

2. PA Sitzung 08.12.2022

Alterung von Aktivkohlen in Sicherheitsfiltern und bei der Lagerung

IGF-Projekt FV-Nr. 21966 N, Laufzeit 01.08.2021 – 31.01.2024

IUTA - U. Sager, E. Däuber, U. Schneiderwind, B. Schunke, C. Asbach

TVT - C. Bläker, L. Gehrke, C. Pasel, D. Bathen

14:00 Uhr	Begrüßung der Teilnehmer & Kurzvorstellung des Projektes
14:15 Uhr	Ergebnisse Startwerte TVT & IUTA
14:45 Uhr	Ergebnisse 8 W – 16 W – 24 W
15:15 Uhr	Diskussion der Ergebnisse
16:00 Uhr	Ende

Ausgangslage / Motivation

- Anfragen der Industrie zur Restlebensdauer von Aktivkohle zur Gasreinigung
- Uneinheitliche eigene Erfahrungen zur Kapazitätsminderung durch Lagerung

Umsetzung

Lagerung der Aktivkohle



Reaktionen von Molekülen aus der Gasphase mit der inneren Oberfläche



Kapazitätsminderung + Veränderung der Oberfläche

Projektziele

- Ermittlung der dominierenden Lagerungsfaktoren auf die Alterung
- Bestimmung der Änderung der Struktur- und Oberflächeneigenschaften
- Quantifizierung der Kapazitätsminderung

Arbeitspaket 1:

Auswahl geeigneter
Aktivkohlen und
Konditionierung



Arbeitspaket 2:

Gezielte Alterung durch
Lagerung bei spezifischen
Bedingungen



Arbeitspaket 3:

Charakterisierung der
„frischen“ und gelagerten
Aktivkohle

Startwerte ✓

8 W ✓ 48 W

16 W ✓ 72 W

24 W ✓ 96 W



Arbeitspaket 4:

Ermittlung der
Sorptionskapazitäten



Arbeitspaket 5:

Ermittlung physikalischer
Zusammenhänge der
lagerungsbedingten Alterung
von Aktivkohlen



Berichtswesen:

Zwischenbericht ✓

Abschlussberichte

Projektbegleitende
Ausschüsse



Auswahl Aktivkohlen:

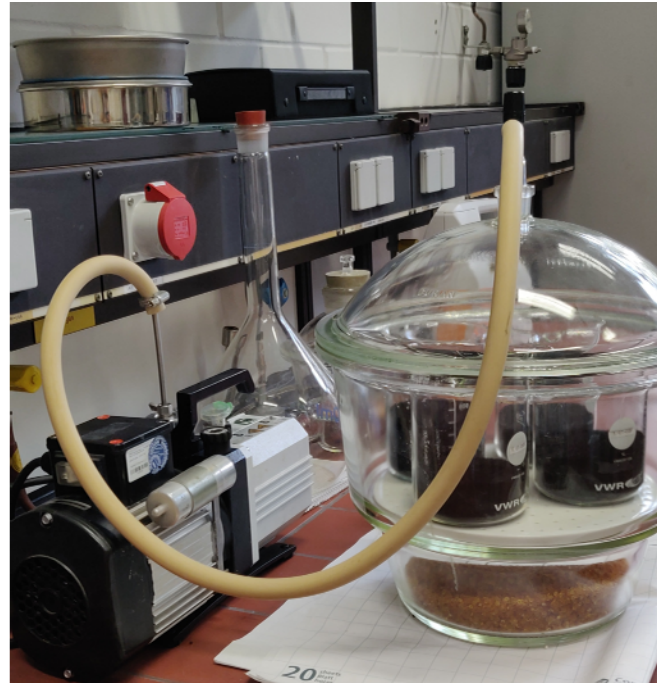
Firma	Name	Ausgangs- material	Aktivierung	Mesh
Carbo Tech	CGF 85	Steinkohle	Wasserdampf	8 x 30 (0,6-2,36 mm)
Carbo Tech	DGF GL	Steinkohle	Wasserdampf	8 x 30 (0,6-2,36 mm)
Donau Carbon	PH 50	Kokoskohle	Wasserdampf	30 x 60 (0,25-0,6 mm)
CSC	AK 11	Holzkohle	Phosphorsäure	10 x 20 (0,85-2 mm)

Konditionierung:

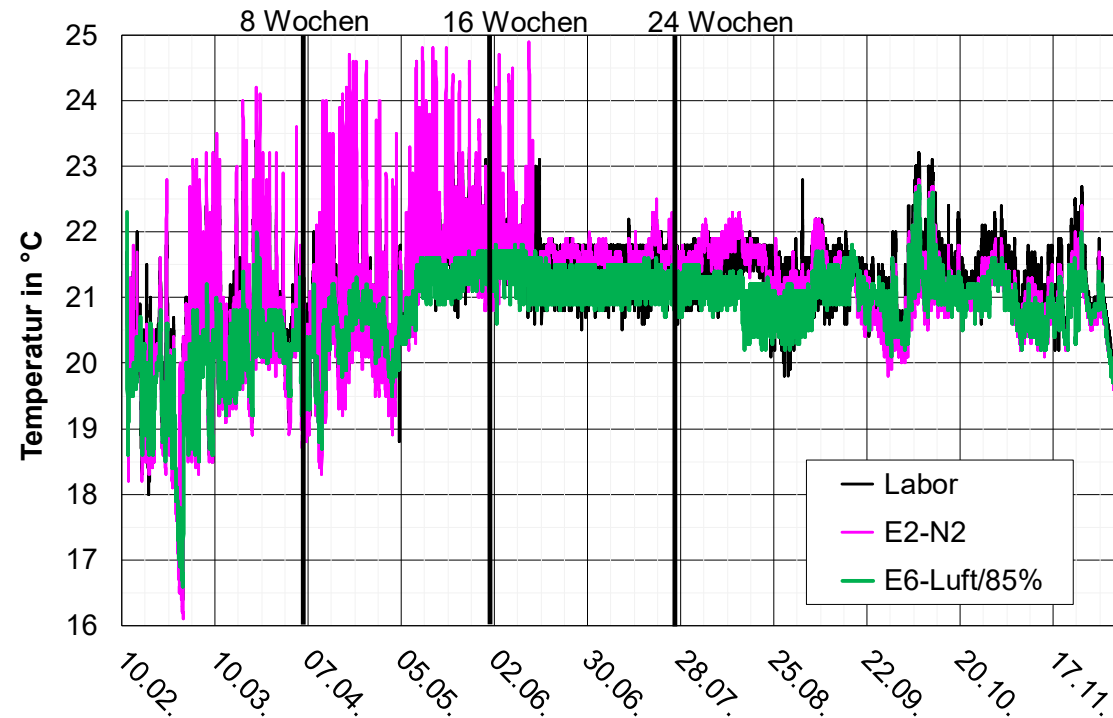
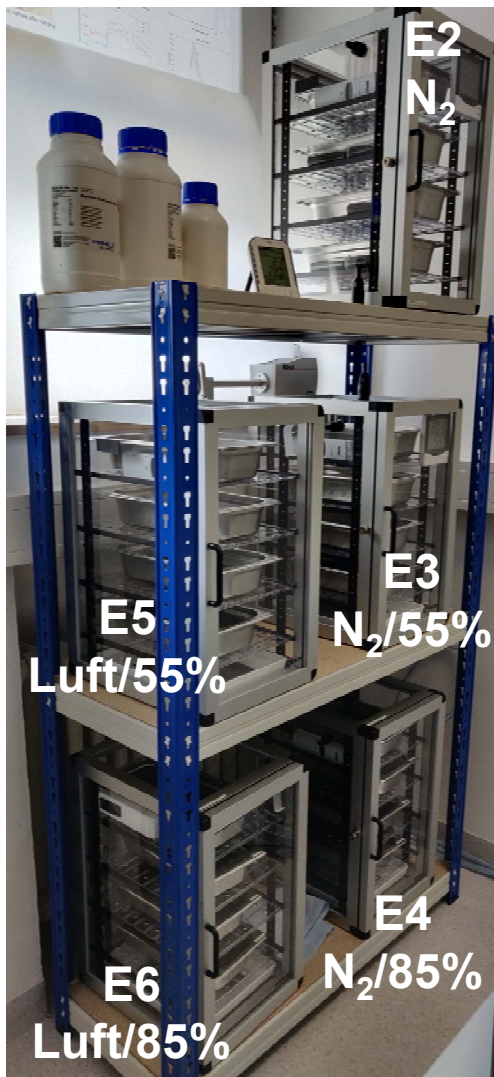
1. Verwendete Probenmenge 2,5 kg (pro Aktivkohle)
2. Ausheizen/Trocknen bei 175°C für 24h im N₂-gespülten Ofen
3. Aufteilung in 6 gleiche Anteile (6 Lagerungsbedingungen)

Lagerungs- bedingung	Druck	Atmosphäre	Feuchtigkeit	Temperatur
1	Vakuum	(Luft)	-	Labor
2	Umgebungsdruck	N ₂	0 %	ca. 20 °C
3	Umgebungsdruck	N ₂	50 %	ca. 20 °C
4	Umgebungsdruck	N ₂	80 %	ca. 20 °C
5	Umgebungsdruck	Luft	50 %	ca. 20 °C
6	Umgebungsdruck	Luft	80 %	ca. 20 °C
7	Umgebungsbedingungen von Halle 5/IUTA			

Lagerungsbedingungen - Vakuum



Lagerungsbedingungen 2 - 6



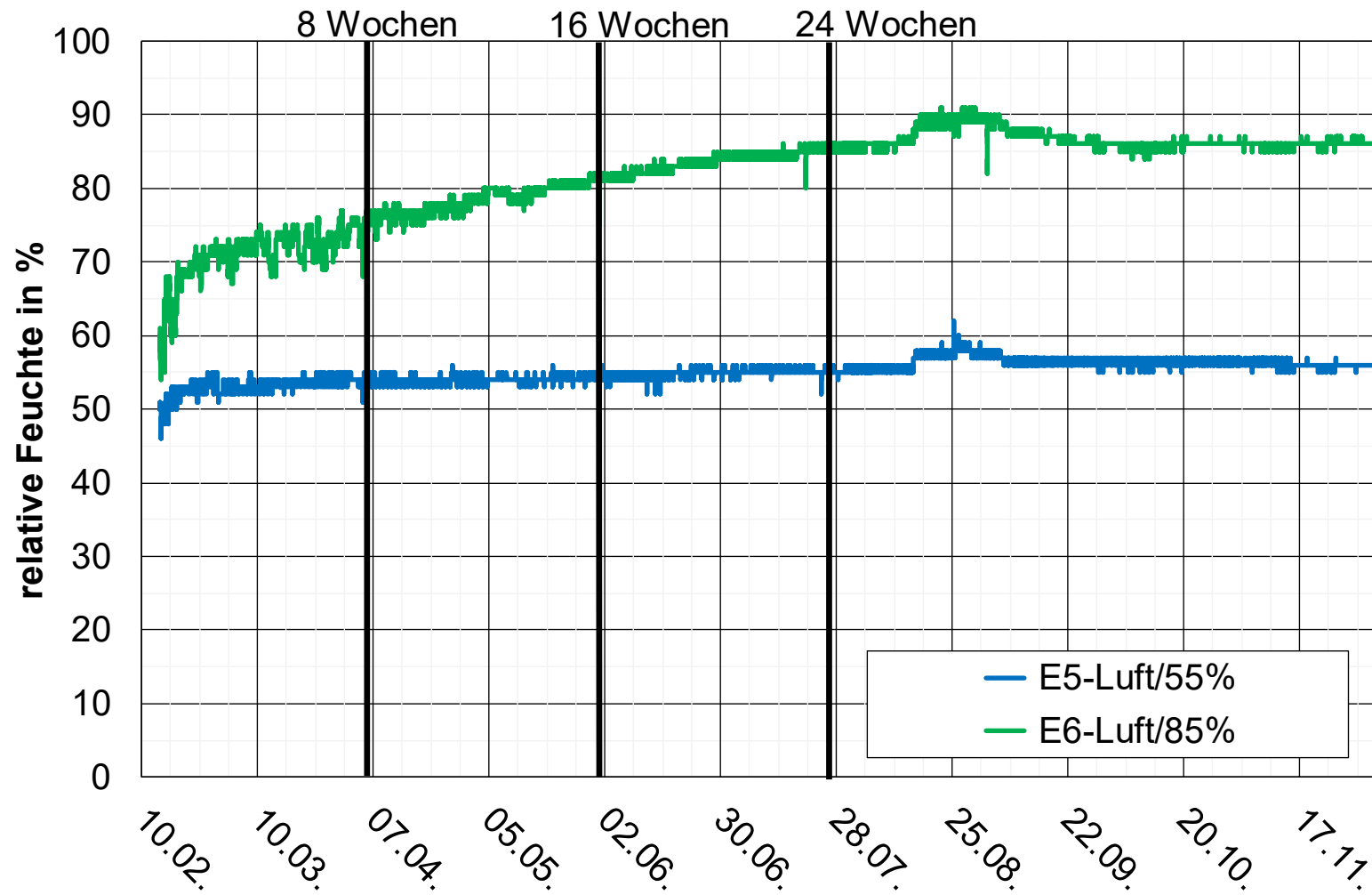
Einstellung der Feuchteniveaus:

durch gesättigte Salzlösungen

55 % r. F. bei 20 °C - Magnesiumnitrat ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$)

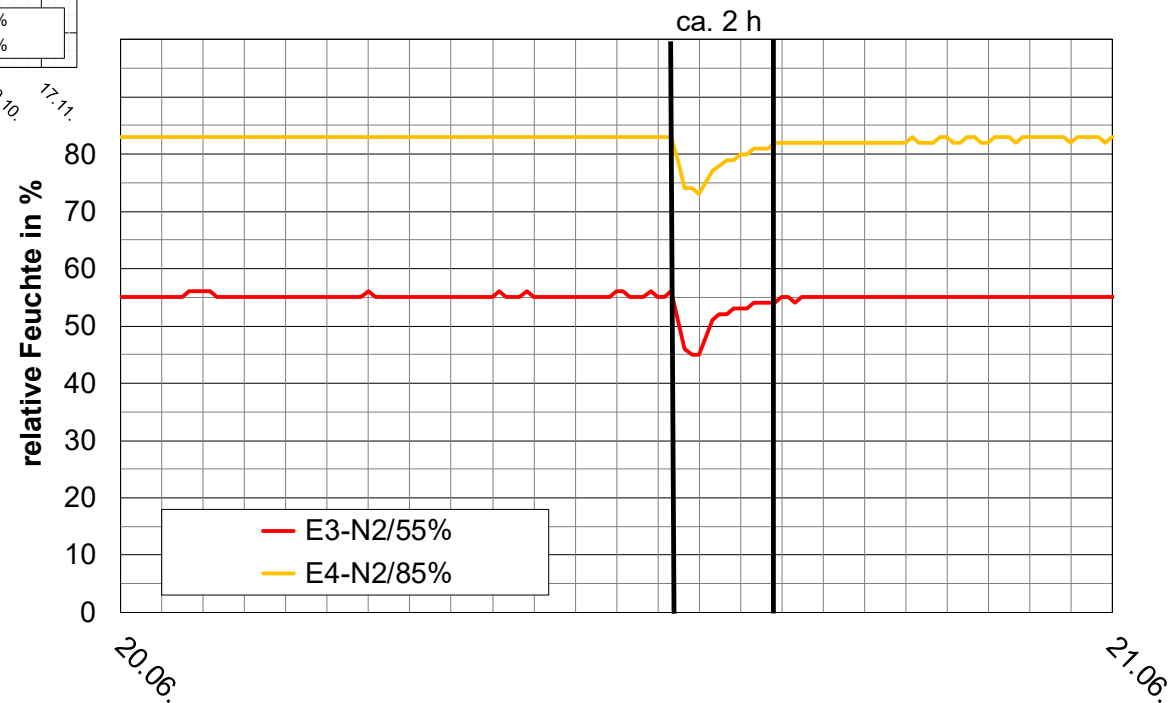
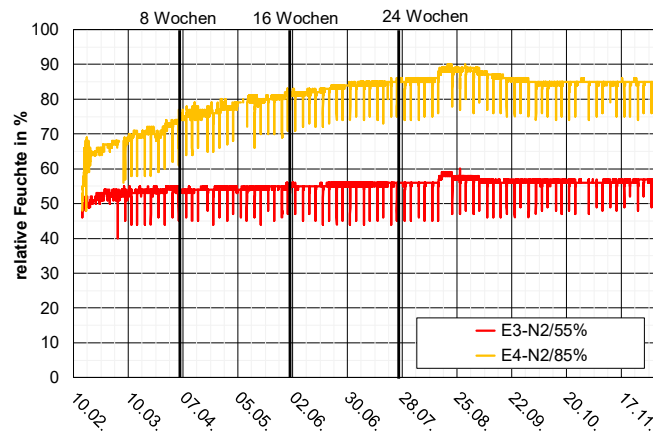
86 % r. F. bei 20 °C - Kaliumchlorid (KCl).

Feuchteverlauf in den Exsikkatoren mit Luftatmosphäre

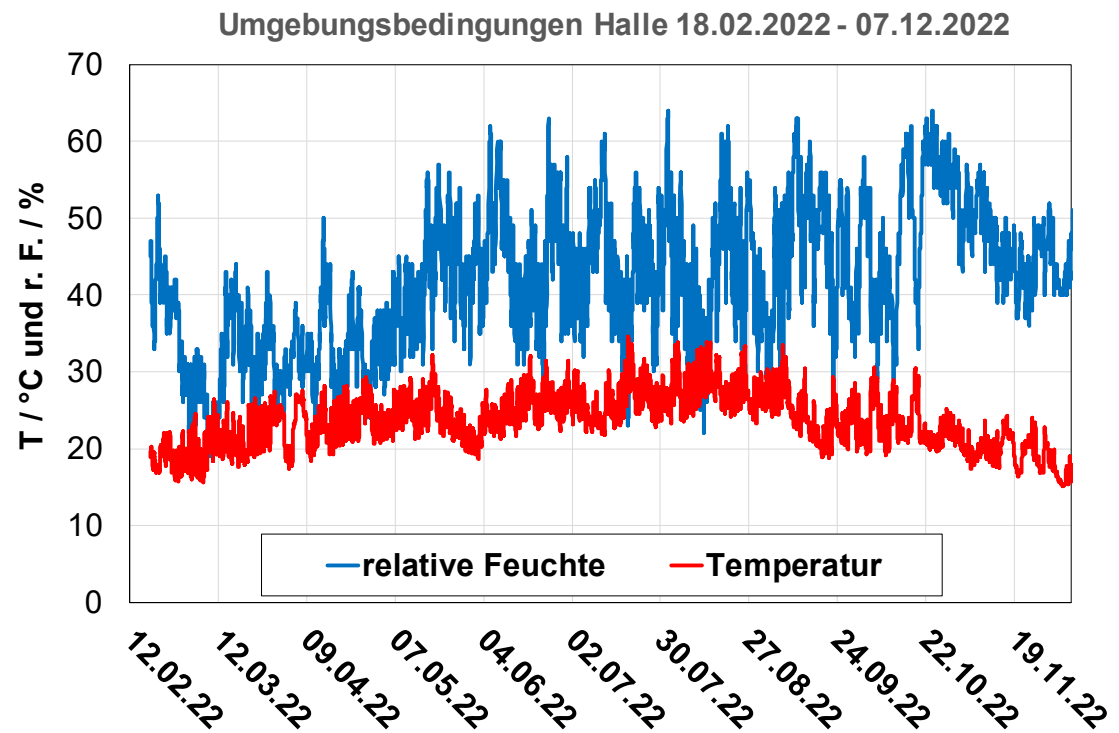


Lagerungsbedingungen 2 - 6

Feuchteverlauf in den Exsikkatoren mit Stickstoffatmosphäre an einem Tag mit Stickstoffspülung



Bedingungen Hallenlagerung



Messplanung

Charakterisierung der „frischen“ und gelagerten Aktivkohlen:

1. N₂ Isothermen (77K)
 - Charakterisierung struktureller Eigenschaften
2. Aceton Isothermen (298K)
 - Screening Methode zur qualitativen Charakterisierung der Oberflächenchemie

Bei Veränderung der N₂ und/oder Aceton Isothermen während eines Lagerungsintervalls:

- Detaillierte, quantitative Untersuchung der Oberflächenchemie

3. Boehm-Titration
 - Quantitative Analyse der sauren oxidischen Oberflächengruppen
4. Exzess-Isothermen mit binärer Mischung aus Toluol und Aceton
 - Bestimmung des Verhältnisses von aromatischen zu polaren Bindungsstellen
 - Rückschlüsse auf chemische Beschaffenheit der Oberfläche

Arbeitspaket 3:

Charakterisierung der „frischen“ und gelagerten Aktivkohle

Startwerte

8 W	48 W
16 W	72 W
24 W	96 W



Messplanung

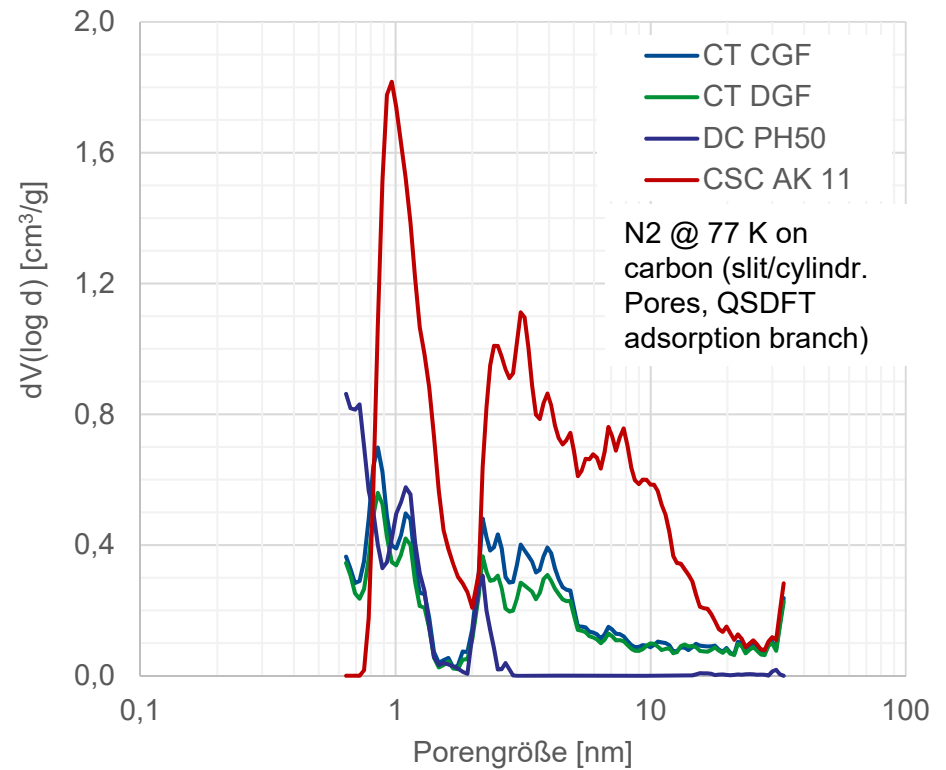
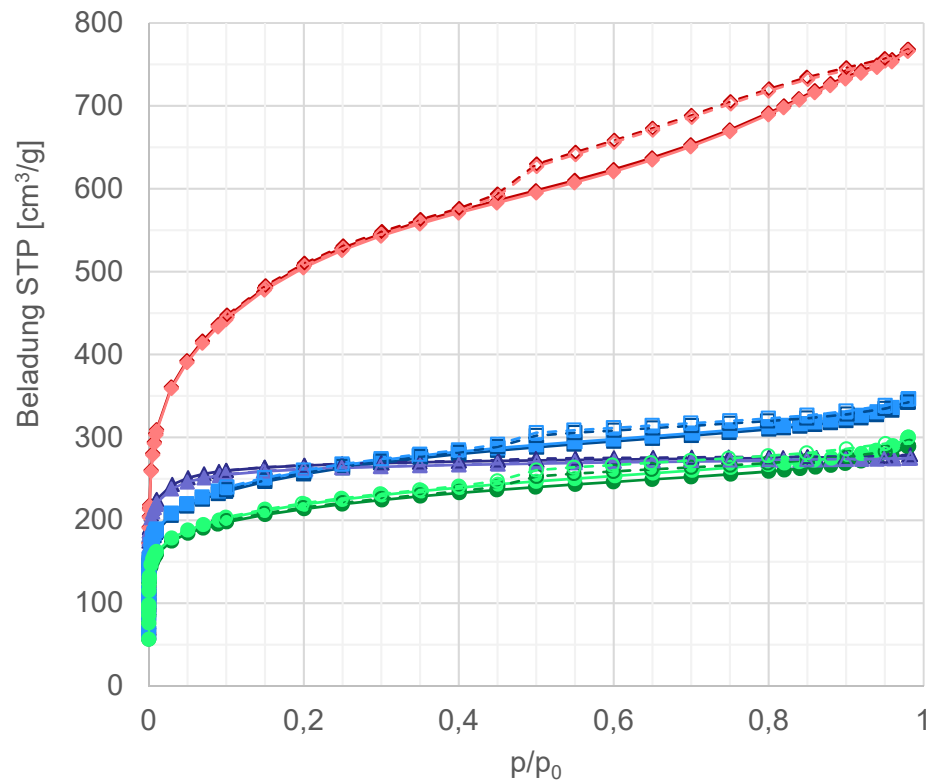


KW	Januar				Februar				März					April				Mai				Juni					Juli				August								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35				
AiF Lagerung							8 Wochen								16 Wochen								24 Wochen																
AiF Messungen N ₂																																							
AiF Messungen Aceton																																							
KW	September				Oktober				November					Dezember				Januar				Februar					März				April								
	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18				
AiF Lagerung	48 Wochen																	72 Wochen																					
AiF Messungen N ₂																																							
AiF Messungen Aceton																																							
KW	Mai				Juni				Juli					August				September				Oktober					November				Dezember								
	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	1				
AiF Lagerung									96 Wochen																														
AiF Messungen N ₂																																							
AiF Messungen Aceton																																							

Messergebnisse Startwerte

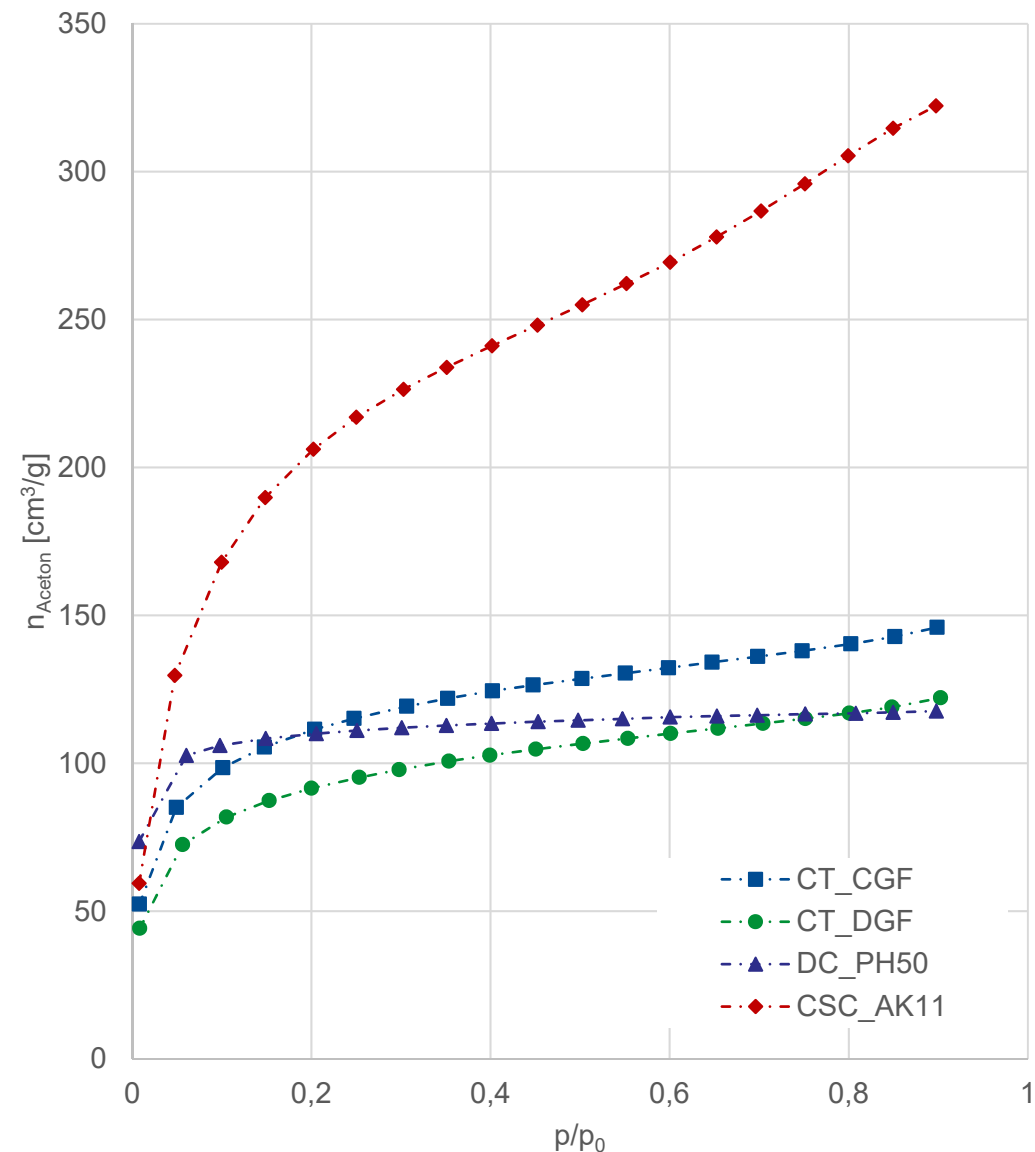
Messergebnisse - Startwerte

Probe		BET-Oberfläche m ² /g		Gesamtporenvolumen cm ³ /g		Mikroporenvolumen cm ³ /g	
CSC AK11 1	CSC AK11 2	1824	1815	1,19	1,19	0,74	0,74
CT CGF 1	CT CGF 2	934	946	0,53	0,54	0,4	0,39
CT DGF 1	CT DGF 2	786	804	0,45	0,46	0,29	0,33
DC PH50 1	DC PH50 2	1051	1031	0,43	0,43	0,42	0,44

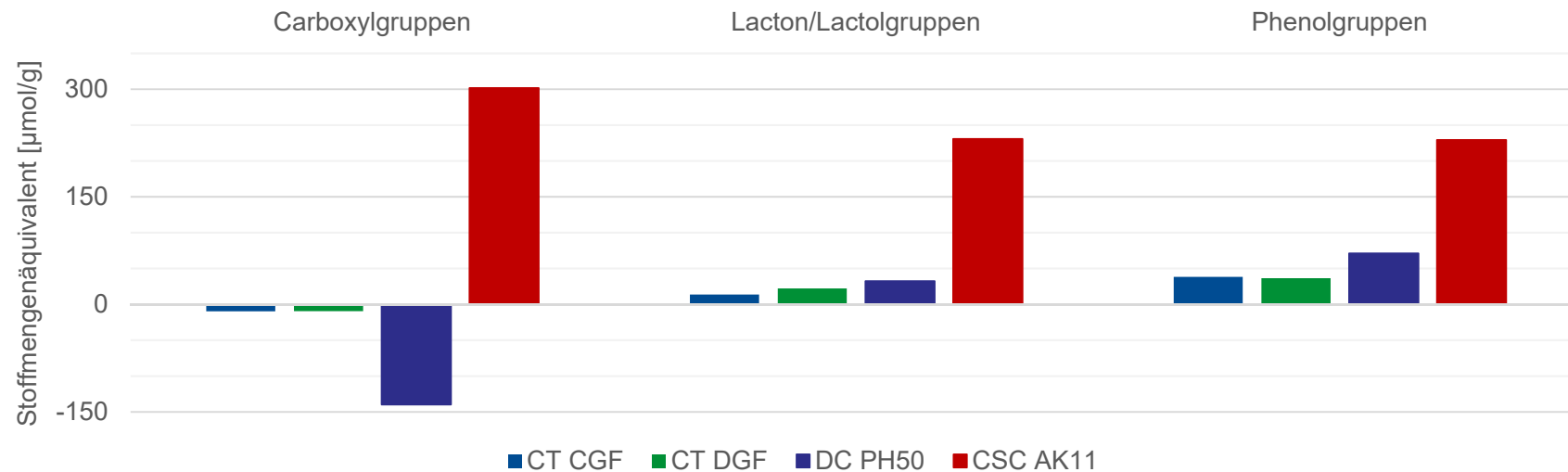


Messergebnisse - Startwerte

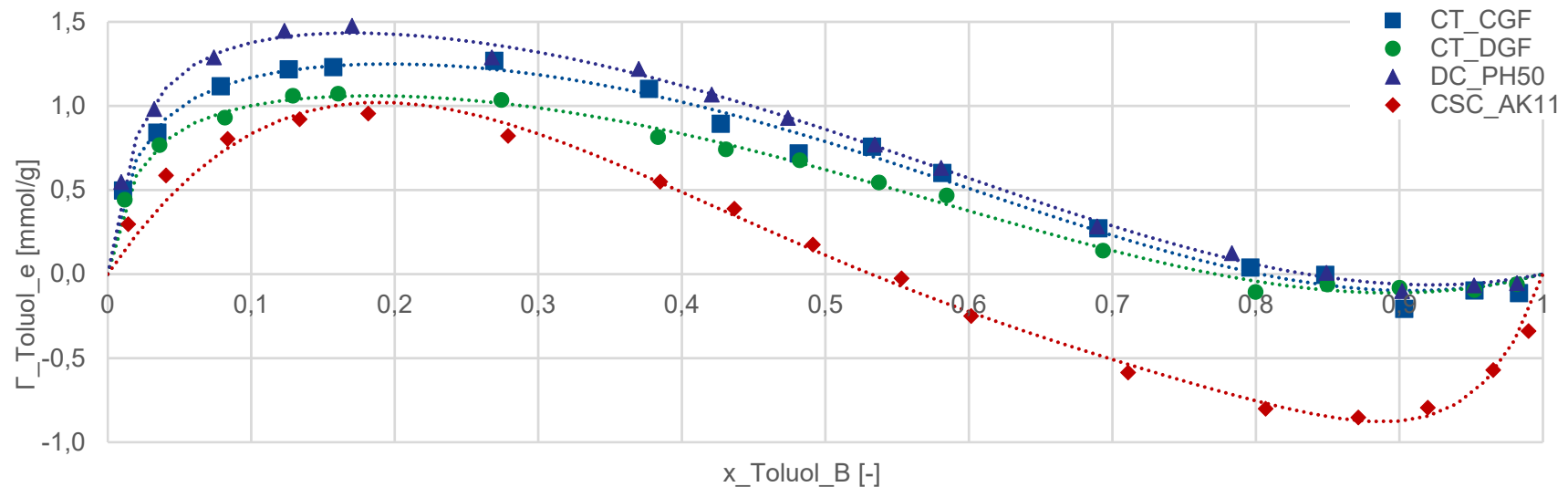
- Lagerung: Oxidierung oder Reduzierung der Oberfläche
 - Änderung der Anzahl der funktionellen sauren oxidischen Oberflächengruppen führen zu einer veränderten Polarität der Oberfläche
 - Aceton als polares Molekül reagiert sensitiv auf eine veränderte Oberflächenchemie
- **CSC AK11** zeigt die höchste Kapazität für Aceton
- DC PH50 die geringste Adsorptionskapazität



Messergebnisse - Boehm Titration



- **Bestimmung der Carboxyl-, Lacton/ Lactol- und Phenolgruppen**
 - Negative Werte für die Carboxylgruppen lassen sich nicht auswerten
 - Einfluss der basischen Bestandteile auf die Neutralisationsreaktion ist identisch
 - Differenzbildung für die Bestimmung der weiteren Gruppen (Phenol-, Lacton/ Lactolgruppen) anhand der Basenverbräuche
- **Phosphorsäureaktivierte CSC AK11**
 - höchste Anzahl, höchste Polarität
- **DC PH50**
 - zweithöchste Anzahl an Phenol- und Lacton/ Lactolgruppen



- **Exzess-Isothermen anhand der binären Mischung von Toluol/Aceton**
 - Probemoleküle besitzen eine Selektivität bzgl. der Bindungsstellen (Ähnlichkeit)
 - Toluol an aromatischen, Aceton an aliphatisch-polaren Oberflächengruppen
 - Positiver reduzierter Adsorptionsexzess: Toluol wird bevorzugt adsorbiert
 - Negativer Adsorptionsexzess: Aceton wird bevorzugt adsorbiert
 - Schnittpunkt: azeotroper Punkt (Adsorption von Toluol/Aceton im gleichen Verhältnis)
 - DC PH50 und CT CGF: ~ 85 % aromatische und ~ 15 % aliphatische Bindungsstellung
 - CT DGF: ~ 78 % aromatische Bindungsstellen
 - CSC AK11: ~ 54 % der Bindungsstellen aromatisch und ~ 46 % aliphatisch

Testsubstanzen:

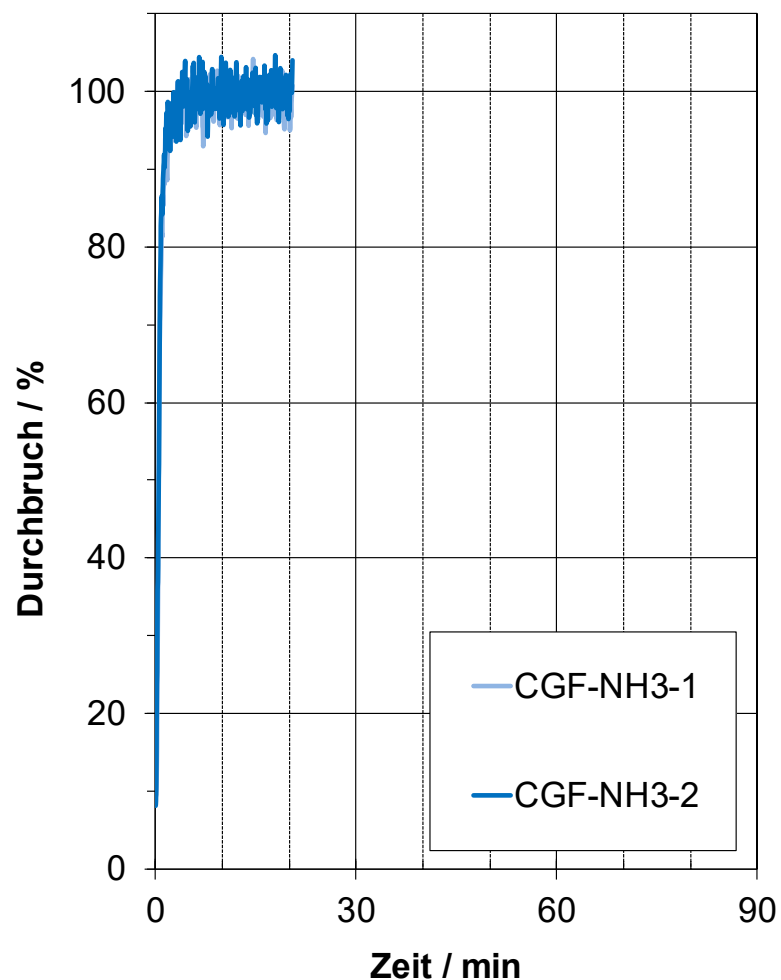
- Ammoniak
- Schwefeldioxid
- Stickstoffdioxid
- Toluol
- n-Butan
- Propan

Zunächst ausgewählte Versuchsbedingungen:

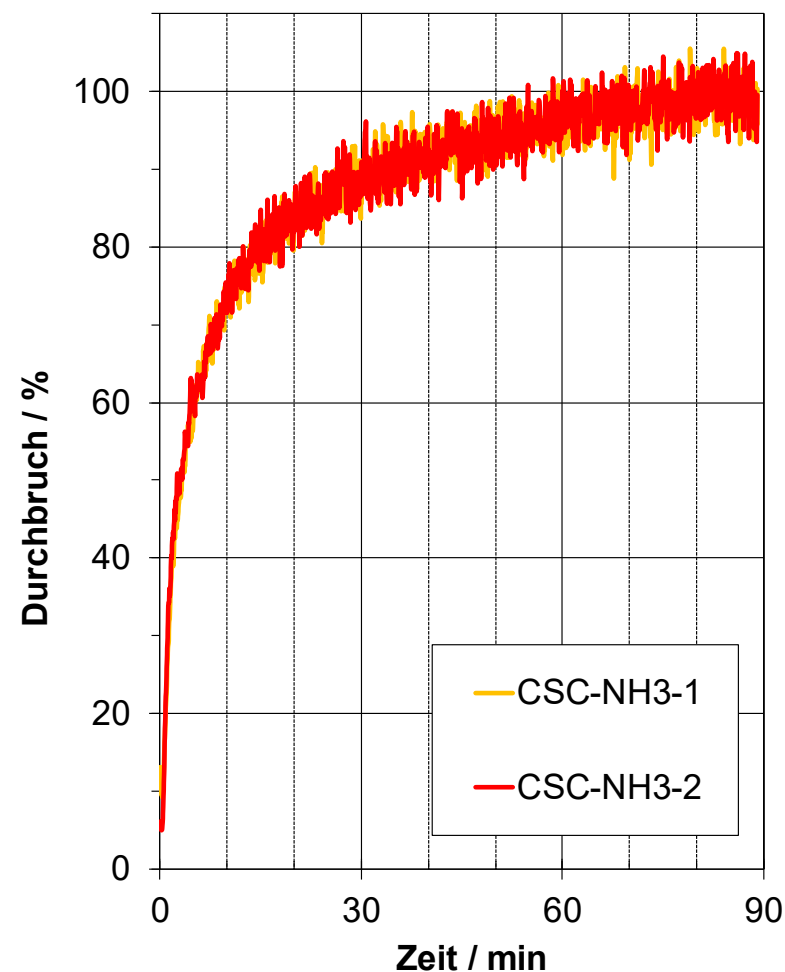
- VOC 80 ppm
- anorganische Substanzen 30 ppm
- 23 °C
- 50 % r. F.
- 0,2 m/s
- Adsorberdurchmesser 50 mm
- Sorbensmasse 2 g

Durchbruchskurven NH₃ - Startwerte

CGF



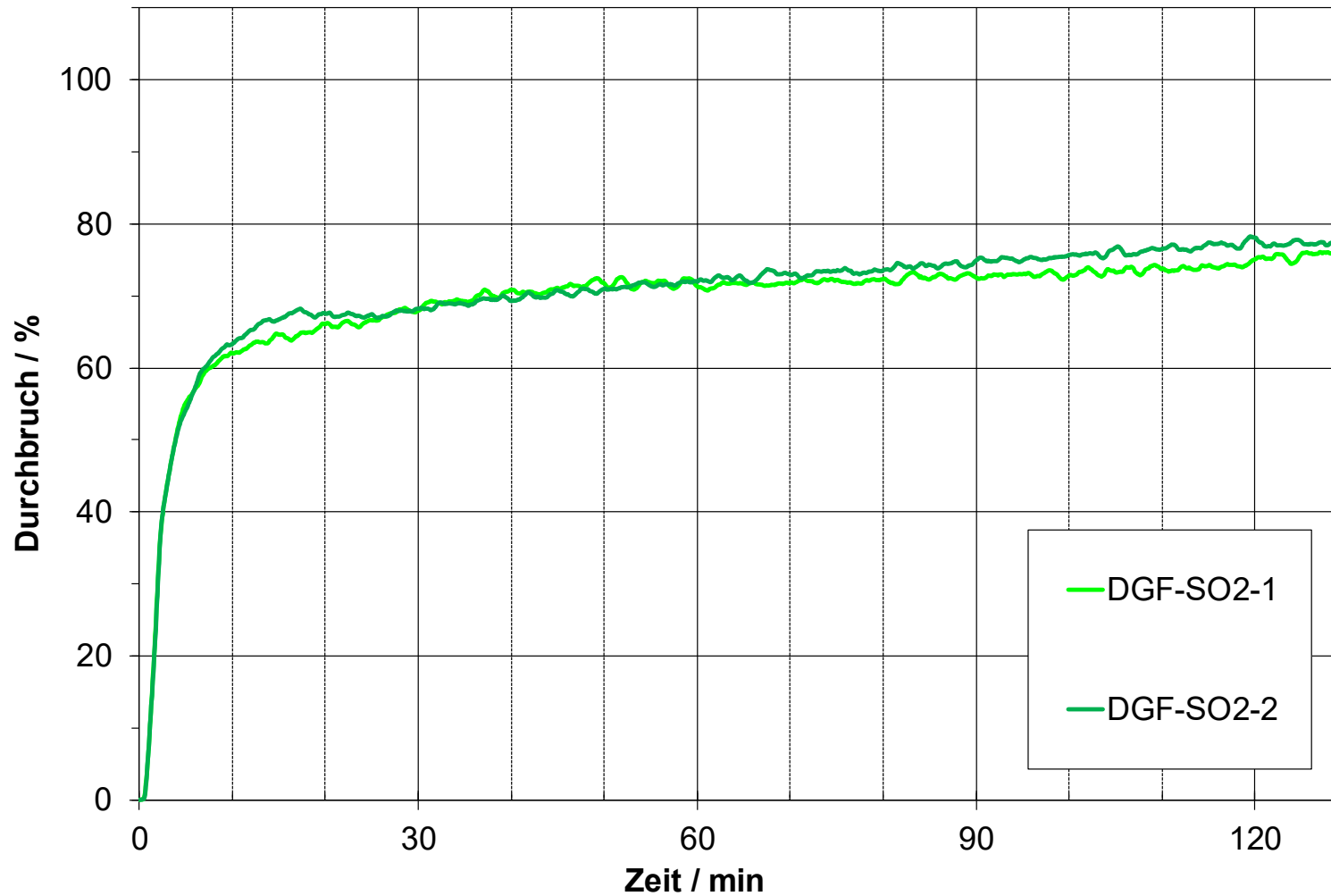
CSC



Versuchsbedingungen: 30 ppm Testsubstanz, 23 °C, 50 % r. F., 0,2 m/s, 2 g Sorbens

Durchbruchskurven SO₂ - Startwerte

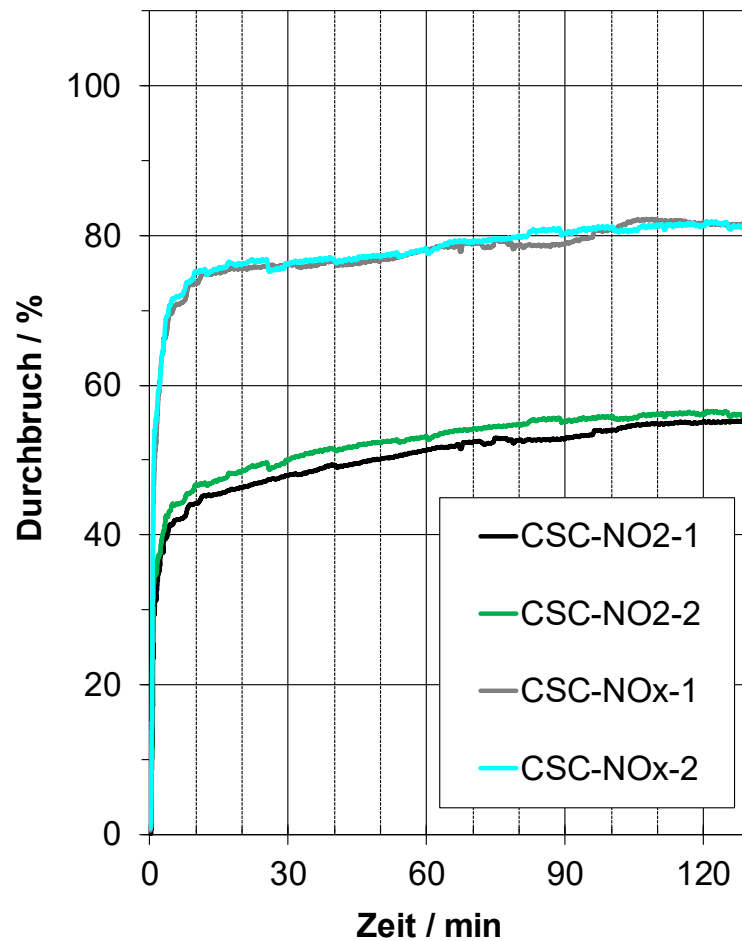
DGF



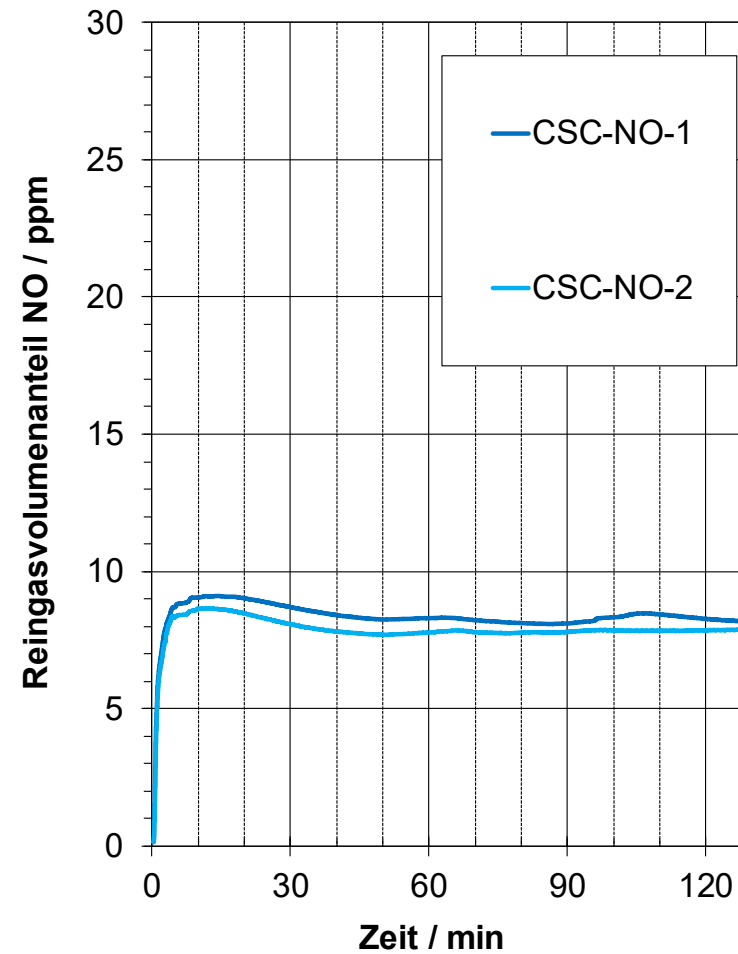
Versuchsbedingungen: 30 ppm SO₂, 23 °C, 50 % r. F., 0,2 m/s, 2 g Sorbens

Durchbruchskurven NO_x - Startwerte

Durchbruchskurven NO_2 und NO_x durch CSC-Aktivkohle



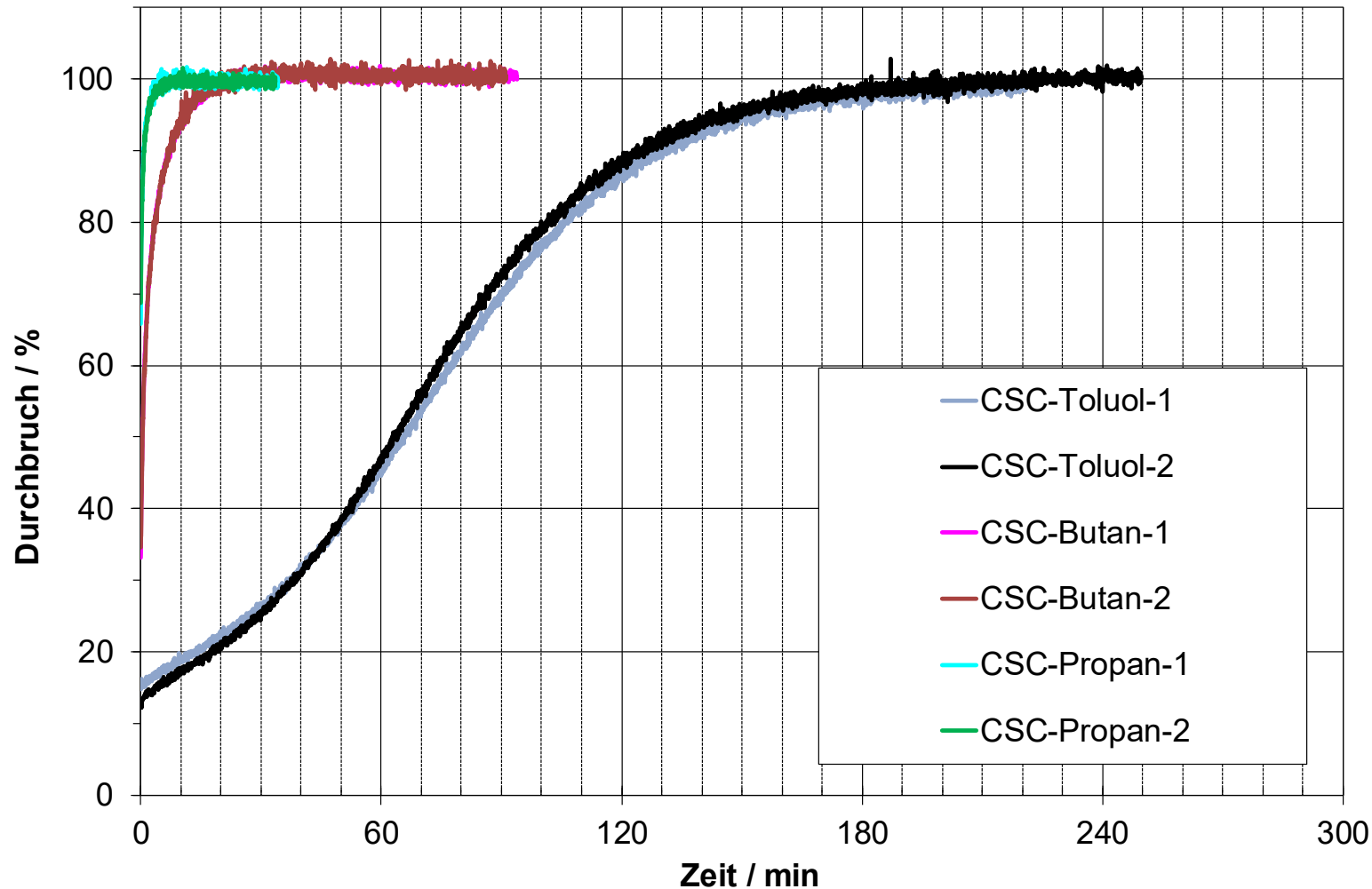
Reingasverlauf NO bei CSC-Aktivkohle



Versuchsbedingungen: 30 ppm NO_2 , 23 °C, 50 % r. F., 0,2 m/s, 2 g Sorbens

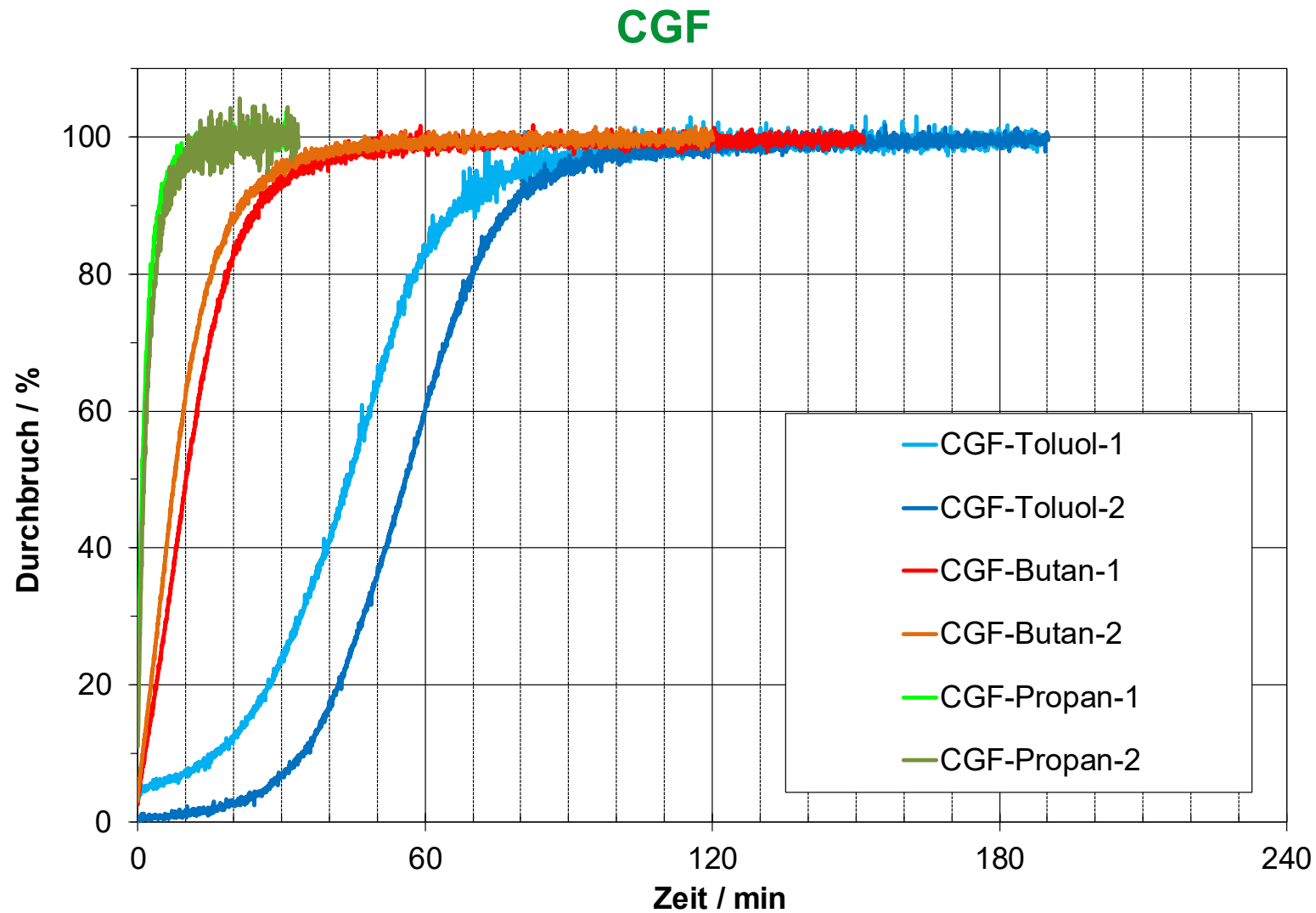
Durchbruchskurven VOC - Startwerte

CSC



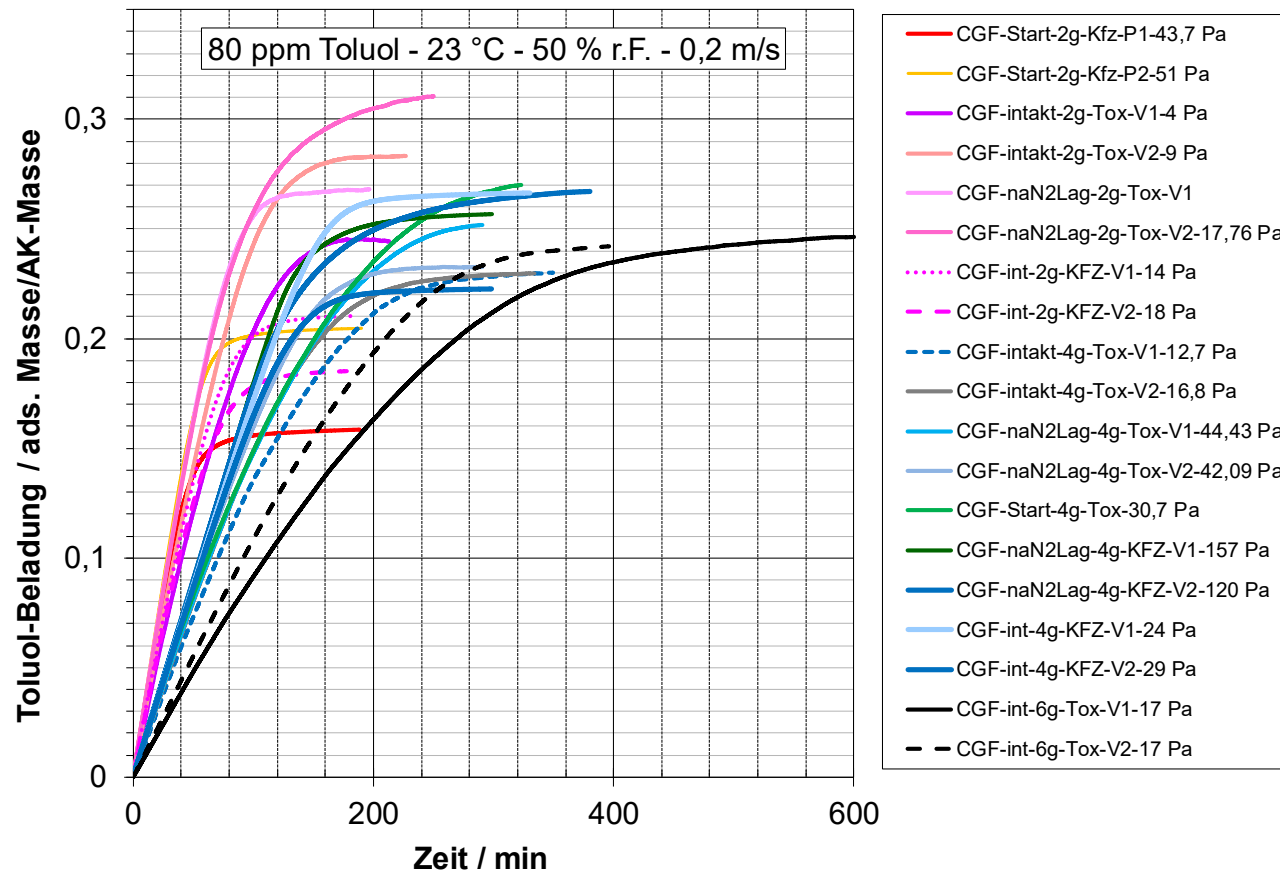
Versuchsbedingungen: 80 ppm VOC, 23 °C, 50 % r. F., 0,2 m/s, 2 g Sorbens

Durchbruchskurven VOC - Startwerte



Versuchsbedingungen: 80 ppm VOC, 23 °C, 50 % r. F., 0,2 m/s, 2 g Sorbens

Ursachenforschung für Abweichungen bei VOC-Adsorption an Wasserdampf-aktivierten Aktivkohlen am Beispiel CGF



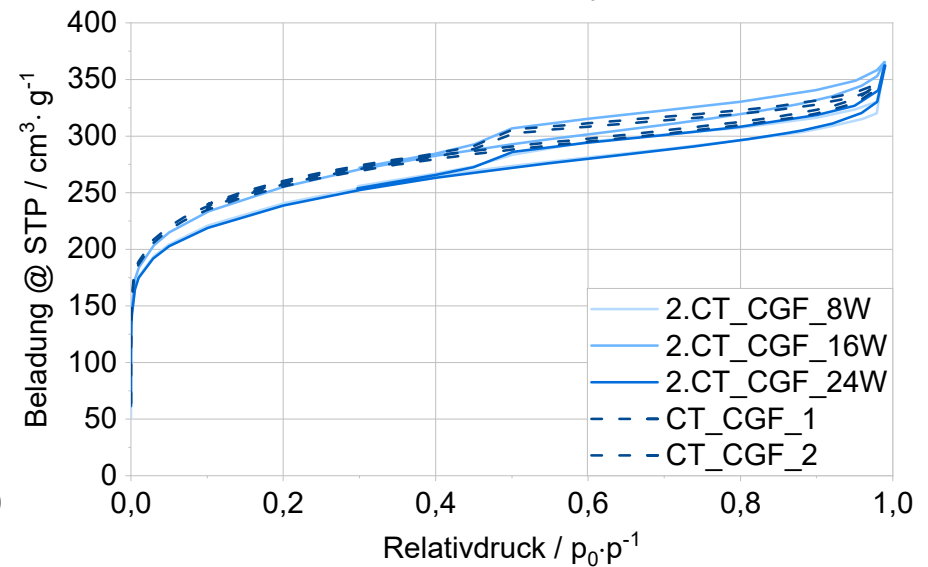
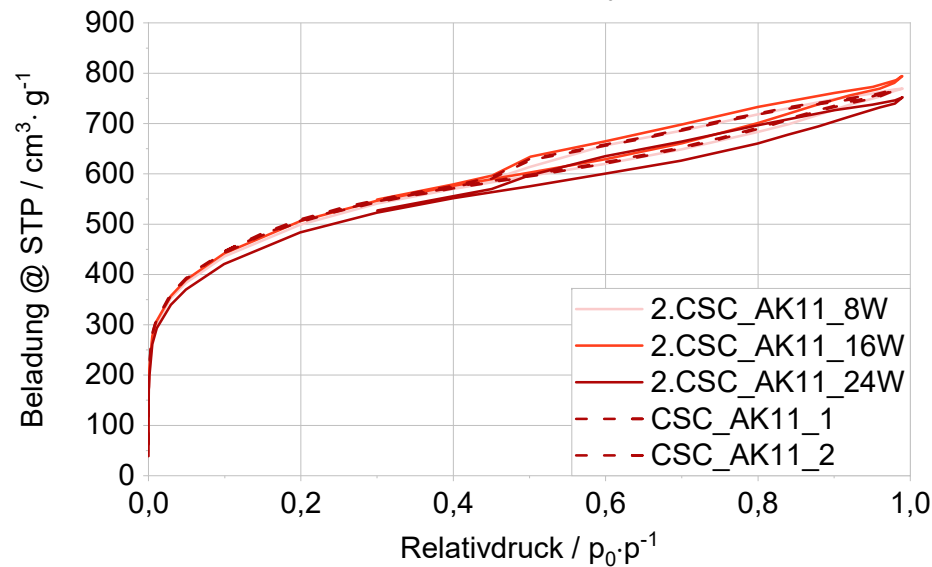
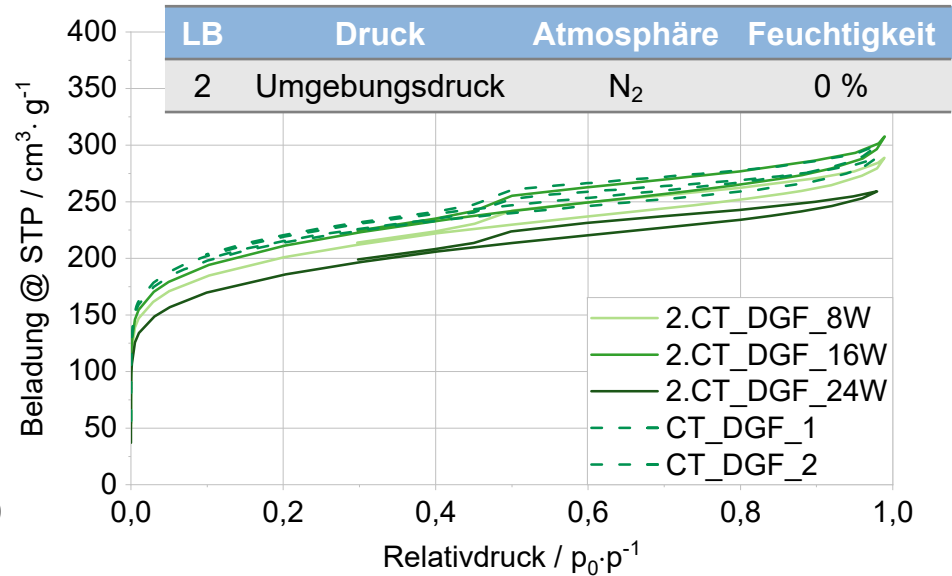
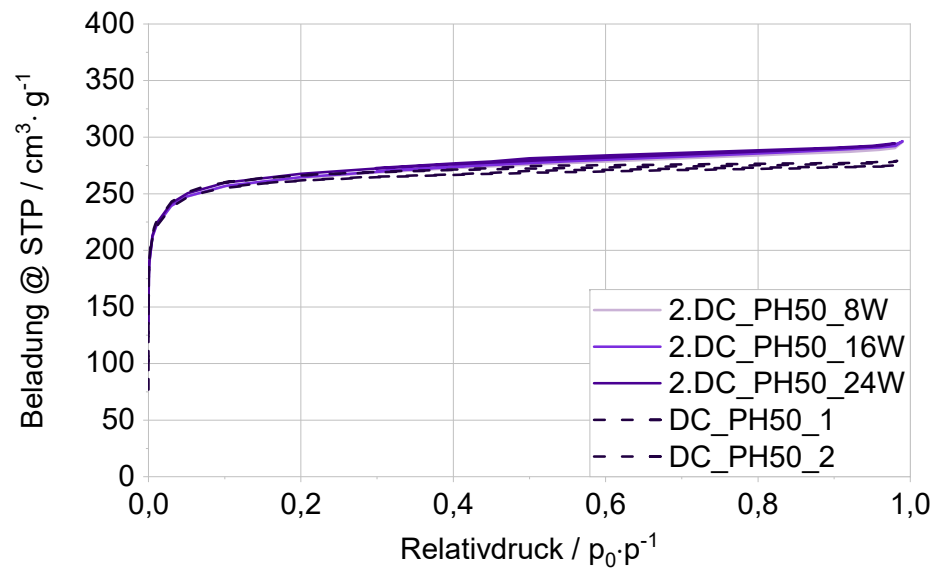
Versuche mit VOC als Testsubstanz jeweils mit 6 g Sorbens

Zusammenfassung

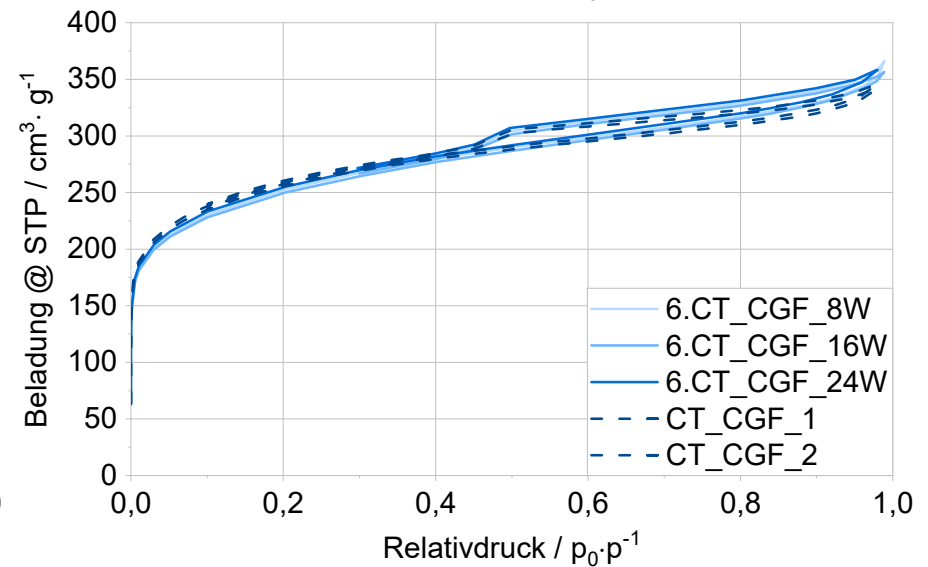
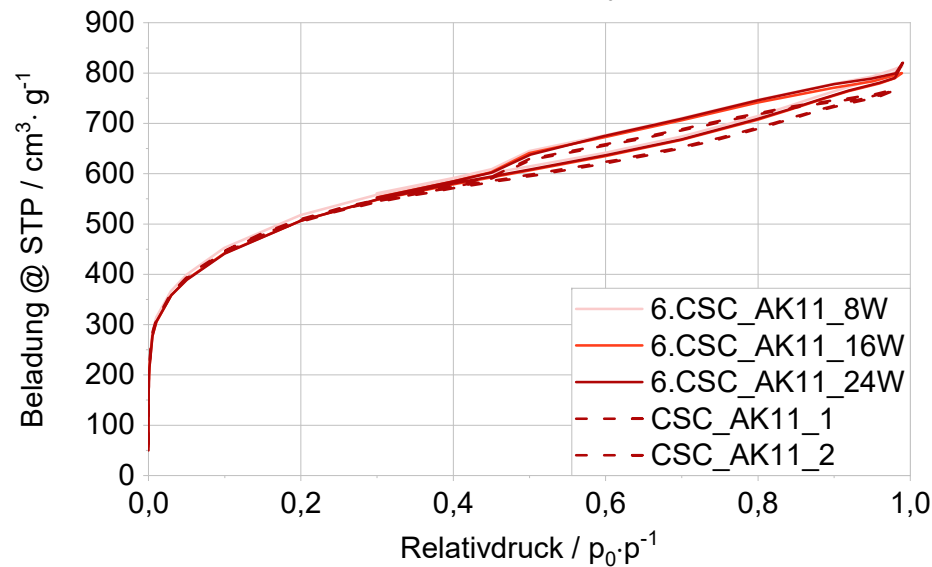
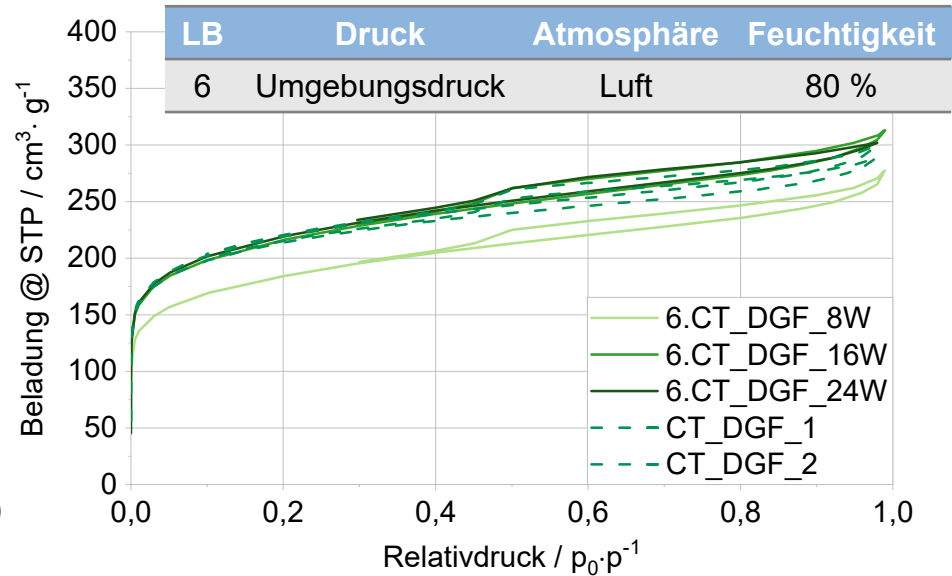
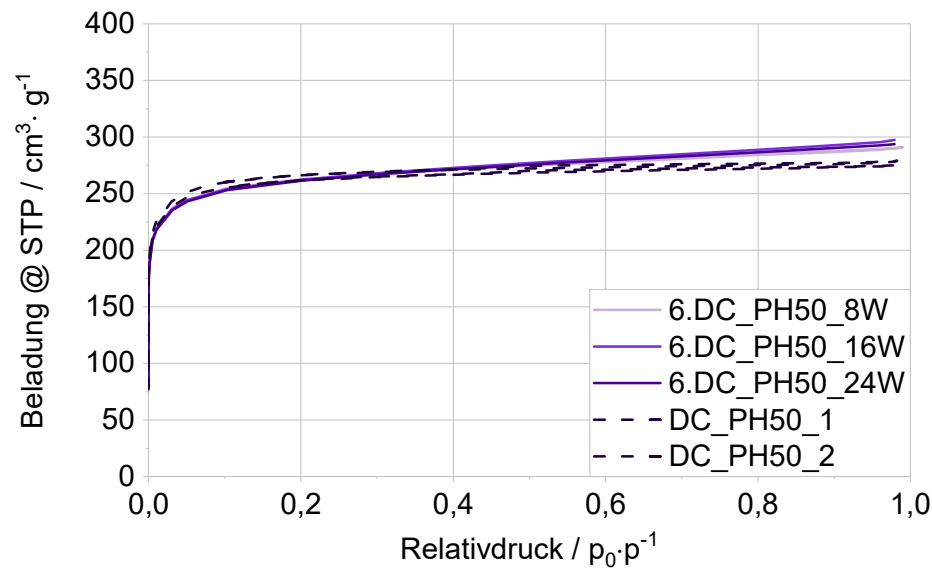
- Start-Charakterisierung der Aktivkohlen mit Durchbruchversuchen mit 6 verschiedenen Substanzen durchgeführt
- Anpassung der Versuchsbedingungen hinsichtlich der Sorbensmasse bei Versuchen mit VOC

Messergebnisse 8 W – 16 W – 24 W

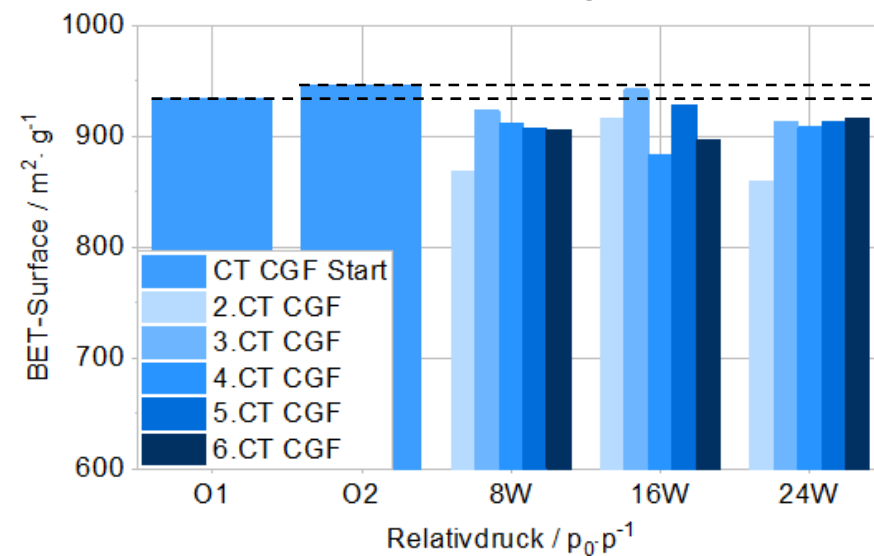
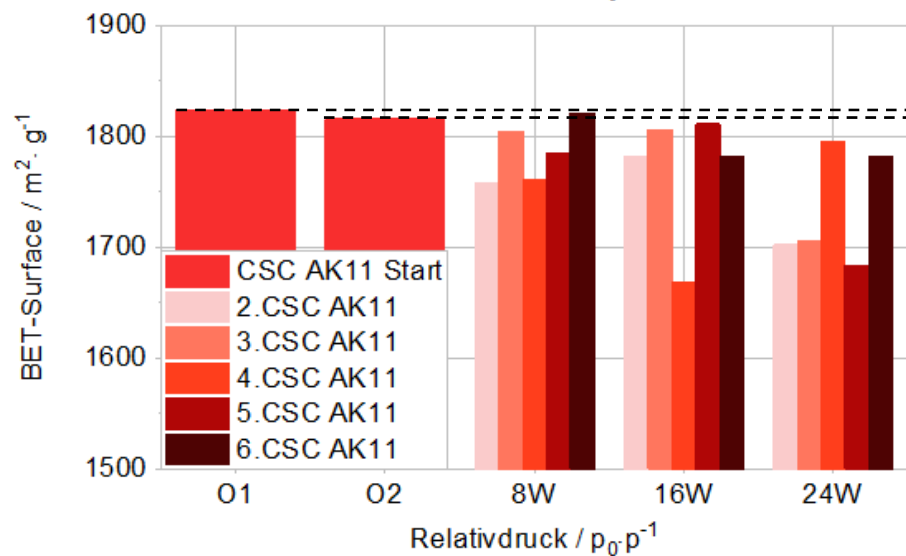
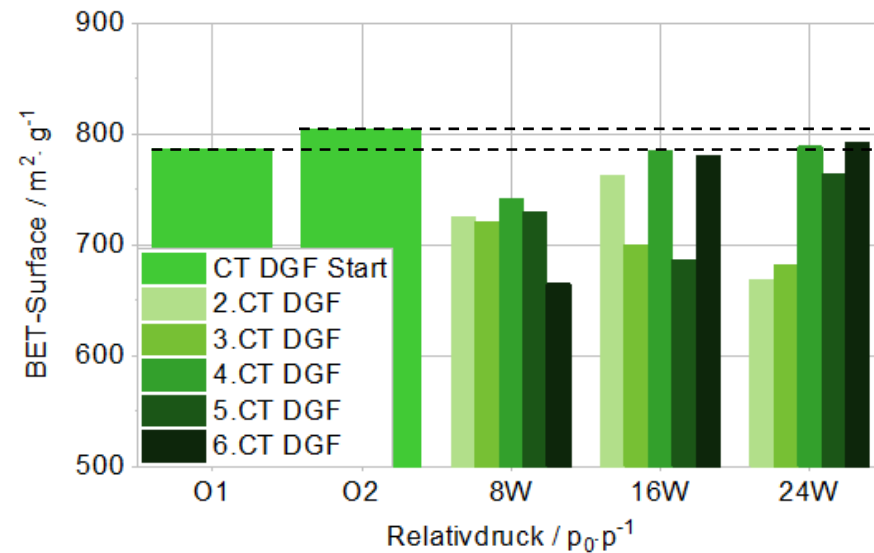
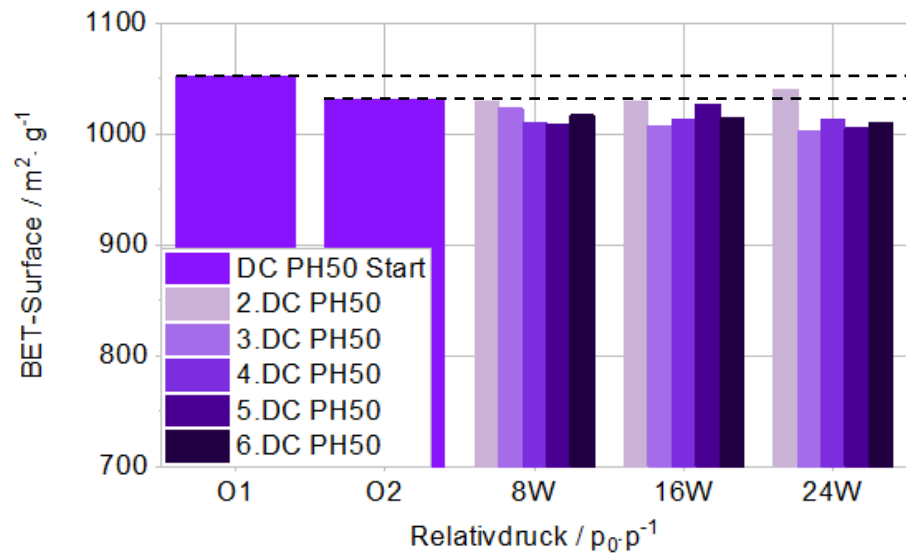
Messergebnisse – N₂ Isothermen



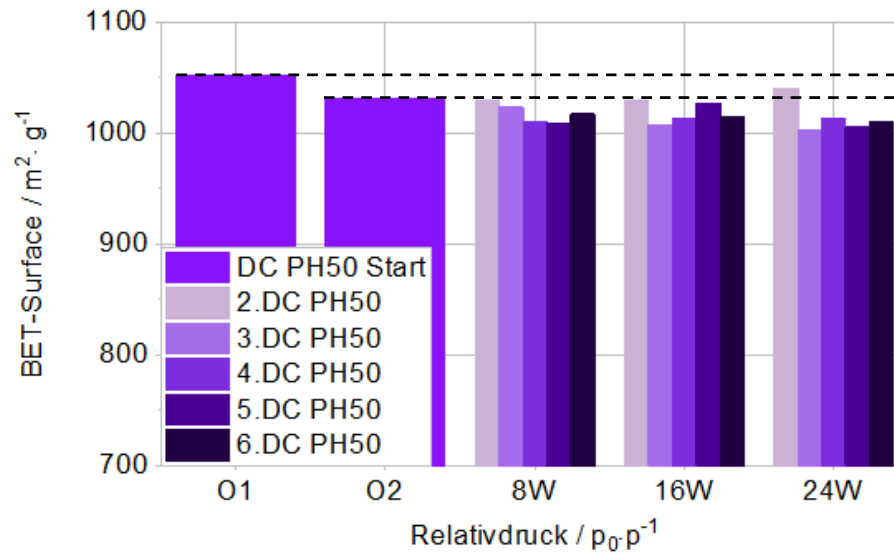
Messergebnisse – N₂ Isothermen



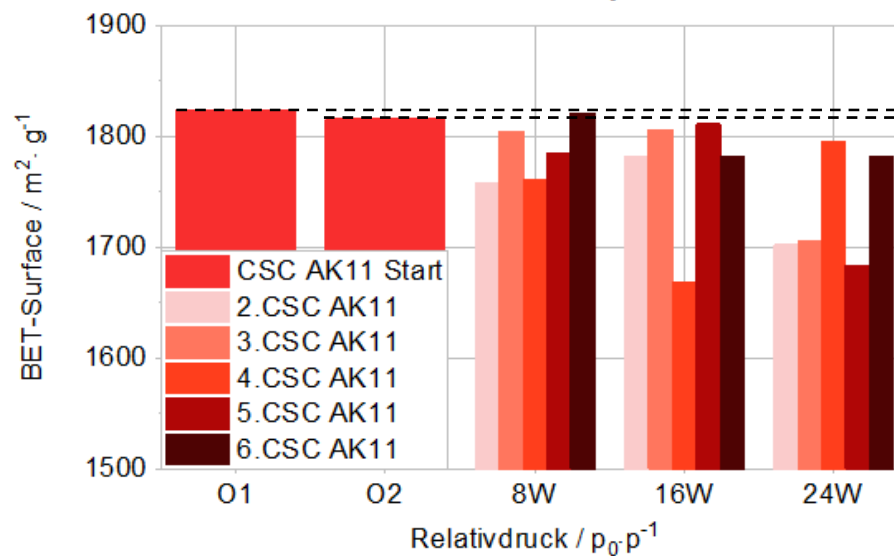
Messergebnisse – BET-Oberfläche



Messergebnisse – BET-Oberfläche

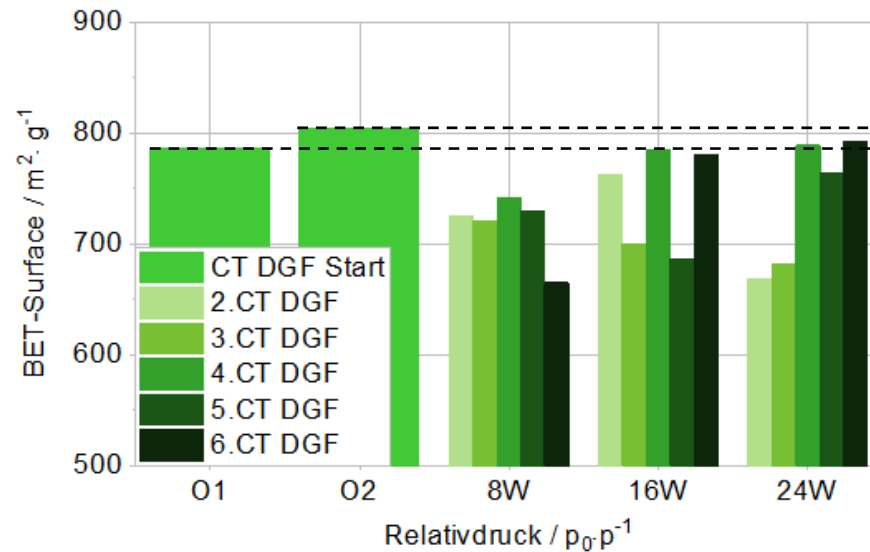


	8 W	16 W	24W
2.DC PH50	→	→	→
3.DC PH50	→	→	→
4.DC PH50	→	→	→
5.DC PH50	→	→	→
6.DC PH50	→	→	→

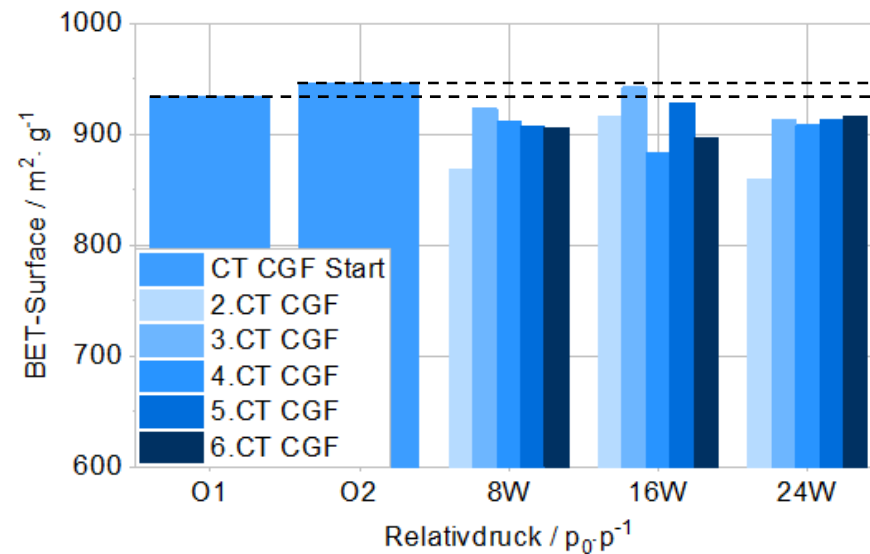


	8 W	16 W	24W
2.CSC AK11	→	→	→
3.CSC AK11	→	→	→
4.CSC AK11	→	→	→
5.CSC AK11	→	→	→
6.CSC AK11	→	→	→

Messergebnisse – BET-Oberfläche



	8 W	16 W	24W
2.CT DGF	➔	➔	➔
3.CT DGF	➔	➔	➔
4.CT DGF	➔	➔	➔
5.CT DGF	➔	➔	➔
6.CT DGF	➔	➔	➔



	8 W	16 W	24W
2.CT CGF	➔	➔	➔
3.CT CGF	➔	➔	➔
4.CT CGF	➔	➔	➔
5.CT CGF	➔	➔	➔
6.CT CGF	➔	➔	➔

BET-Oberfläche

DC PH50

- Bei allen Lagerungsbedingungen liegt die Veränderung bei $< 4 \%$ mit sehr geringen Schwankungen
- LB3 & LB5 (50 % rel. Feuchte) abnehmender Trend zu erkennen

CSC AK11

- Größere Schwankungen bei allen Lagerungsbedingungen
- Maximale Veränderung bei $< 9 \%$
- LB6: abnehmender Trend

LB	Druck	Atmosphäre	Feuchtigkeit
2	Umgebungsdruck	N ₂	0 %
3	Umgebungsdruck	N ₂	50 %
4	Umgebungsdruck	N ₂	80 %
5	Umgebungsdruck	Luft	50 %
6	Umgebungsdruck	Luft	80 %

BET-Oberfläche

CT DGF

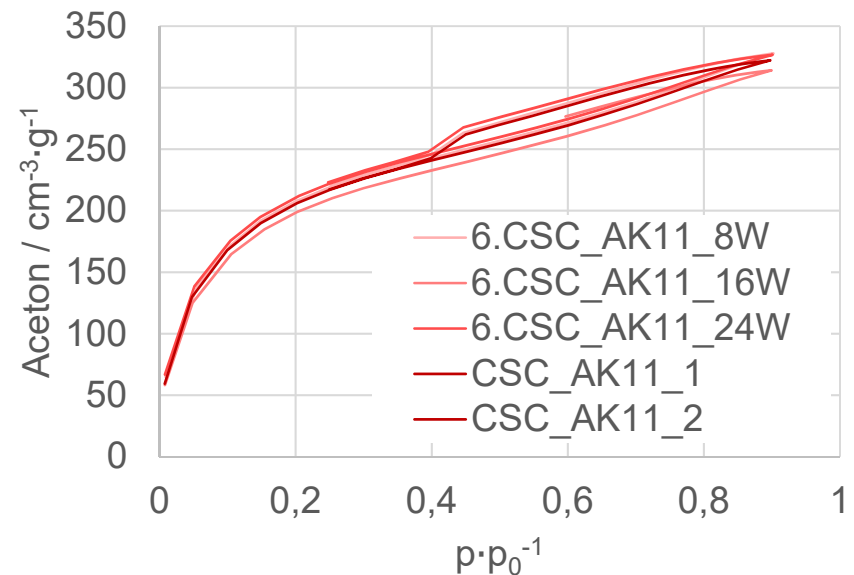
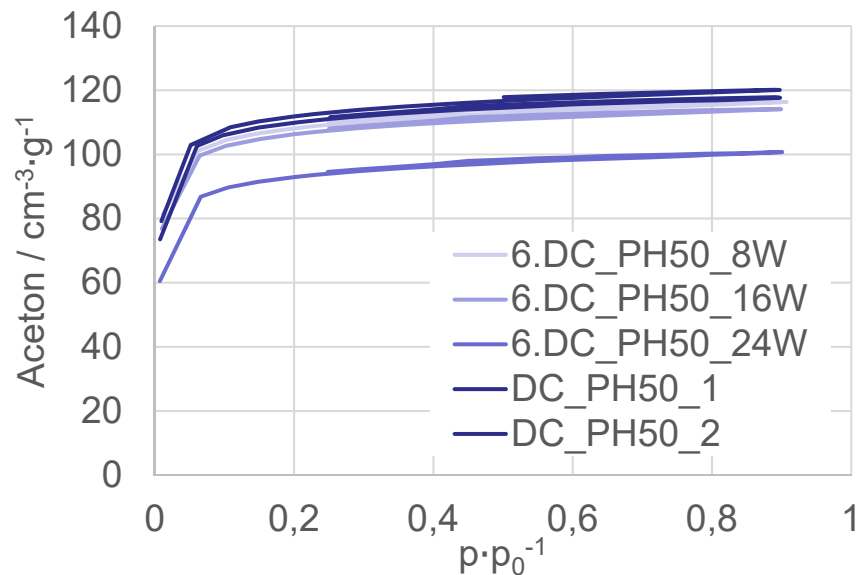
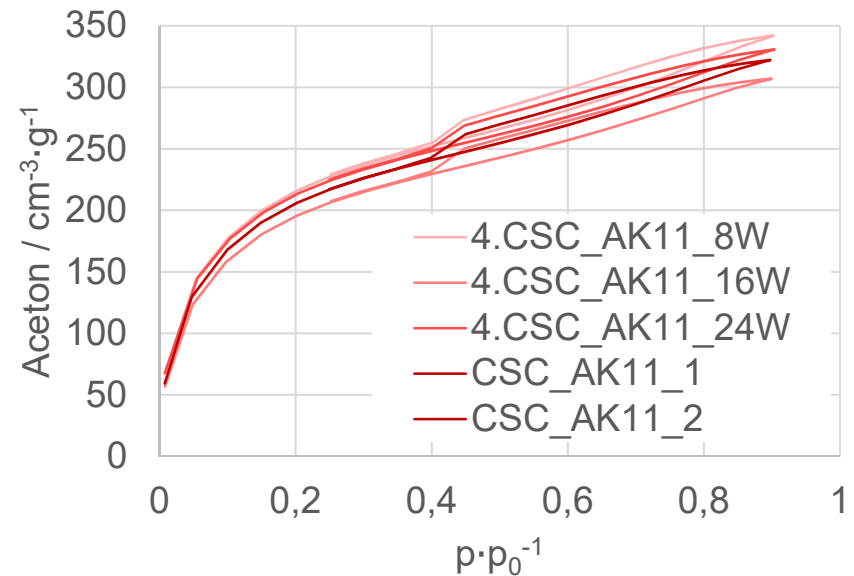
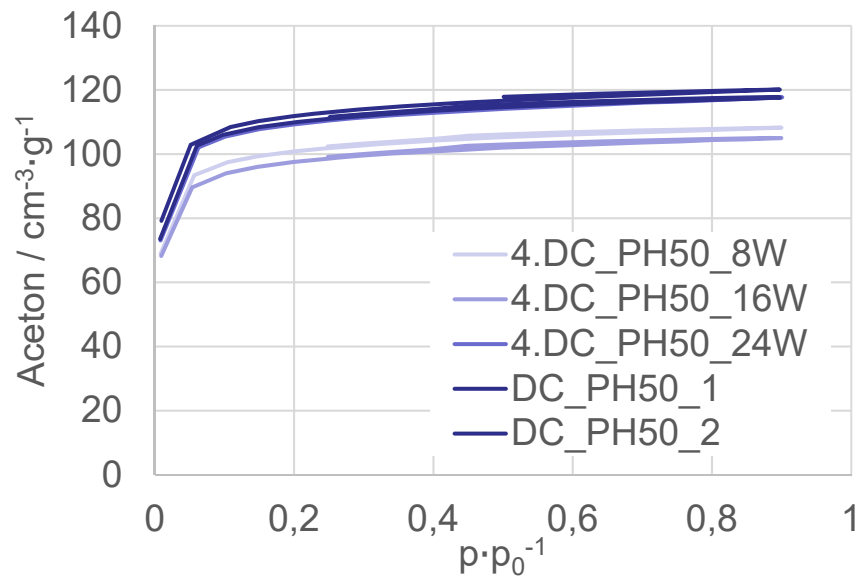
- LB2 zeigt die größte Reduktion der BET-Oberfläche (- 16 %)
- LB3 abnehmender Trend
- LB4 & LB6 (80 % rel. Feuchte) nach initialer Abnahme, zunehmender Trend

CT CGF

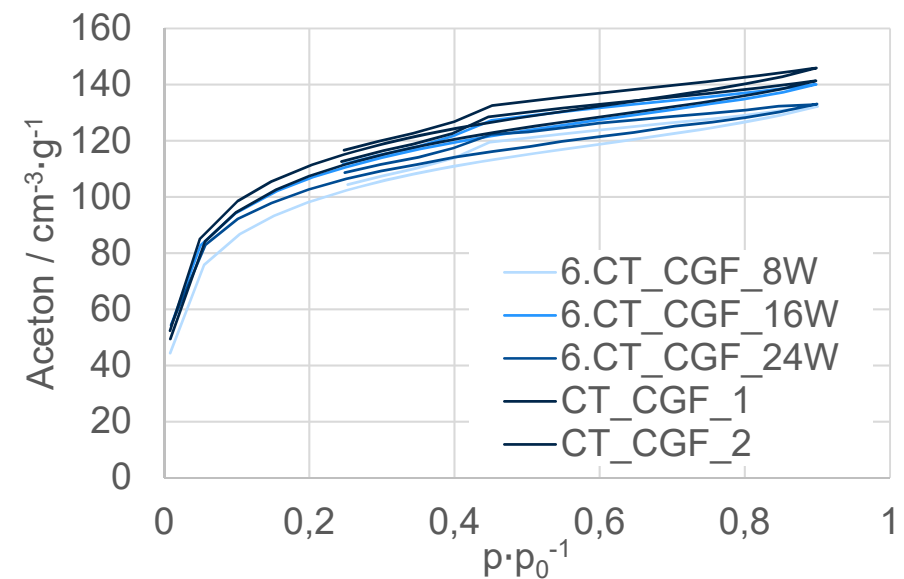
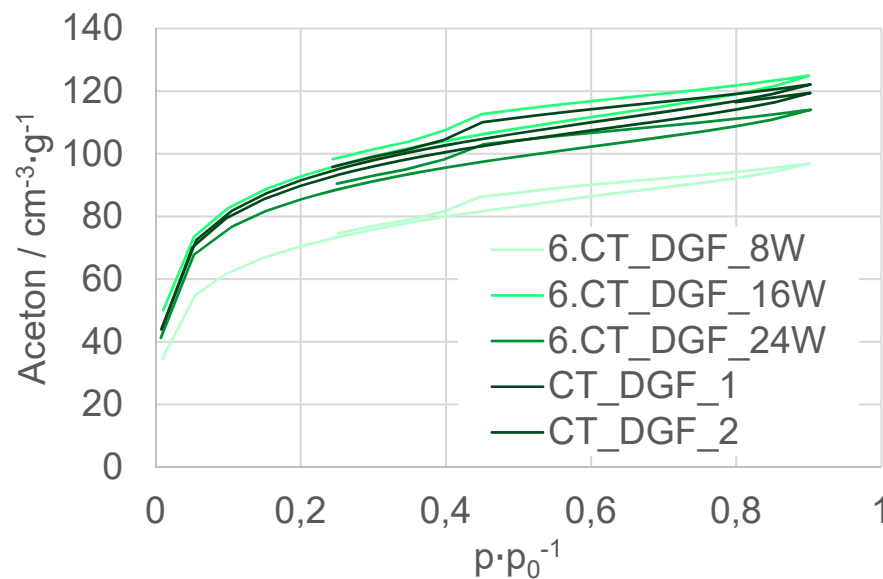
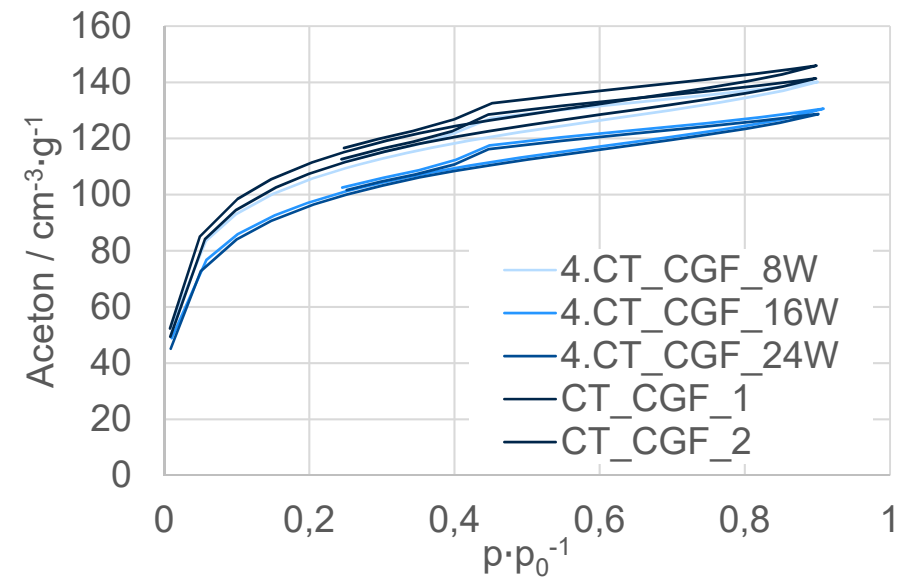
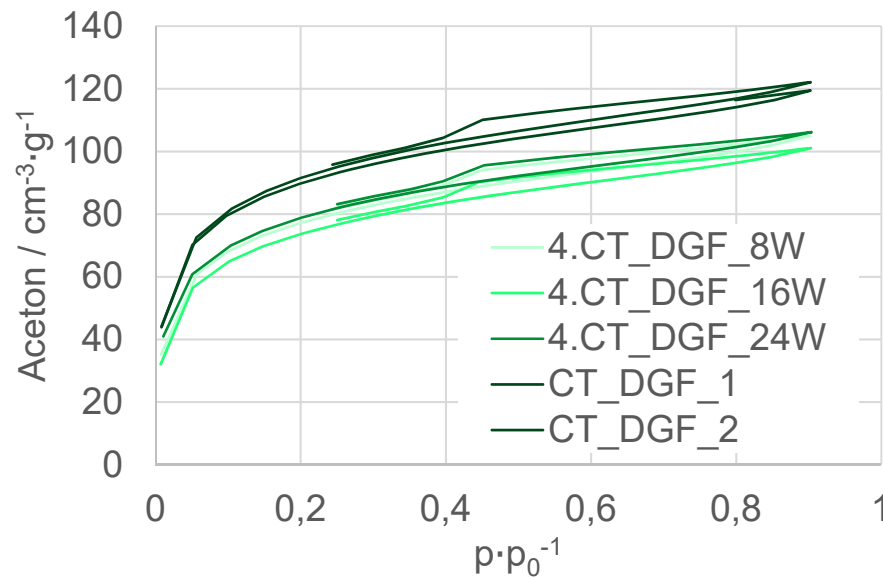
- LB2 zeigt die größte Reduktion der BET-Oberfläche (- 9 %)
- LB3 & LB5 (50 % rel. Feuchte) zeigen gleichen Trend; initiale Abnahme, Zunahme, Abnahme
- LB4 & LB6 (80 % rel. Feuchte) nach initialer Abnahme, zunehmender Trend

LB	Druck	Atmosphäre	Feuchtigkeit
2	Umgebungsdruck	N ₂	0 %
3	Umgebungsdruck	N ₂	50 %
4	Umgebungsdruck	N ₂	80 %
5	Umgebungsdruck	Luft	50 %
6	Umgebungsdruck	Luft	80 %

Messergebnisse – Aceton



Messergebnisse – Aceton



Aceton-Isothermen

DC PH50

- LB4: Reduktion bei 8 Wochen und 16 Wochen, danach Anstieg auf Startwerte
- LB6: Reduktion der Kapazität

CSC AK11

- LB4 & LB6: kein Einfluss auf die Aceton Kapazität

CT DGF

- LB4: bis 16 Wochen Reduktion, danach Anstieg
- LB6: 24 Wochen Ergebnis zeigt leichte Reduktion

CT CGF

- LB4 & LB6: Reduktion der Kapazität

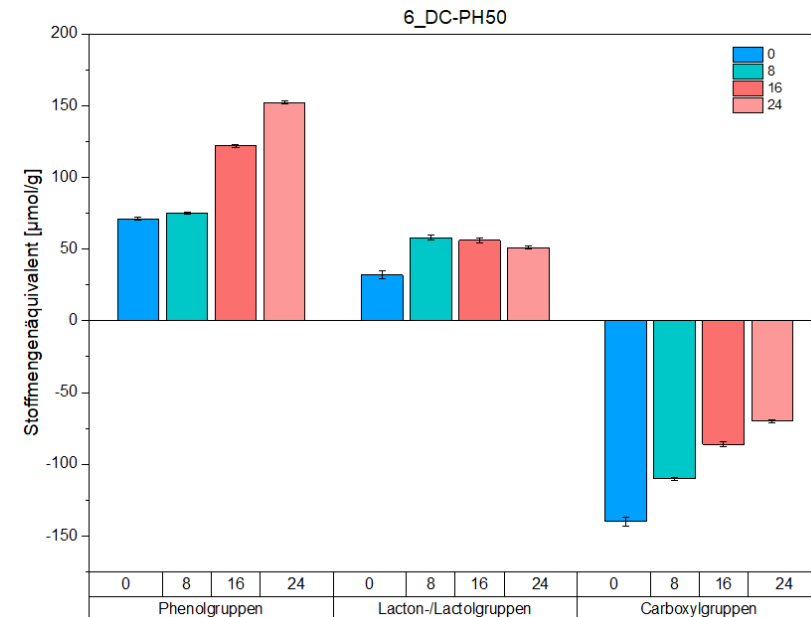
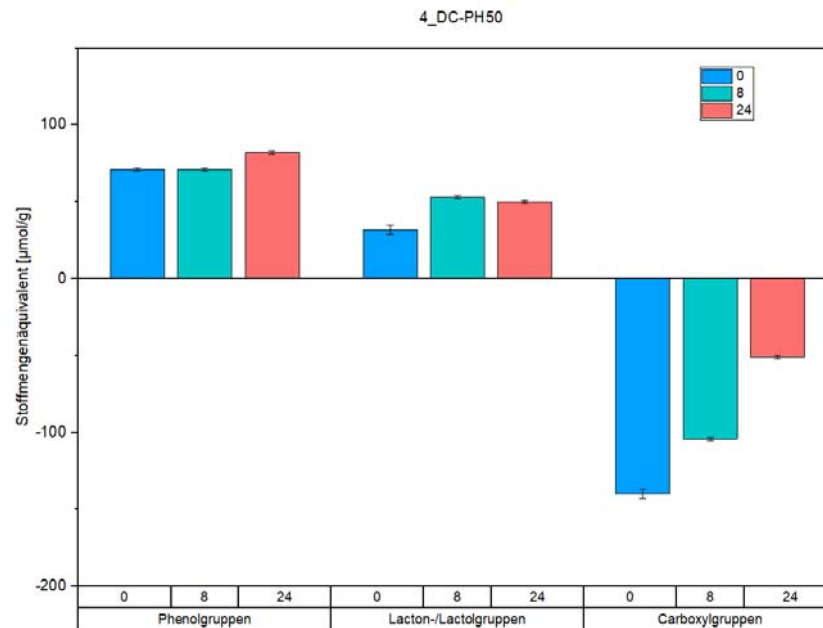
LB	Druck	Atm.	r.F.
4	p_u	N ₂	80 %
6	p_u	Luft	80 %

Messergebnisse – Boehm Titration

DC PH50

- LB4 & LB6
 - Zunahme der Phenolgruppen
 - Reduktion der Lacton-/Lactolgruppen
 - Zunahme der Carboxylgruppen

LB	Druck	Atm.	r.F.
4	p _u	N ₂	80 %
6	p _u	Luft	80 %

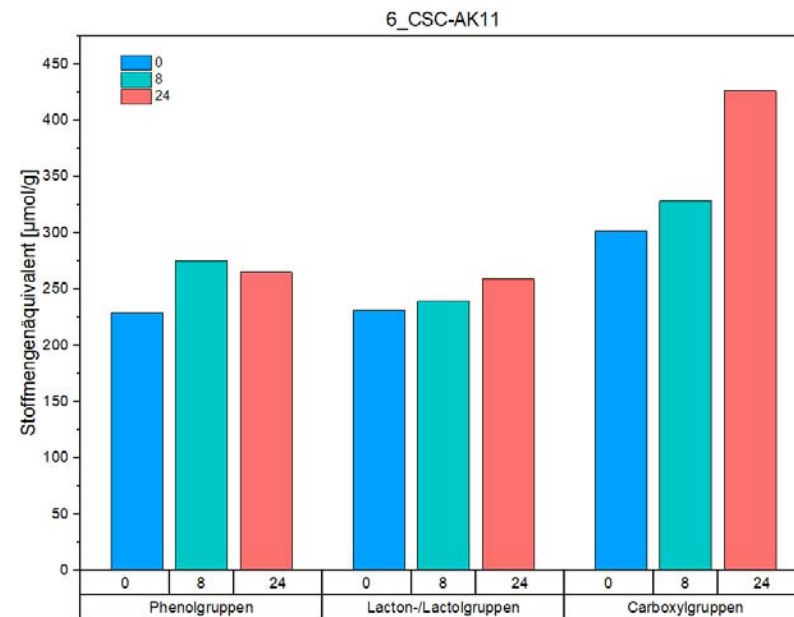
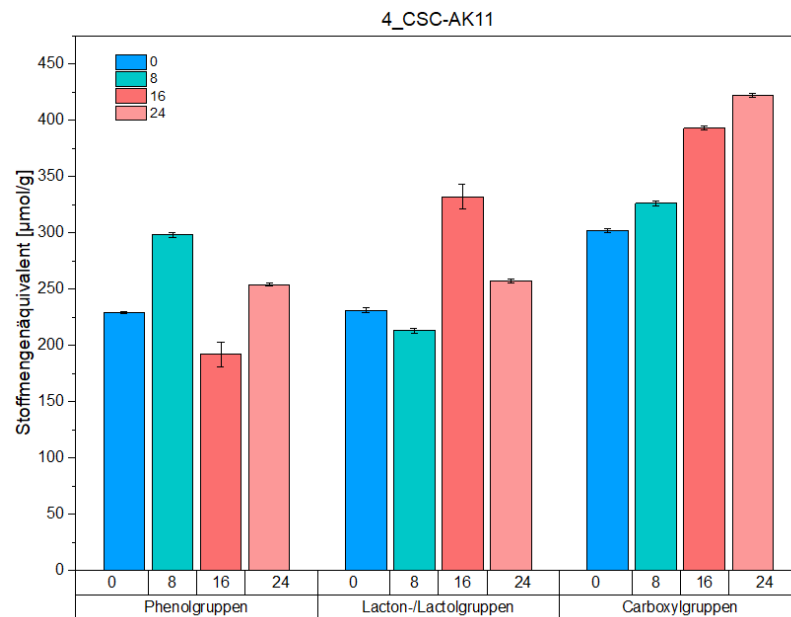


Messergebnisse – Boehm Titration

CSC AK11

- LB4: Uneinheitliches Bild
- LB6:
 - Zunahme der Phenol- und Lacton-/Lactolgruppen
 - Zunahme der Carboxylgruppen

LB	Druck	Atm.	r.F.
4	p _u	N ₂	80 %
6	p _u	Luft	80 %

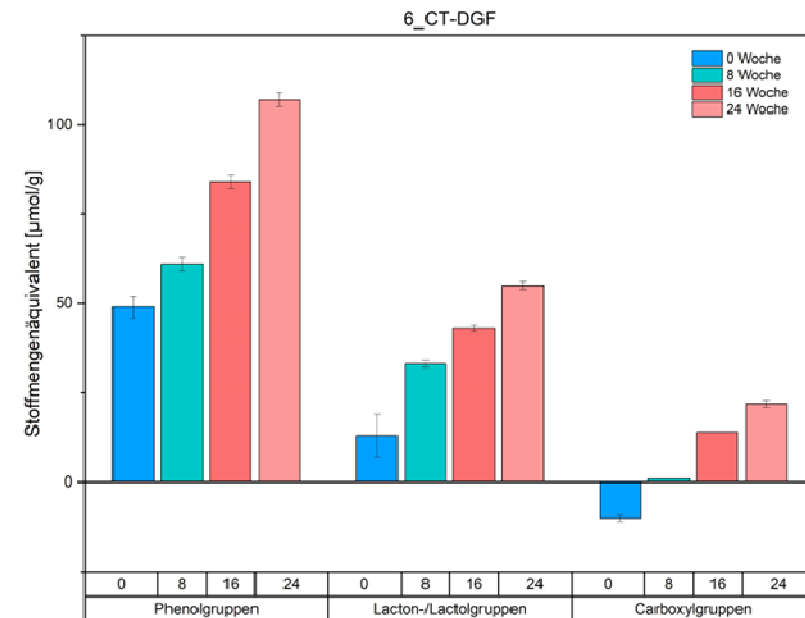
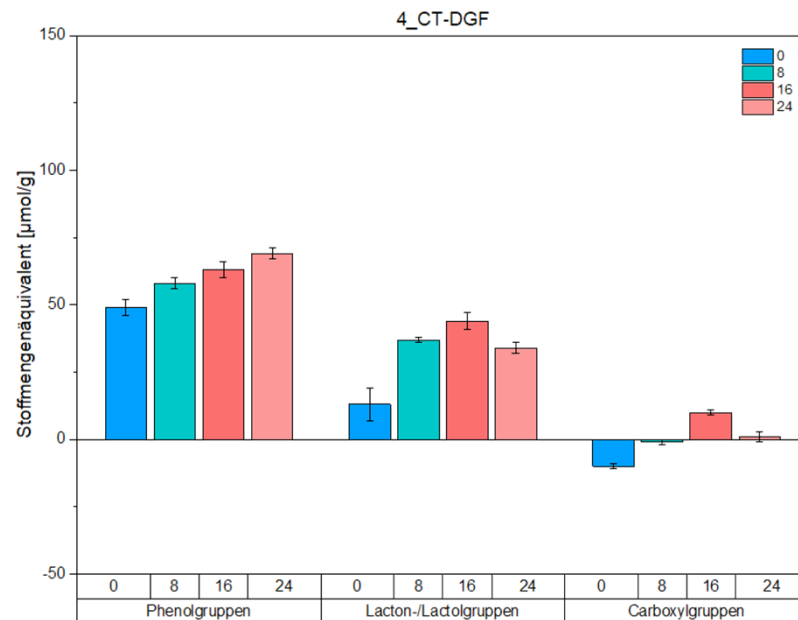


Messergebnisse – Boehm Titration

CT DGF

- LB4: Uneinheitliches Bild
- LB6:
 - Zunahme der Phenol- und Lacton-/Lactolgruppen
 - Zunahme der Carboxylgruppen

LB	Druck	Atm.	r.F.
4	p _u	N ₂	80 %
6	p _u	Luft	80 %

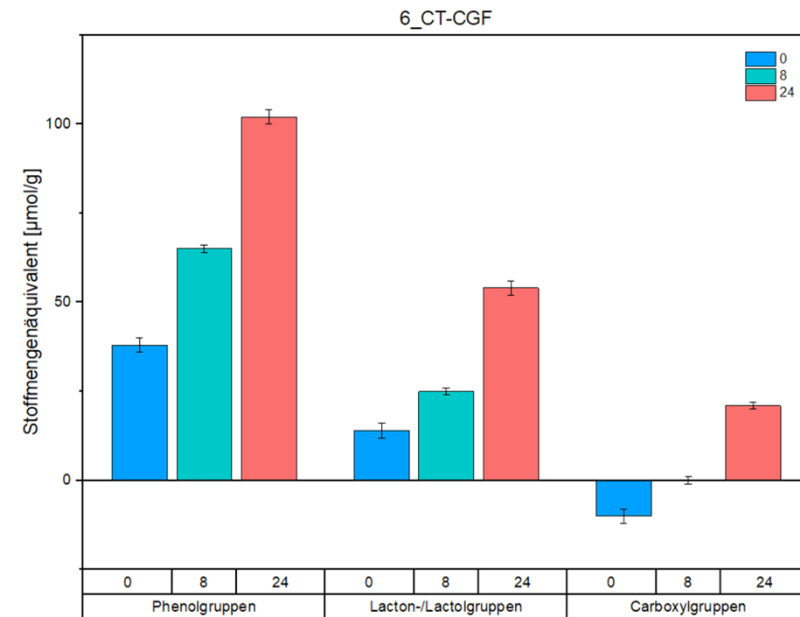
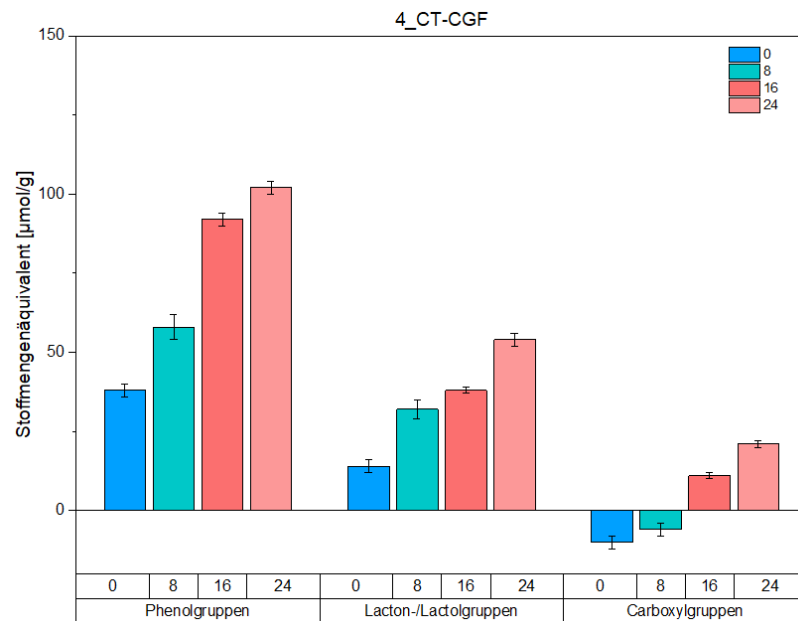


Messergebnisse – Boehm Titration

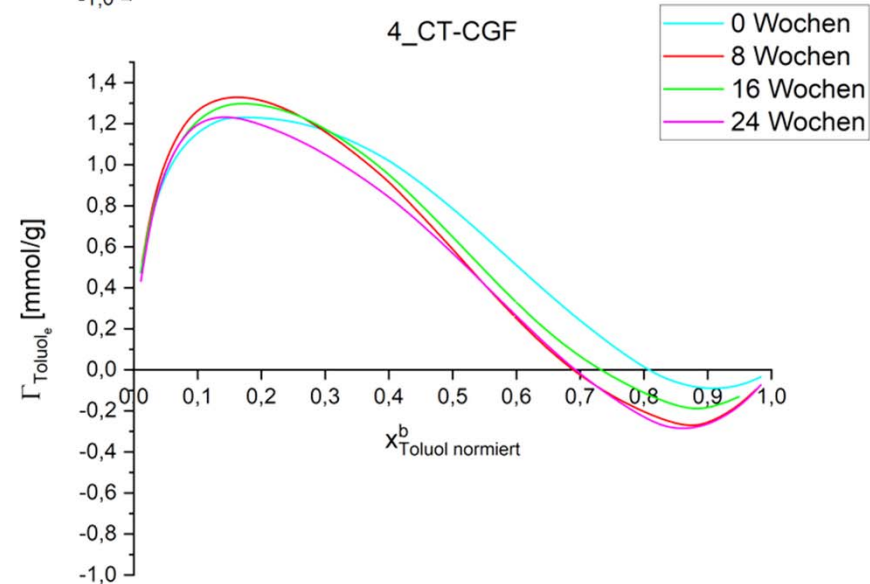
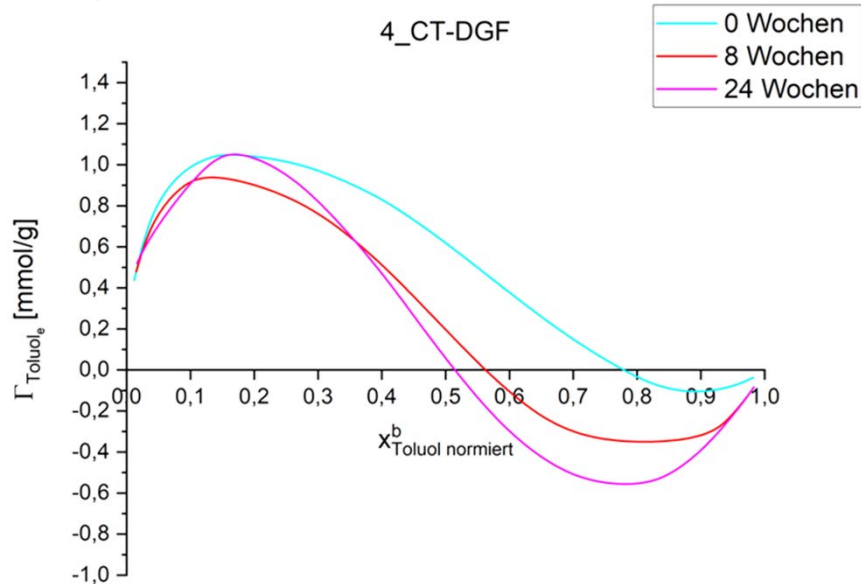
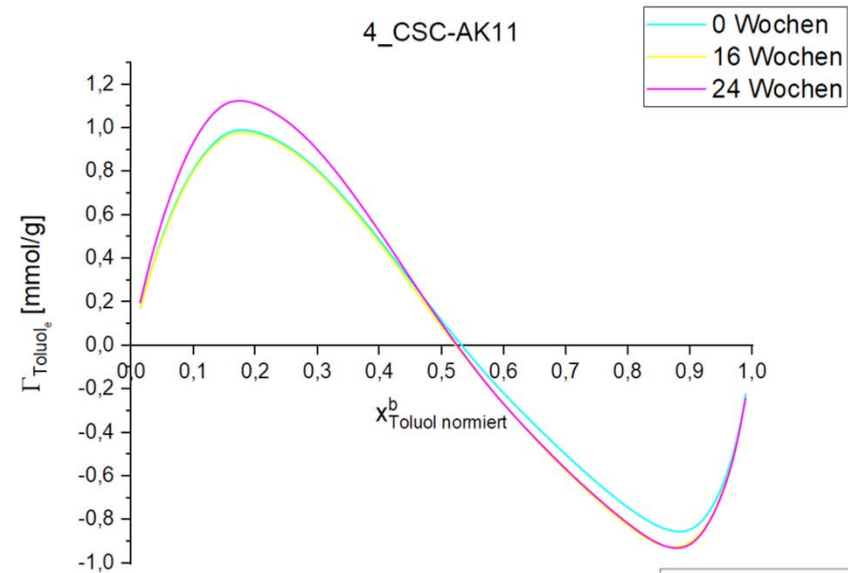
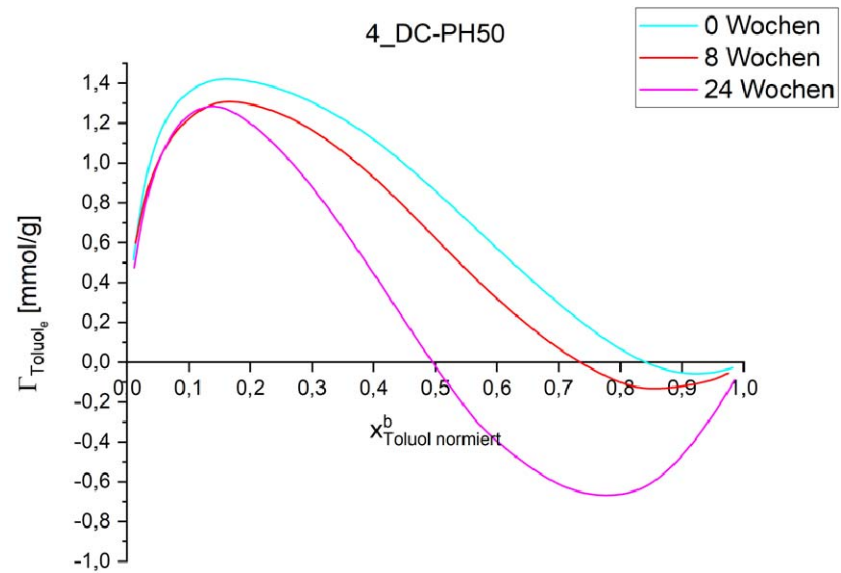
CT CGF

- LB4 & LB6:
 - Zunahme der Phenol- und Lacton-/Lactolgruppen
 - Zunahme der Carboxylgruppen

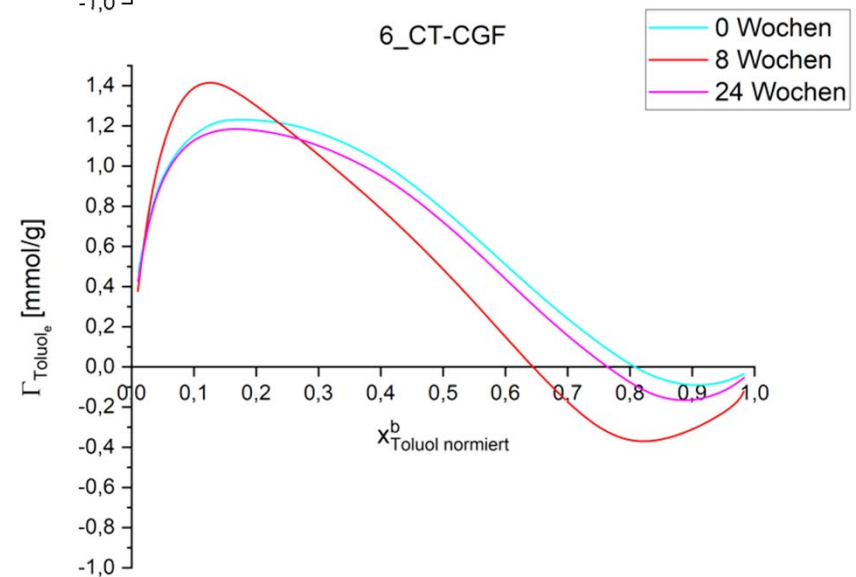
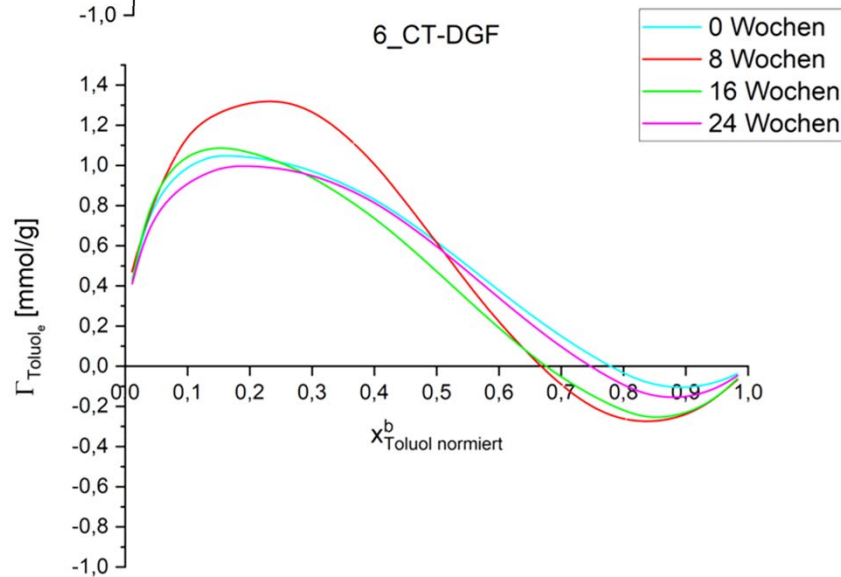
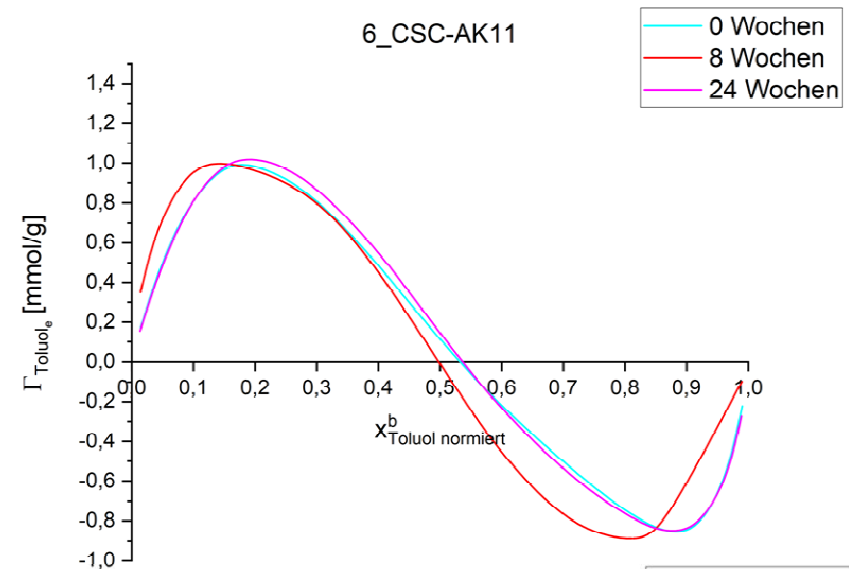
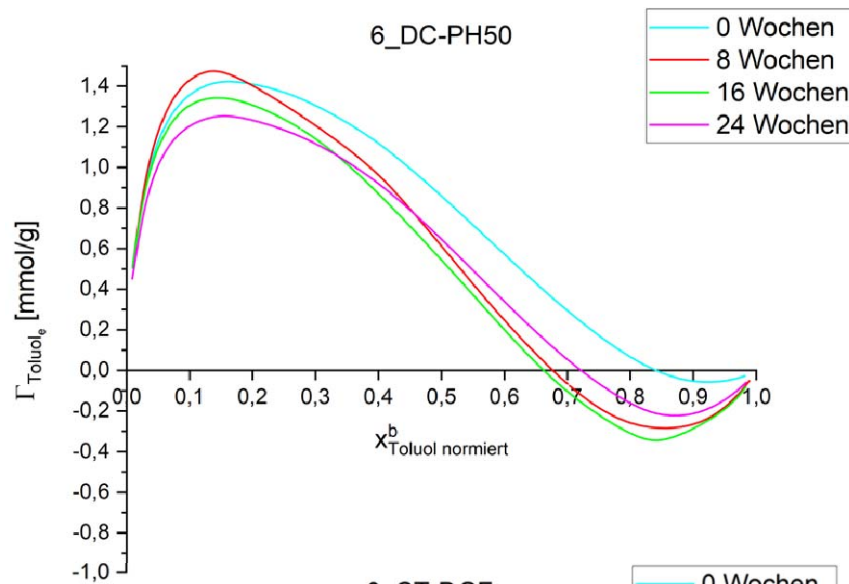
LB	Druck	Atm.	r.F.
4	p _u	N ₂	80 %
6	p _u	Luft	80 %



Messergebnisse – Exzess Isothermen



Messergebnisse – Exzess Isothermen



Exzess Isothermen

DC PH50

- LB4: Verschiebung des azeotropen Punktes nach links, Zunahme der polaren Bindungsstellen
- LB6: Linksverschiebung, danach wieder auf Startwerte zurück

CSC AK11

- LB4 & LB6: keine Verschiebung des azeotropen Punktes nach links

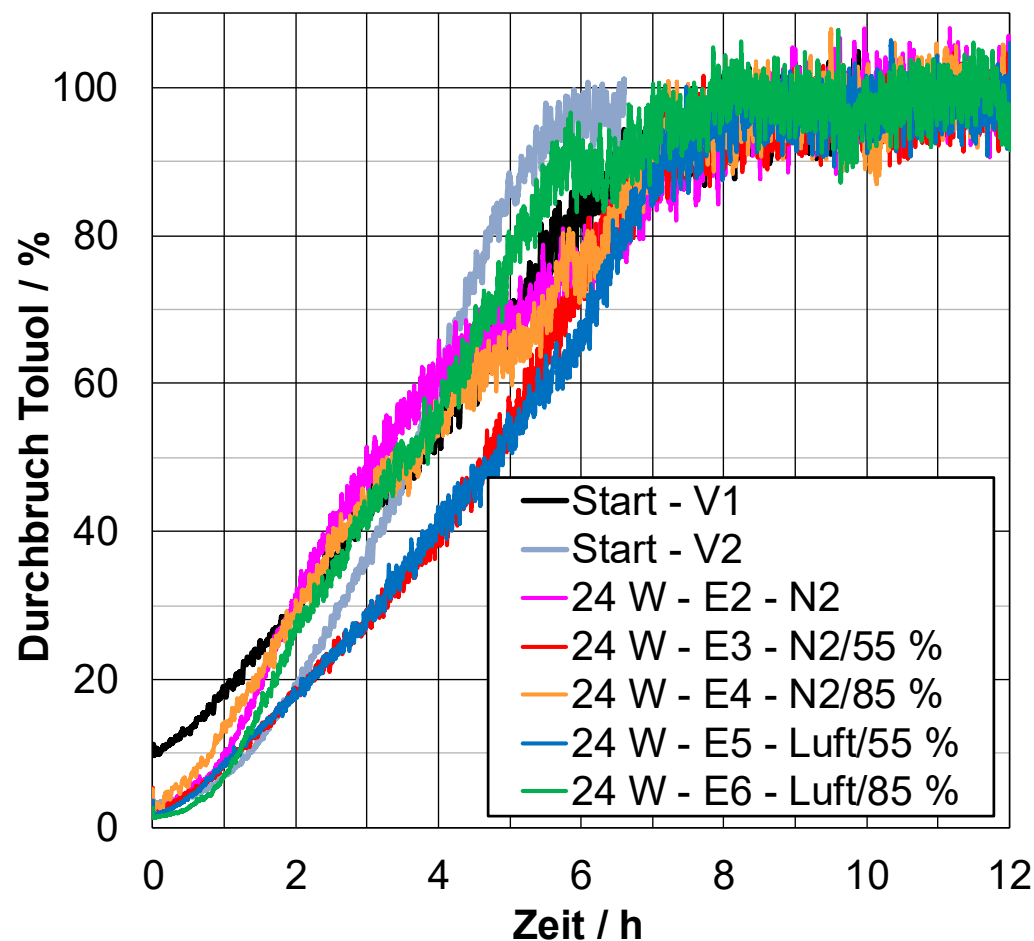
CT DGF

- LB4: Verschiebung des azeotropen Punktes nach links, Zunahme der polaren Bindungsstellen
- LB6: Linksverschiebung, danach wieder auf Startwerte zurück

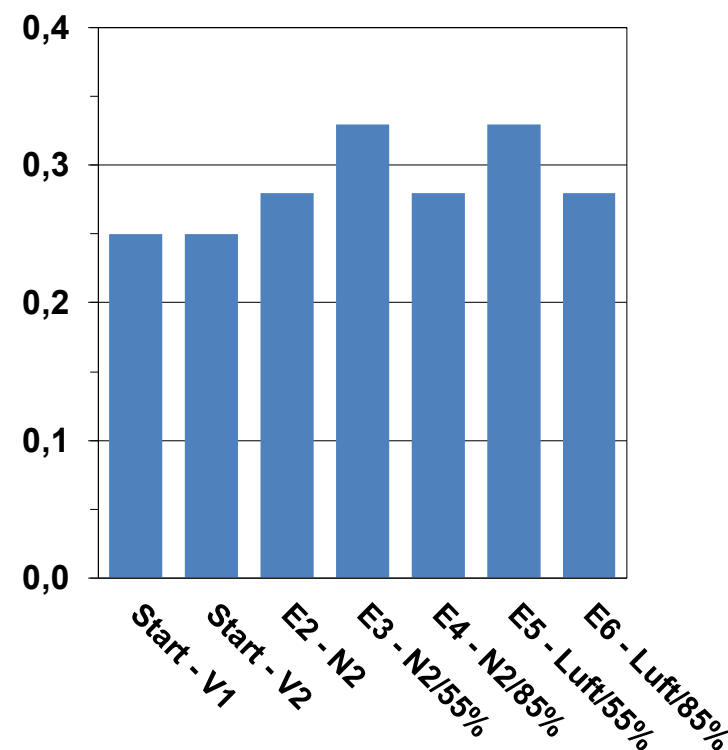
CT CGF

- LB4: Verschiebung des azeotropen Punktes nach links, Zunahme der polaren Bindungsstellen
- LB6: Linksverschiebung, danach wieder auf Startwerte zurück

Testsubstanz Toluol - Aktivkohle CGF

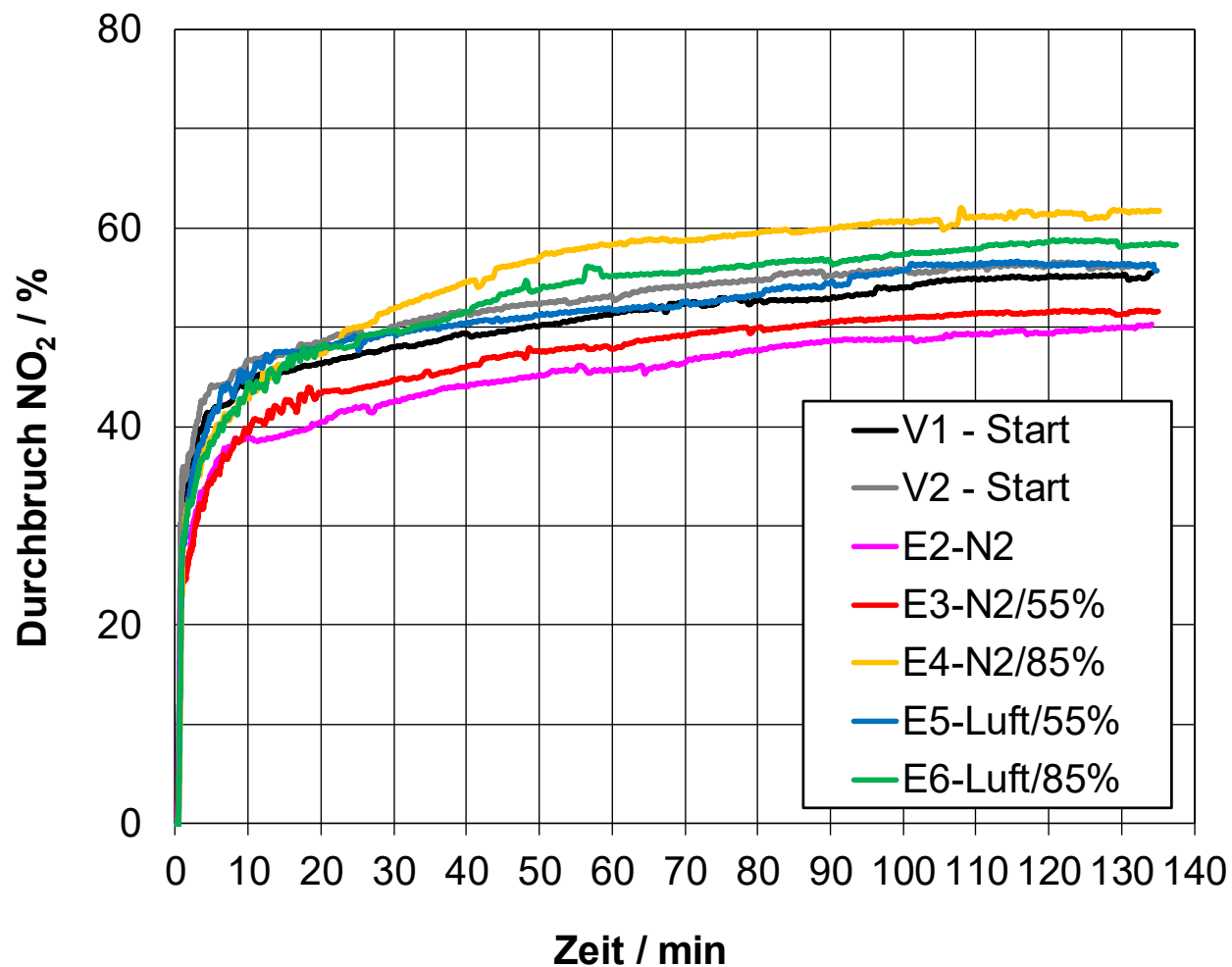


Gleichgewichtsbeladung
ads. Masse / Sorbensmasse



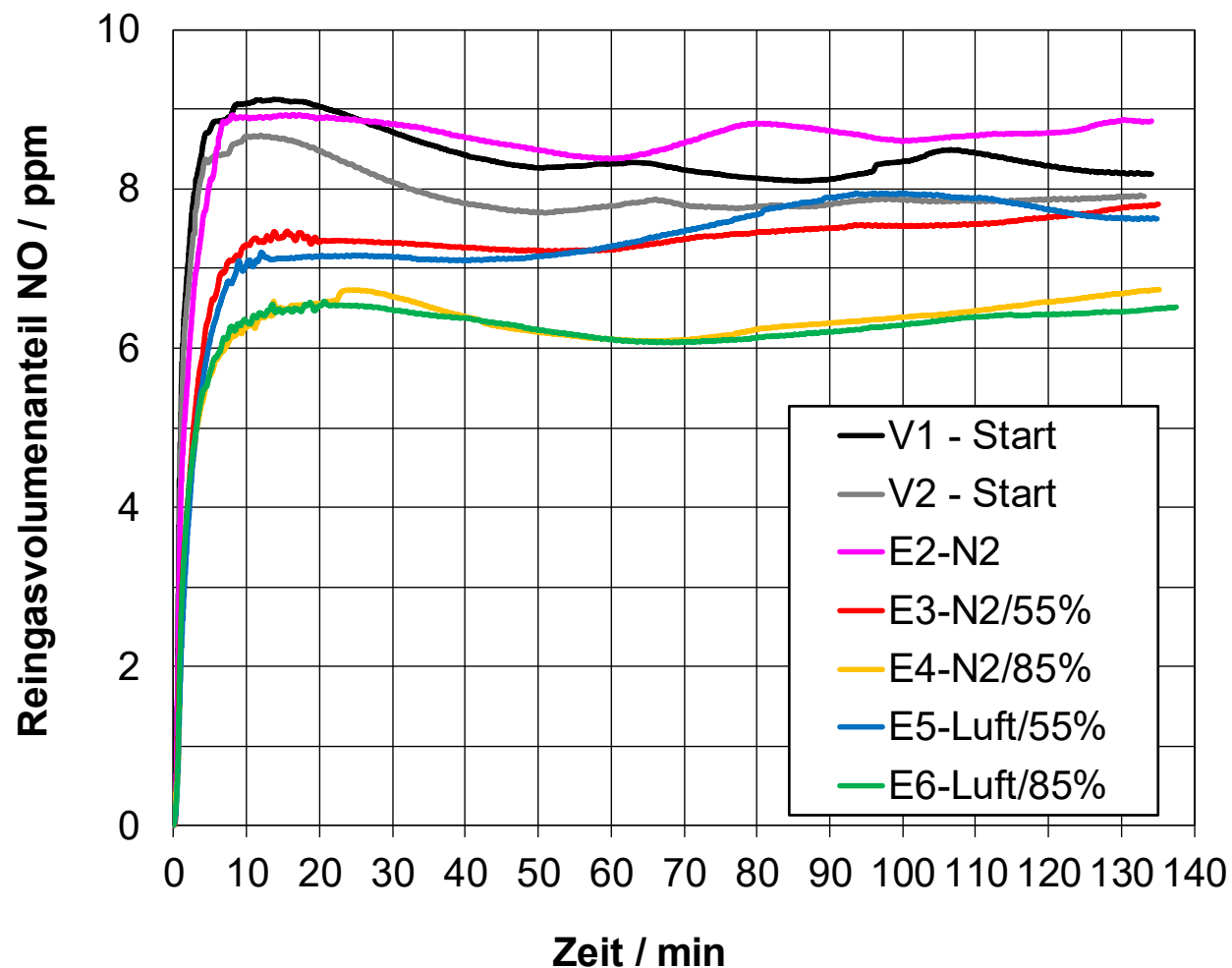
Versuchsbedingungen: 80 ppm VOC, 23 °C, 50 % r. F., 0,2 m/s, 6 g Sorbens

Testsubstanz NO₂ - Aktivkohle CSC - Durchbruch NO₂



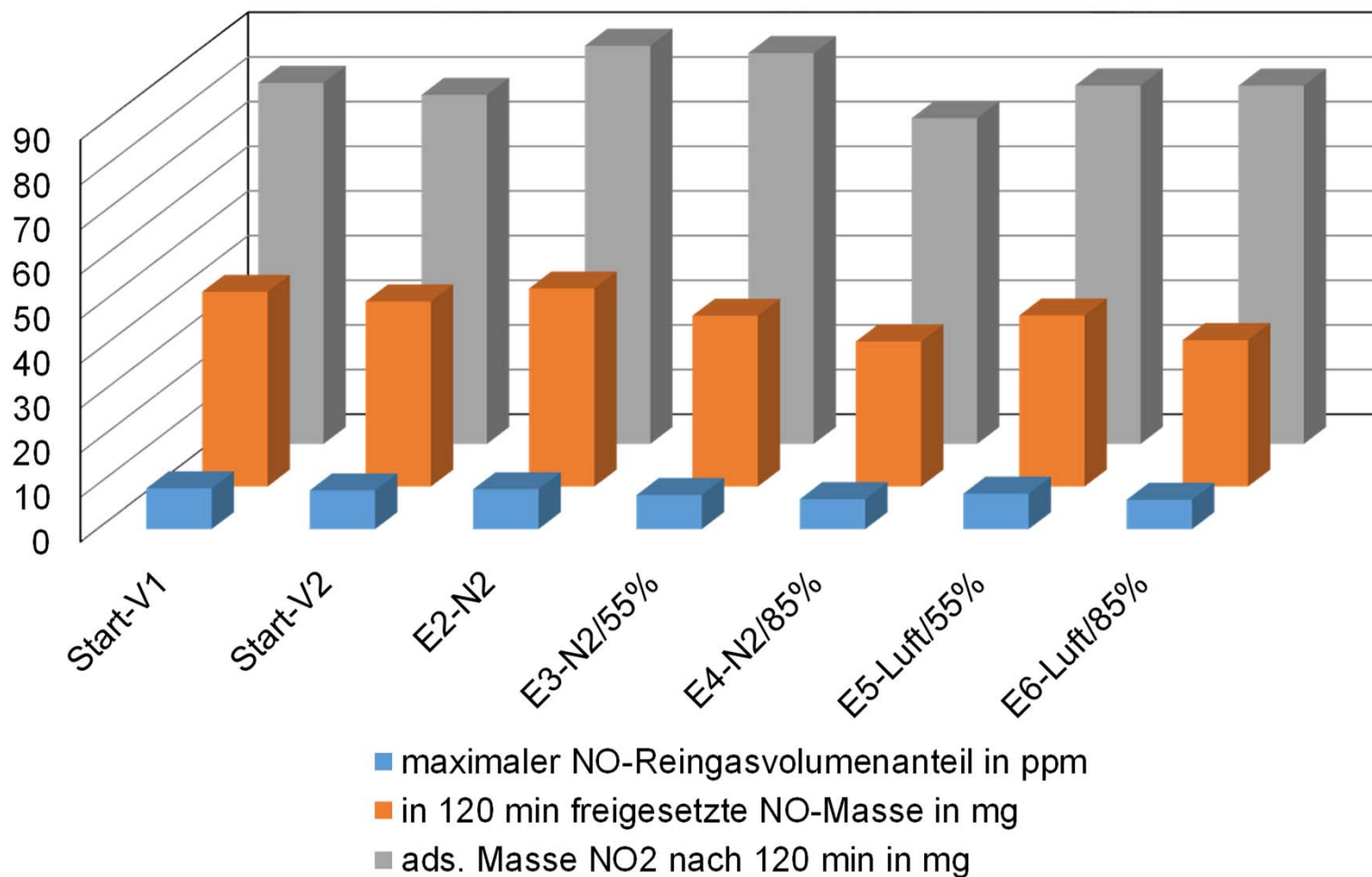
Versuchsbedingungen: 30 ppm NO₂, 23 °C, 50 % r. F., 0,2 m/s, 2 g Sorbens

Testsubstanz NO₂ - Aktivkohle CSC - Reingasvolumenanteil NO



Versuchsbedingungen: 30 ppm NO₂, 23 °C, 50 % r. F., 0,2 m/s, 2 g Sorbens

Ergebnisanalyse - Testsubstanz NO_2 - Aktivkohle CSC



Weitere Analyse der Abhängigkeiten

- der Durchbruchzeit und der Gleichgewichtskapazität von der Lagerungsart bei der Adsorption von n-Butan und Toluol
- des NO₂-Durchbruchs, der freigesetzten NO-Menge und des maximalen NO-Reingasvolumenanteils von der Lagerungsart bei der Adsorption von NO₂
- des SO₂-Durchbruchs und des Plateauwertes bei der Adsorption von SO₂

Analyse der Messergebnisse

Arbeitspaket 5:

Ermittlung physikalischer
Zusammenhänge der
lagerungsbedingten Alterung
von Aktivkohlen

Einfluss der unterschiedlichen Lagerungsbedingungen auf das Durchbruchverhalten und die Adsorptionskapazität

Toluol

- höhere Feuchte bei der Lagerung führt zu geringeren Kapazitäten
- bei Lagerung mit Feuchte ist kein Einfluss der Atmosphäre festzustellen

Stickstoffdioxid

- NO₂-Abscheidung wird bei allen Aktivkohlen durch Atmosphäre und Feuchte beeinflusst
- NO-Freisetzung wird deutlicher durch die Feuchte beeinflusst
 - steigende Feuchte führt tendenziell zu geringerer Freisetzung und geringerem maximalen Reingasvolumenanteil
- Einfluss der Atmosphäre ist gering

Einfluss der unterschiedlichen Lagerungsbedingungen auf die strukturellen Eigenschaften

- Allgemeine Reduktion der BET-Oberfläche
- DC PH50 zeigt die geringste Änderung der BET-Oberfläche
- CGF zeigt geringe Schwankungen
- CSC und DGF zeigen die größten Schwankungen

Einfluss der Lagerungsbedingung ist abhängig von der Aktivkohle

Einfluss der unterschiedlichen Lagerungsbedingungen auf die Oberflächenchemie

- Boehm Titration zeigt eine Zunahme der sauren-oxidischen Oberflächengruppen
- Einfluss der relativen Feuchte ist größer als der Einfluss der Atmosphäre (Luft / N₂)
- Unterschied der rel. Feuchte bei polaren Kohlen weniger stark ausgeprägt
- Bei 80% r.F. in N₂: Verhältnis polarer zu aromatischer Bindungsstellen nimmt zu
- Bei 80% r.F. in Luft: Kein einheitlicher Trend erkennbar (Überlagernde Einflüsse?)

Ausblick

- Lagerungsintervall **48 Wochen** ist Ende Januar beendet
 - Erstes Messintervall in dem alle LB gemessen werden
- **AP5:** Trends analysieren und physikalischen Zusammenhang erklären
 - Relative Feuchte
 - N₂ vs. Luft
 - Vakuum vs. Umgebungsdruck

- **Unklarheiten in Bezug auf physikalischen Prozess klären**
- **Einfluss der strukturellen Änderungen im Hinblick auf die Adsorption von Aceton bewerten und eliminieren**



**Vielen Dank für Ihre
Aufmerksamkeit!**

