den Nullpunktsenergien für die verschiedenen Isotope größer. Auch eine stärkere Störung der Rotation kann den Trennfaktor weiter erhöhen (siehe Anhang A3).

Abbildung 5.8: Gaschromatographischer HT-Trennfaktor auf Molekularsieb 4A als Funktion des Drucks

(berechnet aus dem D_2 /HD-Trennfaktor und den Bigeleisenfaktoren)



d) Trennfaktoren für HT bei der Gaschromatographie

Die gaschromatographisch gemessenen Trennfaktoren für D_2/HD sind kleiner als die statisch gemessenen (Abb. 5.7). Das gleiche gilt für den Trennfaktor von HD/H_2 :

- 1.57 Eluirchromatographie
- 1.40 - 1.62 Frontalanalyse
- 1.63 statische Messung

Die kleineren Trennfaktoren bei der Gaschromatographie ergeben sich aus dem nicht eingestellten o-p-Gleichgewicht (größerer Gehalt an Orthowasserstoff, der besser adsorbiert wird). Gegenüber den statisch gemessenen Trennfaktoren wird man bei der Gaschromatographie daher mit um etwa 10% erniedrigten Werten rechnen müssen.

Mit Hilfe der Bigeleisenfaktoren lassen sich dann auch die gaschromatographischen HT-Trennfaktoren angeben, die zu messen nicht möglich war. Es folgt mit (5.2):

$$(5.8) \quad \frac{\ln \alpha_{D_2/HD}}{\ln \alpha_{HT/H_2}} = \frac{f_{D_2/H_2} - 1}{f_{HT/HD}} = 1.03 \pm 0.06$$

Zufälliger Weise sind damit die Trennfaktoren für HT/H_2 fast genau so groß wie die für D_2/HD . Die bei der Gaschromatographie zu erwartenden HT-Trennfaktoren auf Molekularsieb 4A zeigt Abb. 5.8.

e) Vergleich der Trennfaktoren bei Adsorption und Tieftemperaturdestillation

Die bei der Adsorption erzielten Trennfaktoren sind etwas größer als die Trennfaktoren bei der Tieftemperaturdestillation (vgl. Abb. 3.6). trotz der erheblich höheren Temperaturen. Damit ist ein gaschromatographisches Trennverfahren einer Destillation vorzuziehen, da man die gleichen Trennfaktoren bei höheren Temperaturen mit einfacheren und billigeren experimentellen Bedingungen gewinnt.

Die Bigeleisenfaktoren für die Destillation sind zum Vergleich auch in Abb.5.5 enthalten und von denen bei der Adsorption deutlich zu unterscheiden.

6. Optimierung der Anreicherung

6.1 Der Verbreiterungseffekt

In Kapitel 2 wurde schon erwähnt, daß sich die Verbreiterung eines gaschromatographischen Peaks in der Kolonne mit der HETP oder einer Diffusionskonstanten charakterisieren läßt. Die HETP hängt sowohl vom Adsorbiermaterial als auch dem Adsorbens und der Strömungsgeschwindigkeit v in der Gasphase ab [Kaiser 25], [Schölch 59]:

$$(6.1) \quad H_i = 2\tau_i v + 2\lambda d_p + 2\delta D_m(i) / v$$

Die Konstanten haben folgende Bedeutung:

$D_m(i)$ molekulare Diffusionskonstante des Isotops i in H_2

τ_i gaschromatographische Einstellzeit

d_p Korndurchmesser

λ Packungsgüte

δ Umwegfaktor

Ersetzt man die Strömungsgeschwindigkeit v durch die Wanderungsgeschwindigkeit von H_2 $w_0 = v/\gamma_0$ oder die direkt meßbare von HD $w_{HD} = v/\gamma_{HD} = w_0/\alpha_{HD}$ so ergibt sich

$$(6.2a) \quad H_i = 2 \cdot \frac{\tau_i^*}{\alpha_i} \cdot w_0 + 2 \cdot \lambda \cdot d_p + 2 \cdot \delta \cdot \frac{D_m(i)}{\gamma_0} \cdot \frac{1}{w_0}$$

oder

$$(6.2b) \quad H_i = 2 \cdot \tau_i^* \cdot \frac{\alpha_{HD}}{\alpha_i} \cdot w + 2 \cdot \lambda \cdot d_p + 2 \cdot \delta \cdot \frac{D_m(i)}{\gamma_0 \cdot \alpha_{HD}} \cdot \frac{1}{w_{HD}}$$

$\tau_i^* = \tau_i \gamma_0 \alpha_i$ ist die Einstellzeit, die man bei statischen Experimenten messen würde. Sie ist um den Faktor $\gamma_0 \cdot \alpha_i$ größer als die gaschromatographische Einstellzeit [Schölch 59].

Die Gleichung für die HETP hat die Form $H = A \cdot w_0 + B + C/w_0$. Bei kleinen Frontgeschwindigkeiten w_0 wird die HETP durch den Diffusionsterm C bestimmt und bei großen durch die Einstellzeit. Bei $w_{min} = \sqrt{\frac{C}{A}}$ hat die HETP ihren minimalen Wert $H_{min} = B + 2\sqrt{A \cdot C}$. Im folgenden werden die 3 Konstanten A , B und C auf ihre Temperatur- und Druckabhängigkeit untersucht, um eine optimale Wahl der Frontgeschwindigkeit w_0 treffen zu können.

a) Einstellzeit τ_i^*

Sie beruht auf dem Transport durch die Zwischenporen zu den Mikroporen. Da diese einen Durchmesser von $100 \sim 3000 \text{ \AA}$ haben, wird der Transport durch die Kundsendiffusion (freie Wellenlänge $\lambda \approx 5000 \text{ \AA} >$ Porendurchmesser) geschehen. Damit ist die Einstellzeit proportional

zu $\sqrt{\frac{m_i}{T}}$ und druckunabhängig [Walker et al. 41]. Weiterhin wird sie vom Radius der Adsorbiereteilchen abhängen. Halbiert man den Radius, so kann sich das Gleichgewicht über die 4-fache Oberfläche einstellen. τ_i^* wird also proportional zu d_p^2 sein [Glückauf 27a]:

$$(6.3) \quad \tau_i^* \sim \sqrt{\frac{m_i}{T}} \cdot d_p^2 \quad m_i = \text{Masse des Isotops}$$

Die Einstellzeit eines Isotops ist damit um den Faktor $\sqrt{\frac{m_i}{m_{H_2}}}$ größer als für H_2 , die für HT 1.155 mal größer als für HD. Wird aber am Eingang der Mikroporen durch eine zu enge Öffnung eine Aktivierungsenergie E_A benötigt, um das Molekül in den Hohlraum zu bringen, so wird die Einstellzeit um einen zusätzlichen Term $\sim \exp \frac{E_A}{RT}$ erhöht [41], d.h. sie wächst mit fallender Temperatur exponentiell. Dies könnte die Vorteile höherer Adsorptionskapazität und Trennfaktoren bei tieferen Temperaturen durch zu hohe HETP-Werte zunichte machen.

b) Diffusionsterm $2\delta \frac{D_m(i)}{\gamma_0}$

Die molekulare Diffusionskonstante $D_m(i)$ ist proportional zu $\frac{T^{1.76}}{p}$ für Wasserstoff [Jost 49] und $\gamma_0 \sim a(p) \cdot \frac{T}{p}$ (2.3), sodaß der Diffusionsterm proportional zu $\frac{T^{0.76}}{a(p)}$ ist ($a(p)$ adsorbierte Menge Ncm^3/g). Die adsorbierte Menge wird erst bei kleinen Drucken unter 10 Torr wesentlich kleiner, so daß der Diffusionsterm sich erst unter diesem Wert erheblich erhöhen wird. Für tiefere Temperaturen ist er hauptsächlich wegen höherer adsorbierter Mengen beträchtlich kleiner. Setzt man den Wert von 300 Torr und 77.4°K gleich 1, so ergeben sich für andere Temperaturen und Drucke folgende Werte:

Tabelle 6.1: Diffusionsterm in der HETP-Gleichung

Druck (Torr)	300	100	50	20
77.4°K	1.00	1.29	1.54	2.04
63.2°K	0.67	0.76	0.84	0.99

Die Isotopenabhängigkeit der Diffusionskonstanten ist gering. Nach Graig und Gordon [56b] ergibt sich für das Verhältnis der Diffusionskonstanten zweier Isotope in einem dritten Medium (hier H_2) aus den Quotient der reduzierten Massen:

$$(6.4) \quad \frac{D(i)}{D(j)} = \left(\frac{m_j \cdot (m_i + m_{H_2})}{m_i \cdot (m_j + m_{H_2})} \right)^{1/2}$$

Die Diffusionskonstante von HD ist damit um den Faktor 0.9129 für HT und D_2 um den Faktor 0.8660 kleiner als die von H_2 .

Die Strömungsdispersion $2 \lambda d_p$ ist sowohl temperatur- als auch druckabhängig.

Abbildung 6.1: HETP von HD als Funktion der Frontgeschwindigkeit von HD bei 3 verschiedenen Körnungen (Molekularsieb 4A)

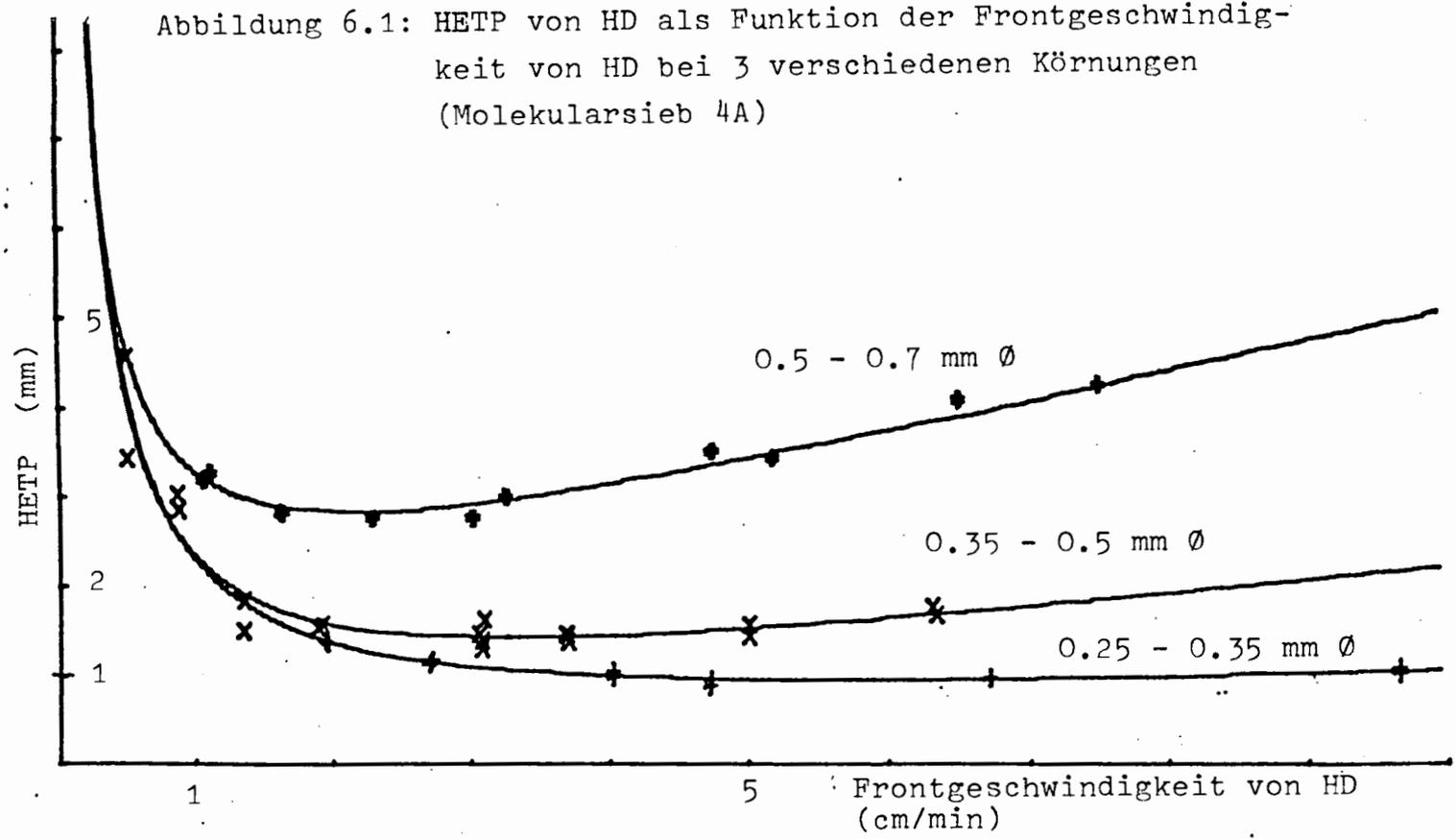
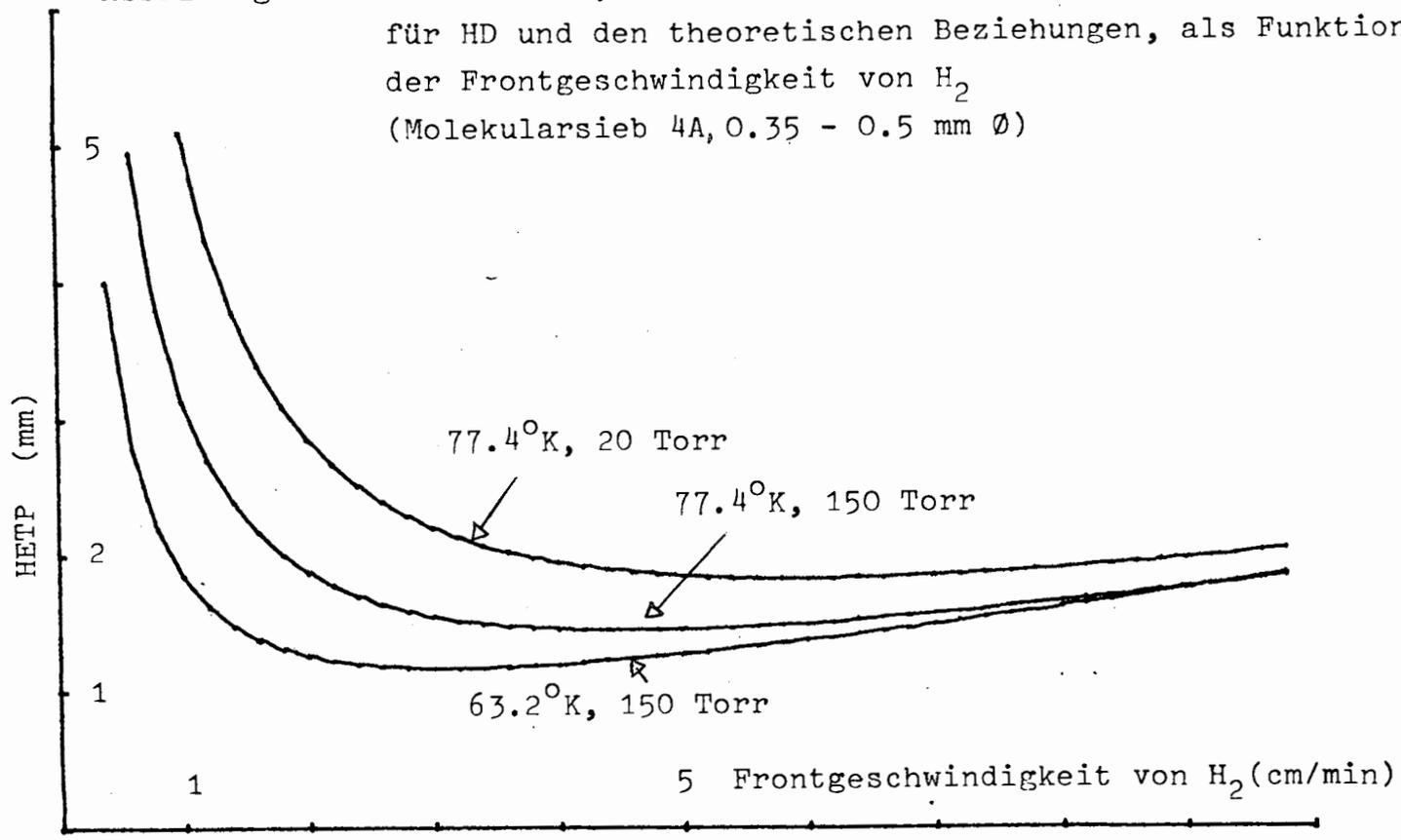


Abbildung 6.2: HETP von HT, berechnet aus den experimentellen Werten für HD und den theoretischen Beziehungen, als Funktion der Frontgeschwindigkeit von H₂ (Molekularsieb 4A, 0.35 - 0.5 mm Ø)



c) Messung der HETP

Die HETP kann aus der Verbreiterung der Isotopenverteilung bei der Eluirchromatographie und Frontalanalyse berechnet werden (2.10):

$$(6.5) \quad H = \frac{\sigma^2}{e} \quad l \text{ Kolonnenlänge}$$

Die Halbwertsbreite der Eluirpeaks entspricht 1.18 σ wegen der Gaußschen Glockenkurve. Wegen der Verbreiterung der Front in Form einer erfc-Funktion (Kapitel 2.3) entspricht die Strecke von 0.68 σ einem Abfall der Konzentration von der Mitte der Front auf die Hälfte. Die HETP von HD und D₂ wurde bei 3 verschiedenen Korngrößen für Molekularsieb 4A in einer Kolonne mit 7 mm Innendurchmesser bestimmt. Außerdem wurde die minimale HETP als Funktion der Temperatur (von 77.4 - 63.2°K) in einer 15 mm Kolonne gemessen.

d) Diskussion der Ergebnisse

Die Meßwerte für HD wurden mit Gleichung (6.2d) gefittet, da w_{HD} direkt gemessen werden konnte (Abb. 6.1). Es ergaben sich die in der folgenden Tabelle festgehaltenen Konstanten der HETP-Gleichung:

Tabelle 6.2: Konstanten der Verbreiterung für Molekularsieb 4A, HD, 77.4°K

Korngröße (mm)	Einstellzeit τ (sec)	Strömungsdis- persion (mm) $2\lambda d_p$	Diffusion $2\delta \frac{D_m}{\gamma \cdot \alpha} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{min}}\right)$	Druck (Torr)
0.5 - 0.7	1.10 \pm 0.06	1.30 \pm 0.16	0.16 \pm 0.02	300, 150
0.35 - 0.5	0.55 \pm 0.17	0.22 \pm 0.27	0.20 \pm 0.02	150
0.25 - 0.35	0.20 \pm 0.03	0.20 \pm 0.10	0.21 \pm 0.02	170, 90

Die Einstellzeiten nehmen wie erwartet (6.3) etwa quadratisch mit der Korngröße ab und vergrößern bei der kleinsten Korngröße die HETP kaum noch (Abb. 6.1). Damit ist die Einstellzeit wahrscheinlich nur durch den Transport zu den Poren bestimmt. Der Beitrag einer von der Korngröße unabhängigen Aktivierungsenergie ist damit auf alle Fälle noch kleiner als die geringste Einstellzeit (<0.03 sec). Damit ist er auch bei 63.2°K noch kleiner als 0.3 sec, wenn man eine Aktivierungsenergie in der Größenordnung der Adsorptionswärme (1.5 kcal/Mol) annimmt.

Die Strömungsdispersion liegt in der Größenordnung der Korngröße. Erwartungsgemäß ergeben sich für alle drei Korngrößen etwa gleiche Diffusionsterme, auch die geringe Druckabhängigkeit ist in der richtigen Größenordnung. Für 77.4°K und 760 Torr berechnet man aus dem Term einen Wert von 0.050 \pm 0.005 cm²/sec für $\delta \cdot D_m$ (HD). Da die

Diffusionskonstante für HD bei gleichen Bedingungen gleich $0.125 \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$ [Dans, Lax 53] ist, hat δ den Wert 0.40 ± 0.04 . Durch die Adsorberfüllung wird wegen der Umwege die die Gasteilchen machen müssen, die Diffusion geschwächt (Vgl. [Bruns 60]).

Die HETP-Werte für D_2 waren nur sehr ungenau zu bestimmen, da die D_2 -Peaks infolge schwacher Ortho-Para-Trennung asymmetrisch waren. Trotzdem war zu sehen, daß bei hohen Geschwindigkeiten die HETP höher war, als für HD, bedingt durch die 15% größere Einstellzeit.

e) Temperatur- und Druckabhängigkeit der HETP

Da alle Konstanten in Gleichung (6.2) gemessen wurden und die theoretische Temperatur- und Druckabhängigkeit der einzelnen Therme bekannt ist, läßt sich auf die HETP bei tieferen Temperaturen und kleinen Druck schließen. Bei höheren Drucken und tieferen Temperaturen wird der Diffusionsterm kleiner, die Veränderung der Einstellzeit hat wenig Einfluß. So steigt die HETP bei kleinen Drucken schneller und bei tieferen Temperaturen langsamer gegen kleinere Frontgeschwindigkeiten an.

In Abb. 6.2 ist dies für die HETP von HT dargestellt. Für HT muß man die Diffusionskonstante für HT statt HD in den Diffusionstern einsetzen ($D_m(\text{HT}) = 0.95 D_m(\text{HD})$, Gleichung (6.4)) und die Einstellzeit um den Faktor $\sqrt{\frac{M_{\text{HT}}}{M_{\text{HD}}}} = 1.12$ vergrößern. Bei 20 Torr und 77.4°K hat sich die HETP schon erheblich verschlechtert.

f) Optimale Wanderungsgeschwindigkeit

Für eine bestimmte Frontgeschwindigkeit w_{H_2} ist die HETP minimal. Aus den Meßwerten lassen sich diese Werte berechnen, sie sind in Tabelle 6.3 für HD und HT zusammengefaßt:

Tabelle 6.3: Minimale HETP H_{min} und $w_{\text{min}}(\text{H}_2)$ für HD und HT

Korngröße mm ϕ	min HETP mm		$w_{\text{min}}(\text{H}_2)$ cm/min		
	HD	HT	HD	HT	
0.5 - 0.7	2.8	2.9	3.2	2.9	
0.35 - 0.5	1.4	1.5	4.9	4.5	77.4°K 150 Torr
0.25 - 0.35	0.94	1.0	8.3	7.7	
0.5 - 0.7	2.6	2.7	2.3	2.0	
0.35 - 0.5	1.2	1.2	3.6	3.1	63.2°K 150 Torr
0.25 - 0.35	0.8	0.8	6.1	5.3	

Die minimalen HETP-Werte von HT und HD unterscheiden sich kaum, die optimale Frontgeschwindigkeit ist wegen des kleineren Diffusions-

term für HT etwas geringer. Aus dem gleichen Grund verschiebt sich die optimale Geschwindigkeit für 63.2°K deutlich zu kleineren Werten. Auch die HETP ist bei dieser Temperatur etwa 10% geringer.

Experimentell konnte das nicht festgestellt werden. Die HETP von HD wurde im Minimum bis 63.2°K gemessen und blieb innerhalb der Meßfehler (5%) konstant. Die Abweichung ist nur gering und es ist bedeutend zu wissen, daß bei 63.2°K die HETP nicht größer ist als bei 77.4°K.

g) Einfluß des Kolonnendurchmessers auf die HETP

Die Messung der Temperaturabhängigkeit der HETP wurde nicht mit einer 7 mm Kolonne durchgeführt, sondern mit einer größeren von 15 mm Innendurchmesser und einem 6 mm Innenrohr für den Rückfluß. Die HETP-Werte für beide Kolonnendurchmesser waren gleich. So ist zu hoffen, daß auch bei präparativen Kolonnen (3-5 cm Durchmesser) die HETP sich nicht wesentlich verschlechtert. Einige Autoren weisen darauf hin [Purnell 26], daß bei Kolonnen über 1 cm Durchmesser sich die HETP wesentlich verschlechtert.

h) Druckabfall an der Kolonne

Dieser nimmt mit fallendem Druck und Korngröße zu. Messungen ergaben die folgenden Werte:

Korngrößen	Druck	Druckabfall
0.35 - 0.5 mm	140 Torr	~ 8
0.25 - 0.35 mm	170 Torr	~ 14
	90 Torr	~ 22
	50 Torr	~ 30

$\left(\frac{\text{Torr}}{\text{m} \cdot \frac{\text{cm}}{\text{min}}} \right)$

Der Druckabfall ist pro m Kolonne und $\frac{\text{cm}}{\text{min}}$ Frontgeschwindigkeit angegeben. Der hohe Druckabfall bei der kleinen Korngröße erzwingt kleine Frontgeschwindigkeiten ($w_{H_2} < 3 \frac{\text{cm}}{\text{min}}$). Bei kleinen Flußraten ist aber die HETP der kleinen Korngrößen kaum kleiner als die der größeren, so daß man keinen großen Gewinn erzielt.

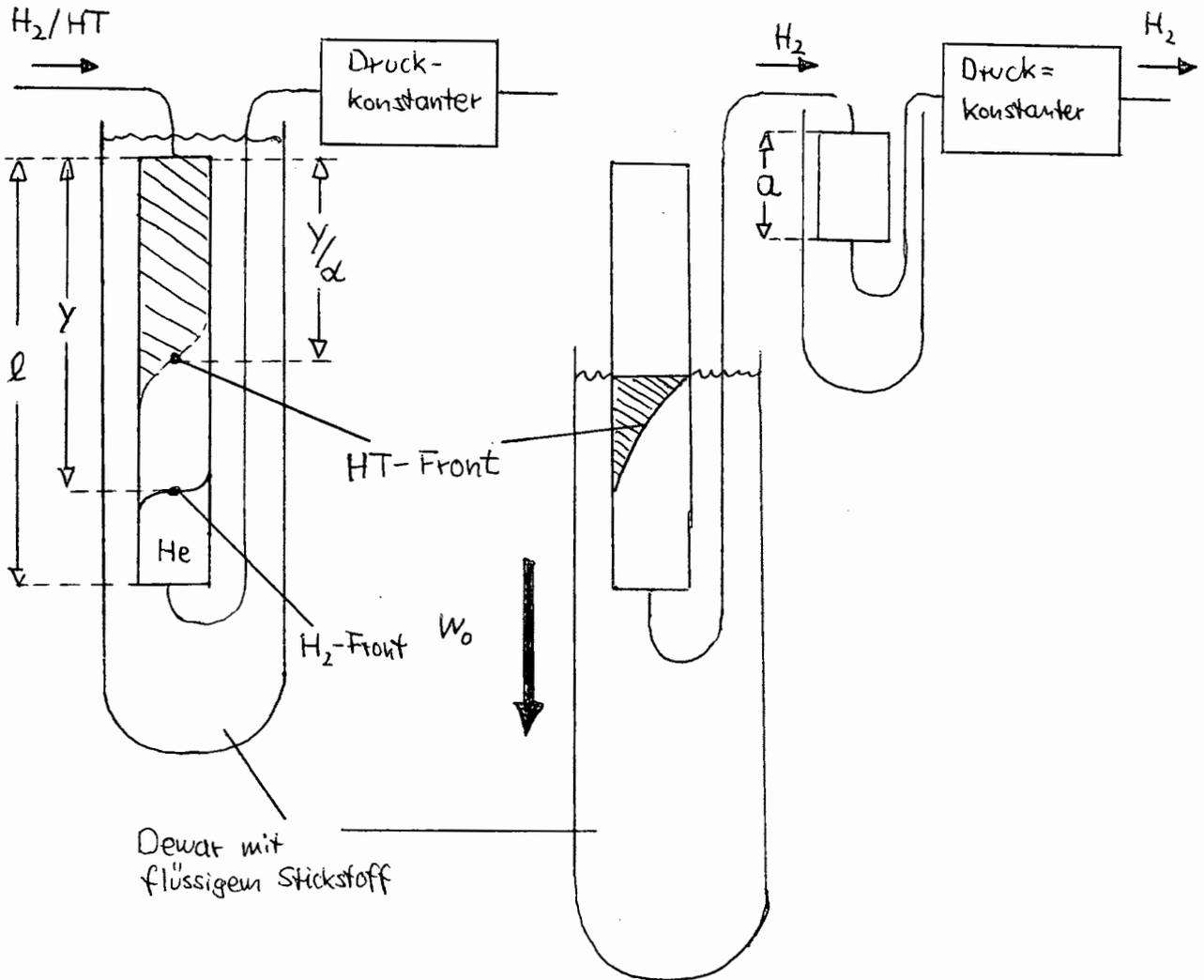
6.2 Entwurf der Anreicherungs-methode

Die Besprechung der bisherigen Anreicherungs-methoden in Kapitel 2 ergab, daß die Eluirchromatographie für ein Anreicherungs-verfahren ungeeignet ist. Die kombinierte Eluirchromatographie und Verdrängungsentwicklung von Crespi [40] hat den Nachteil, daß man große Mengen an Helium benötigt. Am einfachsten und besten erscheint daher ein Verfahren ohne dritte Gase, so daß nur eine Kombination

Abbildung 6.1: Idee des Anreicherungsverfahrens

a)
1. Schritt: Frontalanalyse

b)
2. Schritt: Verdrängungs-
entwicklung durch
Temperaturerhöhung



aus Frontalanalyse und Verdrängungsentwicklung übrig bleibt. Zu untersuchen ist, ob eine solche Kombination ein effektives Verfahren ermöglicht.

a) Kombinierte Frontalanalyse und Verdrängungsentwicklung

In Abb. 6.1 ist die Grundidee dargestellt. Zuerst wird die Kolonne bis zu einem gewissen Druck mit Helium gefüllt. (Pro 1 Kolonne braucht man bei 77.4°K und 100 Torr nur 0.5 Nl Helium, siehe Kapitel 4.5.) Dann folgt als erster Anreicherungs-schritt eine Frontanalyse, bei der die H₂-Front eine Strecke y (sogenannte Belegungslänge) der Kolonne belegen soll (Abb. 6.1a). Daran schließt sich eine Verdrängungsentwicklung an, indem die Kolonne langsam aus dem Dewar mit flüssigem Stickstoff gezogen wird (Abb. 6.1b). Am oberen Ende der Kolonne desorbiert der Wasserstoff durch die Temperaturerhöhung und wandert mit der Herausziehggeschwindigkeit durch die Kolonne. Da die HT-Front langsamer wandert als H₂, bleibt diese immer mehr zurück und wandert so relativ gesehen gegen die Temperatursprungstelle, bis diese die HT-Front einholt und sich dann das ganze Tritium, stark angereichert, an der Temperatursprungstelle befindet. Die Anfangsbelegung y bei der Frontalanalyse soll nun so gewählt werden, daß das Tritium genügend weit gegen die Temperatursprungstelle gewandert ist, um nach dem Herausziehen der großen Kolonne vollständig in der kleinen Auffangkolonne zu sein. Dann hat man eine Ausbeute von 100% erreicht und einen Anreicherungs-faktor A vom Volumenverhältnis der Ausgangsmenge zu der Endmenge in der Auffangkolonne. Hat diese den gleichen Durchmesser wie die große Kolonne, so kann man den Anreicherungs-faktor direkt schreiben als:

$$(6.6) \quad A = \frac{y}{a} \quad \begin{array}{l} a \text{ Länge der Auffangkolonne} \\ y \text{ Belegungslänge} \end{array}$$

In der nun folgenden Berechnung der Belegungslänge werden 3 geringe Effekte vernachlässigt:

- 1.) Auch in der auf Zimmertemperatur erwärmten Kolonne bleibt ein geringer Rest an Wasserstoff in der Kolonne. Dieser Bruchteil ist um die Standardvolumenlöslichkeit γ^* (~1000) geringer als die Ausgangsmenge und damit vernachlässigbar (Abb. 2.11).
- 2.) Auch unter optimalen Bedingungen (stationärer Zustand, siehe Kapitel 2.3c) läßt sich die HT-Menge nicht in einer beliebig kleinen Strecke vor dem Temperaturgradienten einengen. Die Einengungsstrecke beträgt für 1% Verlust und $\alpha = 2$ etwa 4 HETP \approx 1cm,

so daß bei einer 1 m Kolonne die Anreicherung durch diesen Effekt auf etwa 100 begrenzt ist.

- 3.) Eine nicht unendlich steile Temperatursprungstelle begrenzt auch nur die maximal mögliche Anreicherung, was genauer im Abschnitt d) diskutiert wird.

So kann man alle 3 Effekte vernachlässigen, wenn man beachtet, daß die Rechnungen nur für Anreicherungs-faktoren gelten, die kleiner sind als die maximal möglichen.

b) Berechnung der Belegungslänge für vollständige Tritiumausbeute

In beiden Schritten des Anreicherungsverfahrens darf kein Tritium aus der Auffangkolonne herausströmen, um keine Verluste zu erhalten. Einschließlich ihrer Verbreiterung (hier wird die 3σ -Verbreiterung gewählt) darf also die HT-Front höchstens die Strecke $y + a$ laufen; die Mitte der Front ist dann 3σ weniger, die Strecke x , gelaufen:

$$x + 3\sigma = l + a \quad \sigma = \sqrt{H \cdot x} \quad (2.10)$$

$$(6.7) \quad x + 3\sqrt{H \cdot x} = l + a$$

Als Verbreiterung ist die einer Frontalanalyse über die ganze Laufstrecke x zu nehmen, da sich bei der Verdrängungsentwicklung nur direkt an der Temperatursprungstelle die HT-Konzentration erhöht, die nie weit von der Sprungstelle weg kommt, da diese immer schneller läuft als das Tritium.

Berücksichtigt man von der Mitte der HT-Front noch die 3σ -Verbreiterung $3\sqrt{H \cdot x}$ so ist nur sehr wenig HT schon aus der Auffangkolonne ausgeströmt. Die Konzentration an der Stelle $l + a$ ist nach Gleichung (2.19) dann (Abb. 6.2):

$$c(l+a, t = \frac{(l+a) - 3\sigma}{w_0/\alpha}) = \frac{c_0 \cdot \alpha}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{3\sigma}{\sqrt{40t}}\right) \quad \text{mit } 40t = 2\sigma^2$$

$$(6.8) \quad c(l+a) = \frac{c_0 \cdot \alpha}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{3}{\sqrt{2}}\right) \approx 0.027 \cdot c_0 \quad \text{mit } \alpha \approx 2$$

Der Verlust (Integration) ist entsprechend noch geringer.

H_2 ist in der gleichen Zeit, da es um den Trennfaktor α schneller läuft, die Strecke $x \cdot \alpha$ gelaufen

$$(6.9) \quad z = x \cdot \alpha$$

Bei der Verdrängungsentwicklung läuft der Wasserstoff genau die Strecke l , weil die Kolonne ganz aus dem Dewar gezogen wird. Für die Belegungslänge y bleibt dann noch die Strecke

$$(6.10) \quad y = \alpha \cdot x - l$$

übrig. Aus (6.7) folgt für $H \ll l + a$

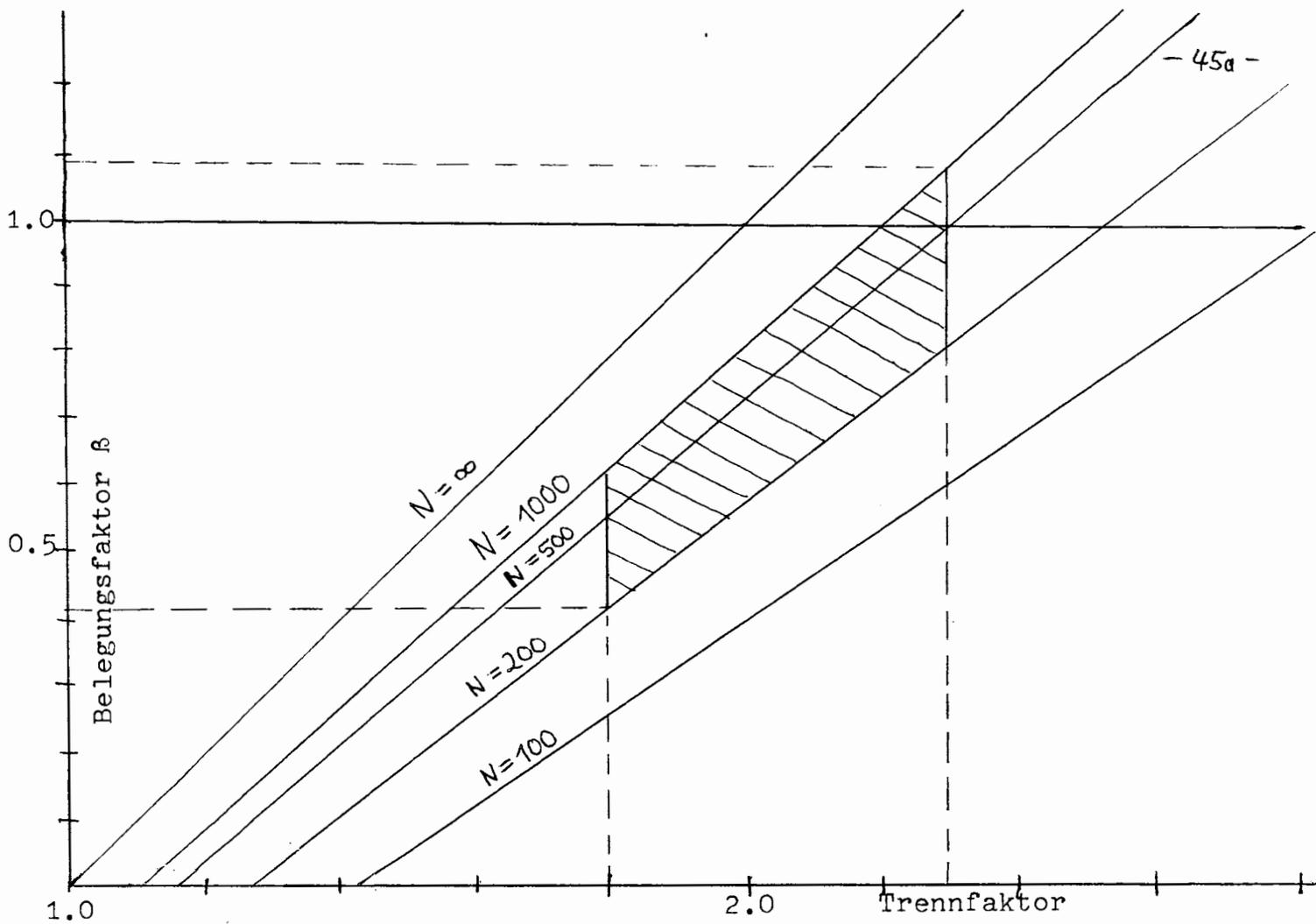


Abb. 6.3: Belegungsfaktor β als Funktion des Trennfaktors
(Parameter: Anzahl der theoretischen Böden)

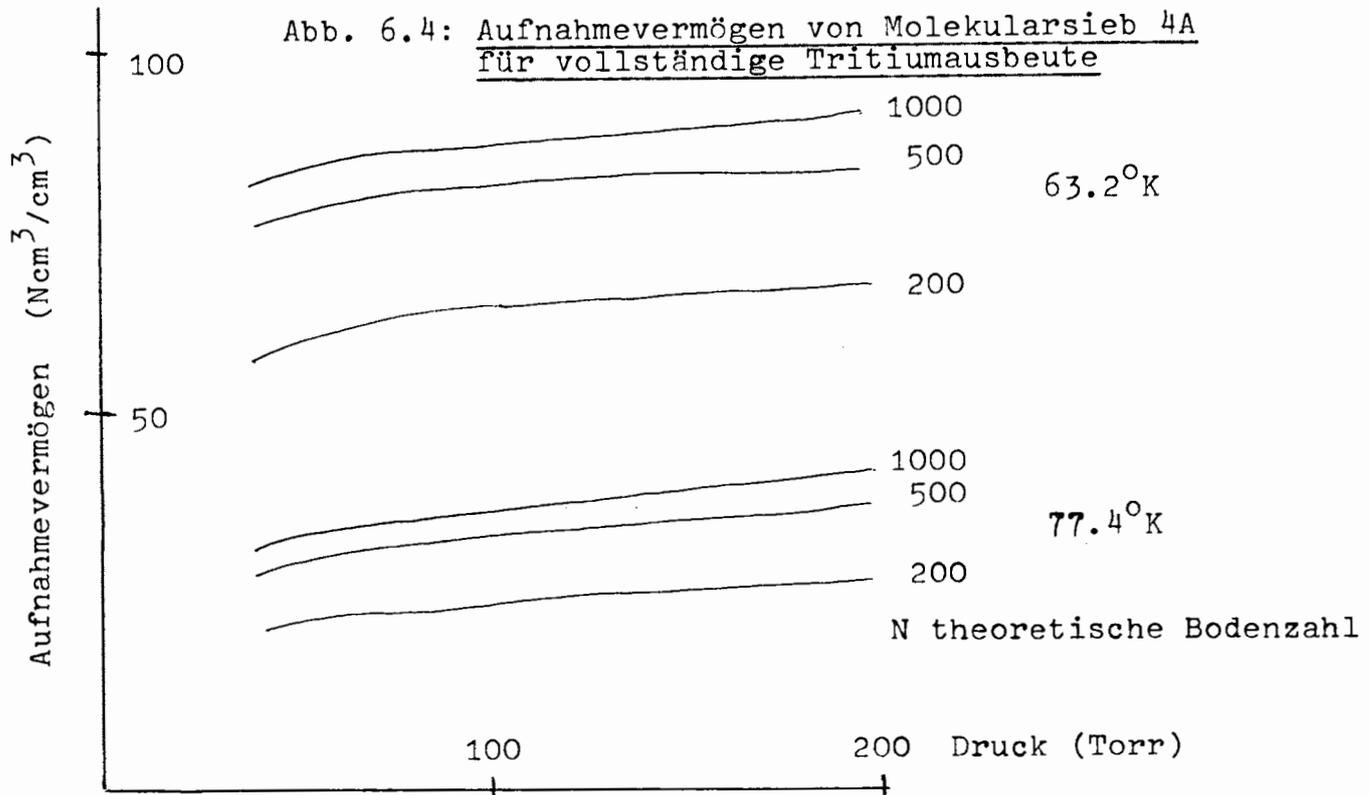


Abb. 6.4: Aufnahmevermögen von Molekularsieb 4A
für vollständige Tritiumausbeute

$$x = l+a - 3\sqrt{H \cdot (l+a)}$$

$$(6.11) \quad y = (\alpha-1) \cdot (l+a) + a - 3\alpha \cdot \sqrt{H \cdot (l+a)}$$

Führt man die Anzahl der theoretischen Böden

$$(6.12) \quad N = \frac{l+a}{H}$$

und den Belegungsfaktor β mit

$$(6.13) \quad \beta = \frac{y}{l+a}$$

ein (β ist der Bruchteil der Kolonne, der im ersten Schritt belegt werden kann.), so ergibt sich schließlich mit (6.6) $A = \frac{y}{a} = \beta \cdot \frac{l+a}{a}$:

$$(6.14) \quad \beta = \frac{A}{A-1} \cdot \left[\alpha \cdot \left(1 - \frac{3}{\sqrt{N}} \right) - 1 \right]$$

eine einfache lineare Beziehung für den Belegungsfaktor. β_{∞} für große Anreicherungsfaktoren A , $\frac{A}{A-1} \rightarrow 1$ ist in Abb. 6.3 als Funktion des Trennfaktors für verschiedene theoretische Bodenzahlen N dargestellt. Für geringere Anreicherungen kann man die Kolonne stärker belegen und muß den aus Abb. 6.3 abgelesenen Belegungsfaktor β_{∞} mit $\frac{A}{A-1}$ multiplizieren. Wegen der endlichen Anzahl theoretischer Böden ist ein Mindesttrennfaktor nötig, um eine Anreicherung zu ermöglichen. Für die zu erwartenden Trennfaktoren von 1.8 - 2.3 und $N = 200 - 1000$ erreicht man gute Belegungsfaktoren von mindestens 0.5 bis zu 1 (schraffierter Bereich). Ein Belegungsfaktor von 1 ist besonders günstig, da man dann einfach die ganze Kolonne bei der Frontalanalyse mit H_2 füllen kann.

c) Das Aufnahmevermögen t

Multipliziert man den Belegungsfaktor β mit dem pro cm^3 Kolonne adsorbierten Wasserstoff a , so erhält man eine nützliche Größe, die das Aufnahmevermögen genannt werden soll:

$$(6.15) \quad t(p, T, N) = \beta(\alpha, N) \cdot a(p, T) \quad (\text{Ncm}^3/\text{cm}^3)$$

Das Aufnahmevermögen gibt an, mit wieviel Ncm^3/cm^3 die Kolonne im Mittel belegt werden kann, wenn man vollständige Tritiumausbeute erhalten will. Es erlaubt damit den Vergleich verschiedener Temperaturen und Drucke, Adsorber und Anreicherungsverfahren in Bezug auf das nötige Volumen zur Anreicherung einer gleich großen Probe. Maximierung des Aufnahmevermögens bedeutet, die Parameter für das geringste Kolonnenvolumen zu suchen. Für große Wasserstoffmengen (200 Nl) ist das Volumen am ehesten eine begrenzende Größe.

In Abb. 6.4 ist das Aufnahmevermögen t für Molekularsieb 4A (Merck) als Funktion des Drucks dargestellt. Die theoretische Boden-

zahl N und die Temperatur T sind die Parameter. Bei kleinerem Druck ist das Aufnahmevermögen nur geringfügig kleiner; was weniger adsorbiert wird kompensiert fast der größere Trennfaktor. Bei 63.2°K kann man etwa die doppelte Menge verarbeiten, auch die Zunahme von 30 - 50% bei Erhöhung von N von 200 auf 1000 ist beachtlich.

Für alle anderen Adsorber ergeben sich wesentliche kleinere Aufnahmevermögen, da sowohl die Trennfaktoren α als auch die adsorbierte Menge a geringer sind.

	α	$a \left[\frac{N \text{ cm}^3}{\text{cm}^3} \right]$	β	$t \left[\frac{N \text{ cm}^3}{\text{cm}^3} \right]$
Molekularsieb 5A	1.56	45	0.351	~ 16
Desorex F12	1.27	40	0.10	~ 4

(N = 500 T = 77.4°K p = 100 Torr)

Molekularsieb 4A ist damit unter gleichen Bedingungen etwa doppelt so effektiv wie Molekularsieb 5A. Perschke, Crespi und Cook, die für ihr Anreicherungsverfahren Molekularsieb 5A benutzten, erzielten mit einem Kolonnenvolumen von 1.26 l (einschl. Nachanreicherungskolonne) bei einer Anreicherung einer 20 Nl Probe ein Aufnahmevermögen von 16 Ncm³/cm³ (siehe Kapitel 2.4). Damit ist ihr Verfahren genauso effektiv wie das hier beschriebene. Bei Benutzung von Molekularsieb 4A und 63.2°K vervierfacht sich allerdings das Aufnahmevermögen.

Im Vergleich zum Trennrohr benötigt man nur 1/80 des Volumens. Damit ist mit einem gaschromatographischen Verfahren auch die Anreicherung großer Wasserstoffmengen möglich. Für 10 Mol benötigt man eine Kolonne von 3 l Volumen.

d) Der Temperaturgradient; maximaler Anreicherungsfaktor

Bisher wurde angenommen, daß die Temperatursprungstelle bei der Verdrängungsentwicklung unendlich steil sei. In Wirklichkeit erwärmt sich die Kolonne beim Herausziehen nur allmählich auf Zimmertemperatur, durch Föhnen mit Warmluft erhält man bei einer leeren Kolonne etwa 2 - 3 mal steilere Temperaturgradienten. Bei einer Tritiumanreicherung mit obigem Föhnen war die Temperatur in 1.5 cm von 77.4°K auf 100°K und in 5 cm auf 210°K angestiegen bei einer Herausziehgeschwindigkeit von 3 cm/min (Abb. 6.5). Der Temperaturverlauf wurde direkt mit einem Thermoelement in der Molekularsiebfüllung der Kolonne gemessen. Als Kolonnenmaterial wurde Duranglas benutzt. Da Glas ein schlechter Wärmeleiter ist ($\lambda \sim 0.01 \frac{\text{W}}{\text{cm} \cdot \text{grad}}$), erreicht man recht steile Gradienten in Kolonnenrichtung. Andererseits fließt deswegen die Wärme schlecht durch die 2 mm dicke Wand zu dem Adsorber. Am besten dürften sich dünne Rohre eignen (Wandstärke < 0.5 mm) aus einem Material mit gleicher oder etwas besserer Wärmeleitfähigkeit als Glas (Edelstahl?).

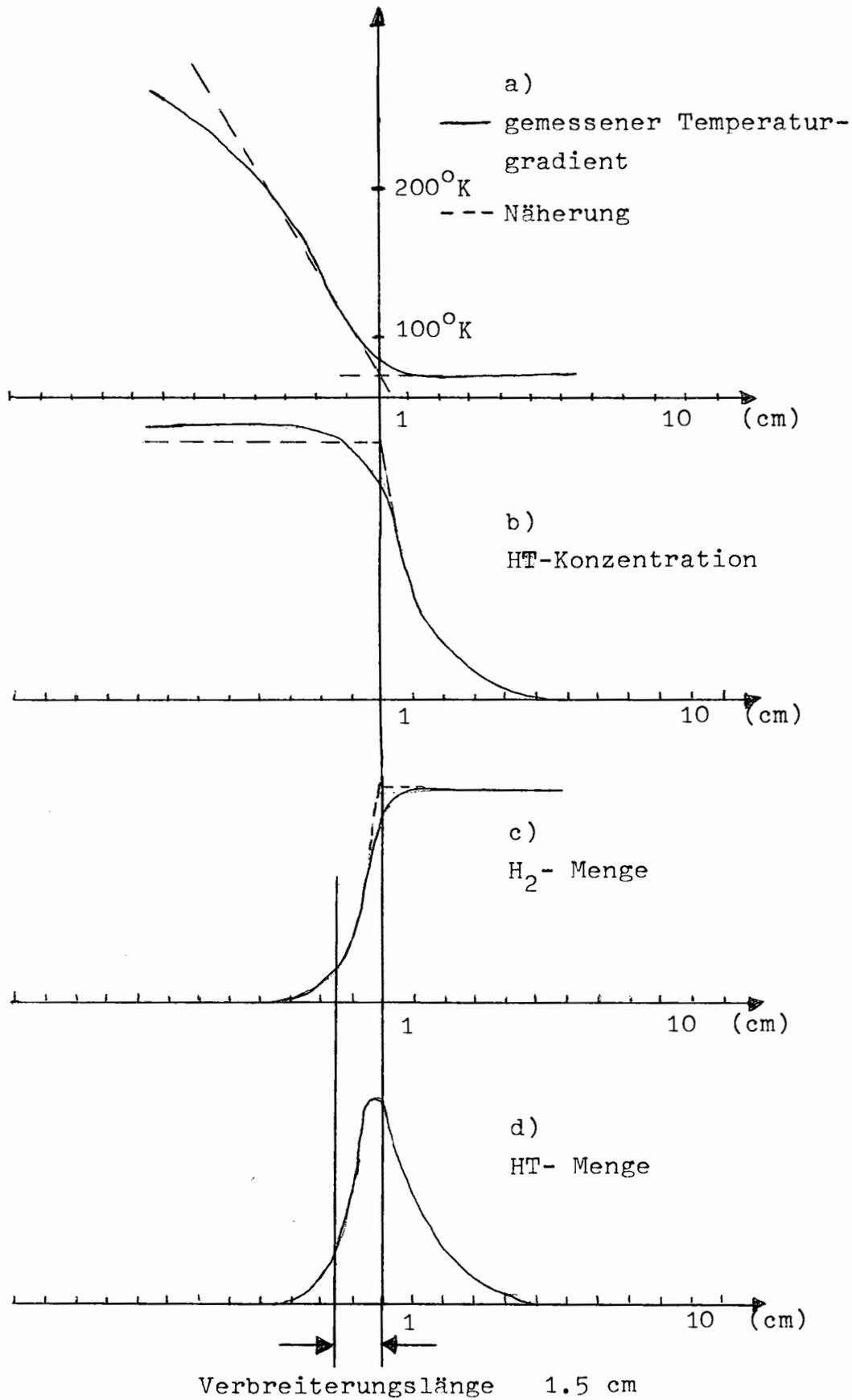


Abb. 6.5: Abschätzung des Verbreiterungseffektes durch den Temperaturgradienten in Richtung der Kolonnenlänge
(Der HT-Konzentrationsanstieg vor dem Gradienten ist etwa 5-10 mal steiler als eingezeichnet)

Der Einfluß des Temperaturgradienten läßt sich an Hand der stationären Lösung der Transportgleichung abschätzen. Im Gradienten sind w' und D temperaturabhängig und damit auch eine Funktion der transformierten Koordinaten $x' = x + w \cdot t$, in denen der Gradient ortsfest ist (vgl. Kapitel 2.3). Die stationäre Lösung der allgemeinen Transportgleichung lautet

$$(6.16) \quad \frac{\partial}{\partial x'} (w' \cdot c' + D \cdot \frac{\partial}{\partial x'} c') = 0$$

Einmal integriert ergibt sich unter Berücksichtigung des stetigen Übergangs in die stationäre Lösung bei konstanter Temperatur

$$(6.17) \quad w(x') \cdot c' + D(x') \cdot \frac{\partial}{\partial x'} c(x') = 0$$

Trennung der Variablen liefert die spezielle Lösung, wenn der Temperaturgradient bei $x' = 0$ beginnt:

$$(6.18) \quad c(x') = \exp \int_0^{x'} - \frac{w(x')}{D(x')} dx + c_0$$

Die Konzentration c_0 zu Beginn des Gradienten ergibt sich aus der gewöhnlichen stationären Lösung und der Mengenbilanz. Im Temperaturgradienten geht die Diffusionskonstante für die Gaschromatographie von $D = \frac{4 \cdot w}{2 \cdot \alpha} \approx 3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$ in die normale Gasdiffusionskonstante von $D_{\text{M}} \approx 5 \text{ cm}^2/\text{sec}$ bei 100 Torr und 300°K über und wird somit um 3 Zehnerpotenzen größer. Auch die Strömungsgeschwindigkeit $-w_0 \left(1 - \frac{1}{\alpha(x')}\right)$ geht gegen Null, da α bei hohen Temperaturen 1 wird. So wird das Integral (6.18) im Temperaturgradienten keinen großen Beitrag mehr liefern und die HT-Konzentration im Gradienten wird in erster Näherung konstant bleiben. Auch der in der erwärmten Kolonne verbliebene Restwasserstoff ist wegen der hohen Diffusionskonstante ($5 \text{ cm}^2/\text{sec}$) gut durchmischt und hat dieselbe HT-Konzentration. An die exponentiell ansteigende Konzentration vor dem Gradienten schließt sich dann eine Strecke konstanter Konzentration an (Abb. 6.5).

Die Gesamtmenge an Wasserstoff im Gradienten ist gering, da die adsorbierte Menge exponentiell mit steigender Temperatur fällt. Bei 100°K wird etwa nur noch die Hälfte adsorbiert. Die absolute HT-Menge in der Kolonne hat daher um den Beginn des Temperaturgradienten herum ein Maximum und fällt nach beiden Richtungen exponentiell ab (Abb. 6.5).

Die gesamte HT-Menge wird in der Auffangkolonne gesammelt. Die Menge nach dem Beginn des Gradienten belegt dabei nur eine geringe Strecke mit annähernd konstanter (oder höchstens leicht ansteigender)

Konzentration. Diese Strecke ist die zusätzliche Verbreiterungslänge, die der Temperaturgradient erzeugt. Sie ergibt sich aus Integration der Gesamtmenge an H_2 nach Beginn des Gradienten, für die auf der Kolonne bei $77.4^\circ K$ etwa die Strecke benötigt wird, bei der die H_2 -Menge im Gradienten auf die Hälfte abfällt. Für die durchgeführte Tritiumanreicherung waren dies etwa 1.5 cm.

In der Kolonne gibt es auch einen lateralen Temperaturgradienten, da sich der Adsorber in der Mitte später erwärmt als am Rand. Dadurch verbreitert sich der exponentielle Konzentrationsanstieg vor dem Gradienten. Durch ein Innenrohr, das gleichzeitig als Rückfluß für den Wasserstoff dient, wurde dieser Effekt verkleinert. (Gleichzeitig erreicht man mit dieser Konzentration einen einfachen Kolonnenbau.)

Der Wärmetransport in das Innere der Kolonne muß hauptsächlich das Molekularsiebmaterial erwärmen. ($c_M \sim 2.5 \frac{Wsec}{cm^3 grad}$), die Wärmekapazität des Wasserstoffs und die Adsorptionswärme ($c_{H_2} \sim 0.04 \frac{Wsec}{cm^3 grad}$ $q_{ad} \approx 12 \frac{Wsec}{cm^3}$) sind dagegen zu vernachlässigen. Der Hauptwiderstand für die Wärmeleitung ist der gasförmige Wasserstoff ($\lambda_{H_2}(80^\circ K) \approx 5 \cdot 10^{-4} \ll \lambda_{Mol} \approx 5 \cdot 10^{-3}$ $\lambda_{g\text{Lös}} \approx 10^{-2} \left[\frac{W}{cm^3 grad} \right]$), sodaß man die Molekularsiebkörner in erster Näherung als Kurzschlußstrecken auffassen kann. Da der Gasraum mit H_2 nur 30% des Volumens ausmacht und der Wärmestrom sich zusätzlich die kleinsten Verbindungsstrecken zwischen den Körnern aussucht, wird man mit einer Einstellstrecke von 1/10 des Kolonnenradius rechnen können. Bei der für die Tritiumanreicherung verwendeten Kolonne (Außenrohr: 2.7 cm Innendurchmesser, Innenrohr: 1 cm Außendurchmesser) hat man dann eine Einstellstrecke von etwa 0.1 cm. Mit der Diffusionskonstanten für den Wärmetransport in der Kolonne $D_W = \lambda_{H_2} / c_{Molekulars} \approx 3 \cdot 10^{-4} \frac{cm^2}{sec}$ ergibt sich eine Einstellzeit $\tau \approx \frac{e^2}{D}$ (2.9) von 30 sec. (Die Abschätzung scheint richtig zu sein, da bei Einstellung des Wärmegleichgewichts bei Isothermenmessung eine Einstellzeit von 50 - 70 sec in einer Kolonne mit 15 mm Innendurchmesser gemessen wurde (Anhang A1).

Bei einer Herausziehggeschwindigkeit von 3 cm/min hinkt die Erwärmung in der Mitte also maximal 3 cm zurück und man wird deshalb eine zusätzliche Verbreiterungslänge von 1 - 2 cm annehmen können. Diese Verbreiterungslänge ist proportional der Herausziehggeschwindigkeit.

Addiert man alle Verbreiterungslängen, so erhält man eine Gesamtverbreiterung von etwa 2 - 3 cm. Bei einer 50 cm Kolonne ist damit ein maximaler Anreicherungsfaktor von 18 - 25, bei einer 100 cm Kolonne einer von 35 - 50 möglich. Größere Anreicherungsfaktoren

in einem einstufigen Verfahren lassen sich erreichen, wenn man in den letzten 20 - 30 cm der Kolonne den Querschnitt verringert, der maximal mögliche Anreicherungsfaktor erhöht sich dann um das Querschnittsverhältnis. Der Querschnitt kann allerdings nicht stark verringert werden, da sonst der Druckabfall an diesem Kolonnenabschnitt zu groß wird.

e) Optimierung der Herausziehgeschwindigkeit

Minimale HETP verlangt eine H_2 -Frontgeschwindigkeit von größer als 2 cm/min (Tabelle 6.3). Minimale Verbreiterung durch den Temperaturgradienten dagegen eine möglichst kleine Frontgeschwindigkeit. Optimal werden dann Herausziehgeschwindigkeiten sein, die gerade so groß sind, daß die HETP durch die Diffusion nicht wesentlich verschlechtert wird:

Tabelle 6.4: Optimale Herausziehgeschwindigkeit

Korngröße (mm Ø)	77.4°K		63.2°K		HETP [mm] $\Delta p/m$ Kolonne (77.4°K)	w_{H_2} [cm/min]
	w_{H_2}	HETP	w_{H_2}	HETP		
0.35-0.5	2.9	1.7	2.0	1.5	~ 24 (Torr)	
0.25-0.35	5.0	1.1	3.4	1.0	~ 110	

Der Vorteil der tiefen Temperatur von 63.2°K ist wiederum deutlich: Es können kleinere Geschwindigkeiten gewählt werden, die eine geringere Verbreiterung durch den Gradienten und damit einen höheren maximalen Anreicherungsfaktor ermöglichen. Bei der kleinen Korngröße stößt man mit ~ 100 Torr Druckabfall an eine Grenze.

6.3 Numerisches Computermodell für die Anreicherung

Für die Verdrängungsentwicklung ist nur die stationäre Lösung bekannt. Man möchte aber auch die Lösungen für den nicht stationären Fall kennen, um prüfen zu können, ob bei der in Kapitel 6.2 gemachten Annahme des Einholens der HT-Front durch den Gradienten das stationäre Gleichgewicht wirklich gut genug erreicht ist. Dazu wurde ein einfaches numerisches Modell entworfen.

Man rechnet wieder in dem sich mit der Kolonne bewegendem Koordinatensystem (Kapitel 2.2). Die Kolonne wird in N Zellen gleicher Breite Δx eingeteilt. Die Ableitungen in der Transportgleichung

$$(6.19) \quad \frac{\partial c^i}{\partial t} = w \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right) \frac{\partial c^i}{\partial x^i} + D \frac{\partial^2 c^i}{\partial x^2}$$

werden durch Differenzen ersetzt [Roether 63]. Man erhält dann im Zeitintervall Δt folgenden Transport für die Zelle i (Abb.6.6).

Abbildung 6.6: Numerisches Modell für die Verdrängungsentwicklung
 (Darstellung im transformierten Koordinatensystem
 $x' = x + w_0 t$)

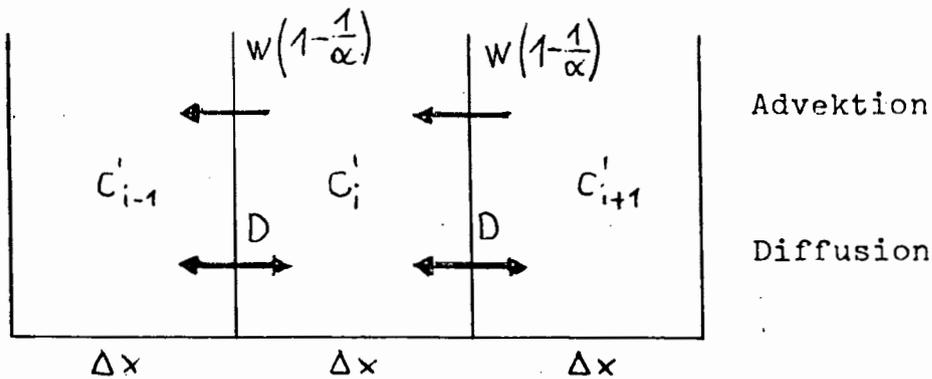
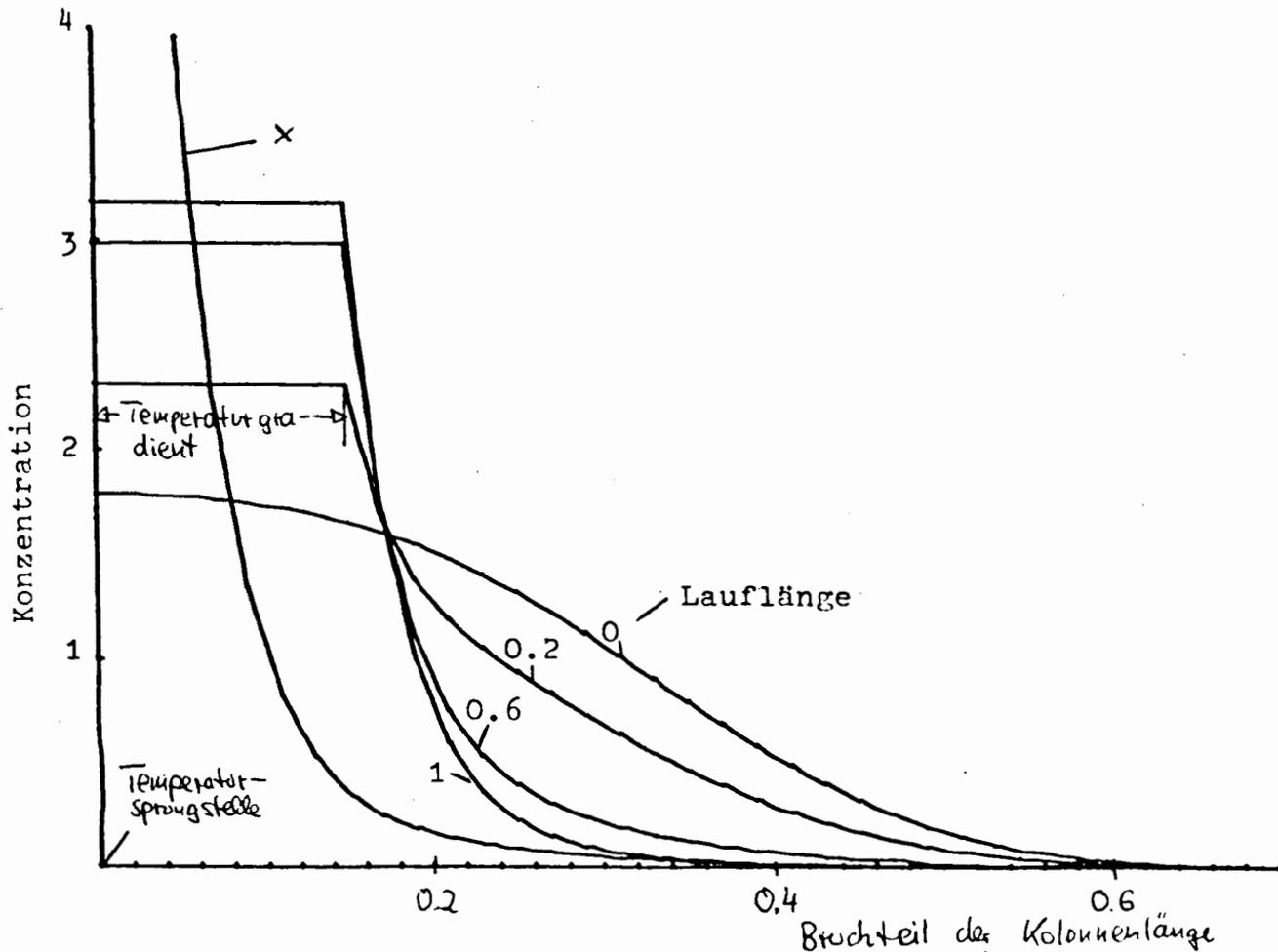


Abbildung 6.7:

Beispiel für das numerische Modell unter Berücksichtigung der Verbreiterung durch den Temperaturgradienten; Dargestellt sind die Frontalanalyse ($\beta = 0.6$, $\alpha = 1.8$), Lauflänge 0, und die fortschreitende Verdrängungsentwicklung: Lauflängen 0.2, 0.6 und 1 Kolonnenlänge und eine Verdrängungsentwicklung ohne Berücksichtigung des Temperaturgradienten (x).

Die weiteren Parameter sind: $l = 10$ cm, $H = 0.4$ cm, $\Delta x = 0.2$ cm
 $g_0 = 8$.



$$\begin{aligned} \text{Advektion} & \quad (c'_{i+1} - c'_i) \cdot w \cdot \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right) \cdot \frac{\Delta t}{\Delta x} \\ \text{Diffusion} & \quad \left[(c'_{i+1} - c_i) + (c_{i-1} - c_i) \right] \cdot \frac{D}{\Delta x^2} \cdot \Delta t \end{aligned}$$

Damit das Verfahren konvergiert, dürfen die Verschiebungslängen $w \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right) \Delta t$ für die Advektion und $\frac{D}{\Delta x} \cdot \Delta t$ für die Diffusion im Zeitschritt Δt nicht größer als die Zellbreite Δx sein, da sonst Material aus den benachbarten Zellen mit anderer Konzentration transportiert werden würde. Wählt man eine Zellbreite, die g mal breiter ist als die HETP H : $\Delta x = g \cdot H$ und den Zeitschritt Δt um den Faktor h kleiner als H_2 braucht, um die Zellenbreite Δx zu wandern: $\Delta t = \frac{\Delta x}{w} \cdot \frac{1}{h}$ so ergibt sich dadurch mit $D = \frac{H \cdot w}{2 \alpha}$ (2.11) die Konvergenzbedingung

$$\begin{aligned} & w \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right) \cdot \Delta t + D \cdot \Delta t / \Delta x < \Delta x \Rightarrow \\ (6.20) \quad & \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right) + \frac{1}{2g\alpha} < h \end{aligned}$$

Für $g = 1$ ($\Delta x = H$) muß also h mindestens 1 sein.

Man kann die Konzentration in der Zelle i schrittweise berechnen, beginnend von der vorgegebenen Frontalanalyse mit folgender Formel:

$$(6.21) \quad c_i^{(n+1)} = c_{i-1}^{(n)} \cdot \frac{1}{2\alpha g h} + c_i^{(n)} \cdot \left(1 - \left[\left(1 - \frac{1}{\alpha}\right) + \frac{1}{\alpha g}\right] \cdot \frac{1}{h}\right) + c_{i+1}^{(n)} \cdot \left(\left(1 - \frac{1}{\alpha}\right) + \frac{1}{2\alpha g}\right) \cdot \frac{1}{h}$$

Für die erste Zelle am Rande des unendlich steil gedachten Gradienten gilt die Randbedingung

$$(6.22) \quad c_1^{(n+1)} = c_1^{(n)} \cdot \left(1 - \frac{1}{2\alpha g h}\right) + c_2^{(n)} \cdot \left(\frac{1}{2\alpha g} + \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right)\right) \cdot \frac{1}{h}$$

Den Temperaturgradienten kann man dadurch berücksichtigen, daß man die erste Zelle so breit wie die Verlängerungslänge k durch den Gradienten ist, da in ihm die HT-Konzentration wegen der hohen Diffusion konstant ist. Diffusion und Advektion von der Zelle 1 sind dann um den Faktor g_0 zu verringern, um den die Zelle breiter ist als die anderen:

$$(6.22a) \quad c_1^{(n+1)} = c_1^{(n)} \cdot \left(1 - \frac{1}{2\alpha g g_0 h}\right) + c_2^{(n)} \cdot \left(\frac{1}{2\alpha g} + \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right)\right) \cdot \frac{1}{g_0 h}$$

Für eine vollständige Verdrängungsentwicklung mit ganzem Herausziehen der Kolonne aus dem Dewar braucht man $N \cdot h$ Schritte. Wichtig für die Genauigkeit ist, daß Δx nicht viel größer als H gewählt wird, da sonst die Näherung linearer Konzentrationsgradienten falsch wird. Für $N = 100$ und $h = 2$ braucht der Tischrechner HP 30 eine halbe Stunde für eine Verdrängungsentwicklung. So konnten Anreicherungen mit verschiedenen Parametern simuliert werden, was experimentell viel aufwendiger gewesen wäre.

Abbildung 6.8: Testapparatur zur Tritiumanreicherung

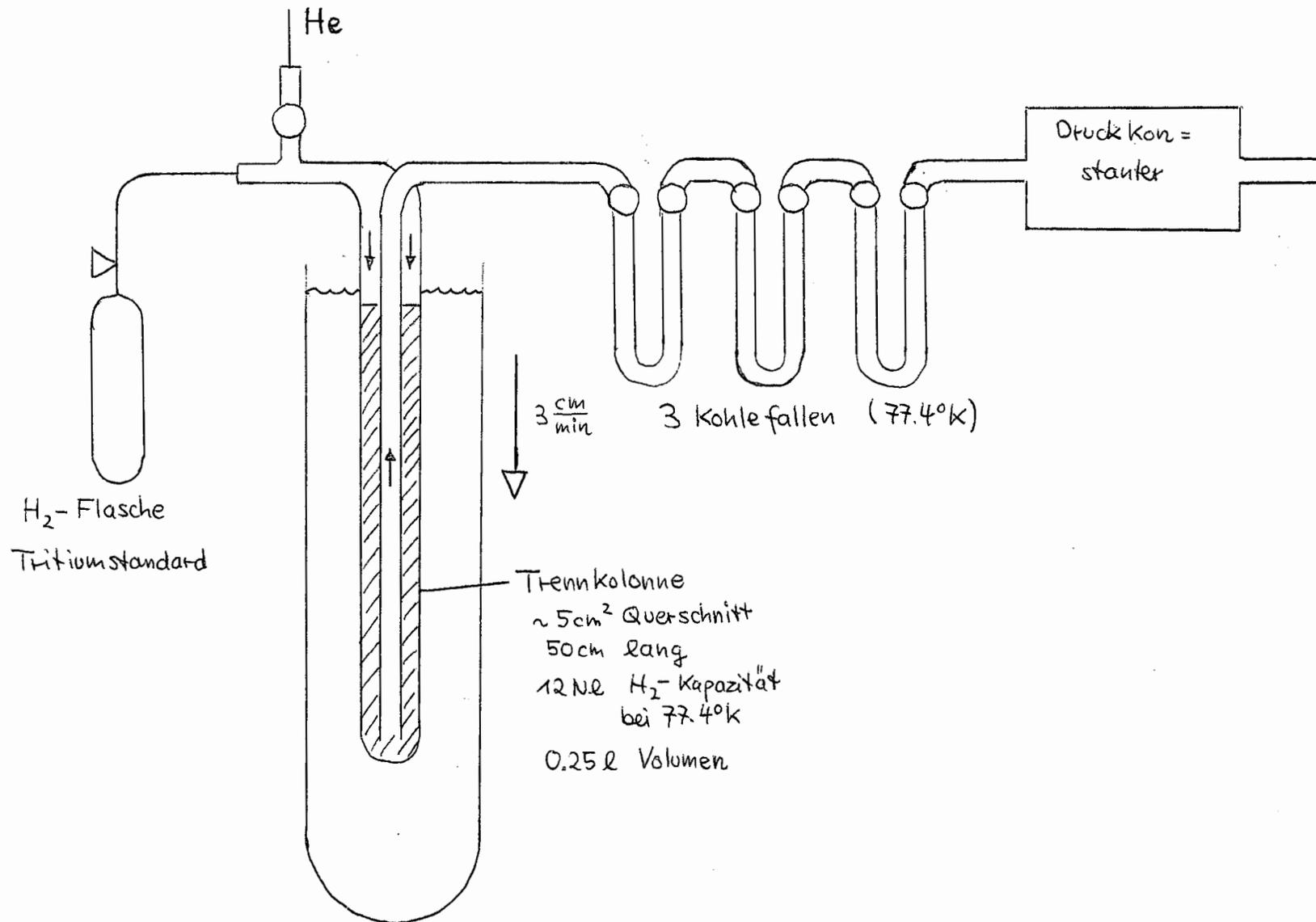


Abb. 6.7 zeigt ein typisches Beispiel einer Verdrängungsentwicklung. Man sieht wie mit fortschreitender Verdrängung sich die Konzentration vor dem Temperaturgradienten immer mehr aufsteilt, die HT-Front immer weiter nach hinten wandert und schließlich der stationäre Zustand auf einem immer größeren Teil der Kolonne erreicht wird. Bei Vernachlässigung des Gradienten werden viel höhere Tritiumkonzentrationen erreicht. In den folgenden Kapiteln werden weitere theoretische Berechnungen gezeigt.

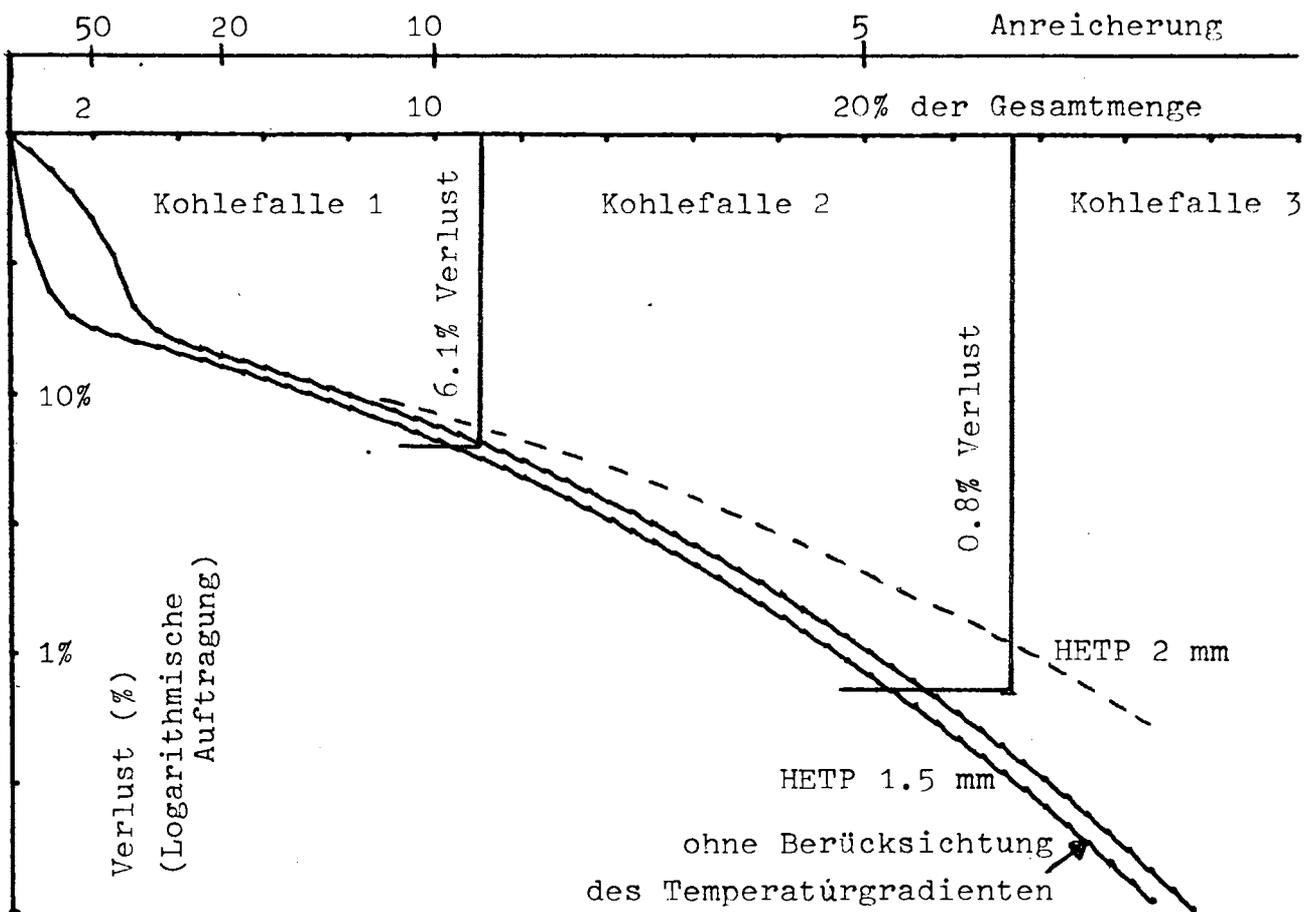
6.4 Exemplarische Tritiumanreicherung

Da die Parameter für die Rechnungen im letzten Kapitel alle recht genau bekannt sind, sollten sie zuverlässig sein. Zur Sicherheit wurde aber eine Tritiumanreicherung durchgeführt mit der in Abb. 6.8 dargestellten Testapparatur. Aus einer 1 l Wasserstoffflasche mit bekannten Tritiumgehalt wurde zuerst die Kolonne in einer Frontalanalyse ganz gefüllt (Belegungsfaktor $\beta = 1$). Dann wurde die Kolonne mit einer Geschwindigkeit von 3 cm/min aus dem Dewar herausgezogen und die letzten drei Tritiumfraktionen in drei Kohlefallen aufgefangen. In einer vierten wurde der in der erwärmten Kolonne verbliebene Restwasserstoff adsorbiert. Kohlefallen wurden gewählt, um eine möglichst kleinen Trennfaktor bei der Desorption ins Zählrohr zu erhalten. Die 4 Proben und der Standard wurden mit der im Institut üblichen Methode im Zählrohr gemessen. Zusätzlich wurde noch die Wasserstoffmenge bestimmt. Die Messung ergab folgende Mengenbilanz:

Ausgangsmenge	121	1533 TU	= 100%	= 18200 + 400 TU1
Nach der Anreicherung				
In der Kolonne	0.0361	48000 TU	= 10.2%	= 1735 TU1
Kohlefall 1	1.41	10030 TU	= 82.9%	= 14100 TU1
Kohlefall 2	1.57	666 TU	= 6.1%	= 1045 TU1
Kohlefall 3	1.58	84 TU	= 0.8%	= 138 TU1
			Summe	<u>17000 + 600 TU1</u>

In der Restmenge in der Kolonne ist HT um den Faktor 33 angereichert, so daß sich trotz der geringen Wasserstoffmenge von nur 0.3% der Gesamtmenge noch 10% des Tritiums in der Kolonne verbleiben. Nimmt man die in 6.2d) abgeschätzte Verbreiterungslänge von 1.5 cm; so ergibt das Computermodell im Temperaturgradienten eine Anreicherung von 26. Man hat also die Verbreiterung etwas überschätzt. Die Berücksichtigung des Temperaturgradienten verschlechtert die Anreicherung kaum, da man noch weit von dem stationären Zustand ent-

Abbildung 6.9: Vergleich des Tritiumanreicherungsexperiments mit dem numerischen Modell



fernt ist. In Abb. 6.9 ist logarithmisch der Verlust an HT als Funktion der berücksichtigten Gesamtmenge bzw. des Anreicherungsgrades A dargestellt. Die gemessenen Verluste stimmen gut mit den berechneten überein, wenn man eine HETP von 1.7 ~~mm~~ ansetzt. Bei dem großen Kolonnendurchmesser scheint sich also die HETP kaum zu verschlechtern (vgl. Tabelle 6.4). Die Modellrechnungen werden durch das Experiment gut bestätigt.

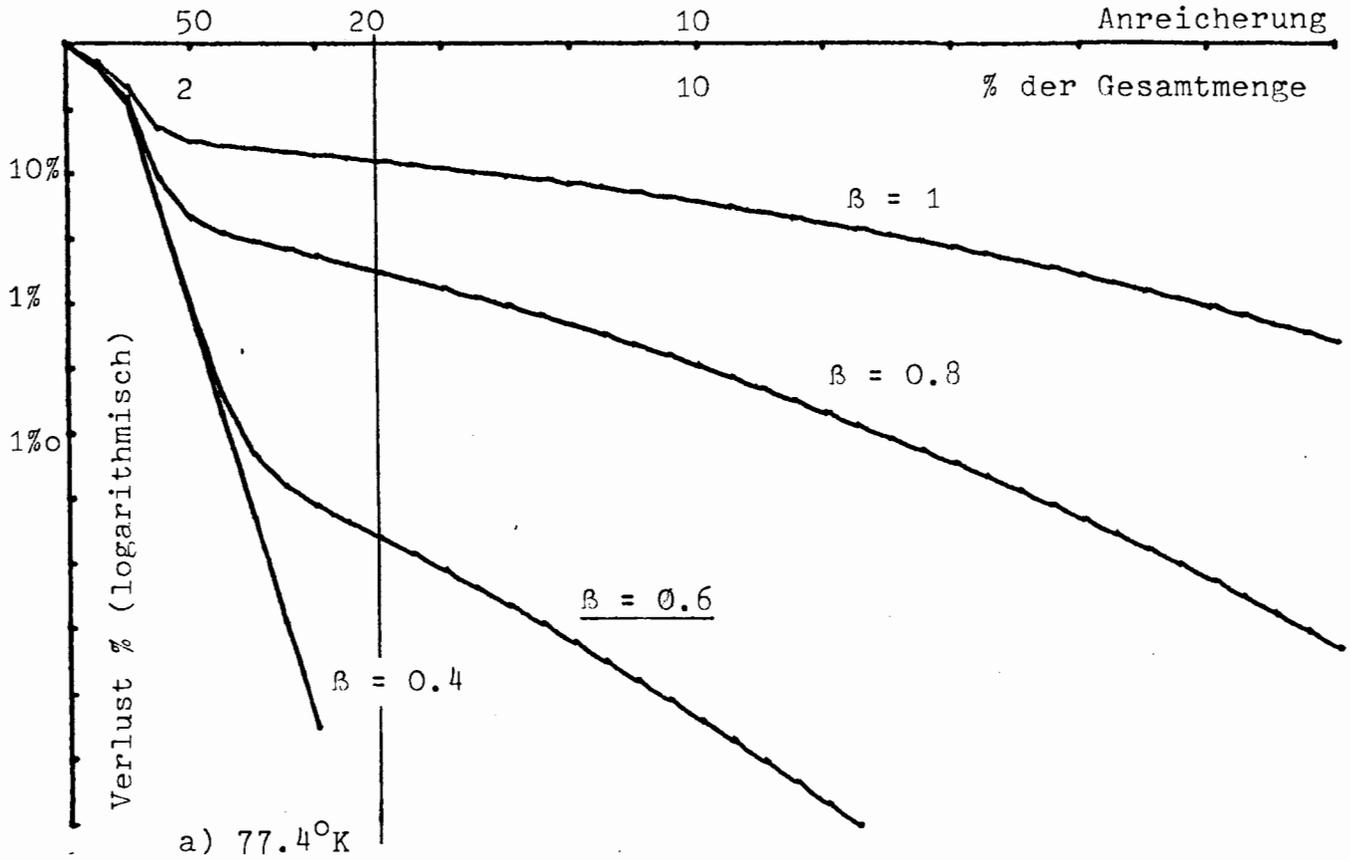
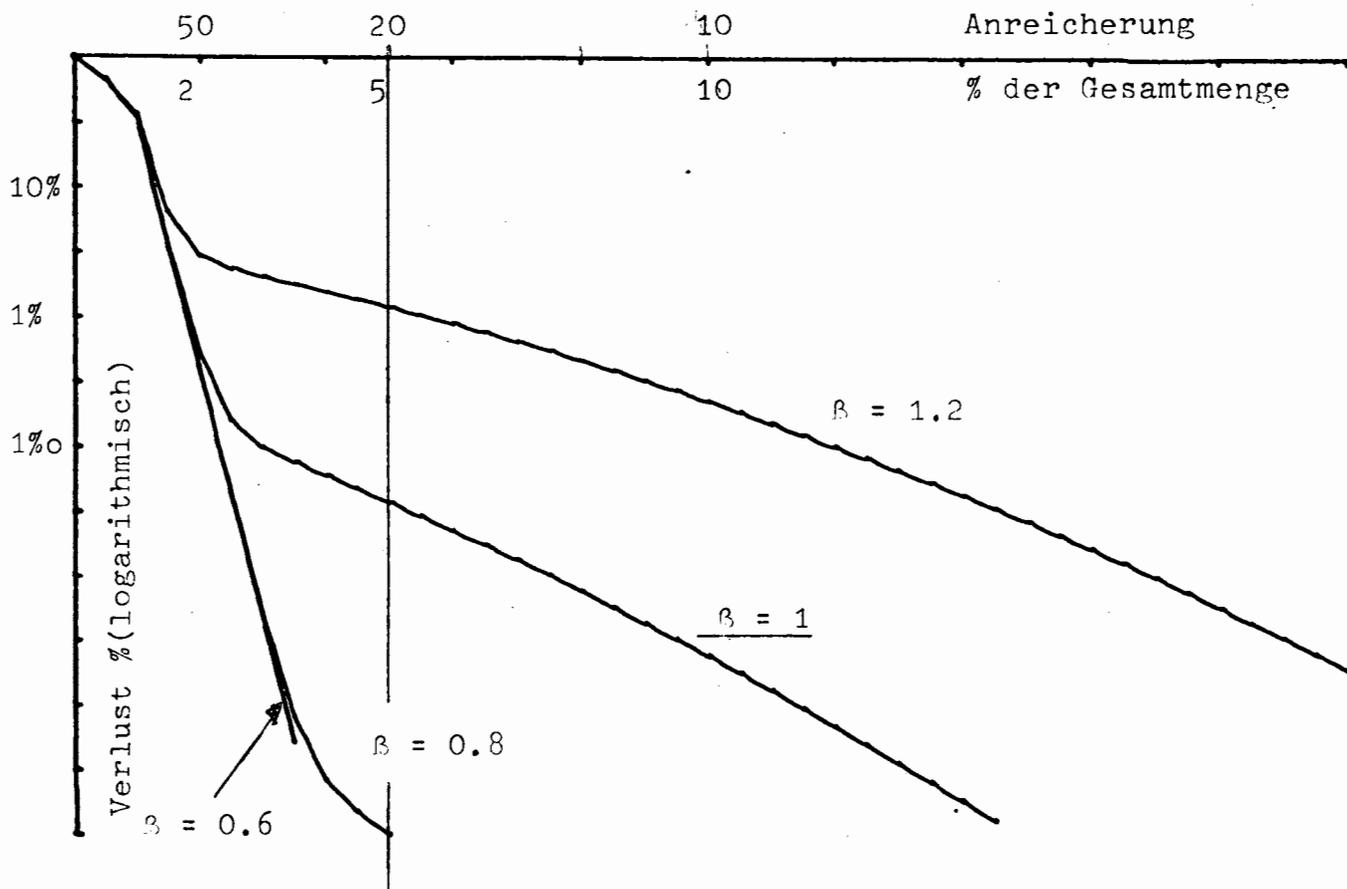


Abbildung 7.1: Tritiumverlust als Funktion der Anreicherung für eine 100 cm Kolonne mit einer HETP von 0.15 cm (Parameter: Belegungsfaktor β bei der Frontalanalyse)

b) 63.2°K



7. Ausblick

7.1 Vorschlag eines Anreicherungsverfahrens für das Institut

Möchte man das Trennrohr durch eine gaschromatographische Anreicherung ersetzen, so muß man 22 Nl Wasserstoff auf 1.3 Nl ohne HT-Verluste einengen. Nimmt man für die Anreicherung eine 1m Kolonne mit einer HETP von 1.5 mm, so ergeben sich für 100 Torr etwa folgende Parameter: (siehe Abb. 7.1):

Tabelle 7.1:

α	<u>Belegungs-faktoren β</u>						Aufnahme- vermögen t $\left[\frac{\text{Ncm}^3}{\text{cm}^3} \right]$	Kolonnendaten	
	numerisches Modell H=1.5 Verlust <1% <1‰		Einholmodell H=1.5 1.7 2.0 mm					Volumen	Durchmesser
77.4°K	1.80	0.8	0.6	0.62	0.61	0.59	~30	0.71	3 cm
63.2°K	2.23	1.2	1.0	1.02	1.00	0.97	~80	0.31	2 cm

Das einfache Einholmodell (6.14) entspricht den numerischen mit einem HT-Verlust von kleiner als 1‰, da der gewünschte Anreicherungsfaktor kleiner ist als der maximal mögliche von etwa 50.

Der Verlust nimmt im Temperaturgradienten erst langsam ab. Dann folgt ein steiler, linearer Verlustrückgang, der den stationären Zustand der Verdrängungsentwicklung darstellt und sich bei kleineren Belegungs-faktoren schon weiter nach rechts geschoben hat. Schließlich geht der Verlust, bedingt durch die Verbreiterung bei der Frontalanalyse während der ganzen Laufstrecke, nur noch langsam und nicht-linear zurück.

Im Temperaturgradienten ist bei einer Verbreiterungslänge von 1.5 cm HT nach dem numerischen Modell etwa 60-fach angereichert. Da der Restwasserstoff in der erwärmten Kolonne die gleiche Konzentration hat verbleiben bei 77.4°K 0.4% des H₂ und 24% des HT in der Kolonne, bei 63.2°K sind die Werte günstiger: H₂: 0.17%, HT 10%. Auf alle Fälle ist es nötig, mit Hilfe einer Kohlefalle, den nach der Anreicherung in der Kolonne verbliebenen Restwasserstoff zu der angereicherten Menge zu überführen. Die Anreicherung wird wegen der geringen H₂-Menge dadurch nur unwesentlich verschlechtert.

Wenn sich für die Abpumpvorrichtung für N₂ keine zu großen technischen Probleme ergeben -was nicht zu erwarten ist- so ist die tiefere Temperatur von 63.2°K auf alle Fälle vorzuziehen. Die Anreicherungsapparatur wird ganz ähnlich wie die Testapparatur in Abb. 6.8 sein. Die angereicherte Menge kann direkt in einer Kohlefalle aufgefangen und gleich im Zählrohr gemessen werden. Benutzt man

Abb. 7.2.: Einsatzmöglichkeiten für die gaschromatographische Anreicherung von Low-Level Tritiumproben

a) kleines Zählrohr 1. Ersatz des Trennrohrs (Zeitbedarf: 1 Tag weniger)

Probe	Elektrolyse	Reduktion und gaschromatographische Anreicherung		Zählrohr	Zählrohr ⁺	Menge	Anreicherungsfaktor der Gesamtmenge an Tritium
200 cm ³	20 cm ³	18 cm ³	22 Nl → 1.3 Nl	1.2 Nl	1.2 Nl		
H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	→ H ₂	H ₂	H ₂		
1	8.4	8.4	142	142	134		
100%	84%	76%	75%	70%	66%		

2. vollständige Anreicherung durch Gaschromatographie (Zeitbedarf: statt ~1 Woche ~4 Stunden)

Probe	Reduktion und zweistufige gaschromatographische Anreicherung		Zählrohr	Zählrohr ⁺	Menge	Anreicherungsfaktor
200 cm ³	190 cm ³	236 Nl → 1.3 Nl	1.2 Nl	1.2 Nl		
H ₂ O	H ₂ O	→ H ₂	H ₂	H ₂		
1	1	180	180	134		
100%	95%	94%	87%	66%		

b) großes Zählrohr Ersatz der Elektrolyse durch Gaschromatographie (Zeitbedarf: statt ~1 Woche ~3 Stunden)

Probe	Reduktion und gaschromatographische Anreicherung		Zählrohr	Zählrohr ⁺	Menge	Anreicherungsfaktor der Gesamtmenge an Tritium
200 cm ³	190 cm ³	236 Nl → 7.5 Nl	7 Nl	7 Nl		
H ₂ O	H ₂ O	→ H ₂	H ₂	H ₂		
1	1	31.5	31.5	8.4		
100%	95%	94%	88%	47%		

⁺ zum Vergleich Enddaten des bisherigen Anreicherungsweges (Vgl. Abb. 1.1)

noch eine kontinuierliche Zersetzungsapparatur wie z.Bsp. Hayes und Hoy [38], so benötigt man für den ganzen Aufschluß der Probe einschließlich Zersetzung und Auspumpen und Ausspülen der Kolonne etwa 2 Stunden. Für die Anreicherung im Trennrohr benötigt man einschließlich Zersetzung 2 Tage.

7.2 Ausstehende Fragen

a) Anreicherung größerer Mengen

Um größere Mengen bis zu 10 Mol H_2 anzureichern, muß man wahrscheinlich ein zwei-stufiges Verfahren benutzen und die Kolonnendurchmesser am unteren Ende verjüngen. Solch große Mengen bleiben handtierbar: bei $63.2^\circ K$ braucht man eine 1 m Kolonne von 6 cm Durchmesser. In Abb. 7.1 sind mehrere Möglichkeiten zusammengefaßt, den bisherigen Anreicherungs-weg durch gaschromatographische Anreicherungsschritte zu ersetzen. Am effektivsten erweist sich der vollständige Ersatz der Anreicherung durch die Gaschromatographie: Man hat dann den geringsten Verlust und kann innerhalb eines Tages die Probe anreichern und im Zählrohr zählen, wozu man sonst wegen der Elektrolyse mindestens 1 Woche braucht.

b) Memory-Effekt

Der Memory-Effekt wurde nicht untersucht. Von den Angaben anderer Autoren (Kapitel 2.4) und der Tatsache, daß Wasserstoff bei hohen Temperaturen kaum adsorbiert wird, kann man annehmen, daß er bei geeignetem Auspumpen und Ausspülen der Kolonne keine Rolle spielen wird.

c) Bestimmung des Anreicherungsfaktors A

Da kein nennenswerter HT-Verlust auftritt, ergibt sich der Anreicherungsfaktor direkt als Verhältnis von Ausgangsmenge zu Endmenge. Die angereicherte Menge kann direkt im geeichten Zählrohrvolumen bestimmt werden, die Bestimmung der Ausgangsmenge hängt von der Art der Zersetzung ab, und dürfte keine Schwierigkeiten bereiten.

d) Kontinuierliche Zersetzung

Für die gaschromatographische Anreicherung wäre die Entwicklung einer kontinuierlichen Zersetzungsmethode sehr sinnvoll, da dann Zersetzung und Anreicherung parallel zueinander durchgeführt werden können.

Abbildung 1: Apparatur zur Isothermen- und Isosterenmessung

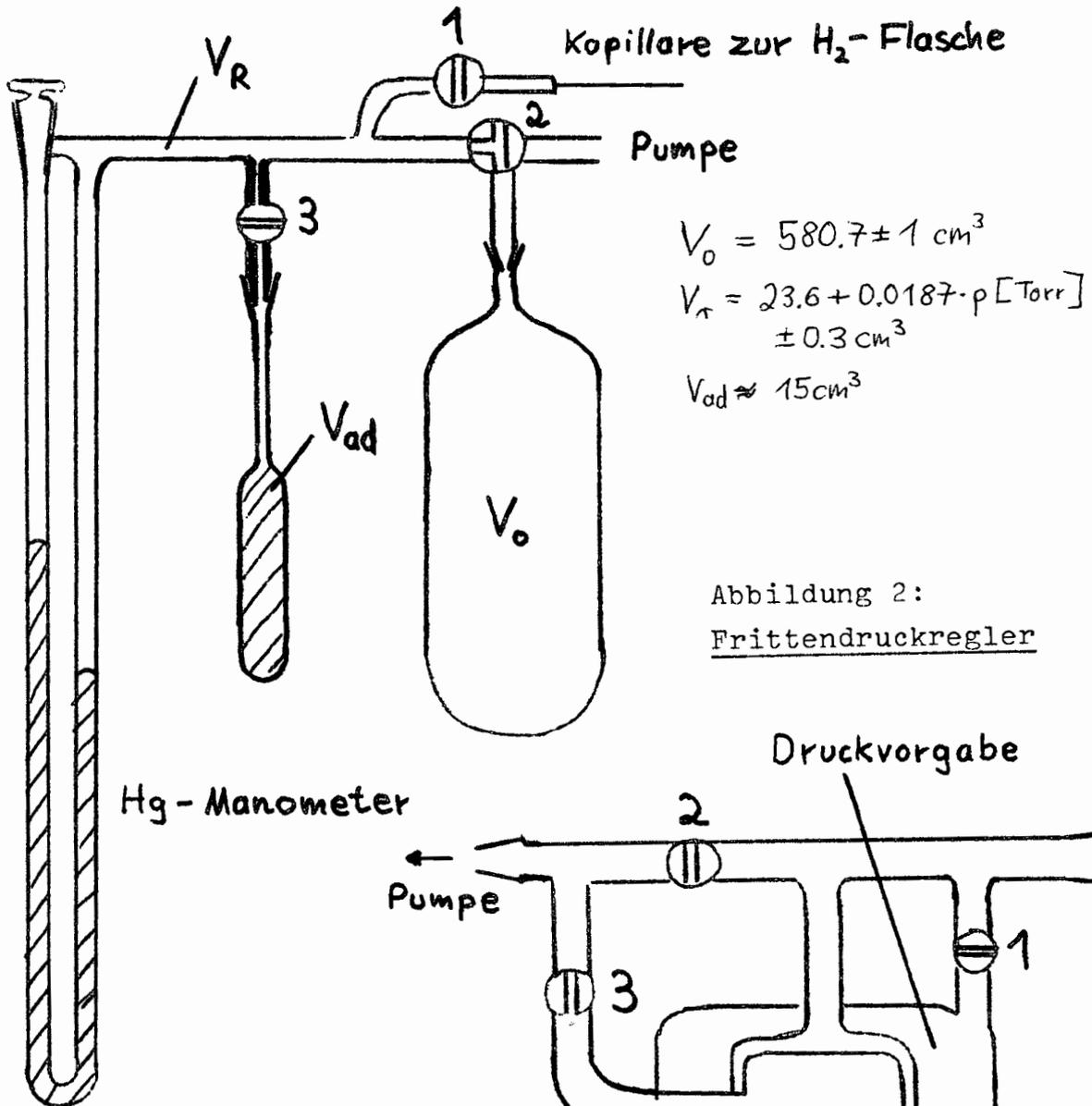
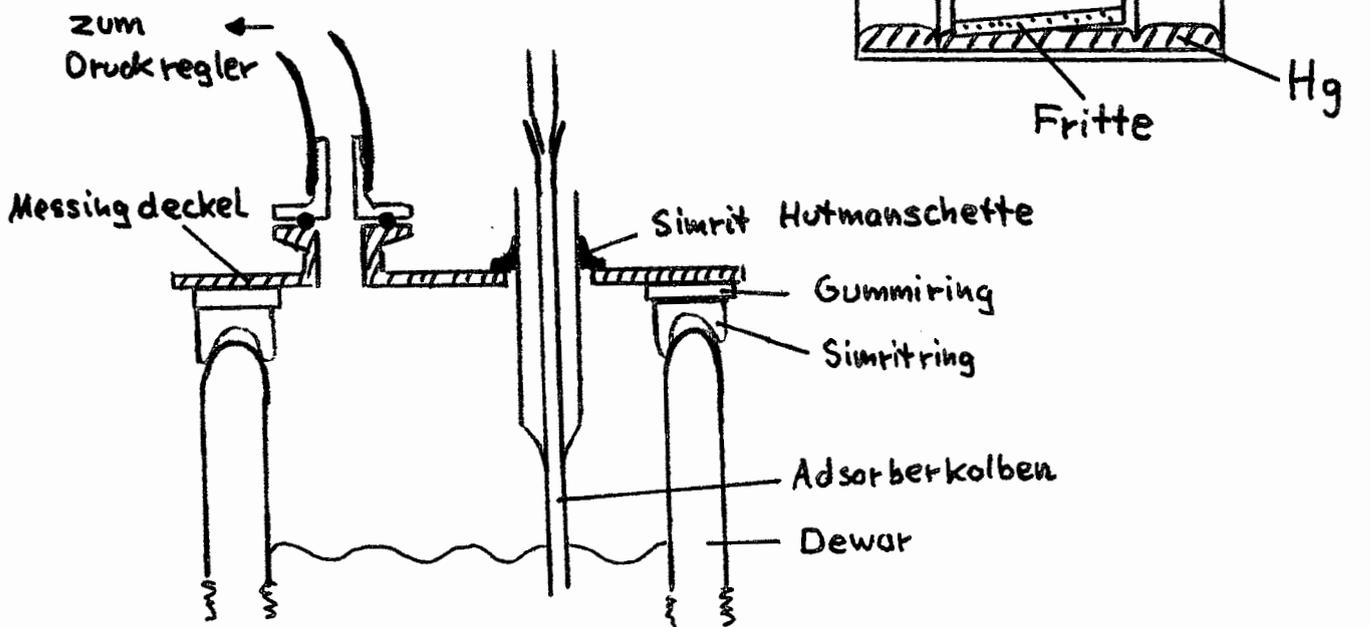


Abb.3: Stickstoffabpumpvorrichtung



ANHANG A1: Messverfahren für Isothermen und Isosteren

Isothermen können gravimetrisch oder volumetrisch gemessen werden [Hauffe, Morrison 2]. Die volumetrische Methode ist einfacher: Die adsorbierte Menge wird aus der Druckänderung in Volumina bekannter Größen bestimmt.

Messapparatur für Isothermen

Sie ist in Abb. 1 dargestellt und besteht im wesentlichen aus dem Quecksilbermanometer zur Druckmessung, dem Vorratskolben V_0 und dem Adsorberkolben V_{ad} . Wasserstoff wird über den Hahn 1 mittels Kapillare und Druckreduzierventil aus einer Wasserstoffflasche eingelassen ($H_2 > 99.9\%$).

Ein Messschritt sieht folgendermaßen aus: Hahn 3 ist zuerst geschlossen, V_0 und V_r sind bis zum Druck p_1 mit Wasserstoff gefüllt. Im Adsorberkolben sei schon eine Menge a_1 (in Ncm^3) adsorbiert bei einem Gleichgewichtsdruck von q_1 . Öffnet man Hahn 1, so gleicht sich der Druck p_1 und q_1 aus und es stellt sich ein neuer Gleichgewichtsdruck q_2 und eine neue adsorbierte Menge a_2 ein, für die gilt:

$$(1) \quad a_2(q_2) = a_1(q_1) + N_g(\text{vor}) - N_g(\text{nach}) \quad N_g \text{ Gasmengen in } Ncm^3$$

$$= a_1(q_1) + \frac{T_0}{T_1 p_0} [V_0 \cdot (p_1 - q_2) + V_r(p_1) \cdot p_1 + V_r(p_2) \cdot p_2] + \frac{T_0}{T_{ad} p_0} \cdot V_{ad} \cdot (q_1 - q_2)$$

V_r ist das druckabhängige Rohrleitungsvolumen. Der Faktor T_0/T_{p_0} dient zum Umrechnen in Ncm^3 . ($T_0 = 273.15^\circ C$, $p_0 = 760$ Torr)

Beginnend mit $a_1(0) = 0$ kann man schrittweise immer mehr Gas adsorbieren (Bedingung $p_i > q_i$) und dann auch wieder desorbieren, indem man bei jedem Schritt V_0 und V_r bei geschlossenem Hahn 3 leerpumpt ($p_i = 0$).

Volumendimensionierung und Genauigkeit

V_0 sollte gegenüber dem Rohrleitungsvolumen V_r sehr viel größer sein, da die Temperatur in den Leitungen nicht genau bekannt sein kann. Durch ein Wasserbad oder die Messung der Wandtemperatur von V_0 ist die Temperatur in V_0 auf mindestens $0.3^\circ C$ genau bekannt. Bei den in Abb. 1 angegebenen Volumina können dann in den Leitungen Temperaturschwankungen von 3 grd sein, ohne den Fehler in der Mengenbestimmung zu vergrößern. V_r hängt wegen des Quecksilbermanometers vom Druck ab, und wurde mit Hilfe von V_0 geeicht.

V_{ad} sollte so groß sein, daß es eine entsprechende Adsorbermenge aufnehmen kann, um bei einem Messschritt genügend große Druckabfälle zu erreichen. Auf der anderen Seite soll aber die Adsorbermenge klein genug sein, um eine Isotherme in etwa 10 Messschritten bis 760 Torr zu messen. Da auf den verwendeten Adsorbentien Mengen von etwa $30 - 100 Ncm^3/cm^3$ adsorbiert werden, erwies sich ein Kolbenvolumen von etwa $200 cm^3$ als optimal. Um den Einfluß von Temperaturschwankungen - und damit Mengenänderungen - durch verschiedene Füllhöhen des flüssigen Stickstoffs zu vermindern, bekam der Adsorberkolben einen langen, schmalen Hals von 0.4 cm Innendurchmesser.

Das Restgasvolumen V_{ad} im Adsorberkolben verringert sich durch die Adsorberfüllung. Da Helium bei Zimmertemperatur auf den verwendeten Adsorbentien nicht adsorbiert wird, kann man mit Helium diese Volumenverringerung messen. Es ergab sich, daß das Molekularsieb 4A etwa 28% des Volumens ausfüllt. Für V_{ad} ergibt sich aus dem Messfehler nach der Temperaturkorrektur auf die tiefen Adsorptionstemperaturen eine Unsicherheit von $4-6 cm^3$. Da das Gesamtvolumen etwa $600 cm^3$ beträgt, ergibt sich daraus ein maximaler absoluter Fehler von etwa 1% für die Volumenbestimmung. Druck und Temperatur können genauer (0.2%)

gemessen werden. Der Gesamtfehler für die Messung der adsorbierten Menge sollte daher kleiner als 1% sein.

Gleichgewichtseinstellung

Nach dem Öffnen von Hahn 3 dauert es eine gewisse Zeit, bis sich der Druck nicht mehr ändert. Die Einstellung des Gleichgewichts erfolgte etwa exponentiell gegen den Gleichgewichtswert mit einer Einstellzeit von etwa 1 Minute. Bei den Aktivkohlen stellte sich das Gleichgewicht etwas schneller ein. Nach 3-6 Minuten war bei den Aktivkohlen und nach 4-12 Minuten bei den Molekularsieben keine Druckänderung mehr festzustellen. Bei hohen Drucken dauerte es länger, bis keine Druckänderung mehr feststellbar war, da kleinere relative Druckunterschiede messbar waren.

Die Gleichgewichtseinstellung dauerte keineswegs deswegen so lange, weil das Gas erst zu den Mikroporen transportiert werden mußte, sondern wegen der Erwärmung bei der Adsorption des Wasserstoffs und dem dann folgenden langsamen Temperatenausgleich (Vergleiche Schölch 59). Dafür gibt es drei Beweise:

- 1) Die Einstellzeit hängt unwesentlich von der Korngröße, aber sehr von der gerade adsorbierten Menge ab: Bei sehr kleinen Mengen ist die Einstellzeit wesentlich kleiner.
- 2) Bei gaschromatographischen Experimenten (Kapitel 6.1) wurden Einstellzeiten im thermischen Gleichgewicht gemessen. Diese hängen jetzt stark von der Korngröße ab, weil sie durch den Transport zu den Poren bedingt sind, und liegen unter 1 sec.
- 3) Bei Frontalanalysen erwärmte sich die Kolonne an der Front, wo der Wasserstoff adsorbiert wird, um etwa 20 grd über die Badtemperatur.

Wegen der langen Einstellzeiten erreicht man Messfolgen von etwa 10-20 Minuten und braucht zur Messung einer Isotherme mit 10 Punkten etwa 2-3 Stunden. Deshalb kann man davon ausgehen, daß bei der Messung das Ortho-Para-Gleichgewicht im wesentlichen eingestellt ist. Die Einstellung des Ortho-Para-Gleichgewichtes ließ sich nachweisen, wenn man das Vorratsvolumen V_0 von V_r und V_{ad} abtrennte. Die Gleichgewichtseinstellung zeigte sich an einem leichten Druckanstieg (Siehe Kapitel 3.4).

Kältebad, Temperaturmessung

Um nicht auf die Temperatur von 77.4°K eingeschränkt zu bleiben, wurde eine Stickstoffabpumpvorrichtung mit Frittenregler (Abb.2) und einer dichtenden Dewarkappe (Abb.3) entwickelt zum Sieden unter vermindertem Druck.

Das Dewar wurde mit einem Messingring und zwei Gummidichtungen, einem harten Simritring und einem weichen, normalen Gummiring, abgedichtet; der Messingdeckel hatte eine Dichtrille. Der Adsorberkolben wurde mit einer Simrithutmanschette gegen den Deckel gedichtet. Der Kolben mußte gut an der oberen Apparatur befestigt werden, da er sonst durch den Unterdruck in das Dewar gezogen wird. Der Deckel saugte sich nach kurzem Andrücken beim Abpumpen von selbst fest. Bei vollem Abpumpen war man in etwa 15 - 30 Minuten auf 63.2°K (Gefrierpunkt von Stickstoff).

Um den Stickstoffdruck konstant zu halten, wurde zwischen Pumpe und Dewar ein Frittendruckregler geschaltet. Bei der Hahnstellung wie in Abb. 2 hält er den Druck konstant. Im äußeren Volumen gibt man mit Hahn 1 den Soll Druck vor. Abgepumpt wird über Hahn 3 durch die Fritte. Ist der Druck zu hoch, so gibt der Quecksilberspiegel von der leicht schräg gestellten Fritte mehr Fläche frei und es kann mehr abgepumpt werden und umgekehrt. Bei Flußraten bis zu etwa 2 l/min wurde der Druck auf etwa ± 2 Torr konstant gehalten. Die Quecksilberbewegung

wurde durch eine nur kleine Öffnung zwischen äußerem und mittlerem Volumen so stark gedämpft, daß keine Schwingungen mehr möglich waren.

Die Temperatur des flüssigen Stickstoffs wurde direkt mit einer Germaniumdiode (AA118) gemessen. Der Widerstand in Durchflußrichtung änderte sich von 60.2 kΩ (77.4°K) auf 78.3 kΩ (63.2°K). Ein digitales Vielfachmessgerät erlaubte damit eine Ablesegenauigkeit von etwa 1/10 grd. Geeicht wurde die Diode, indem die Isothermenapparatur mit V_r und V_{ad} als Dampfdruckthermometer für Stickstoff benutzt wurde. Die Alterung der Diode brachte im Zeitraum von einigen Monaten eine Widerstandsänderung von höchstens 0.2 kΩ mit sich, so daß die maximale Unsicherheit in der Temperatur höchstens 0.3 grd betrug.

Isosterenmessung

Zuerst adsorbiert man eine gewisse Menge $a_1(q_1)$ mit dem Isothermenverfahren. Dann trennt man V_0 mit Hahn 2 ab, um eine möglichst kleine Restgasmenge zu erhalten. Dann ändert man die Temperatur des flüssigen Stickstoffs durch Änderung des Druckes im Dewar mittels Frittenregler. Am besten geht man von 77.4°K aus, pumpt stufenweise den Stickstoff ab, stellt zwischendurch mit dem Regler einen konstanten Druck ein und wartet, bis sich das Temperaturgleichgewicht eingestellt hat und der Druck sich nicht mehr ändert. Aus (4.3)

$$(2) \quad \left(\frac{\partial \ln p}{\partial 1/T} \right)_a = - \frac{q_{st}}{R} = \text{konst.}$$

erhält man die isostere Adsorptionswärme. Da sich aber die adsorbierte Menge durch die Druckerniedrigung bei tieferen Temperaturen etwas erhöht, müssen die isosteren Adsorptionswärmen korrigiert werden. Die Änderung der adsorbierten Menge ist gleich der Änderung der Menge im Gasraum:

$$(3) \quad -\Delta a = \Delta n = \frac{T_0}{p_0 T_1} [V_r(p_1) \cdot p_1 - V_r(p_2) \cdot p_2] + V_{ad} \frac{T_0}{p_0} \left(\frac{p_1}{T_{ad1}} - \frac{p_2}{T_{ad2}} \right)$$

wobei p_1 der Druck bei der höchsten, p_2 der bei der tiefsten Temperatur ist. Über die Isothermengleichung erhält man den Fehler von $\ln p$, $\Delta \ln p$, den man bei einer Änderung der adsorbierten Menge macht.

Aus $a = a_0 \exp - \left(\frac{RT}{E} \ln \frac{p_s}{p} \right)^n$ folgt für $\ln p$: $\ln p = \ln p_s - \frac{E}{RT} \left(\ln \left(\frac{a_0}{a} \right) \right)^{1/n}$
 und aus $\frac{\partial \ln p}{\partial a} = \frac{E}{R \cdot T \cdot a \cdot n} \left(\ln \frac{a_0}{a} \right)^{1/n - 1}$ für $\Delta \ln p$: $\Delta \ln p = \frac{E}{R \cdot T \cdot a \cdot n} \left(\ln \frac{a_0}{a} \right)^{1/n - 1} \cdot \Delta a$

statt $\frac{\partial \ln p}{\partial 1/T} = - \frac{q_{st}}{R}$ hat man also

$$\frac{\Delta \ln p + \ln p_1/p_2}{\Delta 1/T} = - \frac{q_{st}(g)}{R} \quad \text{gemessen (Da } q_{st} \text{ konstant ist, kann man}$$

den Differentialquotienten durch Differenzen ersetzen. Für das wahre q_{st} ergibt sich also

$$(4) \quad q_{st} = \left(1 - \frac{\Delta \ln p}{\ln p_1/p_2} \right) \cdot q_{st}(g)$$

Man mißt also immer etwas zu kleine q_{st} . Die Korrekturen betragen maximal 5% und sind nötig, da q_{st} auf bis zu 0.5% genau gemessen werden kann (Standardabweichung der Geradensteigung).

ANHANG A2: Theorie der Adsorption

1. Zur Thermodynamik der Adsorption
2. Modellvorstellungen für die Adsorption
3. Lokale Adsorption; Langmuirsche Isothermen
4. Theorie des "Volume Filling of Micropores"

A2.1 Zur Thermodynamik der Adsorption

Unabhängig von speziellen Vorstellungen erlaubt die Thermodynamik wesentliche Aussagen über die Adsorption [Hauffe, Morrison 2], [Steele 4], [Brunauer 1], [Clark 3].

Das Adsorptionssystem hat im Unterschied zu dem Zwei-Phasen-System flüssig - gasförmig wegen des Adsorbers einen zusätzlichen Freiheitsgrad (Gibbsche Phasenregel [Barrow 48]). Zur Beschreibung des adsorbierten Zustandes ist daher ein zusätzlicher unabhängiger Parameter neben Druck und Temperatur nötig, für den wir hier die adsorbierte Menge a nehmen.

Sind zwei Phasen im thermischen Gleichgewicht, so ist das chemische Potential μ in beiden gleich [Kittel 52]:

$$(1a) \quad \mu_{ad}(p, T, a) = \mu_g(p, T) \quad \text{Koexistenzbedingung}$$

Ist $\mu_{ad} < \mu_g$, so ist die adsorbierte Phase stabiler und das Gleichgewicht verschiebt sich durch Änderung z.B. von p und a solange, bis $\mu_{ad} = \mu_g$. Die Koexistenzbedingung muß auch bei leicht geänderten Parametern noch gelten,

$$(1b) \quad \mu_{ad}(p+dp, T+dT, a+da) = \mu_g(p+dp, T+dT)$$

so daß auch das totalen Differential des chemischen Potentials in beiden Phasen gleich ist.

$$(2) \quad d\mu_{ad} = d\mu_g ; \quad \left(\frac{\partial \mu_{ad}}{\partial p}\right)_{T,a} dp + \left(\frac{\partial \mu_{ad}}{\partial T}\right)_{p,a} dT + \left(\frac{\partial \mu_{ad}}{\partial a}\right)_{p,T} da = \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial T}\right)_p dT$$

Die Ableitungen des chemischen Potentials lassen sich mit Hilfe der freien Enthalpie G berechnen. (Siehe Kapitel 3.3; [Kittel 52])

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p,(a)} \quad N \text{ Anzahl der Mol} \quad dG = \mu dN - S dT + V dp + \left(\frac{\partial G}{\partial a}\right)_{p,T,N} da$$

$$(3) \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v_g \quad v \text{ Molvolumen} \quad \left(\frac{\partial \mu_{ad}}{\partial p}\right)_{T,a} = \bar{v}_{ad}$$

$$(4) \quad \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial T}\right)_p = S_g \quad s \text{ Entropie pro Mol} \quad \left(\frac{\partial \mu_{ad}}{\partial T}\right)_{p,a} = \bar{s}_{ad}$$

Die Kleinschreibung drückt aus, daß sich die Größen auf ein Mol beziehen. Die Entropie und das Molvolumen der adsorbierten Phase, s_{ad} und v_{ad} , sind nicht eindeutig anzugeben, da sie von der adsorbierten Menge a abhängen. Dies berücksichtigt man durch die Einführung von \bar{s}_{ad} und \bar{v}_{ad} , die unter der Nebenbedingung konstanter adsorbierter Menge a zu bilden sind.

Die Koexistenzbedingung (2) wird erst eindeutig, wenn man a konstant hält. Sonst erhält man eine ganze Schar von Bedingungen $p(T)$, je nachdem wie man a dabei ändert. Mit $da=0$ und (3), (4) ergibt sich

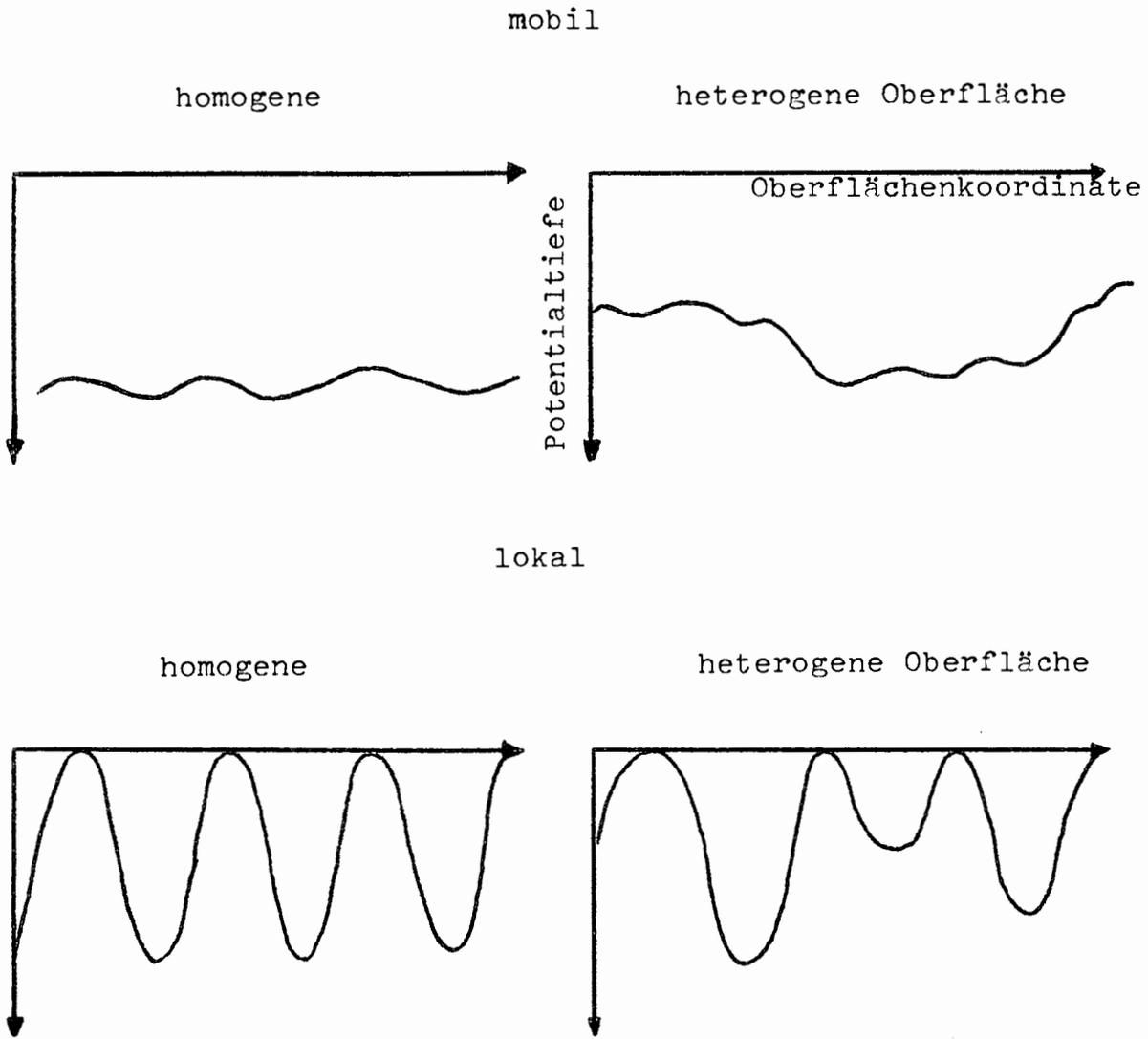
$$(5) \quad \bar{v}_{ad} \cdot dp - \bar{s}_{ad} \cdot dT = v_g dp - s_g dT$$

oder

$$(6) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_a = \frac{s_g - \bar{s}_{ad}}{v_g - \bar{v}_{ad}}$$

Die makroskopisch messbare Druck-Temperaturbeziehung ist direkt mit dem Quotienten aus Entropie- und Volumendifferenz verknüpft. Nach dem

Abbildung 1: Modelle für die Adsorption: Maximale Potentialtiefe als Funktion der Oberflächenkoordinate



zweiten Hauptsatz ist $q = T \cdot (s_g - \bar{s}_{ad})$ die zum reversiblen Übergang von der adsorbierten in die Gasphase nötige Wärme. Da man bei dem Übergang die adsorbierte Menge konstant hält, wird sie isostere Adsorptionswärme genannt. Gleichung (6) lautet dann:

$$(7) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_a = \frac{q_{st}}{T \cdot (v_g - \bar{v}_{ad})}$$

und läßt sich auch so schreiben

$$(7a) \quad \partial p \cdot (v_g - \bar{v}_{ad}) = \frac{\partial T}{T} \cdot q_{st}$$

was nichts anderes als den zweiten Hauptsatz darstellt. Rechts steht die bei dem Phasenübergang auftretende Wärme q_{st} , links die geleistete mechanische Arbeit (Volumenarbeit), die über den thermodynamischen Wirkungsgrad $\partial T/T$ miteinander gekoppelt sind [Becker 52a].

Gleichung (7) läßt sich unter Annahme idealen Gasverhaltens ($p v_g = RT$) und $v_g \gg \bar{v}_{ad}$ vereinfachen zu

$$(8) \quad \left(\frac{\partial \ln p}{\partial 1/T} \right)_a = - \frac{q_{st}}{R}$$

Aus den Isosterendaten ist es also möglich, mit Hilfe von Gleichung (8) oder (7) sofort auf die isostere Adsorptionswärme zu schließen, und damit Aussagen über die Stärke des Adsorptionspotentials zu gewinnen.

A2.2 Modellvorstellungen für die Adsorption

Um weitere Aussagen über die Adsorption zu gewinnen, muß man spezielle Modellvorstellungen über die Wechselwirkung der Moleküle mit der Oberfläche entwickeln.

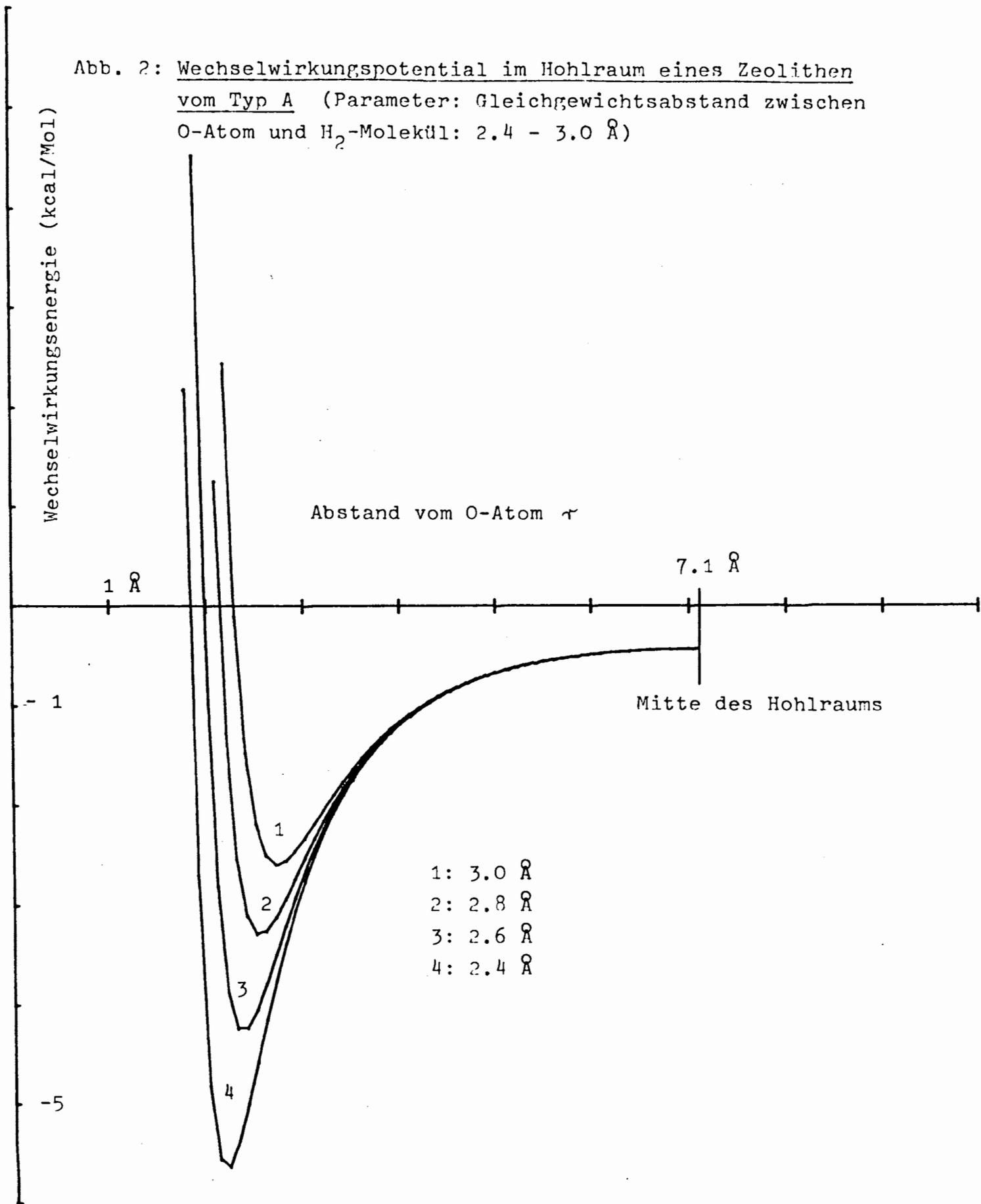
Zunächst sei angenommen, daß nur eine Molekülschicht auf der Oberfläche adsorbiert wird. Mehrere Schichten erhält man nur in der Nähe und unterhalb der kritischen Temperatur des Gases. Dann reichen die Wechselwirkungskräfte der Moleküle untereinander aus, weitere Schichten zu bilden. Für Wasserstoff wird dies bei 77°K nicht der Fall sein.

In Abb.1 sind einige Modellvorstellungen veranschaulicht. Aufgetragen ist die maximale Potentialtiefe (Wechselwirkungsenergie) als Funktion einer Oberflächenkoordinate. Bei der lokalen Adsorption (b) haben die Moleküle feste Oberflächenplätze, da die Potentialtiefe stark variiert. Nur an ganz bestimmten Plätzen tritt Wechselwirkung auf. Die Moleküle können nicht an der Oberfläche entlang diffundieren, sondern nur über die Gasphase ihren Adsorptionsplatz wechseln. Die dazu entgegengesetzte Vorstellung besagt, daß die Potentialtiefe nur sehr unwesentlich von der Oberflächenkoordinate abhängt. Dann liegt mobile Adsorption vor (a). Die Moleküle können sich im adsorbierten Zustand frei auf der Oberfläche bewegen und verhalten sich wie ein zweidimensionales Gas.

Zwei weitere Effekte komplizieren die Situation: Die Oberfläche kann inhomogen sein und die adsorbierten Moleküle miteinander wechselwirken. Die Oberfläche kann sowohl durch unterschiedliche Atome als auch unterschiedliche Struktur inhomogen sein. Eine ebene Oberfläche hat eine geringere Wechselwirkungsenergie als eine stark gekrümmte [Moelwyn, Hughes 48a]. Ein extremes Beispiel für starke Oberflächenkrümmung sind die Molekularsiebe. Die inneren Hohlräume der Struktur A besitzen einen Durchmesser von 11.4 Å. Walker et al. 41 haben das Wechselwirkungspotential in dem Hohlraum für Edelgase berechnet. Der Hauptanteil der Wechselwirkung ergibt sich durch die 72 Sauerstoffatome auf der Oberfläche des Hohlräume. Für die Wechselwirkung eines einzelnen O-Atoms mit einem Edelgasatom nahmen sie ein Lenard-Jones-Potential an (r^{-6} ; induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkung)

$$(9) \quad \phi_0(r) = - A/r^6 + B/r^{12}$$

Abb. 2: Wechselwirkungspotential im Hohlraum eines Zeolithen vom Typ A (Parameter: Gleichgewichtsabstand zwischen O-Atom und H₂-Molekül: 2.4 - 3.0 Å)



mit den Konstanten $B = A\tau_0^6/2$

$$A = \frac{3}{2} \alpha_1 \alpha_2 E_1 E_2 / (E_1 + E_2)$$

α Polarisierbarkeit
 E Ionisationsenergie
 τ_0 Gleichgewichtsabstand

(Die Konstante A ist nur ungenau zu bestimmen; die angegebene Formel ist nur eine der möglichen.)

Die Integration über die Wechselwirkung mit allen Oberflächenatomen liefert [41]:

$$(10) \quad \phi(r) = \frac{9A}{R(R-r)} \left\{ - \left[\frac{1}{r^4} - \frac{1}{(2R-r)^4} \right] + \frac{\tau_0^6}{5} \cdot \left[\frac{1}{r^{10}} - \frac{1}{(2R-r)^{10}} \right] \right\}$$

r ist der Abstand vom Mittelpunkt der O-Atome, die R = 7.1 Å vom Zentrum des Hohlraums entfernt sind. Als Gleichgewichtsabstand nimmt man die halbe Summe der Durchmesser von O und H₂.

$$(11) \quad \tau_0 = \frac{1}{2} \cdot (d_{H_2} + d_0)$$

Für Sauerstoff im Molekularsieb nimmt Walker [41] den Wert $d_0 = 2.8 \text{ \AA}$. Für H₂ ergeben sich aus der Diffusionskonstante und Stoßquerschnitten ein Moleküldurchmesser von 3.07 Å bei 90°K [D'Ans, Lax 53]. Grubner [43] gibt einen kritischen Moleküldurchmesser von 2.4 Å für die Adsorption auf Molekularsieben an. Die unterschiedlichen Werte beruhen darauf, daß im ersten Fall das Molekül kugelsymmetrisch angenommen wird und im zweiten der kleinste Durchmesser senkrecht zur Verbindungslinie der Atomkerne angegeben wird. Der Gleichgewichtsabstand r_0 liegt dann auf alle Fälle zwischen 2.6 und 2.9 Å. Mit

$$\alpha_{H_2} = 0.8 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3/\text{Molekül}; E_0 = 13.6 \text{ eV}$$

$$\alpha_0 = 3.9 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3/\text{Molekül}; E_{H_2} = 15.4 \text{ eV}; A = 770 \text{ \AA}^6 \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}} [41], [D'Ans, Lax 53]$$

ergeben sich für $r_0 = 2.4-3.0 \text{ \AA}$ die in Abb. 2 gezeigten Potentiale. Das Potential ist im ganzen Hohlraum kleiner als -0.43 kcal/Mol. So dient das ganze Volumen zur Adsorption und auch ohne Wechselwirkung der H₂-Moleküle können mehrere Schichten adsorbiert werden, beziehungsweise das ganze Volumen gefüllt werden (Theorie des "Micropore-fillings"). Die berechneten Potentialtiefen hängen stark von dem angenommenen Gleichgewichtsabstand r_0 ab, stimmen aber bis auf einen Faktor 2 gut mit den gefundenen maximalen Adsorptionswärmen überein (Kapitel 4.5).

Der Bereich der möglichen Adsorptionsmodelle ist damit weit gesteckt. Im folgenden werden das Langmuirsche Modell der lokalen Adsorption und die Theorie des Volume Fillings of Micropores als zwei Extreme besprochen und auf Wasserstoff angewendet.

A2.3 Lokale Adsorption; Langmuirsche Isotherme

Wir gehen von der Vorstellung aus, daß es N_0 gleiche, unabhängige, lokale Adsorptionsplätze gibt und keine Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Molekülen. Aus der großen Zustandssumme \mathcal{Z} (3.16)

$$(12) \quad \mathcal{Z} = \sum_N \sum_e e^{(N \cdot \mu - \epsilon_e)/kT}$$

N Teilchenzahl
 mögliche Energiezustände

läßt sich die Adsorptionsisotherme berechnen, weil sich aus \mathcal{Z} die mittlere Teilchenzahl ergibt: (3.19)

$$(13) \quad \langle N \rangle = \frac{kT}{\mathcal{Z}} \cdot \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \mu}$$

μ chemisches Potential

In unserem Fall kann immer nur ein Teilchen, oder keines, den Adsorptionsplatz besetzen, so daß die große Zustandssumme für einen Platz sich zu

$$(14) \quad \mathcal{Z} = 1 + e^{N_{ad}/kT} \cdot Z_{ad} \cdot Z_{int} \cdot e^{-\epsilon_0/kT}$$

Potentialtiefe

ergibt. Z_{int}^{ad} ist die Zustandssumme der inneren Schwingungen und Rotationen des Moleküls in der adsorbierten Phase, Z^{ad} die der Schwingungen des ganzen Moleküls im Adsorptionspotential. Formel (13) führt auf die mittlere Teilchenzahl:

$$(15) \quad \langle N \rangle = \frac{e^{\mu_{ad}/kT} \cdot Z^{ad} \cdot Z_{int}^{ad} \cdot e^{-\epsilon_0/kT}}{1 + e^{\mu_{ad}/kT} \cdot Z^{ad} \cdot Z_{int}^{ad} \cdot e^{-\epsilon_0/kT}}$$

Für N_0 unabhängige, gleiche Plätze ist (15) mit N_0 zu multiplizieren. Die noch verbliebene Unbekannte μ_{ad} ist im thermodynamischen Gleichgewicht dem chemischen Potential μ_g in der Gasphase gleich, für das gilt:

$$(16) \quad \mu_g = kT \cdot (\ln c V_Q - \log Z_{int}^g) \quad [\text{Kittel 52}] \quad V_Q = \left(\frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{3/2}$$

wobei Z_{int}^g die Zustandssumme der inneren Schwingungen und Rotationen des Moleküls in der Gasphase ist. Setzt man schließlich noch das ideale Gasgesetz ein: $c = \frac{N}{V} = \frac{P}{kT}$ (N Teilchenzahl)

so erhält man die einfache Langmuirsche Isotherme

$$(17) \quad \frac{\langle N \rangle}{N_0} = \frac{a}{a_0} = \frac{P}{P + P_0} \quad \text{mit} \quad P_0(T) = \frac{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{5/2} \cdot Z_{int}^g}{h^3 Z_{int}^{ad} Z^{ad}} \cdot e^{\epsilon_0/kT}$$

Diese unter so einfachen Bedingungen gewonnene Gleichung beschreibt schon gut den grundsätzlichen Isothermenverlauf (sofern nicht mehrere Schichten übereinander adsorbiert werden). Bei kleinen Drucken $p \ll p_0$ ist die Isotherme linear und hat die Steigung a_0/p_0 . Bei höheren Drucken nimmt die Steigung ab und die adsorbierte Menge nähert sich langsam ihrem Sättigungswert a_0 . p_0 ist stark temperaturabhängig, die Potentialtiefe ϵ_0 geht exponentiell ein. Kennt man alle Zustandssummen, so kann man die genauen p_0 -Werte berechnen und mit dem Experiment vergleichen. Die Isothermenform selbst hängt nicht von der Wahl der Zustandssummen ab.

Das Modell der lokalen Adsorption läßt sich auch auf Adsorptionsplätze verschiedener Energie (inhomogene Oberfläche) erweitern. Dazu teilt man die Oberfläche in Bezirke gleicher Energie ein, für die die Langmuirsche Isotherme gilt, und erhält durch Integration die richtige Isotherme

$$(18) \quad \frac{a}{a_0} = \int_0^\infty \frac{P}{P + P_0} D(p_0) dp_0 \quad \int_0^\infty D(p_0) dp_0 = 1$$

$D(p_0)$ ist die Verteilungsfunktion der Energieplätze -zu jedem ϵ_0 gehört über Gleichung (14b) ein bestimmter p_0 -Wert. Nur für wenige Verteilungsfunktionen ist die Integration zu lösen. Für eine von ihnen erhält man eine modifizierte Langmuirsche Isotherme [Brunauer 1], [Clark 3]:

$$(19) \quad \frac{a}{a_0} = \left(\frac{P}{P + P_0} \right)^c$$

c und p_0 sind Parameter der Verteilungsfunktion. Es muß betont werden, daß man Messdaten mit Isothermen verschiedenster Verteilungsfunktionen gut fitten kann, da diese nur integral eingehen [3].

A2.4 Theorie des "Volume Fillings of Micropores"

Die Isothermen dieser Theorie lassen sich nicht direkt thermodynamisch herleiten. Man geht vielmehr von zwei zusätzlichen, makroskopischen Grundannahmen aus.

Die Theorie beschreibt die Adsorption in Mikroporen (Kapitel 4.1-2) und nimmt an, daß die ganze Pore nach und nach von dem Gas gefüllt wird. (1. Grundannahme). Statt der Oberfläche wird das Volumen zur charakteristischen Größe. Die maximale Menge, die in die Mikropore ge-

füllt werden kann, a_0 , ist temperaturabhängig. Der Ausdehnungskoeffizient α' wird als konstant angenommen:

$$(20) \quad \alpha' = - \frac{1}{a_0} \frac{\partial a_0}{\partial T} = \text{konst.}$$

Das Molvolumen des adsorbierten Gases in der gefüllten Mikropore ist gleich:

$$(21) \quad v^* = \frac{w_0}{a_0} \quad (\text{cm}^3/\text{Mol}) \quad \frac{a_0 \text{ Mol/g}}{w_0 \text{ Porenvolumen in (cm}^3/\text{g)}}$$

Weit oberhalb der kritischen Temperatur wird v^* etwa den Wert der Van der Waals'schen Konstanten b annehmen, die ja das Eigenvolumen der Gasmoleküle darstellt. Unterhalb des kritischen Punktes hat das adsorbierte Gas die Dichte der flüssigen bzw. festen Phase.

Die zweite Grundannahme besagt nun, daß der Ausdruck

$$(22) \quad A = RT \cdot \ln(p_s/p) \quad p_s \text{ Dampfdruck}$$

von der Temperatur unabhängig ist, wenn man den Füllgrad der Poren a/a_0 konstant hält:

$$(23) \quad \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{a/a_0} = 0 \quad [A] = [\text{Energie}]$$

A ist der postulierte Unterschied der freien Energie in der Gas- und adsorbierten Phase. Anschaulich bedeutet sie die Volumenarbeit, um ein Gas isotherm vom Druck p auf den Dampfdruck zu komprimieren. Der Flüssigkeitszustand mit dem Druck p_s soll dem gleich dichten Adsorptionszustand mit dem Druck p in der freien Energie entsprechen.

Für $T > T_c$ extrapoliert man den Dampfdruck p_s

$$(24) \quad p_s = \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \cdot p_c \quad [5] [10]$$

Trägt man A gegen a/a_0 auf, so erhält man für alle Temperaturen die gleiche Kurve (charakteristische Kurve), wenn die Grundannahme erfüllt ist.

Nach Dubinin [6] kann man die allgemeine Form der charakteristischen Gleichung so schreiben:

$$(25) \quad A = E \cdot \psi \left(\frac{a}{a_0} \right) \quad \text{z.B.: } A = E \cdot \left(\ln \frac{a_0}{a} \right)^{1/n}$$

E bedeutet eine charakteristische Adsorptionsenergie und ψ läßt sich durch nur einen Parameter, n , beschreiben. Ist n für einen Adsorber unabhängig vom adsorbierten Stoff, so sehen sich alle charakteristischen Kurven ähnlich. Als Affinitätskoeffizient wird der Ausdruck

$$(26) \quad \beta = \frac{A}{A_0} = \frac{E}{E_0}$$

bezeichnet, wobei sich der Index 0 auf eine Standardsubstanz bezieht.

Die Invarianz der charakteristischen Gleichung wird von sehr vielen, auf Molekularsieben und Aktivkohlen adsorbierten Gasen befolgt [Alle in diesem Kapitel zitierte Arbeiten]. Das erlaubt mit Hilfe der charakteristischen Gleichung eine Berechnung von Adsorptionsisothermen über einen weiten Temperaturbereich aus einer einzigen Isotherme. Es ist sogar über den Affinitätskoeffizienten β möglich, das Adsorptionsvermögen anderer Gase auf dem gleichen Adsorber vorherzusagen. Dafür versagt die Theorie oft bei kleinen Bedeckungen ($a/a_0 < 0.1$). Hier kann aus thermodynamischen Gründen [Bering 8] die Temperaturinvarianz in Gleichung (23) nicht mehr erfüllt werden.

Isothermengleichungen

Dubinin gibt folgende Isothermengleichung an, die die Invarianz der

Tabelle 1: Fit von 4 Isothermen auf Molekularsieb 4A nach zwei Modellen

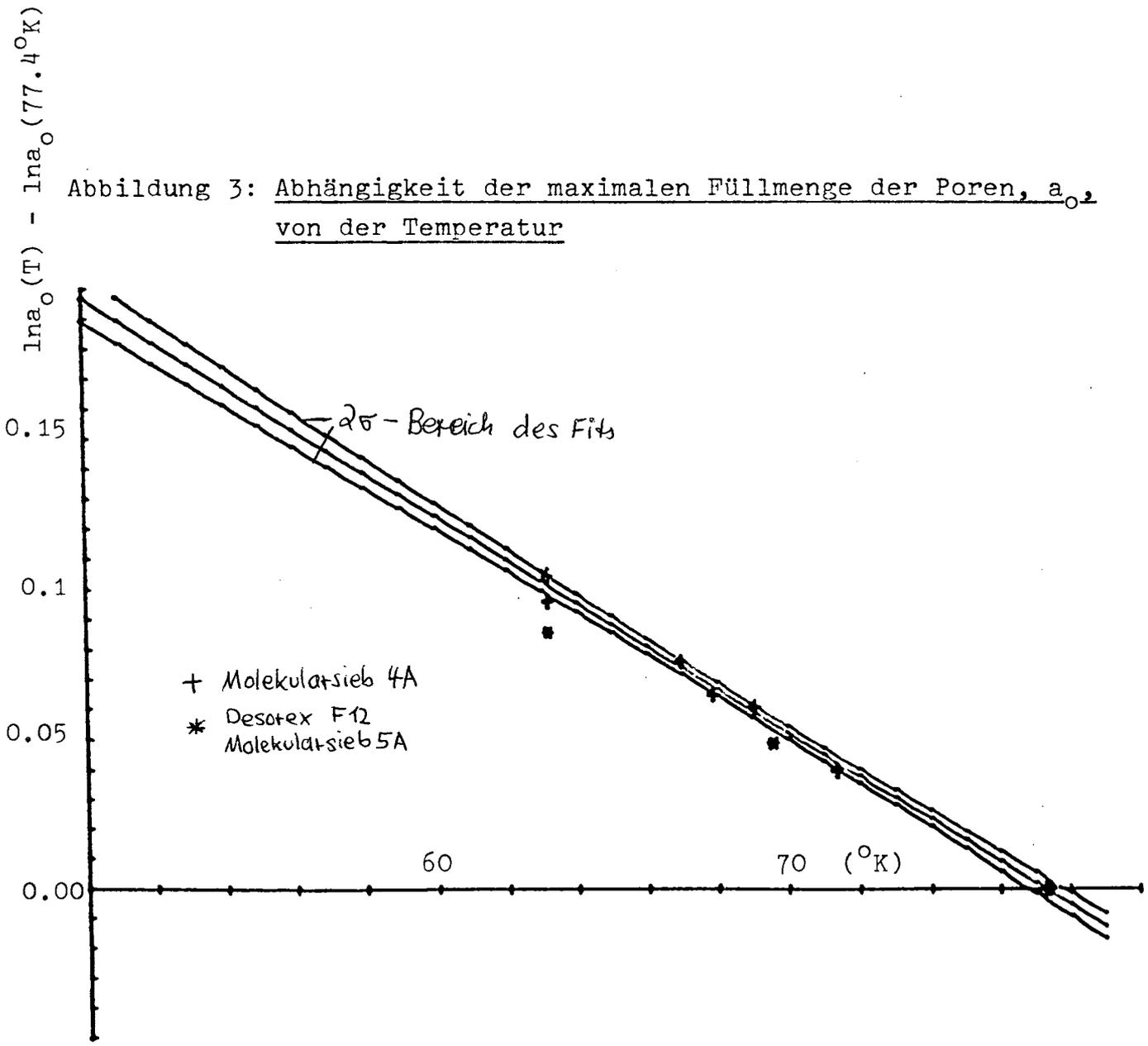
$$a = a_0 \cdot \left(\frac{P}{P+P_0} \right)^c$$

$$a = a_0(T) \cdot \exp \left(\frac{RT}{E} \ln \frac{P_s}{P} \right)^n$$

lokale Adsorption

Volume Filling of Micropores

T (°K)	lokale Adsorption		c	Volume Filling of Micropores				
	a_0 [Ncm ³ /g]	P_0 [Torr]		σ [Ncm ³ /g]	ξ [Ncm ³ /g]	a_0 [Ncm ³ /g]	E [cal/Mol]	n
77.3	135±2	378±40	0.336±0.008	0.7	0.7	161±4	1144±14	2.20±0.08
71.4	144±1	291±20	0.289±0.004	0.6	1.0	168±4	1148±14	2.15±0.08
67.0	147±3	197±34	0.259±0.010	1.5	0.7	168±2	1176± 8	2.27±0.06
63.2	153±2	171±21	0.221±0.006	1.3	1.7	177±5	1186±18	2.06±0.10



charakteristischen Gleichung erfüllt (siehe Gleichung (25)):

$$(27) \quad a = a_0(T) \cdot \exp - \left(\frac{A}{E} \right)^n$$

Er beschränkt n auf ganze Zahlen. Wegen des empirischen Charakters der Gleichung ist dies nicht einzusehen [Rand 9] und n wird als frei variierbar betrachtet. Andere Isothermengleichungen werden von Ozawa et al. [10] angegeben. Die Dubininsche Isothermengleichung für $T > T_c$ lautet dann mit (24)

$$(28) \quad a = a_0(T) \cdot \exp - \left(\frac{RT \cdot \ln[(T/T_c)^2 p_c/p]}{E} \right)^n$$

Adsorptionswärme und Entropie

Diese lassen sich ebenfalls aus der Theorie berechnen [6] [8] :

$$(29) \quad \Delta \bar{s} = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_a = \alpha' \left(\frac{\partial A}{\partial \ln a} \right)_T \text{ wenn } \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{a/a_0} = 0$$

und die isostere Adsorptionswärme aus

$$q_{st} = -\Delta H = A - T\Delta \bar{s}$$

oder

$$q_{st} = -R \cdot \left(\frac{\partial \ln p}{\partial 1/T} \right)_a \text{ siehe (8)}$$

Nach Berücksichtigung der Isothermengleichung (27), (28) ergibt sich:

$$(30) \quad \Delta \bar{s} = -\alpha' \frac{E}{n} \left(\ln \frac{a_0}{a} \right)^{1/n-1}$$

$$(31) \quad q_{st} = 2RT + E \cdot \left[\left(\ln \frac{a_0}{a} \right)^{1/n} + \frac{\alpha' \cdot T}{n} \left(\ln \frac{a_0}{a} \right)^{1/n-1} \right]$$

A2.5 Anwendung auf Wasserstoff

a) Vergleich der beiden Adsorptionstheorien

Die für Wasserstoff gemessenen Isothermen (Kapitel 4.4) lassen sich sowohl mit der Dubininschen Theorie, als auch der modifizierten Langmuirschen Isotherme (19) mit etwa gleich guter Standardabweichung fitten. Während beim Fit einzelner Isothermen nach Dubinin die Konstanten E und n gleich bleiben, wie von der Theorie gefordert, wächst a_0 mit fallender Temperatur für die Langmuirsche Isotherme, obwohl bei lokalisierter Adsorption die Zahl der Plätze konstant bleiben sollte. In Tabelle 1 ist dies am Beispiel des Molekularsiebes 4A an 4 Isothermen gezeigt.

Dies bleibt aber ein schwaches Argument gegen die Theorie der lokalen Adsorption. In einem gemeinsamen Fit aller vier Isothermen mit für alle konstantem a_0 und verschiedenem p_0 und c ließen sich die Isothermen mit einer Standardabweichung von 1.5 Ncm^3 gut fitten. Man sieht nur an der Tendenz, daß die Isothermen bei tiefen Temperaturen zu flach und bei hohen zu steil wiedergegeben werden, daß diese Theorie weniger wahrscheinlich zutrifft. Mit den Isothermendaten ist es daher sehr schwer, zwischen den einzelnen Adsorptionstheorien zu unterscheiden [3]. Mit Isotopentrennfaktoren werden bessere Unterscheidungsmöglichkeiten bestehen. (Anhang A3, Kapitel 5).

Abbildung 4: H_2 -Adsorptionsisothermen ($77.4^\circ K$) auf Molekularsieb 4A bei verschiedener Voradsorption von Wasser
 (Angabe in Gewichts-%)

-64a-

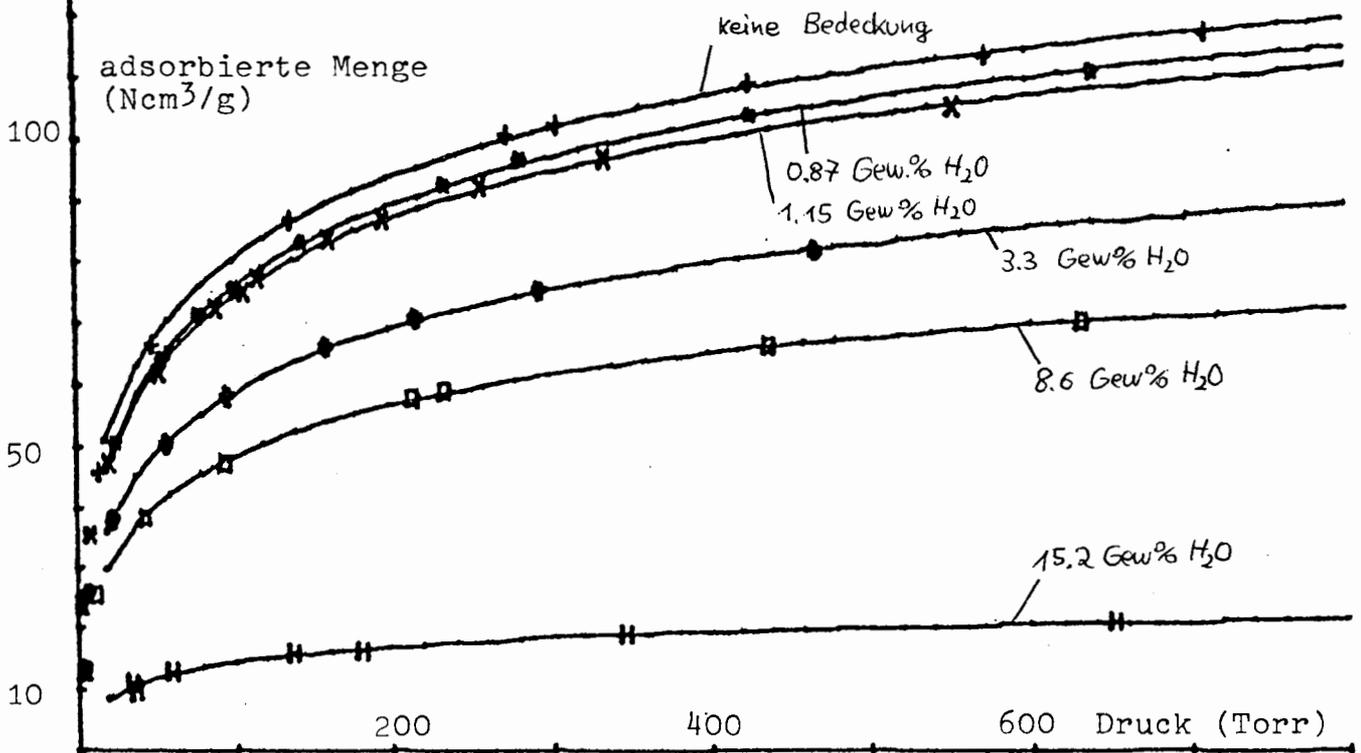
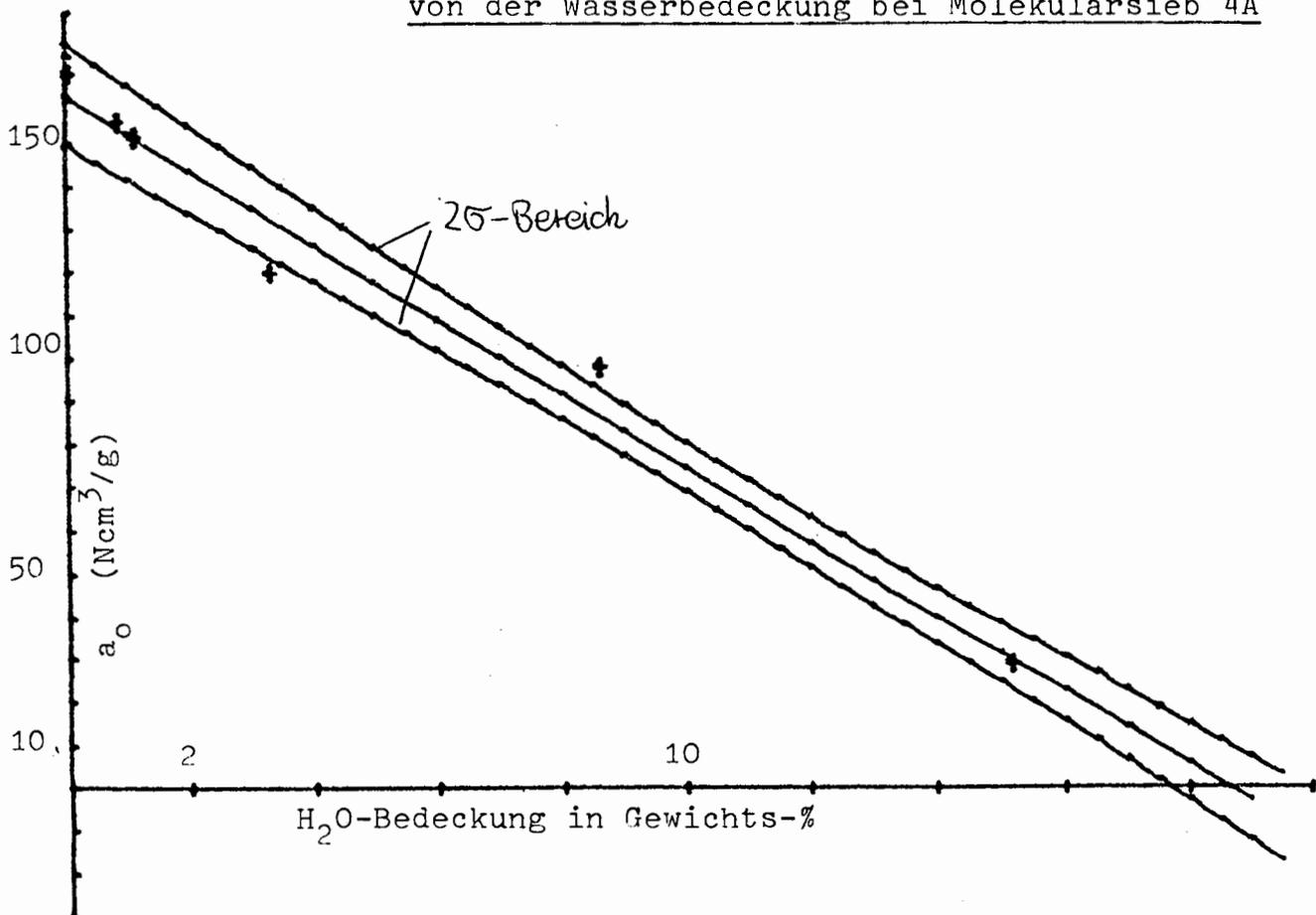


Abbildung 5: Abhängigkeit der maximalen Füllmenge der Poren, a_0 , von der Wasserbedeckung bei Molekularsieb 4A



b) Temperaturabhängigkeit des Füllvermögens der Poren, a_0

Die Temperaturabhängigkeit der a_0 -Werte der Dubininschen Theorie zeigt Abb. 3 in der Darstellung $\ln a_0(T) - \ln a_0(77.4^\circ\text{K})$, um die Wärmeausdehnung α' zu bestimmen:

$$\frac{\delta \ln a_0}{\delta T} = - \alpha'$$

Es wurden die a_0 -Werte aus den simulativen Fits genommen, die wegen gleicher E- und n-Werte geringere Schwankungen aufwiesen. Die Werte liegen sehr gut auf einer Geraden und α' ergab sich zu $7.2 \cdot 10^{-3} \text{ 1/}^\circ\text{K}$. Die Wärmeausdehnung von Gasen ist mit $13 \cdot 10^{-3} \text{ 1/}^\circ\text{K}$ bezogen auf 77.4°K um etwa einen Faktor 2 größer. Der relativ große Ausdehnungskoeffizient läßt darauf schließen, daß sich die Gasteilchen noch relativ frei bewegen können und nicht auf einer Oberfläche festgebunden sind.

c) Adsorptionsisothermen bei Vorbelegung mit Wasser

Weiterhin wurde die Änderung der Adsorptionsisothermen bei Voradsorption von Wasser untersucht. Bruns [60] hat gezeigt, daß bei geringer Voradsorption von CO_2 oder N_2 auf Aktivkohle die Adsorption von Radon wesentlich verschlechtert wird, sehr viel mehr, als die adsorbierten Trägergasmoleküle an Adsorptionsplätzen wegnehmen. Das liegt an den sehr inhomogenen Adsorptionsplätzen. Bei meinem Versuch mit Molekularsieb 4A trat dieser Effekt nicht auf (Isothermen Abb. 4). Die charakteristische Adsorptionsenergie E und der Parameter n blieben konstant, während a_0 proportional der Bedeckung mit Wasser abnahm (Abb. 5). Bei einer Wasserbedeckung von 18.6 Gewichts% waren die Mikroporen ganz mit Wasser gefüllt und a_0 gleich Null.

Dieses Ergebnis ist auch wichtig für das Anreicherungsverfahren. Kleine Bedeckungen mit Wasser stören die Isothermen nur unwesentlich hinsichtlich der adsorbierten Menge. Man wird aber vor allem auch erwarten können, daß die Trennfaktoren sich auch bei Teilbedeckung mit Wasser nicht ändern, da mit der Isothermenform auch E und n konstant bleiben.

Mit diesem Versuch läßt sich auch auf ein Mikroporenvolumen von $0.186 \text{ cm}^3/\text{g}$ oder $0.133 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ schließen, ein Wert, der 10% niedriger ist, als der in Kapitel 4.2 angegebene. Bei maximaler Bedeckung von $157/\text{Ncm}^3/\text{g}$ bei 77.4°K ergibt sich ein Molvolumen von $26.6 \pm 0.8 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ für das adsorbierte Gas, das gut mit der Van der Waalschen Konstanten b von $26.5 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ übereinstimmt. Die Übereinstimmung beweist, daß wirklich die ganze Pore mit Wasserstoff gefüllt wird.

In diesem Fall nimmt das Molekül im Mittel einen Raum von etwa 44 \AA^3 ein und in einen großen Hohlraum des Zeolithen vom Typ 4A (775 \AA^3 , siehe Kapitel 4.2) passen damit im Mittel 17.5 Wasserstoffmoleküle, was nocheinmal die winzigen Abmessungen der Hohlräume verdeutlicht.

ANHANG A3: Modellrechnungen für Trenn- und Bigeleisenfaktoren

1. Zustandssummen

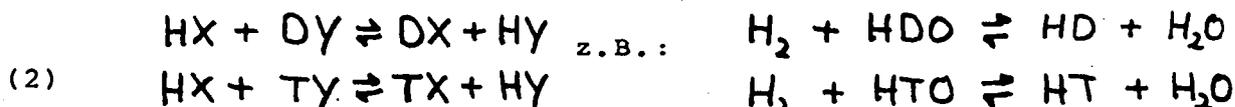
2. Die Modelle:

- a) Mobile Adsorption ohne Störung der Rotation
- b) Mobile Adsorption mit ebener Rotation
- c) lokale Adsorption

In den theoretischen Arbeiten über Isotopentrennung bzw. Ortho-Para-Trennung bei der Adsorption von Wasserstoff [20], [22] werden zwar unter verschiedenen Vorstellungen Trennfaktoren numerisch berechnet, nicht aber die logarithmischen Verhältnisse der Trennfaktoren (Bigeleisenfaktoren):

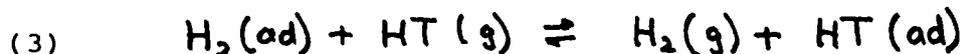
$$(1) \quad f_{ij} = \frac{\ln \alpha_i}{\ln \alpha_j} \quad \alpha_i: \text{Trennfaktor zwischen dem Isotop } i \text{ und Wasserstoff } H_2$$

Diese gibt Bigeleisen in seiner Arbeit [19] an. Er betrachtet allerdings Systeme bei denen chemische Reaktionen stattfinden, wie Elektrolyse oder Austauschreaktionen von dem Typ:



Dafür erhielt er einen Wert von 1.33 - 1.55 für $\ln \alpha(T, H) / \ln \alpha(D, H)$

Seine Überlegungen lassen sich aber nicht auf ein Adsorptionssystem übertragen, auch wenn man formal dafür die gleiche Austauschgleichung hinschreiben kann



weil in den Rechnungen von Bigeleisen die Rotationen der Moleküle nicht berücksichtigt sind. Das ist nur für Wasserstoff bei tiefen Temperaturen nötig, weil dieser wegen des geringen Trägheitsmoments besonders hohe Rotationsniveaus hat. Deswegen weicht seine Rotationsenergie bei 77.4°K noch stark vom klassischen Wert ab. Bei schwereren Molekülen und hohen Temperaturen ist dies nicht der Fall.

Daher wird im folgenden der Versuch gemacht, die Bigeleisenfaktoren und Trennfaktoren für die verschiedenen Wasserstoffmoleküle an Hand der in Kapitel 5 und Anhang A2.2 entwickelten Vorstellungen zu berechnen.

A3.1 Zustandssummen

Zum Berechnen der Trennfaktoren benötigt man zum Glück nicht die komplizierte Thermodynamik der Adsorption (Anhang A2), da man sich nur für die relative Besetzungswahrscheinlichkeiten der Adsorptionsplätze, nämlich die Trennfaktoren, interessiert. Man betrachtet nur ein Teilchen und erhält dann die Besetzungswahrscheinlichkeit aus den Zustandssummen Z und damit für den Trennfaktor:

$$(3) \quad \alpha_i = \frac{Z^{od}(i) / Z^{od}(H_2)}{Z^g(i) / Z^g(H_2)} \quad \text{siehe auch [19a]}$$

$Z^g(i)$ und $Z^{ad}(i)$ sind die Zustandssummen des isotopen Moleküls i in der Gas- bzw. adsorbierten Phase, die sich multiplikativ aus den Zustandssummen der einzelnen Freiheitsgrade zusammensetzen. Die Formel für den Bigeleisenfaktor lautet dann:

$$(4) \quad f_{ij} = \frac{\ln \frac{Z^{ad}(i)}{Z^{ad}(H_2)} - \ln \frac{Z^g(i)}{Z^g(H_2)}}{\ln \frac{Z^{ad}(j)}{Z^{ad}(H_2)} - \ln \frac{Z^g(j)}{Z^g(H_2)}}$$

Ein Parameter für die Zustandssumme der adsorbierten Phase $Z^{ad}(i)$ ist die Potentialtiefe oder, daraus abgeleitet, der Abstand der Schwingungszustände für H_2 : ϵ_s . Die Trennfaktoren hängen stark von diesem Parameter ab. Tun dies auch die Bigeleisenfaktoren, so werden die Rechnungen sehr unzuverlässig sein, weil die Potentialtiefe nicht genau bestimmt werden kann. Außerdem werden dann die Bigeleisenfaktoren stark von der adsorbierten Menge abhängen, da zuerst dort adsorbiert wird, wo das Potential am tiefsten ist.

Experimentell wurde aber festgestellt, daß die Bigeleisenfaktoren wenig temperaturabhängig sind und sich auch mit der Bedeckung nicht ändern. So dürfen sie auch nur wenig von der Potentialtiefe abhängen und wesentlich zuverlässiger als die Trennfaktoren berechenbar sein. Ergeben die Rechnungen stark variierende Bigeleisenfaktoren, so sind deren Voraussetzungen fragwürdig.

Im Folgenden sind nun alle in Formel (3) und (4) benötigten Zustandssummen für die verschiedenen Modelle angegeben.

Gasphase

Die Zustandssumme in der Gasphase setzt sich aus den Zustandssummen für Translation, Rotation und Vibration zusammen. Da angenommen wird, daß sich die inneren Schwingungen der Moleküle bei Adsorption nicht ändern, kürzen sich die entsprechenden Zustandssummen in (3) heraus und können deshalb weggelassen werden.

Die Zustandssumme für die Translation eines idealen Gases ist nach Kittel [52]:

$$(5) \quad Z_t^g(i) = \left(\frac{M_i kT}{2\pi^2 h^3} \right)^{3/2} \cdot V \quad M_i \text{ Molekülmasse}$$

und die Zustandssumme der Rotation (Kapitel 3.3)

$$(6) \quad Z_r^g(i) = \sum_j g_j e^{-\epsilon_j^i / RT} \quad g_j \text{ Gesamtentartung}$$

j ist über alle erlaubten Werte zu summieren, g_j ist in Tabelle 3.2 zu finden und ϵ_j^i für das Isotop i hat den Wert

$$(7) \quad \epsilon_j^i = \epsilon_r \cdot \frac{1}{\mu_i} (J+1) \cdot J \quad \epsilon_r = 168.7 \text{ cal/Mol}$$

μ_i : die auf H_2 bezogene reduzierte Masse

Für das Verhältnis der Zustandssummen zweier Isotope ergibt sich dann:

$$(8) \quad Z^g(i) / Z^g(j) = \left(\frac{M_i}{M_j} \right)^{3/2} \cdot \frac{Z_r^g(i)}{Z_r^g(j)}$$

zweidimensionales Gas

Bei mobiler Adsorption können sich die Gasmoleküle auf der Oberfläche frei bewegen und verhalten sich wie ein zweidimensionales Gas. Die Zustandssumme für die Translation ist dann analog zu (5)

$$(9) \quad Z_t^{ad}(i) = \left(\frac{M_i kT}{2\pi^2 h^2} \right)^{2/2} \cdot F$$

das Verhältnis der Zustandssummen

$$(10) \quad Z_t^{ad}(i) / Z_t^{ad}(j) = \frac{M_i}{M_j}$$

ebene Rotation

Der ebene Rotator hat die Eigenwerte [Sandler 21], [Hill 22]

$$(11) \quad \epsilon_m^i = \frac{\hbar^2}{2I_i} m^2 = \epsilon_r \frac{1}{\mu_i} m^2 \quad \text{vgl. (7)}$$

Jeder Eigenwert außer ϵ_0^i ist zweifach entartet entsprechend einer Links- und Rechtsdrehung. Für gerade m ist die Rotationswellenfunktion (wie beim dreidimensionalen Rotator) symmetrisch, für ungerade antisymmetrisch. Die Zustandssumme lautet dann

$$(12) \quad Z_{\uparrow}^{ad}(i) = k_{i,0} + \sum_{m>0} 2k_{i,m} e^{-\epsilon_m^i/RT}$$

m ist wieder über die erlaubten Werte zu summieren. (Ortho- H_2 , Para- D_2 , Ortho- T_2 : m ungerade; Para- H_2 , Ortho- D_2 , Para- T_2 : m gerade; asymmetrische Moleküle HD, HT und DT und symmetrische im thermischen Gleichgewicht: alle m ; siehe Kapitel 3.1) $k_{i,m}$ ist die von m abhängige Entartung der Kernspins.

Schwerpunktsschwingung

Nimmt man für das Adsorptionspotential ein harmonisches an, so lautet die Zustandssumme für die Schwingung des Moleküls in diesem Fall

$$(13) \quad Z_s^{ad}(i) = \frac{1}{\exp(\epsilon_s^i/2RT) - \exp(-\epsilon_s^i/2RT)} \quad \epsilon_s^i = \epsilon_s \cdot \frac{1}{m_i} = \hbar \sqrt{\frac{k}{m_i}}$$

$m_i = \frac{M_i}{M_{H_2}}$ ist die auf die Masse M_{H_2} des H_2 -Moleküls bezogene Masse des isotopen Moleküls i .

Für ein Morsepotential (siehe Kapitel 3.2) ergibt sich entsprechend

$$(14) \quad Z_s^{ad}(i) = \sum_n \exp\left(-\left[\epsilon_s^i\left(n+\frac{1}{2}\right) - \frac{\epsilon_s^{i2}}{40}\left(n+\frac{1}{2}\right)^2\right]/RT\right)$$

Drehschwingung

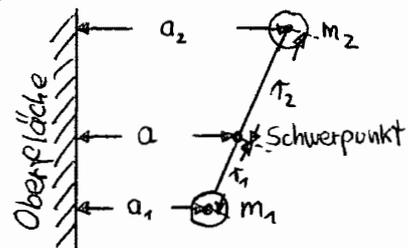
Nur wenn die Molekülachse parallel zur Oberfläche orientiert ist, sitzt das Molekül wirklich im Minimum des Potentials. Hat die Achse einen anderen Winkel zur Oberfläche, so sind beide Atome des Moleküls im Bereich höheren Potentials.

Wir wollen das Potential für die Drehschwingung mit der Annahme herleiten, daß das halbe Potential auf jedes Atom einzeln wirkt und sich addieren läßt.

$$(15) \quad V = \frac{1}{2} (V_1(a_1) + V_2(a_2))$$

aus der Zeichnung ergibt sich:

$$(16) \quad \begin{aligned} a_1 &= a + r_1 \sin \theta \\ a_2 &= a - r_2 \sin \theta \end{aligned}$$



a ist der Schwerpunktsabstand. Für r_1 und r_2 ergibt sich deshalb

$$(17) \quad r_1 = \lambda r_0; \quad r_2 = +(2-\lambda) \cdot r_0 \quad \lambda = \frac{2m_1}{m_1+m_2}$$

Das Potential habe in erster Näherung harmonische Form:

$$(18) \quad V_i = k \cdot (a_i - a_0)^2$$

so daß sich mit (15) das folgende Potential ergibt

$$(19) \quad V(a, \sin \theta) = k \cdot (a - a_0)^2 + k \cdot \delta (\tau_0 \cdot \sin \theta)^2 + k \cdot (a - a_0) \cdot \tau_0 \sin \theta \cdot (2 - 2\lambda)$$

mit
$$\delta = \frac{1}{2} \lambda^2 + \frac{1}{2} (2 - \lambda)^2$$

Nur für symmetrische Moleküle ergeben sich zwei unabhängige Potentiale für die Dreh- und Schwerpunktsschwingung, da $\lambda = 1$ ist

$$(20) \quad V(a, \sin \theta) = k (a - a_0)^2 + k (\tau_0 \cdot \sin \theta)^2$$

Bei asymmetrischen Molekülen ist das Potential für die Drehschwingung um den Faktor δ stärker und die Potentiale sind durch den Term

$$k \cdot (2 - 2\lambda) \cdot (a - a_0) \cdot \tau_0 \sin \theta$$

miteinander gekoppelt, der vernachlässigt werden soll, da er das Potential nur asymmetrisch macht. Wie die Rechnungen später zeigen, hat die Asymmetrie der Schwingungspotentiale nur einen geringen Einfluß auf die Bigeleisenfaktoren. Außerdem ist das zeitliche Mittel des Kopplungstherms Null, wenn $\alpha - \alpha_0$ und $\sin \Theta$ unabhängige Koordinaten sind.

Für kleine Winkel (geringe Anregung) kann man den $\sin \Theta$ durch Θ ersetzen und erhält für die Drehschwingung die gleichen Eigenwerte wie für die Schwerpunktschwingung, mit dem Unterschied, daß man m_i durch die reduzierte Masse μ_i ersetzen muß und das stärkere Potential für die asymmetrischen Moleküle durch den Faktor $\sqrt{\delta_i}$ berücksichtigen muß (siehe Formel 3.11).

$$(21) \quad \epsilon_0^i = \epsilon_s \cdot \sqrt{\delta_i} \cdot \frac{1}{\mu_i}$$

Die Faktoren $\sqrt{\delta_i}$ haben für die asymmetrischen Moleküle HD, HT und DT die Werte:

$$\text{HD: } 1.054 \quad \text{HT: } 1.118 \quad \text{DT: } 1.020$$

HT ist das asymmetrischste Molekül. Durch das höhere Potential bei der Drehschwingung wird sein Trennfaktor, relativ zu den anderen, verringert.

A3.2 Die Modelle

It den jetzt vollständig berechneten Zustandssummen stehen alle Größen zur Verfügung, um die Trenn- und Bigeleisenfaktoren zu berechnen. Für alle drei Modelle (siehe Kapitel 5) werden im folgenden nacheinander die Formeln für die Ortho-Para-Trennung, die Isotopentrennfaktoren und die Bigeleisenfaktoren zusammengestellt. Für die Moleküle H_2 , D_2 und T_2 sei für die Isotopentrennfaktoren das Ortho-Para-Verhältnis im thermischen Gleichgewicht, die Bigeleisenfaktoren sind daher auf den Trennfaktor HD/e- H_2 bezogen.

a) Mobile Adsorption ohne Störung der Rotation

In diesem Fall sind die Zustandssummen für die Rotation in der adsorbierten und in der Gasphase gleich, so daß es keine Ortho-Para-Trennung gibt. Der Trennfaktor für die Isotope lautet bei einem harmonischen Potential

$$(22) \quad \alpha_i = \frac{Z_s^{od}(i)}{Z_s^{od}(H_2)} \cdot \frac{Z_t^{od}(i)}{Z_t^{od}(H_2)} \cdot \frac{Z_t^g(H_2)}{Z_t^g(i)} = m_i^{-1/2} \cdot \frac{\exp(\epsilon_s/2RT) - \exp(-\epsilon_s/2RT)}{\exp(\epsilon_s^i/2RT) - \exp(-\epsilon_s^i/2RT)}$$

Für kleine Temperaturen ($T \ll \epsilon/R$) braucht man nur die Nullpunktsenergien zu berücksichtigen.

$$(23) \quad \alpha_i = m_i^{-1/2} \cdot \exp \frac{\epsilon_s - \epsilon_s^i}{2RT} \Rightarrow f_{ij} = \frac{1 - \frac{1}{\sqrt{m_i}}}{1 - \frac{1}{\sqrt{m_j}}}$$

Entsprechend ergibt sich mit der Nullpunktsenergie für das Morsepotential

$$(24) \quad \epsilon_0 = \frac{1}{2} \frac{\epsilon_s}{\sqrt{m_i}} \left(1 - \frac{1}{8} \frac{\epsilon_s}{D} \frac{1}{\sqrt{m_i}} \right) \quad f_{ij} = \frac{1 - \frac{1}{\sqrt{m_i}}}{1 - \frac{1}{\sqrt{m_j}}} * \frac{1 - \frac{1}{8} \frac{\epsilon_s}{D} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{m_i}} \right)}{1 - \frac{1}{8} \frac{\epsilon_s}{D} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{m_j}} \right)}$$

Dieser Ausdruck unterscheidet sich nur durch einen kleinen Korrekturterm von dem für das harmonische Potential. In erster Näherung kann man für den Korrekturterm

$$(25) \quad f_{ij}(\text{Morse}) = f_{ij}(\text{harm}) \cdot \left(1 + \frac{1}{8} \frac{\epsilon_s}{D} \frac{\sqrt{m_i} - \sqrt{m_j}}{\sqrt{m_i m_j}} \right)$$

schreiben. Da $\epsilon_s/D \ll 1$ ist, betragen die Korrekturen höchstens

einige Prozent. Anharmonische Potentiale erhöhen die Bigeleisenfaktoren nur leicht. Im Grenzfall hoher Temperaturen ergibt sich bei einem harmonischen Potential unter Berücksichtigung der Terme dritter Ordnung in (22)

$$(26) \quad f_{ij} = \frac{\epsilon_s^2 - \epsilon_s^i i^2}{\epsilon_s^2 - \epsilon_s^j j^2} = \frac{1 - \frac{1}{m_i}}{1 - \frac{1}{m_j}}$$

Die Bigeleisenfaktoren (bezogen auf HD) bewegen sich damit in folgenden Grenzen:

	$\epsilon_s \gg RT$	$\epsilon_s \ll RT$	
HT	1.594	1.499	
D ₂	1.596	1.500	
DT	2.002	1.800	für ein harmonisches Potential
T ₂	2.302	2.000	

Es ist erstaunlich, wie wenig sich die Bigeleisenfaktoren über den weiten Temperaturbereich ändern, da die Trennfaktoren selbst von sehr hohen Werten bei tiefen Temperaturen bis auf 1 abnehmen. Die massengleichen Moleküle HT und D₂ werden nach diesem Modell nicht voneinander getrennt.

b) Mobile Adsorption mit ebener Rotation

Für die Ortho-Para-Trennfaktoren kürzen sich alle Zustandssummen, bis auf die der Rotation, wegen gleicher Massen heraus:

$$(27) \quad \alpha_{o,p} = \frac{Z_r^{ad}(o)}{Z_r^{ad}(p)} \cdot \frac{Z_r^g(p)}{Z_r^g(o)}$$

Bei tiefen Temperaturen sind nur die Rotationszustände mit J = 0 und 1 angeregt

$$(28) \quad \alpha_{op} = \frac{2}{3} \exp \frac{\epsilon_r}{\mu_i RT} \quad \text{für H}_2, T_2 \text{ die Orthoform wird besser adsorbiert}$$

$$\alpha_{po} = \frac{2}{3} \exp \frac{\epsilon_r}{M_{D_2} RT} \quad \text{für D}_2 \text{ die Paraform wird besser adsorbiert}$$

Der allgemeine Ausdruck für den Isotopentrennfaktor lautet

$$(29) \quad \alpha_i = m_i^{-1/2} \cdot \frac{Z_s^{ad}(i)}{Z_s^{ad}(H_2)} \cdot \frac{Z_D^{ad}(i)}{Z_D^{ad}(H_2)} \cdot \frac{Z_r^{ad}(i)}{Z_r^{ad}(H_2)} \cdot \frac{Z_r^g(H_2)}{Z_r^g(i)}$$

Bei sehr tiefen Temperaturen kürzen sich die Zustandssummen für die Rotation heraus, da keine angeregt sind. Für die Schwingungen braucht man nur die Nullpunktenergie zu berücksichtigen, so daß sich ergibt

$$(30) \quad \alpha_i = m_i^{-1/2} \cdot \exp \frac{\epsilon_s - \epsilon_s^i}{2RT} \cdot \exp \frac{\epsilon_s - \epsilon_s^i}{2RT}$$

Man hat also bei gleich starkem Potential höhere Trennfaktoren als für Modell a) (23). Für die Bigeleisenfaktoren im Grenzfall tiefer Temperaturen folgt daraus

$$(31) \quad f_{ij} = \frac{2 - 1/\sqrt{m_i} - \sqrt{\delta_i}/\sqrt{\mu_i}}{2 - 1/\sqrt{m_j} - \sqrt{\delta_j}/\sqrt{\mu_j}}$$

Das Temperaturverhalten der Bigeleisenfaktoren für nicht zu hohe Temperaturen wurde numerisch berechnet und ist in Abb. 1 dargestellt. Parameter ist der Abstand der Schwingungsniveaus in dem Potentialtopf für H₂, ϵ_s . Bei schwachen Potentialen variieren die Bigeleisenfaktoren stark mit der Temperatur und werden sehr groß, da sie bei sehr tiefen Temperaturen, wenn keine Rotationen angeregt sind, nur von den Schwingungen bestimmt werden ($\epsilon \sim 1/\sqrt{\mu}$), bei

höheren aber wegen des schwachen Potentials im wesentlichen von der Rotation ($\epsilon \sim 1/\mu$). Es ist jedoch fraglich, ob die Annahme schwacher Schwingungspotentiale mit stark behinderter Rotation vereinbar ist. In diesem Fall müßte man vielmehr ein Modell der teilweisen, potentialabhängigen Störung der Rotation annehmen, [White 23], das dann Bigeleisenfaktoren zwischen denen von Modell a) und b) ergeben würde. Man kann daher annehmen, daß die Vorstellung vollständiger Störung der Rotation falsch ist, wenn die Bigeleisenfaktoren stark von ϵ_s abhängen ($\epsilon_s < 1400$ cal/Mol). Für $\epsilon_s < 1400$ cal/Mol hat man damit falsche Bigeleisenfaktoren berechnet.

c) lokale Adsorption

Für die lokale Adsorption ohne Störung der Rotation erhält man mit

$$(32) \quad \alpha_i = \left(\frac{Z_s^{ad}(i)}{Z_s^{ad}(H_2)} \right)^3 \cdot \frac{Z_t^g(H_2)}{Z_t^g(i)} = m_i^{-3/2} \left(\frac{\exp(\epsilon_s/2RT) - \exp(-\epsilon_s/2RT)}{\exp(\epsilon_s^i/2RT) - \exp(-\epsilon_s^i/2RT)} \right)^3$$

zwar größere Trennfaktoren bei gleicher Potentialtiefe als bei mobiler Adsorption ohne Störung der Rotation, aber die gleichen Bigeleisenfaktoren:

$$(33) \quad f_{ij} = \frac{1 - 1/\sqrt{m_i}}{1 - 1/\sqrt{m_j}} \quad \epsilon_s \gg RT$$

$$(34) \quad f_{ij} = \frac{1 - 1/m_i}{1 - 1/m_j} \quad \epsilon_s \ll RT$$

Eine Unterscheidung der Modelle lokal und mobil wird erst dann möglich, wenn die Rotation gestört wird. Bei der mobilen Adsorption werden dann 1 Freiheitsgrad Rotation und 1 Freiheitsgrad Translation, bei der lokalen aber 2 Freiheitsgrade Rotation gegenüber 3 Freiheitsgraden Translation gestört. Bei der mobilen Adsorption wird sich daher die Störung der Rotation stärker auswirken.

Bei lokaler Adsorption mit Störung der Rotation ergeben sich die Ortho-Para-Trennfaktoren allgemein zu

$$(35) \quad \alpha_{op} = \frac{Z_r^g(p)}{Z_r^g(o)} \cdot 3 \quad (H_2, T_2); \quad \alpha_{po} = \frac{Z_r^g(o)}{Z_r^g(p)} \cdot 2^{-1} \quad (D_2)$$

bei tiefen Temperaturen erhält man

$$(36) \quad \alpha_{op} = \frac{1}{3} \exp \frac{2\epsilon_r}{\mu_i RT} \quad (H_2, T_2); \quad \alpha_{po} = \frac{1}{3} \exp \frac{2\epsilon_r}{\mu_{D_2} RT} \quad (D_2)$$

Die Isotopentrennfaktoren lauten allgemein:

$$(37) \quad \alpha_i = m_i^{-3/2} \cdot \left(\frac{Z_s^{ad}(i)}{Z_s^{ad}(H_2)} \right)^3 \cdot \left(\frac{Z_D^{ad}(i)}{Z_D^{ad}(H_2)} \right)^2 \cdot \frac{Z_r^{ad}(H_2)}{Z_r^g(i)} \cdot \frac{(2s_{i1}+1)(2s_{i2}+1)}{4}$$

Für $T \ll \epsilon_s, \epsilon_r$ folgt

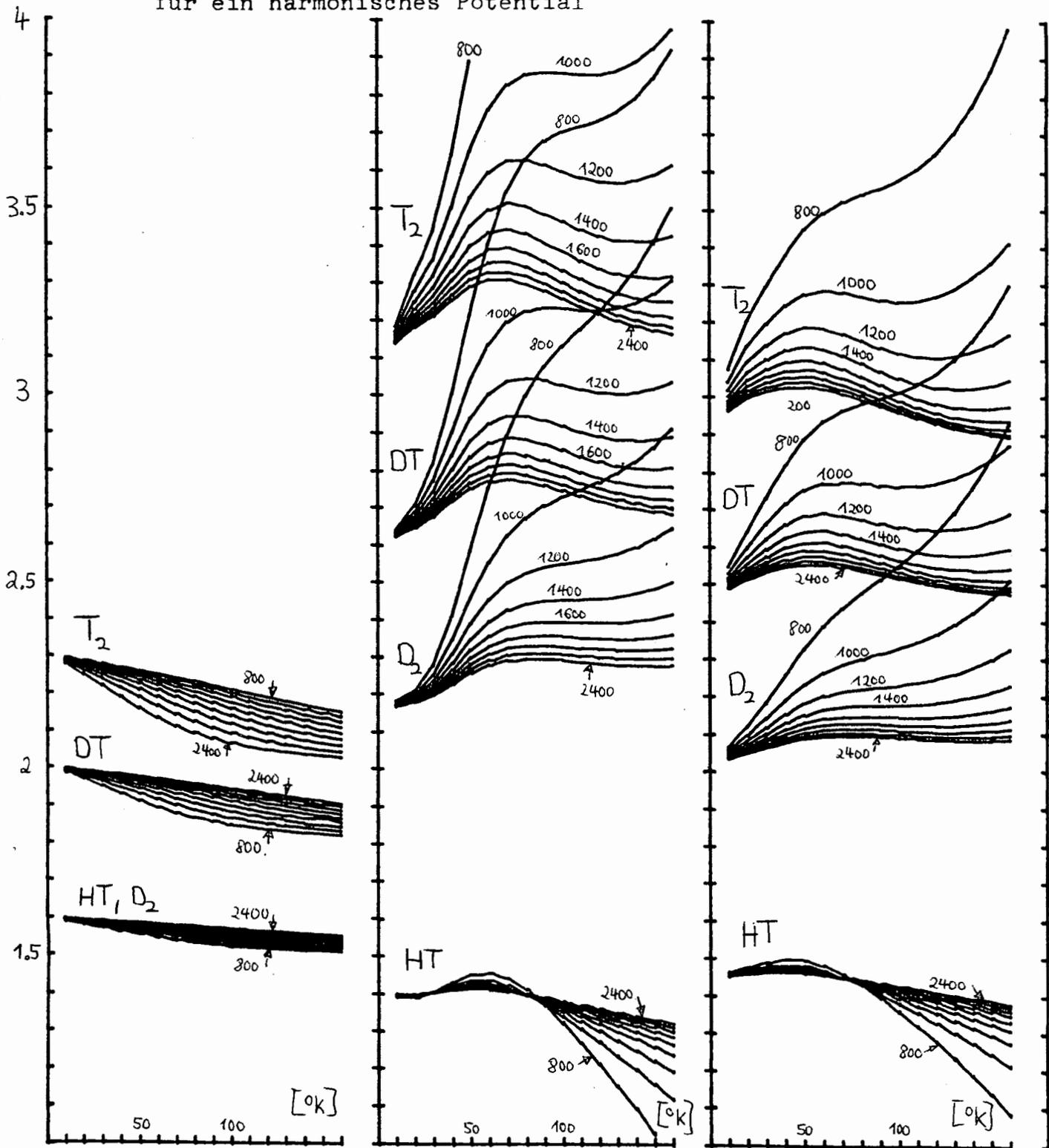
$$(38) \quad \alpha_i = m_i^{-3/2} \cdot \exp \frac{3(\epsilon_s - \epsilon_s^i)}{2RT} \cdot \exp \frac{\epsilon_s - \epsilon_D^i}{RT}$$

s_{i1}, s_{i2} Kernspins des Moleküls i

und für die Bigeleisenfaktoren ergibt sich dann

$$(39) \quad f_{ij} = \frac{5 - 3/\sqrt{m_i} - 2\sqrt{\delta_i}/\sqrt{\mu_i}}{5 - 3/\sqrt{m_j} - 2\sqrt{\delta_j}/\sqrt{\mu_j}}$$

Abb. 1 Temperaturabhängigkeit der Bigeleisenfaktoren im Temperaturbereich von 0 - 160°K; Vergleich der verschiedenen Modelle für ein harmonisches Potential



Modell a), c)
 lokal, mobil ohne
 Störung der Rotation

Modell b)
 mobil mit ebener
 Rotation

Modell c)
 lokal mit Störung der
 Rotation

(Parameter: $\epsilon_{H_2} = 800 - 2400$ cal/Mol in 200 cal/Mol Abständen)

Zu hohen Temperaturen hin steigen die Bigeleisenfaktoren wiederum an, für schwächere Potentiale stärker. Für schwache Potentiale ($\epsilon_s < 1200$ cal/Mol) ergeben sich wieder unsinnige Resultate und es gelten die gleichen Bemerkungen, die schon bei Modell b) gemacht wurden. Bei gleich starkem Potential sind die Trennfaktoren für die lokale Adsorption größer als die für mobile Adsorption mit Störung der Rotation.

Alle drei Modelle wurden auch mit einem Morsepotential gerechnet. Die anharmonischen Korrekturen machen sich bei HT fast nicht und bei den anderen Isotopen nur gering in einer leichten Erhöhung der Bigeleisenfaktoren bemerkbar, wie schon an Hand von Formel (25) im Tieftemperaturgrenzfall zu sehen war.

Die Ortho-Para-Trennfaktoren sind für die lokale Adsorption größer als für die mobile unter Annahme vollständiger Störung der Rotation der Moleküle. Sie sind für D_2 auffallend niedriger als für H_2 :

		mobil	lokal
α o- H_2 /p- H_2	60°K	2.70	5.55
	80°K	1.87	2.77
α p- D_2 /o- D_2	60°K	1.29	1.46
	80°K	1.15	1.10

Wegen der Ortho-Para-Trennung sind die auf H_2 bezogenen Isotopentrennfaktoren stark abhängig vom Orthogehalt des Wasserstoffs:

Beispiel α_{HD} für mobile Adsorption ($T = 77.4^\circ K$, $\epsilon_s = 1400$ cal/Mol)

$$\alpha_{o-H_2/p-H_2} 1.95 \quad \alpha_{HD/p-H_2} 3.31 \quad \alpha_{HD/e-H_2} 2.23 \quad \alpha_{HD/o-H_2} 1.70$$

d) Anpassung des freien Parameters ϵ_s

1) Über die Trennfaktoren

Man kann die Potentialstärke mit Hilfe von ϵ_s so wählen, daß sich die richtigen Trennfaktoren ergeben. Dazu nimmt man am besten die Trennfaktoren für kleine Bedeckungen, da bei höheren die Moleküle nicht nur in dem tiefen Potentialtopf sitzen, sondern auch in dem flachen Teil in der Mitte des Hohlraums (Siehe Anhang A2, Abb. 2), der wegen der schwachen Bindung nicht zur Isotopentrennung beiträgt, sondern nur die Trennfaktoren zu höheren Bedeckungen hin verkleinert.

Für die mobile Adsorption mit ebener Rotation (Modell b)) ergibt sich dann $\epsilon_s \approx 1400$ cal/Mol, für die lokale $\epsilon_s \approx 800$ cal/Mol und nach Abb. 1 etwa gleiche Bigeleisenfaktoren mit Ausnahme von HT: (1.40 bzw. 1.46). Damit wäre eine Unterscheid der Modelle nur schwer möglich.

Bei $\epsilon_s \approx 800$ cal/Mol hat man bei der lokalen Adsorption aber ein viel zu schwaches Potential um die Rotation vollständig zu stören (vgl. Abschnitt c)). Ein Modell der nur teilweisen Störung der Rotation bei lokaler Adsorption würde aber auf alle Fälle andere Bigeleisenfaktoren ergeben.

2) Anpassung über theoretische Potentialberechnungen

Die Berechnung des Potentials in dem Hohlraum des Molekularsiebes ergab eine Tiefe von 3.3 - 4.3 kcal/Mol. Passt man den berechneten Potentialverlauf mit einem Morsepotential an, so ergeben sich für $\epsilon_s = 4a \cdot \sqrt{20/\mu_{H_2}}$ Werte zwischen 1400 und 2000 cal/Mol. Damit lassen sich in Abb. 1 die Bigeleisenfaktoren im Temperaturbereich von 60 - 80°K ablesen, die dann für die lokale und mobile Adsorp-

tion deutlich unterschiedliche Werte ergeben. Für die mobile Adsorption ergibt die berechnete Potentialtiefe Trennfaktoren in der richtigen Größenordnung, für die lokale ergeben sich zu hohe, ein weiterer Widerspruch bei dem Modell der lokalen Adsorption. Für den Vergleich mit den Meßwerten in Abb. 5.5 wurden ϵ_s -Werte im Bereich von 1400 - 2000 cal/Mol angenommen.

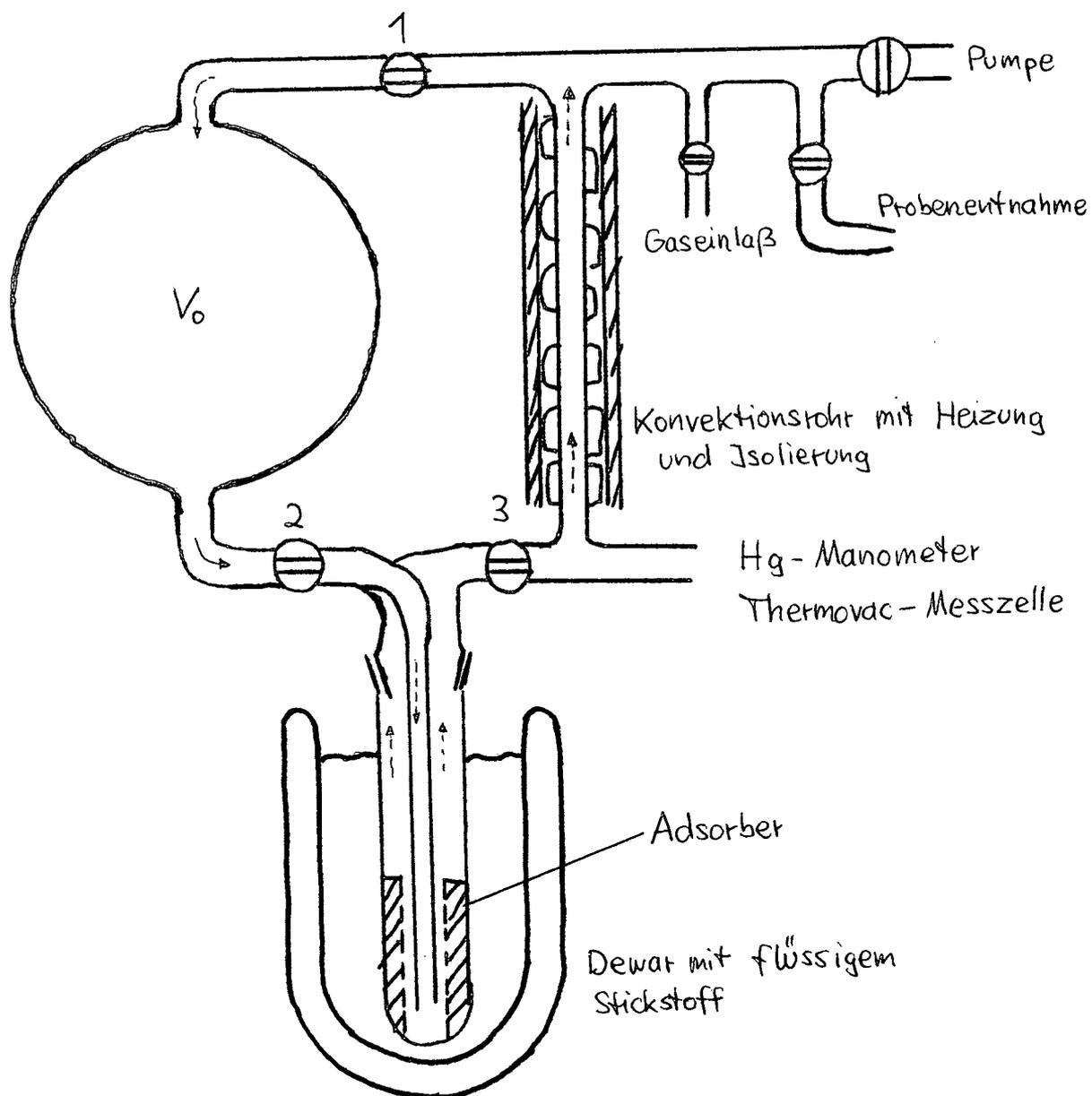


Abbildung 1: Apparatur zur Messung statischer Trennfaktoren

Anhang A4 Messung statischer Trennfaktoren

Statisch lassen sich Trennfaktoren aus den Isotopenverhältnissen in der Gas- und der adsorbierten Phase bestimmen.

$$(1) \quad \alpha_i = \frac{(n_i/n_{H_2})_{ad}}{(n_i/n_{H_2})_g}$$

Das Isotopenverhältnis in der Gasphase läßt sich direkt messen, das der adsorbierten nicht, da beim Abpumpen der Gasphase sofort Gas desorbiert und das Isotopenverhältnis verschiebt. Man muß das Isotopenverhältnis des Ausgangsgases wissen und erhält dann mit einer Massenbilanz

für H_2 : $n_o = n_r + n_{ad}$ n_o Gesamtmenge H_2
 n_r Restmenge in der Gasphase
 n_{ad} adsorbierte Menge

für das Isotop i : $\alpha_o n_o = \alpha_{ad} n_{ad} + \alpha_r n_r$ $\alpha_{ad}, \alpha_r, \alpha_o$ Isotopengehalte

Daraus folgt für den Trennfaktor:

$$(2) \quad \alpha = \frac{(\alpha_o/\alpha_r) \cdot n_o - n_r}{n_o - n_r}$$

Aus der Formel ergibt sich, daß man $n_r \ll n_{ad}$ wählen muß, um den Trennfaktor genau bestimmen zu können. Andererseits braucht man aber genügend große Restmengen, vor allem für die Messung von HT und DT im Zählrohr, so daß man die Restgasmenge doch recht groß (2 l) machen muß. Die in Abb.1 gezeigte Apparatur stellt einen Kompromiß zwischen beiden Forderungen dar. Die Trennfaktoren für HT und DT lassen sich damit auf 3 - 10% genau messen, die für HD und D_2 auf 0.3 - 0.8%. Mit einer besser konstruierten Apparatur ließen sich die Trennfaktoren wesentlich genauer messen, die erreichten Genauigkeiten reichen jedoch aus.

Das Problem bei statischen Messungen ist die Erreichung des thermodynamischen Gleichgewichtes. Zuerst wurde folgendes Verfahren ausprobiert:

Eine gewisse Menge H_2 wurde in den Vorratskolben gegeben und dann über Hahn 1 und 3 in dem vorher ausgeheizten und ausgepumpten Adsorber adsorbiert. Nach Einstellung des Druckgleichgewichtes wurde die Heizung eingeschaltet und Hahn 2 geöffnet, so daß der Wasserstoff in der Apparatur zirkulieren konnte. Das Isotopengleichgewicht stellt sich erst dann ein, wenn alle H_2 -Moleküle mindestens einmal adsorbiert waren.

Für verschiedene Zirkulationszeiten wurden die Trennfaktoren gemessen. Sie konnten gut mit einer e-Funktion gefittet werden. Damit konnte der Gleichgewichtstrennfaktor und die Einstellzeit berechnet werden, die in der folgenden Tabelle angegeben sind:

Desorex F12			Molekularsieb 4A (Merck)		
Druck (Torr)	Trennfaktor HD	Einstellzeit (std)	Druck (Torr)	Trennfaktor HD	Einstellzeit (std)
270	1.131	0.97	206	1.616±0.029	2.3
207	1.150	1.3	103	1.679±0.012	1.6
135	1.195±0.002	1.2	54	1.761±0.006	1.1
131	1.192±0.001	1.1			
47	1.209±0.014	1.4			

Die Einstellzeiten liegen unerwünscht hoch, verlangen daher zur Bestimmung nur eines Trennfaktors mehrere langdauernde Messungen (bis zu 8 Stunden). Zuerst wurde angenommen, daß die lange Einstell-

zeit durch die langsame Einstellung des Ortho-Para-Gleichgewichtes gegeben ist (Kapitel 3.4) Das ist aber nicht der Fall. Stellt man das Ortho-Para-Gleichgewicht vorher durch Adsorption auf Aktivkohle ein, so verringert sich die Einstellzeit nicht. Eigene Messungen bestätigten dann, daß die o-p-Einstellzeit kleiner als 30 min ist. (Kapitel 3.4).

Um die Messungen zu vereinfachen wurde zuerst versucht, auf Aktivkohle bei 77.4°K das o-p-Gleichgewicht einzustellen und dann den Wasserstoff durch Erwärmung der Aktivkohle in den Vorratskolben zu desorbieren. Anschließend wurde der Wasserstoff auf dem eigentlichen Adsorber adsorbiert, das Druckgleichgewicht abgewartet (10 min), das in seiner Isotopenzusammensetzung unveränderte Restgas in V_0 abgepumpt und dann Hahn 3 geöffnet und der Wasserstoff in V_0 desorbiert. Dadurch erhielt man ein Restgas, das schon adsorbiert war und damit eine Isotopenzusammensetzung nahe am Gleichgewichtswert hatte. Um das Gleichgewicht entgültig einzustellen, ist trotzdem noch eine Konvektion nötig, wie folgende Tabelle zeigt:

Einstellzeit auf der Aktivkohle (min)	Trennfaktor nach Desorption auf Molekularsieb 4A bei 48 Torr	Einstellzeit auf Aktivkohle größer als 0.5 std, anschließend Konvektion Dauer (std)	Trennfaktor
0	1.590 ± 0.005	0.9 std	1.727 ± 0.006
10	1.662 ± 0.006	3.5 std	1.743 ± 0.006
33	1.679 ± 0.006		
130	1.685 ± 0.006		

Da das o-p-Gleichgewicht sich auch auf dem Molekularsieb schnell einstellt, kann man den Schritt der Adsorption auf der Aktivkohle weglassen, wenn man dafür nach der Adsorption auf dem Molekularsieb bis zur Desorption 1 - 2 Stunden wartet. Das entgeltige Verfahren für die Messung der Trennfaktoren, auch für HT, sah dann so aus, daß sich an die Desorption eine Konvektion von nur 2 Stunden anschloß. Der Fehler der unvollständigen Gleichgewichtseinstellung wurde mit Hilfe von HD, das parallel dazu mitgemessen wurde, korrigiert.

Bei der Messung der Trennfaktoren für D_2 und DT wurde reines D_2 mit normalem, weitgehend HT-freiem, Wasserstoff gemischt, so daß dieser einen D_2 -Gehalt von etwa 1% hatte. Das reine D_2 hatte einen Tritiumgehalt in Form von DT von etwa 10^7 TU, so daß man einen Standard von etwa 10^4 TU erhielt. Die Messungen für DT und D_2 wurden nach verschiedenen der oben beschriebenen Verfahren, außer dem letzten, gemessen. Im Gegensatz zu den anderen Autoren, die bis zu 30% HD und D_2 dem Wasserstoff beimischten, benutzte ich nur geringe Spuren von kleiner als 1%.

Die Isotopengehalte für HD und D_2 wurden massenspektrometrisch gemessen, für HD auf etwa 1%, für D_2 auf mindestens 5% genau. Leider konnte der Isotopengehalt für HD nicht mehr genau bestimmt werden, wenn die Probe auch D_2 enthielt, so daß eine Parallelmessung von HD und D_2 nicht möglich war. Die HT und DT-Gehalte wurden im kleinen Zählrohr nach dem üblichen Verfahren gemessen.

LITERATURVERZEICHNIS

(Zahl zwischen / / gibt den Standort in der Bibliothek des Instituts für Umweltphysik an.)

Theorie der Adsorption

- 1 S. BRUNAUER /L6/
"The Adsorption of Gases and Vapors" Vol.1
Princeton University Press (1945)
- 2 K. HAUFFE, S. MORRISON /B298/
"Adsorption"
Walter de Gruyter Berlin, New York (1974)
- 3 CLARK
"The Theorie of Adsorption and Catalysis"
Acad. Press New York, London (1970)
- 4 STEELE
"The Interaction of Gases with Solids" The Intern. Encyclo-
pedia of Physical Chemistry and Chemical Physics 1413 (1974)
- 5 M.M. DUBININ /3822/
"Structure and Properties of Active Carbon" in "Chemistry and
Physics of Carbon" Vol.2 Marcel Dekker Ed., New York (1966)
- 6 M.M. DUBININ /3825/
"Fundamentals of the Theory of Physical Adsorption of Gases and
Vapors in Micropores" in "Adsorption, Desorption Phenomena" F.
Ricca Ed., Acad. Press London (1972)
- 7 M.M. DUBININ /3823/
"Adsorption in Micropores"
J. of Coll. and Interface Sci. 23, 487 (1967)
- 8 B.P. BERING, M.M. DUBININ, V.V. SERPINSKI /3824/
"On Thermodynamics of Adsorption in Micropores"
J. of. Coll. and Interface Sci. 38, 185 (1972)
- 9 B. RAND /3826/
"On the Empirical Nature of the Dubinin-Radushkevich-Equation of
Adsorption" J. of Coll. and Interf. Sci. 56, 337 (1976)
- 10 S. OZAWA, S. KUSUMI, Y. OGINO /3827/
"Physical Adsorption of Gases at High Pressure"
J. of Coll. and Interf. Sci. 56, 83 (1976)

Isotopentrennung bei Adsorption von Wasserstoff

- 11 W. VAN DINGENEM, A. VAN ITTERBEEK /3791/
"Measurements on the Adsorption of Light and Heavy Hydrogen on
Charcoal between 90°K und 17°K" Physica 6, 49 (1939)
- 12 D. BASMADJIAN /3790/
"Adsorption Equilibria of Hydrogen, Deuterium and their Mixtures"
Can. J. Chem. 38, 141 (1960)
- 13 A. GOULD, W. BLEAKNEY, H. TAYLOR /3806/
"The Interrelations of Hydrogen and Deuterium Molecules"
J. Chem. Phys. 2, 366 (1934)
- 14 K. PETERS, W. LOHMAR /3807/
"Über die quantitative Trennung der Wasserstoffisotope durch
fraktionierte Desorption" Z. phys. Chemie A180, 51 (1937)

- 15 R. EDSE, P. HARTECK /3808/
"Analyse von Gasgemischen durch die Desorptions-Wärmeleitfähigkeits- Methode" Ang. Chemie 53, 210 (1940)
- 16 G. PANCENCOV, A. TOLMACEV, T. ZOTOVA /3599/
"Die Isotopentrennung von Wasserstoff bei der Adsorption an synthetischen Zeolithen" J. physik. Chem. (UdSSR) 38, 1361 (1964)
- 17 A. TOLMACEV, T. ZOTOVA, N. ELISEJAVA /3809/
J. physik. Chem. (UdSSR) 39, 1021 (1965)
- 18 W. PARBUZIN, G. PANCENKOV /3600/
"Die Temperaturabhängigkeit der Trennfaktoren für die isotopen Moleküle D₂-H₂, D₂-HD, HD-H₂ bei Adsorption auf den synthetischen Zeolithen NaA und NaX unter isobaren Bedingungen"
Vorträge der Akad. der Wissens. UdSSR Band 164, 4, (1965)

Theorie der Isotopentrennung (bei Adsorption)

- 19 J. BIGELEISEN /B28/
"Correlation of Tritium and Deuterium Isotope Effects" in "Tritium in the Physical and Biological Science" Vol.1 IAEA Vienna(1962)
- 19a G. BOATO, G. CASANOVA /B65/
"Separation Factor in Isotopic Phase Equilibria" in "Isotopic and Cosmic Chemistry" Craig, Miller, Wasserburg Ed., North Holland Publ. Comp. Amsterdam(1964)
- 20 J. BIGELEISEN /3834/
"Quantum Effects in Liquid Hydrogen" J. Chem. Phys. 39, 769 (1963)
- 21 SANDLER
"The Adsorption and Ortho-Para-Conversion on Diamagnetic Solids II, The Realative Adsorbabilities of Orthohydrogen and Parahydrogen" J. Phys. Chem. 58, 58 (1954)
- 22 T. HILL
"Hindered Rotation of a Symmetrical Diatomic Molecule near a Surface" J. Chem. Phys. 16, 181 (1948)
- 23 D. WHITE, E. LASSETTRE
"Theory of Ortho-Para-Hydrogen Separation by Adsorption at Low Temperatures, Isotope Separation" J. Chem. Phys. 32, 72 (1960)
- 23a M. FOLMAN, Y. KOZIROVSKI /3810/
"Induced Infrared Adsorption in H₂, D₂, HD on High Surface Area NaCl, CsI" J. of Coll. and Interf. Sci. 38, 51 (1972)

Gaschromatographie allgemein

- 24 A. I.M. KEULEMANS /B48/
"Gaschromatographie" Verlag Chemie Weinheim (1959)
- 25 R. KAISER /B282/
"Chromatographie in der Gasphase" BI Hochschultaschenbuch Band 22 (1973)
- 26 H. PURNELL /B52/
"Gaschromatography" John Wiley & Sons New York, London (1962)
- 27 W. KAST /3818/
"Auslegung von Adsorptionsanlagen zur Gasreinigung"
Berichte der Bunsengesells. 79, 808 (1975)
- 27a E. GLUECKAUF
Trans. Faraday Soc. 51, 154e (1955)

Gaschromatographie mit Wasserstoffisotopen

- 28 S. AKHTAR, H. SMITH /3792/
"Separation and Analysis of Various Forms of Hydrogen by Adsorption and Gaschromatography" Chem. Rev. 64, 261 (1964)
- 29 M. VENUGOPALAN, K.O. KUTSCHKE /3794/
"Gaschromatographic Separation of Hydrogen Isotopes on Activated Alumina" Can. J. of Chem. 41, 548 (1963)
- 30 M. MOHNKE, W. SAFFERT /3799/
"Adsorption Chromatography of Hydrogen Isotopes with Capillary Columns" Proceedings of the 4th International Gas Chrom. Symp. Van Swaay Ed., Butterworth Inc., Washington D.C., 216 (1962)
- 31 J. KING Jr. /3803/
"The Chromatographic Separation of the Hydrogen Isotopes Including Tritium" J. Phys. Chem. 67, 1397 (1963)
- 32 E.H. CARTER, H. SMITH /3804/
"The Separation of Hydrogen, Hydrogen Deuteride, Tritium Hydride, Deuterium, Tritium Deuteride and Tritium Mixtures by Gaschromatography" J. Phys. Chem. 67, 1512 (1963)
- 33 D. WEST, A. MARSTON /3805/
"Gaschromatographic Separation of the Hydrogen Isotopes" J. Am. Chem. Soc. 86, 4731 (1964)
- 34 P. GANT, K. YANG
"Separation of Hydrogen Isotopes by Gas-Solid Chromatography" Science 129, 1548 (1959)
- 35 L. BACHMANN, E. BECHTHOLD, E. CREMER /3800/
"Gas-Chromatographic Separation of Ortho- and Parahydrogen on Molecular Sieves" J. of Catalysis 1, 113 (1962)

Präparative Gaschromatographie mit H₂-Isotopen

- 36 R. PHILLIPS, D. OWENS, G. HAMLIN /3815/
"Purification of Hydrogen Isotopes by Self-Displacement Chromatography at Low Temperatures" Nature 192, 1067 (1961)
- 37 S. AKHTAR, H. SMITH /B108/
"Concentration, Storage and Determination of Tritium at Activity Levels of 10⁻⁸ to 10⁻¹⁰ mole per cent" in "Radiocarbon and Tritium Dating" 6th Intern. Conference CONF 650652 (1965)
- 38 D. HAYES, J. HOY /B342/
"A Chromatographic System for the Enrichment and Analysis of Low-Level Tritium Samples" in "Tritium" Moghissi, Carter Ed., Messenger Graphics Publishers Phoenix (1973)
- 39 A. CRESPI, H. PERSCHKE /3812/
"Application of Solid-Gas Chromatography to the Enrichment of Low-Level Tritium Samples" Intern. J. of Appl. Radiation and Isotopes 15, 569 (1964)
- 40 H. PERSCHKE, A. CRESPI, G. COOK /3813/
"A System for the Enrichment of Low-Level Tritium in Large Volume Hydrogen Samples by Gaschromatography"

Molekularsiebe

- 41 P. WALKER, L. AUSTIN, S. NANDI
"Activated Diffusion of Gases in Molekular-Sieve Materials" in
"Chemistry and Physics of Carbon" Vol. 2. Marcel Dekker Ed.,
New York (1966)
- 42 M. LEE
"Novel Separation with Molecular Sieves Adsorption"
- 43 O. GRUBNER, P. JIRU, M. RALEK /B309/
"Molekularsiebe"
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin (1968)
- 44 L. THOMAS, M. MANGE, C. EYRAUD /3841/
"Evolution of the Structure and Texture of Type 4A Molecular
Sieve in the Course of Thermal Treatments between 400 and 800°K"
in "Molekularsieve Zeolithes 1" Advances in Chemistry, Series 101
American Chemical Society 34 (1971)

Allgemeine Literatur, Lehrbücher, Nachschlagewerke

- 45 FARKAS
"Orthohydrogen, Parahydrogen and Heavy Hydrogen"
Cambridge at the University Press (1935)
- 46 H. MITTELHAUSER, G. THODUS
"Vapor Pressure Relationships up to the Critical Point of
Hydrogen, Deuterium and Tritium and their Diatomic Combi-
nations" Cyrogenics 4, 368 (1964)
- 47 E.A. MOELWYN - HUGHES /B150/
"Physikalische Chemie" Georg Thieme Stuttgart (1970)
- 48 G.M. BARROW /B302/
"Physikalische Chemie" Vieweg Braunschweig 2. Auflage (1972)
- 48a R. BECKER /B163/
"Theorie der Wärme" Springer Verlag Berlin, Heidelberg (1966)
- 49 W. JOST /B72/
"Diffusion in Solids, Liquids and Gases"
Academic Press, New York 3. Auflage (1960)
- 50 H.S. CARLSLAW, J.C. JAEGER /B136/
"Conduction of Heat in Solids" Oxford University Press (1959)
- 51 G. GRAWERT /B172/ /B173/
"Quantenmechanik" Akadem. Verlagsgesells. Vieweg (1969)
- 52 C. KITTEL /B371/
"Physik der Wärme" Oldenburg Verlag München, John Wiley & Sons
Frankfurt (1973)
- 53 D'ANS LAX /B369/ /B370/
"Taschenbuch für Chemiker und Physiker" Band 1 und 3
Springer Verlag, 3. Auflage 1967

Umweltphysik

- 54 ÖSTLUND, DORSEY, ROUTH
"Geosecs North Atlantic Radiocarbon and Tritium Results"
Earth and Planetary Sci. Let. 23, 69 (1974)
- 55 W. ROETHER, W. WEISS
"On the Formation of the Outflow Through the Strait of Gibraltar"
Geophys. Research Let. 2, 301 (1975)
- 56 Y. ATAKAN, W. ROETHER, K.O. MÜNNICH, G. MATTHESS /B317/
"The Sandhausen Shallow-Groundwater Tritium Experiment" in
"Isotope techniques in Groundwater Hydrology" Vol. I
IAEA SM 182/2 Vienna (1974)
- 56a J. SCHRÖDER, W. ROETHER
"The Releases of Krypton-85 and Tritium to the Environment and
Tritium to Krypton-85 Ratios as Source Indicators" in
"Isotope Ratios as Pollutant Source and Behaviour Indicators"
IAEA SM 191/30 Vienna (1975)
- 56b H. Graig, L.I. GORDON /B248/
"Deuterium and Oxygen-18 Variations in the Ocean and the Marine
Atmosphere" in "Stable Isotopes in Oceanographic Studies and
Paleotemperatures" Tongiorgi Ed. Spolento (1965)

Diplomarbeiten des Instituts

- 57 D. HAAG /D9/
"Zur Anreicherung von Tritium durch Thermodiffusion" (1967)
- 58 LETZGUSS /D36/
"Elektrolyse"
- 59 J. SCHÖLCH /D17/
"Messung von Xe-133 in der Atmosphäre; Gaschromatographische
Trennung von Edelgasgemischen" (1965)
- 60 M. BRUNS /D87/
"Gaschromatographie mit Radon 222" (1976)
- 61 D. HELLER /D97/
"Der atmosphärische Kryptonpegel 73-75; ein neues Messver-
fahren" (1977)
- 62 J. RUDOLF /D88/
"Ein einfaches, empfindliches Verfahren zur kontinuierlichen
Überwachung von Kohlenstoff-14 und Tritium in der Luft" (1976)

Vorlesungen des Instituts

- 63 W. ROETHER /V229/
"Mathematische Methoden der Isotopengeophysik" WS 1976/77