

3. PA Sitzung 13.02.202

Alterung von Aktivkohlen in Sicherheitsfiltern und bei der Lagerung

IGF-Projekt FV-Nr. 21966 N, Laufzeit 01.08.2021 – 31.12.2024

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

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

IUTA - Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e.V.

14:00 Uhr

Begrüßung der Teilnehmer & Hinweise zur Compliance-Richtlinie und Kartellrecht

14:15 Uhr

Überblick über das Projekt & Vorstellung der Projektergebnisse

15:30 Uhr

Diskussion der Ergebnisse

16:00 Uhr

Laborbesichtigung

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:**

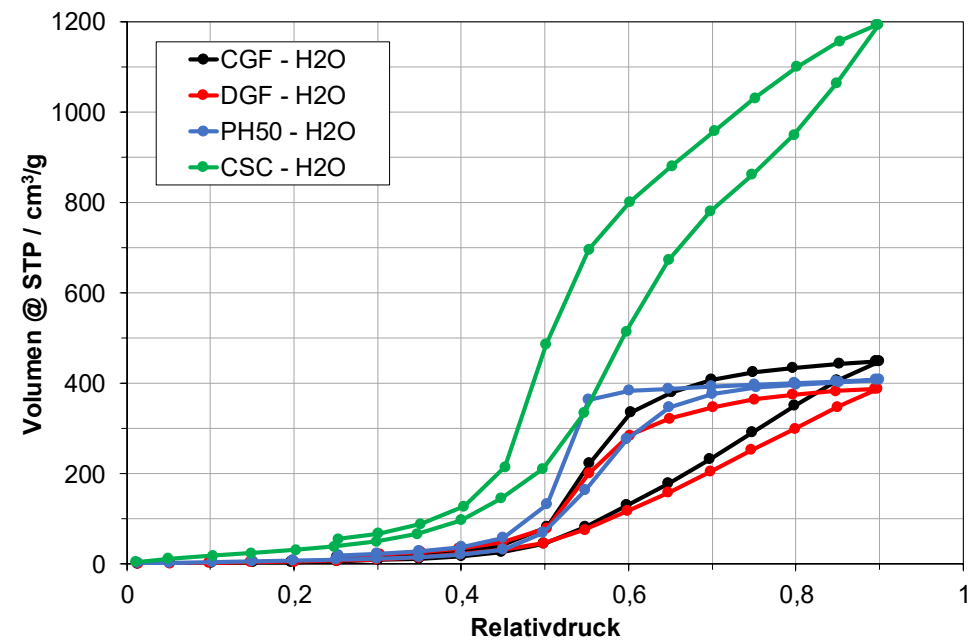
Zwischenbericht

Abschlussberichte

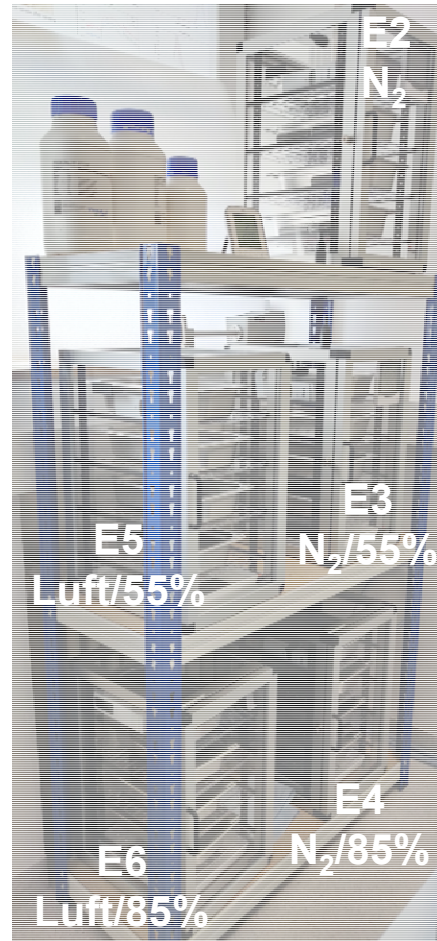
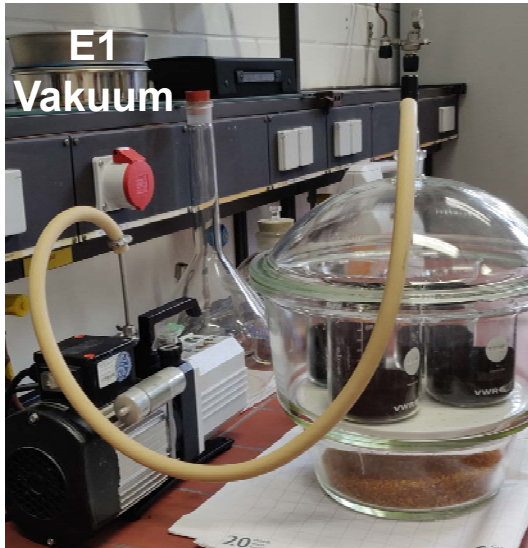
Projektbegleitende
Ausschüsse

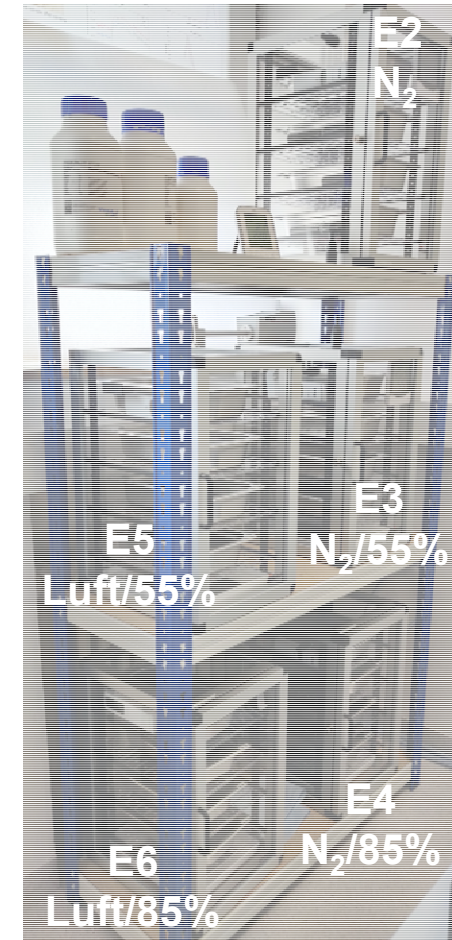
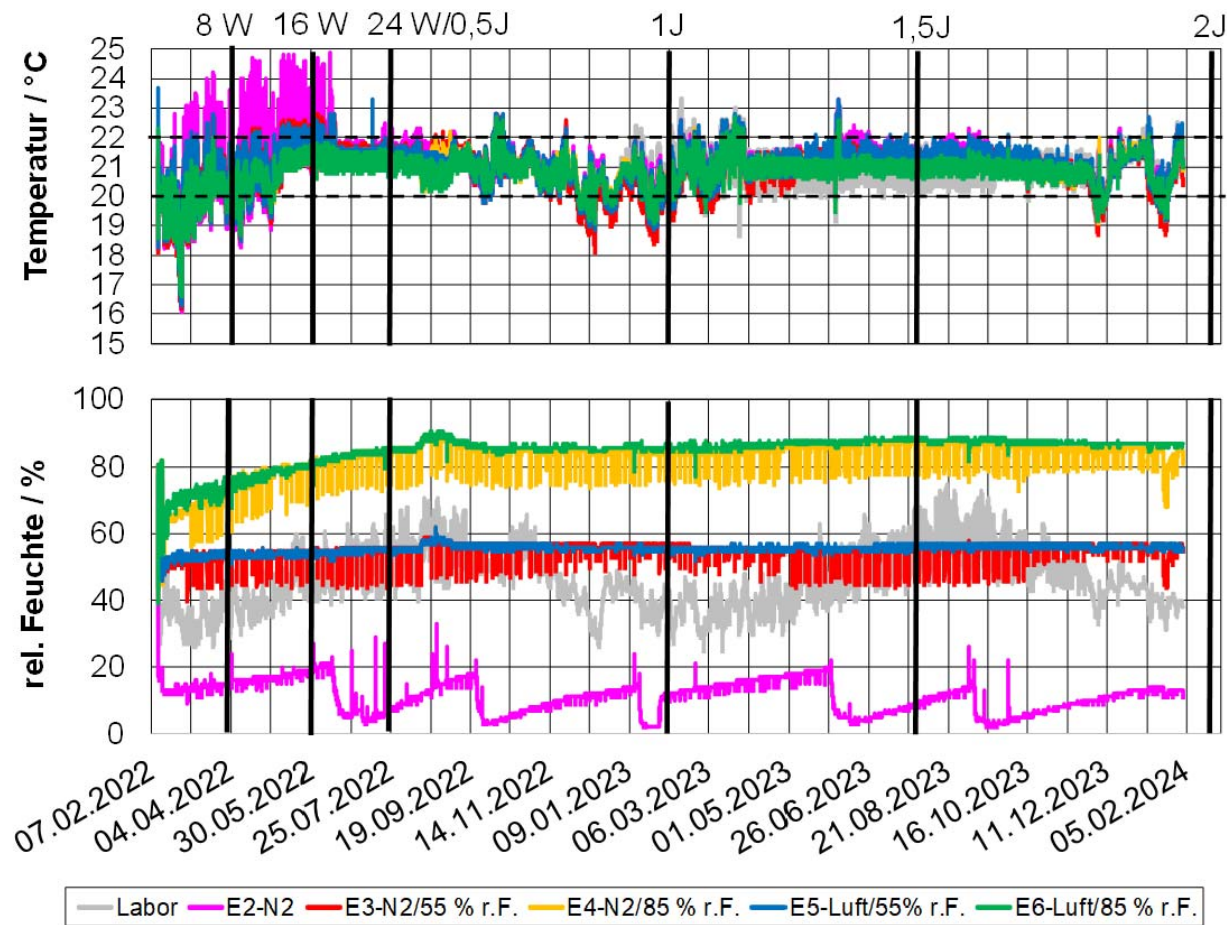


Name	Ausgangsmaterial	Aktivierung
CGF	Steinkohle	Wasserdampf
DGF	Steinkohle	Wasserdampf
PH50	Kokoskohle	Wasserdampf
CSC	Holzkohle	Phosphorsäure

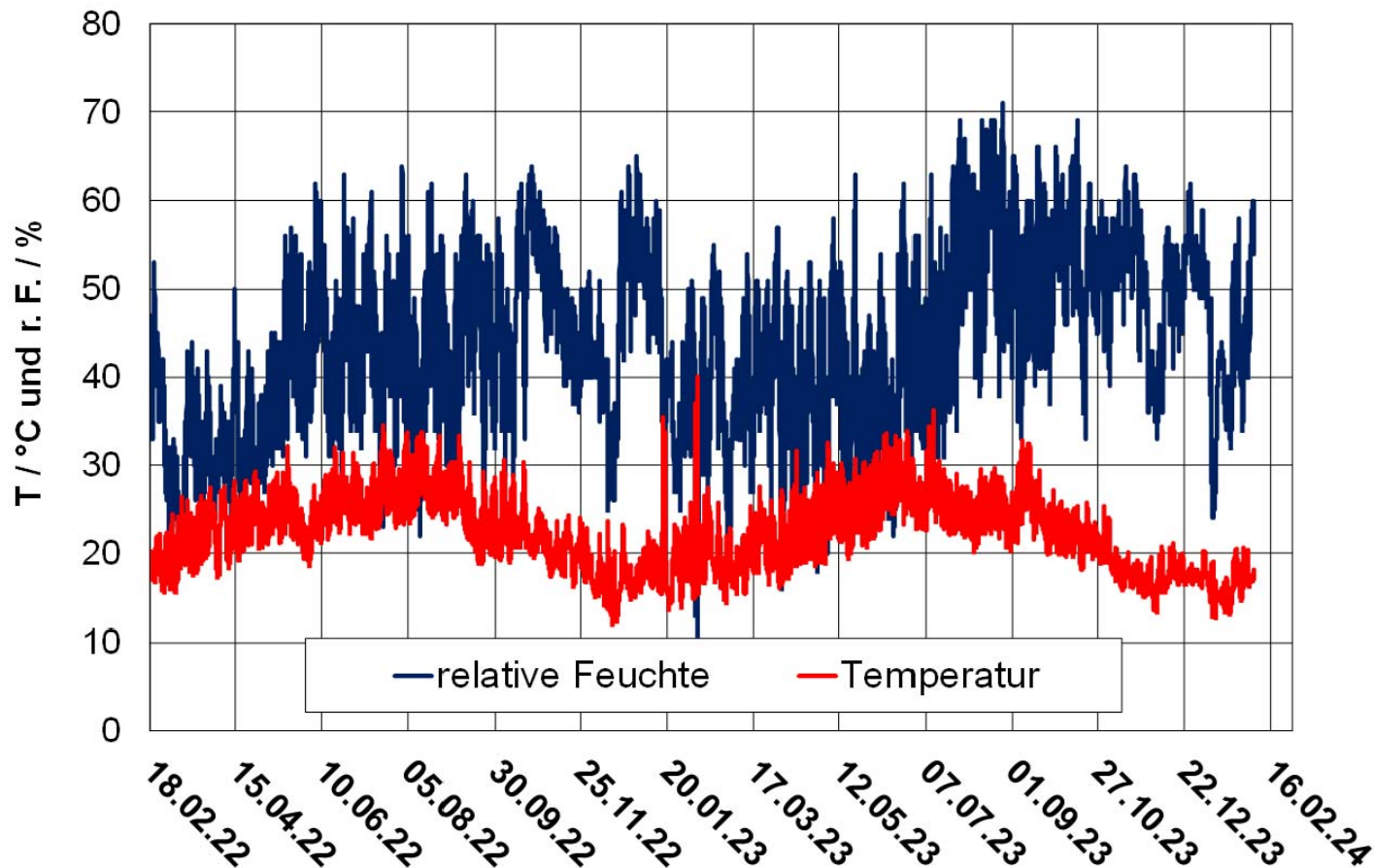


Lagerungs- bedingung	Druck	Atmosphäre	Feuchtigkeit	Temperatur
1	Vakuum	(Luft)	-	Labor
2	Umgebungsdruck	N ₂	0 %	ca. 20 °C
3	Umgebungsdruck	N ₂	55 %	ca. 20 °C
4	Umgebungsdruck	N ₂	85 %	ca. 20 °C
5	Umgebungsdruck	Luft	55 %	ca. 20 °C
6	Umgebungsdruck	Luft	85 %	ca. 20 °C
7	Umgebungsbedingungen von Halle 5/IUTA			





Zeitraum 18.02.2022 - 05.02.2024



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

- 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

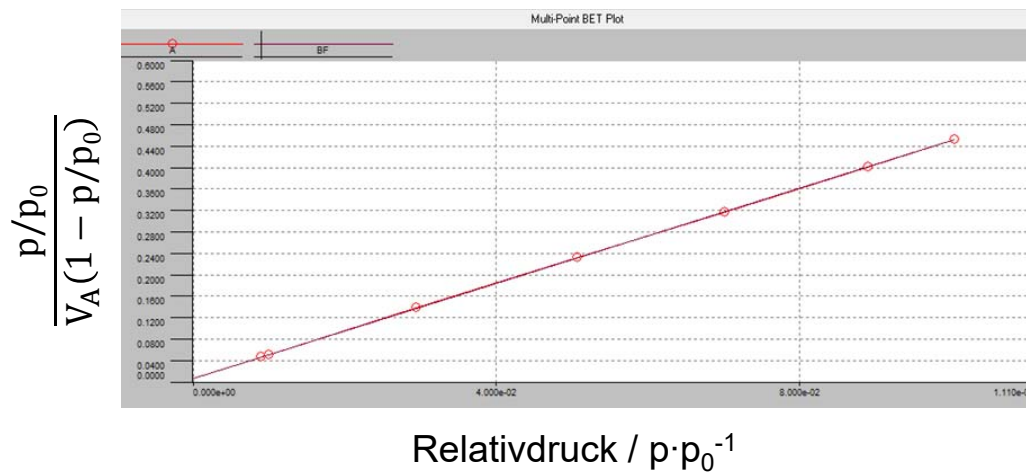
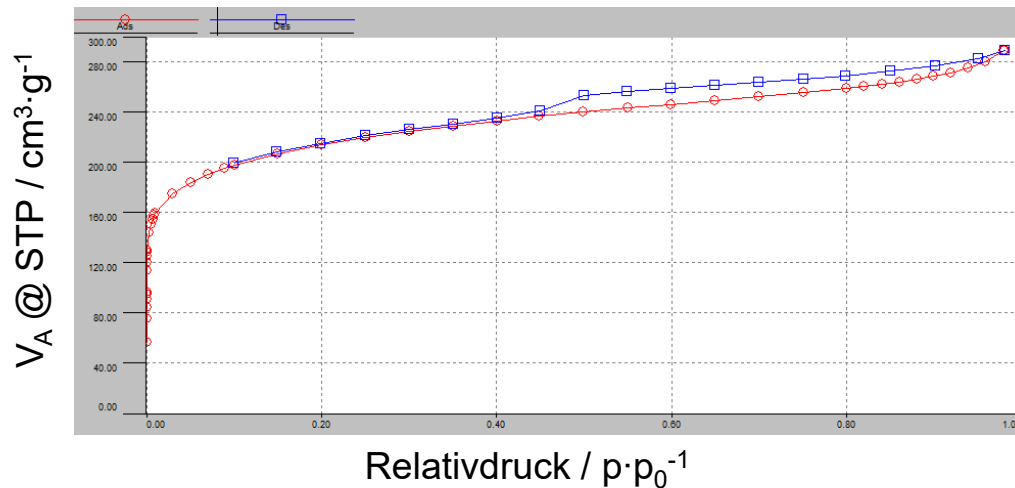
8 W 48 W

16 W 72 W

24 W 96 W



Ergebnisse Strukturelle Eigenschaften



BET - Isotherme

$$V_A = \frac{V_m \cdot c \cdot \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \cdot \left(1 + (c - 1) \frac{p}{p_0}\right)}$$

Linearisierung

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{V_A \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{c - 1}{V_m \cdot c} \cdot \frac{p}{p_0}$$

BET - Oberfläche

$$A_{BET} = \frac{V_m}{22414} \cdot N_A \cdot \sigma$$

V_m = Monoschichtbeladung

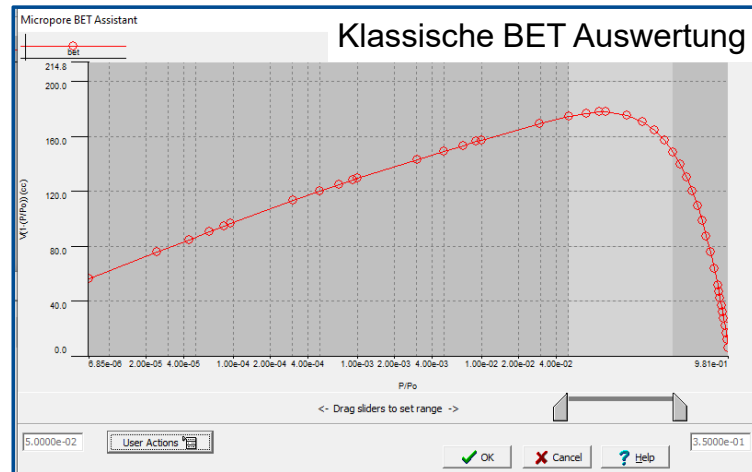
c = BET Konstante = $\exp\left(\frac{E_{Ads} - E_V}{RT}\right)$

N_A = Avogadro Konstante

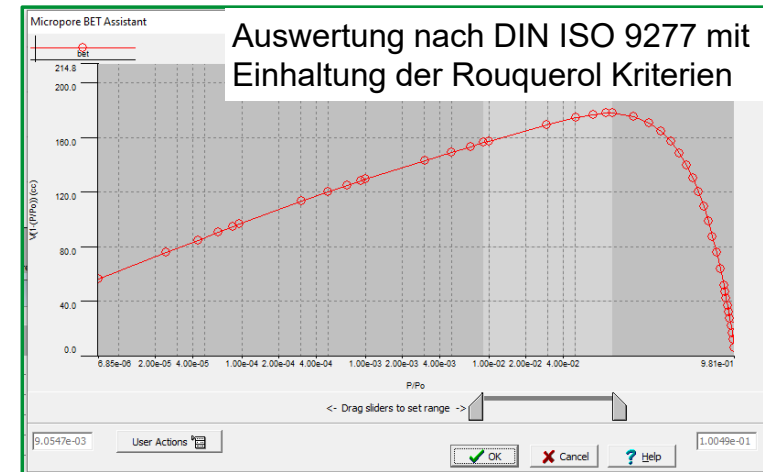
σ = Spezifischer Flächenbedarf eines Moleküls

= 0,162 nm² pro N₂ – Molekül

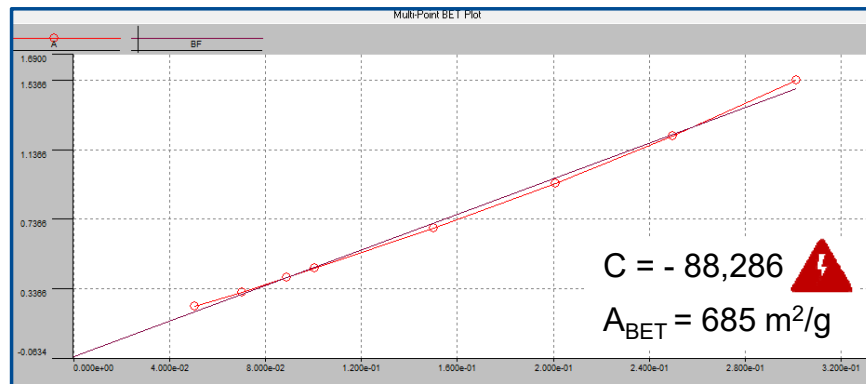
$$V_A(1 - p/p_0)$$



$$V_A(1 - p/p_0)$$

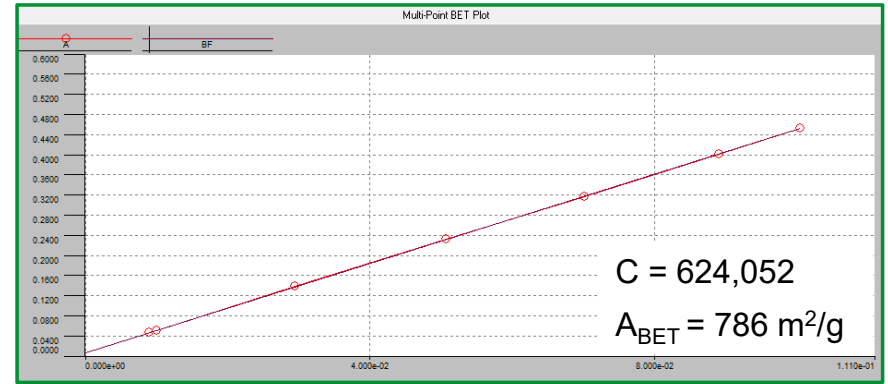


$$\frac{p/p_0}{V_A(1 - p/p_0)}$$



Relativdruck / $p \cdot p_0^{-1}$

$$\frac{p/p_0}{V_A(1 - p/p_0)}$$



Relativdruck / $p \cdot p_0^{-1}$

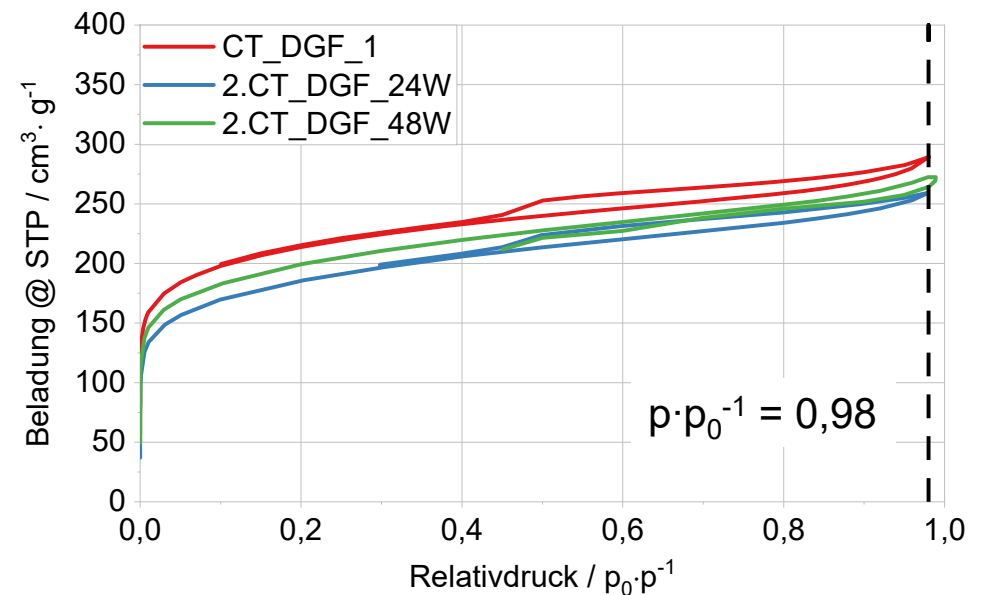
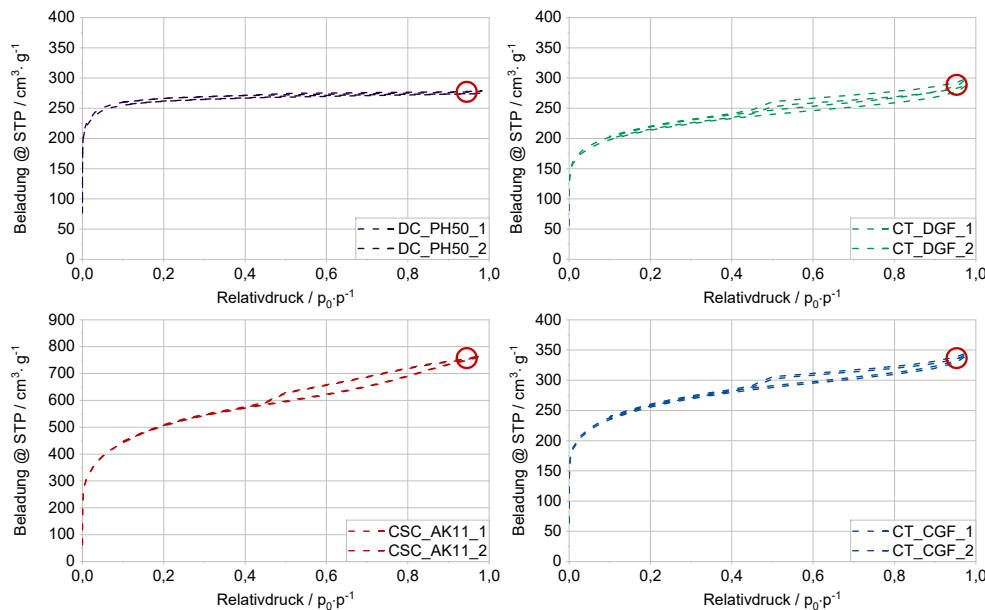
Berechnung des Porenvolumens mithilfe der Gurvichregel nahe der Sättigungsbeladung bei $p \cdot p_0^{-1} = 0,98$

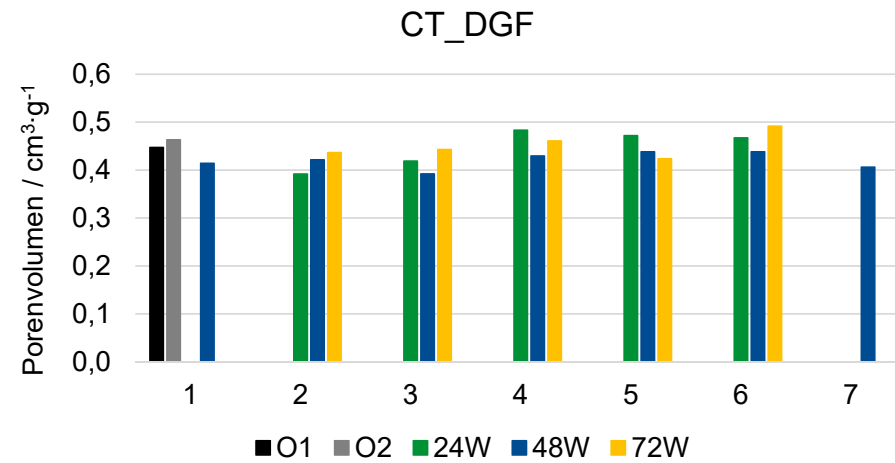
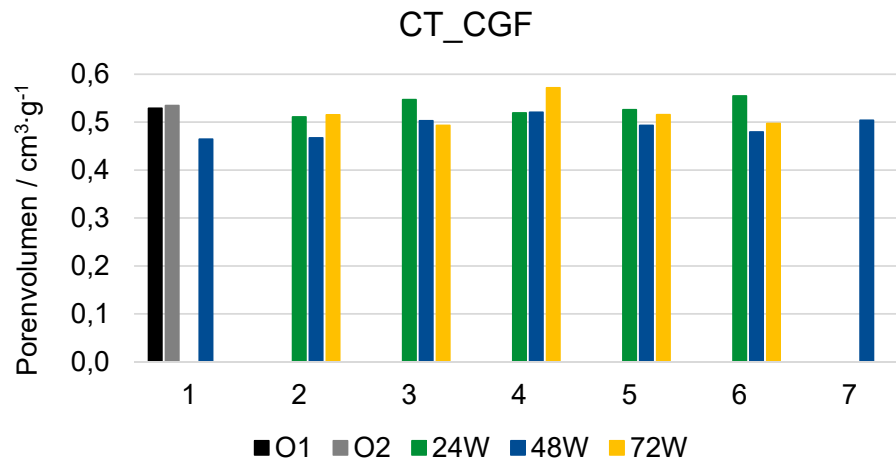
- Isothermen bilden ein Ladungsplateau aus
- Alle Poren sind komplett mit Adsorptiv gefüllt
- Adsorptiv ist im flüssigkeitsähnlichen Zustand

$$V_P = \frac{V_A}{V_n} \cdot \frac{M}{\rho_L}$$

DIN 66134:1998-02

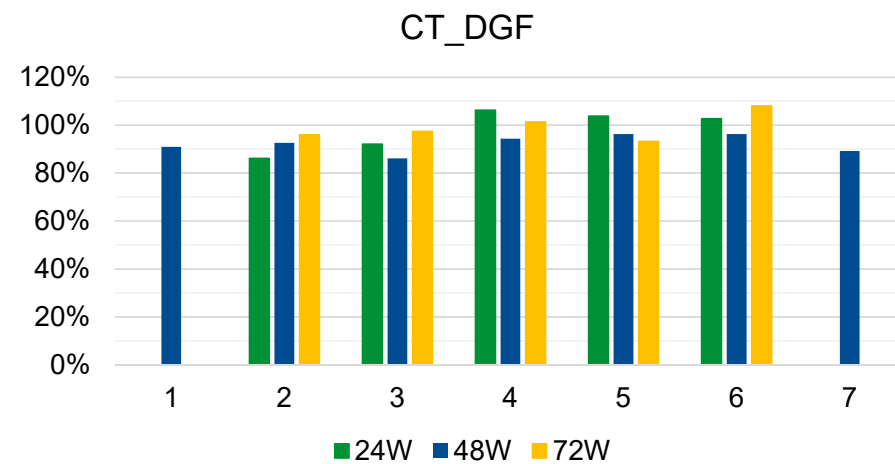
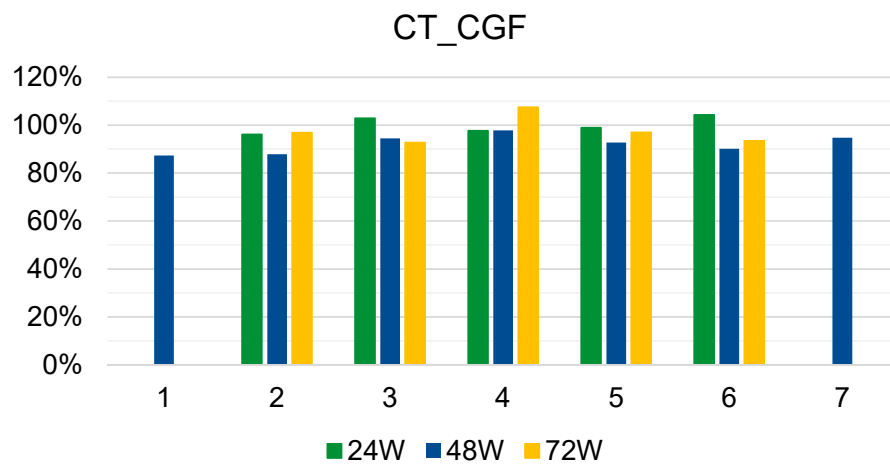
V_n : Molares Volumen = $(22.414 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3(\text{STP}) \text{ mol}^{-1})$

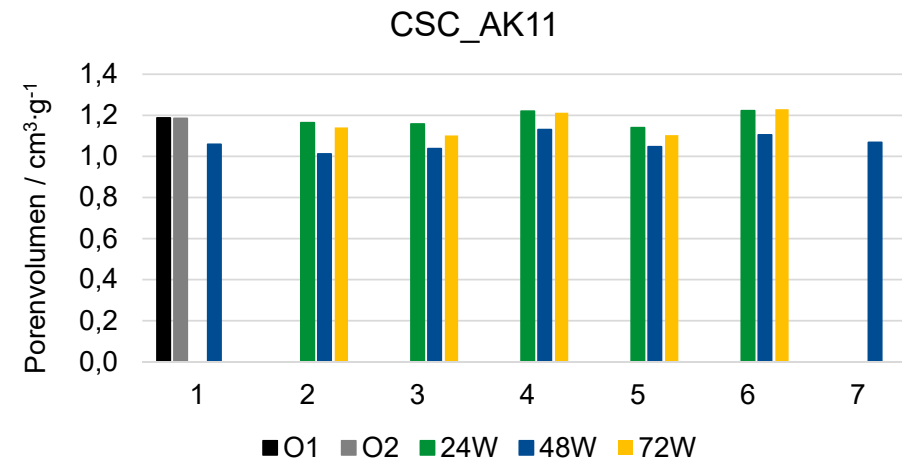
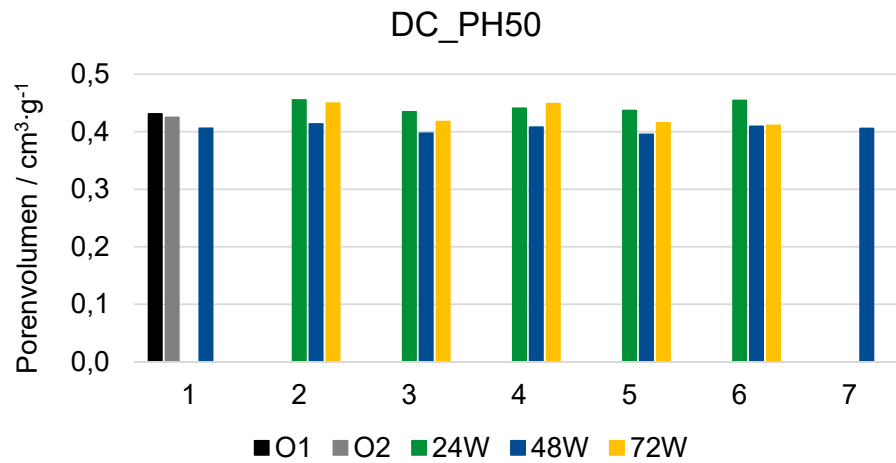




1. Vakuum
2. 0 % r.F., N₂
3. 55 % r.F., N₂
4. 85 % r.F., N₂
5. 55 % r.F., Luft
6. 85 % r.F., Luft
7. Lagerhalle

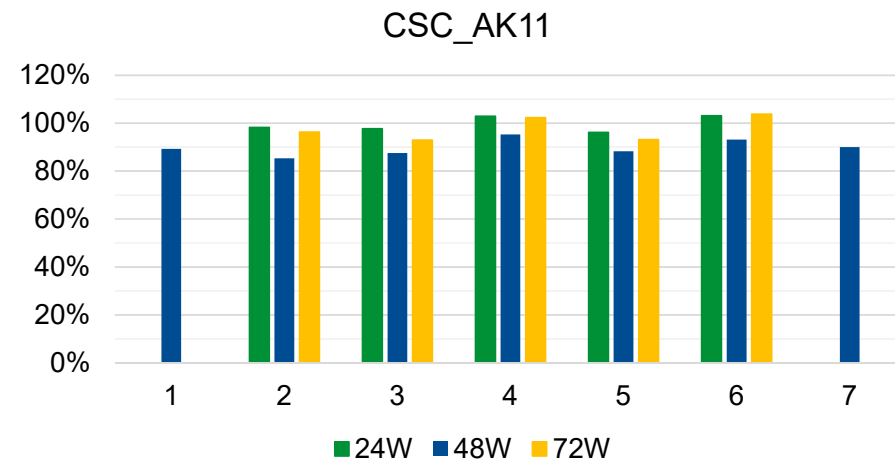
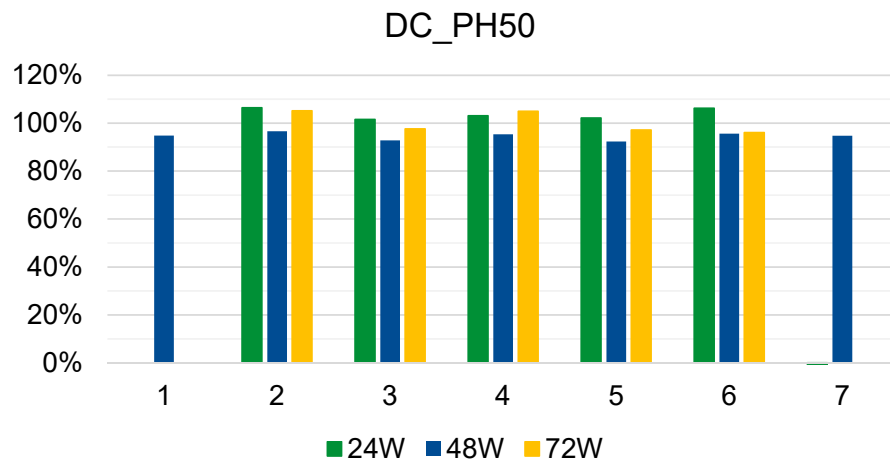
24 W, 72W: LB2-6
48 W: LB1-7





1. Vakuum
2. 0 % r.F., N₂
3. 55 % r.F., N₂
4. 85 % r.F., N₂
5. 55 % r.F., Luft
6. 85 % r.F., Luft
7. Lagerhalle

24 W, 72W: LB2-6
48 W: LB1-7



BET-Oberfläche

- Bei der Ermittlung der BET-Oberfläche können die Bereiche zur Auswertung der N₂-Isothermen voneinander abweichen
- Fehlerhafte Auswertung überlagert Änderung der BET-Oberfläche infolge der Lagerung
→ BET-Oberfläche stellt kein geeignetes Maß zur Bewertung der Alterung der Aktivkohlen dar

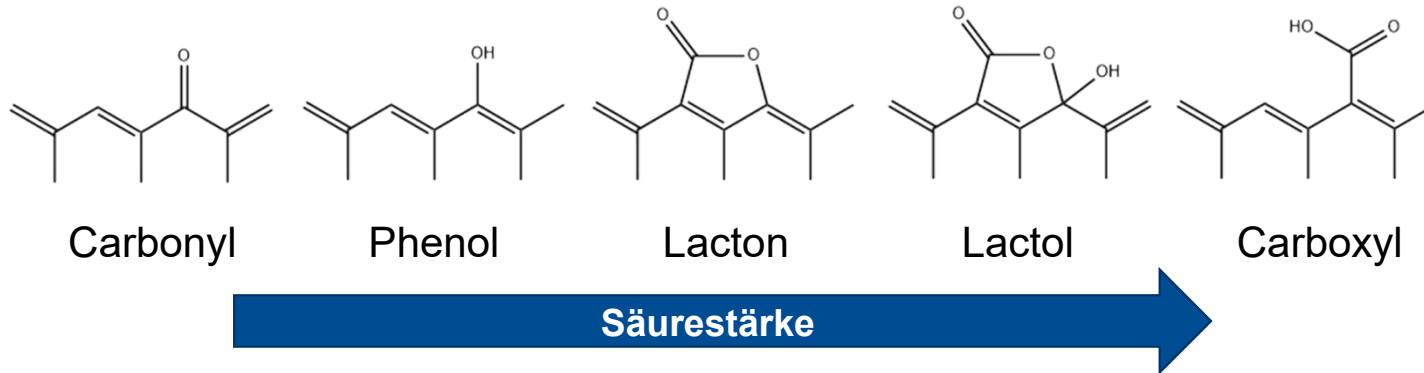
Porenvolumen

- Das Porenvolumen wird bei allen Aktivkohlen bei dem gleichen Relativdruck ausgewertet
- Keine einheitlichen Trends zwischen Porenvolumen und Lagerungsbedingungen erkennbar
- Schwankungen im Bereich von ± 10 % aufgrund der Heterogenität des Rohstoffs und der Probenentnahme
→ Keine eindeutige Änderung des Porenvolumen in Abhängigkeit der Lagerungsbedingung



Ergebnisse Chemische Oberfläche

Bestimmung der Carboxyl-, Lacton/ Lactol- und Phenolgruppen

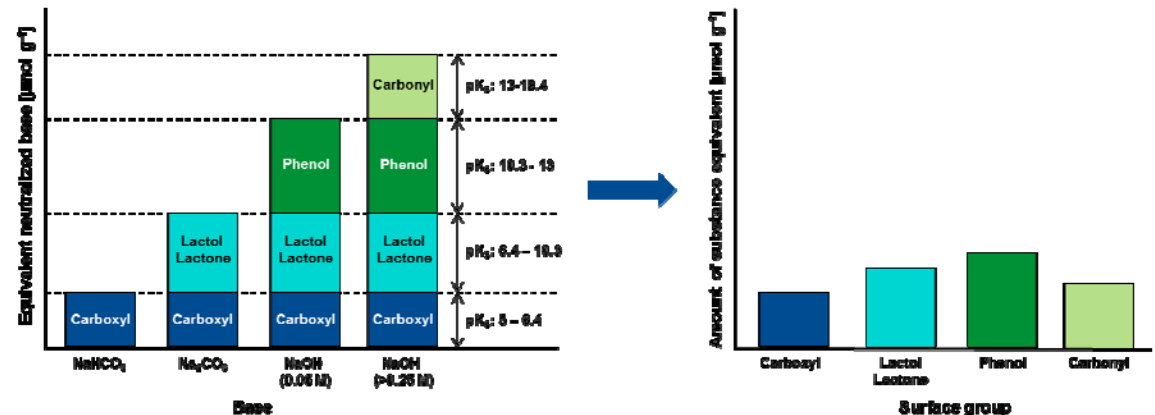


Herausforderungen

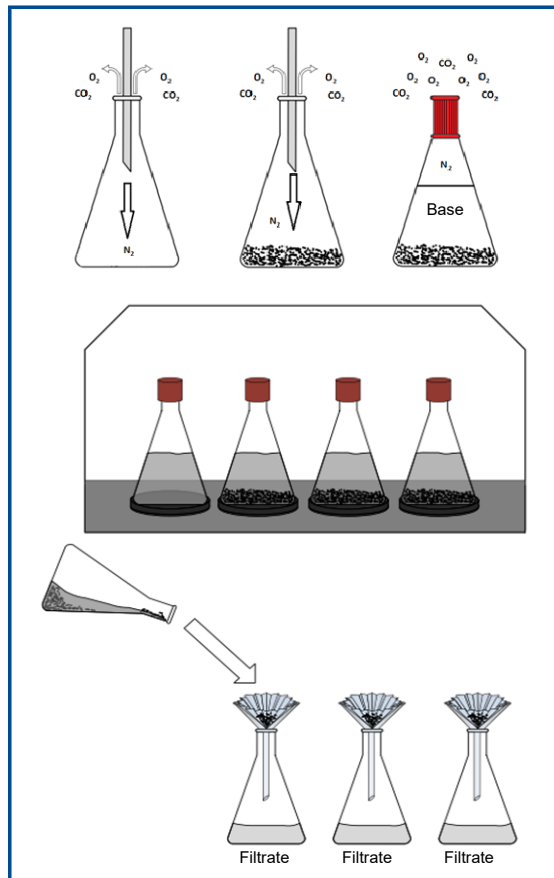
- Basische Bestandteile (Asche, basische Gruppen) führen zu einem geringeren Basenverbrauch → Unterschätzung der funktionellen Gruppen
- Saure Bestandteile (Säurereste, saure Gruppen) führen zu einem höheren Basenverbrauch
→ Überschätzung der funktionellen Gruppen

Annahme

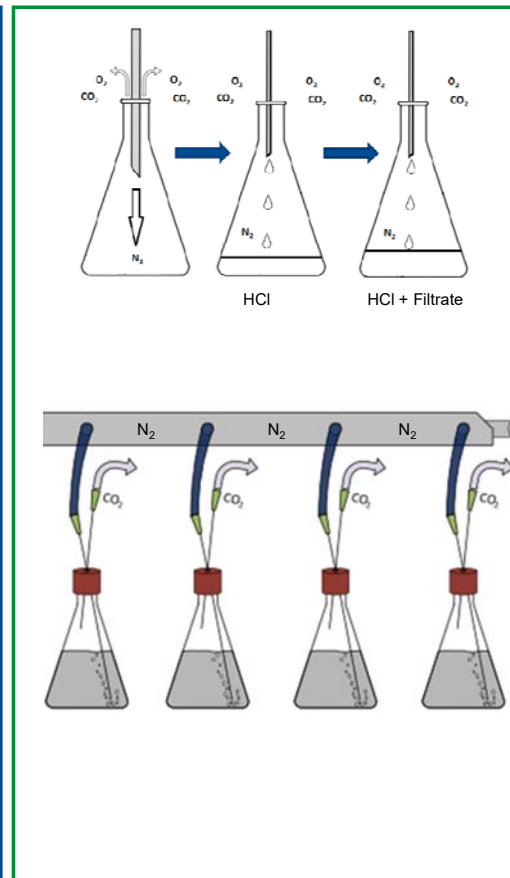
- Einfluss der bei allen Basen ähnlich → Differenz der Basenverbräuche belastbar



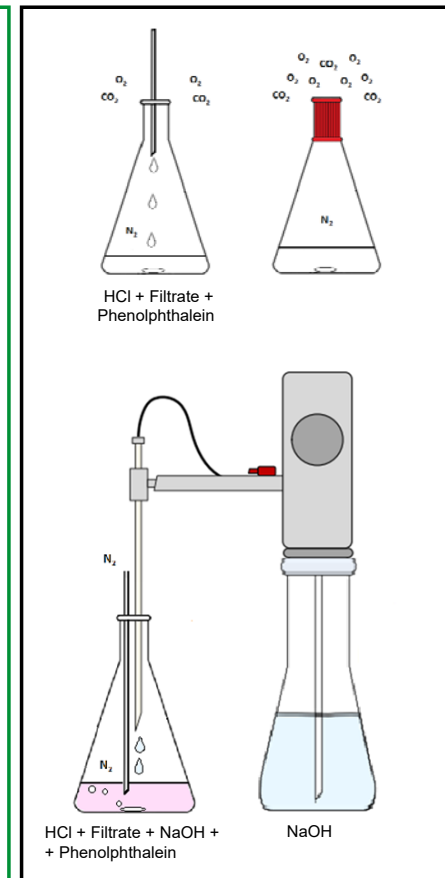
Neutralisation / Filtration



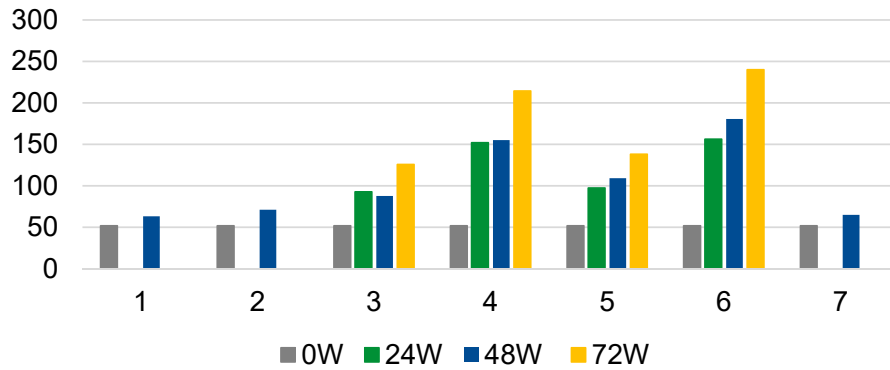
Vorbereitung



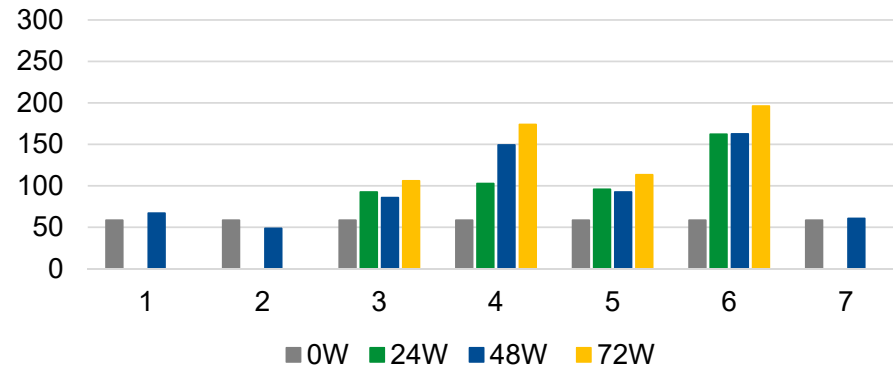
Titration



CT CGF
Saure Oberflächenoxide [$\mu\text{mol}_{\text{eq}}/\text{g}$]



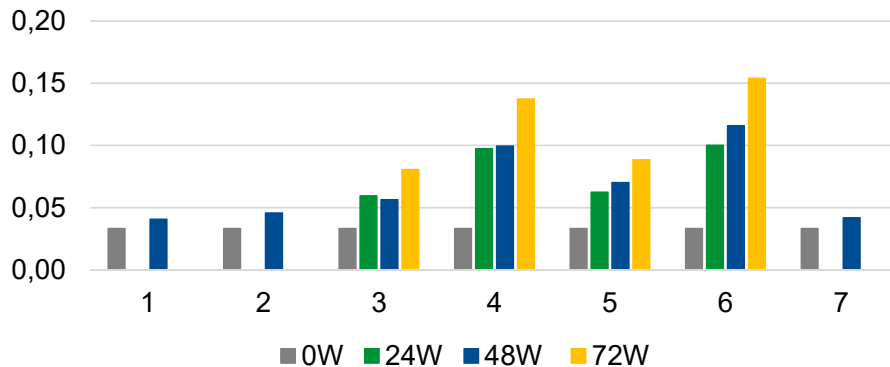
CT DGF
Saure Oberflächenoxide [$\mu\text{mol}_{\text{eq}}/\text{g}$]



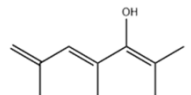
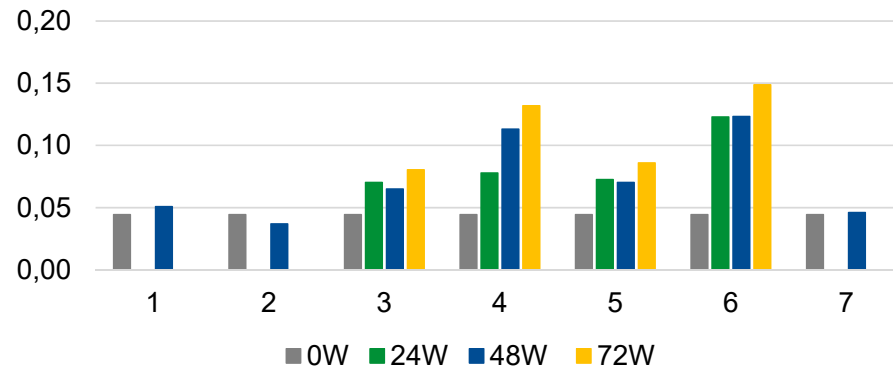
1. Vakuum
2. 0 % r.F., N_2
3. 55 % r.F., N_2
4. 85 % r.F., N_2
5. 55 % r.F., Luft
6. 85 % r.F., Luft
7. Lagerhalle

24 W, 72W: LB2-6
48 W: LB1-7

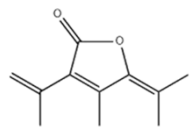
$A_{\text{BET}} = 940 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
CT CGF
Saure Oberflächenoxide [$1/\text{nm}^2$]



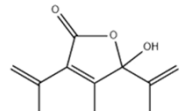
$A_{\text{BET}} = 795 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
CT DGF
Saure Oberflächenoxide [$1/\text{nm}^2$]



Phenol

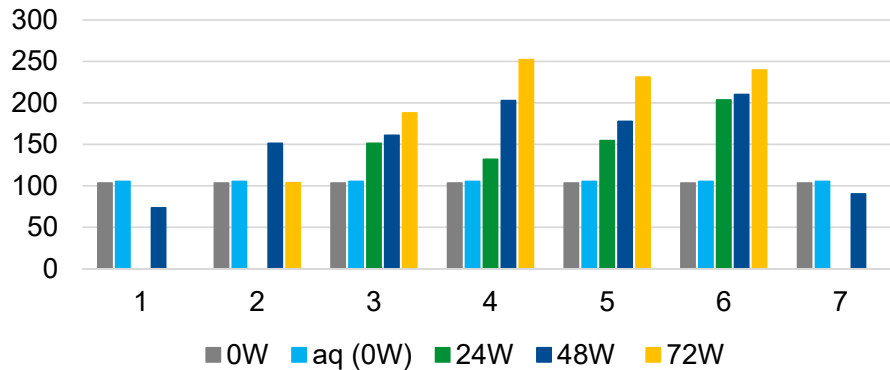


Lacton

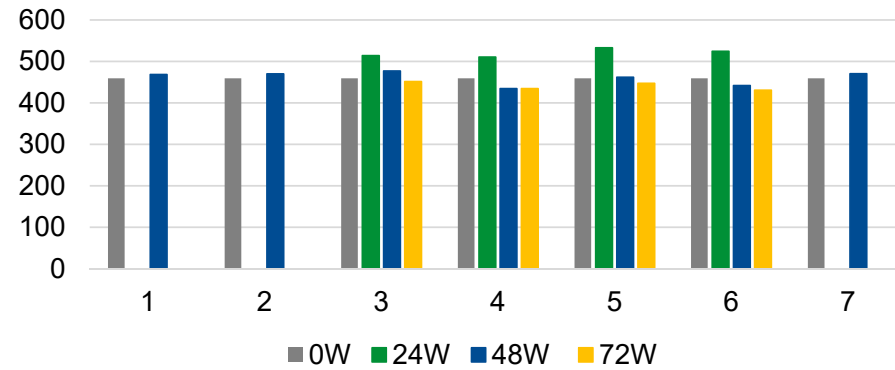


Lactol

DC-PH50
Saure Oberflächenoxide [$\mu\text{mol}_{\text{eq}}/\text{g}$]



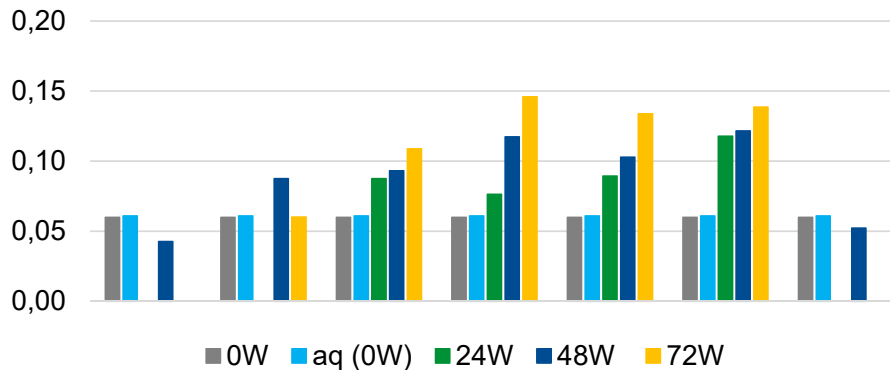
CSC AK11
Saure Oberflächenoxide [$\mu\text{mol}_{\text{eq}}/\text{g}$]



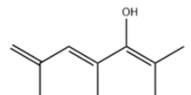
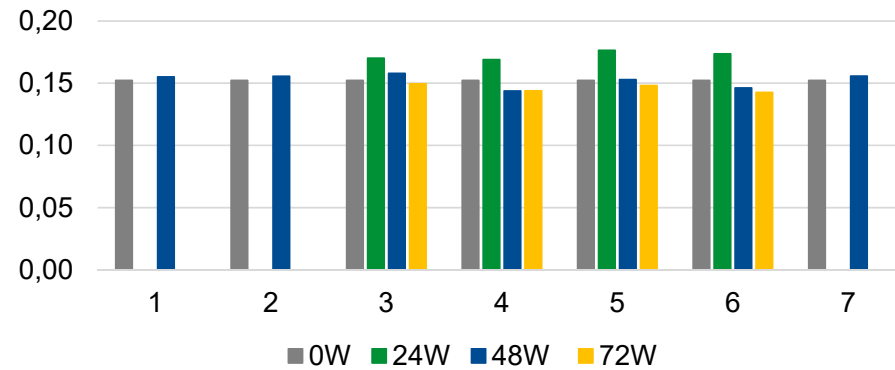
1. Vakuum
2. 0 % r.F., N_2
3. 55 % r.F., N_2
4. 85 % r.F., N_2
5. 55 % r.F., Luft
6. 85 % r.F., Luft
7. Lagerhalle

24 W, 72W: LB2-6
48 W: LB1-7

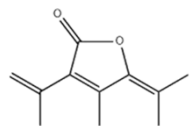
$A_{\text{BET}} = 1041 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ DC-PH50
Saure Oberflächenoxide [$1/\text{nm}^2$]



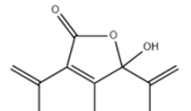
$A_{\text{BET}} = 1819 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ CSC AK11
Saure Oberflächenoxide [$1/\text{nm}^2$]



Phenol



Lacton



Lactol

Exzess-Isothermen anhand der binären Mischung von Toluol/Aceton

Messmethode

- 15 – 20 Messpunkte
- Variation des initialen Molenbruchs $0 < x_i < 1$

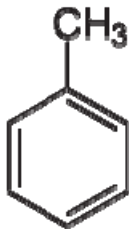
Prinzip

- Beide Adsorptive konkurrieren um Adsorptionsplätze
- Charakterisierung der Bindungsstellen
- Probemoleküle besitzen eine Selektivität bzgl. der Bindungsstellen



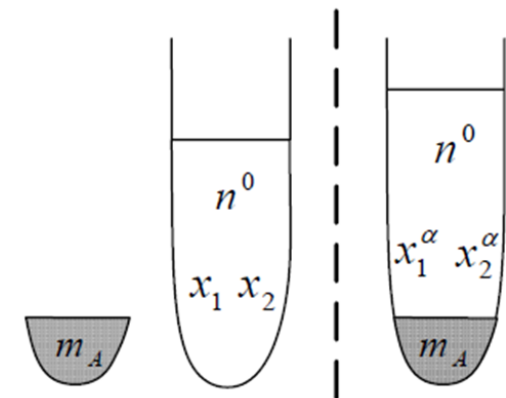
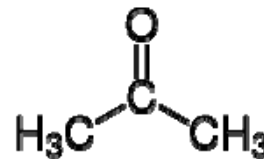
Toluol

→ aromatische Oberflächengruppen



Aceton

→ polare Oberflächengruppen

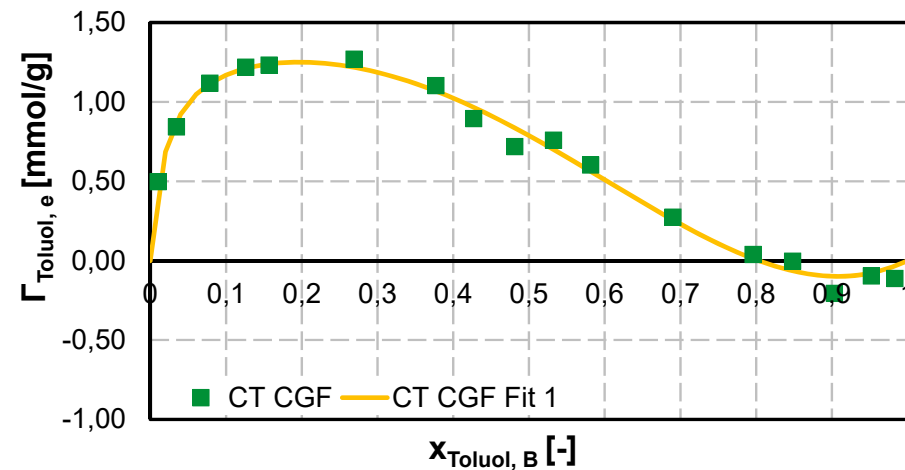
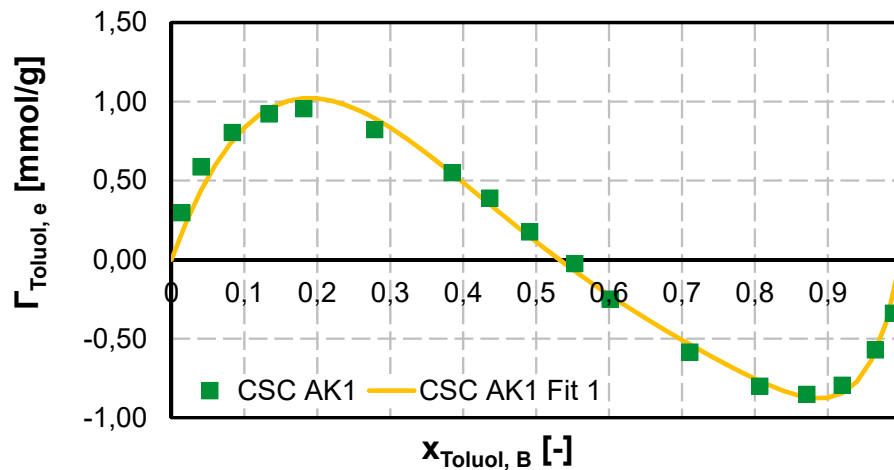
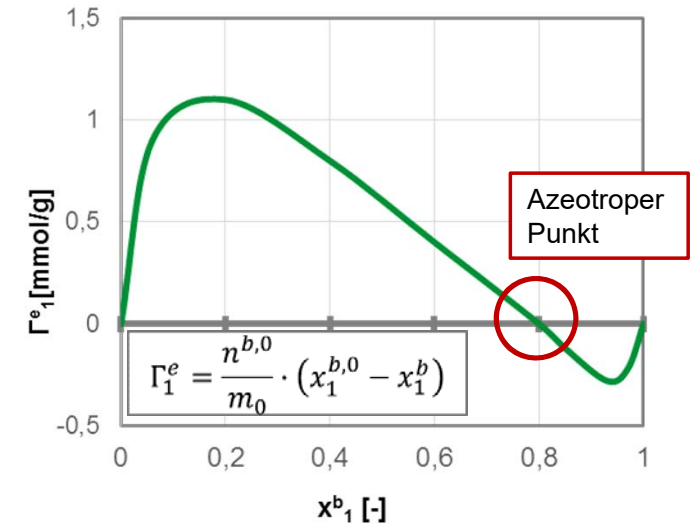


Exzess-Isothermen anhand der binären Mischung von Toluol/Aceton

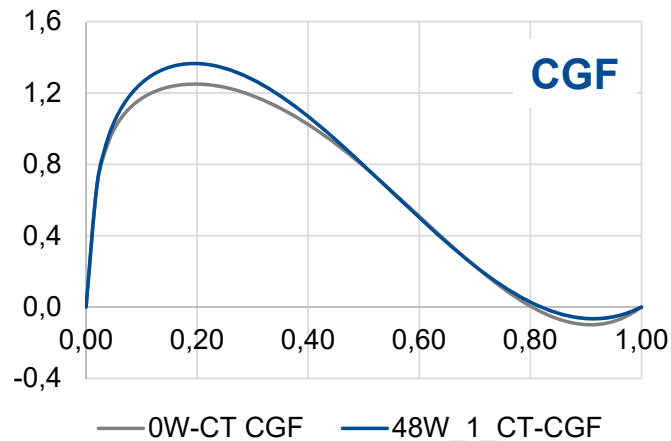
- Positiver Adsorptionsexzess → Toluol wird bevorzugt adsorbiert
- Negativer Adsorptionsexzess → Aceton wird bevorzugt adsorbiert
- Schnittpunkt

→ azeotroper Punkt (Verhältnis der aromatischen zu polaren Bindungsstellen)

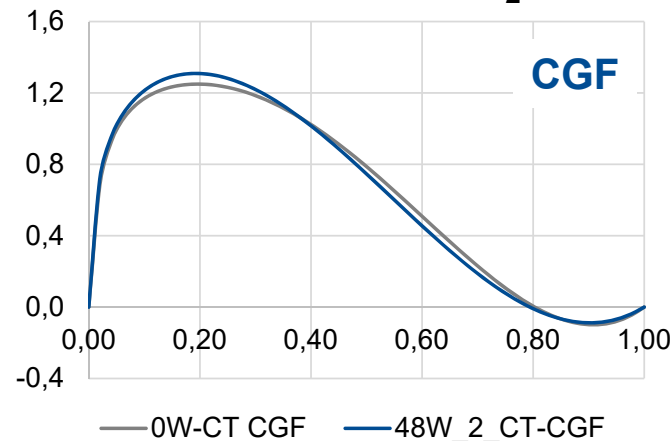
- Messpunkte mit Redlich-Kister-Fit gefittet



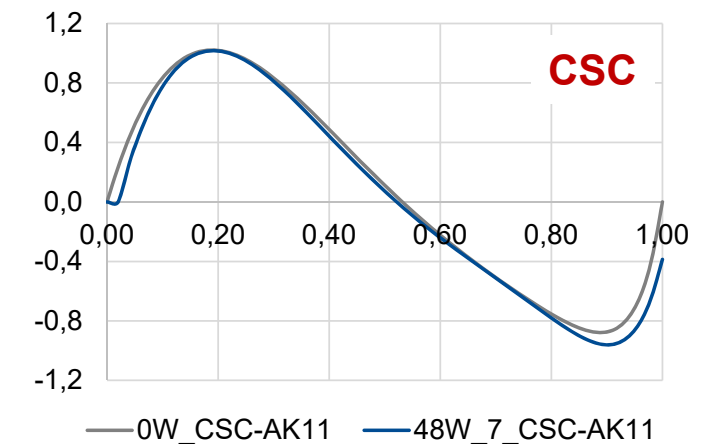
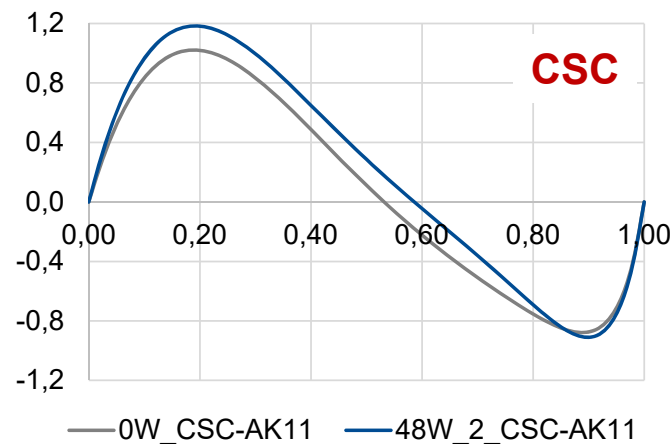
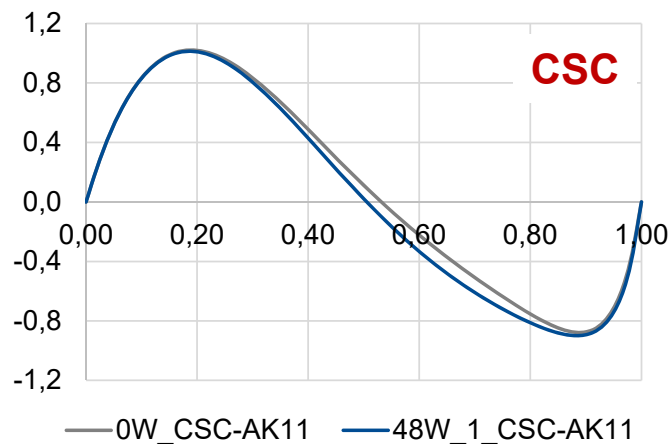
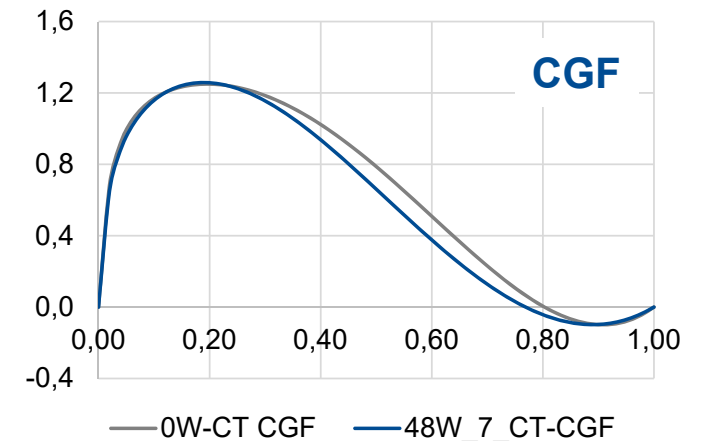
1. Vakuum



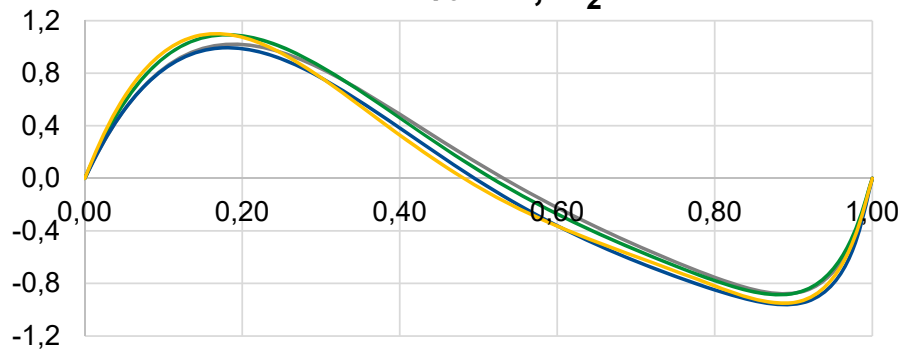
2. 0 % r.F., N₂



7. Halle

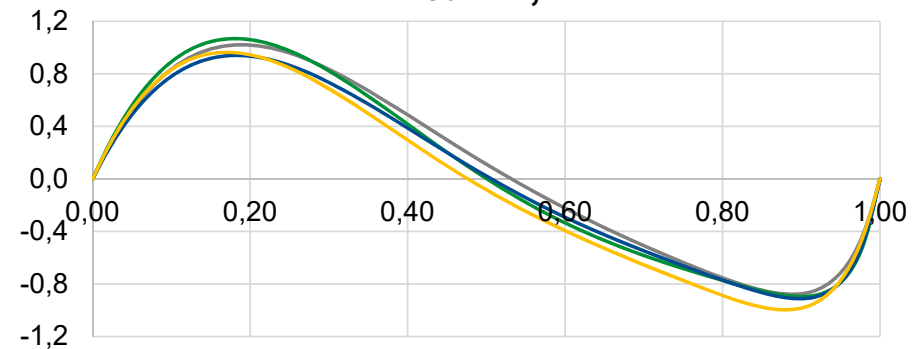


3. 55 % r.F., N₂



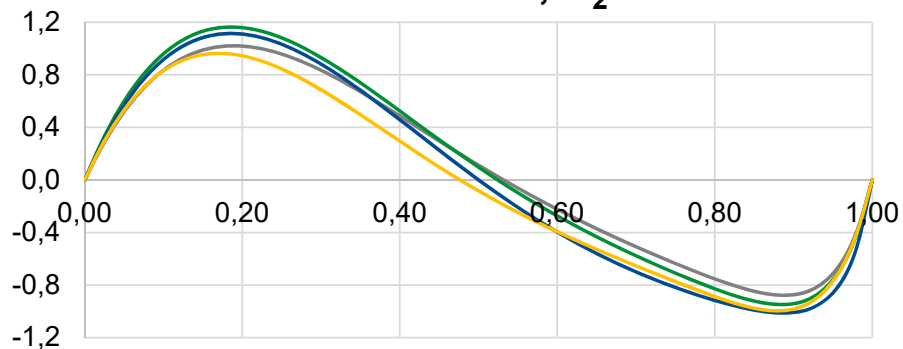
— 0W_3_CSC-AK11 — 24W_3_CSC-AK11
— 48W_3_CSC-AK11 — 72W_3_CSC-AK11

5. 55 % r.F., Luft



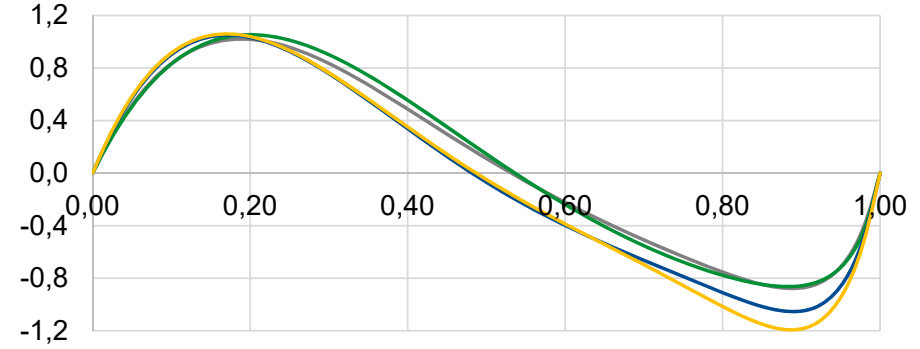
— 0W_5_CSC-AK11 — 24W_5_CSC-AK11
— 48W_5_CSC-AK11 — 72W_5_CSC-AK11

4. 85 % r.F., N₂



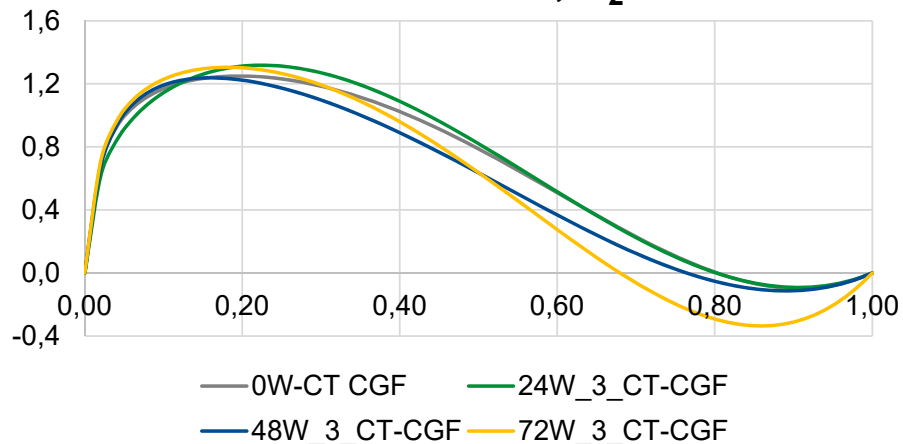
— 0W_4_CSC-AK11 — 24W_4_CSC-AK11
— 48W_4_CSC-AK11 — 72W_4_CSC-AK11

6. 85 % r.F., Luft

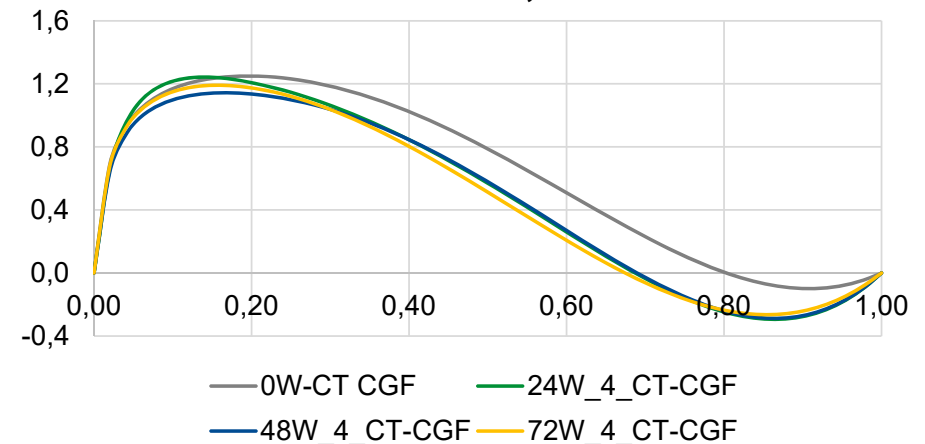


— 0W_6_CSC-AK11 — 24W_6_CSC-AK11
— 48W_6_CSC-AK11 — 72W_6_CSC-AK11

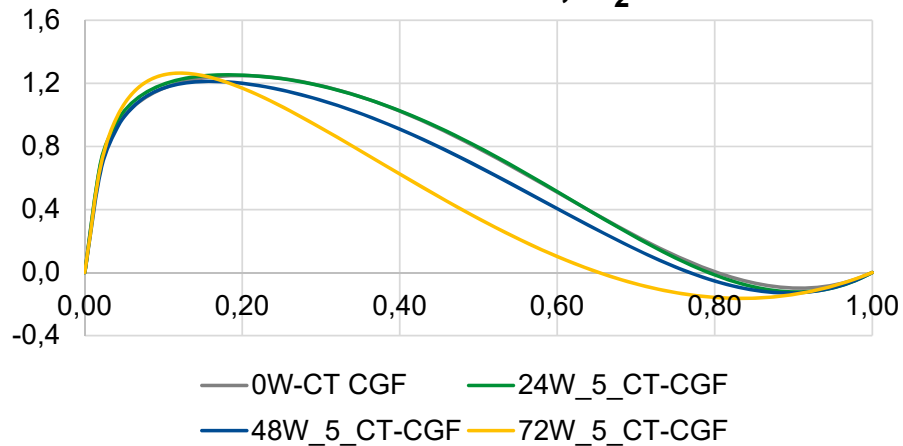
3. 55 % r.F., N₂



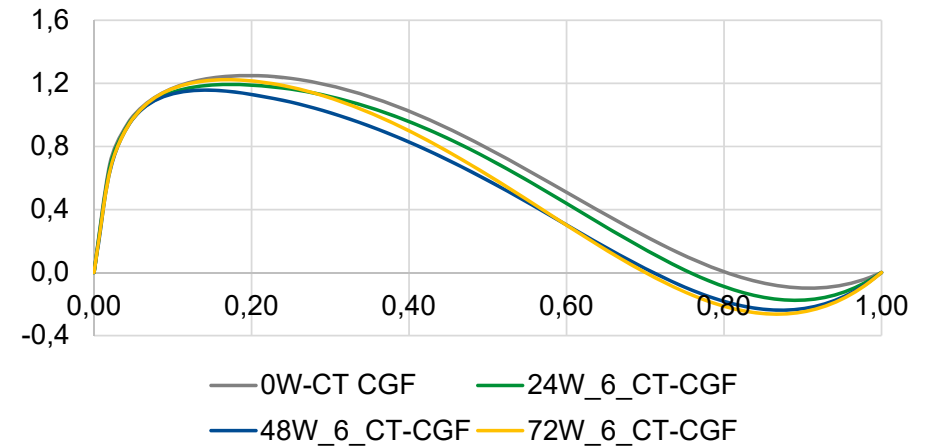
5. 55 % r.F., Luft



4. 85 % r.F., N₂



6. 85 % r.F., Luft



Boehm Titration

- CSC AK11:
 - Viele oxidische Oberflächengruppen bereits zu Beginn der Lagerung
 - Anzahl und Dichte oxidischer Oberflächengruppen nahezu unabhängig von Lagerungsintervallen und -bedingungen
- DC PH50, CT CGF und DGF:
 - Deutlich geringere Anzahl an oxidischen Oberflächengruppen zu Beginn
 - Zunahme der oxidischen Oberflächengruppen mit zunehmender relativer Feuchte
 - Bei Lagerung unter Luft geringfügig stärkere Zunahme der oxidischen Oberflächengruppen als unter N_2

Exzess-Isothermen

- Keine Verschiebung des azeotropen Punktes bei Lagerung unter Vakuum, N_2 und in der Halle → keine Veränderung der Adsorptionspräferenz infolge konstanter Oberflächenpolarität
- CSC AK11:
 - Azeotroper Punkt bleibt gleich → keine Veränderung der Adsorptionspräferenz infolge konstanter Polarität
- CT CGF, CT DGF und DC PH50:
 - Verschiebung des azeotropen Punktes mit zunehmender Feuchte und Lagerungsdauer nach links
→ Adsorptionspräferenz von Aceton nimmt infolge höherer Anzahl polarer Oberflächengruppen zu



Ergebnisse Durchbruchversuche

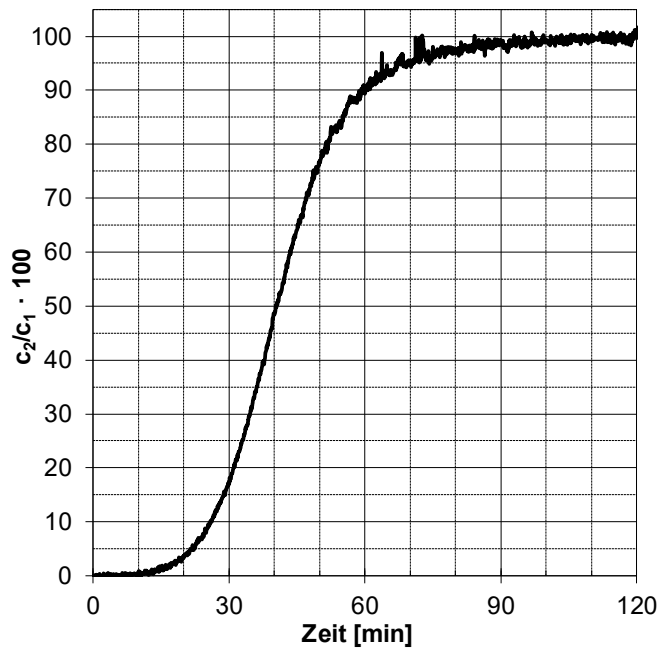
Gas	Start	0,5 Jahre	1 Jahr	1,5 Jahre	2 Jahre
NH ₃	X				X
SO ₂	X				X
NO ₂	X	X	X	X	X
Toluol	X	X	X	X	X
Butan	X	X	X	X	X
Propan	X				X

Versuchsbedingungen:

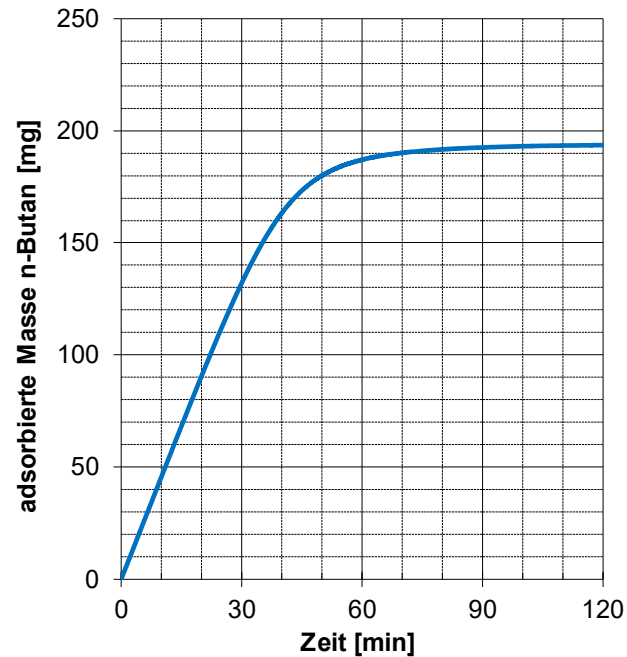
- VOC 80 ppm
- NH₃, SO₂, NO₂ 30 ppm
- 23 °C
- 50 % r. F.
- 0,2 m/s
- Adsorberdurchmesser 50 mm
- Sorbensmasse 2 g/6 g (bzw. Volumenäquivalent)

- zum Halbjahresintervall Test von Proben aus Exsikkatoren 2-6
- zum Jahresintervall Test von Proben aus Exsikkatoren 1-6 + Halle

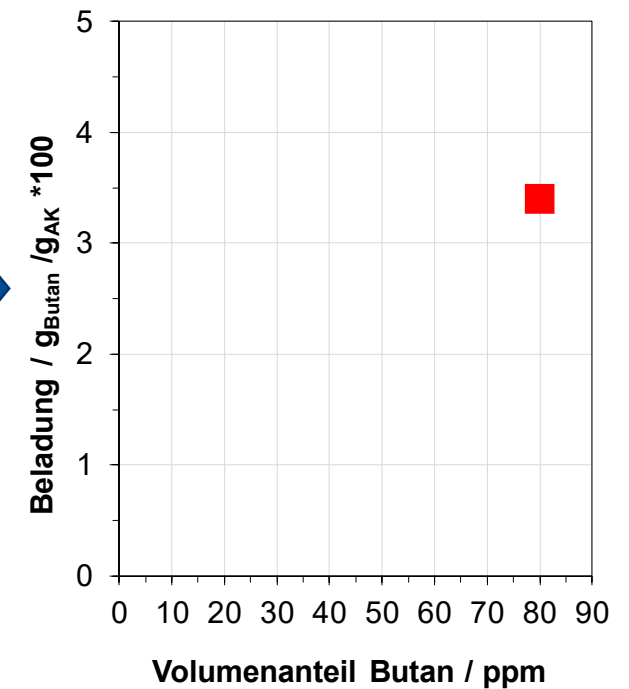
Durchbruchskurve



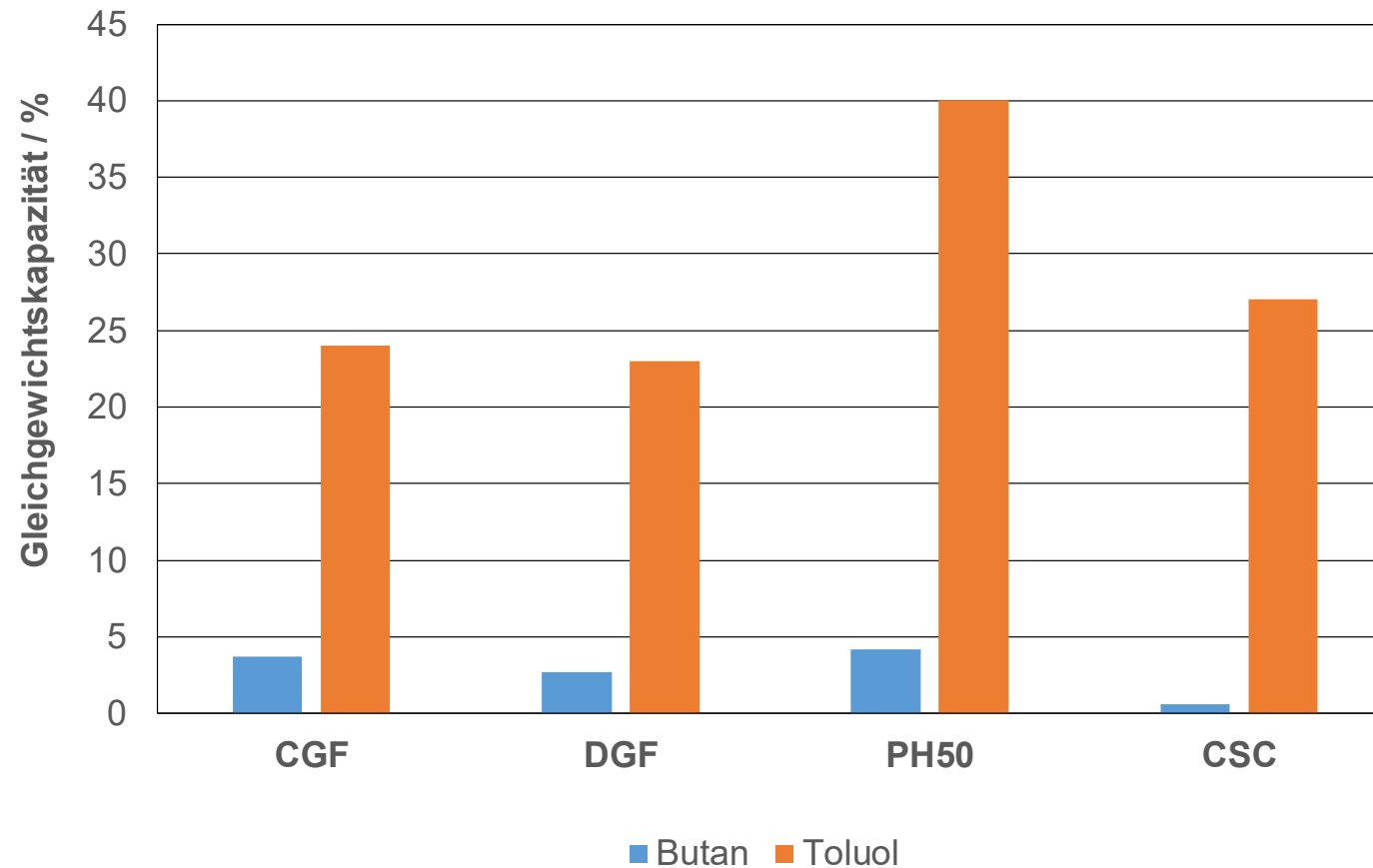
Verlauf adsorbierte Masse



Isothermenwert bei 23 °C Gleichgewichtskapazität



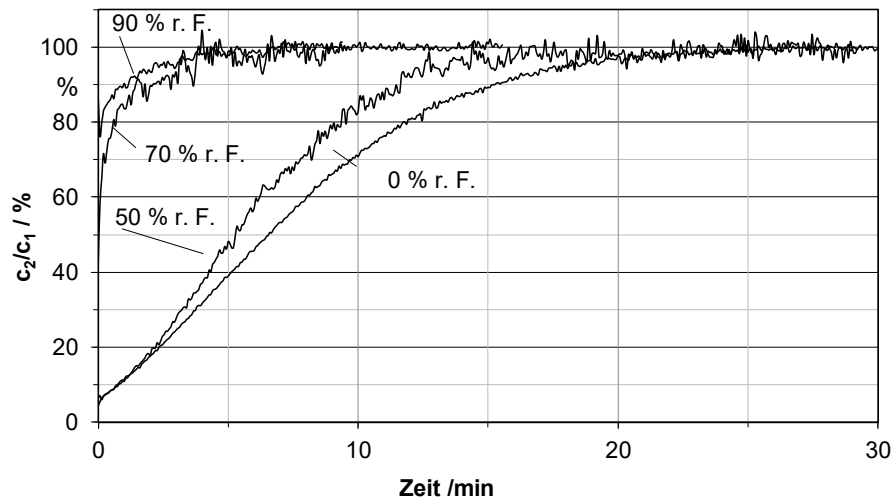
Beispiel: CGF - 6 g - n-Butan - 80 ppm - 0,2 m/s - 23 °C - 50 % r. F.



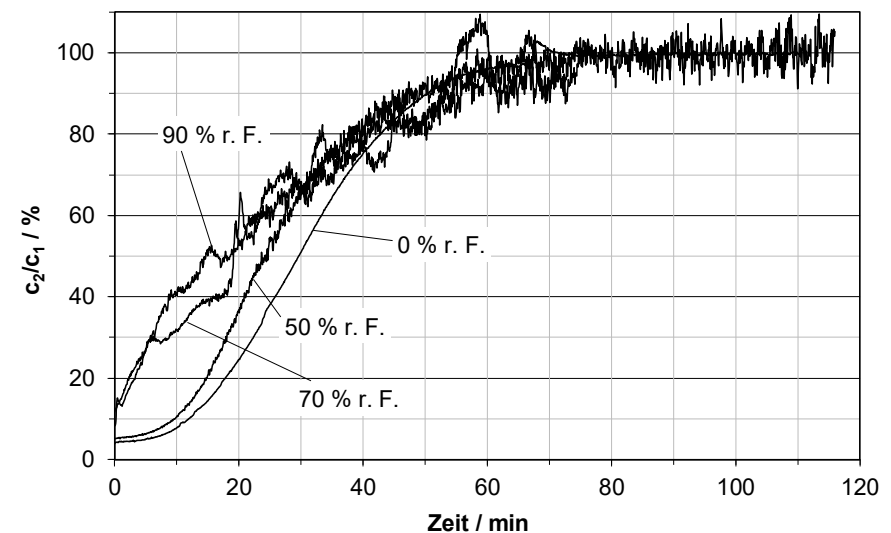
Versuchsbedingungen - 6 g - 80 ppm - 0,2 m/s - 23 °C - 50 % r. F.

Durchbruchversuche: 80 ppm, 23 °C, 0,2 m/s, 0,8 g kokosnussbasierte Aktivkohle

n-Butan

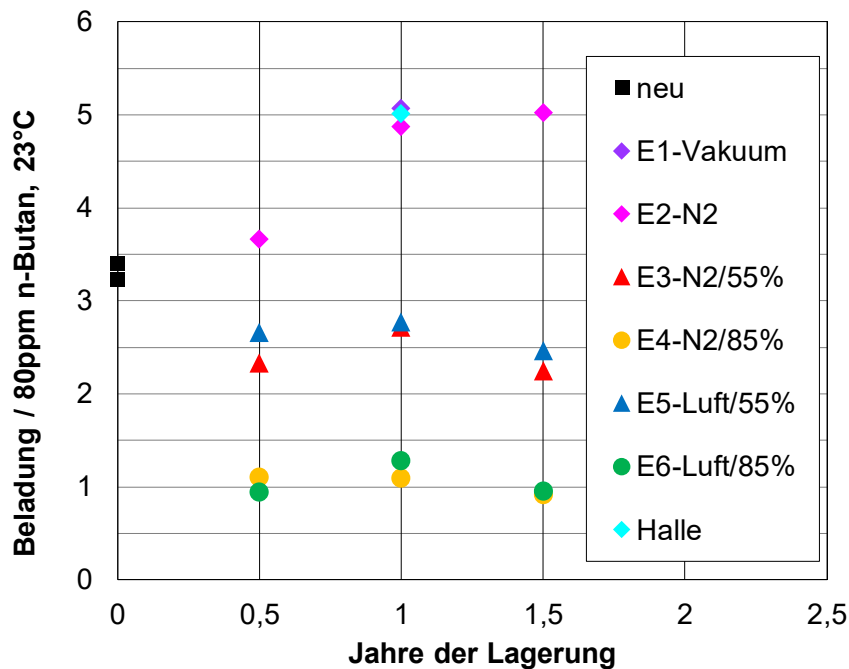


Toluol

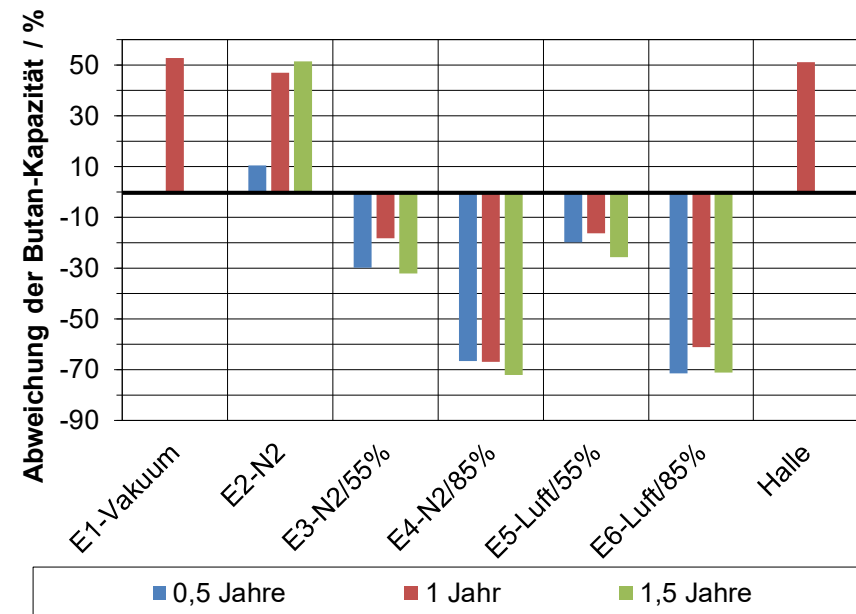


Gleichgewichtskapazitäten bei 23 °C, 50 % r. F., 80 ppm: Butan 3,3 %, Toluol 24,5 %

Kapazität als Funktion von Zeit und Lagerart

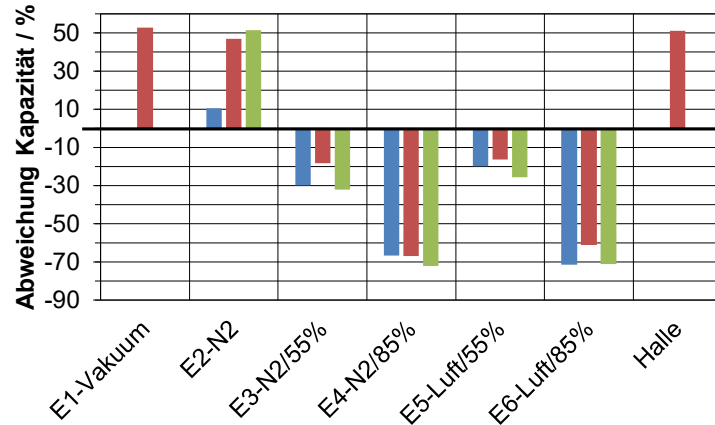


Prozentuale Veränderung der Kapazität in Abhängigkeit von Lagerbedingung und Zeit

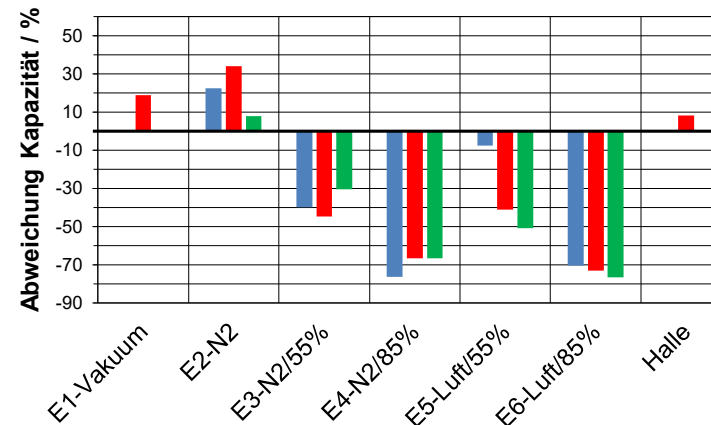


Beispiel: CGF - 6 g - n-Butan - 80 ppm - 0,2 m/s - 23 °C - 50 % r. F.

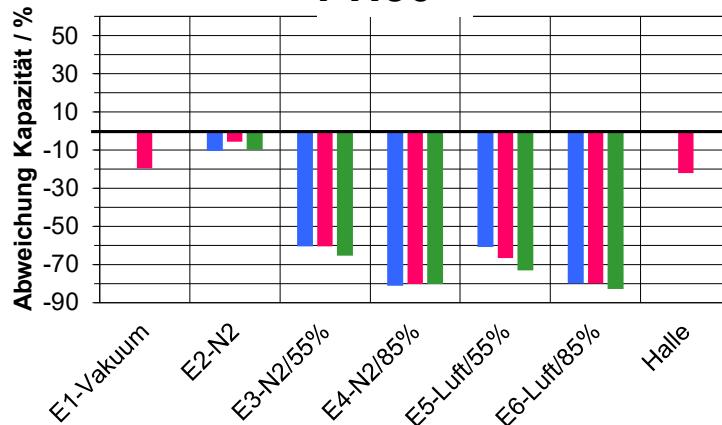
CGF



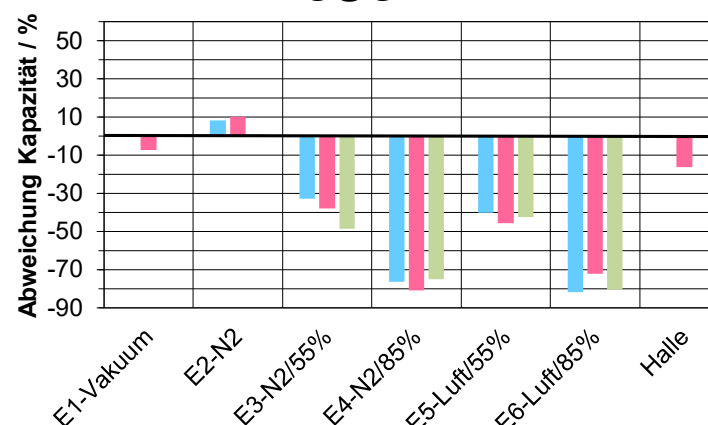
DGF



PH50

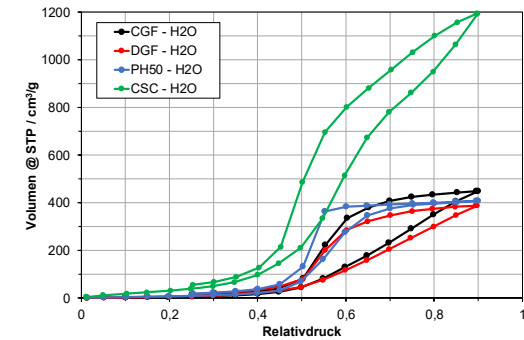


CSC

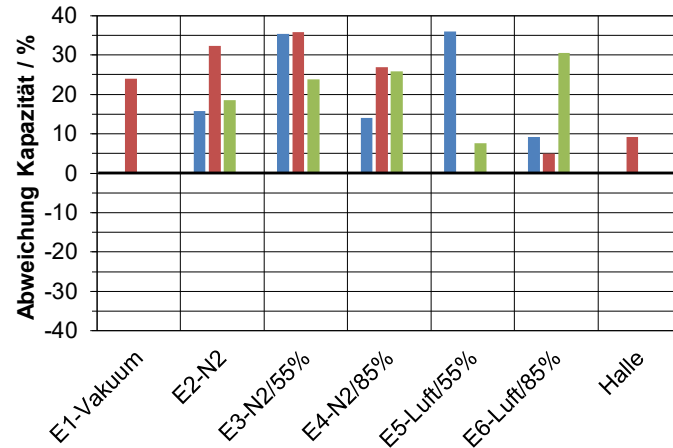


■ 0,5 Jahre ■ 1 Jahr ■ 1,5 Jahre

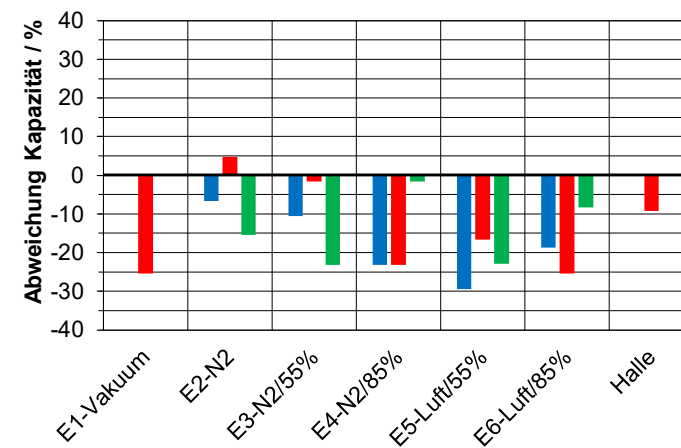
Wasserdampf- isothermen am Start



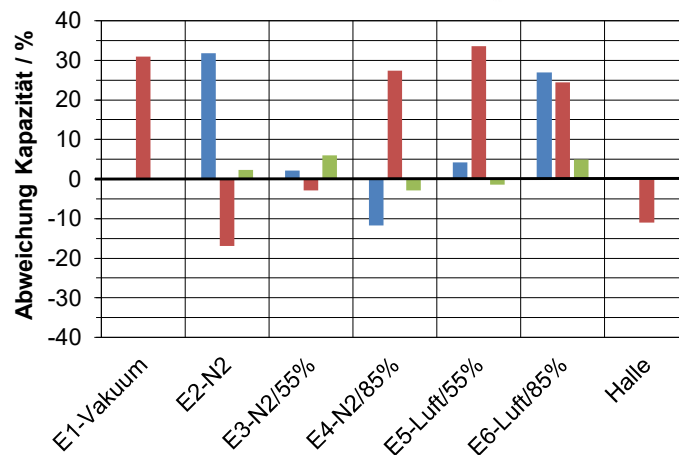
CGF



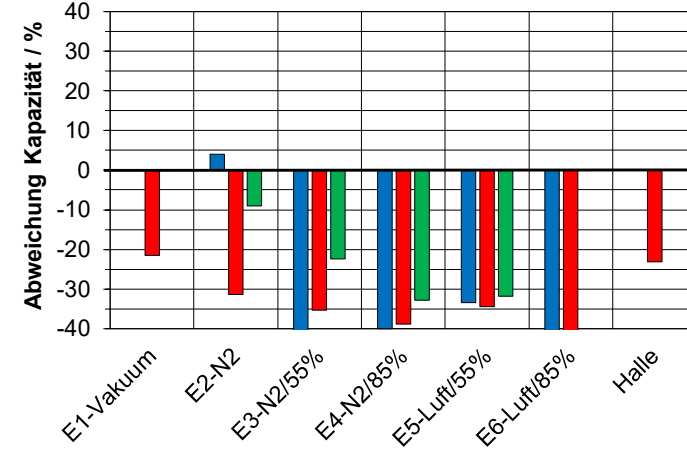
DGF

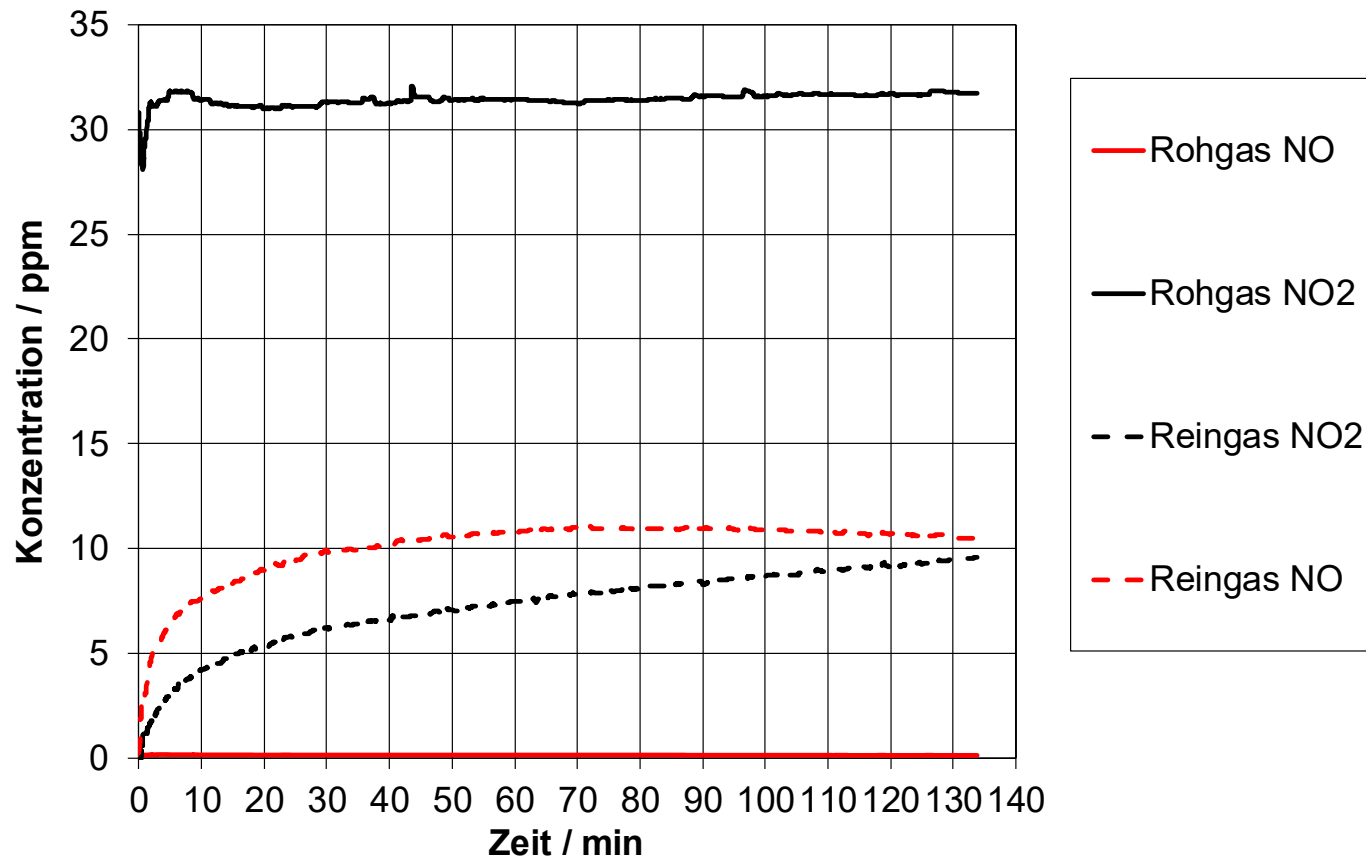


PH50

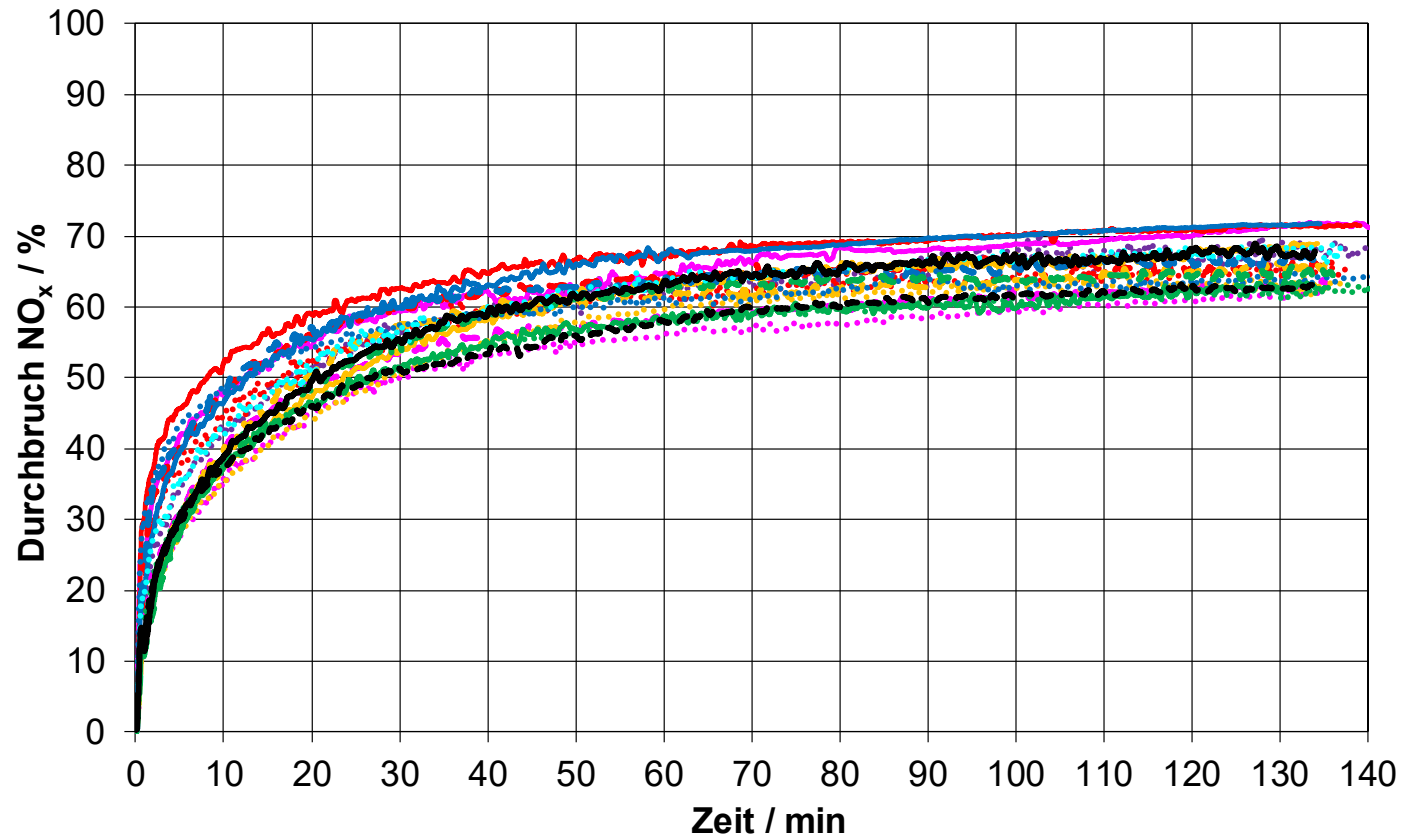


CSC



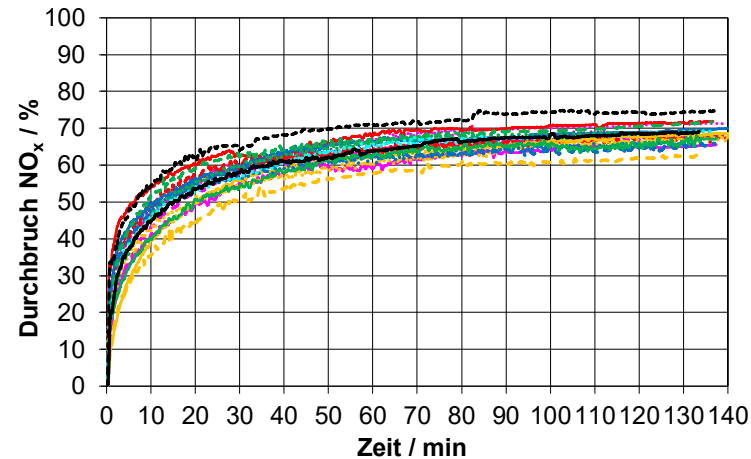


Beispiel: CGF - 2 g - NO_2 - 30 ppm - 0,2 m/s - 23 °C - 50 % r. F.

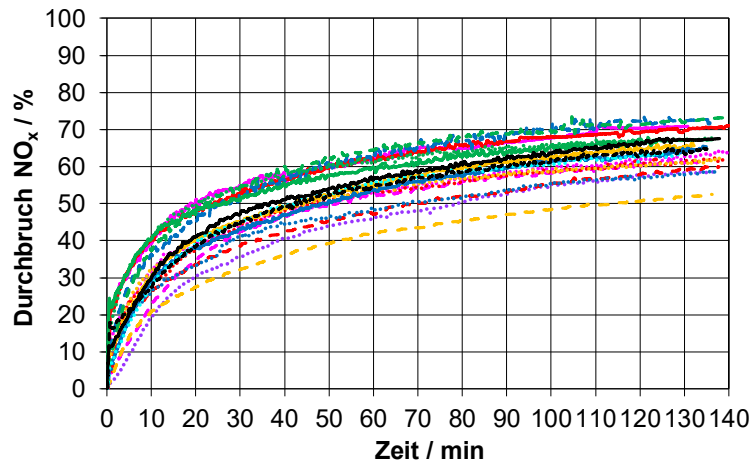


CGF, 30 ppm NO₂, 2 g Sorbens bzw. Volumenäquivalent, 0,2 m/s, 23 °C, 50 % r. F.

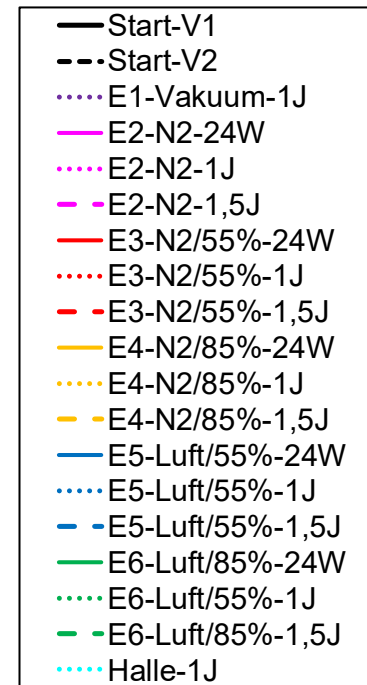
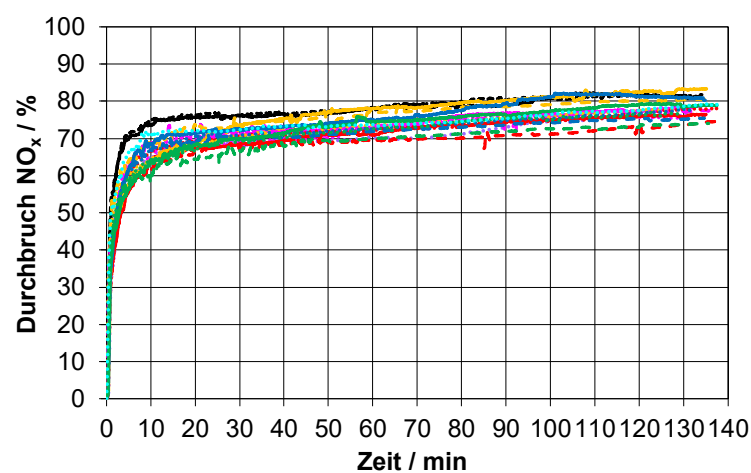
DGF



PH50



CSC



Butan

- bei allen in feuchter Atmosphäre gelagerten Aktivkohlen deutlicher Kapazitätsverlust
- der maximale Kapazitätsverlust der in feuchter Atmosphäre gelagerten Aktivkohlen unterscheidet sich nicht signifikant
- bei allen Aktivkohlen erkennbar stärkerer Kapazitätsverlust bei Lagerung bei höherer Feuchte, am stärksten ausgeprägt bei CGF, am geringsten bei PH50
- kein systematischer Einfluss der Lagerdauer erkennbar
- Kapazitätsverlust bei in feuchter Umgebung gelagerter Aktivkohle unabhängig von Atmosphäre
- kein einheitlicher Einfluss bei Lagerung im Vakuum, in N₂ und Halle

Toluol

- große und uneinheitliche Schwankungen bei der Gleichgewichtskapazität
- Ursachen bisher nicht nachvollziehbar

NO₂

- Schwankungen im Bereich von ca. ± 10 %, aber keine eindeutige Änderung der NO_x-Abscheidung in Abhängigkeit der Lagerungsbedingung



Ausblick

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

Startwerte

24 Wochen ✓

1 Jahr ✓

1,5 Jahre ✓

2 Jahre

**Arbeitspaket 5:**

Ermittlung physikalischer
Zusammenhänge der
lagerungsbedingten Alterung
von Aktivkohlen

**Berichtswesen:**

Zwischenberichte ✓

Abschlussberichte

Projektbegleitende
Ausschüsse ✓



Durchbruchversuche

NO₂: ersatzloser Verzicht auf Tests nach Lagerung von 2 Jahren

Toluol: Verzicht auf Tests nach Lagerung von 2 Jahren, jedoch

- Durchbruchtests an erneut konditionierter Aktivkohle
(Trennung der Effekte von Oberflächenchemie/Feuchtigkeit in Poren)
- Durchbruchtests mit trockener Luft als Trägergas

Butan: - Vorgehen wie geplant (Beleg zeitlicher Verlauf des Feuchteinflusses)

- Vorgehen wie bei Toluol

SO₂ - Test nach Lagerung von 2 Jahren an ausgewählten Proben oder vollumfänglich

NH₃ - Test nach Lagerung von 2 Jahren an ausgewählten Proben oder vollumfänglich

Propan - Test nach Lagerung von 2 Jahren an ausgewählten Proben oder vollumfänglich



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!