

Schlußbericht für den Zeitraum : 01.08.03 bis 31.12.05

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWi über die



geförderten Forschungsvorhaben

Forschungsthema :

**Untersuchung des dynamischen Adsorptionsverhaltens von
Dünnschichtfiltern am Beispiel der Kfz-Innenraumfiltern**

- Abschlussbericht 01.08.2003-31.12.2005 -

Inhaltsverzeichnis	1	
1	Problemstellung, Forschungsziel und Lösungsweg	3
2	Durchgeführte Arbeiten zu den Arbeitsschritten, Lösungsweg und Ergebnisse	6
2.1	Ermittlung von Parametersätzen für die experimentellen Untersuchungen von Kfz-Innenraumfiltern	6
2.1.1	Relevante Schadgase und ihre typischen Konzentrationsbereiche	6
2.1.2	Relevante Temperaturen und relative Luftfeuchten	13
2.2	Gesundheitliche Relevanz von Schadgasen in der Atemluft	15
2.3	Experimentelle Aufnahme von Durchbruchkurven bei relevanten Umgebungsbedingungen	24
2.4	Untersuchungen zum Adsorptionsgleichgewicht durch Projektgruppe I	28
2.4.1	Ermittlung von Gleichgewichtswerten mit Hilfe der Strömungsmethode	28
2.4.2	Isothermenmodelle	30
2.4.3	Anpassung der D-R-Isothermen-Gleichung an die Messwerte der Einzelkomponentenadsorption von Wasserdampf	32
2.4.4	Anpassung der D-A-Isothermen-Gleichung an die Messwerte des binären Toluol-Wasserdampf-Gleichgewichtes	33
2.4.5	Übertragung von binären Toluol-Wasserdampf-Isothermen auf andere Temperaturen	33
2.4.6	Übertragung von binären Toluol-Wasserdampf-Isothermen auf andere relative Luftfeuchten	34
2.4.7	Anpassung der D-R-Isothermen-Gleichung an die Messwerte des binären n-Butan-Wasserdampf-Gleichgewichtes	36
2.4.8	Übertragung von binären n-Butan-Wasserdampf-Isothermen auf andere Temperaturen	36
2.4.9	Übertragung von binären n-Butan-Wasserdampf-Isothermen auf andere relative Luftfeuchten	37
2.5	Ergänzende Untersuchungen zum Adsorptionsgleichgewicht durch Projektgruppe II	40
2.5.1	Simultanes Thermoanalysen-Gerät (STA 409)	40
2.5.2	Desorptionsuntersuchung organischer Komponenten mittels STA 409	43
2.5.2.1	Beladung Butan	43
2.5.2.2	Beladung Toluol	45
2.5.2.3	Vergleich der Beladung von Toluol mit Butan	47
2.6	Berechnung des dynamischen Adsorptionsverhaltens	49
2.6.1	Untersuchungen zur Kinetik	49
2.6.2	Modellierung des dynamischen Adsorptionsverhaltens	52
2.7	Analyse gebrauchter Kfz-Innenraumfilter	55

2.8	Untersuchungen bzgl. Chemisorptionsvorgängen – Adsorptions- und Desorptionsuntersuchung SO ₂	65
2.8.1	Adsorptionsuntersuchung	65
2.8.2	Desorptionsuntersuchung	72
2.9	Einfluss der Temperatur auf die Restbeladung nach der Desorption	77
2.10	Einfluss der Filterkonditionierung auf die Filterprüfung	78
3	Zusammenfassung und Ausblick	80
4	Nomenklatur	81
5	Literaturverzeichnis	82
6	Forschungsstellen und Unterschriften	85

Abschlussbericht zum Projekt
„Untersuchung des dynamischen Adsorptionsverhaltens von Dünnschichtfiltern
am Beispiel der Kfz-Innenraumfilter“
08/2003 – 12/2005

1. Problemstellung, Forschungsziel und Lösungsweg

Kfz-Innenraumfilter schützen Fahrzeuginsassen vor Partikeln und Schadgasen in der Außenluft. Die adsorptive Abscheidung der Schadgase an dünnen Schichten Aktivkohle wird erheblich beeinflusst durch die Umgebungsbedingungen Temperatur und relative Luftfeuchte. Diese unterliegen naturgemäß starken Schwankungen im Tages- und Jahrgang. Die Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von Schadgasen in feuchter Luft unter derartigen dynamischen Umgebungsbedingungen war Schwerpunkt dieses Projektes. Wie im Antrag beschrieben, erfolgte eine Unterteilung in die folgenden 9 Arbeitsschritte:

1. Definition der Parametersätze für die experimentellen Untersuchungen aus typischen Häufigkeitsverteilungen für Temperatur und relative Luftfeuchte,
2. Experimentelle Aufnahme von Durchbruchkurven unter realitätsnahen Bedingungen bei unterschiedlichen Temperaturen und rel. Feuchten,
3. Bewertung der unterschiedlichen Belastungsfaktoren hinsichtlich ihrer Gesundheitsrelevanz,
4. Bestimmung der Gleichgewichtsdaten für die Adsorption,
5. Untersuchung gebrauchter Innenraumfilter hinsichtlich ihrer Beladungen an Kohlenwasserstoffen, Schwefel und Stickstoff,
6. Untersuchung der Wirksamkeit aktiver Systeme,
7. Berechnung des dynamischen Adsorptionsverhaltens,
8. Untersuchung bezüglich Chemisorptionsvorgängen,
9. Erarbeitung einer Regenerationsmethode der Aktivkohlefilter.

Zu Beginn des Projektes stand die Untersuchung und Bestimmung von relevanten Umgebungsbedingungen, d. h. Temperaturen, relativen Luftfeuchten, Schadstoffarten sowie von typischen Schadstoffkonzentrationen bei der Kfz-Innenraumfiltration durch die Projektgruppe III des IUTA. Die gesundheitlichen Auswirkungen von relevanten Schadgasen wurden ermittelt und bewertet. Als Ergebnis wurde ein Parameterfeld für zu untersuchende Temperaturen und Feuchten festgelegt. Als Schadgase wurden in Anlehnung an DIN 71460, Teil 2, Toluol und n-Butan ausgewählt.

Der zweite Arbeitsschritt beinhaltete die experimentelle Aufnahme von Durchbruchkurven dieser Schadgase durch dünne Aktivkohleschichten bei den ausgewählten Umgebungsbedingungen am Filterprüfstand der Universität Duisburg-Essen. Die Versuchsergebnisse wurden in den Arbeitsschritten 4 und 7 zur Bestimmung der

Parameter zum Adsorptionsgleichgewicht und zur Kinetik verwendet, die zur Berechnung von Durchbruchkurven unter dynamischen Bedingungen notwendig sind. Die Modellierung der dynamischen Adsorption stellt einen Schwerpunkt dieses Projektes dar. Der genannten Arbeitsabschnitte wurden von der Projektgruppe I an der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Bei der Bestimmung der binären Gleichgewichte war zusätzlich die Projektgruppe II (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg) tätig. Es wurde eine effektive Methode zur Ermittlung von Isothermen als charakteristische Kennzeichnung der Gleichgewichtsbeladung unter den gegebenen Bedingungen des Projektes erarbeitet. Dabei wurden jeweils die besten Voraussetzungen zur Beladung des Adsorbens (Uni Duisburg, Versuchsanlage zur Prüfung von Kfz-Innenraumfiltern) und der Desorption (Uni Halle, Gerät zur Simultanen Thermischen Analyse, STA 409 der Firma Netzsch) gekoppelt. Nach entsprechender Kalibrierung wurden eine Vielzahl von mit Butan oder Toluol beladenen Aktivkohleproben untersucht und die Ergebnisse für die Ableitung von Isothermen genutzt. Bei den Untersuchungen wurde festgestellt, dass die Feuchte der Luft während der Adsorption einen großen Einfluss auf die Beladung der Aktivkohle mit organischer Komponente ausübt. Der Einfluss der Feuchte wurde deshalb, detaillierter als im ursprünglichen Programm vorgesehen war, untersucht.

Als weiterer wichtiger Aspekt der Innenraumfiltration wurden die gesundheitlichen Auswirkungen von Schadgasen in der Umgebungsluft auf Menschen untersucht und bewertet. Den Brückenschluss zur Praxis stellten die Analysen von gebrauchten Kfz-Innenraumfiltern dar. Diese Arbeiten führte die Projektgruppe III (IUTA, Duisburg) durch.

Des Weiteren wurden an der Universität Halle-Wittenberg Untersuchungen zu Chemisorptionsvorgängen durchgeführt. Als typisch für eine Chemisorption kann die Adsorption der sauren Gaskomponente Schwefeldioxid angesehen werden. Es ist bekannt, dass die unbehandelte Aktivkohle durch aktive Zentren an der inneren Oberfläche ein natürliches Sorptionspotenzial besitzt. Mit den Untersuchungsergebnissen kann gezeigt werden, wie dieses Potenzial genutzt werden kann. Das betrifft z. B. Kapazitätserhöhung durch Mehrfachbeladung. Über die Thermoanalyse konnte ermittelt werden, in welchen verschiedenen Spezies das an der Aktivkohle gebundene Schwefeldioxid vorliegt. Auch hierbei wurde festgestellt, dass durch den Feuchtegehalt der Luft bzw. der Aktivkohle ein wesentlicher Einfluss auf die Beladbarkeit der Aktivkohle mit Schwefeldioxid vorliegt. Mit den Untersuchungsergebnissen kann abgeschätzt werden, welche Restbeladung der Komponenten im Falle einer beabsichtigten Regenerierung der Aktivkohle in Abhängigkeit von der Temperatur verbleibt.

Auf die Untersuchung der Wirksamkeit aktiver Systeme (Arbeitsschritt 6) wurde in Absprache mit dem projektbegleitenden Ausschuss (siehe Zwischenbericht für das Jahr 2004) zugunsten der Berechnung des dynamischen Adsorptionsverhaltens

(Arbeitsschritt 7) verzichtet. Ebenso wurde anstelle der Erarbeitung einer Regenerationsmethode für die Aktivkohlefilter (Arbeitsschritt 9) eine Studie zu den Auswirkungen der Konditionierung auf das Testergebnis durchgeführt. Dieses Thema wurde bei den 3 Sitzungen des Projektbegleitenden Ausschusses mehrfach als praxisrelevant angesprochen. Die Ergebnisse werden direkt von dem Leiter der Projektgruppe I in die Normungsarbeit des FAKRA zur DIN 71460 eingebracht.

Die Entscheidungen, einzelne Arbeitsschritte zu modifizieren, spiegeln die konstruktive Zusammenarbeit von Vertretern der Industrie und den Projektgruppen wieder. Über die gesamte Dauer des Projektes zeigte sich das Interesse der Industrie an der Thematik und auch die wirtschaftliche Bedeutung durch die hohe Teilnehmerzahl an den Sitzungen des Projektbegleitenden Ausschusses.

Bei der GVC-Jahrestagung 2005 und der Filtech 2005, jeweils in Wiesbaden, wurden die Ergebnisse dem breiten Fachpublikum vorgestellt. Ebenso wird dies im März 2006 beim Symposium textile Filter in Chemnitz sowie der Achema 2006 erfolgen. Daraus sind folgende Veröffentlichungen hervorgegangen: Sager et al. (2005 a), Sager et al. (2005 b).

Die Ergebnisse führten zu einem besseren Verständnis der dynamischen Adsorptionsvorgänge und können direkt zur optimierten Gestaltung von Dünnschichtfiltern verwendet werden.

2. Durchgeführte Arbeiten zu den Arbeitsschritten, Lösungsweg und Ergebnisse

2.1 Ermittlung von Parametersätzen für die experimentellen Untersuchungen von Kfz-Innenraumfiltern

Die Definition der Parameter, die zur realitätsnahen Simulation des Verhaltens von Dünnschichtfiltern am Filterprüfstand herangezogen werden sollen, erfordert die Kenntnis relevanter Schadgase, die auf der Fahrbahn und im Innenraumbereich von Kraftfahrzeugen auftreten, sowie die Ermittlung typischer Konzentrationsbereiche für diese Stoffe. Darüber hinaus ist der Einfluss klimatischer Bedingungen auf das Ad- bzw. Desorptionsverhalten der Filter, wie bereits im Zwischenbericht dargestellt, zu beachten. Dazu ist die Kenntnis des örtlichen Klimas, das durch die Parameter Lufttemperatur, Wasserdampfgehalt und relative Feuchte charakterisiert wird, notwendig. Da diese klimatischen Kenngrößen regional erheblich differieren und eine Mittelwertbildung zu einer unerwünschten Nivellierung der Tagesschwankungen führen würde, besteht die Notwendigkeit sich auf die Betrachtung einzelner Standorte zu beschränken, die die regionalen Unterschiede (Bebauung, Gewässer etc.) möglichst repräsentativ wiedergeben. Klimadaten sind regional abhängig in verschiedener Form im Internet zugänglich und können auf diese Weise bei der Auswertung der experimentellen Daten beachtet werden.

2.1.1 Relevante Schadgase und ihre typischen Konzentrationsbereiche

Schadgase am Fahrbahnrand

In der Tabelle III-1 sind typische Immissionskonzentrationen und Grundbelastungswerte, die aus der Literatur ab dem Jahr 2000 entnommen wurden, zusammengefasst.

Tab. III-1: Typische Konzentrationsbereiche relevanter Schadgase an Kraftfahrzeugstraßen und Grundbelastungswerte [1,2,3,4,5,6,8,9,10,11,12]

Schadstoffkomponente	Bezugswert	Ländliche Gebiete	Stadtstraßen	Autobahnen	städtische Grundbelast. ¹⁾	bundesweite Grundbelast. ²⁾
Kohlenmonoxid [mg/m ³]	1/2 h-HW JMW	< 0,5	10 – 15 0,5 - 2	3 – 6 1	5 – 10 < 1	≤ 1 < 0,5
Stickstoffmonoxid [µg/m ³]	1/2 h-HW JMW		700 – 1200 30 - 90	500 – 1000 20 - 70	400 – 700 10 - 40	< 100 ≤ 10
Stickstoffdioxid [µg/m ³]	1/2 h-HW JMW	5 - 35	100 – 300 30 - 70	100 – 200 30 - 60	100 – 200 30 - 60	< 100 ≤ 150
Schwefeldioxid [µg/m ³]	1/2 h-HW JMW	2 - 10	40 – 500 5 - 40	< 220	3 - 11	
Ozon [µg/m ³]	1/2 h-HW JMW	200 – 250 40 - 50	160 – 180 30 - 50	40		
Blei [µg/m ³]	JMW		0,02 - 0,05	< 0,05	< 0,02	< 0,01
Ruß [µg/m ³]	JMW	< 1,5	3 - 10	3 - 6	2 - 4	≤ 1

Schadstoffkomponente	Bezugswert	Ländliche Gebiete	Stadtstraßen	Autobahnen	städtische Grundbelast. ¹⁾	bundesweite Grundbelast. ²⁾
Summe org. Verbind. o. Methan [mg/m ³]	1/2 h-HW JMW		0,5 – 1 0,05 - 0,1	0,5 – 1 < 0,1	0,5 – 1 0,05 - 0,1	< 0,2 < 0,05
Benzol [µg/m ³]	JMW	1 - 2,5	3 - 5	2 - 3	1,5 - 2	≤ 1
Feinstaub PM ₁₀ [µg/m ³]	JMW	15 - 20	30 - 40	20 - 30	19 - 33	

1/2 h-HW: höchster Halbstunden Mittelwert
 JMW: Jahresmittelwert
 1) Großstadt im Ballungsgebiet
 2) bei mittleren Durchmischungsverhältnissen

Die zeitliche Konzentrationsverteilung der in Tabelle III-1 angegebenen Substanzen richtet sich überwiegend nach dem Verkehrsaufkommen an den Straßen, d.h., dass erhöhte Immissionskonzentrationen zu den Hauptverkehrszeiten am Morgen und am Abend auftreten. Eine Ausnahme stellt hierbei bodennahes Ozon dar, welches insbesondere unter intensiver Sonneneinstrahlung durch fotochemische Umwandlungen mit Stickoxiden (NO_x), Kohlenwasserstoffen (CH) und Kohlenmonoxid (CO) gebildet wird. Deshalb nehmen die Ozonwerte im Tagesverlauf zeitversetzt zu den in Kfz-Abgasen emittierten Substanzen zu. Spitzenwerte werden daher insbesondere bei schönem Wetter am Nachmittag erreicht. Aufgrund von Rückreaktionen mit den Abgasbestandteilen (insbesondere beim Wegfall der Sonneneinstrahlung) kann bodennahes Ozon wieder abgebaut werden, weshalb die Ozonbelastung an besonders verkehrsreichen Straßen in der Regel niedriger ist als am Stadtrand oder in den angrenzenden ländlichen Gebieten. Abb. III-1 zeigt beispielhaft den Tagesverlauf der CO-, NO-, NO₂- und O₃-Immissionskonzentrationen an einer Großstadtstraße während eines typischen Sommertags.

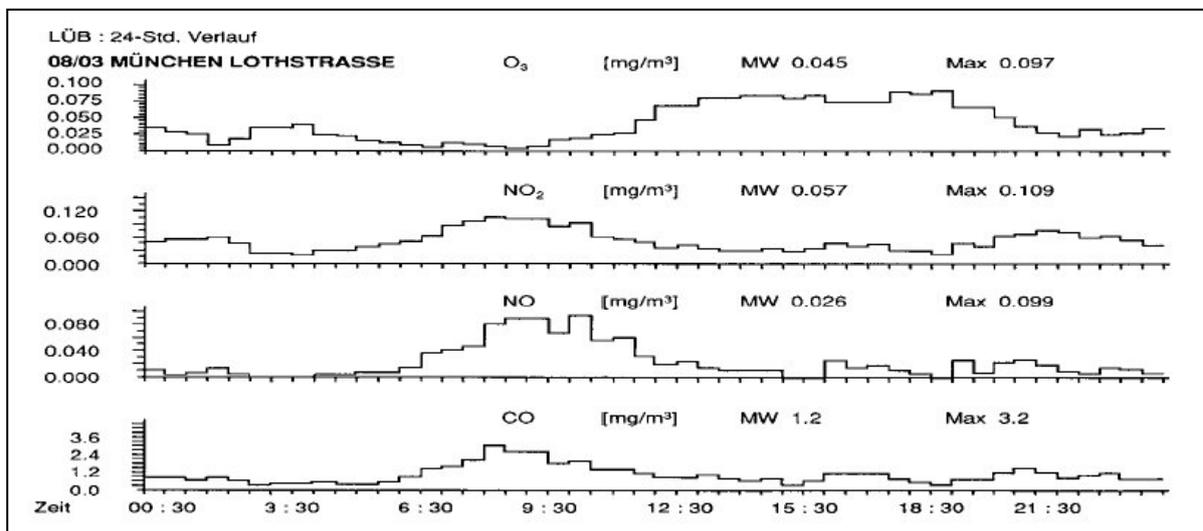


Abb. III-1: Typischer sommerlicher Tagesverlauf der CO-, NO-, NO₂- und O₃-Immissionskonzentrationen an einer Großstadtstraße [1]

Schadgase im Kfz-Innenraum

Die Schadstoffkonzentration in Kfz-Innenräumen ist vorrangig von den Konzentrationen in der unmittelbaren Umgebungsluft abhängig, die im Wesentlichen durch die

Abgasemissionen der Fahrzeuge geprägt ist, welche den befahrenen Verkehrsweg nutzen. Durch die Lüftung der Fahrzeuge gelangt die Umgebungsluft in den Innenraum. Zugleich erfolgt ein kontinuierlicher Austausch der Innenraumlufte. Je nach eingestellter Lüfterstufe variiert der Luftaustausch des Fahrgastraums zwischen mehrmals pro Minute bis mehrmals pro Stunde. Bedingt durch die hohe Luftaustauschrate ist in Kfz-Innenräumen durchschnittlich mit vergleichbar hohen Schadstoffkonzentrationen wie in der Außenluft zu rechnen, was auch durch die weiter unten dargestellten Ergebnisse diesbezüglicher Untersuchungen für die dort ermittelten Substanzen weitgehend bestätigt wird.

Allerdings konnte in verschiedenen Untersuchungen nachgewiesen werden, dass die Schadstoffkonzentrationen vom Fahrbahnrand zur Straßenmitte z. T. stark zunehmen. So wurden in einer 1978 durchgeführten Untersuchung, welche die Bestimmung der Konzentrationsgradienten von CO, NO und NO₂ an einer vierspurigen Straße in Frankfurt a.M. zum Ziel hatte, für CO und NO in der Straßenmitte ca. um den Faktor 3 und für NO₂ ca. um den Faktor 1,5 bis 2 erhöhte Konzentrationswerte gegenüber dem Straßenrand gemessen. Abb. III-2 zeigt die bei der Untersuchung ermittelten Konzentrationsgradienten sowie die jeweiligen Standardabweichungen für die Messungen in der Straßenmitte (vertikale Linien).

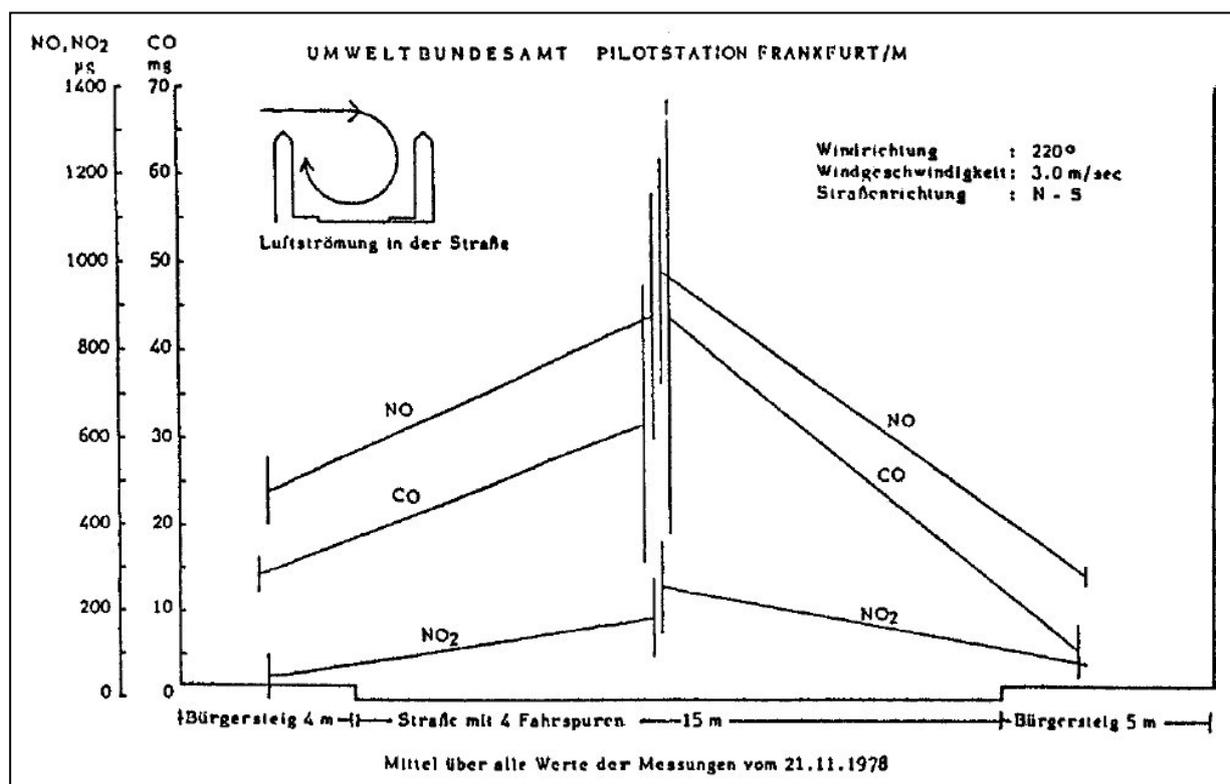


Abb. III-2: Konzentrationsgradienten für CO, NO und NO₂ zwischen Straßenmitte und Bürgersteig einer vierspurigen Straße in Frankfurt a.M. [14] (nach [15])

Obwohl die absolute Höhe der 1978 ermittelten Konzentrationswerte nicht mehr repräsentativ für die heutige Emissionssituation ist, lässt sich aus den festgestellten Konzentrationsgradienten ableiten, dass die Schadstoffbelastung in Kfz-Innenräumen - trotz hoher Luftaustauschraten - wesentlich höher sein kann, als die Schad-

stoffgehalte, die von den am Straßenrand installierten Messstationen ausgewiesen werden. Hinzu kommt, dass die Mehrzahl der behördlichen Messstationen die Schadstoffkonzentrationen in einer Höhe von 3,5 - 5 m erfassen, die Ansaugung der "Frischluff" durch das Gebläse von Kraftfahrzeugen aber in einer Höhe von ca. 0,8 – 1,2 m erfolgt. Diesbezüglich wurden in einer 1992 durchgeführten Untersuchung, bei der die durch den Kfz-Verkehr verursachten Schadstoffimmissionen in einer Höhe von 1,2 m mit den Konzentrationswerten in einer Höhe von 4,5 m verglichen wurden, das Vorliegen eines vertikalen Konzentrationsgradienten nachgewiesen. Im Einzelnen wurden beim Vergleich der ½-Stunden-Mittelwerte in 1,2 m Höhe bei NO um 95 %, bei NO₂ um 18 %, bei CO um 61 % und bei PAH um 103 % erhöhte Konzentrationswerte gegenüber der Messung in 4,5 m Höhe festgestellt. [16]

Aktuelle Studien, die die gesamte Bandbreite relevanter Schadstoffe berücksichtigen, liegen nicht vor bzw. wurden im Auftrag von Industrieunternehmen erstellt und sind nicht zugänglich. Vereinzelt durchgeführte Untersuchungen zu dieser Thematik beziehen sich meist auf die Substanzklassen der als kanzerogen eingestuft, leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffe (VOC) und Feinstäube (PM_{2,5}, PM₁₀). Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind nachfolgend dargestellt.

Eine Diplomarbeit [17], die an der FH Krefeld am Institut für Instrumentelle Analytik und Umweltschutzanalytik durchgeführt wurde, hatte die Ermittlung von Konzentrationswerten flüchtiger organischer Verbindungen in Kraftfahrzeugen zum Gegenstand.

In Tabelle III-2 und III-3 sind die Ergebnisse der an verschiedenen Tagen durchgeführten Messungen im Kfz-Innenraum - nach Verkehrsdichte geordnet - beispielhaft für die Substanzen Benzol und Toluol wiedergegeben. Tabelle III-4 zeigt die Mittelwerte aller im Rahmen der Arbeit untersuchten Substanzen. Alle Messergebnisse beziehen sich auf innerstädtische Fahrten im Großraum Düsseldorf.

Tab. III-2: Übersicht der Messergebnisse im Kfz-Innenraum für Benzol (Ergebnisse einzelner Versuchsfahrten) [17]

Verkehrsdichte	Benzol-Konzentration [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
flüssig	4	6	6	7	8	9	9	10	10	12	15	
stockend	6	9	9	10	15	15	20	22				
Stau	20	21	21	22	23	23	25	25	27			

Tab. III-3: Übersicht der Messergebnisse im Kfz-Innenraum für Toluol (Ergebnisse einzelner Versuchsfahrten) [17]

Verkehrsdichte	Toluol-Konzentration [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
flüssig	21	24	26	35	35	38	38	38	42	61	61	

stockend	44	46	53	57	60	77	82	84			
Stau	63	71	83	84	85	85	88	98	105		

Tab. III-4: Mittelwerte der im Kfz-Innenraum ermittelten Messwerte [17]

Komponente	flüss. Verkehr	stock. Verkehr	Stau
	Mittelwerte [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Mittelwerte [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Mittelwerte [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
n-Hexan	-	1,6	-
Benzol	8,9	13,3	23
n-Heptan	2,4	2,4	4,1
Toluol	38,1	62,9	84,7
Ethylbenzol	6,9	10,1	17,6
m,p-Xylol	14,8	20,9	36
o-Xylol	6,1	9,3	14,2
Propylbenzol	2	2,3	3,3
1,2,3- Trimethylbenzol	8,4	11,3	13,6

Zusammenfassend wird vom Autor der Diplomarbeit festgestellt, dass die während der Versuchsfahrten im Kfz-Innenraum gemessenen Benzol- und Toluol-Konzentrationen in vergleichbarer Größenordnung zu den an stark frequentierten innerstädtischen Messstationen ermittelten Konzentrationen bezüglich dieser Substanzen liegen.

Die BMW AG hat im Jahr 2002 eine Untersuchung durchgeführt, die ebenfalls die Ermittlung ausgewählter Schadgase im Kfz-Innenraum sowie in der Umgebungsluft zum Ziel hatte. Ein Teil dieser Daten wurde IUTA im Rahmen dieses Projektes zur Verfügung gestellt. Hierbei handelt es sich um die Konzentrationen der zehn mengenmäßig dominierenden leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffe, die mittels aktiver Probenahme vor dem Filter eines mit Kombinationsfilter ausgestatteten Testfahrzeugs und anschließender gaschromatografischer Analyse ermittelt wurden. Pro Fahrtstrecke wurden zwischen 2 und 8 einstündige Probenahmen vorgenommen. Eine Auswertung des Datenmaterials zeigt Tabelle III-5.

Tab. III-5: Mittelwerte der im Luftansaugstrom (vor Filter) ermittelten VOC-Konzentrationen

Komponente	Münchener Ring Mittelw. [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	München Innenstadt Mittelw. [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Autobahn A8/A99 Mittelw. [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Landstraße Mittelw. [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Buten	33	24	12	
Benzol	11	16	6	6
Benzol+Butanol+Cyclohexan	16	20		
Toluol	34	40	6	9
m,p-Xylol	20	26		
o-Xylol	9	11		5
Aceton+Pentan	20	20	15	7
Pentan	31	20	5	7
Hexan	29	24		
Isooctan	2	3	1	1

Ein Vergleich der im Stadtbereich (Münchener Ring, München Innenstadt) gemessenen Konzentrationswerte für Benzol, Toluol und o-Xylol mit den für die gleichen Substanzen in der oben beschriebenen Diplomarbeit ermittelten Werte zeigt eine gute Übereinstimmung, was auf annähernd gleiche Konzentrationen im Innenraum und in der direkten Umgebungsluft (Ansaugstrom) hindeutet.

In einer in Kalifornien / USA durchgeführten Untersuchung, die im Auftrag der *California Environmental Protection Agency* im Jahr 1998 erfolgte, wurden Schadstoffkonzentrationen im Kfz-Innenraum, in der unmittelbaren Umgebung des Fahrzeugs, am Straßenrand und an den behördlichen Straßen-Messstationen ermittelt und miteinander verglichen.

Die Untersuchung umfasste insgesamt 32 jeweils zweistündige Testfahrten mit drei verschiedenen Fahrzeugen. Es wurde festgestellt, dass der Fahrzeugtyp einen nur sehr geringen Einfluss auf die im Innenraum gemessenen Schadstoffkonzentrationen hatte. Dies galt unter den gegebenen Versuchsbedingungen auch für die Wahl der Lüftereinstellung. Einen starken Einfluss auf die gemessenen Konzentrationswerte hatten dagegen der Straßentyp, die Uhrzeit der Versuchsfahrt (bzw. damit verbunden das Verkehrsaufkommen), die befahrene Straßenspur und insbesondere auch der Typ des vorausfahrenden Fahrzeugs sowie der Abstand zu diesem.

Für die meisten Schadstoffe insbesondere für VOC und CO wurden im Innenraum und in der direkten Umgebung des Fahrzeugs erhöhte Konzentrationswerte gegenüber den am Straßenrand befindlichen Probenahmestellen (Faktor >2) sowie den (behördlichen) Straßenmessstationen (Faktor >3) festgestellt. Eine Zunahme der Werte für Feinpartikel und Ruß wurde im Kfz-Innenraum dann verzeichnet, wenn das Testfahrzeug einem Fahrzeug mit Dieselantrieb folgte.

In ländlichen Gegenden von Sacramento waren die gemessenen Schadstoffkonzentrationen im Vergleich zu urbanen Gebieten sehr gering.

Während für gasförmige Schadstoffe die Konzentrationen im Innenbereich vergleichbar zu denen in der direkten Umgebung des Fahrzeugs waren, wurden - vermutlich durch Abscheidungsmechanismen im Ventilationssystem der Fahrzeuge - im Innenraum geringere Partikelkonzentrationen als in der Außenluft festgestellt.

Zusammenfassend gibt Tabelle III-6 die wesentlichen Ergebnisse der Messungen im Kfz-Innenraum sowie an den (behördlichen) Messstationen auszugsweise wieder.

Tab. III-6: Ergebnisse der Messungen im Kfz-Innenraum sowie an den umgebenden Straßenmessstationen [18]

Komponente	Sacramento Kfz-Innenraum	Sacramento Messstation	Los Angeles Kfz-Innenraum	Los Angeles Messstation
Benzol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	3 - 15	1 - 3	10 - 22	3 - 7
Toluol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	7 - 46	4 - 8	22 - 54	10 - 40
Ethylbenzol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	2 - 10		5 - 12	
m,p-Xylol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	5 - 38		18 - 45	
o-Xylol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	2 - 13		6 - 16	
Formaldehyd [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	5 - 14	2 - 4	<NWG - 22	<7 - 19
CO [ppm]	<NWG - 3	<NWG	3 - 6	<NWG
PM _{2,5} [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	6 - 22	6 - 11	29 - 107	32 - 64
PM ₁₀ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	20 - 40	20 - 30	35 - 105	54 - 103
Ruß [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	<NWG - 10		3 - 40	
Gesamtpartikel [m^{-3}]	10 - 1100		2200 - 4600	

Als Versuchsschadstoffe wurden Toluol und n-Butan als Vertreter der organischen Stoffe und Schwefeldioxid als Vertreter der anorganischen Stoffe beibehalten. Die Auswahl von n-Butan und Schwefeldioxid erfolgte aus praktischen Erwägungen hinsichtlich Versuchsdauer und Verfügbarkeit.

Bei der Auswahl der Versuchskonzentrationen konnten die Versuche stabil durchgeführt werden bei n-Butan-Konzentrationen bis hinunter zu 1,5 ppm im Rohgas. So wurde die Konzentrationsspanne von den Werten nach DIN 71460 bis hinunter zu 1,5 ppm gewählt.

2.1.2 Relevante Temperaturen und relative Luftfeuchten

Die Auswahl der relevanten Temperaturen und relative Luftfeuchten wurde eingehend im Zwischenbericht für das Jahr 2003 beschrieben. Zur Erinnerung im folgenden eine kurze Zusammenfassung. Das Histogramm in Abb. III-3 zeigt die prozentuale Häufigkeit des Halbstundenmittelwertes der Temperatur im Jahr 2001 für den städtischen Messort Ludwigshafen-Mundenheim. Es wurden die Messwerte der städtischen Station denen des ländlichen Messortes vorgezogen, weil sich Verkehrsgeschehen eher im städtischen Bereich abspielt. Am häufigsten herrschen über das Jahr 15 – 20 °C. Daher wurde als niedrigste Versuchstemperatur 15 °C ausgewählt. Da die Hauptnutzungszeit von Kraftfahrzeugen jedoch tagsüber ist, wenn die Temperaturen etwas höher liegen, wurde als zweite Versuchstemperatur 23 °C festgelegt. Das ist die Standardtemperatur nach DIN 71460. Als dritte Temperatur wurden 33 °C ausgewählt, um den negativen Einfluss einer höheren Temperatur auf das Adsorptionsvermögen untersuchen zu können.

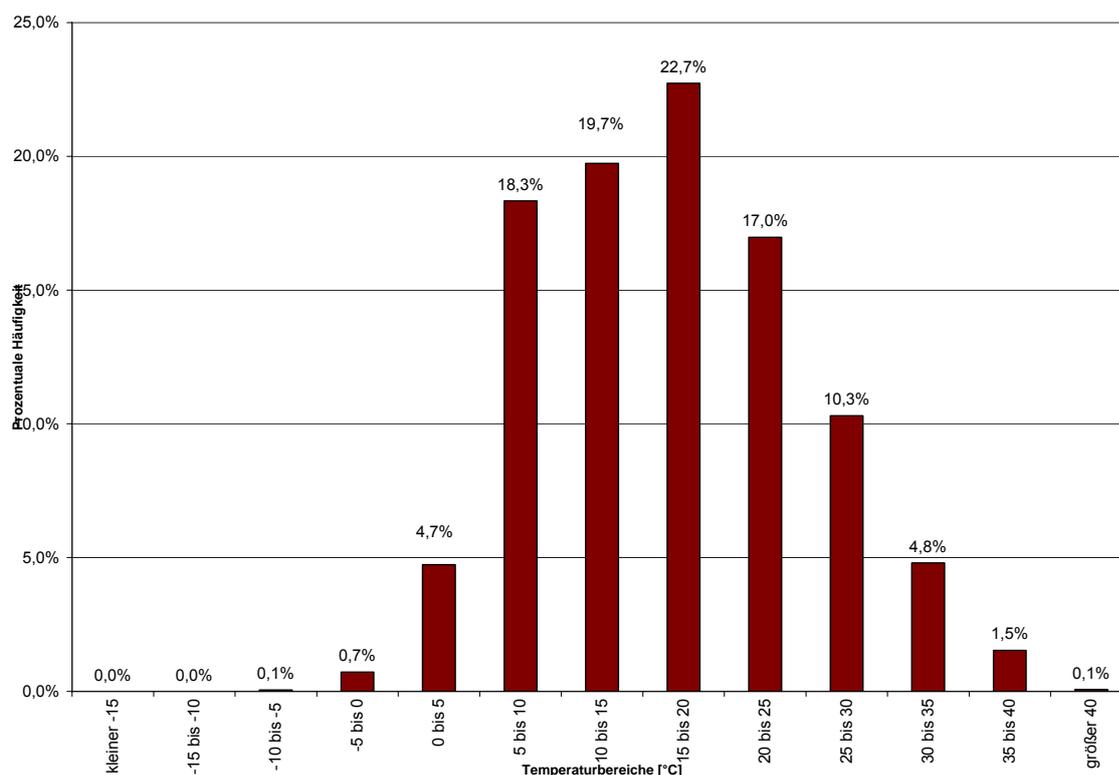


Abb. III-3: Histogramm Lufttemperatur, Ludwigshafen-Mundenheim, Zeitraum 01.01. – 31.12.01

Abb. III-4 zeigt das Histogramm der rel. Luftfeuchte für dieselbe städtische Station ebenfalls für das Jahr 2001. Nur ca. 15 % des Jahres liegt eine rel. Luftfeuchtigkeit von weniger als 50 % vor. Als relevante relative Luftfeuchten wurden neben dem Standardwert nach DIN 71460 von 50 % anhand des Histogramms 70 % und 90 % relative Luftfeuchte ausgewählt.

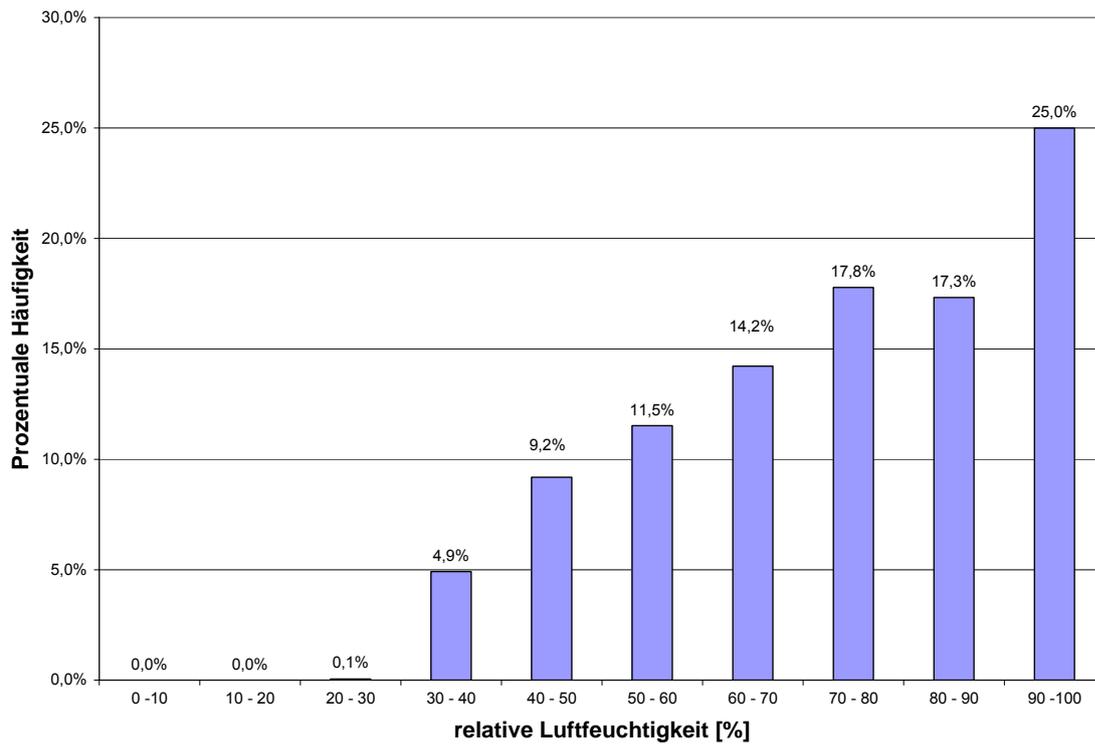


Abb. III-4: Histogramm rel. Luftfeuchtigkeit, Ludwigshafen-Mundenheim, Zeitraum 01.01. – 31.12.01

2.2 Gesundheitliche Relevanz von Schadgasen in der Atemluft

Zur Bewertung der toxikologischen Wirkung der im Umfeld von Verkehrsstraßen auftretenden Schadgaskonzentrationen sind nachfolgend die Wirkungsschwellen sowie eine Auswahl von Immissionsgrenz-, richt- und leitwerten relevanter Substanzen aufgeführt. Näher geprüft wurden zunächst die gesundheitlichen Auswirkungen von Kohlenmonoxid, Schwefeldioxid, Stickstoffdioxid und Ozon. Wegen der Vielzahl der flüchtigen organischen Verbindungen (Volatile Organic Compounds - VOC) ist es praktisch nicht möglich, diese einzeln zu bewerten. Hier erfolgt beispielhaft eine Beschreibung der gesundheitlichen Auswirkungen sowie die Aufführung bestehender Grenz- und Richtwerte für die bei Kraftfahrzeugemissionen relevanten aromatischen Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol und Xylol (BTX), deren Konzentrationen an den meisten Straßenmessstationen erfasst werden und für die auch Messwerte in Kfz-Innenräumen vorliegen.

Kohlenmonoxid (CO)

Die Toxizität von CO beruht darauf, dass es sich mit ca. 300mal stärkerer Affinität an Hämoglobin bindet als Sauerstoff. Durch das gebildete Carboxy-Hämoglobin (COHb), welches durch die Anlagerung von CO an Hämoglobin entsteht, wird die Sauerstoffaufnahme im Blut behindert.

Der COHb-Gehalt des Blutes hängt nicht nur vom CO-Gehalt der Einatemluft, sondern auch von der Expositionszeit und dem Atemzeitvolumen ab. So wird beispielsweise bei einem CO-Gehalt der Luft von 0,1 % eine lebensgefährliche COHb-Konzentration von über 65 % bei Ruheatmung erst nach 3 – 5 Stunden, bei körperlicher Arbeit mit dreifach erhöhtem Atemvolumen aber bereits nach 2 Stunden erreicht. [19]

- Wirkungsschwellen von CO:

- 2,0 – 2,5 % COHb: Beeinträchtigung der Daueraufmerksamkeit
- 2,5 – 4,5 % COHb: Abnahme der Sehschärfe
- 4,0 – 9,0 % COHb: zentralnervöse Störungen
- ab 10 % COHb: Kopfschmerzen und Schwindel
- ab 30 % COHb: Bewusstseinsstörungen, Koma, Kreislaufkollaps, Herzinfarkt bei koronarer Herzkrankheit
- ab 65% COHb: Atmungs- und Kreislaufstillstand, Tod

Tab. III-7: Immissionsgrenz-, richt- und leitwerte bezüglich Kohlenmonoxid [21]:

Immissionswert	Berechnungsmethode	Verbindlichkeit	Quelle
10 mg/m ³	arithm. Jahresmittel	Grenzwert IW1	TA Luft
30 mg/m ³	98 %-Wert der Summenhäufigkeit der 1/2 h-Mittelwerte eines Jahres	Grenzwert IW2	TA Luft
10 mg/m ³	höchster 8 h-Mittelwert eines Tages	Grenzwert	22. BImSchV (ab 2005 einzuhalten)
50 mg/m ³	½ h-Mittelwert	Richtwert (MIK-Wert)	VDI 2310
10 mg/m ³	arithm. Tagesmittel der ½ h-Mittelwerte	Richtwert (MIK-Wert)	VDI 2310
10 mg/m ³	arithm. Jahresmittel der ½ h-Mittelwerte	Richtwert (MIK-Wert)	VDI 2310
1,5 mg/m ³	Langzeitwert (8 h):	Innenraumluf-Richtwert I	Innenraumlufthygiene-Kommission des Umweltbundesamtes
6 mg/m ³	Kurzzeitwert (0,5 h)	Innenraumluf-Richtwert I	Innenraumlufthygiene-Kommission des Umweltbundesamtes
15 mg/m ³	Langzeitwert (8 h):	Innenraumluf-Richtwert II	Innenraumlufthygiene-Kommission des Umweltbundesamtes
60 mg/m ³	Kurzzeitwert (0,5 h):	Innenraumluf-Richtwert II	Innenraumlufthygiene-Kommission des Umweltbundesamtes

Erläuterungen zur Tabelle:

Grenzwerte IW1 und IW2

Die in Deutschland für die Beurteilung der Luftqualität herangezogenen Grenzwerte sind der IW1 und der IW2 (**I**mmissions-**W**ert) der TA-Luft. Der IW1 dient zur Bewertung der Langzeitwirkungen und ist der Vergleichswert für den arithmetischen Mittelwert aller Einzelwerte (1/2-Stundenwerte) eines Jahres (= Jahresmittelwert I1).

Der IW2 dient entsprechend zur Bewertung der Kurzeiteinwirkungen und ist der Vergleichswert für den 98%-Wert der Summenhäufigkeitsverteilung aller Einzelwerte eines Jahres (I1). Der Begriff 98%-Wert der Summenhäufigkeitsverteilung bedeutet, dass der festgestellte I1-Wert von 98 Prozent aller Einzelwerte unter- und nur noch von 2 Prozent aller Einzelwerte überschritten wird. Bei beiden Werten handelt es sich um Grenzwerte, die bei Überschreitungen Maßnahmen zur Luftreinhaltung erfordern. [21]

Maximale Immissions-Konzentrationen (MIK-Werte) der VDI-Richtlinien

Der Verein Deutscher Ingenieure (VDI) gibt mit den Richtlinien VDI 2310 Richtwerte als Entscheidungshilfen bei der Beurteilung von Luftverunreinigungen an. Zum Schutz des Menschen werden maximale Immissionskonzentrationen (MIK-Werte) festgelegt, deren Zeitbasis von 0,5 Stunden bis zu maximal einem Jahr reicht.

Die in der Richtlinie angegebenen Werte werden so festgelegt, dass "...Gefahren, erhebliche Nachteile oder erhebliche Belästigungen für den Menschen, insbesondere auch für Kinder, Kranke und Alte, bei ihrer Einhaltung" vermieden werden.

Nicht in die Richtlinie aufgenommen wurden Stoffe, die unter dem Verdacht stehen, eine krebserzeugende oder erbgutschädigende Wirkung zu besitzen, da für solche Substanzen ein Minimierungsgebot gilt. [22]

Richtwerte I und II der Innenraumlufthygiene-Kommission (IRK)

Von der Ad-hoc Arbeitsgruppe aus Mitgliedern der Innenraumlufthygiene-Kommission (IRK) des Umweltbundesamtes und der Arbeitsgemeinschaft der Obersten Gesundheitsbehörden der Länder (AOLG) werden für einzelne Stoffe Innenraumluf-Richtwerte auf der Grundlage eines 1996 veröffentlichten Basisschemas erarbeitet. Danach werden zwei Richtwerte festgelegt. Richtwert II (RW II) ist ein wirkungsbezogener, begründeter Wert, der sich auf die gegenwärtigen toxikologischen und epidemiologischen Kenntnisse zur Wirkungsschwelle eines Stoffes unter Einführung von Unsicherheitsfaktoren stützt. Er stellt die Konzentration eines Stoffes dar, bei deren Erreichen bzw.

Überschreiten unverzüglich Handlungsbedarf besteht, da diese Konzentration geeignet ist, insbesondere für empfindliche Personen bei Daueraufenthalt in den Räumen eine gesundheitliche Gefährdung darzustellen. Je nach Wirkungsweise des betrachteten Stoffes kann der Richtwert II als Kurzzeitwert (RW II K) oder Langzeitwert (RW II L) definiert sein. Der Handlungsbedarf ist als unverzüglicher Prüfbedarf zu verstehen, z.B. im Hinblick auf Sanierungsentscheidungen zur Verringerung der Exposition. Richtwert I (RW I) ist die Konzentration eines Stoffes in der Innenraumluft, bei der im Rahmen einer Einzelstoffbetrachtung nach gegenwärtigem Erkenntnisstand auch bei lebenslanger Exposition keine gesundheitlichen Beeinträchtigungen zu erwarten sind. Eine Überschreitung ist mit einer über das übliche Maß hinausgehenden, hygienisch unerwünschten Belastung verbunden. Aus Vorsorgegründen besteht auch im Konzentrationsbereich zwischen RW I und RW II Handlungsbedarf. Der RW II wird vom RW I durch Einführen eines zusätzlichen Faktors (in der Regel 10) abgeleitet. Dieser Faktor ist eine Konvention. Der RW I kann als Sanierungszielwert dienen. Er soll nicht "ausgeschöpft", sondern nach Möglichkeit unterschritten werden. [23]

Die in Tabelle III-1 angegebenen, typischen CO-Konzentrationen an Kraftfahrzeugstraßen liegen z. T. knapp unterhalb der angegebenen Grenz- und Richtwerte. Die von der Innenraumlufthygiene-Kommission des Umweltbundesamtes genannten Richtwerte I werden teilweise sogar überschritten. Unter Berücksichtigung der Untersuchungen (siehe Kapitel 2.2.2), in denen in der Straßenmitte von Stadtstraßen gegenüber dem Straßenrand um ca. den Faktor 3 erhöhte CO-Konzentrationen ermittelt wurden, ist auch die Überschreitung der Richtwerte II in Kfz-Innenräumen wahrscheinlich.

Schwefeldioxid (SO₂)

SO₂ ist stark toxisch und ruft schon bei einer Konzentration von 0,04 % akute Vergiftungserscheinungen hervor (z.B. Hornhauttrübungen, Atemnot etc.). Insbesondere in Kombination mit Staub wirkt sich SO₂ auf die Atmungsorgane aus, indem es die Schleimhäute reizt. Aufgrund seiner hohen Wasserlöslichkeit wird SO₂ bevorzugt in den oberen Atemwegen angelagert, wo im feuchten Milieu der Schleimhäute schweflige Säure und Schwefelsäure gebildet werden können. Diese haben eine starke Reizwirkung auf die oberen Atemwege, wobei Asthmatiker besonders empfindlich reagieren. Es können Hustenreiz und eine vorübergehende Beeinträchtigung der Lungenfunktion ausgelöst werden. Allgemein wird die Infektanfälligkeit erhöht. Kombinationswirkungen von SO₂ mit Schwebstäuben und deren Inhaltsstoffen äußern sich durch eine Potenzierung der Reizwirkung des SO₂.

- Wirkungsschwellen von SO₂ [19]:

- 1 – 2,5 mg/m³: Geruchsschwelle
- ab 2,7 mg/m³: erhöhter Atemwiderstand bei Asthmatikern
- ab 11 mg/m³: mäßig erhöhter Atemwiderstand bei Gesunden
- ab 19 mg/m³: stark erhöhter Atemwiderstand bei Gesunden
- 250 mg/m³: lethale Dosis

Tab. III-8: Immissionsgrenz-, richt- und leitwerte bezüglich Schwefeldioxid [20,21]

Immissionswert	Berechnungsmethode	Verbindlichkeit	Quelle
140 µg/m ³	arithm. Jahresmittel der ½ h-Mittelwerte	Grenzwert IW1	TA Luft
400 µg/m ³	98 %-Wert der Summenhäufigkeit der 1/2h-Mittelwerte eines Jahres	Grenzwert IW2	TA Luft
50 µg/m ³	arithm. Jahresmittel der ½ h-Mittelwerte	Grenzwert (max. 3 Überschreitungen pro Jahr zugelassen)	TA Luft 2002
125 µg/m ³	arithm. Tagesmittel der ½ h-Mittelwerte	Grenzwert (max. 24 Überschreitungen pro Jahr zugelassen)	TA Luft 2002 und 22. BImSchV (ab 2005 einzuhalten)
350 µg/m ³	1 h-Mittelwert	Grenzwert	TA Luft 2002 und 22. BImSchV (ab 2005 einzuhalten)
300 µg/m ³	½ h-Mittelwert	Richtwert (MIK-Wert)	VDI 2310
1000 µg/m ³	arithm. Tagesmittel der ½ h-Mittelwerte	Richtwert (MIK-Wert)	VDI 2310
500 µg/m ³	Expos.dauer 10 min	TC*	WHO
125 µg/m ³	Expos.dauer 24 h	TC*	WHO
50 µg/m ³	Expos.dauer 1 Jahr	TC*	WHO

* Für verschiedene Stoffe, die in den „Luftqualitätsleitlinien für Europa“ nicht behandelt wurden, gibt die World Health Organization (WHO) Toleranzkonzentrationen (TC) an, die in ihrer Schutzfunktion mit Leitwerten vergleichbar sind.

Die bekannten Wirkungsschwellen für gesundheitliche Beeinträchtigungen durch Schwefeldioxid werden unter üblichen Bedingungen an Verkehrsstraßen nicht erreicht. Auch mit einer Überschreitung der Grenz- und Richtwerte durch verkehrsbedingte Emissionen ist gewöhnlich nicht zu rechnen.

Stickstoffdioxid (NO₂)

NO₂ ist gering wasserlöslich und kann deshalb mit der Atemluft bis in die Bronchiolen gelangen, wo es durch entzündliche Veränderungen den Luftwiderstand verändert. Akute Wirkungen von Stickstoffdioxid sind im Wesentlichen die Beeinträchtigung der Lungenfunktion und eine Zunahme der bronchialen Reagibilität. Bei chronischer Einwirkung schon geringer Konzentrationen kann es zu Lungenfunktionsstörungen und Reizerscheinungen im Bereich des Respirationstraktes sowie Husten und chronischer Bronchitis kommen.

- Wirkungsschwellen von NO₂ [19]:
 - unter 1800 µg/m³: keine messbare Beeinträchtigung der Lungenfunktion bei gesunden Probanden
 - 350 - 550 µg/m³: Veränderungen der Lungenfunktion und erhöhte Empfindlichkeit der Atemwege bei Asthmatikern

Tab. III-9: Immissionsgrenz-, richt- und leitwerte bezüglich Stickstoffdioxid [20,21]:

Immissionswert	Berechnungsmethode	Verbindlichkeit	Quelle
80 µg/m ³	arithm. Jahresmittel der ½ h-Mittelwerte	Grenzwert IW1	TA Luft
200 µg/m ³	98 %-Wert der Summenhäufigkeit der 1/2h-Mittelwerte eines Jahres	Grenzwert IW2	TA Luft
40 µg/m ³	arithm. Jahresmittel der ½ h-Mittelwerte	Grenzwert	TA Luft 2002 und 22. BImSchV (ab 2010 einzuhalten)
200 µg/m ³	1 h-Mittelwert	Grenzwert (max. 18 Überschreitungen pro Jahr zugelassen)	TA Luft 2002 und 22. BImSchV (ab 2010 einzuhalten)
160 µg/m ³	98 %-Wert aller Halbstundenwerte eines Jahres	Prüfwert*	23. BImSchV
200 µg/m ³	½ h-Mittelwert	Richtwert (MIK-Wert) (max. eine Überschreitung pro Monat bis zum dreifachen Wert)	VDI 2310
100 µg/m ³	arithm. Tagesmittel der ½ h-Mittelwerte	Richtwert (MIK-Wert) (max. eine Überschreitung pro Monat bis zum dreifachen Wert)	VDI 2310
400 µg/m ³	Expos.dauer 1 h	Toleranzkonzentration	WHO
150 µg/m ³	Expos.dauer 1 Tag	Toleranzkonzentration	WHO
60 µg/m ³	Langzeitwert (7 d):	Richtwert II	Innenraumlufthygiene-Kommission des Umweltbundesamtes
350 µg/m ³	Kurzzeitwert (0,5 h):	Richtwert II	Innenraumlufthygiene-Kommission des Umweltbundesamtes

* Prüfwert: Konzentrationswerte, bei deren Überschreiten verkehrsbeschränkende Maßnahmen zu prüfen sind, sind in der 23. BImSchV festgelegt. Berücksichtigt werden Schadstoffe, als deren Verursacher in erster Linie der Kraftfahrzeugverkehr angenommen werden kann. Dies sind Stickstoffdioxid (NO₂), Ruß und Benzol. Die Konzentrationswerte sollen als Entscheidungshilfen bei der Planung und Durchführung von Maßnahmen dienen, mit denen eine Reduzierung der verkehrsbedingten Schadstoffbelastung in bestimmten, räumlich eng begrenzten Gebieten erreicht werden soll.

Die Konzentrationsbereiche von Stickstoffdioxid an Stadtstraßen und Autobahnen bewegen sich im oberen Bereich der durch die Grenz- und Richtwerte vorgegebenen Intervalle. Da auch bei Kohlendioxid in Straßenmitte um den Faktor 1,5 bis 2 erhöhte Werte gegenüber dem Straßenrand gemessen wurden, ist auch hier mit Überschreitungen der Grenz- und Richtwerte (u.a. Innenraum-Richtwert II) im Kfz-Innenraum zu rechnen.

Ozon (O₃)

Ozon ist ein toxisches Reizgas, das beim Menschen primär die Lunge schädigt. Aufgrund seiner geringen Wasserlöslichkeit dringt es beim Einatmen tief in die Lunge ein und führt dort zur Schädigung der Membran-Phospholipide, wodurch die Membranpermeabilität erhöht wird (=> Abnahme der Lungenfunktion). Daneben bewirken höhere Ozonkonzentrationen subjektive Befindlichkeitsstörungen wie Augentränen, Kopfschmerzen, Konzentrationsschwäche und Reizung der Atemwege.

- Wirkungsschwellen von Ozon [19,20]:
 - ab ca. 70 µg/m³: Bindehautreizung
 - ab ca. 100 µg/m³: Kopfschmerzen, Reizungen der Atemwege
 - ab ca. 160 µg/m³: Zunahme des Widerstandes in den Atemwegen, Kurzatmigkeit
 - ab ca. 200 µg/m³: Reizungen der Schleimhäute der Atemwege, Husten, Kopfschmerz, Atembeschwerden, Tränenreiz, beginnende Störung der Lungenfunktion
 - ab ca. 240 µg/m³: Einschränkung der körperlichen Leistungsfähigkeit durch zunehmende Lungenfunktionsstörungen
 - ab ca. 400 µg/m³: Brustschmerzen, Atemnot, Störungen des Zentralen Nervensystems

Nach Einschätzung der Weltgesundheitsorganisation treten ab 1-Stunden-Mittelwerten von 200 µg/m³ leichte, ab 300 µg/m³ mittlere und ab 400 µg/m³ schwere Gesundheitseffekte auf.

Die krebserzeugende Wirkung von Ozon ist umstritten. Tierversuche ergaben an Mäusen, dass höchste Konzentrationen von 2000 µg/m³ über 2 Jahre Lungentumore verursachen können.

Die Konzentrationshöhe von bodennahem Ozon ist sehr stark witterungsabhängig. Bei hohen Ozonkonzentrationen in der Außenluft ist im Kfz-Innenraum mit vergleichbaren Gesundheitsbelastungen wie beim Aufenthalt in der Umgebung zu rechnen.

Tab. III-10: Immissionsgrenz-, richt- und leitwerte bezüglich Ozon [20,21]:

Immissionswert	Berechnungsmethode	Verbindlichkeit	Quelle
180 µg/m ³	1 h-Mittelwert	Schwellenwert für die Unterrichtung der Bevölkerung	TA Luft 2002 und 22. BImSchV
360 µg/m ³	1 h-Mittelwert	Schwellenwert (Auslösung des Warnsystems)	TA Luft 2002 und 22. BImSchV
110 µg/m ³	8 h-Mittelwert (0-8, 8-16, 16-24, 12-20 Uhr)	Schwellenwert Gesundheitsschutz	TA Luft 2002 und 22. BImSchV
240 µg/m ³	1 h-Mittelwert	Schwellenwert Gesundheitsschutz	BImSchG
120 µg/m ³	1 h-Mittelwert	Prüfwert (max. 25 Überschreitungen pro Jahr)	23. BImSchV
180 µg/m ³	1 h-Mittelwert	Schwellenwert für die Unterrichtung der Bevölkerung	23. BImSchV
240 µg/m ³	8 h-Mittelwert	Schwellenwert (Auslösung des Warnsystems)	23. BImSchV
120 µg/m ³	½ h-Mittelwert	Richtwert (MIK-Wert) (max. eine Überschreitung pro Woche 400 µg/m ³)	VDI 2310
150 - 200 µg/m ³	1 h-Mittelwert	Toleranzkonzentration	WHO

Benzol (C₆H₆)

Der überwiegende Teil der Benzol-Immissionen entsteht bei der unvollständigen Verbrennung von Kraftstoffen in Fahrzeugmotoren. Da Benzol ein Bestandteil des Benzins ist, entweicht es auch durch Tank- und Motorenatmung sowie bei der Fahrzeugbetankung.

Benzol wird den giftigsten Kohlenwasserstoffen zugerechnet. Neben akuten Vergiftungserscheinungen wie den durch Benzol hervorgerufenen akuten Schleimhautreizungen sowie der lokalen Reizung der Haut besteht vor allem das Risiko des Auftretens chronischer Gesundheitsschäden. Benzol verursacht eine Schädigung des Blutes und der Blut bildenden Organe und wird im Fettgewebe, Zentralnervensystem und Knochenmark eingelagert und angereichert. Die kanzerogene Wirkung von Benzol ist inzwischen unumstritten. Daher kann für Benzol keine Wirkungsschwelle angegeben werden, unter der nach derzeitigem Wissensstand keine Schädigung hervorgerufen werden kann. Ebenso wurden wegen der krebserzeugenden Wirkung für diesen Schadstoff keine Grenzwerte festgeschrieben, da die Immissionskonzentrationen zur Risikominimierung auf ein möglichst niedriges Niveau gesenkt werden müssen. [20,21,23]

Tab. III-11: Immissionsgrenz-, richt- und leitwerte bezüglich Benzol [20,21]:

Immissionswert	Berechnungsmethode	Verbindlichkeit	Quelle
5 µg/m ³	arithm. Jahresmittel der ½ h-Mittelwerte	Grenzwert	TA Luft 2002 und 22. BimSchV (ab 2010 einzuhalten)
10 µg/m ³	arithm. Jahresmittel der ½ h-Mittelwerte	Prüfwert	23. BimSchV
2,5 µg/m ³	Jahresmittelwert	Zielwert *	LAI

* Zur Vermeidung schädlicher Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen hat der Länderausschuss für Immissionsschutz (LAI) für bisher 8 krebserzeugende Stoffe Zielwerte bestimmt. Diese Zielwerte basieren auf einer Risikobetrachtung. Wird der angegebene Zielwert für jeden der Schadstoffe gerade erreicht, so wird davon ausgegangen, dass das Risiko, an durch die betreffenden Luftschadstoffe verursachtem Krebs zu sterben, bei 1 : 2500 liegt (bei 70-jähriger Exposition).

Die bestehenden Immissionsgrenz- und Richtwerte beziehen sich ausschließlich auf das Jahresmittel. Ein direkter Vergleich mit den bei Analysen der Benzol-Konzentrationen in Kfz-Innenräumen (Kapitel 2.2.2) ermittelten Werte ist daher nicht möglich. Da die meisten Bestimmungen aber oberhalb der festgelegten Grenzwerte liegen und tendenziell auch die am Straßenrand gemessenen Konzentrationen z.T. erheblich übersteigen, kann eine besondere Gesundheitsgefährdung durch Benzol in Kfz-Innenräumen nicht ausgeschlossen werden.

Toluol (C₆H₅CH₃) und Xylol (C₆H₄(CH₃)₂)

Auch Toluol und Xylol sind Bestandteile von Motorkraftstoffen, wo sie zur Erhöhung der Octanzahl eingesetzt werden. Wie Benzol gelangen diese Substanzen vornehmlich über die von Kraftfahrzeugen emittierten Abgase bzw. Verdunstungsprozesse in die Außenluft.

Als Folgen einer akuten Exposition mit Toluol oder Xylol, welches in Form der drei Isomeren o-Xylol, m-Xylol und p-Xylol auftritt, sind Auswirkungen auf das Zentrale Nervensystem mit unspezifischen Symptomen wie Kopfschmerzen, Müdigkeit, Schwindel und Koordinationsstörungen bekannt. Hohe Konzentrationen können zu Krämpfen, Bewusstlosigkeit bis zum Tod durch Atemlähmung führen. Auch Reizerscheinungen an Augen, Haut und Atemwegen sowie Lungenfunktionsstörungen sind möglich. Die chronische inhalative Aufnahme von Toluol führt ebenfalls zu Symptomen wie Kopfschmerzen, Müdigkeit, Schwindel und Koordinationsstörungen. Darüber hinaus können Leber- und Nierenschädigungen auftreten.

Kanzerogene und mutagene Eigenschaften wurden bei Toluol und Xylol bisher nicht nachgewiesen. [23]

- **Immissionsgrenz-, richt- und leitwerte**

Für Toluol und Xylol gibt es keine Immissionsgrenzwerte zur Beurteilung der gesundheitlichen Belastung. Daher hat der Unterausschuss „Wirkungsfragen“ des Länderausschusses für Immissionsschutz (LAI) eine Bewertung von Toluol- und Xylol-

Immissionen verabschiedet. Danach empfiehlt der LAI einen Jahresmittelwert in Höhe von $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ als Zielwert für die staatliche Luftreinhalteplanung.

Zumindest im Bereich des Stadtverkehrs ergeben die Untersuchungen zu Konzentrationen in Kfz-Innenräumen ($\frac{1}{2}$ -Stunden Mittelwerte) häufige und z.T. starke Überschreitungen des als Jahresmittelwert definierten Zielwertes.

2.3 Experimentelle Ermittlung von Durchbruchskurven

Die experimentellen Arbeiten wurden am Filterprüfstand der Universität Duisburg-Essen (Projektgruppe I) durchgeführt, siehe Abb. I-1. Darin wird Außenluft zunächst durch einen Aktivkohle- und einen HEPA-Filter von Schadgasen und Partikeln gereinigt. Mit Hilfe des Heizregisters, des Kühlaggregates und der Befeuchtereinheit kann der Luftvolumenstrom in folgenden Grenzen konditioniert werden:

Temperatur von 15 °C bis 100 °C,
relative Feuchte bei 23 °C von 30 % bis 100 %.

Die Werte von Temperatur, relativer Luftfeuchte und Strömungsgeschwindigkeit werden mit Sensoren kontinuierlich erfasst und geregelt. Daran anschließend erfolgt die Zudosierung der jeweiligen Schadgaskomponente. Der Prüfstand erfüllt die Anforderungen nach DIN 71460, Teil 1 und 2, die Möglichkeiten zur Luftkonditionierung gehen jedoch weit darüber hinaus. Die Abmessungen, d. h. insbesondere der Querschnitt der eigentlichen Prüfstrecke, sind exakt eingehalten. Bei den durchgeführten Arbeiten wurde mit einer Aktivkohleschüttung gearbeitet, um Einflüsse auszuschließen, die im Zusammenhang mit der Filterkonfektionierung stehen.

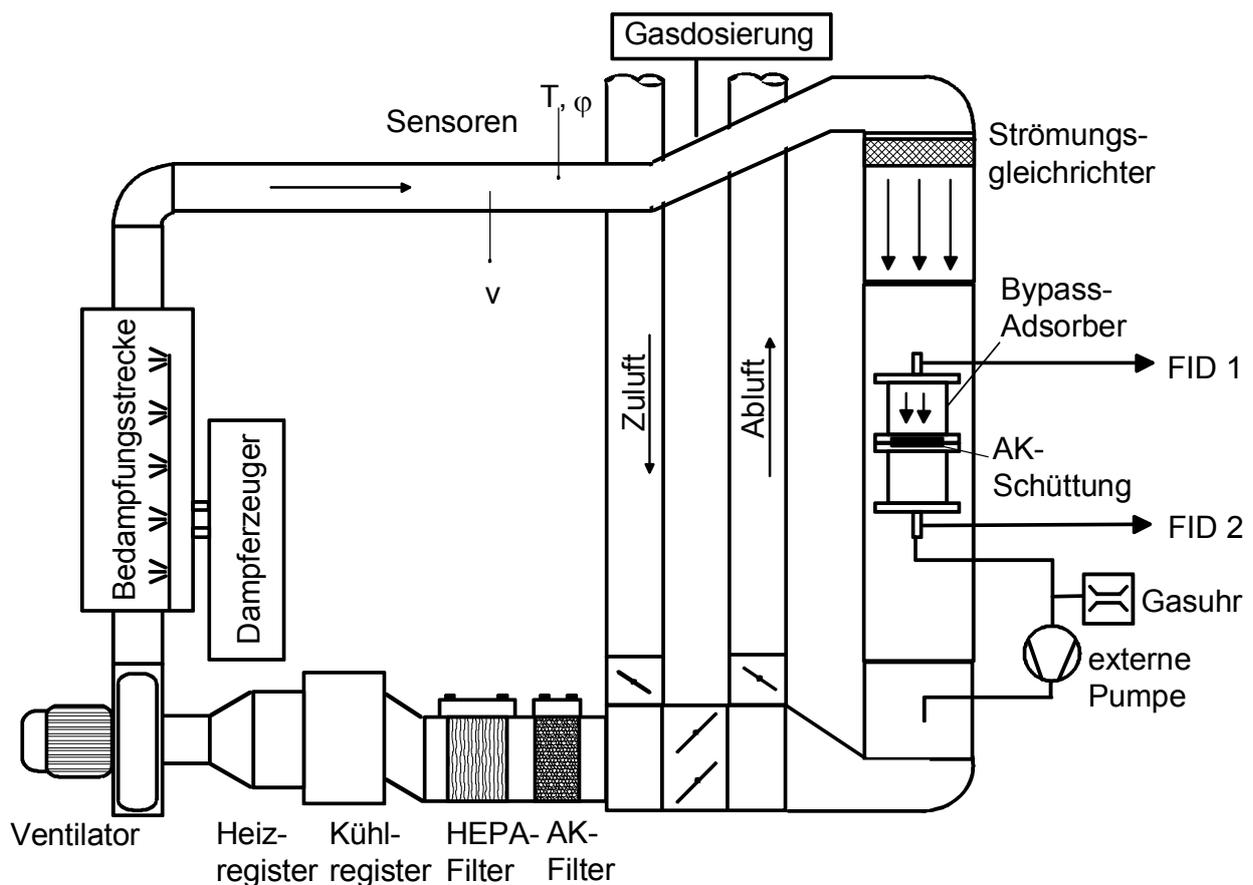


Abb. I-1: Skizze des Filterprüfstandes

Es wurde mit einer Schütthöhe von knapp 1 mm gearbeitet, das entspricht einer typischen Filtergrammaturlänge bei Kfz-Innenraumfiltern.

Um praxisnahe Anströmgeschwindigkeiten von ca. 0,2 m/s vor der Schüttung zu realisieren, wird mit einer Art Bypass-Adsorber, der dort positioniert ist, wo sonst die Filter eingebaut werden, und einer externen Pumpe gearbeitet. Mit einer Gasuhr wird der Volumenstrom durch die Schüttung kontrolliert. Der abgezweigte Volumenstrom wird hinter der externen Pumpe wieder dem Prüfkanal zugeführt.

Die Versuche wurden bei Temperaturen und relativen Feuchten, die in Arbeitsschritt 1 festgelegt wurden, d. h. bei 15, 23 und 33 °C und 50, 70 und 90 % durchgeführt. Es wurde mit den binären Gemischen Toluol-Wasserdampf und n-Butan-Wasserdampf jeweils in inerter Luft als Trägergas gearbeitet. Als Eingangskonzentrationen wurden 80 ppm_v bis hinunter zu 2 ppm_v vorgegeben. Dieser Konzentrationsbereich stellt einen Kompromiss dar zwischen real vorliegenden Schadgaskonzentrationen und der technischen Durchführbarkeit. Als Anströmgeschwindigkeit der Aktivkohle wurden 0,2 m/s gewählt, das entspricht durchschnittlichen Werten der Lüftereinstellung von konfektionierten Filtern.

Es wurden zwei verschiedene Arten von Durchbruchkurven aufgenommen. Zum einen wurde mit Hilfe des Prüfkanals der Volumenstrom über den Verlauf des Versuches so verändert wie es ungefähr einem Ausschnitt aus einer Tagesgangkurve an einem extrem heißen, schwülen Sommernachmittag mit anschließendem Gewitter und Abkühlung im Rahmen der festgelegten Parameter im Zeitraffer (doppelt so schnell) entspricht, siehe Abb. I-2. Die Eingangs- und Ausgangskonzentration der organischen Komponente, in diesem Fall Toluol, die Temperatur und die relative Feuchte sind über der Zeit dargestellt. Bei den Kurven, welche die Ein- und Ausgangskonzentration zeigen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nur jeder 40. Messwert dargestellt. Die Eingangskonzentration von 20 ppm wurde über die Versuchsdauer konstant gehalten. Zu Beginn herrscht eine hohe Temperatur von 33 °C, der eine geringe Luftfeuchtigkeit von 50 % gegenübersteht. Sinkt die Temperatur auf auf 23 °C, steigt die Feuchte an, auf 70 %. Bei einer weiteren Absenkung der Temperatur steigt die Feuchte auf 90 %. Zu erkennen ist, dass die Eingangskonzentration nach ungefähr zwei Drittel der Versuchszeit die Ausgangskonzentration übersteigt und es zur Desorption kommt. Das Ziel des Arbeitsschrittes „Berechnung des dynamischen Adsorptionsverhaltens“ ist es, den Verlauf einer derartigen Durchbruchkurve im Voraus zu berechnen. Hierzu ist die Kenntnis von Parametern zum Adsorptionsgleichgewicht und zur –kinetik erforderlich.

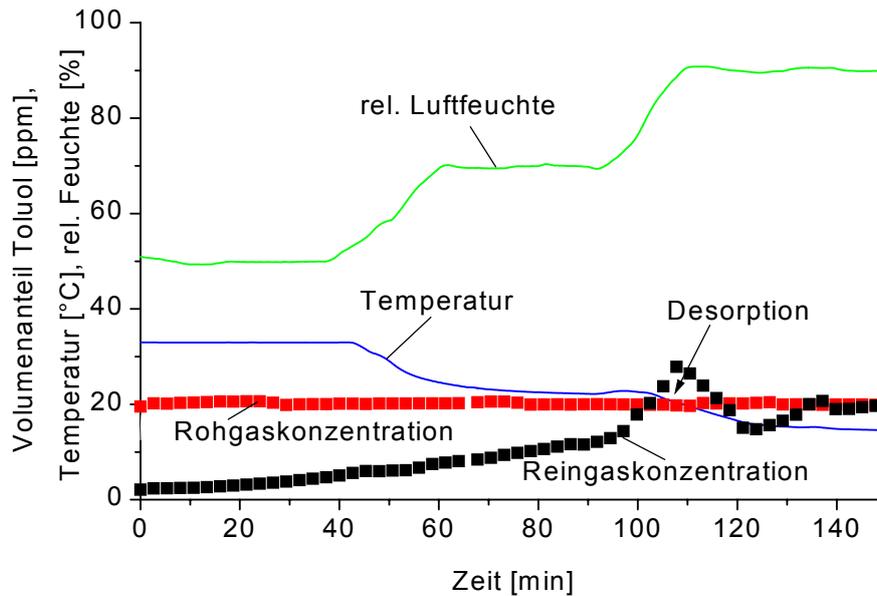


Abb. I-2: Toluol-Durchbruchskurve bei der experimentellen Simulation eines heißen Sommernachmittages

Diese Parameter werden mit Hilfe von Durchbruchskurven bestimmt, die bei konstanten Werten von Eingangskonzentration, Temperatur und relativer Luftfeuchte aufgenommen werden, siehe Kap. 2.4 und 2.5. Die Versuche werden beendet wenn die Konzentration der organischen Komponente hinter dem Filter der Eingangskonzentration entspricht und damit das Gleichgewicht erreicht ist. Ein Beispiel für eine solche Durchbruchskurve zeigt Abb. I-3. Darin ist die Butankonzentration hinter dem Filter bezogen auf die Eingangskonzentration über der Zeit aufgetragen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur jeder 10. aufgezeichnete Messpunkt dargestellt. Es wurden Durchbruchskurven bei Eingangsvolumenanteilen von 2, 4, 8, 20, 40 und 80 ppm der organischen Komponente, bei relativen Luftfeuchten von 0, 50, 70 und 90 % sowie bei 15, 23 und 33 °C aufgenommen. Die Versuche sind jeweils wiederholt worden, um die Reproduzierbarkeit zu belegen. Die Auswertung der Messergebnisse wird unter 2.4 und 2.5 dargestellt.

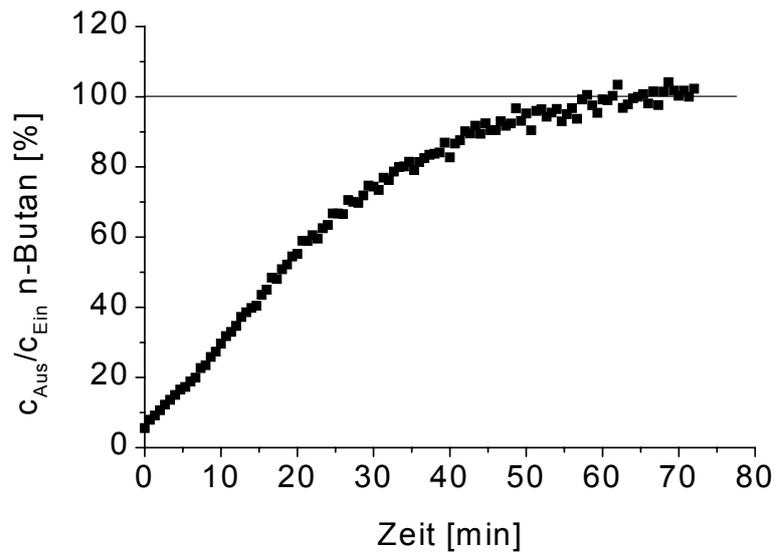


Abb. I-3: Durchbruchkurve von n-Butan bei 23 °C, 50 % relativer Luftfeuchte, Eingangsvolumenanteil n-Butan 8 ppm

Die Abhängigkeit des Adsorptionsvermögens von Temperatur und relativer Feuchte ist bereits im Detail im 1. Zwischenbericht für das Jahr 2003 erläutert.

2.4 Bestimmung der Gleichgewichtsdaten für die Adsorption durch Projektgruppe I

2.4.1 Ermittlung von Gleichgewichtswerten mit Hilfe der Strömungsmethode

Zur mathematischen Modellierung des Adsorptionsprozesses werden Daten zum Adsorptionsgleichgewicht benötigt. Diese geben die maximale Kapazität an, d. h. wie viel von einer Komponente an dem Adsorbens maximal bei den jeweiligen Umgebungsbedingungen adsorbiert werden kann. Dargestellt wird das Adsorptionsgleichgewicht in der Regel in Adsorptions-Isothermen. Darin wird z. B. die Beladung X des Adsorbens durch die adsorbierte Komponente als Funktion der Eingangskonzentration c aufgetragen.

Die Bestimmung von Gleichgewichtsdaten aus den Durchbruchkurven, die bei konstanter Temperatur, relativer Feuchte und Eingangskonzentration der organischen Komponente aufgenommen wurden, ist von der Projektgruppe I durchgeführt worden. Hierzu wird aus der Durchbruchkurve mit einer Massenbilanz die adsorbierte Masse berechnet. Bezogen auf die eingesetzte Aktivkohlemasse ergibt sich die Beladung X , die zu der Eingangskonzentration c im Gleichgewicht steht. Auf diese Weise wird ein Punkt einer Adsorptionsisotherme ermittelt. Diese Art der Bestimmung von Gleichgewichtswerten wird als Strömungs- oder Festbettmethode bezeichnet (Dreisbach et al., 2002). Für n-Butan und Toluol wurden Gleichgewichtswerte bei Volumenanteilen von 2 – 80 ppm_v, bei Temperaturen von 15, 23 und 33 °C und bei 50, 70 und 90 % relativer Luftfeuchte ermittelt, siehe auch 1. Zwischenbericht für das Jahr 2003. Abbn. I-4 und I-5 zeigen die so ermittelten Werte der Adsorptionsisothermen von n-Butan und Toluol bei 23 °C bei unterschiedlichen Luftfeuchten. Auf der Abzisse ist anstelle der Eingangskonzentration der Partialdruck der jeweiligen organischen Komponente in der Gasphase aufgetragen, auf der Ordinate ist das spezifische adsorbierte Volumen v abgebildet. Es kann durch Multiplikation mit der Dichte des organischen Stoffes in die Aktivkohlebeladung überführt werden. Die Auftragung spezifisches adsorbiertes Volumen über Partialdruck ist im Hinblick auf das im weiteren dargestellte Isothermenmodell gewählt worden.

In Abb. I-4 ist zu erkennen, dass die Isothermen von Butan bei den gegebenen Bedingungen die sogenannte „günstige Form“ aufweisen, d. h. bei kleinen Beladungen kann durch eine geringfügige Änderung des Partialdrucks des Adsorptivs eine große Beladungsänderung realisiert werden. Weiterhin wird die Butankapazität bis zu einer Luftfeuchte von 50 % kaum durch den Wasserdampf beeinflusst. Bei einer weiteren Erhöhung der Luftfeuchte auf 70 % ist jedoch ein starker Kapazitätsrückgang zu verzeichnen, der sich bei erneuter Erhöhung der Luftfeuchte auf 90 % nicht fortsetzt.

Toluol verhält sich bei der Adsorption unter den gegebenen Bedingungen anders, siehe Abb. I-5. Es erreicht ca. 4 mal so hohe Adsorptionskapazitäten wie Butan. Zwar weist es auch die günstige Isothermenform auf und die Adsorptionskapazität für Toluol

sinkt bei steigender relativer Luftfeuchte, aber der Einfluss der Feuchte ist wesentlich weniger ausgeprägt.

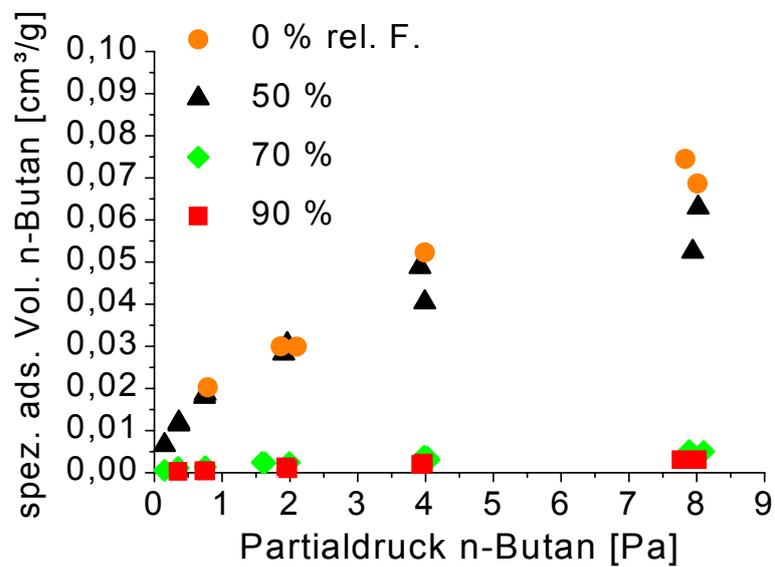


Abb. I-4: Messwerte der Adsorptionsisothermen von n-Butan bei 23 °C und variierenden Luftfeuchten

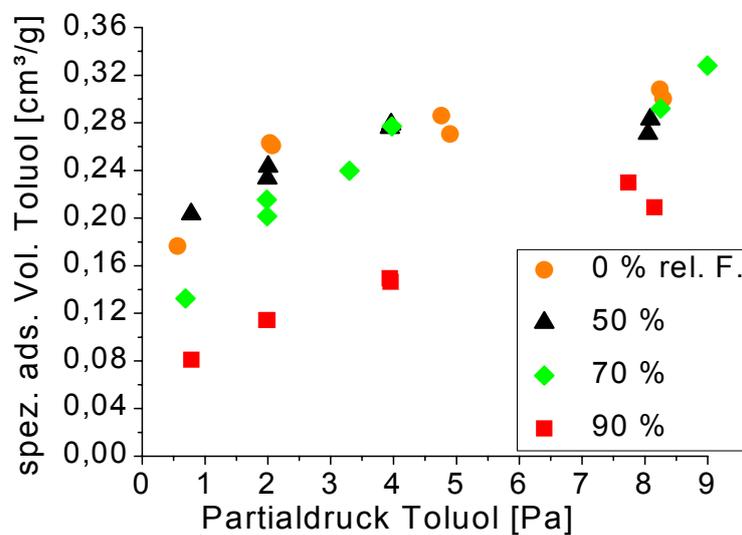


Abb. I-5: Messwerte der Adsorptionsisothermen von Toluol bei 23 °C und variierenden Luftfeuchten

2.4.2 Isothermenmodelle

Für die Vorausberechnung von Durchbruchkurven bei dynamisch veränderlichen Umgebungsbedingungen werden jedoch nicht nur Gleichgewichtswerte bei diskreten Temperaturen oder Zusammensetzungen benötigt, sondern auch bei Zwischenwerten, z. B. bei 22 °C, einem Eingangsvolumenanteil von 17 ppm oder bei 80 % relativer Feuchte. Hierzu ist es notwendig, geeignete Isothermenmodelle in der Literatur zu finden und die jeweiligen Gleichungen an die Messdaten anzupassen.

Eine Besonderheit der betrachteten binären Adsorptionssysteme: Toluol-Wasserdampf und n-Butan-Wasserdampf jeweils in Luft als Trägergas an Aktivkohle ist, dass die beiden organischen Komponenten nicht in Wasser löslich sind. Dadurch kommen alle Modelle zum Mehrkomponenten-Adsorptionsgleichgewicht, die auf der Theorie der adsorbierten Lösung beruhen, z. B. nach Myers und Prausnitz (1965) und Hoory und Prausnitz (1967), nicht in Frage.

Eine Möglichkeit ist es jedoch, Mehrkomponenten-Isothermen zu verwenden, die aus Einkomponenten-Isothermen heraus entwickelt wurden, sogenannte erweiterte Einzelisothermen. Die erweiterte Langmuir-Isotherme nach Markham und Benton (1931) konnte erfolgreich angepasst werden an die Messdaten, die für das System n-Butan-Wasserdampf ermittelt wurden. Eine Übertragbarkeit der so ermittelten Gleichungen auf andere Zusammensetzungen war jedoch nur zum Teil erfolgreich. Für das System Toluol-Wasserdampf war selbst die Anpassung der Gleichung an die Messdaten nicht zufriedenstellend möglich. Als Grund hierfür wird angesehen, dass einige Annahmen, auf denen die erweiterte Langmuir-Gleichung beruht, in den vorliegenden Fällen teilweise nicht erfüllt werden. Ausführlich dargestellt sind die Ergebnisse, die letztendlich nicht zum Ziel führten, im 2. Zwischenbericht für das Jahr 2004.

Als erfolgreiche Methode zur Beschreibung des Mehrkomponenten-Gleichgewichtes stellte sich die Verwendung der Einkomponentenisothermen nach Dubinin-Radushkevich (1947) und Dubinin-Astakhov (1971) auf der Basis der Potentialtheorie nach Polanyi (1914) heraus. Sie eignen sich zur Beschreibung der Mehrschichtenadsorption auf energetisch nicht gleichförmigen Oberflächen und werden für Systeme eingesetzt, bei denen mit Porenfüllung oder Kapillarkondensation zu rechnen ist, wie bei Aktivkohle. Der Wassereinfluss auf die Adsorption von Toluol und n-Butan wird über das maximal zur Verfügung stehende Adsorptionsvolumen berücksichtigt (Linders (1999), Linders et al. (2001)).

Die Theorie nach Polanyi (1914) beinhaltet, dass eine Beziehung zwischen dem Potentialfeld ε eines Adsorbens und dem gasförmigen Volumen darüber existiert. Das Kraftfeld einer Oberfläche wird durch Equipotentiallinien darüber dargestellt. Der Raum zwischen zwei Bereichen einer Oberfläche mit gleichen Potential steht in Beziehung zu einem bestimmten adsorbierten Volumen. Damit besteht auch eine Beziehung

zwischen dem pro Masseneinheit des Adsorbens adsorbierten Volumen v und dem Potential ε :

$$v = f(\varepsilon). \quad (\text{Gl. I-1})$$

Diese Beziehung wird charakteristische Kurve des Systems genannt, weil sie vom System aus Adsorbens und Adsorptiv abhängig ist. Es wird angenommen, dass sie unabhängig von der Temperatur ist, wenn die Adsorptionskräfte als von der Temperatur unabhängige Dispersionskräfte angenommen werden. Die jeweilige charakteristische Kurve wird empirisch bestimmt.

Das Adsorptionspotential ε ist der isothermen Kompression des Gases von dem Gasdruck auf den Sättigungsdruck zur Verflüssigung proportional. Geht man von einem idealen Gas aus, erhält man:

$$\varepsilon = \int_p^{p_0} V dp = RT \ln \frac{p_0}{p}. \quad (\text{Gl. I-2})$$

Dabei ist p der Partialdruck, p_0 der Sättigungsdampfdruck, V das Gasvolumen, R die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur.

Als charakteristische Gleichung für kohlenstoffhaltige Adsorbentien mit heterogener Oberfläche und größerer Porenweitenverteilung geben Dubinin und Astakhov (1971)

$$v = v_0 \exp \left[- \left(\frac{\varepsilon}{E_0 \beta_A} \right)^n \right] \quad (\text{Gl. I-3})$$

an. v_0 ist dabei das maximale Volumen pro Masseneinheit Adsorbens, das der adsorbierten Phase zur Verfügung steht. E_0 steht für eine charakteristische Energie des Adsorbens. β_A bezeichnet einen Affinitätskoeffizienten, der die Polarisierbarkeit der adsorbierten Phase charakterisiert. Der Exponentialfaktor n kann als Maß für die Heterogenität des Systems gedeutet werden. Er liegt bei der D-A-Isothermen zwischen 1,5 und 7. Nimmt der Exponentialfaktor n den Wert 2 an, geht die Gleichung in die Dubinin-Radushkevich-Isotherme (D-R-Isotherme) über.

Mit der charakteristischen Gleichung I-3 und Gl. I-2 für das Potential ergibt sich als Dubinin-Astakhov-Isotherme (D-A-Isotherme)

$$v = v_0 \cdot \exp \left[- \left(\frac{R \cdot T}{E_0 \beta} \cdot \ln \frac{p_0}{p} \right)^n \right]. \quad (\text{Gl. I-4})$$

Passt man die D-A-Gleichung an Messwerte an, gilt es nach Zusammenfassung von $\frac{R \cdot T}{E_0 \beta}$ zum Parameter K , 3 Parameter zu bestimmen. Bei der D-R-Isothermen sind es nur 2, da $n = 2$ ist.

2.4.3 Anpassung der D-R-Isothermen-Gleichung an die Messwerte der Einzelkomponenten-Adsorption von Wasserdampf

Bei der weiteren Auswertung der Daten zu den binären Gleichgewichten von n-Butan/Wasserdampf und Toluol/Wasserdampf ist es notwendig, die Einkomponenten-Isothermen von Wasserdampf an der verwendeten Aktivkohle zu kennen. Die hierzu notwendigen Versuche werden ebenfalls am Filterprüfstand mit Hilfe der Strömungsmethode durchgeführt. Die Beladung wird gravimetrisch erfasst. In Abb. I-6 sind die so ermittelten Beladungen als Funktion der relativen Feuchte bei 15, 17, 23 und 33 °C aufgetragen. Anders als bei den organischen Komponenten ist der für die Wasserdampfadsorption typische s-förmige Verlauf der Isothermen zu erkennen. Weiterhin ist das Adsorptionsgleichgewicht von reinem Wasserdampf an der verwendeten Aktivkohle nur wenig von den untersuchten Temperaturen abhängig. Für die hier angestrebte Berechnung der dynamischen Adsorption wird die Temperaturabhängigkeit vernachlässigt, d. h. die Messdaten von allen untersuchten Temperaturen wurden mit einer Modellgleichung korreliert. Dabei stellte sich heraus, dass die Messdaten am besten durch die in der Abb. I-6 angegebene Dubinin-Radushkevich-Gleichung beschrieben werden. Zur Korrelation wird die Methode der kleinsten Fehlerquadrate verwendet.

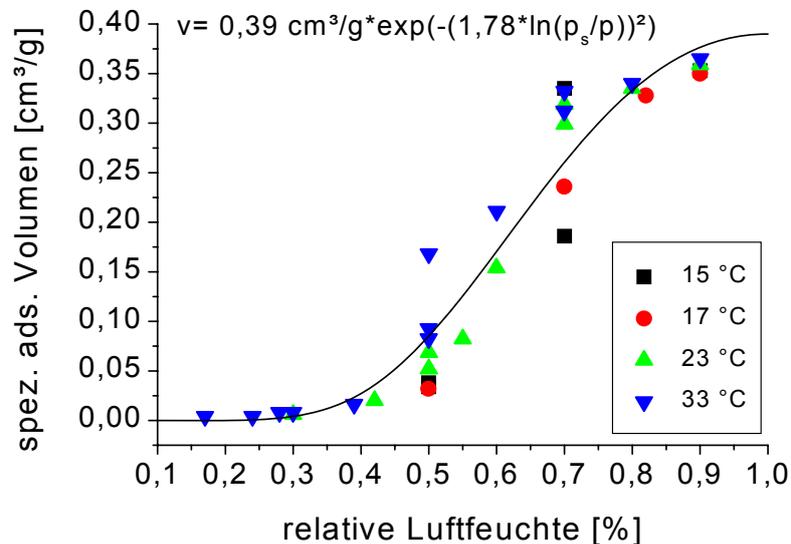


Abb. I-6: Anpassung der Dubinin-Radushkevich-Gleichung an die Messwerte der Einzelkomponenten-Adsorption von Wasserdampf bei variierenden Temperaturen

2.4.4 Anpassung der D-A-Isothermen-Gleichung an die Messwerte des binären Toluol-Wasserdampf-Gleichgewichtes

Die Messwerte der Isothermen von Toluol in feuchter Luft ließen sich einzeln jeweils am besten mit der D-A-Isothermen beschreiben. Für 23 °C wurden 4 separate Isothermengleichungen ermittelt. Abb. I-7 zeigt Messwerte (Symbole) und korrelierte D-A-Isothermen (durchgezogene Kurven) beispielhaft bei 23 °C bei trockener Luft und 50, 70 und 90 % relativer Luftfeuchte. Die Anpassung erfolgte mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

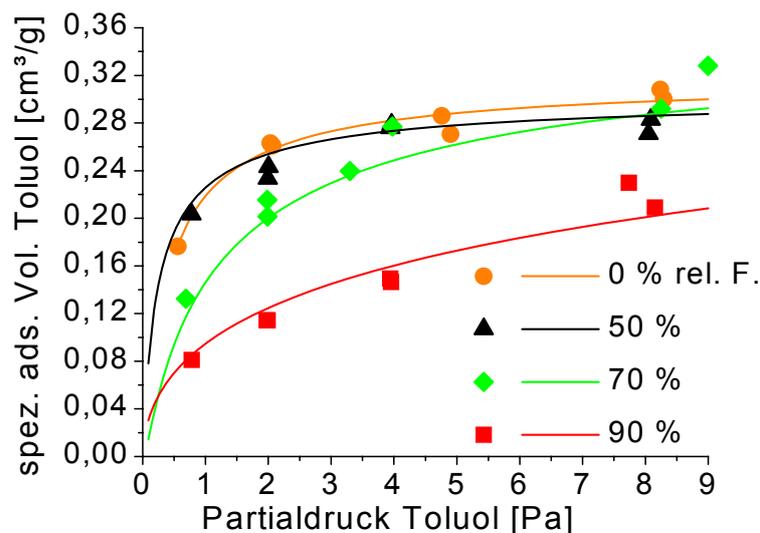


Abb. I-7: Anpassung der Dubinin-Astakhov-Gleichung an die Messwerte von Toluol bei 23 °C und variierender relativer Luftfeuchte

2.4.5 Übertragung von binären Toluol-Wasserdampf-Isothermen auf andere Temperaturen

Bei der Übertragung einer Toluol-Isotherme z. B. bei 23 °C und 90 % relative Luftfeuchte auf andere Temperaturen werden das maximale spezifische Volumen v_0 , das der adsorbierten Phase zur Verfügung steht, und der Exponentialfaktor n der D-A-Isotherme als konstant betrachtet. Mit dem Wert des Parameters K der Ausgangstemperatur 23 °C werden die Parameter K bei 15 °C und 33 °C berechnet. Das Ergebnis der Übertragung zeigt Abb. I-8, dort sind die durch Übertragung gewonnenen Isothermengleichungen gestrichelt dargestellt und werden mit den Messwerten verglichen. Bei den betrachteten Umgebungsbedingungen ist die Übertragung von binären Toluol-Wasserdampf-Isothermen von 23 °C auf 15 und 33 °C erfolgreich.

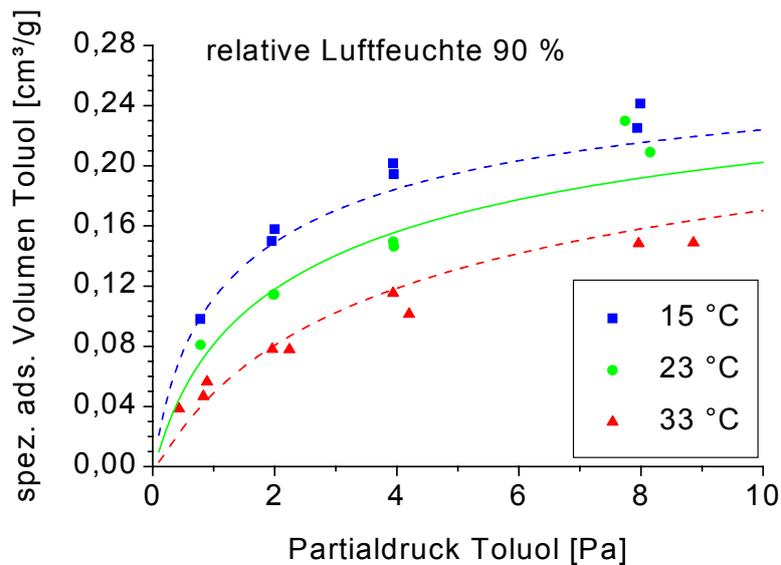


Abb. I-8: Übertragung der Toluolisotherme bei jeweils 90 % relativer Luftfeuchte von 23 °C auf 15 °C und 33 °C

2.4.6 Übertragung von binären Toluol-Wasserdampf-Isothermen auf andere relative Luftfeuchten

Zunächst wird die gegenseitige Beeinflussung von Toluol und Wasserdampf bei der Adsorption untersucht. Hierzu ist in Abb. I-9 das spezifische adsorbierte Volumen Toluol bezogen auf das maximal zur Adsorption bereitstehende spezifische Volumen als Funktion des spezifischen adsorbierten Wasservolumens ebenfalls bezogen auf das maximale spezifische Volumen bei unterschiedlichen Temperaturen und Feuchten dargestellt. Auch bei höheren relativen Feuchten wird Toluol nicht komplett vom Wasser verdrängt und verglichen mit den reinen Wasserdampfisothermen wird die Adsorption von Wasser in Anwesenheit von Toluol eingeschränkt. Bei der Adsorption von Toluol und Wasserdampf handelt es sich um konkurrierende Adsorption.

Bei der Übertragung einer Reinstoff-Toluol-Isotherme bei 23 °C z. B. auf 50 % relative Luftfeuchte bleiben den Annahmen zufolge, auf denen die D-A-Isotherme beruht, der Parameter K und der Exponentialfaktor n konstant in der Gleichung der Toluol-isotherme. Nur v_0 , das maximale Volumen pro Masseneinheit Adsorbens, das der adsorbierten Phase zur Verfügung steht, wird verringert durch die Belegung von Adsorptionsplätzen durch Wasser. Die Übertragung auf andere relative Feuchten wird folgendermaßen durchgeführt: Der Wert v_0 der Toluol-Reinstoff-Isotherme wird vermindert um das gewichtete spezifische adsorbierte Volumen der Wasser-Reinstoff-Isotherme aus Abb. I-6. Die Wichtung wird aus Abb. I-9 abgeleitet. Die so ermittelten, von der Toluol-Reinstoff-Isotherme abgeleiteten Toluol-Isothermen sind in Abb. I-10

gestrichelt dargestellt. Die Übertragbarkeit ist im betrachteten Temperatur- und Feuchtebereich gegeben.

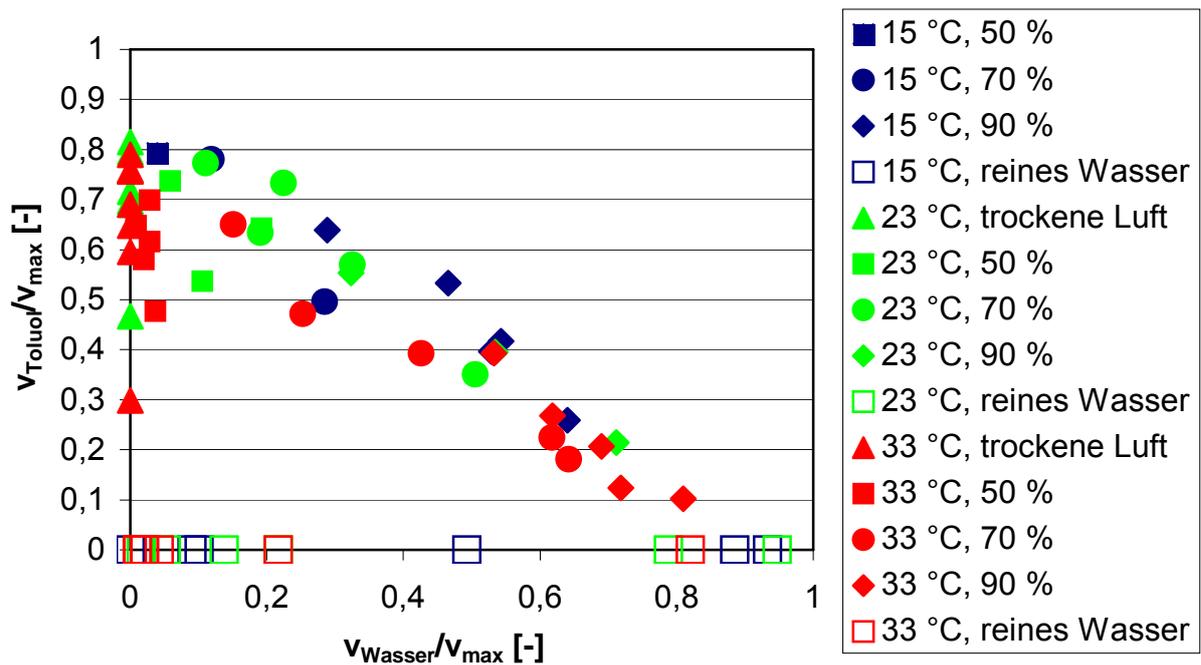


Abb. I-9: Spezifisches adsorbiertes Volumen Toluol in Abhängigkeit vom spezifischen adsorbierten Wasservolumen (jeweils bezogen auf das maximale spezifische Volumen) bei unterschiedlichen Temperaturen und Feuchten

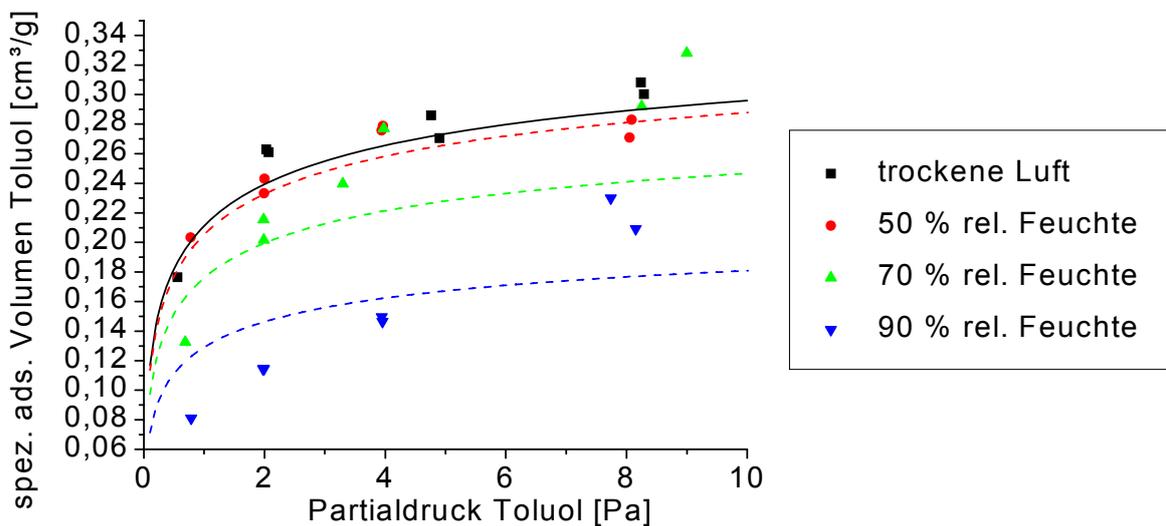


Abb. I-10: Übertragung der Einzelkomponenten-Isotherme von Toluol auf andere relative Luftfeuchten bei 23 °C und Vergleich mit Messwerten

2.4.7 Anpassung der D-R-Isothermen-Gleichung an die Messwerte des binären n-Butan-Wasserdampf-Gleichgewichtes

Die ermittelten Messwerte der Isothermen von Butan in feuchter Luft ließen sich einzeln jeweils zufriedenstellend mit der D-R-Isothermen beschreiben. Für 23 °C wurden wie für Toluol 4 separate Isothermengleichungen ermittelt. Abb. I-11 zeigt Messwerte und korrelierte D-R-Isothermen beispielhaft bei 23 °C. Die Anpassung erfolgte erneut mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

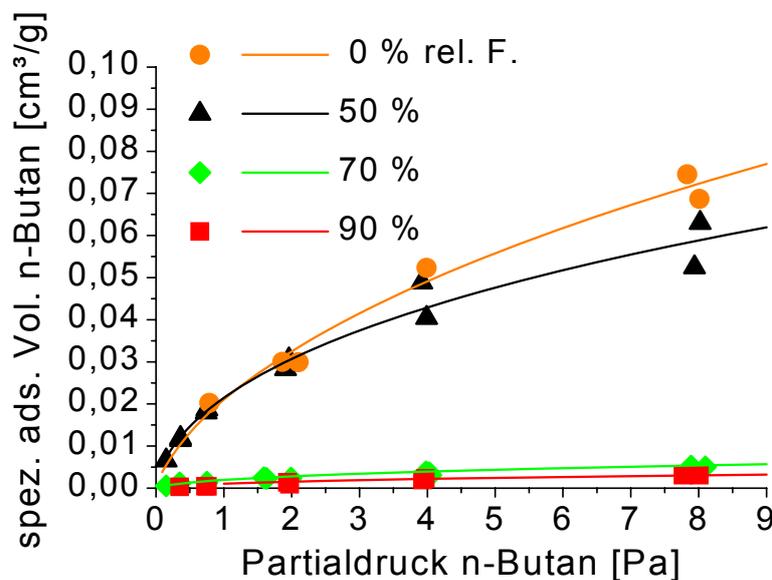


Abb. I-11: Anpassung der Dubinin-Radushkevich-Gleichung an die Messwerte von n-Butan bei 23 °C und variierender relativer Luftfeuchte

2.4.8 Übertragung von binären n-Butan-Wasserdampf-Isothermen auf andere Temperaturen

Bei der Übertragung einer n-Butan-Isotherme z. B. bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte auf andere Temperaturen wird das maximale spezifische Volumen v_0 , das der adsorbierten Phase zur Verfügung steht, in der D-R-Isotherme als konstant betrachtet. Mit dem Wert des Parameters K der Ausgangstemperatur 23 °C werden die Parameter K bei 15 °C und 33 °C berechnet. Das zufriedenstellende Ergebnis der Übertragung zeigt Abb. I-12, dort sind die durch Übertragung gewonnenen Isothermengleichungen gestrichelt dargestellt und werden mit den Messwerten verglichen.

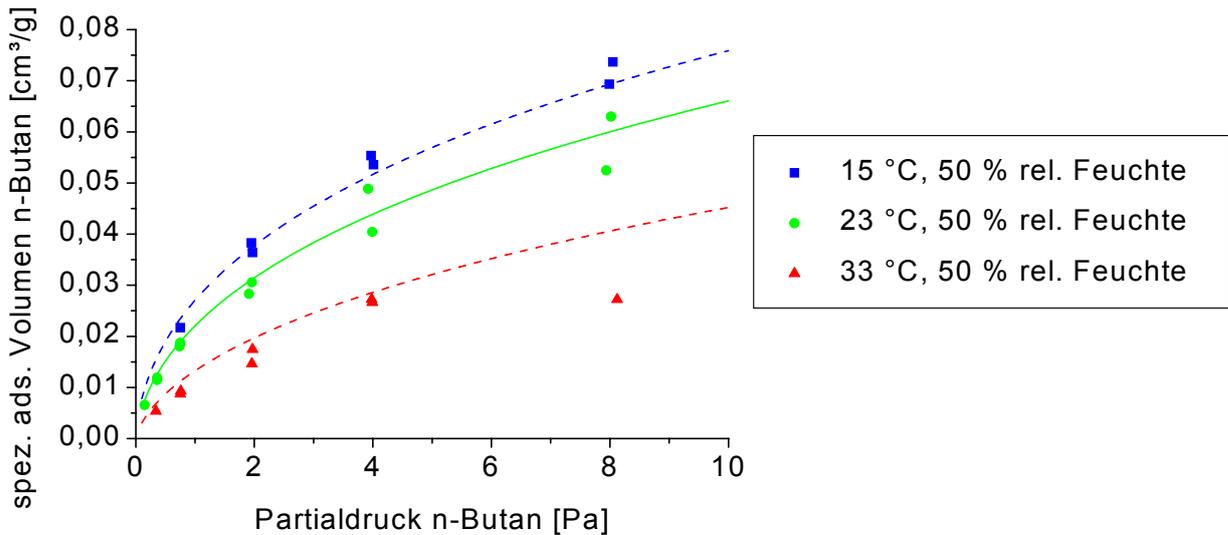


Abb. I-12: Übertragung der Butanisotherme bei 50 % relativer Luftfeuchte von 23 °C auf 15 °C und 33 °C

2.4.9 Übertragung von binären n-Butan-Wasserdampf-Isothermen auf andere relative Luftfeuchten

Der Übertragung der Isothermen wird wie schon bei Toluol die Untersuchung der gegenseitigen Beeinflussung von n-Butan und Wasserdampf vorangestellt. Hierzu ist in Abb. I-13 das spezifische adsorbierte Volumen Butan bezogen auf das maximal zur Adsorption bereitstehende spezifische Volumen als Funktion des spezifischen adsorbierten Wasservolumens ebenfalls bezogen auf das maximale spezifische Volumen bei unterschiedlichen Temperaturen und Feuchten dargestellt. Es wird deutlich, dass n-Butan keine konkurrierende Komponente darstellt, weil es bei relativen Feuchten oberhalb von 50 % quasi völlig von Wasser verdrängt wird. Bei einer relativen Feuchte von 70 % wird bei allen untersuchten Temperaturen das spezifische adsorbierte Butan-Volumen auf 10 % des Wertes bei trockener Luft reduziert. Bei der Erhöhung der Luftfeuchte auf 90 % trat eine erneute Halbierung des Wertes auf.

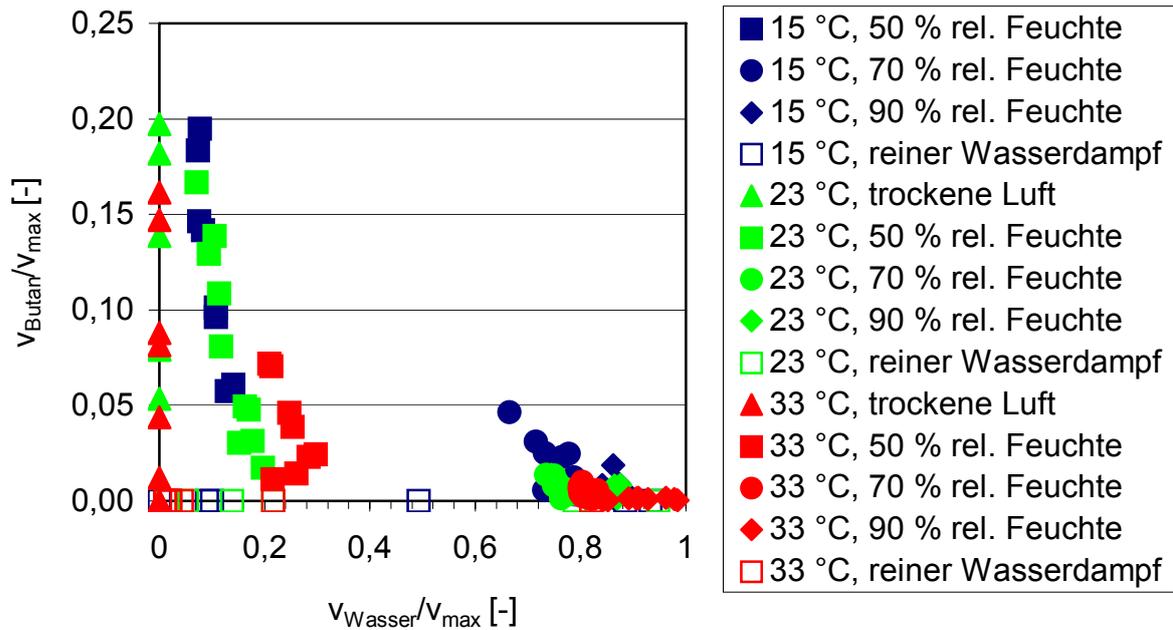


Abb. I-13: Spezifisches adsorbiertes Volumen Butan in Abhängigkeit vom spezifischen adsorbierten Wasservolumen (jeweils bezogen auf das maximale spezifische Volumen) bei unterschiedlichen Temperaturen und Feuchten

Bei der Übertragung einer Reinstoff-n-Butan-Isotherme bei 23 °C z. B. auf 50 % relative Luftfeuchte bleibt analog zu der Übertragung bei Toluol und den Annahmen zufolge, auf denen die D-R-Isotherme beruht, der Parameter K konstant in der Isothermen-Gleichung von n-Butan. Nur v_0 , das maximale Volumen pro Masseneinheit Adsorbens, das der adsorbierten Phase zur Verfügung steht, wird verringert durch die Belegung von Adsorptionsplätzen durch Wasser. Bei der Übertragung auf andere relative Feuchten wurde wieder folgendermaßen vorgegangen: Der Wert v_0 der n-Butan-Reinstoff-Isotherme wird vermindert um das gewichtete spezifische adsorbierte Volumen der Wasser-Reinstoff-Isotherme aus Abb. I-6. Die Wichtung wird aus Abb. I-13 abgeleitet. Auf diese Weise konnte jedoch nur die n-Butan-Isotherme bei 50 % relativer Luftfeuchte näherungsweise abgeleitet werden, die Übertragbarkeit auf 70 und 90 % ist nicht gegeben, siehe Abb. I-14.

Zur erfolgreichen Übertragung geeignet erwies sich die aus Abb. I-13, empirisch gefundene Rechenvorschrift, den Wert des maximal zur Verfügung stehenden spezifischen Adsorptionsvolumens v_0 zur Übertragung auf Luftfeuchten von 50, 70 und 90 % auf 89 %, 10 % und 5 % des Wertes bei trockener Luft zu reduzieren, siehe Abb. I-15.

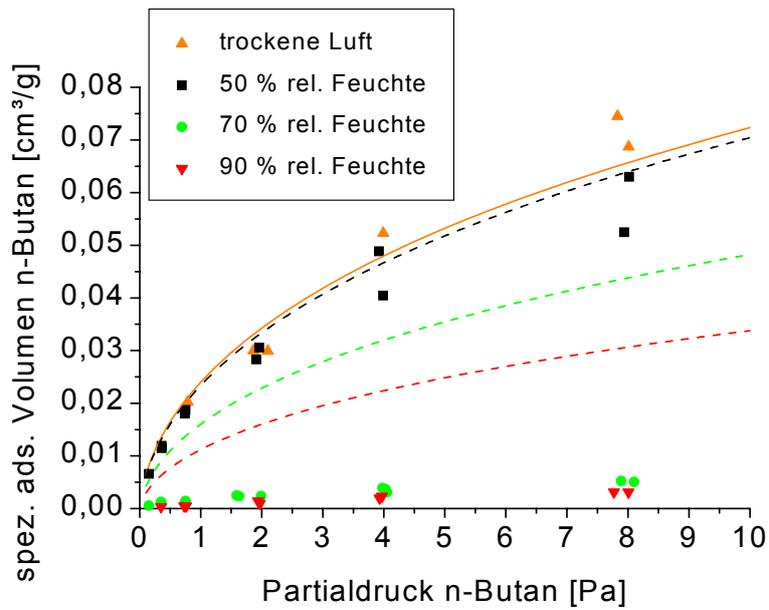


Abb. I-14: Übertragung der Einzelkomponenten-Isotherme von n-Butan auf andere relative Luftfeuchten bei 23 °C mit Hilfe eines Wichtungsfaktors

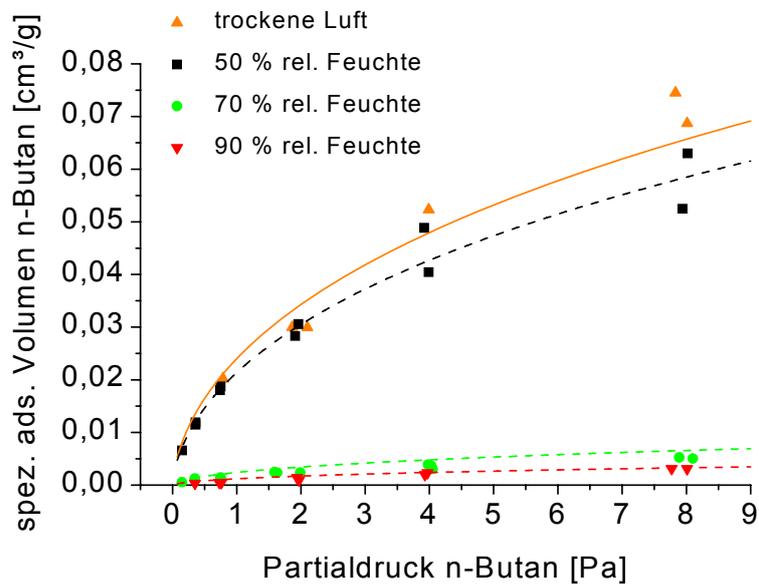


Abb. I-15: Übertragung der Einzelkomponenten-Isotherme von n-Butan auf andere relative Luftfeuchten bei 23 °C mit Hilfe einer Rechenvorschrift

2.5 Ergänzende Untersuchungen zum Adsorptionsgleichgewicht durch Projektgruppe II

2.5.1 Simultanes Thermoanalysen-Gerät (STA 409)

In Abb. II-1 ist das Thermoanalysen-Gerät STA 409 dargestellt, mit dem alle Untersuchungen zur Desorption durchgeführt wurden. Mit diesem Gerät ist Thermogravimetrie (TG), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Massen-Spektrographie (MS) mit Skimmerkopplung, und Pulse Thermoanalyse (Pulse-TA) möglich.

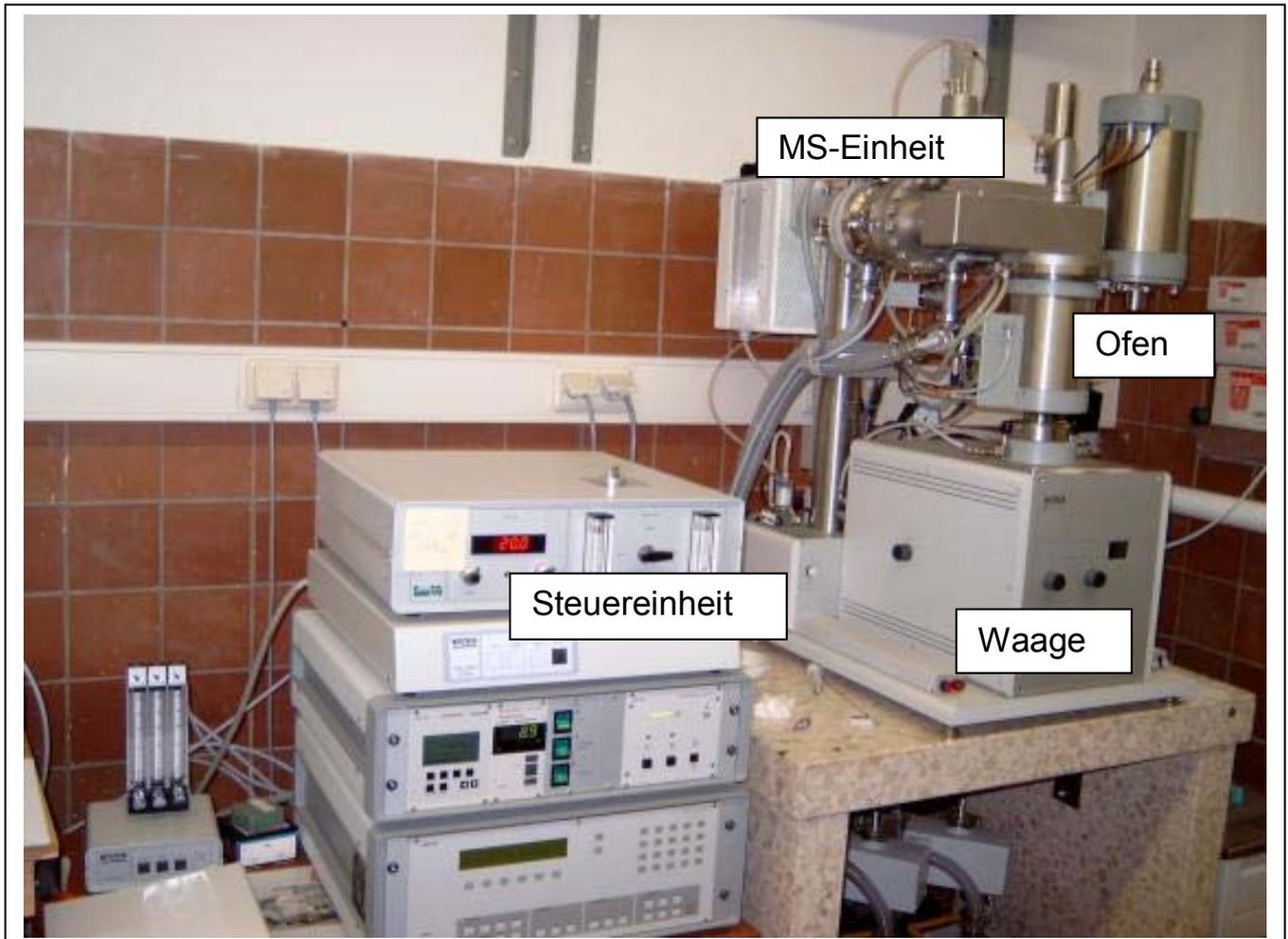


Abb. II-1: Simultanes Thermoanalysen-Gerät (STA 409) (Netzsch)

Abb. II-2 enthält eine Prinzipdarstellung des Ofens. Im Betriebszustand stellt der Ofen ein geschlossenes System dar. Der Probenträger mit den beiden Tiegel ist auf der mechanischen Waage angeordnet (TG-Signal). Bei der Desorption entweicht mit der Temperaturerhöhung das an der Kohle gebundene Gas. Ein Teil des Gases wird über die MS-Kopplung dem MS zur Analyse zugeführt (MS-Signal).

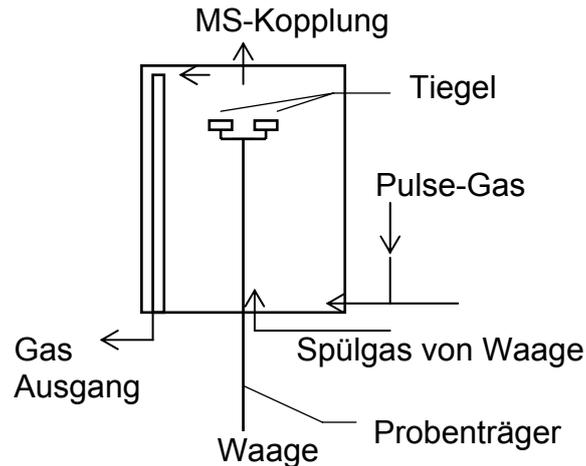


Abb. II-2: Prinzipskizze des Ofens der STA 409

Die Aussagefähigkeit der Messergebnisse mit dem STA 409 hängt stark von den gewählten Bedingungen ab:

- Masse des zu desorbierenden Sorbens,
- Auswahl des geeigneten Trägergases,
- Geschwindigkeit des Trägergases im Probenbereich,
- Desorptionstemperatur und die Aufheizrate,
- Parameter für den Massenspektrographen.

Die optimalen Parameter müssen für jedes Messproblem über aufwendige Voruntersuchungen ermittelt werden.

In Abb. II-3 sind alle verfügbaren Messsignale des Analysengerätes STA 409 prinzipiell dargestellt. Die Probe war im Filter-Versuchsstand der Uni Duisburg mit Butan in feuchter Luft beladen worden. Während der Desorption wurden folgende Signale kontinuierlich aufgezeichnet:

- TG (Massenänderung),
- Temperatur der Probe,
- DSC (Umwandlungsenergie, bezogen auf die Probe) und
- MS (Massenspektrogramm über die Skimmerkopplung, Analyse der Gasphase).

Das MS-Signal wird unabhängig von den anderen Signalen aufgezeichnet, kann aber gemeinsam mit den anderen in einer Grafik dargestellt werden. Somit können die ablaufenden Prozesse umfangreich quantifiziert und interpretiert werden. Zur zuverlässigen Ermittlung der Beladung war eine Kalibrierung des MS-Signales erforderlich.

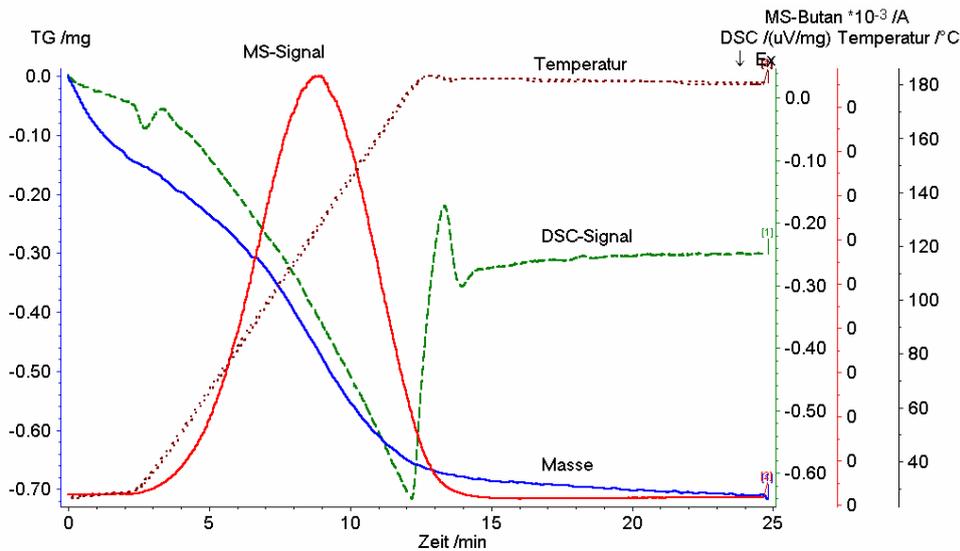


Abb. II-3: Messsignale des Analysengerätes STA 409

Die durch Integration des MS-Signales über die Zeit erhaltene Fläche ist repräsentativ für die während des Desorptionsprozesses freigesetzte Butanmenge. Bei exakt konstant gehaltenen Analysenparametern ist so eine Kalibrierung der jeweiligen Flächen möglich.

Es wurde eine einfache Kalibrierungsmethode unter der Voraussetzung einer bekannten Beladung für die MS-Peaks von Butan und Toluol angewendet. Für alle Proben (auch unterschiedlicher Beladung) muss sich derselbe Kalibrierfaktor ergeben. In Abb. II-4 ist das spezifische Flächensignal ($As/mg_{Aktivkohle}$) über die Beladung aufgetragen. Der Anstieg der Kurve entspricht dem Kalibrierfaktor. Der erhaltene Kalibrierfaktor von $2,42 \cdot 10^{-7} As/mg_{Butan}$ wurde für die Berechnung der Butan-Beladung verwendet.

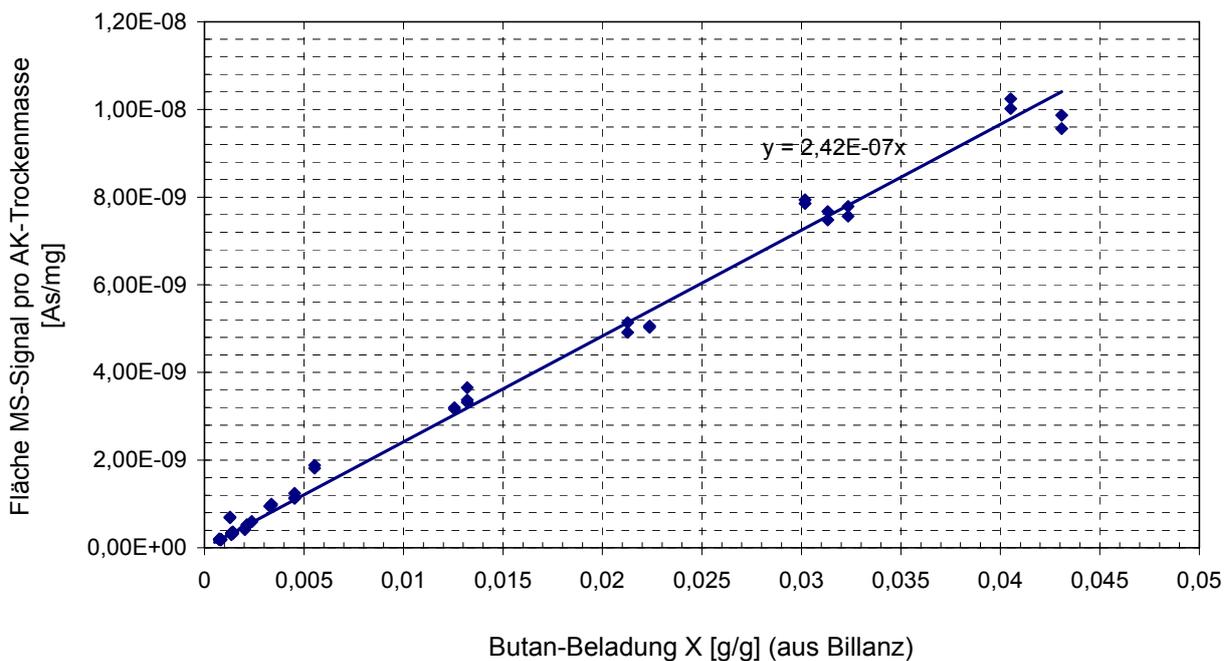


Abb. II-4: Kalibrierung des MS-Signales bei der Desorption von Butan

In Abb. II-5 sind die mit verschiedenen Methoden erhaltenen Beladungen der Aktivkohle über der Gasphasenkonzentration aufgetragen. Es ist deutlich erkennbar, dass die bei der Adsorption über Bilanzierung gewonnenen Beladungen einer relativ großen Schwankung unterliegen. Die mit dem Kalibrierfaktor ermittelten Beladungen geben bereits sehr genau den erwarteten funktionellen Zusammenhang nach Langmuir wieder.

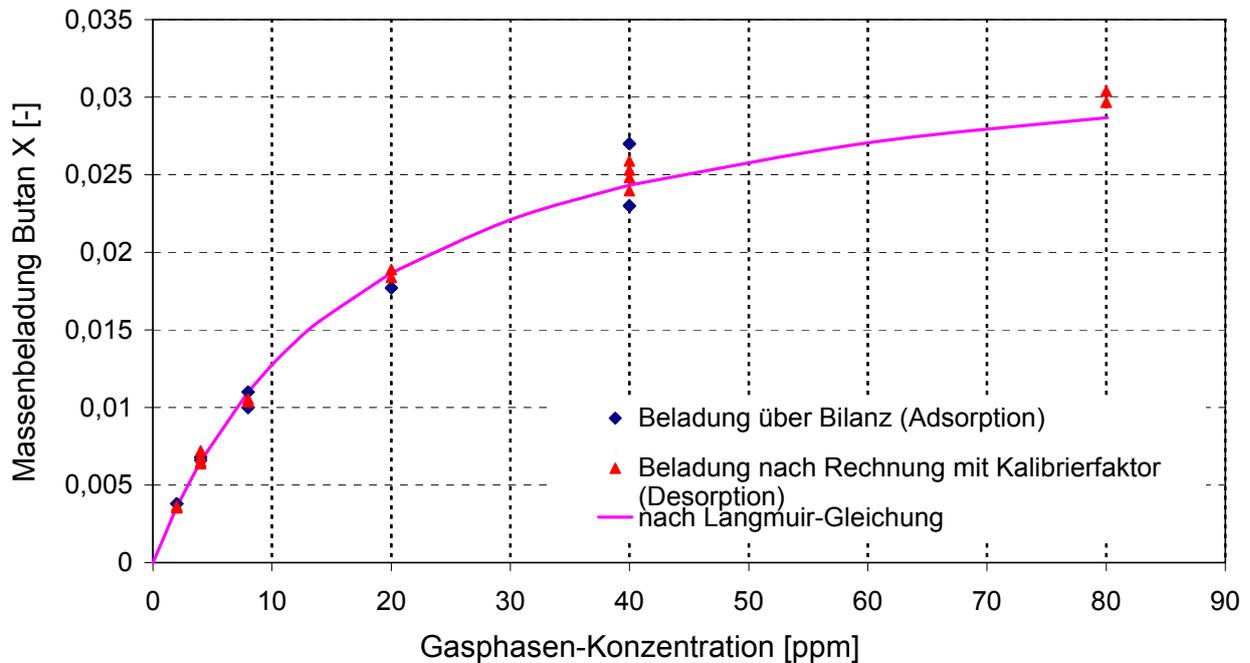


Abb. II-5: Isotherme für Butan an Aktivkohle ($T=23^{\circ}\text{C}$, $\varphi_{\text{H}_2\text{O}}=50\%$)

2.5.2 Desorptionsuntersuchung organischer Komponenten mittels STA 409

Bei der Desorption der mit Butan und Wasser oder der mit Toluol und Wasser beladenen Aktivkohle wurde die Heizrate mit 15 K/min eingestellt und Helium als Trägergas verwendet.

2.5.2.1 Beladung Butan

Mit der oben beschriebenen Methode kann die Butan-Beladung ermittelt werden. Zusätzlich kann die Wasser-Beladung durch Abzug der Butan-Masse von der gesamten Massenänderung der Aktivkohle bei der Desorption erhalten werden.

Die Isothermen für die Butan-Beladung bei 15°C , die entsprechende Wasser-Beladung der Aktivkohle und die gesamte Beladung sind jeweils in den Abbn. II-6, II-7, und II-8 dargestellt. Wurde die relative Feuchte in der Gasphase von 50% auf 70% erhöht, wird die Butan-Beladung geringer. Das kann auf die starke Erhöhung des Wassergehaltes der Aktivkohle zurückgeführt werden (siehe Abb. II-7). Es ist auch zu beobachten, dass bei einer relativen Feuchte größer 70% die gesamte Beladung

hauptsächlich von Wasser dominiert wird. Das Wasser wird im Vergleich zu Butan bevorzugt an der Aktivkohle adsorbiert.

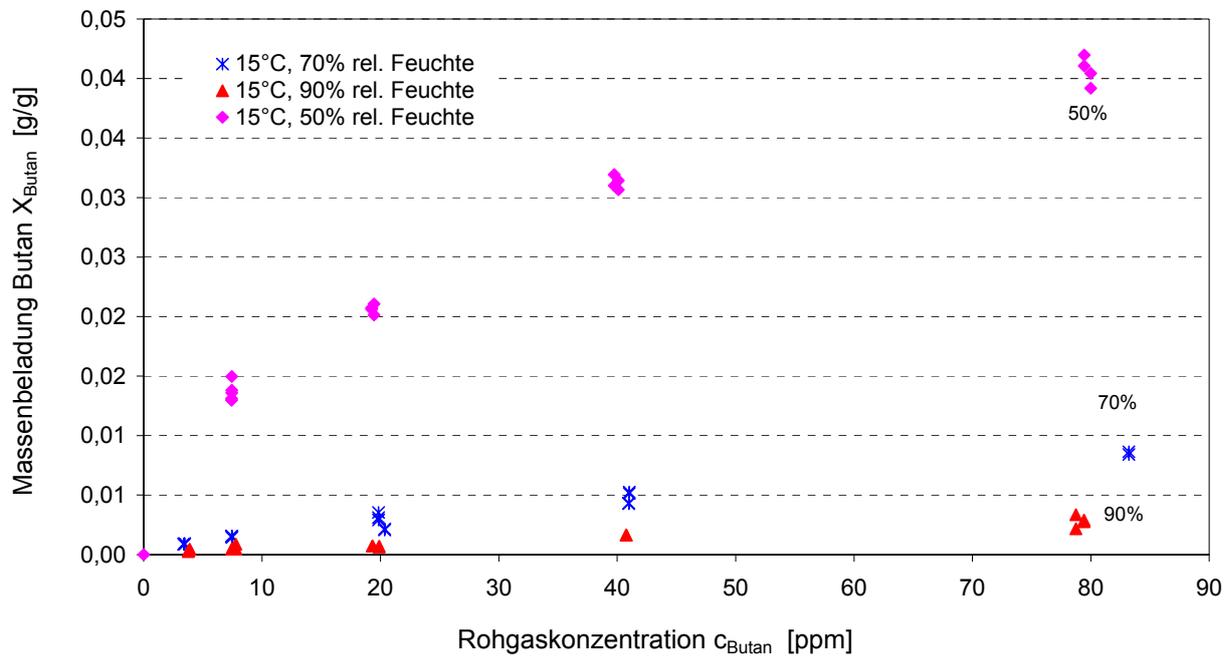


Abb. II-6: Isotherme für Butan an Aktivkohle bei 15°C und unterschiedlicher Feuchte

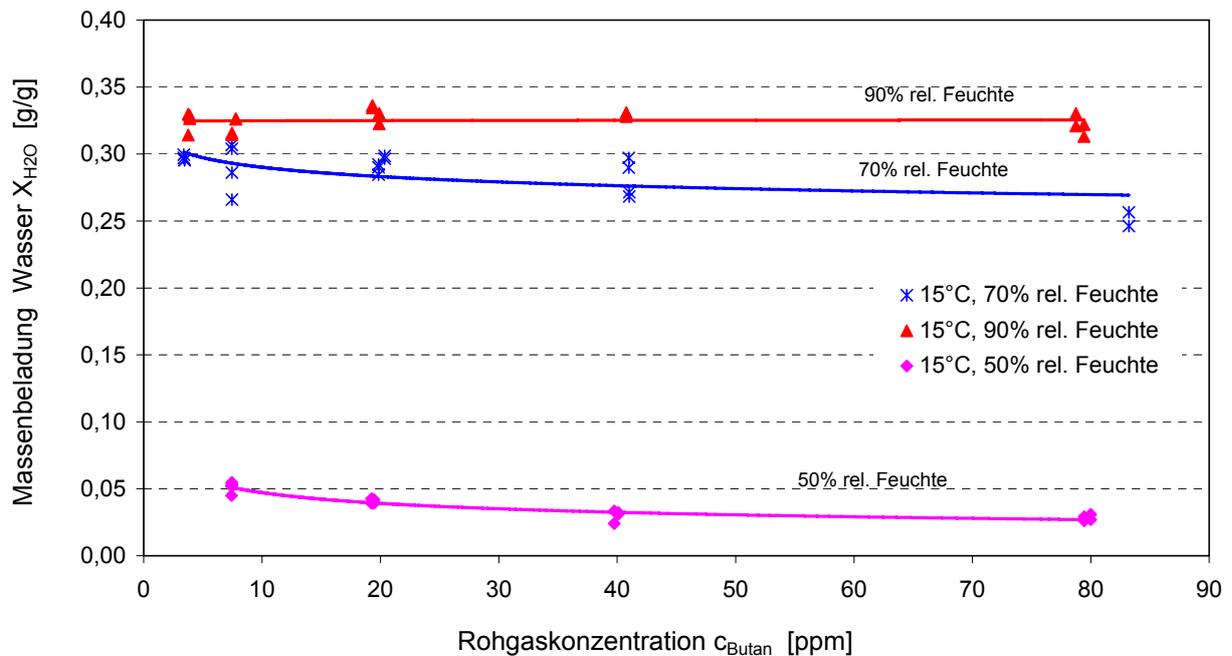


Abb. II-7: Die entsprechende Wasserbeladung der bei 15 °C beladenen Aktivkohlen

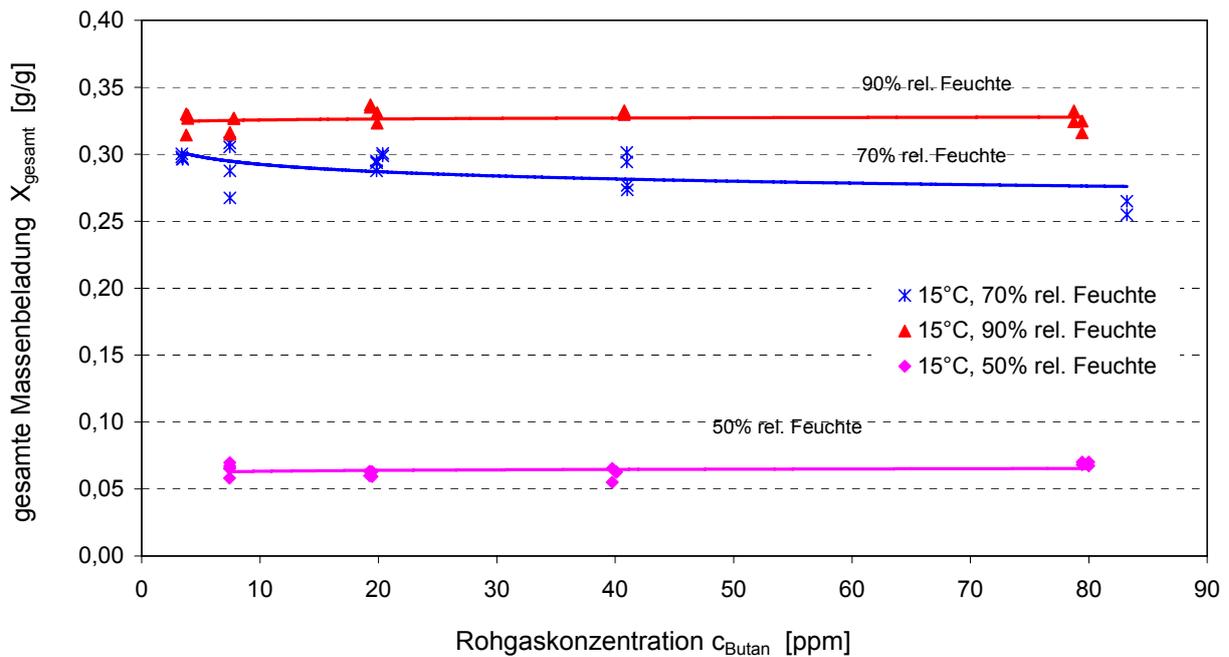


Abb. II-8: Gesamte Beladung an Aktivkohle (Beladung bei 15°C, relative Feuchte von 50%)

2.5.2.2 Toluol-Beladung

In analoger Weise zu Butan wurde die Toluol-Beladung untersucht. Die Isothermen von Toluol bei 33°C sowie die entsprechenden Wassergehalte und die gesamte Beladung an der Aktivkohle bei unterschiedlichen Feuchten in der Gasphase sind jeweils in den Abbn. II-9, II-10 und II-11 dargestellt.

Wie der Einfluss von Wasser auf die Butan-Beladung ist das Wasser auch für Toluol eine Konkurrenzkomponente. Allerdings wird unter vergleichbaren Bedingungen wesentlich mehr Toluol adsorbiert als Butan.

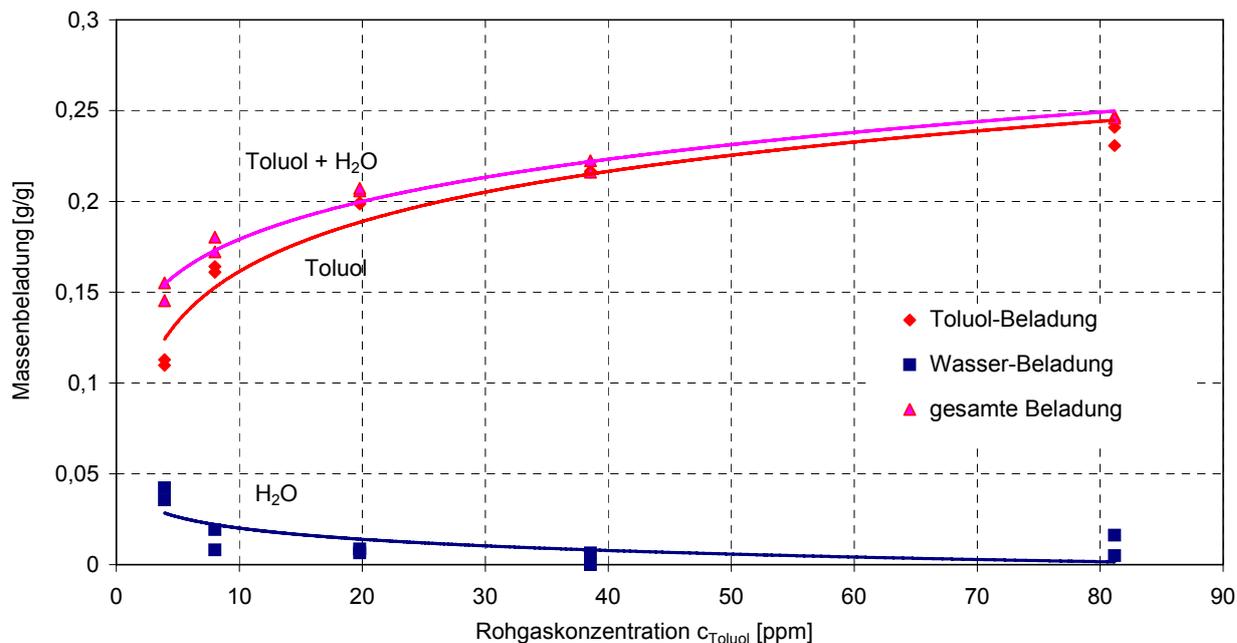


Abb. II-9: Isotherme von Toluol bei 33°C und 50% rel. Feuchte und die entsprechende Wasser-Beladung

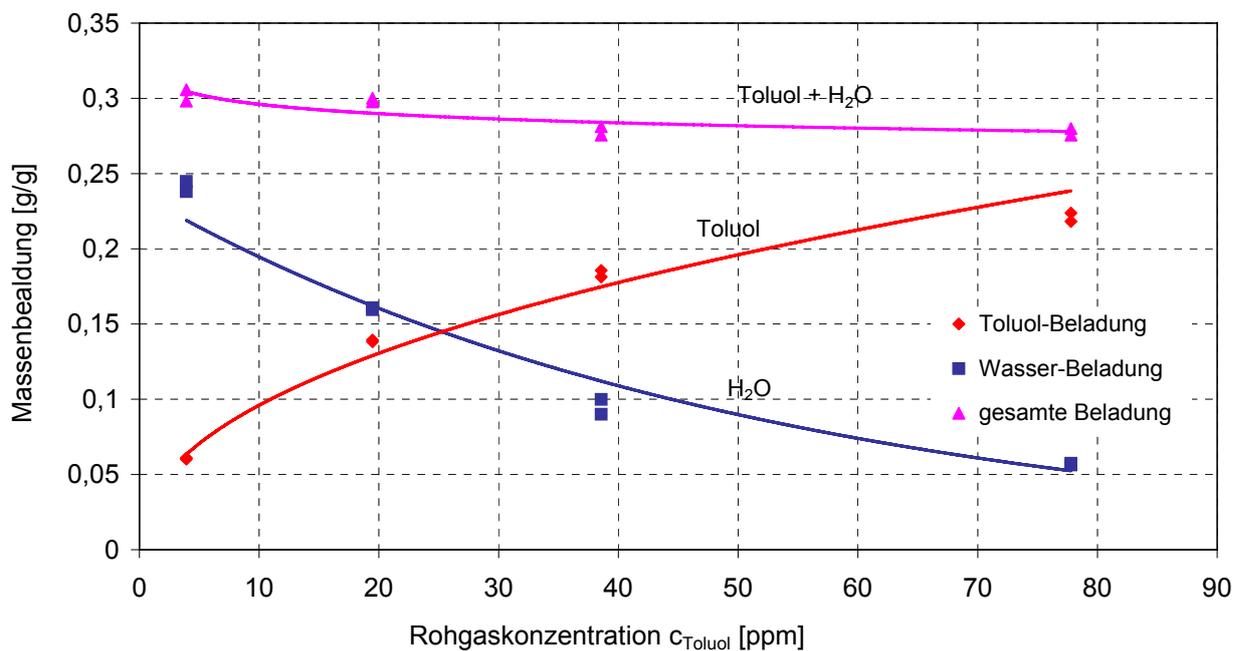


Abb. II-10: Isotherme von Toluol bei 33°C und 70% rel. Feuchte und die entsprechende Wasser-Beladung

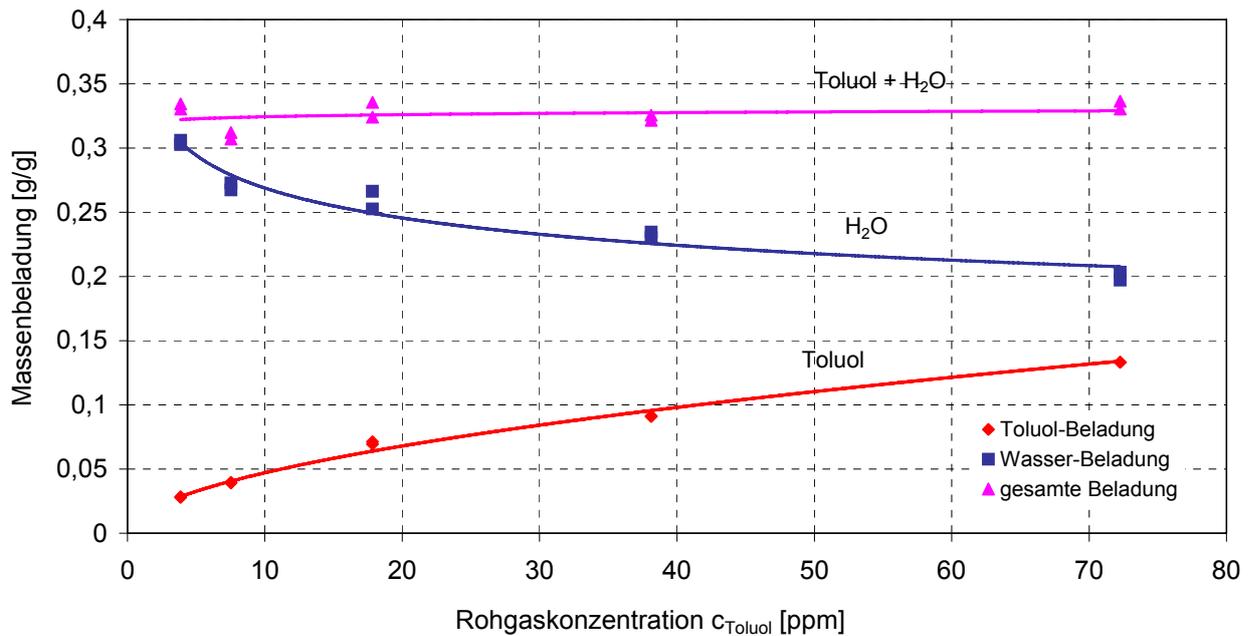


Abb. II-11: Isotherme von Toluol bei 33°C und 90% rel. Feuchte und die entsprechende Wasser-Beladung

2.5.2.3 Vergleich der Beladungen von Toluol mit Butan

Wenn man das Adsorptionsverhalten des bisher untersuchten Butans mit dem von Toluol vergleicht, ergeben sich wesentliche Vorteile für Toluol. Bei sonst vergleichbaren Bedingungen ist die Beladung für Toluol höher, was einem steileren Anstieg der Isothermen entspricht.

Entsprechend dem Wassergehalt in der Gasphase wird die Aktivkohle bei der Adsorption parallel zur organischen Komponente auch mit Wasser beladen. Hier gibt es ebenfalls zwischen Butan und Toluol erhebliche Unterschiede (siehe Abb. II-12).

Geht man z. B. von einer Gasphasenkonzentration von 20 ppm aus, dann ergibt sich für Toluol ein Anteil von 91 % an der Gesamtbeladung (Toluol + H₂O), während der Anteil für Butan nur etwa 4 % an der Gesamtbeladung (Butan + H₂O) ausmacht. Eine Ursache für dieses Verhalten ist die unterschiedliche Wechselwirkung der beiden organischen Komponenten mit Wasser.

Aber auch die Bindungskräfte der organischen Komponenten mit der Aktivkohle sind unterschiedlich. Dies wird bei der Desorption mit gekoppelter thermischer Analyse erkennbar (siehe Abb. II-13).

Die Desorption erfolgte bei kontrollierter und konstanter Temperaturerhöhung. Vergleicht man insbesondere die MS-Signale, ist neben der Größe der Peakfläche ein

deutlicher Unterschied in der Desorptionstemperatur erkennbar. Während das Peakmaximum für Butan bereits bei 160 °C erreicht wird, sind für Toluol etwa 230 °C erforderlich. Das lässt auf eine höhere Bindungsenergie von Toluol gegenüber Butan an Aktivkohle schließen.

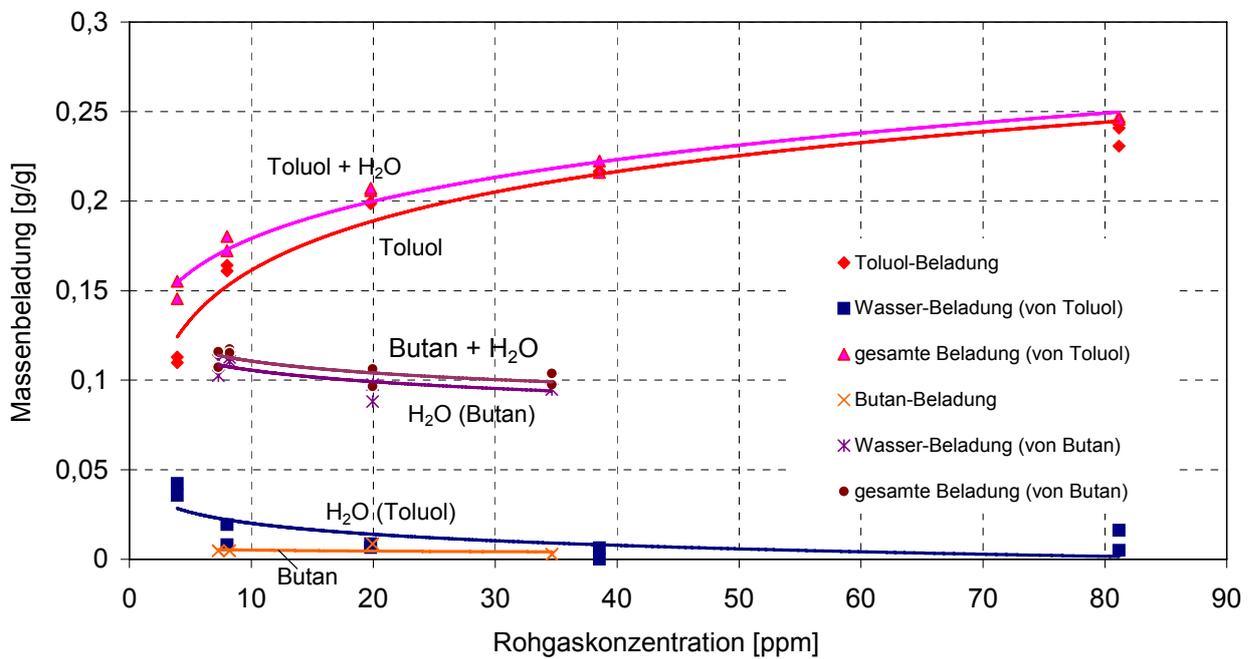


Abb. II-12: Einfluss der Feuchte auf die Toluol- und Butanbeladung (bei 33°C, Feuchte 50%)

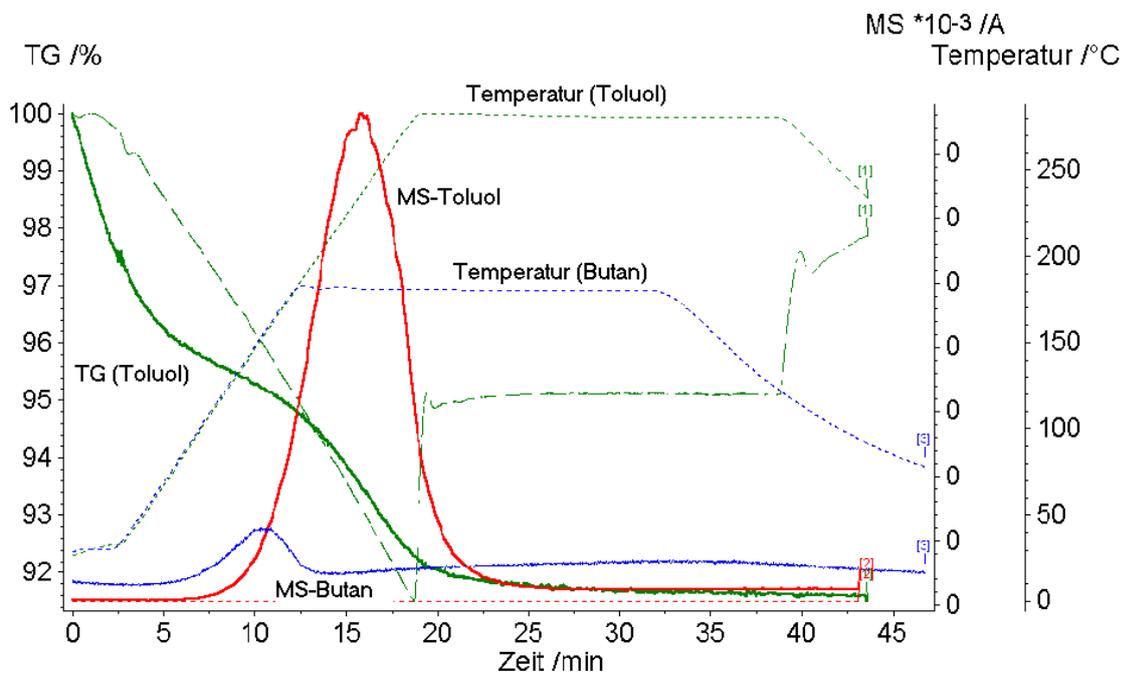


Abb. II-13: Vergleich der Desorptionsbedingungen von Toluol und Butan

2.6 Berechnung des dynamischen Adsorptionsverhaltens

Die mathematische Modellierung des dynamischen Adsorptionsverhaltens ist untergliedert in 3 Arbeitsabschnitte. Der erste besteht darin, das Adsorptionsgleichgewicht bei den relevanten Umgebungsbedingungen zu ermitteln und für die anschließende Berechnung in mathematisch beschreibbare Funktionen zu überführen. Dieser Arbeitsschritt wurde bereits eingehend in Kap. 2.4 beschrieben.

Weiterhin werden zur Berechnung von Adsorptionsprozessen Parameter benötigt, welche die Kinetik beschreiben. Hierzu muss zunächst ein geeignetes Kinetik-Modell ausgewählt werden. Die fehlenden Parameter werden wie bei der Bestimmung der Gleichgewichtsdaten mit Hilfe der experimentell ermittelten Daten berechnet.

Anschließend werden im letzten Arbeitsschritt die gewonnenen Ergebnisse zum Adsorptionsgleichgewicht und zur Kinetik zusammengeführt und die Durchbruchkurven bei Adsorptionsprozessen der binären Gemische Toluol-Wasserdampf und n-Butan-Wasserdampf in trockener Luft an Aktivkohle bei den vorgegebenen Anfangs- und Randbedingungen berechnet.

2.6.1 Untersuchungen zur Kinetik

Grundlage für die Untersuchung der Adsorptionskinetik sind erneut die experimentell ermittelten Durchbruchkurven. Zunächst musste jedoch ein geeignetes Modell zur Beschreibung der Kinetik ausgewählt werden. Grundsätzlich stehen zwei Modelle zur Verfügung, das Grenzschicht-Modell (Glückauf, 1955) oder das Porendiffusionsmodell. Beim Porendiffusionsmodell wird sowohl die zeitliche Veränderung der Beladung des Adsorbenskorns berücksichtigt als auch die Ortsabhängigkeit der Beladung über den Radius (Kast und Jokisch, 1972).

Beim Grenzschichtmodell (Linear-Driving-Force-Modell LDF) wird dagegen eine mittlere Beladung \bar{X} über den gesamten Querschnitt des Adsorbenspartikels angenommen, die lediglich zeitabhängig und nicht ortsabhängig ist, siehe Abb. I-16. Als treibendes Gefälle zum Stofftransport wird die Differenz zwischen der Konzentration \bar{c}^* des Schadgases, die zu dieser mittleren Beladung nach Isothermengleichung im Gleichgewicht steht, und der Adsorptivkonzentration im Rohgas c betrachtet. Sämtliche Transportwiderstände werden in dem pauschalen Stoffübergangskoeffizienten β_c zusammengefasst, so dass der adsorbierte Massenstrom \dot{m}_{ads} mit

$$\dot{m}_{ads} = \beta_c \cdot a \cdot (c - \bar{c}^*) \quad (\text{Gl. I-5})$$

berechnet wird. Dabei ist a die äußere Oberfläche des Adsorbens.

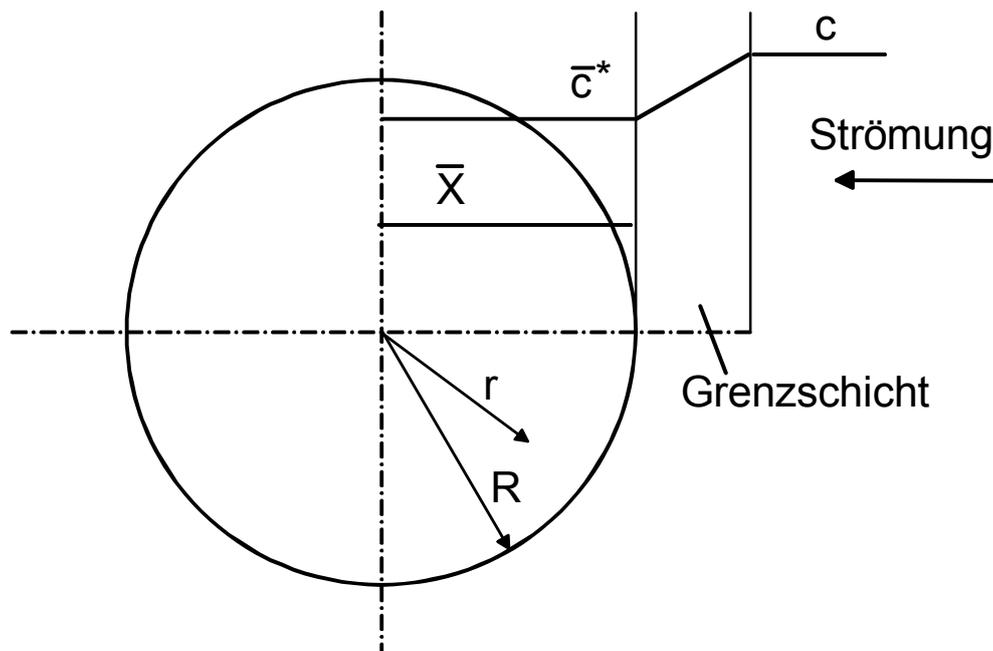


Abb. I-16: Beladung im Adsorbenspartikel nach dem Grenzschichtmodell

Zur Beschreibung der Kinetik wurde für den vorliegenden Fall, das Grenzschichtmodell ausgewählt. Es erfordert einen wesentlich geringeren Rechenaufwand und liefert für die Berechnung von Durchbruchkurven ausreichend genaue Stoffübergangskoeffizienten. Es wird jedoch in der erweiterten Form nach Ripperger und Germerdonk, 1983, verwendet. Die Erweiterung beinhaltet, dass kein über die Versuchsdauer konstanter pauschaler Stoffübergangskoeffizient angenommen wird, sondern dessen Abhängigkeit von der mittleren Beladung ($\beta_c(\bar{X})$) berücksichtigt wird. Berechnet wird $\beta_c(\bar{X})$ mit Hilfe von Gl. I-5 und den Werten der Durchbruchkurven. Die jeweilige mittlere Beladung \bar{X} wird über den Versuchverlauf aus der Durchbruchkurve berechnet. Auf diese Weise wurde für sämtliche experimentell ermittelte Durchbruchkurven $\beta_c(\bar{X})$ bestimmt. Um für gleiche Temperatur und relative Luftfeuchte, die Ergebnisse bei unterschiedlichen Eingangskonzentrationen vergleichbar zu machen, wird β_c über dem Beladungsgrad aufgetragen. Der Beladungsgrad ist der Quotient aus mittlerer Beladung \bar{X} zu maximal erreichbarer Beladung \bar{X}_{max} bei der jeweiligen Temperatur, rel. Feuchte und Eingangskonzentration. Die ca. 10 Kurven für β_c bei je einer Temperatur und relativer Luftfeuchte werden gemittelt und mit einer geeigneten mathematischen Funktion mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate korreliert. Für n-Butan und Toluol ergeben sich die in den Abb. I-17 und I-18 dargestellten Funktionen von $\beta_c(\bar{X}/\bar{X}_{max})$.

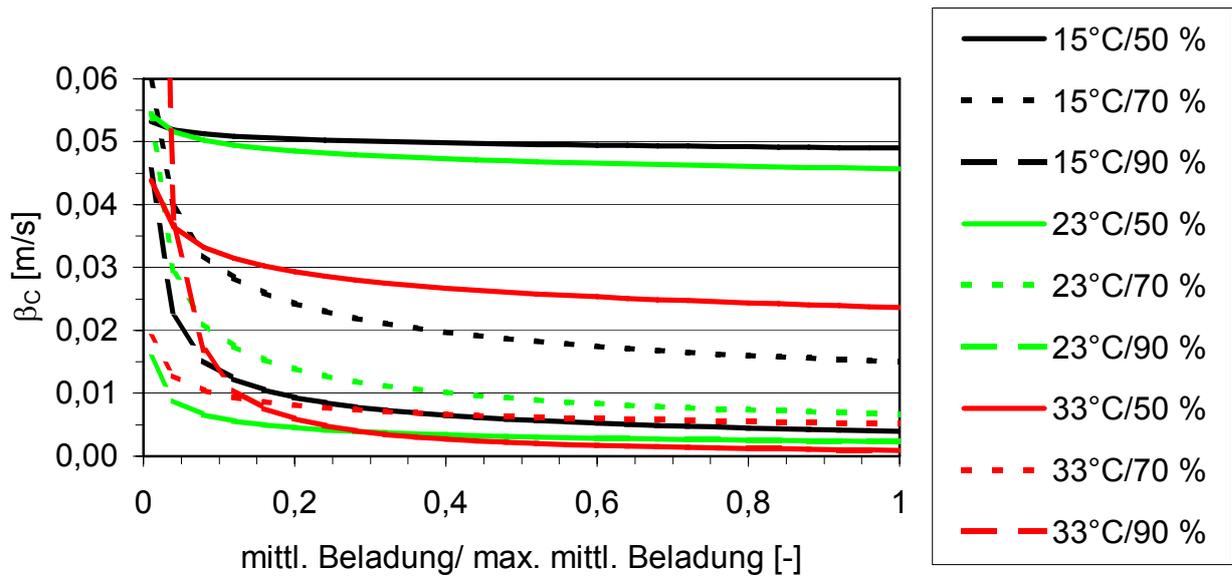


Abb. I-17: Abhängigkeit des pauschalen Stoffübergangskoeffizienten β_c vom Beladungsgrad, der Temperatur und der rel. Feuchte bei der Butan-Adsorption

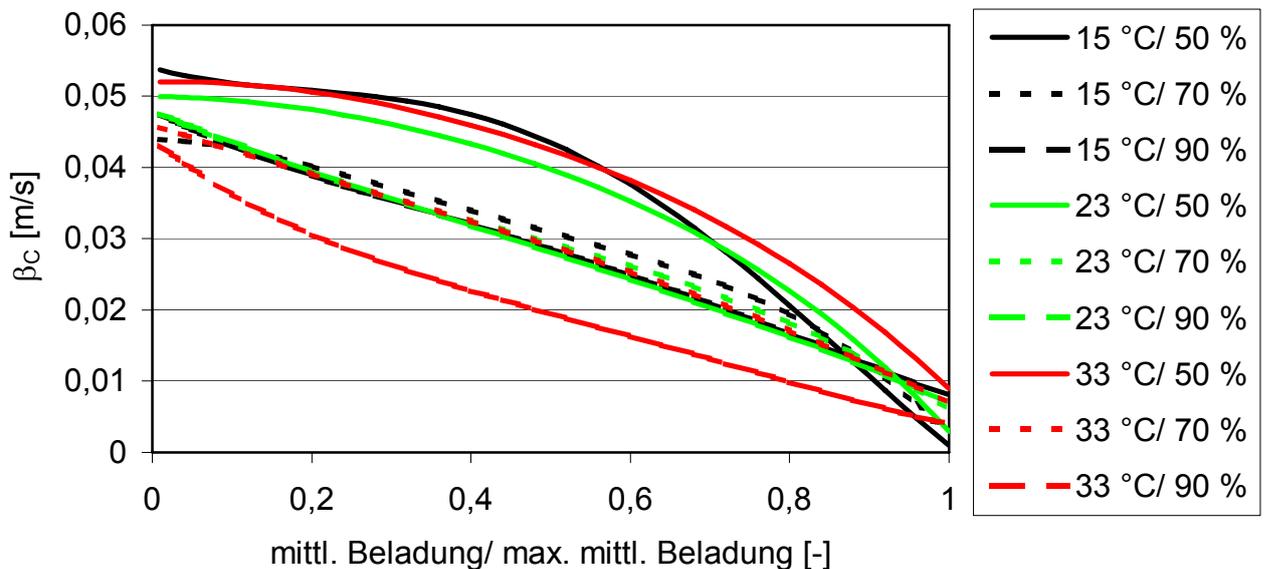


Abb. I-18: Abhängigkeit des pauschalen Stoffübergangskoeffizienten β_c vom Beladungsgrad, der Temperatur und der rel. Feuchte bei der Toluol-Adsorption

Wieder ist die unterschiedliche Beeinflussung der Adsorptionsvorgänge von Toluol und n-Butan durch die Temperatur und die Luftfeuchte deutlich zu erkennen, aber der pauschale Stoffübergangskoeffizient liegt bei Butan und Toluol in der gleichen Größenordnung.

Bei der Adsorption von n-Butan nimmt die Transportrate mit steigender Temperatur und steigender relativer Luftfeuchte jeweils ab. Die Kurvenverläufe von $\beta_C(\bar{X}/\bar{X}_{max})$ lassen sich bei der Butan-Adsorption gut mit dem Potenz-Gesetz

$$\beta_C = P1 \cdot \left[\frac{\bar{X}}{\bar{X}_{max}} \right]^{P2} \quad (\text{Gl. I-6})$$

beschreiben. $P1$ und $P2$ sind die Anpassungsparameter.

Die Toluoltransportrate wird dagegen kaum durch die Temperatur beeinflusst. Bei einer Erhöhung der relativen Luftfeuchte von 50 auf 70 % wird der Transport jedoch erheblich vermindert. Die weitere Erhöhung der Feuchte führt aber zu keiner weiteren Minderung der Transportrate.

Die Kurvenverläufe von $\beta_C(\bar{X}/\bar{X}_{max})$ bei der Toluol-Adsorption werden mit Hilfe eines Polynoms 4. Ordnung

$$\beta_C = P3 \cdot \left[\frac{\bar{X}}{\bar{X}_{max}} \right]^4 + P4 \cdot \left[\frac{\bar{X}}{\bar{X}_{max}} \right]^3 + P5 \cdot \left[\frac{\bar{X}}{\bar{X}_{max}} \right]^2 + P6 \cdot \left[\frac{\bar{X}}{\bar{X}_{max}} \right] + P7 \quad (\text{Gl. I-7})$$

zufriedenstellend angepasst. Dabei sind $P3$ bis $P7$ die Anpassungsparameter.

Für die weiteren Berechnungen können für die Adsorption von Toluol die Gleichungen zur Berechnung des pauschalen Stoffübergangskoeffizienten auf zwei reduziert werden.

2.6.2 Modellierung des dynamischen Adsorptionsverhaltens

Die Berechnung der Durchbruchkurven von Toluol und n-Butan durch Dünnschichtfilter für praxisrelevante Bedingungen von Feuchte und Temperatur bei der Kfz-Innenraumfiltration erfolgt mit einem Programm, das in Visual Basic programmiert ist. Darin werden die Adsorbenschicht und der Prozess in gleichförmige Orts- bzw. Zeitschritte eingeteilt. Mit Hilfe von Anfangs- und Randbedingungen werden für jedes Inkrement die Massenbilanzen sowie die Gleichungen zum Gleichgewicht und zur Kinetik, die aus Experimenten ermittelt wurden, in linearer Form gelöst. Die Abbn. I-19 und I-20 zeigen exemplarisch den Vergleich experimentell ermittelter und berechneter Durchbruchkurven einmal für n-Butan sowie für Toluol. Aufgetragen ist das Verhältnis von Reingas- zu Rohgaskonzentration über der Zeit. Die experimentellen Daten in Abb. I-19 für n-Butan wurden bei 23 °C, 50 % Feuchte und einer Rohgaskonzentration von 7,4 ppm, die in Abb. I-20 für Toluol bei 15 °C, 90 % Feuchte und einer Rohgaskonzentration von 19,8 ppm ermittelt. Dargestellt ist aus Gründen der

Übersichtlichkeit nur jeder 55. Messwert. Im Mittel beträgt die Abweichung der Messwerte von der Trendlinie sowohl von n-Butan als auch von Toluol unter 1 %.

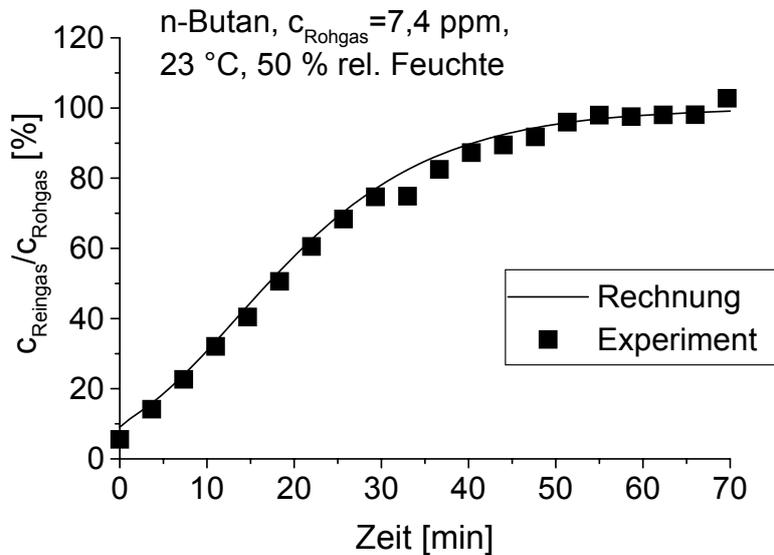


Abb. I-19: Vergleich experimentell ermittelter und berechneter Durchbruchskurve des binären n-Butan-Wasserdampf-Gemisches in trockener Luft

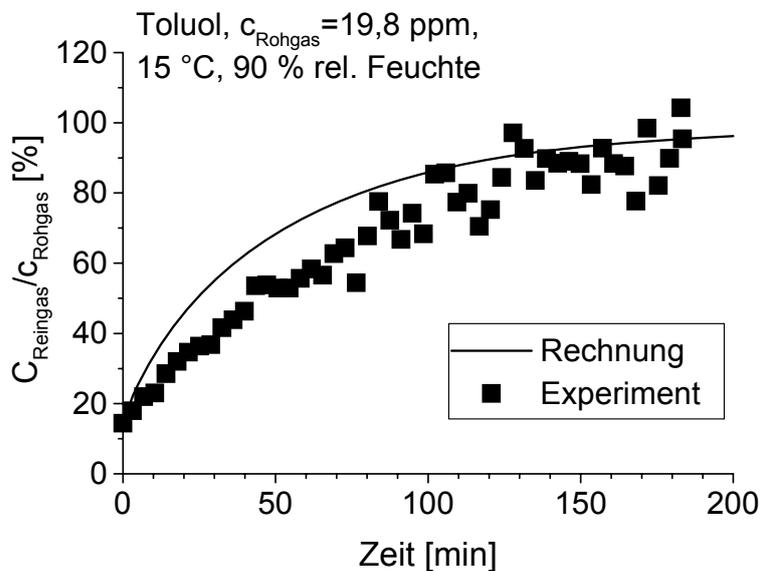


Abb. I-20: Vergleich experimentell ermittelter und berechneter Durchbruchskurve des binären Toluol-Wasserdampf-Gemisches in trockener Luft

Abb. I-21 zeigt die Modellierung des in Abb. I-2 dargestellten dynamischen Adsorptionsprozesses. Hier werden die einzelnen Adsorptionsprozesse unter konstanten Bedingungen quasi hintereinander geschaltet berechnet. Dabei werden die sich durch die Hintereinanderschaltung ergebenden Randbedingungen berücksichtigt. Zur Ermittlung von Gleichgewichtswerten bei Zwischenwerten, z. B. bei 28 °C und 60 % rel.

Feuchte werden die Parameter der bekannten Gleichgewichtsisothermen linear interpoliert. Ebenso werden die Parameter der Polynome zur Beschreibung der pauschalen Stoffübergangskoeffizienten der Toluoladsorption bei Zwischenwerten ermittelt.

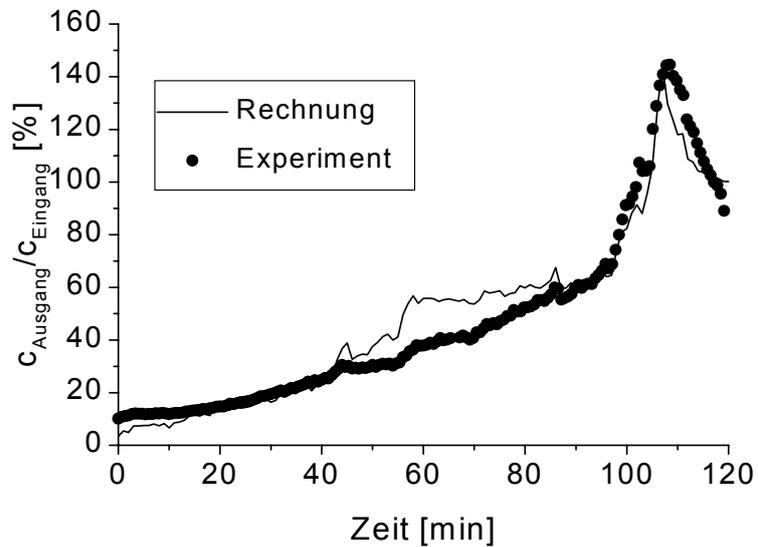


Abb. I-21: Vergleich experimentell ermittelter und berechneter Durchbruchkurve des binären Toluol-Wasserdampf-Gemisches in trockener Luft unter dynamischen Bedingungen

2.7 Analyse gebrauchter Kfz-Innenraumfilter

Um Aussagen über die Wirksamkeit der Aktivkohlefilter zu treffen, werden im Rahmen des Projektes auch Innenraumfilter analysiert. Von besonderem Interesse sind dabei die adsorbierten Komponenten SO₂, NO_x, Ozon, die nicht direkt auf dem Filter nachgewiesen werden können und Kohlenwasserstoffe. Mit Hilfe von Elementaranalysen in Anlehnung an die Brennstoffnormen DIN 51721, DIN 51722 und DIN 51724 kann die Änderung des C,H,N- und S-Gehaltes eines Aktivkohlefilters ermittelt werden. Die Filter werden außerdem mit Wasser eluiert und diese Eluate bzgl. Nitrat, Ammonium und Sulfat untersucht.

Der Kohlenwasserstoffgehalt wird nach Extraktion der Aktivkohle mit Schwefelkohlenstoff (CS₂) gaschromatographisch ermittelt. In Anlehnung an die LAGA KW 04 erfolgt die Auswertung der Daten zwischen C₁₀ und C₄₀ summarisch. Hinweise auf leichtflüchtige Komponenten (< C₁₀) können aus dieser Art der Chromatogramme entnommen werden, eine Quantifizierung ist i. d. R. allerdings ausgeschlossen. Dazu sind die Extrakte mit Hilfe einer weiteren GC-Methode nochmals zu untersuchen.

Für die Untersuchung gebrauchter Kfz-Innenraumfilter auf Aktivkohlebasis ist es notwendig, dass gebrauchte und neue Filter einer Charge zur Verfügung stehen. Nur aus dem direkten Vergleich der Daten (gebraucht/neu) können Aussagen über die Adsorption von Kohlenwasserstoffen sowie Stickstoff- und Schwefelverbindungen zusammengestellt und Blindwerte korrekt abgezogen werden. Im Rahmen der Projektes wurden allerdings keine Filter im Fahrversuch gealtert, sondern gebrauchte Filter aus einer Werkstatt mit baugleichen neuen verglichen. Die Tabelle III-12 enthält die Daten der Elementaranalyse.

Tab. III-12: Ergebnisse der Elementaranalyse gebrauchter und neuer Kfz-Innenraumfilter (käuflich erworben in einer Mercedeswerkstatt)

Elemente	Analysenvorschrift	Bestimmungsgrenze [Gew.%]	Filter neu [Gew.%]	Filter gebraucht [Gew.%]
Kohlenstoff	Haus SOP	0,1	91,6 – 92,5	84,0 – 84,7
Wasserstoff	Haus SOP	0,1	1,7 – 1,9	1,8 – 2,0
Sauerstoff	Haus SOP	0,1	2,0 – 3,8	12,2 – 12,7
Stickstoff	Haus SOP	0,1	0,2	0,2
Schwefel	DIN 51727	0,1	n.n.	n.n.
Chlor	DIN 51727	0,1	n.n.	n.n.

Haus SOP = Hausvorschrift in Anlehnung an die vorgegebenen DIN-Normen

n.n. = nicht nachweisbar (Wert < Bestimmungsgrenze)

Sauerstoff ist ein rechnerisch ermittelter Wert (Differenz im Elementgehalt zu 100%)

Die angegebenen Bereiche sind Ergebnisse verschiedener Analysen (Aktivkohle getrocknet und ungetrocknet). Die o. g. Daten erlauben nur eingeschränkt Rückschlüsse auf eine Adsorption von Schadgasen. Schwefel konnte nicht detektiert

werden. Der Stickstoffgehalt hat sich zwischen neuem und gebrauchtem Filter nicht geändert. Unterschiede treten nur in der Kohlenstoff- und Sauerstoffkonzentration auf. Die Erhöhung des Sauerstoffwertes (rein rechnerischer Wert) könnte auf die Adsorption von Wasser, CO/CO₂, Ozon etc. hinweisen. Eine visuelle Prüfung des Aktivkohlefilters ergab aber auch keine deutlichen Verunreinigungen.

Um über einen direkten Vergleich mit Immissionsdaten auswertbare Proben zu generieren, wurden im IUTA Kfz-Innenraumfilter (zwei gleichzeitig in getrennten Prüfkammern) in einem Prüfstand (vgl. Abbn. III-5 und III-6) über einen Zeitraum von 6 Wochen gealtert. Dies entspricht im Dauerbetrieb etwa der Jahresfahrleistung des Durchschnittsfahrers.



Abb. III-5: Filterprüfstand

Dieser Filterprüfstand wurde in unmittelbarer Institutsnähe aufgebaut, d. h. städtisches aber industrienahes Gebiet mit durchschnittlichem Verkehrsaufkommen (vor allem LKW-Verkehr). Die Probenahmezeit war im Winterhalbjahr, gekennzeichnet durch relativ niedrige Temperaturen aber mit zum Teil hohem Niederschlagsaufkommen, so dass aufgrund der meteorologischen Daten von einer noch durchschnittlichen, aber eher niedrigen Schadstoffbelastung an Ozon und NO_x ausgegangen werden kann. Durch die Heizungsperiode bedingt sollte der SO₂-Wert erhöht sein. Die Staubbelastung (PM10) wurde vorab ermittelt und liegt über der üblichen Belastung im Straßenverkehr (vgl. Abb. III-7). Eine Elementzusammensetzung dieses Staubes mittels REM/EDX wurde nicht bestimmt. Die Luft wurde in einer Höhe von 1,20 m und einer Entfernung von ca. 3 m hinter dem Bürgersteig angesaugt und über die Kfz-Innenraumfilter geführt.



Abb. III-6: Prüfkammern des Filterprüfstandes mit eingebauten Innenraumfiltern

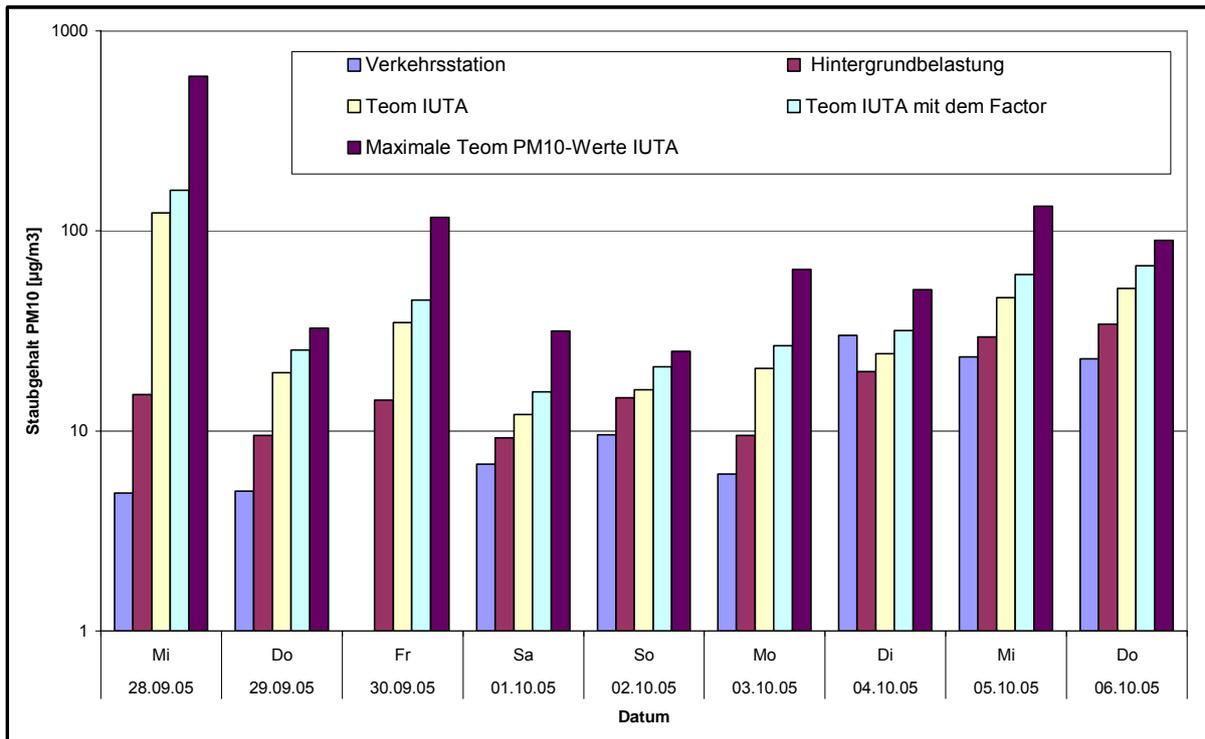


Abb. III-7: Vergleich von PM10-Staubgehalten zwischen der IUTA-Station und typischen Verkehrsstationen sowie der normalen Hintergrundbelastung

Tab. III-13: Kenndaten des Versuchsstandes an einem Messtag

	Kammer 1	Kammer 2
O ₂ -Gehalt [Vol. %]	21,0	21,0
CO ₂ -Gehalt [Vol. %]	0,0	0,0
Absolute Gasfeuchte [g/m ³]	2,0	2,0
Gastemperatur [°C]	0,0	0,0
Barometerstand [mbar]	1003	1003
Kanaldurchmesser [mm]	80	80
Kanalquerschnitt [m ²]	0,005	0,005
Stat. Druck im Messquerschnitt [mbar]	997,7	996,8
Normdichte trocken [kg/m ³]	1,293	1,293
Mittl. Strömungsgeschwindigkeit [m/s]	16,5	16,6
Volumenstrom, trocken, Norm [m ³ /h]	294	295

Während der Belegung der Filter in den Prüfkammern wurden der Druckverlust als Maß für die Staubbelastung sowie punktuell NO_x an einer nahe gelegenen Messstation erfasst. Die NO_x-Werte schwankten zwischen 51 und 153 µg/m³. Für eine typische industriennahe Messstation des Landesumweltamtes NRW (LUA) wurden in dieser Zeit NO_x-Werte von 9 bis 126 µg/m³ (Duisburg Walsum) ermittelt [25], so dass die Daten der IUTA-Messstation durchaus plausibel sind.

Die Abbn. III-8 und III-9 zeigen die Druckverlustkurven der belegten Filter.

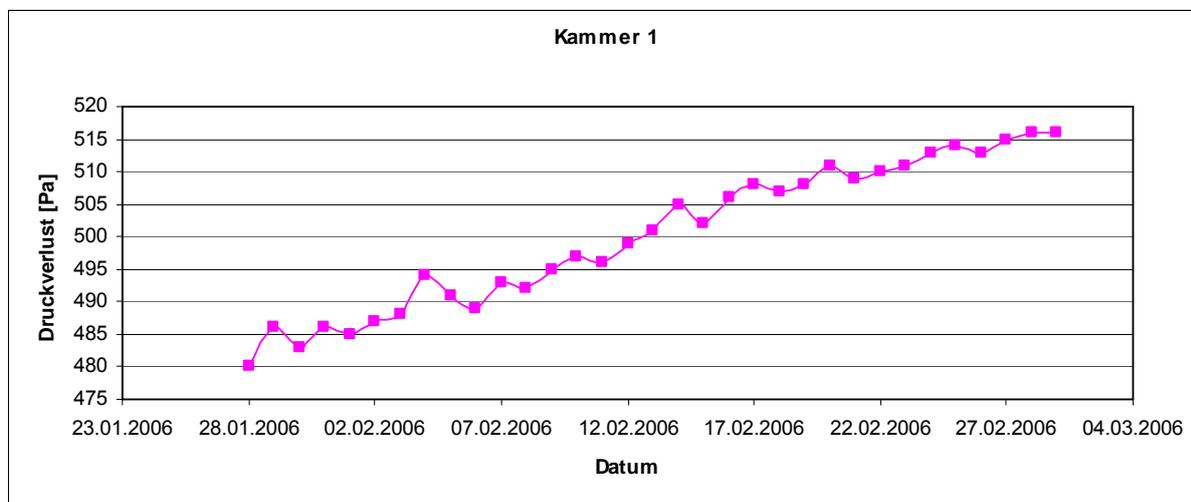


Abb. III-8: Druckverlustkurve des Filters der Kammer 1

Der Druckverlust ist bei beiden Filtern ungefähr gleich groß. Insgesamt wurden die Filter mit **30,6 g bzw. 33,8 g Staub** belegt. Dies entspricht einem Gesamtstaubgehalt der angesaugten Luft von 125 bis 138 µg/m³. Dieser Wert liegt über dem von IUTA vorab bestimmten Staubgehalt (PM10-Staubgehalt = ca. 80 – 90 µg/m³). IUTA bestimmte vorab nur den Feinstaub (PM10). Auf den Filtern werden natürlich auch größere Partikel abgeschieden.

Der Staub war bereits optisch gut auf den Filtern sichtbar (schwarze/graue Verfärbung der oberen Schicht). Die Filter können als stark verschmutzt bezeichnet werden.

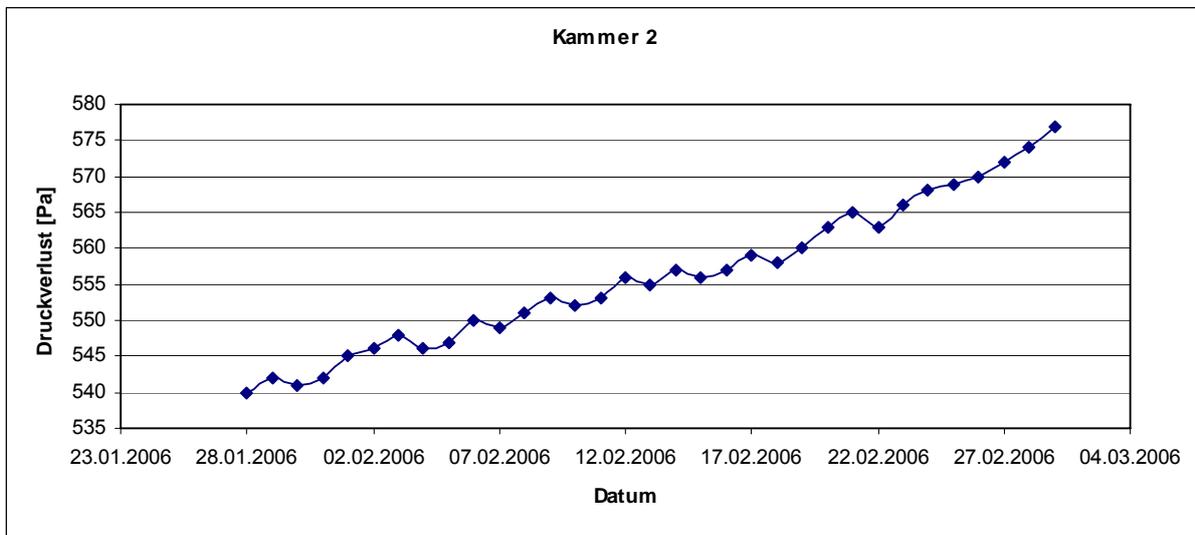
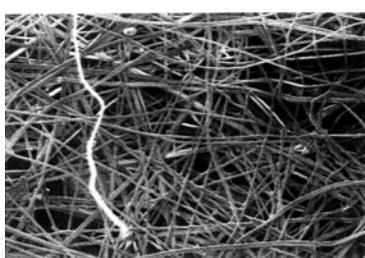


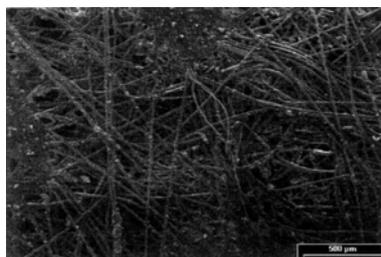
Abb. III-9: Druckverlustkurve des Filters der Kammer 2

Die Filter wurden anschließend im Labor bezüglich der Staubinhaltsstoffe (Metalle mittels REM/EDX), der abgeschiedenen bzw. adsorbierten Nitrat-, Ammonium- und Sulfatverbindungen, des KW-Indexes, der BTX und der Elementgehalte der Aktivkohle im Vergleich zu einem Blindfilter, der exakt aus der gleichen Aktivkohlecharge stammen soll (lt. Herstellerangabe), untersucht.

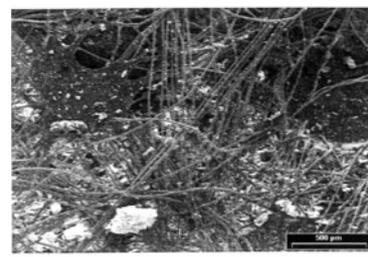
Da für jeden Parameter eine spezielle Probenvorbereitung (Elution/Extraktion etc.) notwendig ist, mussten die Filter geteilt werden. Dabei wurde angenommen, dass die Filter homogen belegt sind.



REM-Bild 1: Filter Neu
Bw-Filter



REM-Bild 2: Filter 1
Filter 1



REM-Bild 3: Filter 2
Filter 2

Abb. III-10: REM-Aufnahmen der Filter

Die folgenden Tabellen und Abbildungen zeigen die ermittelten Analysedaten der Filter.

Elementzusammensetzung des Staubes

Die Elementzusammensetzung des Staubes wurde mittels REM/EDX untersucht. Dazu wird ein Teil des Staubes im RasterElektronenMikroskop betrachtet und mit Hilfe einer Röntgenemissionsanalyse (EDX) bzgl. seiner Zusammensetzung untersucht. Die Ergebnisse sind in der Tabelle III-14 zusammengefasst.

Tab. III-14: REM/EDX-Daten, Elementzusammensetzung des Staubes auf den Filtern

	Filter neu [Gew.-%]		Filter 1 [Gew.-%]		Filter 2 [Gew.-%]	
C - Kohlenstoff	87,19	87,42	90,35	91,29	88,76	88,64
O - Sauerstoff	12,42	12,29	3,84	3,64	4,64	4,83
Na - Natrium			0,17	0,15	0,12	0,04
Mg – Magnesium			0,03	0,04	0,06	0,04
Al – Aluminium			0,13	0,13	0,21	0,22
Si - Silicium	0,1	0,14	0,43	0,34	0,74	0,71
S – Schwefel			1,52	1,36	1,33	1,24
Cl – Chlor			0,04	0,05	0,08	0,08
K – Kalium	0,09	0,08	0,37	0,32	0,22	0,2
Ca – Kalizium			1,47	1,33	1,91	1,84
Ti – Titan			0,09	0,05	0,06	0,07
Fe – Eisen	0,2	0,06	1,27	1,04	1,76	1,86
Zn – Zink			0,28	0,25	0,12	0,24

Die belegten Filter unterscheiden sich vom neuen Filter durch den erhöhten Schwefel-, Eisen- und Zinkgehalt sowie in der Summe der Alkali- und Erdalkalimetalle (Na, K, Ca, Mg). Die Alkali- und Erdalkalimetalle stammen im Wesentlichen aus dem Erdkrustenmaterial und sind Windaufwirbelungen zu zuschreiben (ebenso Ti und Si). Eisen und Zn stammen aus industriellen Prozessen. Schwefel ist auf SO₂ zurückzuführen. Die Zusammensetzung der Partikel auf den Filtern scheint plausibel. Vom Landesumweltamt NRW werden aus diskontinuierlichen Probenahmen in Duisburg Staubanalysen mit ähnlichen Zusammensetzungen der Inhaltstoffe veröffentlicht [25].

Kohlenwasserstoffe

Ein Teil des Filters (25 cm² - Gesamtfläche = 3023 cm²) wurde zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe mit CS₂ eluiert, eingengt (auf 1 ml) und anschließend im GC mit verschiedenen Methoden untersucht. Dabei standen zum einen die Kohlenwasserstoffe >C10 und zum anderen die VOC's (BTXE) im Vordergrund.

Der KW-Index spiegelt summarisch die in der Probe enthaltenen Kohlenwasserstoffe zwischen C10 und C40 wieder. Typisch für diesen Bereich ist zum Beispiel Diesel, der im Straßenverkehr als Emission zu erwarten ist.

Die folgende Abb. III-11 zeigt ein Chromatogramm nur von Diesel gelöst in CS₂.

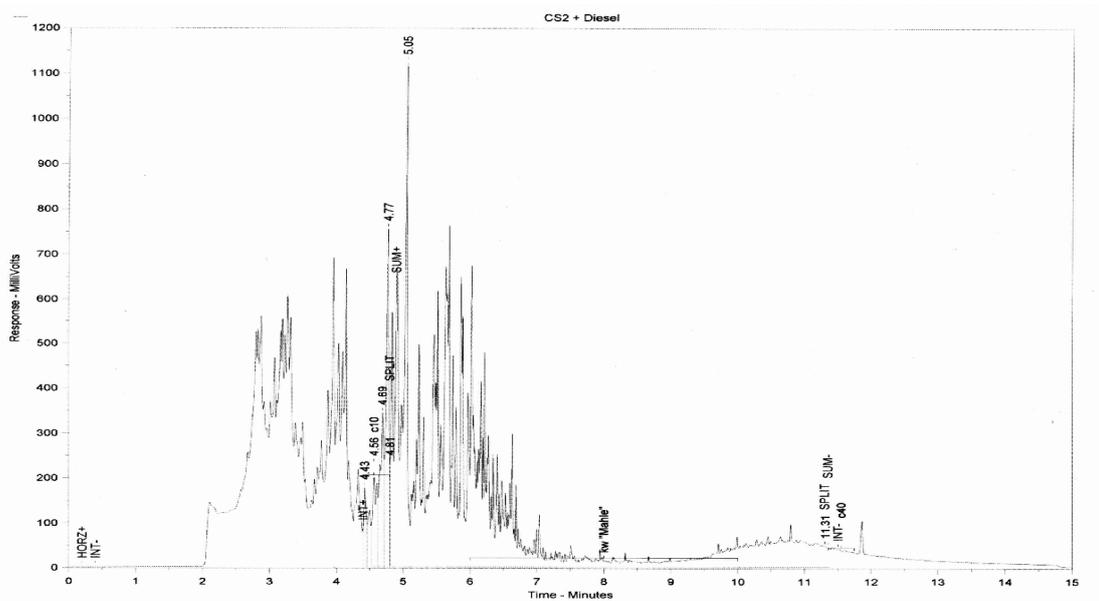


Abb. III-11: Dieselchromatogramm

Die Chromatogramme der belegten Filter sind wie erwartet ähnlich (vgl. Abb. III-12 und Tabelle III-14).

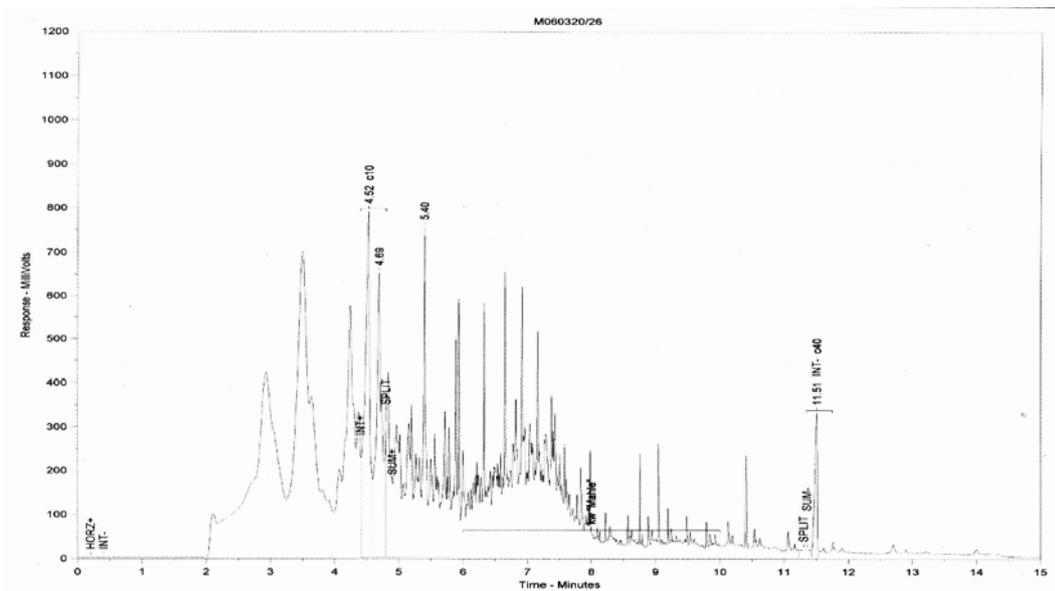


Abb. III-12: Chromatogramm des Filters 2

In diesem Chromatogramm sind zwar vor C10 Peaks zu erkennen (Hinweis auf die Anwesenheit von VOC's), eine Auftrennung und Zuordnung der Peaks bzw. eine Abtrennung des Lösemittels CS₂ ist aber nicht möglich.

Die Abb. III-13 zeigt ein Chromatogramm, in dem die BTX mit Hilfe einer weiteren chromatographischen Methode aufgetrennt wurden.

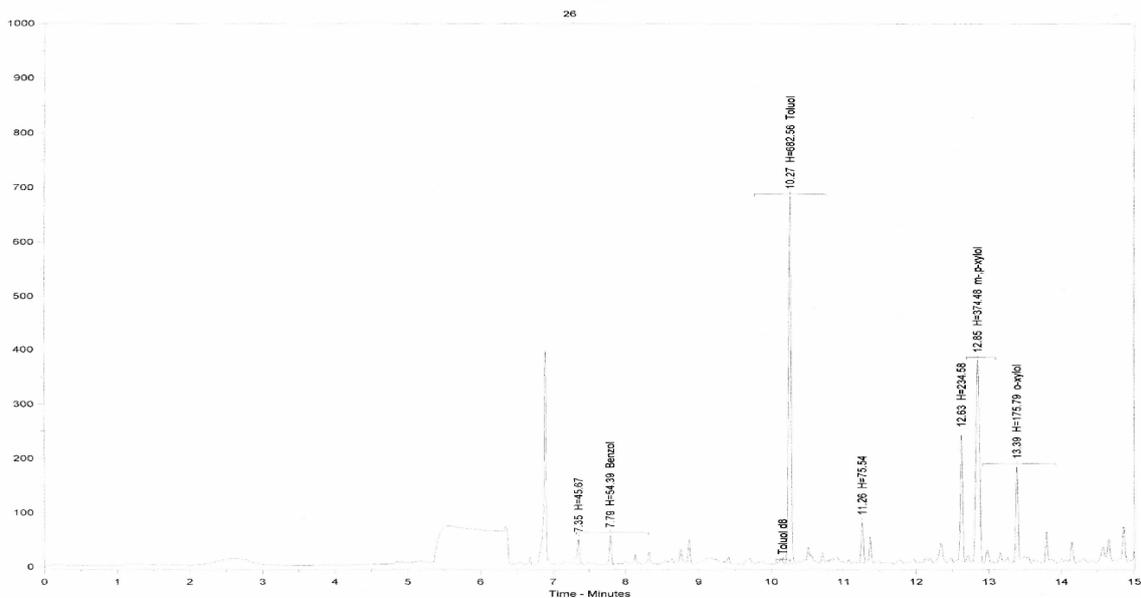


Abb. III-13: Chromatogramm des Filters 2 bzgl. der BTX

Die Auswertung erfolgte sowohl für den KW-Index als auch die BTX mit Hilfe einer externen Kalibrierung.

Die Tabelle III-15 enthält die dazu ermittelten KW-Indizes sowie die BTX-Gehalte.

Tab. III-15: KW-Indizes und BTX-Gehalte der Filter

	Filter neu	Filter 1	Filter 2
KW-Index [mg/cm ²]	0,017	0,062	0,13
KW-Index [µg/m ³]	0,21	0,78	1,63
Benzol [mg/cm ²]	0,08*10 ⁻³	1,75*10 ⁻³	1,4*10 ⁻³
Benzol [µg/m ³]	1,0*10 ⁻³	0,022	0,022
Toluol [mg/cm ²]	0,45*10 ⁻³	6,7*10 ⁻³	21,3*10 ⁻³
Toluol [µg/m ³]	5,7*10 ⁻³	0,084	0,267
o-Xylol [mg/cm ²]	0,08*10 ⁻³	5,3*10 ⁻³	16,3*10 ⁻³
o-Xylol [µg/m ³]	1,0*10 ⁻³	0,067	0,205
m,p-Xylol [mg/cm ²]	0,08*10 ⁻³	1,7*10 ⁻³	5,2*10 ⁻³
m,p-Xylol [µg/m ³]	1,0*10 ⁻³	0,021	0,065

Die ermittelten Daten sind relativ niedrig im Vergleich zu anderen veröffentlichten KW-Konzentration am Straßenrand (vgl. Kapitel 2.1 BTX-Konzentrationen).

Die im Vergleich dazu im Raum Duisburg 2004 ermittelten Daten liegen ca. um den Faktor 10 bis 20 höher, als die hier adsorbierte Menge (Daten des LUA NRW, Jahreskenndaten für 2004 [25]).

Für die relativ niedrigen BTX-Konzentrationen können mehrere Gründe ursächlich sein. Lange Probenahmezeiten und sehr hohe Volumenströme sind ungünstige Parameter für sehr leichtflüchtige Verbindungen. Es treten erhebliche Minderbefunde durch Desorption auf. Des weiteren wurden die Extrakte bei der Analyse zur Erhöhung der

Bestimmungsgrenze eingeeengt, so dass auch dabei ein Teil der BTX verloren gegangen sein könnte.

Stickstoff- und Schwefelgehalte (Elementgehalte, Nitrat, Ammonium und Sulfat)

Zur Ermittlung der Stickstoff- und Schwefelaufnahme wurden die Proben nach verschiedenen Methoden untersucht. Zum einen wurde ein Teil des Filters mit Wasser eluiert und mit Hilfe von Ionenchromatographie und Fotometrie auf Nitrat, Ammonium und Sulfat untersucht. Des Weiteren wurde die Aktivkohle auf ihre Elementzusammensetzung (Elementaranalyse – Verbrennungsanalytik) untersucht.

In den Tabellen III-16 und III-17 sind alle Daten dieses Analyseschwerpunktes zusammengefasst.

Tab. III-16: Elementzusammensetzung der Aktivkohlen der Filter

Elemente	Bestimmungsgrenze [Gew. %]	Filter neu [Gew. %]	Filter 1 gebraucht [Gew. %]	Filter 2 gebraucht [Gew. %]
Kohlenstoff	0,1	88,7-96,0	79,8-81,4	81,2-82,4
Wasserstoff	0,1	1,0-1,1	1,3-1,5	1,3-1,4
Sauerstoff	0,1	7,9-9,2	15,0-16,5	14,4-15,6
Stickstoff	0,1	0,9-1,0	1,2	1,1-1,2
Schwefel	0,1	n.n.	1,0-1,1	0,6-0,8
Chlor	0,1	0,1	0,4-0,5	0,1

n.n. = nicht nachweisbar (Wert < Bestimmungsgrenze)

Sauerstoff ist ein rechnerisch ermittelter Wert (Differenz im Elementgehalt zu 100%)

Die angegebenen Bereiche sind Ergebnisse verschiedener Analysen (Aktivkohle getrocknet und ungetrocknet). Der Schwefelgehalt hat sich von der frischen zur gebrauchten Aktivkohle deutlich erhöht, so dass hier von einer Adsorption von SO₂ ausgegangen werden kann. Die Differenz in den Stickstoffgehalten zwischen neuem und gebrauchtem Filter ist relativ gering, so dass eine Erhöhung nicht eindeutig nachgewiesen werden kann. Weitere signifikante Unterschiede treten nur in der Kohlenstoff- und Sauerstoffkonzentration auf. Die Erhöhung des Sauerstoffwertes (rein rechnerischer Wert) könnte, wie bereits erwähnt, auf die Adsorption von Wasser, etc. hinweisen.

Durch die Elution der kompletten Filter (Partikel-/Staub- und Aktivkohlephase) werden sowohl die aus der Gasphase als auch aus der Partikelphase stammenden Nitrat-, Ammonium-, Sulfat- und Chloridverbindungen erfasst. Die ermittelten Daten sind in der Tabelle III-17 zusammengestellt.

Tab. III-17: Nitrat-, Ammonium- und Sulfatgehalt der Filter

	Filter neu	Filter 1 gebraucht	Filter 2 gebraucht
Nitrat [mg/Filter]	2,2	160	470
Nitrat [µg/m ³]	7,5*10 ⁻⁴	0,7	1,9

Ammonium [mg/Filter]	0,18	280	< 0,1
Ammonium [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	$9,2 \cdot 10^{-3}$	1,2	< $4,2 \cdot 10^{-4}$
Sulfat [mg/Filter]	9,8	3140	3720
Sulfat [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	$4,1 \cdot 10^{-2}$	13	15
Chlorid [mg/Filter]	1,8	330	1080
Chlorid [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	$7,5 \cdot 10^{-3}$	1,4	4,5

Für Nitrat und Ammonium sind Konzentrationen von jeweils ca. 1-6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in Abhängigkeit von der Probenahme, der Staubfraktion und dem Probenahmeort plausibel. Wesentlich geringere Werte sind nicht plausibel und beruhen vermutlich auf Messfehlern.

In der Probenahmezeit wurden für Duisburg SO_2 -Konzentrationen im Bereich von 5 bis 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ermittelt [25]. Eine Umrechnung der von IUTA ermittelten Sulfatwerte in SO_2 -Konzentrationen liefert Werte von 8,7 bzw. 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ und damit eine gute Übereinstimmung zu der an anderen Messorten bestimmten SO_2 -Konzentration.

Bei der Untersuchung der PM10-Staubfraktion verschiedener städtischer Hintergrundstationen im Raum Duisburg ermittelten Quass et. al. Nitrat- und Sulfatgehalte in gleichen Größenordnungen (je 16- 20 % der Gesamtstaubfraktion) und für Ammonium Gehalte von 7-9% [26].

Zusammenfassung

Insgesamt konnten auf den Filtern nennenswerte Menge an Sulfat (damit SO_2), Kohlenwasserstoffe, insbesondere BTX sowie Metalle als Staubinhalstoffe ermittelt werden. Um gesicherte Aussagen über Nitrat-, Sulfat- und Ammonium- Gehalte zu erzielen, wären weitere Alterungsversuche am Prüfkanal und die Weiterentwicklung bestehender Messtechniken notwendig.

2.8 Untersuchungen bzgl. Chemisorptionsvorgängen – Adsorptions- und Desorptionsuntersuchung SO₂

2.8.1 Adsorptionsuntersuchung

Die Beladung der Aktivkohle mit SO₂ wurde in einer Apparatur durchgeführt, die ständig an neue Anforderungen angepasst wurde. In Abb. II-14 ist das vereinfachte Schema der Versuchsanlage dargestellt.

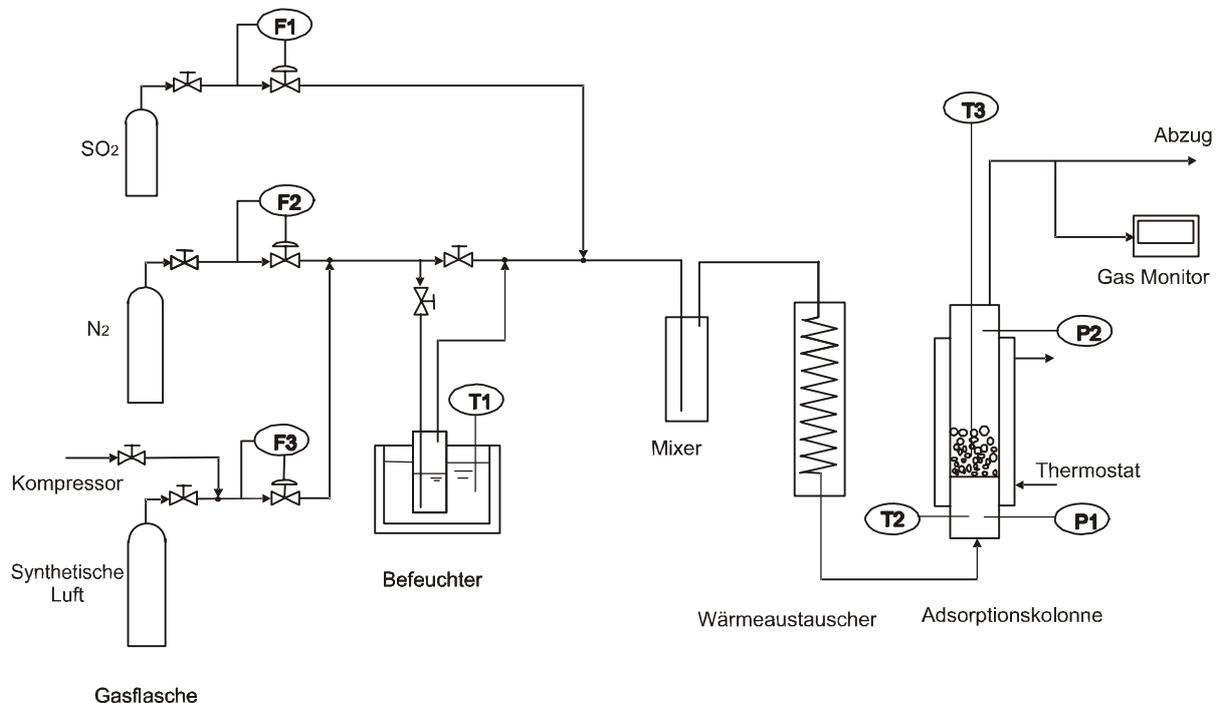


Abb. II-14: Laborversuchsanlage zur Adsorption von SO₂ an Aktivkohle

Der Adsorber besteht aus einem Glaskörper mit Doppelmantel zur Temperierung. Es wurde hauptsächlich ein solcher Trägergasstrom eingestellt, dass die Gasgeschwindigkeit im Adsorber (auf den freien Querschnitt bezogen) etwa 0,3 m/s betrug. Alle Gase wurden der Anlage über einen Massendurchflussregler zugeführt. Damit konnte eine ausreichende Konstanz der jeweiligen Komponentenkonzentration erreicht werden. Als Trägergasstrom konnten wahlweise Umgebungsluft über einen Kompressor (Wasserfeuchte mit etwa 5 % relativ gering), Stickstoff (ohne Wasser, ohne Sauerstoff) oder synthetische Luft (ohne Wasser) genutzt werden. Die exakte Einstellung der Wasserfeuchte des Trägergasstromes erfolgte über einen Befeuchter. Unter Beachtung des reaktiven Verhaltens von SO₂ durch Wechselwirkung mit der Aktivkohleoberfläche wurden hauptsächlich folgende Abhängigkeiten und Einflüsse bei der Sorption von SO₂ untersucht:

- Wassergehalt in der Gasphase,
- Prozesstemperatur,
- SO₂-Konzentration in der Gasphase,
- Schütthöhe,
- Mehrfachbeladung (ohne Zwischendesorption),
- alkalisch wirkende Zusätze zur Aktivkohle.

Die Veröffentlichungen zur Sorption von SO₂ an Aktivkohle beziehen sich meist auf die Endreinigung von Abgasen der Reststoffverbrennung mit höherer SO₂-Konzentration

und höherer Prozesstemperatur (Bagreev et al., 2002, Mochida et al., 1999, Moreno-Castilla et al., 1993, Kisamori et al., 1994, Dratwa, 1966, Lizzo und DeBarr, 1997). Für einen Innenraumfilter sind die Arbeitsbedingungen mit Raumluft bzw. Raumtemperatur, Raumfeuchte und geringer SO_2 -Konzentration zutreffend.

Die verwendete Aktivkohle ist zylinderförmige SIL20 (Silcarbon Aktivkohle GmbH) mit Durchmesser 2 mm und Länge ca. 5 mm. Bei den Versuchen mit feuchter Luft wurde die trockene Aktivkohle zuerst mit feuchter Luft bis zur Wassersättigung durchströmt. Danach wurde SO_2 zur Einstellung einer bestimmten Konzentration der Gasphase zugesetzt.

Neben dem Sauerstoffgehalt hat die Wasserdampfkonzentration der Gasphase einen entscheidenden Einfluss auf das chemische Sorptionspotenzial (siehe Abb. II-15).

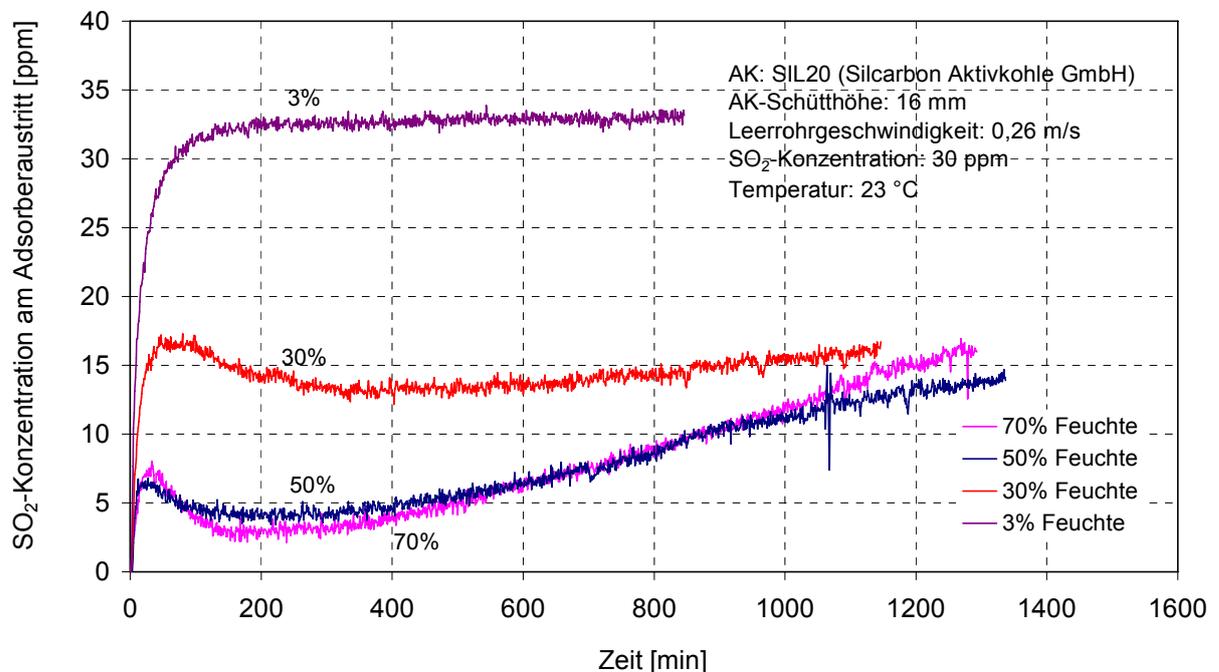


Abb. II-15: Durchbruchkurven SO_2 für unterschiedliche Luftfeuchte, $T=23\text{ °C}$

Der Wassergehalt von 3 % rel. Feuchte im Gas reicht offensichtlich nicht aus, eine merkliche Weiterreaktion des sorbierten SO_2 zu bewirken. Die Durchbruchkurve ähnelt dabei denen für Komponenten mit reiner physikalischer Adsorption.

Bereits bei 30 % rel. Feuchte reagiert ein beachtlicher Teil des sorbierten SO_2 . Dies führt über einen bestimmten Zeitraum zur Abnahme der SO_2 -Konzentration am Austritt des Adsorbers. Die Durchbruchkurve durchläuft damit ein Minimum. Dieses Minimum ist ausgeprägter je höher die rel. Feuchte in der Gasphase ist. Es ist auch erkennbar, dass bei Feuchten > 50 % der Einfluss wieder geringer wird.

Die Erhöhung der Prozesstemperatur führt unter den Bedingungen der physikalischen Adsorption zu einer Verschlechterung des Adsorptionsverhaltens. Unter den Bedingungen der Chemisorption vergrößert sich die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Temperatur, was zu einer deutlicheren Ausprägung des Minimums der Durchbruchkurve führt (siehe Abb. II-16).

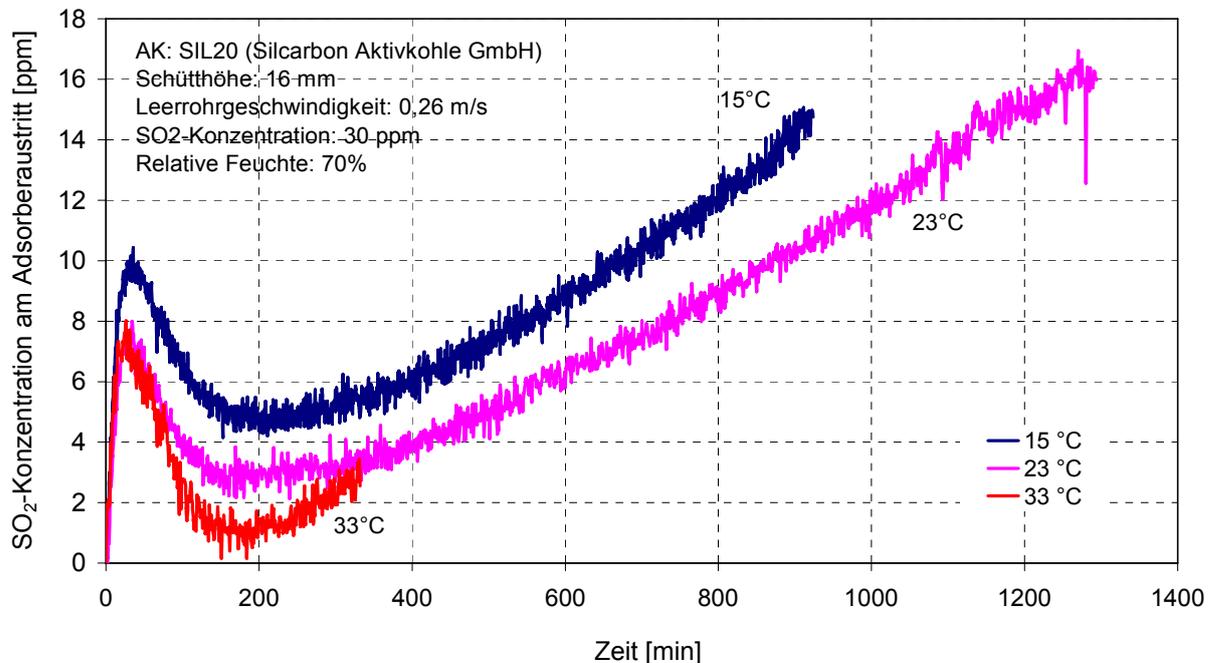


Abb. II-16: Adsorptionsverhalten für SO₂ in Abhängigkeit von der Prozesstemperatur

Das Adsorptionsverhalten bei unterschiedlicher SO₂-Konzentration in der Gasphase ist in Abb. II-17 dargestellt. Mit 50% rel. Feuchte in der Gasphase ist bei niedriger SO₂-Konzentration (30 ppm und 80 ppm) eine Begünstigung des Prozesses durch höhere Temperatur nicht deutlich zu erkennen. Mit der SO₂-Konzentration 150 ppm ist der reaktive Anteil der Sorption beherrschend und damit auch eine Verbesserung der Adsorption mit steigender Temperatur gegeben.

Im Vergleich mit der rel. Feuchte 50%, ist eine höhere Prozesstemperatur für die höherer Feuchte (70% rel. Feuchte) in der Gasphase auch vorteilhafter.

Mit steigender SO₂-Konzentration in der Gasphase ist die Annäherung der Durchbruchkurve an die Sättigungskonzentration größer.

Die frei werdende Adsorptionswärme kann über die Temperaturänderung in der Gasphase quantifiziert werden (siehe Abb. II-18). Die Temperatur wurde in der Gasphase etwa 7 mm oberhalb der Aktivkohleschüttung gemessen. Die Temperaturänderung ist nur mit relativer hoher SO₂-Konzentration eindeutig zu messen. Der Sorptionsprozess kann wie folgend erklärt werden: Am Anfang ist die physikalische Adsorption bestimmend. Mit wachsender adsorbierter Menge SO₂ und

Wasser an der Aktivkohle steigt die Reaktionsgeschwindigkeit bis zu einem Maximalwert. Das führt zu einer deutlichen Ausprägung eines Minimums der Durchbruchkurve und einem Maximum der Temperatur. Danach sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit langsam ab bis auf einen konstanten Wert.

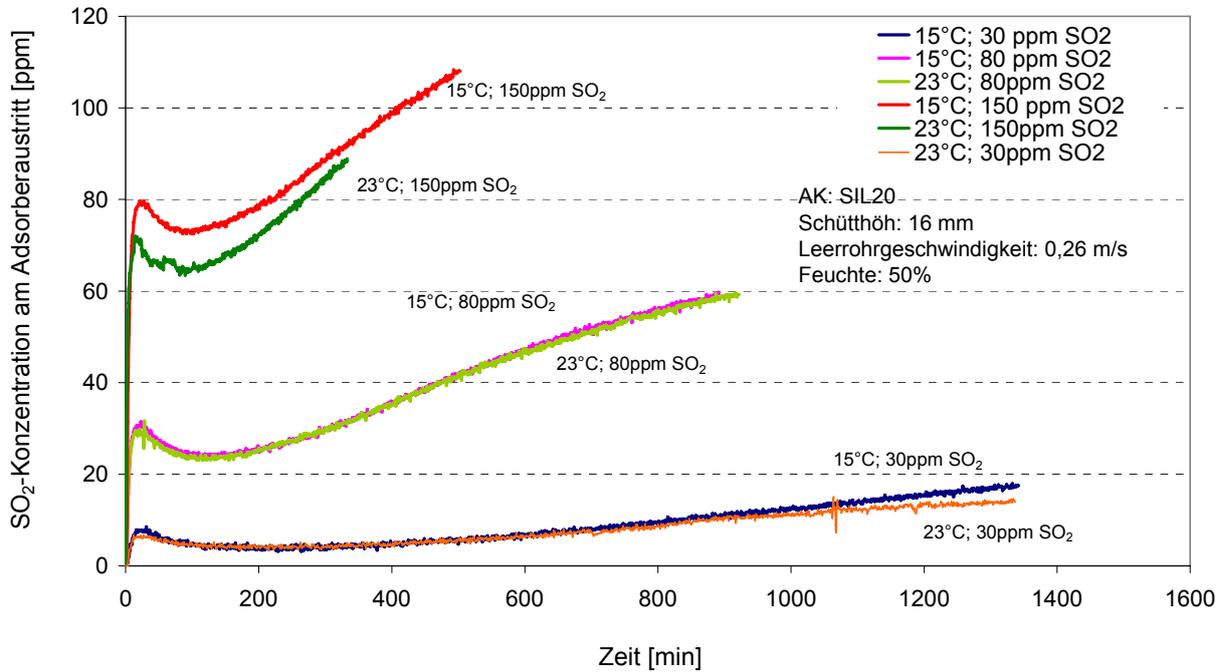


Abb. II-17: Adsorptionsverhalten von SO₂ bei unterschiedlicher Konzentration in der Gasphase

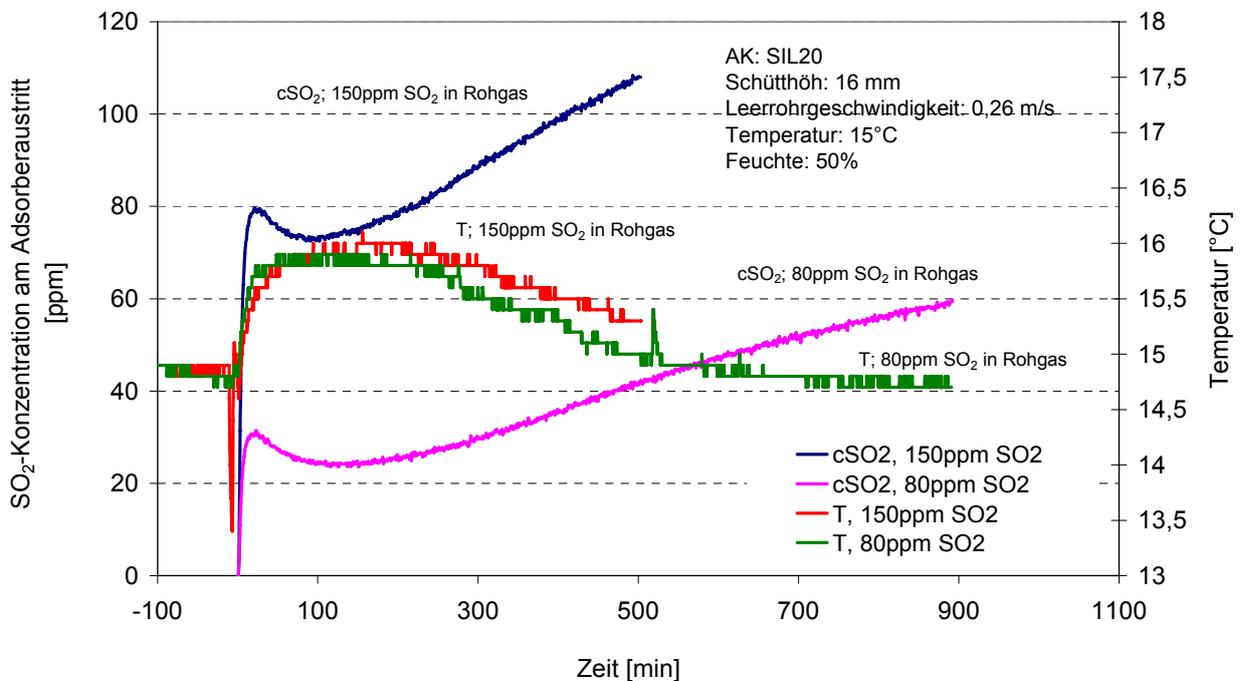


Abb. II-18: Temperaturänderung in der Gasphase nach der AK-Schüttung während des Adsorptionsprozesses

Die Durchbruchkurven für unterschiedlichen Aktivkohle-Schütthöhen sind in Abb. II-19 dargestellt. Je niedriger die Schütthöhe ist, desto deutlicher ist die Ausprägung des Minimums der Durchbruchkurve.

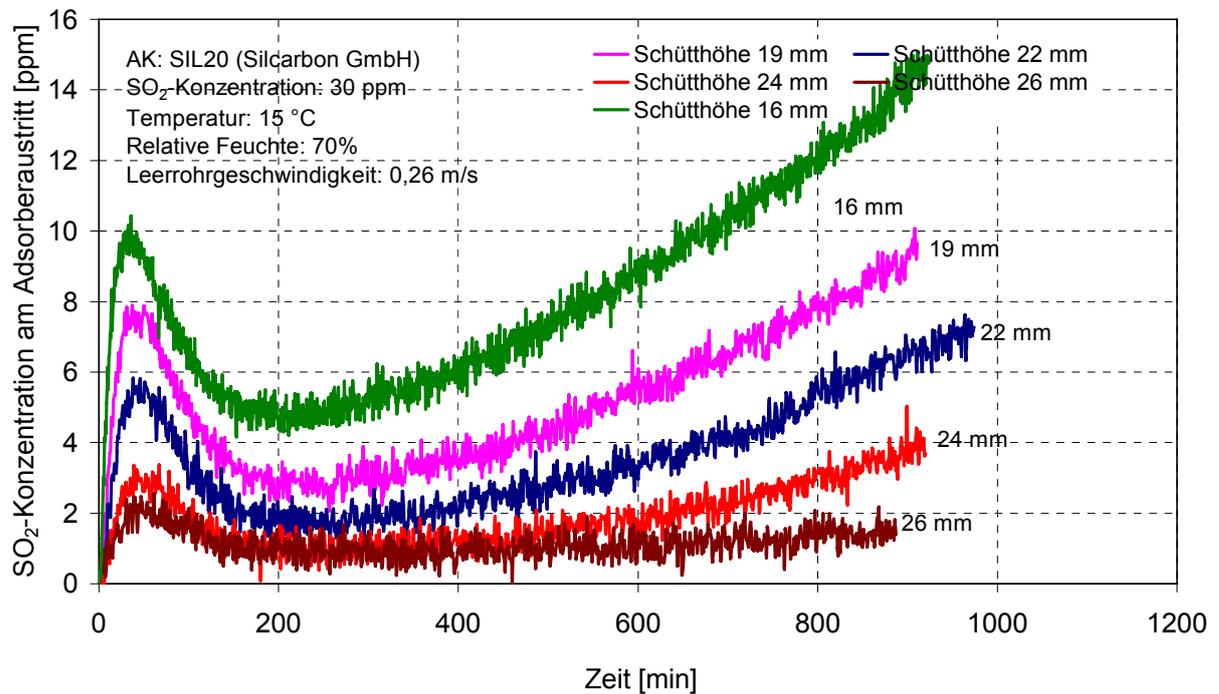
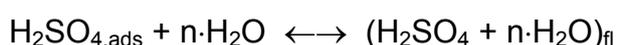
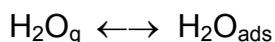
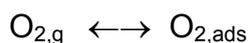
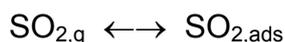


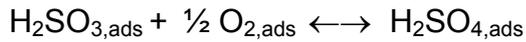
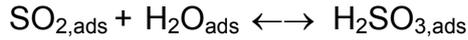
Abb. II-19: Durchbruchkurven SO₂ für unterschiedliche Schütthöhe (T=15 °C, φ_{H₂O}=70 %)

Die Mehrfachbeladung ohne Zwischenregeneration ist für die Situation des Kfz-Innenraumfilters sicher typisch, da sich die Konzentration der Schadkomponenten zyklisch ändern dürfte. Die Gleichgewichtsbeladung der physikalisch gebundenen Komponenten ist nur durch die äußeren Bedingungen (Konzentration Gasphase, Temperatur, Wasserfeuchte der Luft) beeinflussbar. Da sich diese Bedingungen weitgehend stochastisch ändern, ist eine gezielte Nutzung dieses Effektes für die organischen Komponenten nicht möglich.

Für Schwefeldioxid ergibt sich jedoch prinzipiell eine andere Situation. Das zunächst physikalisch gebundene SO₂ wird in Folgereaktionen umgewandelt und angelagert (Lizzo und DeBarr, 1997, Davtyan und Ovchinnikova, 1961).



Eine andere Möglichkeit wird von Richter, 1992, angegeben:



Beim Auftreten einer chemischen Bindung ist die Annäherung der Durchbruchkurve an die Sättigungskonzentration ein langer Prozess. Das bedeutet, dass durch die chemische Reaktion das Sorptionspotenzial immer wieder erneuert wird. Wird der Sorptionsvorgang abgebrochen und zu einem späteren Zeitpunkt fortgesetzt, so ist durch die Erneuerung des Sorptionspotenziales die SO_2 -Konzentration am Adsorberausgang geringer als bei Beendigung der vorangegangenen Sorptionsperiode. Die Erneuerung des Sorptionspotenziales ist allerdings auf die Gesamtkapazität begrenzt und verringert sich nach jedem Beladungszyklus. Die Durchbruchkurven von Mehrfachbeladungen mit geringer Feuchte (5% rel. Feuchte) in Gasphase und mit höherer Feuchte (70% rel. Feuchte) sind jeweils in Abb. II-20 und Abb. II-21 dargestellt.

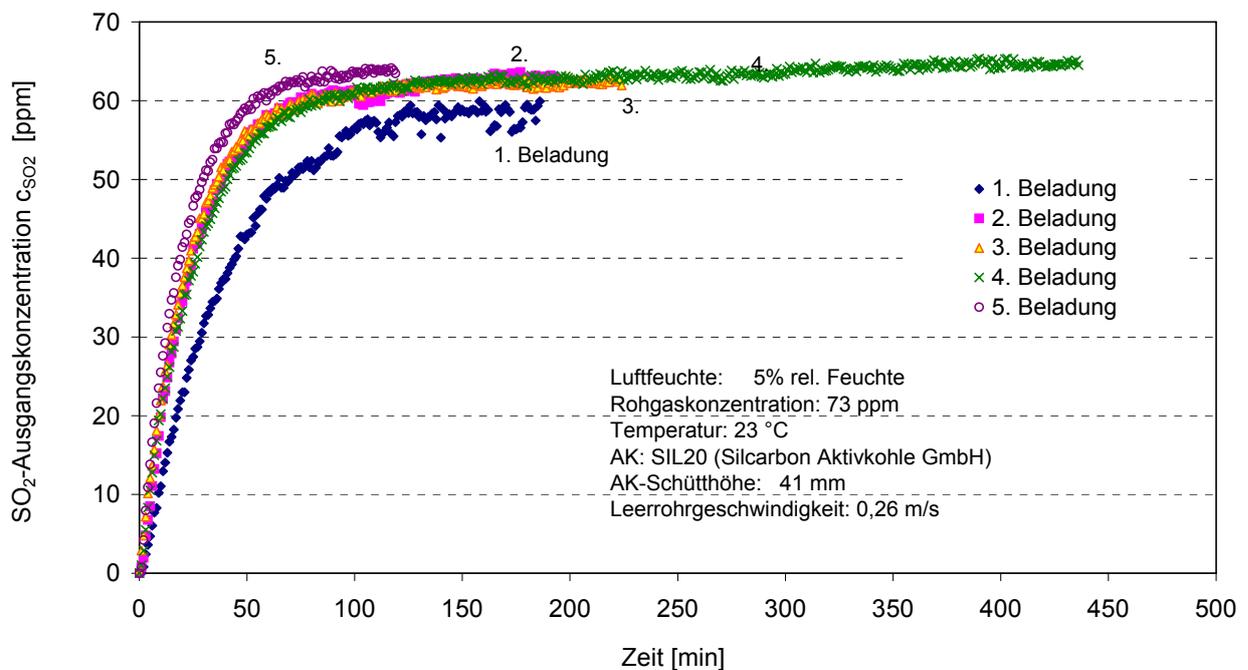


Abb. II-20: Durchbruchkurven von Mehrfachbeladungen mit geringer Feuchte in der Gasphase (ohne Zwischengeneration)

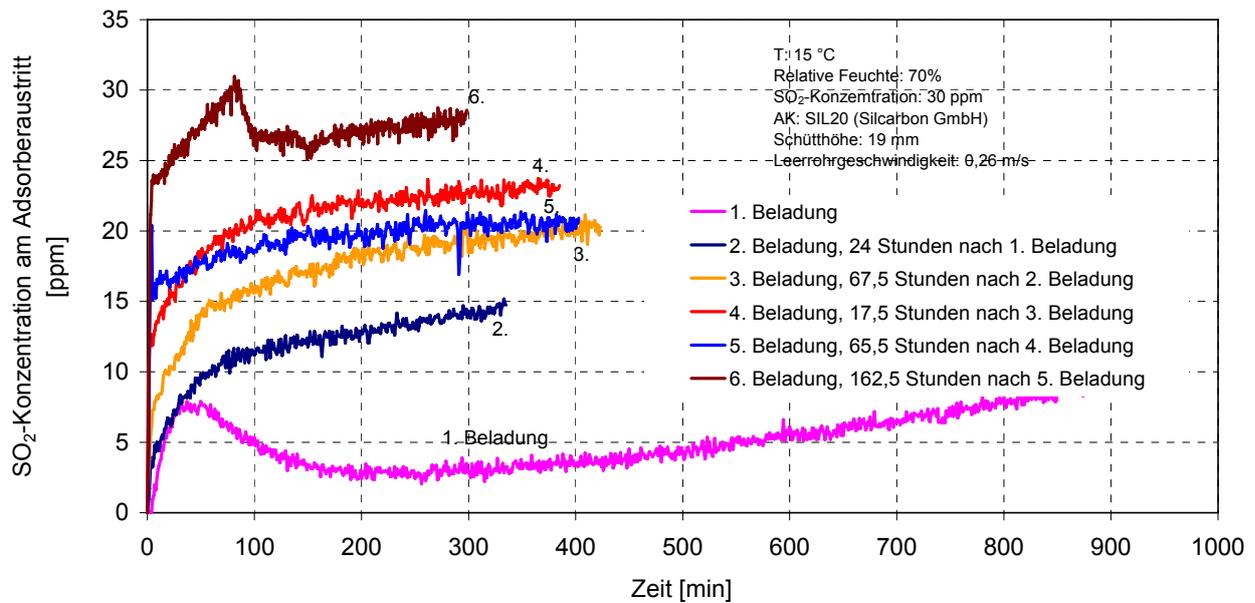


Abb. II-21: Durchbruchkurven von Mehrfachbeladungen mit 70 % rel. Feuchte (ohne Zwischenregeneration)

In weiteren Versuchen wurde geprüft, ob das natürliche chemische Potenzial der Aktivkohle durch basische Zusätze von außen verstärkt werden kann (Schultes, 1996, Sakai et al., 2002, Lee et al., 2002). Als Zusätze wurden verwendet:

- Ca(OH)₂ pulverförmig, 4,4 %
- Ca(OH)₂-Suspension, 4,4 % (vor Einsatz der Aktivkohle erfolgte Trocknung)
- Ca(OH)₂-Lösung, 0,66 % (vor Einsatz der Aktivkohle erfolgte Trocknung)
- CaCO₃, CaO pulverförmig, 4,4 %

Die Untersuchungsergebnisse sind in Abb. II-22 dargestellt. Bei der Zugabe von pulverförmigem Ca(OH)₂ lagerte sich dies hauptsächlich an der äußeren Oberfläche der Aktivkohle sehr locker an und stellt damit eine zusätzliche Senke für SO₂ dar. Die Transportvorgänge in der Aktivkohle sind davon nicht betroffen. Die entsprechende Durchbruchkurve zeigt ein deutlich günstigeres Verhalten als das der reinen Aktivkohle. Mit der Zusetzung von Ca(OH)₂-Lösung zur Aktivkohle mit anschließender Trocknung sollte die basische Komponente auf der inneren Oberfläche angelagert werden. Im Ergebnis wird gegenüber der reinen Aktivkohle das Sorptionsverhalten ungünstiger. Dies resultiert wahrscheinlich aus einer Behinderung des Stofftransportes in den Mikroporen. Mit dem Zusatz einer Ca(OH)₂-Suspension findet sowohl eine Anlagerung auf der inneren als auch äußeren Oberfläche statt. Positive und negative Effekte können sich dabei überlagern.

Die Zugabe von weiteren basischen Komponenten wie CaO und CaCO₃ als Pulver zur Aktivkohle ergab keine signifikante Beeinflussung des Sorptionsverhaltens von SO₂.

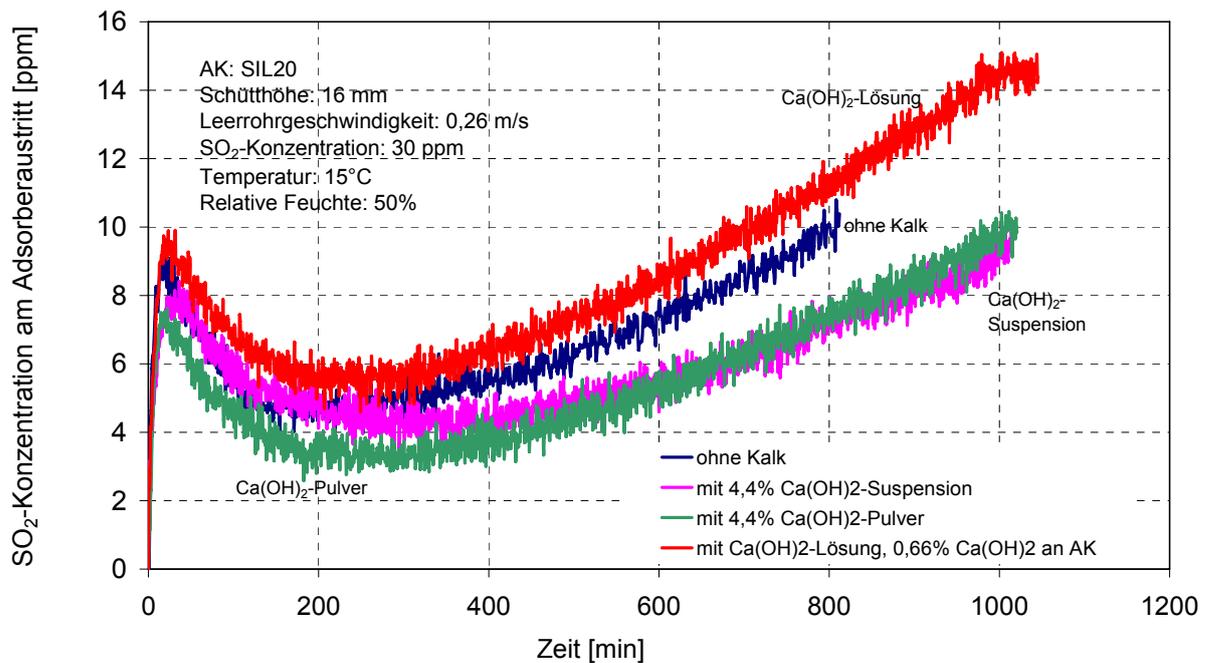


Abb. II-22: Durchbruchkurven SO_2 für Aktivkohle mit unterschiedlichen basischen Zusätzen

2.8.2 Desorptionsuntersuchung

Die mit SO_2 beladene Aktivkohle wurde nach der Beladung in der Adsorptionsapparatur einer Desorption mit thermischer Analyse (STA 409) unterzogen. Als Trägergas wurde Helium verwendet. Die Heizrate betrug 10 K/min.

In Abb. II-23 sind die MS-Signale während der Desorption unmittelbar nach der Beladung dargestellt. Die Aktivkohle SIL20 wurde bei 23°C und rel. Feuchte 5% mit 70 ppm SO_2 in Luft beladen.

Bei einer niedrigen und hohen Temperatur treten H_2O - und auch SO_2 -Peaks auf. Die Peaks bei niedriger Temperatur weisen sowohl für H_2O als auch SO_2 auf eine physikalische Bindung hin. Bei der höheren Temperatur treten die beiden Peaks zur selben Zeit auf, was auf die Zersetzung von chemisch gebundenem SO_2 hinweist.

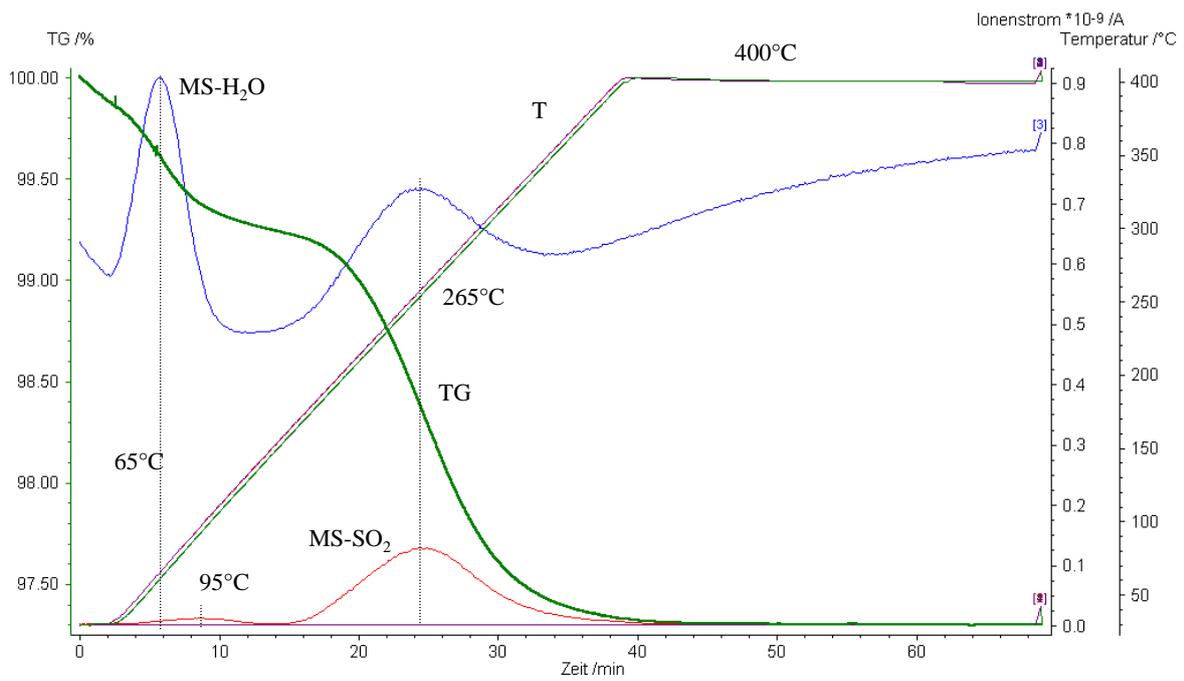


Abb. II-23: MS-Signale der Desorption unmittelbar nach der Beladung (Beladung bei 23 °C, rel. Feuchte 5 %, mit 70 ppm SO₂ in Luft. AK: SIL20)

Einen Tag nach der Beladung wurde die Desorption der am Vortag beladenen Aktivkohle noch einmal durchgeführt (siehe Abb. II-24). Der Peak des physikalisch sorbierten SO_2 ist verschwunden. Das bedeutet, dass das physikalisch sorbierte SO_2 inzwischen zum chemisch gebundenen umgewandelt wurde. Dieser Sachverhalt ist für die Beladung mit niedriger Feuchte (5% rel.) deutlicher zu sehen. Damit wird sichtbar, dass eine Erneuerung des Sorptionspotenziales nach einer Ruhephase möglich ist.

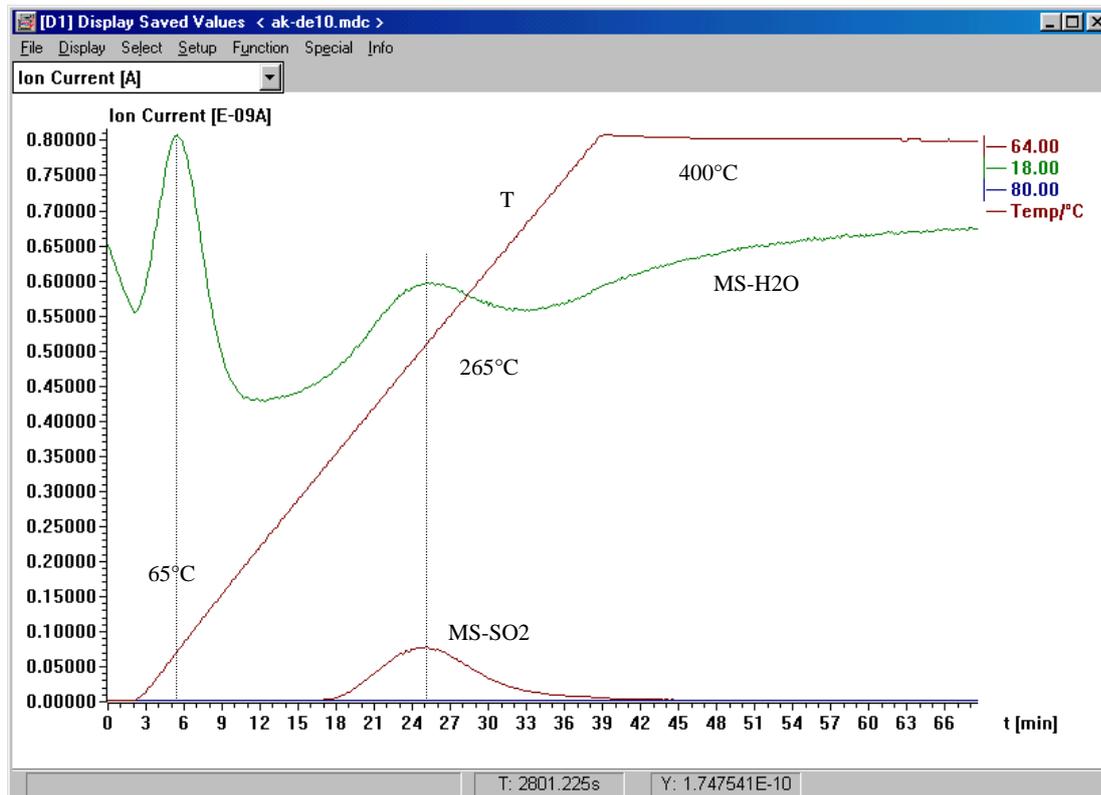


Abb. II-24: MS-Signale der Desorption einen Tag nach der Beladung (Beladung bei 23°C, rel. Feuchte 5%, mit 70 ppm SO_2 in Luft. AK: SIL20)

In Abb. II-25 ist das MS-Signal der Desorption von der Beladung mit höherer Feuchte dargestellt. Um die bei unterschiedlicher Temperatur auftretenden Peaks besser trennen zu können, wurden zwei isotherme Intervalle bei 135 °C und 340 °C programmiert. Die Aktivkohle wurde bei 15 °C mit 30 ppm SO₂ in Luft mit 70% rel. Feuchte beladen. Im Vergleich mit der bei geringer Feuchte beladenen Probe ist der Anteil der physikalisch sorbierten H₂O-Menge gegenüber der chemisch gebundenen sehr groß.

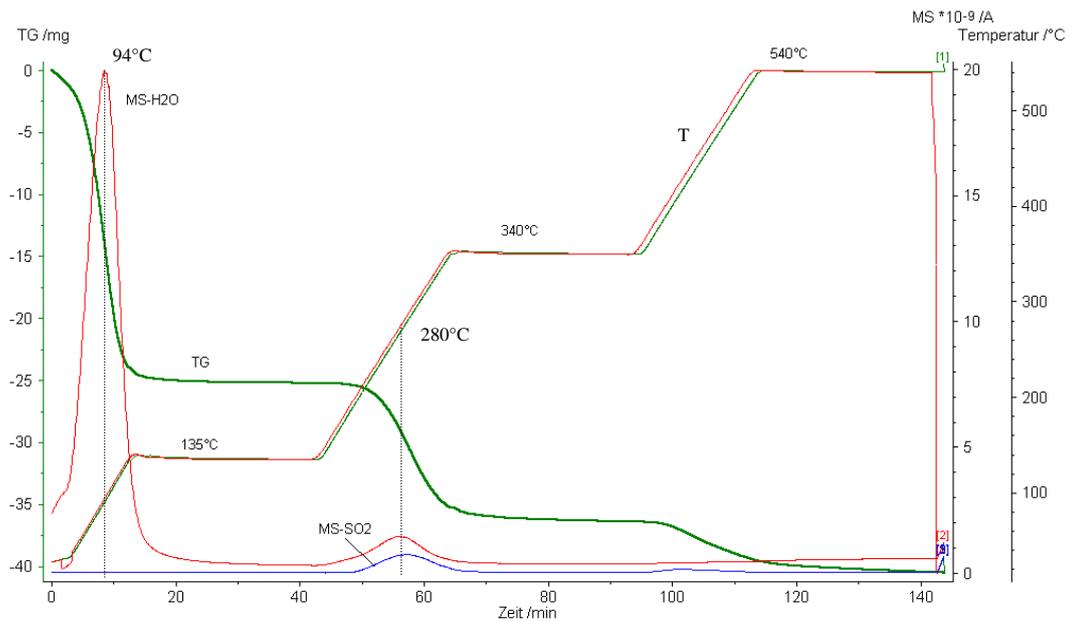
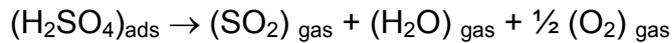


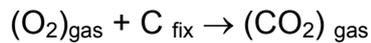
Abb. II-25: TG-, Temperatur- und MS-Signale der Desorption der mit höherer Feuchte beladenen Aktivkohle (Beladung bei 15 °C und 70 % rel. Feuchte mit 30 ppm SO₂ in Luft an Aktivkohle SIL20)

In einem anderen Maßstab ist die Kopplung zwischen H₂O und SO₂ besser zu erkennen (siehe Abb. II-26). Hier sind auch kleine Peaks von O₂ und CO₂ zu sehen. Es wird deshalb auf die Reaktion:



geschlossen.

Ein Teil des ausgetragenen O₂ wird mit dem Kohlenstoff der Aktivkohle zu CO₂ reagieren.



Ähnliche Ergebnisse sind in der Arbeit von Dratwa, 1966, zu sehen. Der Unterschied liegt darin, dass kein O₂ in seinen Versuchen nachgewiesen wurde. Deshalb wurde bei Regenerierung mit höherer Temperatur folgendes angenommen:

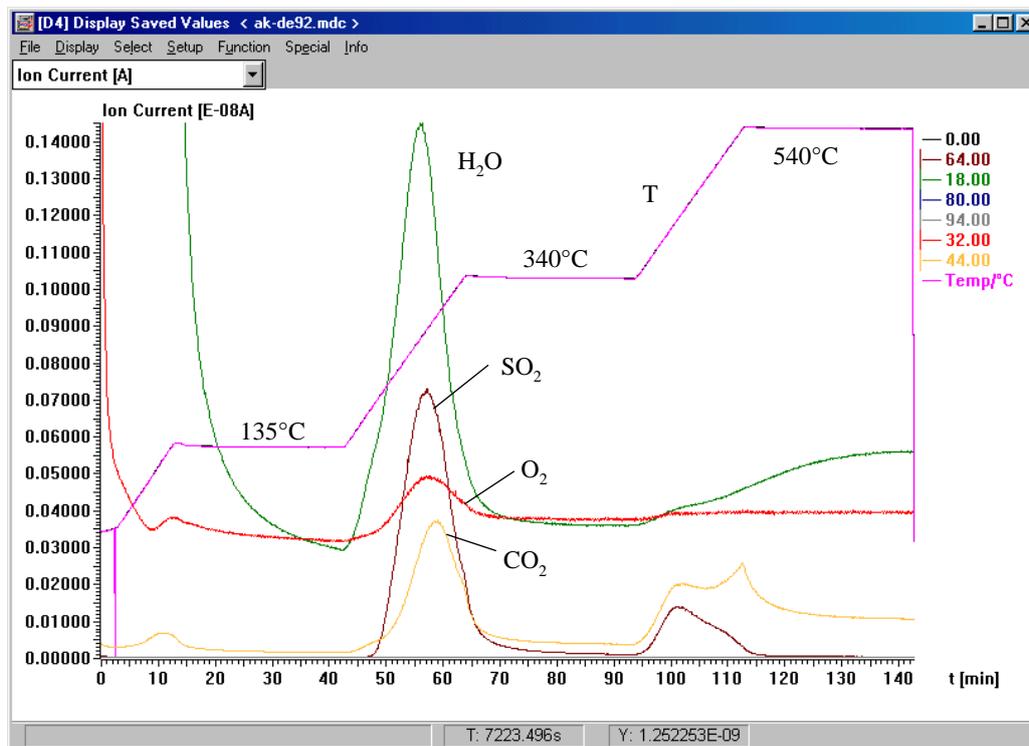
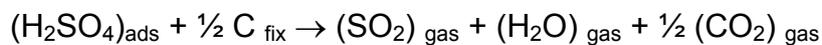


Abb. II-26: MS-Signale im kleineren Maßstab

2.9 Einfluss der Temperatur auf die Restbeladung nach der Desorption

Bei den Desorptionsuntersuchungen mit der Thermoanalyse (STA 409) sind die Peaks der Species von Butan, Toluol, Wasser und SO₂ bei unterschiedlichen Temperatur aufgetreten. Die Temperatur, die dem Maximumpunkt des MS-Peaks bei der Desorption entspricht, ist in Abb. II-27 dargestellt. Mit dieser Darstellung soll auf die Komplexität der Vorgänge für eine mögliche Regenerierung des Filters hingewiesen werden.

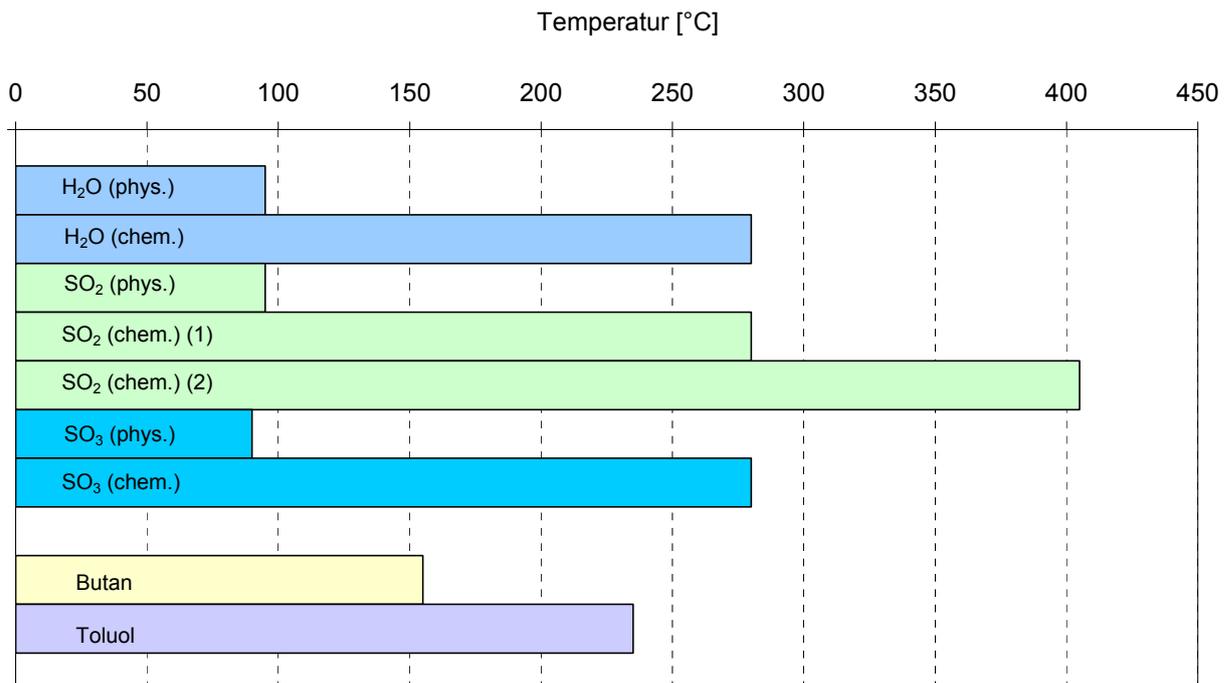


Abb. II-27: Die dem Maximumpunkt des MS-Peaks entsprechenden Desorptionstemperatur (Die Desorptionstemperaturen für Butan und Toluol gelten für eine bestimmte Beladung)

2.10 Einfluss der Filterkonditionierung auf die Filterprüfung

Wegen der kontroversen Meinungen zum Einfluss der Filterkonditionierung auf die Prüfergebnisse von Kfz-Innenraumfiltern wurde hierzu eine Studie durchgeführt. Geprüft werden darin 5 verschiedene Aktivkohlen in Granulatform. Die Filterprüfungen der unterschiedlich vorbehandelten Materialien werden bei Normbedingungen nach DIN 71460 jeweils bei 23 °C, 50 % relativer Feuchte und 80 ppm Rohgaskonzentration durchgeführt. Als Schadgas wurde Butan ausgewählt, da dessen Adsorption, wie bereits in Kap. 2.4 gezeigt, in besonderem Maße von der Feuchte abhängt.

Die folgenden 4 Konditionierungsarten wurden angewendet:

Bei allen Konditionierungsarten wird die Aktivkohle bei 60 °C im Trockenschrank bis zur Massenkonstanz < 2 % getrocknet.

1. Die getrocknete Aktivkohle wird ohne weitere Konditionierung im Versuch verwendet.
2. Die Aktivkohle wird vor Versuchsbeginn 14 Stunden im Kanal bei 23 °C und 50 % Luftfeuchte durchströmt.
3. Gemäß dem neuesten Entwurf der DIN 71460 wird die Aktivkohle 14 Stunden bei 23 °C und 50 % relativer Feuchte konditioniert (ohne Durchströmung). Unmittelbar vor dem Versuch wird das Filtermaterial im Prüfkanal 15 min. mit konditionierter Luft durchströmt.
4. Die Aktivkohle wird im Kanal mit Luft von 23 °C gespült, dabei wird die Luftfeuchte von 50 % bis auf 90 % gesteigert und anschließend wieder auf den Ausgangswert gesenkt, bis Massenkonstanz erreicht ist.

In Abb. I-22 sind die Durchbruchkurven einer der ausgewählten Aktivkohlen nach Konditionierung mit den 4 vorgestellten Methoden dargestellt. Aufgetragen ist das Verhältnis aus Ausgangs- zu Eingangskonzentration über der Zeit. Festzustellen ist, dass die Durchbruchzeit abnimmt, je länger die Aktivkohle vor dem Versuch durchströmt konditioniert wird. Das Ergebnis wird weiter verschlechtert, wenn beim durchströmten Konditionieren die relative Luftfeuchte zwischenzeitlich auf 90 % erhöht wird. Der Vergleich der Durchbruchkurven von den anderen Aktivkohlen, hat ergeben, dass sich die Rangfolge der Qualität einer Aktivkohle im Vergleich zu einer anderen durch unterschiedliche Konditionierung nicht verschiebt. Die Unterschiede sind jedoch am deutlichsten je weniger die Aktivkohle durchströmt konditioniert wird.

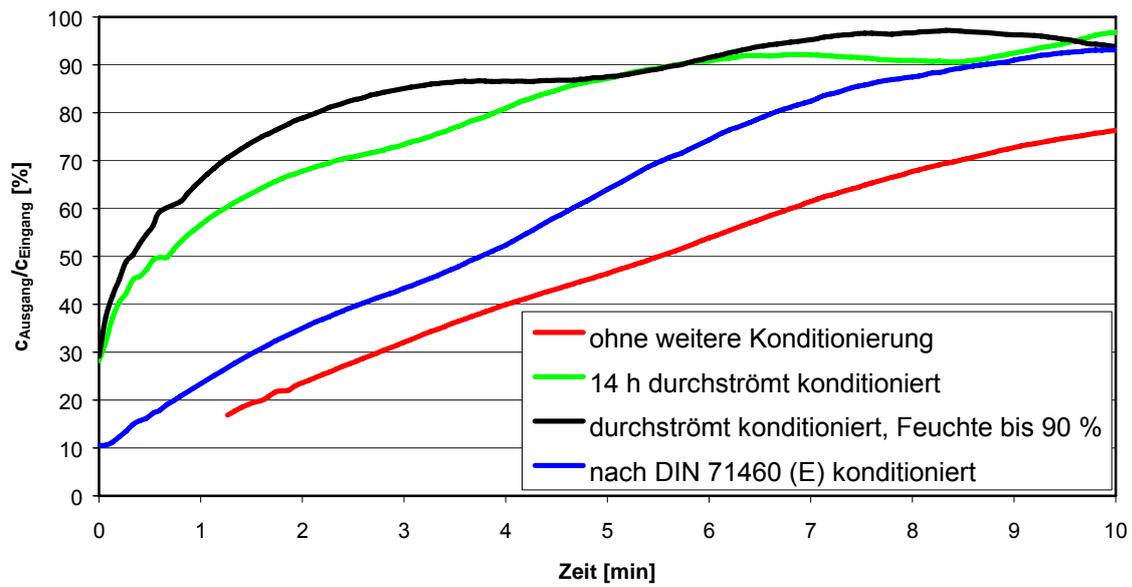


Abb. I-22: Vergleich der Durchbruchkurven von n-Butan an einer unterschiedlich konditionierten Kohle (23 °C, 50 % rel. Feuchte, $c_{\text{Rohgas}} = 80 \text{ ppm}$)

3 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen des Projektes wurden die relevanten Umgebungsbedingungen, d. h. Temperatur, relative Luftfeuchte, Schadstoffarten sowie typische Schadstoffkonzentrationen bei der Kfz-Innenraumfiltration, untersucht. Hieraus wurde ein Parameterfeld für die zu untersuchenden Temperaturen und Feuchten sowie die zu testenden Schadgase festgelegt. Im experimentellen Teil wurden Durchbruchkurven der Schadgase durch dünne Aktivkohleschichten bei den ausgewählten Umgebungsbedingungen am Filterprüfstand der Universität Duisburg-Essen aufgenommen. Die Messwerte wurden zur Bestimmung der Parameter zum Adsorptionsgleichgewicht und zur Kinetik verwendet. Diese sind ihrerseits zur Berechnung von Durchbruchkurven unter dynamischen Bedingungen, d. h. zur Modellierung der dynamischen Adsorption, notwendig. Neben der rein physikalischen Adsorption wurden Chemisorptionsvorgänge am Beispiel der Adsorption von Schwefeldioxid untersucht. Eine Fragestellung war hier der Einfluss der Temperatur auf die Restbeladung nach der Desorption. Abgerundet wurde der experimentelle Teil durch die Analyse von gebrauchten Kfz-Innenraumfiltern und der Untersuchung der Auswirkungen der Konditionierung auf das Testergebnis bei Filterprüfungen. Diese Fragestellung stellte sich bei den Sitzungen des Projektbegleitenden Ausschusses als wichtig heraus. Die Ergebnisse werden in die aktuelle Normungsarbeit des FAKRA zur DIN 71460 einbezogen. Als nicht technischer Aspekt der Innenraumfiltration wurden die gesundheitlichen Auswirkungen von Schadgasen in der Umgebungsluft auf Menschen untersucht.

Die Ziele des Projektes, d. h. die Abhängigkeit der Adsorption von Temperatur und Feuchte aufzuzeigen sowie den Durchbruch zu modellieren, wurden uneingeschränkt erreicht. Darüber hinaus wurde ein Werkzeug entwickelt, das es erlaubt, mit wenigen experimentellen Daten Informationen über spezifische Eigenschaften der Kohle zu erhalten. Den beteiligten Unternehmen wurden praxisnahe Forschungsergebnisse vorgestellt, die jetzt bei der eigenen Planung von Produktentwicklungen eingesetzt werden können.

Der Transfer der Ergebnisse wurde in Kap. 1 ausführlich dargestellt. Das durch das abgeschlossene Projekt hervorgerufene Interesse am Thema Kfz-Innenraumfiltration zeigt sich zusätzlich dazu daran, dass ein Folgeprojekt von den Teilnehmern des Projektbegleitenden Ausschusses als notwendig erachtet wurde. Das AiF-Folgeprojekt mit dem Titel „Untersuchung der adsorptiven Abscheidung von Gerüchen, Stickoxiden, Ozon und Mehrkomponentengemischen an Kfz-Innenraumfiltern“ ist bereits befürwortet, mit der Bewilligung ist bis Ende des Jahres 2006 zu rechnen.

4 Nomenklatur

Symbol	Erläuterung	Einheit
a	äußere Adsorbensoberfläche	m^2
c	Adsorptiv-Konzentration in der Anströmung	kg/m^3
c_{Rohgas}	Adsorptiv-Konzentration in der Anströmung	kg/m^3
$c_{Reingas}$	Adsorptiv-Konzentration hinter dem Filter	kg/m^3
\bar{c}^*	Gleichgewichtskonzentration zu mittl. Beladung	kg/m^3
E_0	charakteristische Energie des Adsorbens	J/mol
K	Parameter der Dubinin-Astakhov-Isotherme	-
\dot{m}_{ads}	adsorbierter Massenstrom	kg/s
n	Exponentialfaktor der Dubinin-Astakhov-Isotherme-	
p	Partialdruck	Pa
p_0	Sättigungsdampfdruck	Pa
$P1$	Anpassungsparameter	m/s
$P2$	Anpassungsparameter	-
$P3..7$	Anpassungsparameter	m/s
R	allgemeine Gaskonstante $R = 8,314 J/mol K$	$J/mol K$
T	Temperatur	K
v	spezifisches adsorbiertes Volumen	m^3/kg
v_0	Parameter der Dubinin-Astakhov-Isotherme, maximales spezifisches adsorbiertes Volumen	m^3/kg
V	Gasvolumen	m^3
X	Beladung	kg/kg
\bar{X}	mittlere Beladung	kg/kg
\bar{X}_{max}	maximale mittlere Beladung	kg/kg
β_A	Affinitätskoeffizient	-
β_c	pauschaler Stoffübergangskoeffizient	m/s
ε	Potential	J/mol

5 Literaturverzeichnis

Projektgruppen I und II

- Bagreev, A., Bashkova, S., Bandosz, T. J., 2002: *Adsorption of SO₂ on Activated Carbons: The Effect of Nitrogen Functionality and Pore Sizes*. Langmuir, 18, 1257
- Davtyan, O. K., Ovchinnikova, E. N., 1961: *The Mechanism of Oxidation, Hydrogenation and Electrochemical Oxidation on Solid Catalysts, I. Oxidation of Sulphur Dioxide on Activated Carbon at 20°C in the Presence of Water Vapour*. Russian Journal of Physical Chemistry, 35, 347
- Dratwa, H., 1966: *Die Abscheidung von Schwefeloxiden aus Feuerungsabgasen durch Adsorptionskokse*. Dissertation, RWTH Aachen
- Dreisbach, F., Reza Seif, A. H., Lösch, H. W., 2002: *Messmethoden für Gasphasen-Adsorptionsgleichgewichte*. Chem. Ing. Tech. **74** (10), 1353
- Dubinín, M. M., Astakhov, V. A., 1971: *Development of the Concepts of Volume Filling of Micropores in the Adsorption of Gases and Vapors by Microporous Adsorbents*, Communication 1. Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 3
- Dubinín, M. M., Radushkevich, L. V., 1947: *The Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal*. Dokl. Akad. Nauk. SSSR 55, 327
- Hoory, S. E., Prausnitz, J. M., 1967: *Monolayer Adsorption of Gas Mixtures on Homogeneous and Heterogeneous Solids*. Chem. Eng. Sci. **22**(7), 1025
- Glückauf, E., 1955: *Theory of Chromatography, Part 10: Formulae for Diffusion into Spheres and Their Application to Chromatography*. Trans. Faraday Society, 51, 1540
- Kast, W., Jokisch, F., 1972: *Überlegungen zum Verlauf von Sorptionsisothermen und zur Sorptionskinetik an porösen Feststoffen*. Chem.-Ing.-Techn. 44 (8), 556
- Kisamori, S., Kuroda, K., Kawano, S., Mochida, I., Matsumura, Y., Yoshikawa, M., 1994: *Oxidative Removal of SO₂ and Recovery of H₂SO₄ over Poly(acrylonitrile)-Based Active Carbon Fiber*. Energy & Fuels, 8, 1337
- Lee, Y.-W., Park, J.-W., Yun, J.-H., Lee, J.-H., Choi, D.-K., 2002: *Studies on the Surface Chemistry Based on Competitive Adsorption of NO_x-SO₂ onto a KOH Impregnated Activated Carbon in Excess O₂*. Environ. Sci. Technol. 36, 4928
- Linders, M.J.G., 1999: *Prediction of Breakthrough Curves of Activated Carbon Based Sorption Systems*. Dissertation, Technische Universität Delft, Niederlande
- Linders, M.J.G., van den Broeke, L.J.P., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., van Bokhoven, J.J.G.M., 2001: *Binary Adsorption Equilibrium of Organics and Water on Activated Carbon*. AIChE J. **47**(8), 1885
- Lizzo, A. A., DeBarr, J. A., 1997: *Mechanism of SO₂ Removal by Carbon*. Energy & Fuels, 11, 284
- Markham, E. C., Benton, A. F., 1931: *The Adsorption of Gas Mixtures by Silica*. J. Amer. Chem. Soc. **53**, 497
- Mochida, I., Miyamoto, S., Kuroda, K., Kawano, S., Sakanishi, K., Korai, Y., 1999: *Oxidative Fixation of SO₂ into Aqueous H₂SO₄ over a Pitch-Based Active Carbon Fiber above Room Temperature*. Energy & Fuels, 13, 374
- Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marin, F., Utrera-Hidalgo, E., Rivera-Utrilla, J., 1993: *Activated Carbons as Adsorbents of SO₂ in Flowing Air. Effect of Their Pore Texture and Surface Basicity*. Langmuir, 9, 1378
- Myers, A. L., Prausnitz, J. M., 1965: *Thermodynamics of Mixed-Gas Adsorption*. AIChE J. 11(1) 121

- Polanyi, M., 1914: Adsorption from the Point of View of the Third Law of Thermodynamics. Verh. Dtsch. Phys. Ges. **16**, 1012
- Richter, H., 1992: *Stofftransport und Reaktionskinetik bei der Sorptionskatalytischen Abscheidung von SO₂ an Aktivkohle im Festbett*. Dissertation, Darmstadt
- Ripperger, S.; Germerdonk, R., 1983: *Eine Berechnungsmethode für die Auslegung von Aktivkohleanlagen zur Schadstoffadsorption*. Konf.-Einzelber.: VDI Berichte 505, 581
- Sager, U.; Schmidt, F.; Däuber, E.; Winterer, M., 2005 a: *Mathematical modeling of dynamic adsorption in cabin air filtration -binary adsorption equilibrium*. Konf.-Einzelber. FILTECH 2005, Internat. Conf. & Exhibition for Filtration and Separation Technology, Oct 11-13, 2005, Wiesbaden, DE, Conf. Proc. G-Sessions, M-Sessions, Vol. 2, 383
- Sager, U.; Schmidt, F.; Winterer, M., 2005 b: *Modellierung des binären Adsorptionsgleichgewichtes von Toluol und n-Butan in feuchter Luft an Aktivkohle*. Chem. Ing. Tech., 2005, 77 (8), S. 1093-1094
- Sakai, M., Su, C., Sasaoka, E., 2002: *Simultaneous Removal of SO_x and NO_x Using Slaked Lime at Low Temperature*. Ind. Eng. Chem. Res., 41, 5029
- Schultes, M., 1996: *Abgasreinigung*. Springer-Verlag, ISBN 3-540-60621

Projektgruppe III

- [1] Rabl, P.: Informationen über Abgase des Kraftfahrzeugverkehrs. Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, Augsburg 2003.
- [2] Landesanstalt für Umweltschutz Baden Württemberg (Hg.): *Umweltdaten 2003*. In: <http://www.lfu.baden-wuerttemberg.de/lfu/abt2/umweltdaten2003.pdf> , Karlsruhe 2003.
- [3] Ministerium für Umwelt des Saarlandes (Hg.): *Luftgütemessungen in Völklingen*. http://www.umweltserver.saarland.de/luft/bericht66/BE_Lauterb.PDF , Saarbrücken 2002.
- [4] Danninger, E.: *Die Zunahme des Verkehrs auf Oberösterreichs Autobahnen und Ihre Auswirkungen auf die Luftqualität*. Land Oberösterreich, Abteilung Umweltschutz, Linz 2002.
- [5] Wacker, T.; Czittrich, K.: *Luftbelastung in Düsseldorf, Messbericht 1999 - 2002*. Landeshauptstadt Düsseldorf, Umweltamt, Düsseldorf 2003.
- [6] Siegel, H.; Zell, I.: *Luftgütebericht 2000, Immissionsnetz Saar – IMMESA*. Ministerium für Umwelt des Saarlandes (MfU), Saarbrücken 2001.
- [8] Rhomberg, K.: *A 10 Tauernautobahn Vollausbau*. Österreichische Autobahnen- und Schnellstraßen Aktiengesellschaft, Innsbruck 2001.
- [9] o.V.: *Verkehrsbedingte Luftbelastung durch Benzol, Stickoxide und Dieselruß*. In: <http://www.stadtentwicklung.berlin.de/umwelt/umweltatlas/i310.htm> , Senatsverwaltung für Stadtentwicklung Berlin.
- [10] Hartmann, G.; Geiger, J.: *Ermittlung und Bewertung der Luftqualität an Straßen*. Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf 2002.
- [11] o.V.: *Feinpartikel (Particulate Matter PM₁₀), Mediendokumentation 2003*. Ärztinnen und Ärzte für Umweltschutz, Basel 2003.
- [12] o.V.: *Lufthygienische Untersuchungen im Kanton Bern*. Kantonales Amt für Industrie, Gewerbe und Arbeit, Abteilung Umweltschutz, Bern 2002.
- [13] Obeloer, M.: *Schadstoffe im KFZ-Innenraum*. In: http://www.obeloer.de/Inhalte/Detailinfos_Chemie/KFZ-Innenraum/kfz-innenraum.htm .

- [14] Grimmenstein, I.: *Auswirkungen der aktiven Verkehrsmittelnutzung auf die menschliche Gesundheit*. In: Wuppertal Papers Nr. 87, Wuppertal Institut für Klima, Umwelt, Energie, Wuppertal 1998.
- [15] Rudolf, W.: *Belastung von KFZ-Insassen durch Luftschadstoffe*. In: Luftverunreinigungen durch Kraftfahrzeuge in der Bundesrepublik Deutschland, Stand und Trend, *Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene*, 67, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart
- [16] o.V.: *Ergebnisse der Luftschadstoffmessungen in "Kindernasenhöhe"*. In: http://archiv.greenpeace.de/GP_DOK_3P/STU_LANG/C09ST03.HTM , Greenpeace Studie Luft, 1992.
- [17] Schroers, T.: *Untersuchung von VOC in der Innenraumluf von beruflich genutzten Fahrzeugen der Deutschen Post AG*. Diplomarbeit an der FH Krefeld, Fachbereich Chemie, Institut für Instrumentelle Analytik und Umweltschutzanalytik, Krefeld 1997.
- [18] Rodes, D.; Sheldon, L.; Witaker, D.; Clayton, A.; Fitzgerald, K.; Flanagan, J.: *Measuring concentrations of selected air pollutants inside California vehicles*. California Environmental Protection Agency, Sacramento 1998.
- [19] Wemmer, U.: *Zusammenhänge zwischen Schadstoffen und Erkrankungen des Menschen*. In: http://zit1.zit.tu-darmstadt.de/lehre/umweltwissenschaften/oekologie2/wemmer_0.html .
- [20] Körner, W.; Wegenke, M.; Stroh, K.: *Organische Luftschadstoffe in Innenräumen – Probenahme, Messung*. Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, Dezember 2003.
- [21] o.V.: *Bewertungsmaßstäbe für Immissionsmessungen*. Landesamt für Umweltschutz Sachsen Anhalt. In: <http://www.mu.sachsen-anhalt.de/lau/luesa/Bewertung.html> .
- [22] o.V.: *Schwefeldioxid*. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. In: <http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-daten/daten/schwefeldioxid.htm> . .
- [23] Englert, N.: *Richtwerte für die Innenraumluf: Kohlenmonoxid*. Bundesgesundheitsblatt 40 (1997) S. 425-428
- [24] Hellmeier, W.; Huhmann H.: *Gesundheitsindikator 5.9 Benzol, Toluol, m+p-Xylol und o-Xylol in der Außenluft*. In: http://www.loegd.nrw.de/1pdf_dokumente/4_umweltmedizin_umwelthygiene/kommentierung_indikatoren_umwelt/ind_5-9_ueberarbeitet_01_2001.pdf , 2001.
- [25] o.V.: Landesumweltamt NRW – Station zur Luftqualitätsmessung – Duisburg Walsum <http://www.lua.nrw.de/luft/messorte/steckbriefe/wals.htm>
- [26] Quass, U.; Kuhlbusch, T.; Koch, M.; Fissan, H.; Schmidt K.G.; Bruckmann, P.; Pfeffer, U.; Gladtko, D.; Zang, T.: *Identifizierung von Quellgruppen für die Feinstaubfraktion Abschlussbericht für das Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz NRW*, 2004

6 Durchführende Forschungsstellen

1. Universität Duisburg-Essen
Fakultät für Ingenieurwissenschaften
Abteilung Maschinenbau
Institut für Energie- und Umweltverfahrenstechnik/
Bereich Umwelttechnik
Leiter der Forschungsstelle: Prof. Dr.-Ing. K. G. Schmidt
Projektleiter: Priv.-Doz. Dr.-Ing. F. Schmidt
Bismarckstr. 90, BC
47048 Duisburg
Tel. 0203-379-2797
Nordrhein-Westfalen

2. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Fachbereich Ingenieurwissenschaften
Thermische Verfahrenstechnik/
Institut für Verfahrenstechnik
Leiter der Forschungsstelle: Prof. Dr.-Ing. habil. J. Ulrich
Projektleiter: Dr.-Ing. H. Wanko
06099 Halle
Tel. 0354-55-28401
Sachsen-Anhalt

3. Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V.
Leiter der Forschungsstelle: Prof. Dr.-Ing. K. G. Schmidt
Projektleiter: Dr. E. Erich
Bliersheimer Str. 60
47229 Duisburg
Tel. 02065-418-0
Nordrhein-Westfalen

Ort, Datum

Unterschrift des Leiters und Stempelabdruck
der Forschungsstelle

Ort, Datum

Unterschrift des Leiters und Stempelabdruck
der Forschungsstelle

Ort, Datum

Unterschrift des Leiters und Stempelabdruck
der Forschungsstelle