forschen.
vernetzen.
anwenden.

Innovationsreport 2021

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 19977 N

Verhalten von Adsorptionsfiltern und -medien für die Raumlufttechnik gegenüber innenraumrelevanten Schadstoffen während der Betriebsdauer

Laufzeit:

01.02.2018 – 31.12.2020

Beteiligte Forschungsstelle(n):

Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V.,
Bereich Partikelprozesstechnik & Charakterisierung

Universität Duisburg-Essen
Institut für Verbrennung und Gasdynamik
Lehrstuhl Nanopartikel-Prozeßtechnologie NPPT

iuta.de

Industrielle Gemeinschaftsforschung

Schlussbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 19977 N

Thema

Verhalten von Adsorptionsfiltern und -medien für die Raumlufttechnik gegenüber innenraumrelevanten Schadstoffen während der Betriebsdauer

Berichtszeitraum

01.02.2018 - 31.12.2020

Forschungsvereinigung

Umwelttechnik

Forschungseinrichtung(en)

Universität Duisburg-Essen, IVG, Lehrstuhl für Nanopartikel-Prozesstechnik

Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V.

Forschungsnetzwerk Mittelstand

Gefördert durch:

Bundesministerium für Wirtschaft und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Inhaltsverzeichnis

1 Ausgangssituation, Ziele und Aufgabenstellung 3
2 Bearbeitung und Ergebnisse 6
2.1 Experimentelles - Einrichtungen und Versuchsdurchführung 6
2.1.1 Prüfstände 6
2.1.2 Prüfgasdosierung 8
2.1.3 Gasanalysatoren 9
2.1.4 Versuchsvorbereitung und Versuchsdurchführung 9
2.2 AP 1 / AP I–Adsorptionsverhalten von Schadgasen im Vergleich zu dem von Toluol sowie begleitende Adsorbens- bzw. Mediencharakterisierung 10
2.2.1 AS 1.1/ AP I - Auswahl und Beschaffung geeigneter Filtermedien und Charakterisierung 10
2.2.2 Tests an Filtermedien mit RLT-relevanten VOCs 17
2.2.2.1 Toluol 21
2.2.2.2 Benzol 26
2.2.2.3 Ethylbenzol 28
2.2.2.4 o-Xylol 30
2.2.2.5 Styrol 32
2.2.2.6 α-Pinen 34
2.2.2.7 Limonen 36
2.2.2.8 Vergleich der Substanzen 39
Adsorptionsgleichgewicht 39
2.2.3 Tests an Filtermedien mit RLT-relevanten Gemischen 50
2.2.4 Überprüfung und Optimierung des Modellierungsschemas für Durchbruchskurven 55
2.2.4.1 Dynamische Simulation / LDF-Ansatz 59
2.2.5 Ergebnisauswertung AP1 und Validierung der Prüfmethodik nach Norm 61
2.3 AP 2 – Alterung adsorptiver RLT-Filter und Medien 63
2.3.1 Voruntersuchungen und Methoden der künstlichen Alterung 63
2.3.2 Untersuchungen zur Alterung an real gealterter Aktivkohle aus Flughafenfiltern 72
2.3.2.1 Strukturelle Eigenschaften von neuer und real gealterter Aktivkohle 72
2.3.2.2 Untersuchung der Beladung der real gealterten Aktivkohle 74
2.3.2.2 Vergleich der Adsorptionsleistung von neuen und real gealterten Aktivkohlen 76
2.3.2.3 Untersuchung verschiedener Methoden zur künstlichen Alterung an der Aktivkohle aus den Flughafenfiltern 84
2.3.3 Untersuchungen zur Alterung an real in einer Lüftungsanlage der FE 2 gealterten Taschenfiltern 89
2.3.4 Ergebnisauswertung AP2 im Hinblick auf eine zusätzliche Normprüfung 92
2.4 AP 3 – In-Situ-Regeneration adsorptiver RLT-Filter und Medien 93
2.4.1 Toluol 95
2.4.1.1 Versuche an neuen Medien - Regeneration mit Feuchtestößen 95
2.4.1.2 Versuche bei RLT- relevanten Konzentrationen 96
2.4.2 Testsubtanz Limonen 104
2.4.3 Schwefeldioxid 112
2.4.4 Vergleich der Testsubstanzen hinsichtlich der in-situ-Regeneration 114
2.6 Gegenüberstellung von Zielen und Ergebnissen 117
3 Verwendung der Zuwendung 118
4 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit 118
5 Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen 119
6 Fortgeschriebener Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft 120
7 Literaturverzeichnis 122

1 Ausgangssituation, Ziele und Aufgabenstellung

Die Qualität von Innenraumluft hat in den letzten Jahren für breite Bevölkerungsschichten an Bedeutung gewonnen. Das führte zu einer verstärkten Nachfrage nach Raumluftfiltern, die nicht nur Partikel sondern auch gasförmige Schadstoffe abscheiden. Zur Abscheidung gasförmiger Schadstoffe durch Adsorption werden Filter mit Adsorbentien, i. d. R. Aktivkohle, ausgestattet. Der vermehrte Einsatz adsorptiver Filter in der Raumlufttechnik (RLT) führte in den Jahren 2013 und 2015 zur Herausgabe der Teile 1 und 2 der Norm DIN EN ISO 10121 (DIN EN ISO 10121-1:2015, DIN EN ISO 10121-2:2013), in denen Prüfmethoden für RLT-Adsorptionsfiltermedien und -filter vorgegeben werden. Da zum damaligen Zeitpunkt der Stand des Wissen über adsorptive Abscheideprozesse unter Raumluftbedingungen bei vielen Herstellern sowie Nutzern von RLT-Filtern gering war, und es faktisch keine Möglichkeiten gab, RLT-Filter nach Norm testen zu lassen, wurden in dem Forschungsvorhaben „Evaluation und Optimierung praxisorientierter Prüfprozeduren für adsorptive Filter für die allgemeine Raumlüftung zur Fortschreibung der DIN EN ISO 10121“ (FV-Nr. 18516, Laufzeit: 01.12.2014-30.11.2017) einige grundlegende Fragestellungen zur Norm untersucht. Dazu gehörten neben der versuchstechnischen Evaluierung der Testprozedur Untersuchungen zum Einfluss von Prüfgaskonzentration und Luftfeuchte auf die Adsorption ausgewählter Substanzen sowie zu der Vergleichbarkeit von Testergebnissen von Filtern mit denen von Medienausschnitten. Weiterhin wurden weniger giftige oder leichter handhabbare Ersatzsubstanzen für Formaldehyd, Naphthalin und Schwefelwasserstoff getestet. Da Durchbruchsversuche nach Norm bei geringen Testgaskonzentrationen bis zum vollständigen Durchbruch von 100 % erhebliche Testzeiten in Anspruch nahmen, wurden zusätzlich semiempirische Ansätze zur Vorausberechnung von Durchbruchskurven überprüft. Die umfangreichen Ergebnisse wurden auf den Internetseiten des Instituts für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA) nicht nur in Form des Abschlussberichtes sondern auch eines Leitfadens den interessierten Kreisen zur Verfügung gestellt. Darin werden Filterherstellern und -nutzern Hinweise zur Anwendung der Norm und den zu berücksichtigenden Einflussfaktoren gegeben.

Während der Projektlaufzeit des Vorgängervorhabens wurde in Zusammenarbeit mit den am Projektbegleitenden Ausschuss beteiligten Vertretern von Filter- und Medienherstellern weiterer Klärungsbedarf zu den drei folgenden Fragestellungen im Zusammenhang mit adsorptiven Raumluftfiltern ermittelt:

- Wie verhält sich die Adsorption der innenraumrelevanten flüchtigen Kohlenwasserstoffe (volatile organic compound, VOC) Benzol, Ethylbenzol, Xylol, Styrol, Limonen sowie α-Pinen an Raumluftfiltern im Vergleich zu der von Toluol?
- Welchen Einfluss hat die Alterung auf die Filter während der Betriebszeit im Hinblick auf die Abscheidung von VOCs, SO_2 und NH_3, und ist es möglich, die Alterung künstlich zu erzeugen?
- Inwieweit ist es möglich, RLT-Filter in situ zu regenerieren?

Abzielend auf die Klärung dieser drei Fragestellungen wurden im hier beschriebenen Forschungsvorhaben umfangreiche Forschungsarbeiten durchgeführt. Dazu gehörten nicht nur experimentelle Arbeiten, sondern auch die theoretische Auswertung und Bewertung der Versuchsergebnisse und die Weiterentwicklung der semiempirischen Ansätze zur Vorausberechnung von Durchbruchskurven. Dazu wurden drei Hauptarbeitspakete (AP) bearbeitet, die nachfolgend zuerst kurz inhaltlich und anschließend wie im Antrag gegliedert und in Arbeitsschritte (AS) unterteilt in Tabelle 1 dargestellt werden.

Zur Untersuchung, ob mit den Ergebnissen von Adsorptionstests mit Toluol auch das Adsorptionsverhalten von adsorptiven Filtermedien für andere innenraumrelevante VOCs charakterisiert werden kann, wurden an bis zu fünf verschiedenen Filtermedien mit sechs verschiedenen VOC mit unterschiedlichen Prüfgaskonzentrationen Durchbruchsversuche durchgeführt. Aus den Messwerten wurden unter anderem die Gleichgewichtskapazitäten abgeleitet und Isothermenwerte bestimmt und mit denen von Toluol verglichen. Die Filtermedien wurden hinsichtlich der spezifischen Oberfläche, der Porengrößenverteilung, des Mikroporenvolumens und der Oberflächenchemie charakterisiert.

Um den Einfluss der Alterung von durchströmten RLT-Filtern und –Filtermedien während der Betriebszeit zu untersuchen, wurden real gealterte Medien und Filter beschafft und bezüglich der Abscheidung von Toluol, Limonen, SO_2 und NH_3 geprüft. Zum Vergleich wurden neuwertige Medien und Filter desselben Typs beschafft und im Neuzustand sowie nach künstlicher Alterung mit denselben Prüfgasen getestet. Es wurden verschiedene Varianten einer künstlichen Alterung getestet, die vorherige Beaufschlagung mit Wasserdampf, mit Ozon oder mit dem Terpen α-Pinen. Darüber hinaus wurde der Einfluss eines Ausheizprozesses auf die Kapazität von Aktivkohle untersucht.

Die Möglichkeit der in-situ Regeneration von adsorptiven RLT-Filtern wurde anhand einer zyklischen Betriebsweise mit aufeinanderfolgenden Ad- und Desorptionsintervallen an Filtermedien mit den Prüfsubstanzen Toluol, Limonen und SO_2 untersucht. Durchbruchsversuche mit der jeweiligen Prüfsubstanz wurden dazu in definierten Zeitabständen unterbrochen und es erfolgte die Spülung des Mediums mit prüfsubstanzfreier Luft und bei den zwei unterschiedlich hohen Werten der relativen Feuchte von 50 % und 90 %. Dann wurde der Durchbruchsversuch bei den ursprünglichen Testbedingungen fortgesetzt und der Zyklus zweimal wiederholt. Die Regenerierbarkeit der Medien wurde anschließend anhand der ad- und desorbierten Massen beurteilt.

Tab. 1: Geplante Arbeitspakete (AP) und Arbeitsschritte (AS)

AP 1	**Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von sechs RLT-relevanten Schadgasen und deren Gemischen im Vergleich zu dem von Toluol**
AS 1.1	Auswahl und Beschaffung geeigneter Filtermedien
AS 1.2	Tests an Filtermedien mit RLT-relevanten VOCs
AS 1.3	Tests an Filtermedien mit RLT-relevanten Gemischen
AS 1.4	Überprüfung und Optimierung des Modellierungsschemas für Durchbruchs-kurven
AS 1.5	Ergebnisauswertung und Validierung der Prüfmethodik nach Norm
AP 2	**Alterung adsorptiver RLT-Filter und Medien**
AS 2.1	Beschaffung geeigneter gebrauchter und neuer Filter gleichen Typs
AS 2.2	Versuche an neuen und in Betriebsanlagen gealterten Medien mit VOCs
AS 2.3	Versuche an neuen und in Betriebsanlagen gealterten Filtern gegenüber normativ vorgeschlagenen Substanzen
AS 2.4	Künstliche Alterung von neuen Filtern und Medien
AS 2.5	Versuche an künstlich gealterten Medien mit VOCs
AS 2.6	Versuche an künstlich gealterten Filtern mit normativen Substanzen
AS 2.7	Ermittlung von Wasserdampfisothermen an neuen und in Betriebsanlagen sowie künstlich gealterten Medien
AS 2.8	Auswertung der Ergebnisse im Hinblick auf eine zusätzliche Normprüfung
AP 3	**Regeneration adsorptiver RLT-Filter und Medien**
AS 3.1	Versuche an neuen Medien mit VOCs und Regeneration mit Feuchtestößen
AS 3.2	Versuche an neuen Filtern mit normativ vorgeschlagenen Substanzen und Regeneration mit Feuchtestößen
AS 3.3	Versuche an neuen Medien mit VOCs und Regeneration durch Spülung mit Außenluft
AS 3.4	Versuche an neuen Filtern mit normativ vorgeschlagenen Substanzen und Regeneration durch Spülung mit Außenluft
AS 3.5	Ergebnisauswertung und Überlegung hinsichtlich zusätzlicher Prüfprozeduren in der Norm
AP I	**Begleitende Adsorbenscharakterisierung**

2 Bearbeitung und Ergebnisse

2.1 Experimentelles - Einrichtungen und Versuchsdurchführung

Die experimentellen Arbeiten wurden an denselben drei verschiedenen Filterprüfständen an den Forschungseinrichtungen (FE) 1 und 2 durchgeführt wie im Vorläuferprojekt. Auch die Einrichtungen zur Dosierung der Prüfsubstanzen und die Messgeräte waren dieselben wie im vorangegangen Vorhaben. Deshalb erfolgt an dieser Stelle jeweils nur eine kurze Beschreibung. Für die detaillierte Erläuterung wird auf den Abschlussbericht des Vorgängerprojektes verwiesen.

2.1.1 Prüfstände

Modifizierter Prüfstand für Kfz-Innenraumfilter an FE 1

Die Modifikation des Prüfstands für Kfz-Innenraumfilter an der FE 1 besteht darin, dass mithilfe eines Adsorbers und einer separaten Pumpe in dem Prüfstand nicht nur Filterelemente mit Einbauquerschnitten kleiner 300 mm x 600 mm getestet werden können, sondern auch Flachfiltermedienproben oder Adsorbens-Schüttungen. Abbildung 1 zeigt eine Skizze des Prüfstandes und ein Foto des eingebauten Adsorbers. Die Funktionsweise des Prüfstandes wird für Tests an Filtermedien dargestellt.

In dem Prüfstand wird mit Hilfe des Ventilators Luft aus einer Frischluftleitung angesaugt, optional mit Hilfe von Filtern gereinigt und mittels Wärmeübertragern und eines Dampferzeugers entsprechend der gewählten Prüfbedingungen konditioniert. Das zu prüfenden Filtermedium wird im Adsorber, dessen Geometrie der Empfehlung in der DIN EN ISO 10121-1 entspricht, fixiert und mithilfe einer externen Pumpe durchströmt. Der Volumenstrom durch den Adsorber wird in den Kfz-Filterprüfstand zurückgeführt und anschließend über dessen Abgasleitung abgeführt. Die Dosierung des jeweiligen Prüfgases erfolgt entweder in den Prüfkanal oder über einen statischen Mischer direkt in den Adsorber. Die Dosierung des Prüfgases in den Prüfkanal wird gewählt für Medientests im Adsorber mit geringen Prüfgaskonzentrationen sowie Prüfgasen mit geringer Reaktivität bzw. Toxizität, wie z. B. Toluol. Bei Versuchen mit höheren Konzentrationen sowie mit toxischen und reaktiven Gasen, wie z. B. Schwefeldioxid oder Ozon, erfolgt die Prüfgasdosierung direkt in den Adsorber über einen statischen Mischer. Die Bereitstellung der Prüfgase erfolgt, wie nachfolgend beschrieben wird, je nach Gas auf unterschiedliche Weise. An vor der Einbauebene des Prüflings befindlichen Stutzen am Adsorber erfolgt jeweils eine Probenahme und die Zuleitung der Probevolumina an die Messgeräte. Die Messgeräte werden ebenfalls nachfolgend beschrieben.

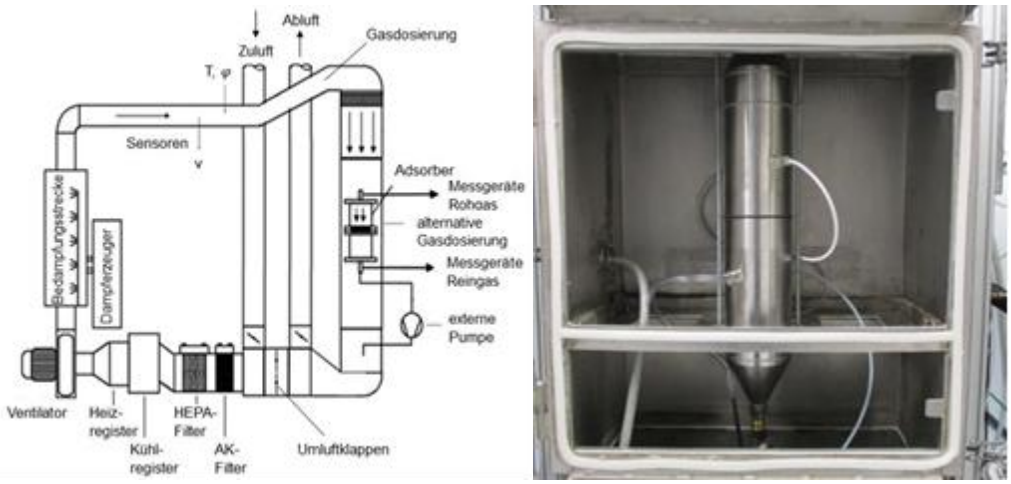


Abb. 1: Schematische Darstellung des modifizierten Kfz-Filterprüfstands und Foto des Adsorbers in der Prüfkammer

Medienprüfstand für toxische Testsubstanzen an FE 2

An dem Filterprüfstand für toxische Substanzen (Tox-Prüfstand) der FE 2 können Adsorptionsversuche an Flachfiltermedienproben und Schüttungen auch mit hochtoxischen Adsorptiven, wie z. B. Schwefelwasserstoff oder Formaldehyd, bei Temperaturen von 10 °C bis 50 °C, relativen Feuchten von 0 % bis 90 % und Volumenströmen von 1 - 25 m³/h durchgeführt werden. Es stehen Adsorber mit Innendurchmessern von 50 mm, 100 mm und 113 mm zur Verfügung, so dass Anströmgeschwindigkeiten zwischen 0,03 m/s bis 3,5 m/s realisiert werden können.

Der eigentliche Prüfstand befindet sich in einer Einhausung, die permanent abgesaugt wird und ihrerseits in einem be- und entlüfteten Systemraum angeordnet ist. Abbildung 2 zeigt das Funktionsschema des Tox-Prüfstandes, das im Prinzip mit dem des modifizierten Prüfstands für Kfz-Innenraumfilter an FE 1 übereinstimmt. Der jeweilige Adsorber einschließlich der Probenahmestellen auf Roh- und Reingasseite ist im Tox-Prüfstand in einem temperierbaren Klimaschrank positioniert und über beheizbare Probenahmeleitungen mit den entsprechenden Messgeräten verbunden. Dem Tox-Prüfstand ist eine Abgasbehandlungsanlage nachgeschaltet, die aus einer elektrothermischen Nachverbrennung (ETNV) und einem alkalischen Wäscher besteht. Die Rohrleitungen in Strömungsrichtung hinter der Gasdosierung und die Messkammer können zur Dekontamination bis auf 250 °C aufgeheizt werden.

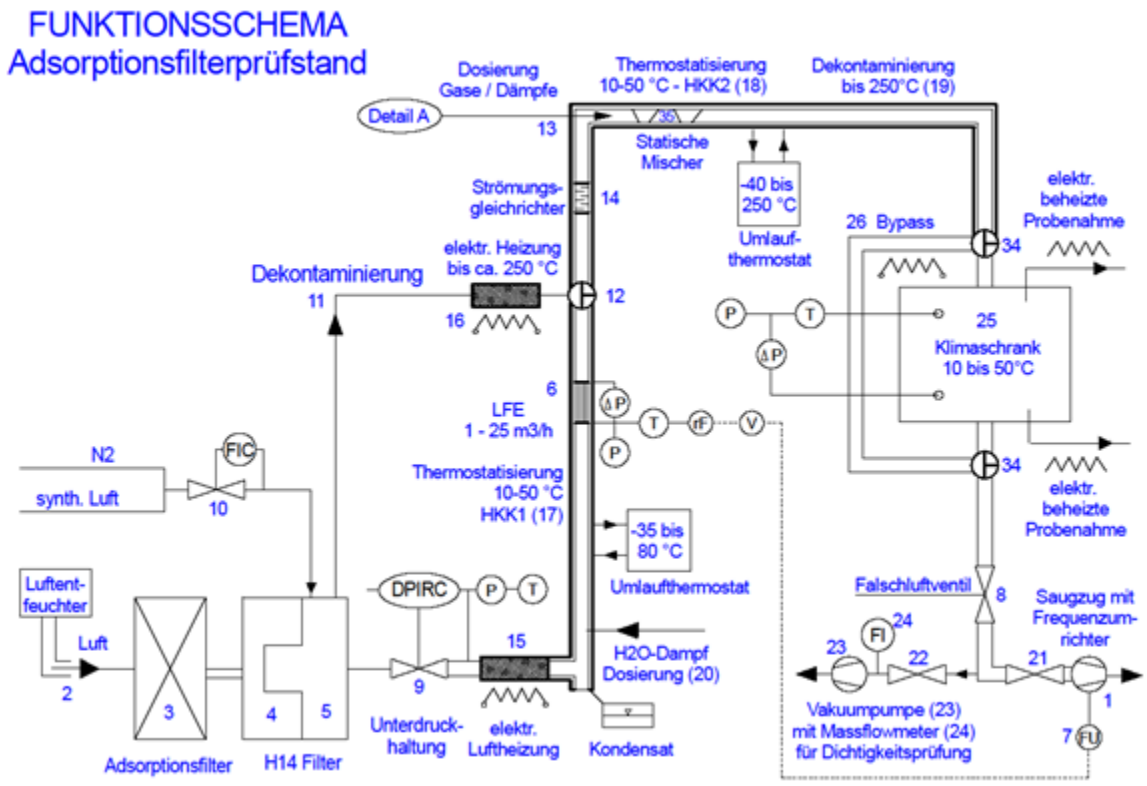


Abb. 2: Funktionsschema des Tox-Prüfstandes

Filterprüfstand für RLT-Filter an FE 2

Für die Durchführung von Adsorptionstests an konfektionierten Raumluftfiltern nach DIN EN ISO 10121-2 steht an FE 2 der auf dem Foto in Abbildung 3 dargestellte Prüfstand zur Verfügung. Getestet werden können RLT-Filter mit Einbauquerschnitten von bis zu

595 mm x 595 mm bei Temperaturen von 15 °C bis 40 °C, relativen Feuchten von 15 % bis 95 % und mit Volumenströmen von 700 - 5000 m³/h. Etablierte Prüfgase sind an diesem Prüfstand n-Butan, Toluol, Schwefeldioxid, Stickstoffdioxid, Ammoniak und Ozon. Abbildung 3 zeigt eine Prinzipskizze und ein Foto des Prüfstands. Das Prinzip des Teststandes für RLT-Filter entspricht dem der Prüfstände für Filtermedien. Bei Filtertests mit Schwefeldioxid, Stickstoffdioxid, Ammoniak oder Ozon als Prüfgas wird, um eine Freisetzung aus den Anlagenteilen, die nicht unter leichtem Unterdruck stehen, zu verhindern, und Korrosion an nicht beständigen Materialien hinter der eigentlichen Teststrecke zu unterbinden, ein zweites Filterelement als Sicherheitsfilter (siehe Abbildung 3) eingesetzt.

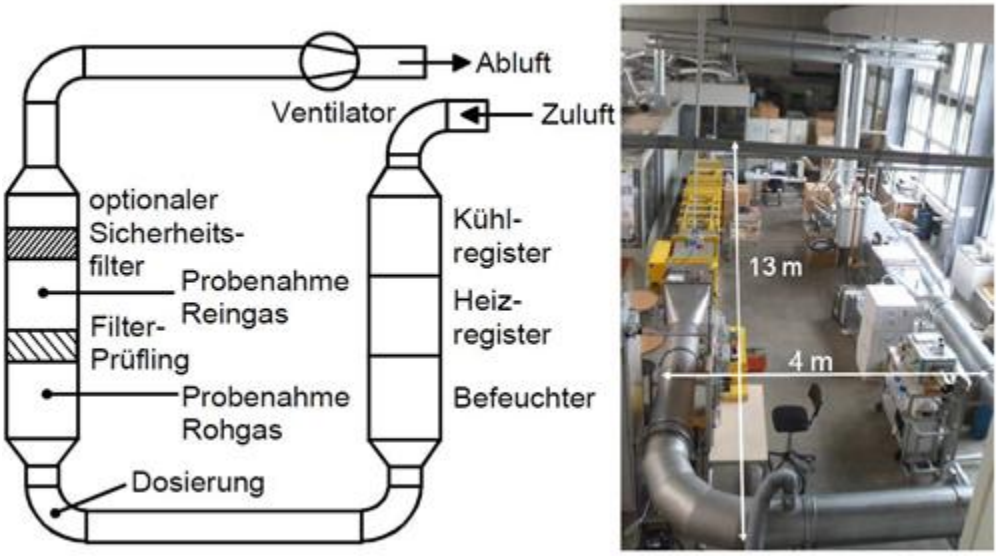


Abb. 3: Prinzipskizze (links) und Foto (rechts) des Prüfstands für RLT-Filter

2.1.2 Prüfgasdosierung

Als Prüfgase wurden in diesem Vorhaben folgende neun Substanzen verwendet: **B**enzol, **T**oluol, **E**thylbenzol und o-**X**ylol (BTEX) sowie Styrol, Limonen, α-Pinen, Schwefeldioxid (SO_2) und Ammoniak (NH_3). Ozon (O_3) wurde verwendet, um Filtermedien und konfektionierte Filter künstlich zu altern.

Die Prüfsubstanzen Benzol, Toluol, Ethylbenzol, o-Xylol, Styrol, Limonen, α-Pinen, die bei Raumtemperatur flüssig vorliegen, wurden zur Dosierung von Prüfgaskonzentrationen von 0,9 ppm oder größer jeweils in einer Waschflasche, die in einem Wasserbad temperiert wird, vorgelegt, und mit einem per Massenflussregler zugeführten Druckluft- oder Stickstoffstrom durchströmt. In Strömungsrichtung hinter der Waschflasche lag ein idealerweise mit der jeweiligen Prüfsubstanz gesättigter Druckluft- oder Stickstoffstrom vor, der der Versuchsanlage zugeführt wurde. Zur Dosierung von Limonen und Pinen wurde Stickstoff als Trägergasstrom verwendet, um eine in Vorversuchen beobachtete (Auto-)Oxidation der Substanzen zu vermeiden. Zur Dosierung von Prüfgaskonzentrationen im zweistelligen ppb-Bereich wurden Gemische des Prüfgases mit Stickstoff verwendet. Diese wurden aus den entsprechenden Druckgasflaschen mit Hilfe eines Massenflussreglers dosiert.

Die anorganischen Prüfsubstanzen SO_2 und NH_3 wurden jeweils aus entsprechenden Druckgasflaschen als Gasgemisch mit Stickstoff oder als Reingas mit Hilfe eines hinsichtlich des Volumenstroms und der Materialbeständigkeit geeigneten Massenflussreglers dosiert.

Die Erzeugung von Ozon erfolgte mit elektrischen Ozongeneratoren.

2.1.3 Gasanalysatoren

Zur Konzentrationsbestimmung der organischen Prüfsubstanzen BTEX, Styrol, α-Pinen und Limonen wurden während des Vorhabens Protonen-Transfer-Reaktions-Massenspektrometer (PTR-MS) sowie Flammenionisations-Detektoren (FIDs) verwendet. Die PTR-MS wurden auch als Messgerät für Ammoniak eingesetzt. Die Bestimmung der Schwefeldioxid-Konzentrationen erfolgte mit SO_2-Analysatoren, deren Messprinzip auf der Bestimmung der UV-Lumineszenz beruht. Zur Überwachung der Ozon-Konzentration wurden Ozon-Messgeräte (Messprinzip basierend auf UV-Absorption) eingesetzt.

2.1.4 Versuchsvorbereitung und Versuchsdurchführung

Bei Adsorptionstests nach DIN EN ISO 10121 wird der Prüfling, das Filtermedium oder der Filter, in den entsprechenden Prüfstand eingesetzt. Anschließend wird er für eine Dauer von 15 Minuten zunächst mit prüfgasfreier, konditionierter Luft durchströmt. Die Norm gibt für die vereinfachte Vergleichsprüfung als Werte für die Konditionierung der Luft eine Temperatur von 23 °C (± 0,5 °C) und die relative Feuchte und 50 % (± 3 % r. F.) vor. Im Anschluss an die Konditionierung wird mit dem Durchbruchsversuch begonnen und die Prüfgasdosierung gestartet. Die Versuchsdurchführung erfolgt in der Regel so lange, bis ein vollständiger Durchbruch erreicht wird, also die reingasseitige Prüfgaskonzentration der rohgasseitigen entspricht und der Gleichgewichtszustand erreicht ist.

Als Ergebnis eines Adsorptionstests wird der ermittelte relative Durchbruch in Abhängigkeit von der Versuchszeit dargestellt. Mit Hilfe einer Massenbilanz und den gemessenen Konzentrationen wird die während des Versuches adsorbierte Masse berechnet. Wenn der Versuch bis zum Gleichgewichtszustand durchgeführt wurde, stellt die adsorbierte Masse bezogen auf die Aktivkohlemasse des Prüflings die Gleichgewichtskapazität bei der jeweils untersuchten Konzentration dar.

2.2 AP 1 / AP I–Adsorptionsverhalten von Schadgasen im Vergleich zu dem von Toluol sowie begleitende Adsorbens- bzw. Mediencharakterisierung

2.2.1 AS 1.1/ AP I - Auswahl und Beschaffung geeigneter Filtermedien und Charakterisierung

Bei der Auswahl von Flachfiltermedien für Forschungsvorhaben mit umfangreicher Testmatrix sind insbesondere zwei Kriterien zu berücksichtigen, die homogene Verteilung des Adsorbens über das Medium und die stabile Fixierung des Adsorbens im Medium. Nur wenn beide Anforderungen erfüllt sind, ist eine gute Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse hinsichtlich des Druckverlustes und der adsorptiven Leistung sowie Kapazität gewährleistet. Diese Grundsätze der Medienauswahl wurden bereits im Vorgängerprojekt (18516 N) beachtet. Um die Ergebnisse der Versuche mit Toluol aus dem vorangegangenen Forschungsvorhaben für einen Vergleich mit den Ergebnissen für die anderen sechs Prüfsubstanzen nutzen zu können, wurden die drei dort untersuchten Flachfiltermedien auch in diesem Projekt eingesetzt und, wenn erforderlich, entsprechend weitere Chargen des gleichen Typs beschafft. Dabei handelte es sich um zwei klassische Kombinationsfiltermedien und ein innovatives Material. Bei den klassischen Kombinationsfiltermedien war die Aktivkohle als Adsorbens zwischen zwei Faserschichten fixiert, das innovative Material bestand aus groben Polymerfasern mit unterschiedlich großen Clustern aus Aktivkohle und Bindemittel in der Fasermatrix. Wenn weitere Chargen eines Filtermedientyps, der im vorangegangenen Projekt verwendet wurde, beschafft wurden, wurde die Vergleichbarkeit des Materials überprüft und bestätigt. Hierzu wurden Durchbruchsversuche mit Toluol und Limonen durchgeführt und die Ergebnisse mit entsprechenden Testergebnissen aus dem Vorgängervorhaben verglichen.

Da neben Flachfiltermedien in dem hier beschriebenen Vorhaben auch Untersuchungen an Aktivkohleschüttungen vorgesehen waren, wurde außerdem Aktivkohle in Form von zylindrischen Pellets beschafft, die u. a. für RLT-Anwendungen in kommerziell verfügbaren Filterkartuschen eingesetzt wird. Zur Charakterisierung der makroskopischen Eigenschaften (Pelletdurchmesser und - Länge), wurde jeweils eine fotografische Aufnahme auf weißem Hintergrund in Kombination mit einem Längenmaßstab erstellt. Anhand einer solchen Aufnahme wurden im Anschluss mithilfe der Software ImageJ die Durchmesser und Längen der Pellets vermessen und die in Abbildung 4 dargestellte Größenverteilung ermittelt. Dafür wurden jeweils etwa 300 Pellets verwendet. Der mittlere Pelletdurchmesser beträgt ca. 2,3 mm, die mittlere Zylinderlänge ca. 3,5 mm.

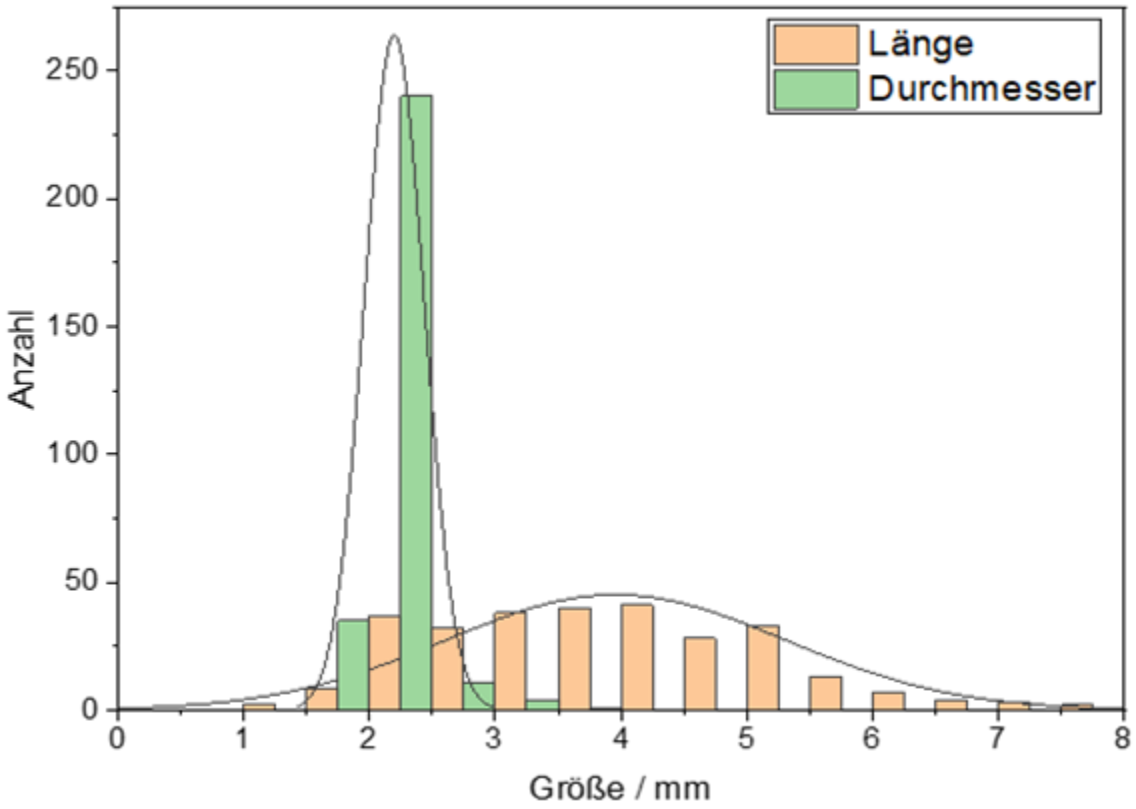


Abb. 4: Größenverteilung der Aktivkohle-Pellets.

Tabelle 2 gibt einen Überblick über die maßgeblichen makroskopischen Eigenschaften der für das Vorhaben ausgewählten und beschafften Filtermedien. Außerdem werden für die Flachfiltermedien die mittleren Faserdurchmesser der Faserschichten angegeben. Diese wurden an REM-Aufnahmen der Medien erneut mit Hilfe der Software ImageJ vermessen.

Tab. 2: Übersicht über die Filtermedien

Medium	Beschreibung	Eigenschaften
A	klassisches Flachfiltermedium	1,65 mm Medienstärke*, 300 g/m² Flächengewicht*, 160 g/m² Aktivkohle*, 0,018 mm Faserdurchmesser+, Fasermaterial PET, Cellulose
B	innovatives Flachfiltermedium	12 mm Medienstärke*, 520 g/m² Flächengewicht*, 110 g/m² Aktivkohle*, 0,03 mm Faserdurchmesser+, Fasermaterial PES
C	klassisches Flachfiltermedium	2,3 mm Medienstärke**, 752 g/m² Flächengewicht**, 560 g/m² Aktivkohle**, 0,02 mm Faserdurchmesser+, Fasermaterial Polyester
D	Aktivkohlegranulat	zylindrische Pellets, mittlerer Durchmesser ca. 2,3 mm, Länge ca. 3,5 mm

*Herstellerangabe **eigenständig bestimmt +aus REM-Aufnahmen/Vermessung mit der Software Image J

Charakterisierung der Medien und der Aktivkohlen

In den folgenden Abbildungen 5 bis 7 sind zunächst makroskopische sowie zusätzlich mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) aufgenommene Bilder der Medien A bis C zu sehen. Die REM-Aufnahmen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop der Firma Jeol vorgenommen. Von Medium D werden Fotographien von Schüttungen der Aktivkohlepellets mit unterschiedlichem Durchmesser in Abbildung 8 gezeigt.

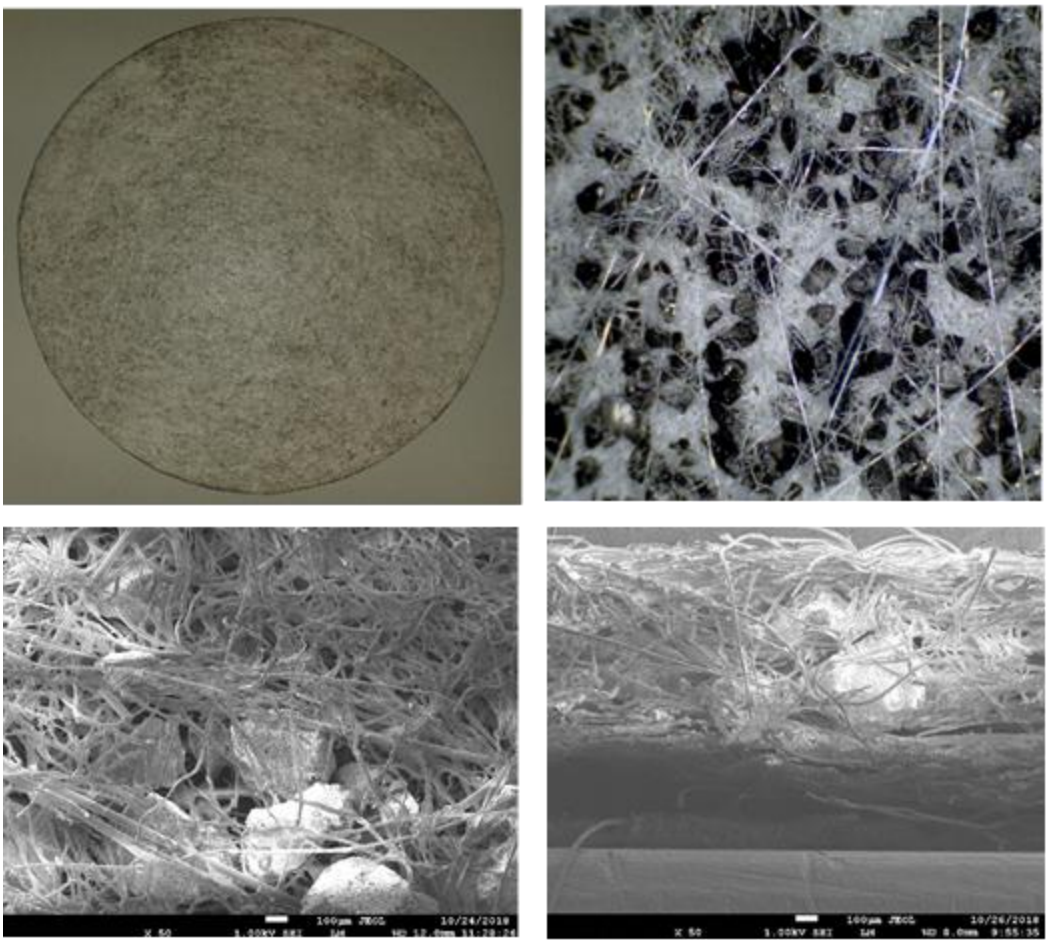


Abb. 5: Medium A: Aufsicht auf Medienronde (oben links) und auf Adsorbensschicht (oben rechts), REM-Aufnahmen von Adsorbensschicht (unten links) und Schnittkante des Mediums (unten rechts).

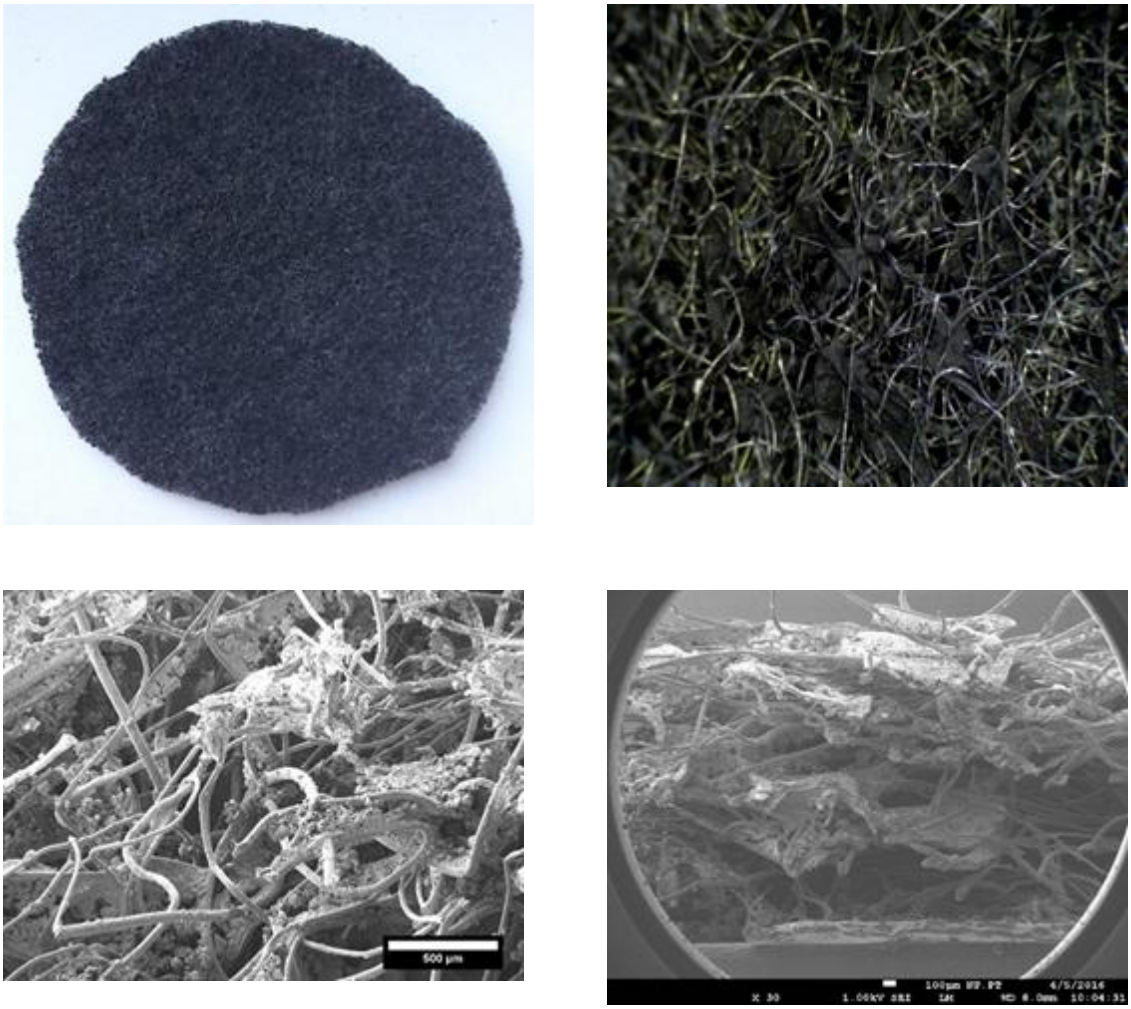


Abb. 6: Medium B: Aufsicht auf Medienronde (oben links), vergrößerte Aufsicht auf Anströmseite (oben rechts), REM-Aufnahmen der Anströmseite (unten links) und der Schnittkante des Mediums (unten rechts).

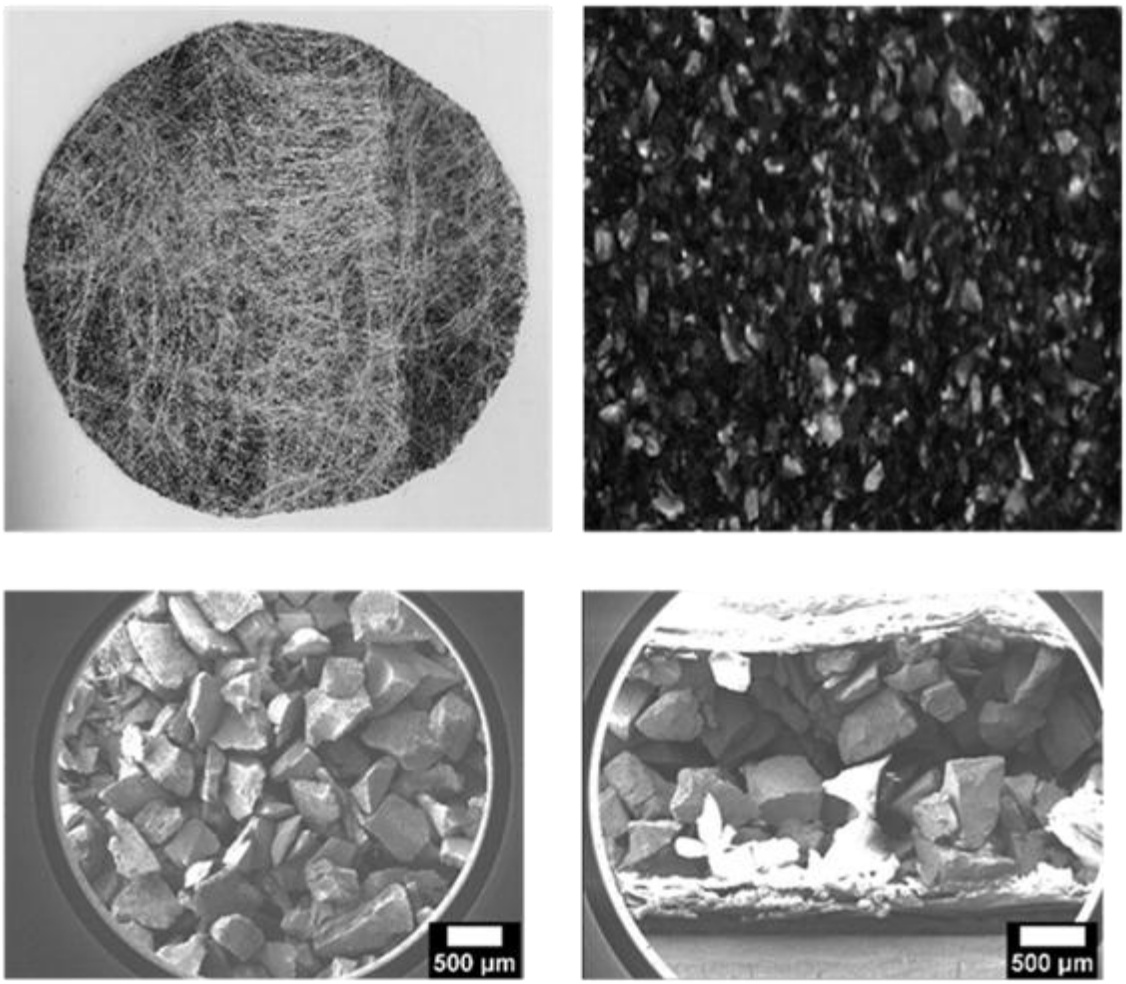


Abb. 7: Medium C: Aufsicht auf Medienronde (oben links), vergrößerte Aufsicht auf Anströmseite (oben rechts), REM-Aufnahmen der Anströmseite (unten links) und der Schnittkante des Mediums (unten rechts).

Abb. 8: Medium D: Aufsicht auf eine Schüttung der pelletfömigen Aktivkohle auf einem Siebboden.

Die strukturellen Aktivkohle-Eigenschaften, BET-Oberfläche (Brunauer et al., 1983), Porengrößenverteilung sowie Porenvolumina wurden auf der Basis von mit der volumetrischen Methode ermittelten Isothermen von Stickstoff (bei 77 K) und von Kohlenstoffdioxid (bei 273,15 K) unter der Annahme von schlitzförmigen Poren bestimmt. Hierzu wurden die QSDFT (Quenched Solid Density Functional Theory) und die NLDFT (Non Local Density Functional Theory) verwendet.

In Abbildung 9 werden die mit den oben dargestellten Methoden differentiellen Porenvolumenverteilungen aller vier Medien in Abhängigkeit von der Porenweite w dargestellt. Zusätzlich sind in der Abbildung die Porenweitenverteilungen für w > 30 nm für die Medien A, B und C zu sehen, die mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie (Washburn-Gleichung) ermittelt wurden. Abbildung 10 zeigt die mittels NLDFT (CO_2) und QSDFT (N_2) ermittelten kumulativen Volumina der untersuchten Aktivkohlen. In der folgenden Tabelle 3 werden die wesentlichen Eigenschaften der mit den oben dargestellten Methoden untersuchten Aktivkohlen zusammengefasst.

In den Abbildungen 9 und 10 ist zu erkennen, dass sich die Aktivkohlen der Medien A bis D besonders hinsichtlich des Mikroporenvolumens (w < 2 nm) unterscheiden. Die Aktivkohlen der Medien A und C sowie das Medium D weisen einen höheren Volumenanteil an Mikroporen unterhalb von 2 nm auf als die Aktivkohle des Mediums B. Die Unterschiede bezüglich des Mesoporenvolumens (2 nm < w < 50 nm) sind geringer. An der Aktivkohle von Medium D wurde ein geringfügig höherer Mesoporenanteil gemessen als an den anderen Aktivkohlen. Der höhere Mikroporenanteil wirkt sich, wie in Abbildung 10 erkennbar, auf die Porenvolumina aus. Während die Aktivkohlen in den Medien C und D kumulierte Porenvolumina von um die 0,5 cm³/g aufweisen und das der Aktivkohle aus Medium A nur wenig darunterliegt, besitzt die Aktivkohle aus dem innovativen Medium B nur ein Porenvolumen von knapp 0,3 cm³/g.

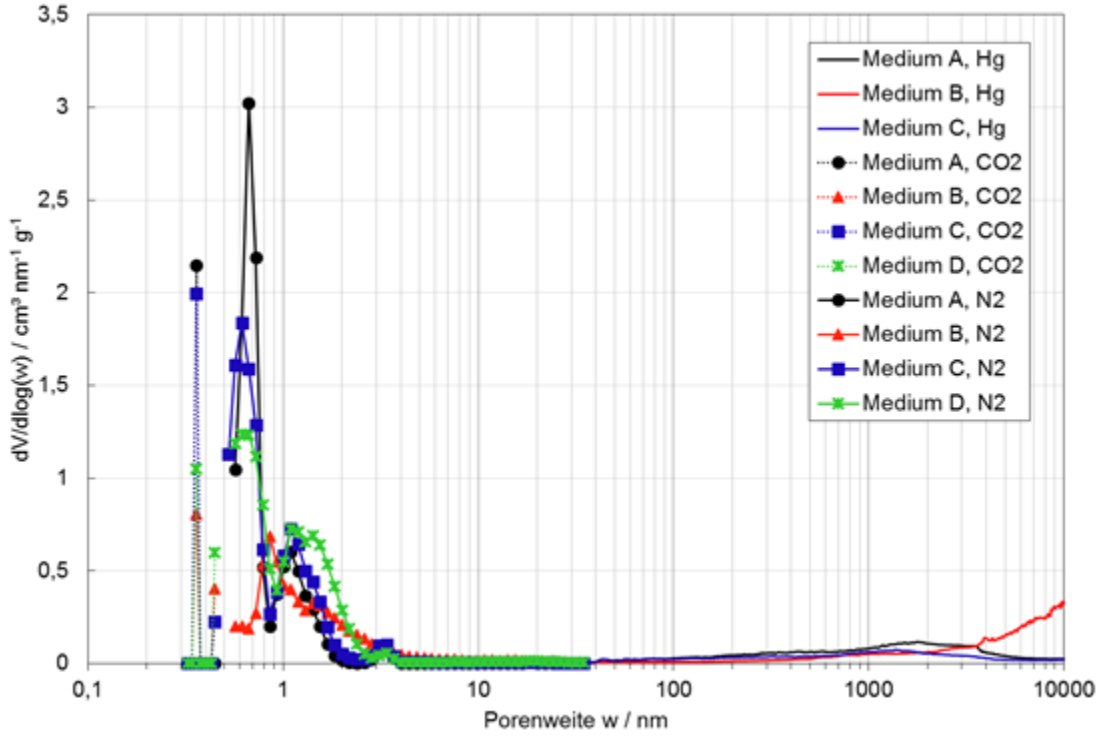


Abb. 9: Differentielle Porenweitenverteilungen der AK der Medien A, B und C: aus CO_2-Isothermen bei 273,15 K mit NLDFT (0,32 nm < w < 0,45 nm), N_2-Isothermen bei 77 K mit QSDFT (0,52 nm < w < 34 nm) und Hg-Porosimetrie (w > 30 nm).

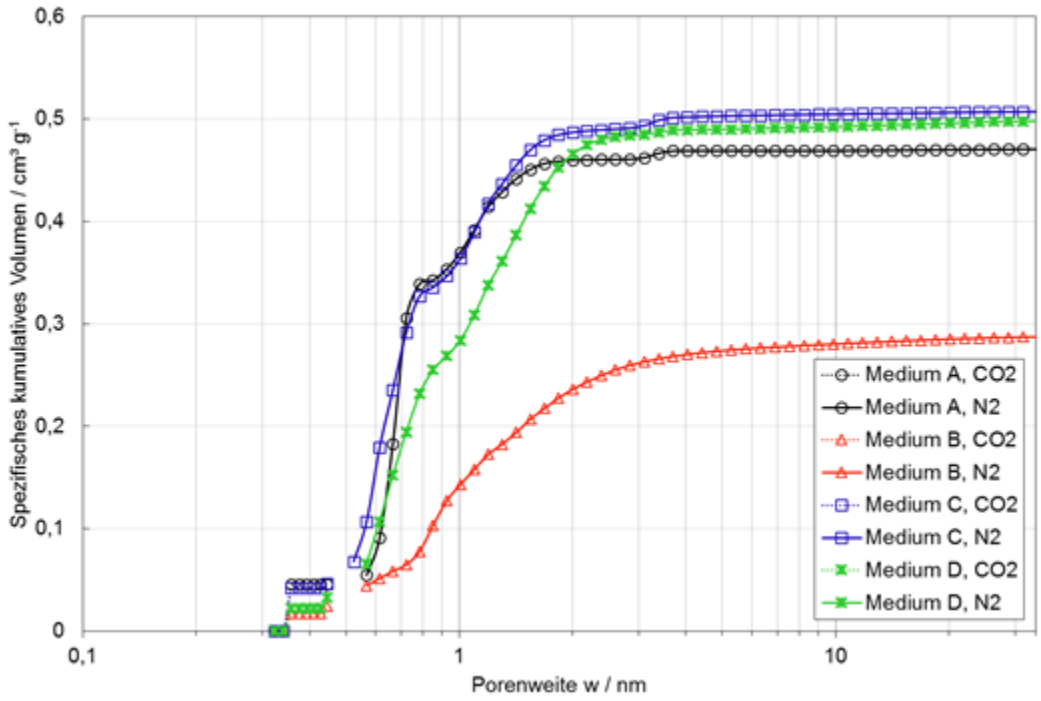


Abb. 10: Kumulative Volumina der AK der Medien A, B und C innerhalb des DFT-Bereichs: aus CO_2-Isothermen bei 273,15 K mit NLDFT (0,32 nm < w < 0,45 nm) und aus N_2-Isothermen bei 77 K mit QSDFT (0,52 nm < w < 34 nm).

Tab. 3: Eigenschaften der untersuchten Aktivkohlen

Eigenschaft	Medium A	Medium B	Medium C	Medium D
mittl. Partikelgröße AK d_P / mm	0,5*	5*	0,5*	2,3/ 3,5*
Schüttdichte ρ_S / kg m^{-3}	97	23	470,3	435
scheinbare Dichte AK ρ_P / kg m^{-3}	1100**	1150**	1200**	747,55+
AK-Partikelporosität ε_P/ -	0,38**	0,4**	0,35**	0,57+
AK-Bettporosität ε_L / -	0,9+	0,97+	0,64+	0,42+
maximales Porenvolumen / $cm^3\ g^{-1}$	0,511#	0,312#	0,55#	0,54#
BET-Oberfläche / m^2 g-1	1110#	546#	1164#	1094#

* aus REM-Aufnahmen/Fotographien und Vermessung mithilfe der Software ImageJ
** aus Quecksilberporosimetrie bis 400 MPa
\+ per Wasserporosimetrie/Pyknometer bestimmt
\# mit CO_2- und N_2-Isothermen bestimmt

2.2.2 Tests an Filtermedien mit RLT-relevanten VOCs

Zur Untersuchung der Fragestellung, ob mit den Ergebnissen von Adsorptionstests mit Toluol auch das Adsorptionsverhalten für andere innenraumrelevante VOCs charakterisiert werden kann, wurden systematische Durchbruchsversuche mit den sechs weiteren VOC Benzol, Ethylbenzol, o-Xylol, Styrol, α-Pinen und Limonen an drei der vorgestellten Filtermedien durchgeführt. Abbildung 11 zeigt die Strukturformeln der verschiedenen VOC und Tabelle 4 gibt einen Überblick über die relevanten Eigenschaften der Adsorptive. Zur Ermittlung der Molekül-durchmesser wurde zunächst jeweils die Molekülstruktur auf Basis der MM2-Energie-minimierung mit Hilfe der Software ChemBio erstellt und die Koordinaten der Atomkerne und die entsprechenden Werte der van-der-Waals-Radien berechnet. Mit diesen Werten wurde mit dem Programm MATLab der Moleküldurchmesser berechnet.

Um die Konzentrationsabhängigkeit der Aktivkohlekapazität in die Untersuchungen einzube-ziehen, erfolgten Durchbruchsversuche mit jedem Adsorptiv bei mehreren verschieden großen Prüfgaskonzentrationen im Bereich zwischen 0,09 ppm und 90 ppm. Tabelle 5 gibt eine Übersicht über die zur Bestätigung der Wiederholbarkeit teilweise an bis zu 4 weiteren Medienproben wiederholten Versuche. Die Versuchsdurchführung im Rahmen dieses Arbeitspaketes erfolgte bei Standardbedingungen in Anlehnung an die DIN EN ISO 10121-1 (23 °C und 50 % r. F.). Als Prüfkonzentrationen wurden Volumenanteile von (0,09 -) 0,9 - 9 - 40 - 90 ppm gewählt. Für die Flachfiltermedien wurden die Anströmgeschwindigkeiten so festgelegt, dass sie denjenigen bei Verwendung des jeweiligen Mediums in einem Filter im realen Einsatz entsprachen (Information der Filterhersteller), für Medium A und B waren das 0,055 m/s und für Medium C 0,18 m/s. Für Medium D wurde als Kompromiss zwischen realitätsnahen Bedingungen und der Versuchsdauer bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes eine Anströmgeschwindigkeit von 0,25 m/s gewählt (siehe auch Abschnitt 2.3.2.2).

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Durchbruchsversuche zunächst für die einzelnen VOC separat dargestellt. Für jedes Adsorptiv werden die an den verschiedenen Medien ermittelten Durchbruchskurven dargestellt. Wurden bei Adsortivkonzentrationen mehrere Durchbruchsversuche durchgeführt, sind im Folgenden die gemittelten Durchbruchskurven abgebildet. Außerdem werden jeweils die aus den Durchbruchsversuchen abgeleiteten Isothermenwerte und Isothermen präsentiert. Die teilweise große Streuung der ermittelten Isothermenwerte ist darauf zurückzuführen, dass die rondenförmigen Medienproben aus handelsüblichen Flachfiltermedien (A bis C) aus Rollenware oder DIN-A-4-Blättern geschnitten wurden und zum Teil nicht homogen waren in Bezug auf die Verteilung der Aktivkohle. Als Grund für die Streuung bei den Versuchen an Medium D, den Aktivkohlepellets, wird angesehen, dass die händisch in den Adsorber eingefüllten Schüttungen nicht immer vergleichbare Schichtporositäten besaßen. Im Anschluss an die Darstellung der Versuchsergebnisse mit den einzelnen VOC wird ihr Adsorptionsverhalten gegenübergestellt und mit dem von Toluol verglichen.

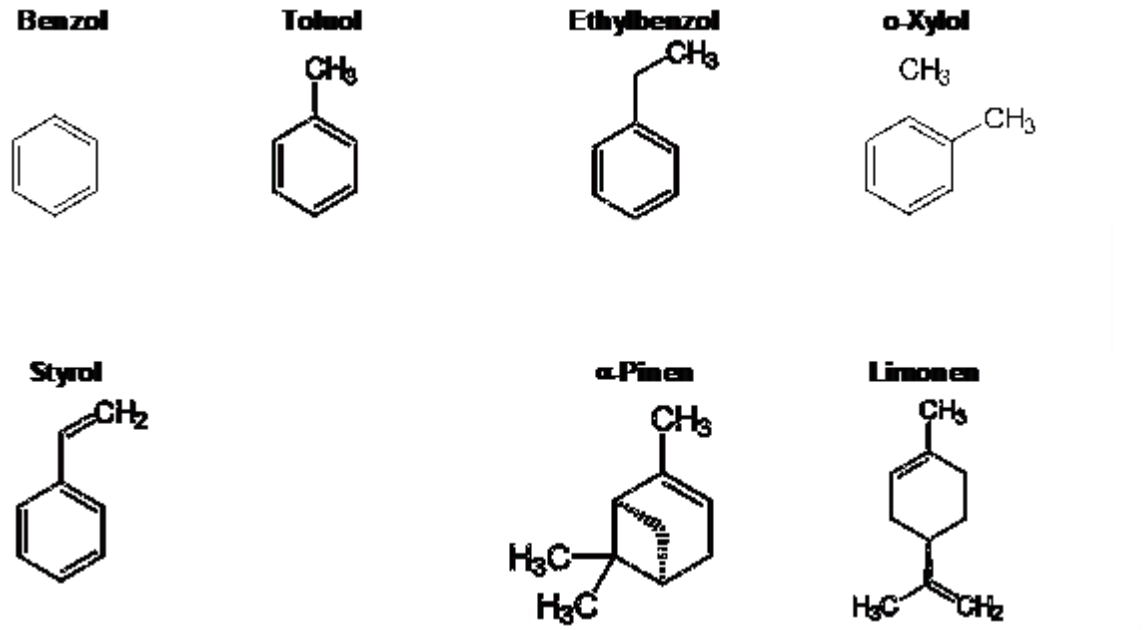


Abb. 11: Strukturformeln der verwendeten Adsorptive.

Tab. 4: Eigenschaften der verwendeten Adsorptive.

Eigenschaft	Benzol	Toluol	Ethylbenzol	o-Xylol	Styrol	α-Pinen	Limonen
Summenformel	C_6H_6	C_7H_8	C_8H_{10}	C_8H_{10}	C_8H_8	$C_{10}H_{16}$	$C_{10}H_{16}$
Molare Masse [g mol^{-1}]	78,11	92,14	106,17	106,17	104,15	136,24	136,24
Schmelzpunkt [°C]	6	-95	-95	-25	-31	-62	-89
Siedepunkt [°C]	80	111	136	144	145	155-156	175
Dichte bei 20 °C [g cm^{-3}]	0,88	0,87	0,87	0,88	0,91	0,86 (15 °C)	0,84
Dampfdruck bei 20 °C [hPa]	100	29,1	9,79	6,69	7,14	5 (25 °C)	2,04
Löslichkeit bei 25°C [mg l^{-1}]	1770	520 (20 °C)	170	180 (20 °C)	240 (20 °C)	unlöslich	14
Brechungsindex	1,50	1,4969	1,49594	1,50	1,55	1,4653	1,4720
Molekül-durchmesser [Å]	2,4	4,09	4,2	4,2	3,0	6,46	6,05

Tab. 5: Testmatrix AP 1.

Benzol	0,09 ppm	0,9 ppm	9 ppm	40 ppm	90 ppm
MA		x	x	x	x
MB		x	x	x	x
MD		x	x	x	x

Toluol	0,09 ppm	0,9 ppm	9 ppm	40 ppm	90 ppm
MA	x	x	x	x	x
MB	x	x	x	x	x
MD		x	x	x	x

Ethylbenzol	0,09 ppm	0,9 ppm	9 ppm	40 ppm	90 ppm
MA		x	x	x	x
MB		x	x	x	x
MD			x	x	x

o-Xylol	0,09 ppm	0,9 ppm	9 ppm	40 ppm	90 ppm
MA			x	x	x
MB			x	x	x
MD		x	x	x	x

Styrol	0,09 ppm	0,9 ppm	9 ppm	40 ppm	90 ppm
MA		x	x	x	x
MB		x	x	x	x
MD		x	x	x	x

α-Pinen	0,09 ppm	0,9 ppm	9 ppm	40 ppm	90 ppm
MA		x	x	x	x
MB		x	x	x	x
MD			x	x	x

Limonen	0,09 ppm	0,9 ppm	9 ppm	40 ppm	90 ppm
MA		x	x	x	x
MB		x	x	x	x
MD		x	x	x	x

2.2.2.1 Toluol

Wie zuvor angemerkt, wurden bereits im Vorgängerprojekt Versuche mit Toluol an den Medien A, B und C durchgeführt. Diese Ergebnisse wurden im laufenden Projekt zu Interpretations- und Vergleichszwecken verwendet. Während des laufenden Projektes wurden mit Toluol folgende Versuche ergänzt:

- Stichprobenartige Wiederholungsversuche bei 9 und 90 ppm an den Medien A, B und C
- Abgleich der ersten und zweiten Charge bei 9 ppm des Mediums A
- Wiederholungsversuche mit 0,9 ppm an den Medien A, B und C
- Zusätzlich Versuche mit 0,09 ppm an den Medien B und C (an dem Medium A bereits im Vorgängerprojekt durchgeführt); die Versuche bei 0,09 ppm waren laut Forschungsantrag nicht vorgesehen, wurden jedoch vorgenommen, weil diese Konzentration den realen Bedingungen entspricht
- Versuche an der Aktivkohleschüttung (Medium D)

Die Versuche mit Toluol an den Medien A bis D erfolgten mit Volumenanteilen von (0,09 -) 0,9 - 9 - 40 - 90 ppm. In Abbildung 12 sind die Durchbruchskurven von Toluol bei den untersuchten Konzentrationen an den Medien A, B und C sowie der Aktivkohleschüttung (Medium D) dargestellt.

Aus Abbildung 12 wird zunächst ein Initialdurchbruch von etwas mehr als 20 % durch das Medium A und etwa 10 % durch das Medium B ersichtlich. Zurückzuführen ist dieses Adsorptionsverhalten vorwiegend auf die unterschiedliche Beschaffenheit der Medien A und B. Durch den hohen Lückengrad der Medien und die geringe Verweilzeit innerhalb der Dünnschichtmedien wird die Wahrscheinlichkeit, mit dem Adsorbens in Kontakt zu treten, für viele Toluolmoleküle reduziert. Zudem trägt eine limitierte Stofftransportkinetik dazu bei, dass auch zu Versuchsbeginn keine vollständige Abscheidung des Toluols stattfindet.

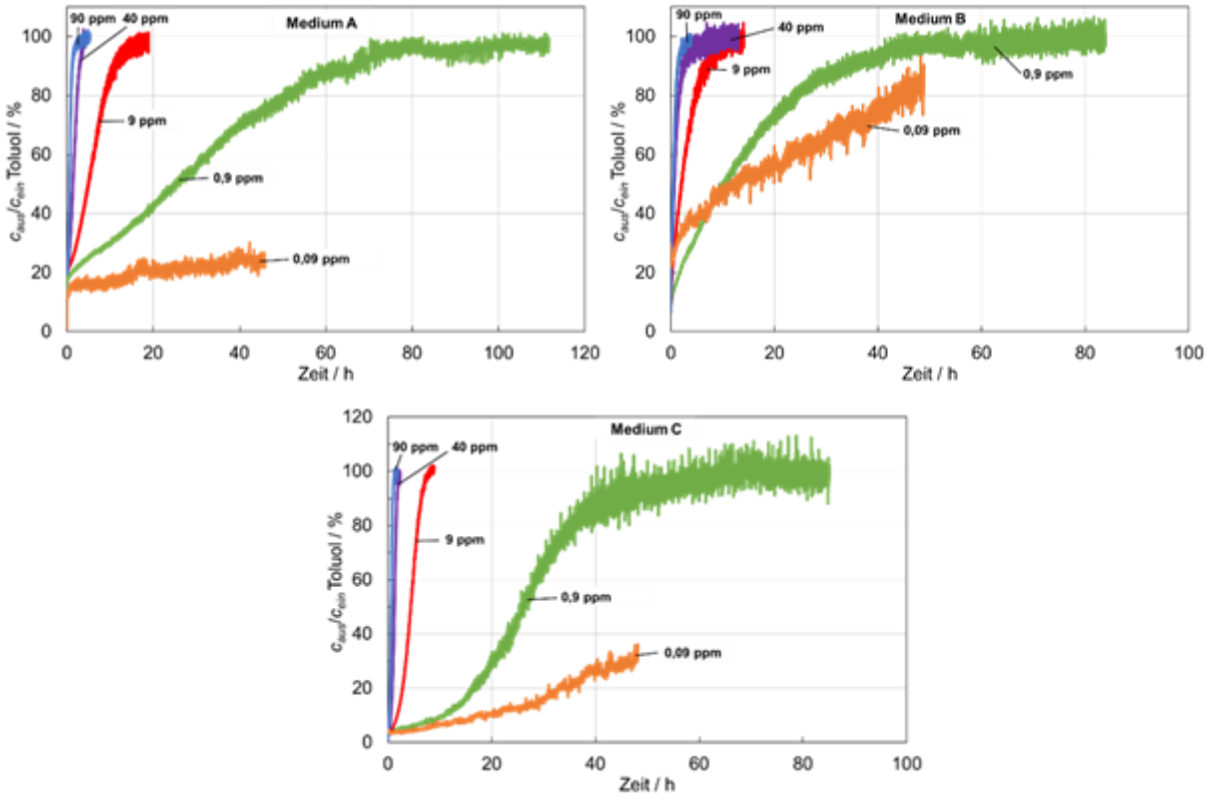


Abb. 12: Durchbruchskurven von Toluol an den Medien A, B und C (0,09 - 90 ppm, 23 °C, 50 % r. F., Medien A/B: 0,055 m/s, Medium C: 0,18 m/s).

Neben den Initialdurchbrüchen sind auch die in Abbildung 12 dargestellten Verläufe der Durchbruchskurven der untersuchten Medien unterschiedlich. Während die Durchbruchskurven der Medien A, C und D einen annähernd s-fömigen Verlauf aufweisen, sind die Durchbruchskurven von Toluol am Medium B konvex. Die Unterschiede der Adsorptionsleistung der Medien A, C und D im Vergleich zum Medium B beruhen auf verschiedenen Faktoren. Zum einen kann die schlechtere Adsorptionsleistung von Medium B auf eine langsamere Kinetik zurückgeführt werden. Letztere kann mit einem geringen Stoffübergang an die „Adsorbenscluster“ sowie einem limitierten diffusiven Stofftransport durch das Porennetzwerk des Adsorbens zusammenhängen und die Form der Durchbruchskurve signifikant negativ beeinflussen (Kast 1988; Sontheimer 1985). Bei der Adsorptionskinetik spielen ferner die verfügbare Kapazität des Adsorbens, die Form der Adsorptionsisotherme und die Porenweitenverteilung sowie das verfügbare Mikroporenvolumen eine entscheidende Rolle. Das Medium B weist ein niedrigeres Mikroporenvolumen sowie eine niedrigere Kapazität als die anderen untersuchten Medien und deshalb auch eine schlechtere Kinetik auf. Zum anderen können neben den makro- und mikrokinetischen Eigenschaften des Adsorbens Strömungseffekte einen Einfluss auf die Form der Durchbruchskurve haben. Innerhalb des Mediums B ist das Adsorbens weniger dicht verteilt (hoher Lückengrad) als dies bei den anderen drei Medien der Fall ist. Dies kann neben einer schlechteren Kinetik dazu beitragen, dass sich keine klassische Massentransferzone, wie sie innerhalb eines Festbetts mit vergleichsweise höherer Schüttdichte vorliegen würde, ausbilden kann. Am Medium C mit einer großen Aktivkohleauflage sowie einer dichten Schicht von Aktivkohlekörnern mit feiner Körnung wurde im Vergleich zu den anderen Medien ein nur sehr geringer Initialdurchbruch detektiert.

Bei einem Vergleich der Durchburchskurven bei unterschiedlichen Konzentrationen in Abbildung 12 wird an allen untersuchten Medien deutlich, dass die Durchbruchskurven mit abnehmender Konzentration flacher werden. Zusätzlich nimmt die Zeit bis zum Erreichen eines bestimmten normierten Durchbruches mit abnehmender Konzentration zu.

Aus den Durchbruchskurven in Abbildung 12 wurden für die Versuche, welche bis zum vollständigen Durchbruch von 100 % erfolgten, die Gleichgewichtskapazitäten nach der folgenden Gleichung 2 berechnet. Anschließend erfolgte eine Auftragung der Gleichgewichtskapazitäten in Form von Adsorptionsisothermen.

$$m_{GGW} = \frac{\dot{V} M}{R} \sum_{t=1}^{i} \frac{p_0}{T} \cdot \left(c_{aus,i} - c_{ein,i}\right) \Delta t \qquad 2$$

Darin sind $\dot{V}$ der Volumenstrom durch den Adsorber, *M* die molare Masse des Prüfgases (Toluol: 92,14 g/mol), *R* die universelle Gaskonstante, *T* die absolute Temperatur, p_0 der gemessene Absolutdruck und Δt das zeitliche Intervall zwischen den Messpunkten *i*. Die Messdaten wurden im Sekundentakt aufgenommen. Zur Reduktion der Datenmenge wurde für Intervalle von 10 Sekunden der gleitende Mittelwert gebildet. Das Zeitintervall von 10 Sekunden mit den entsprechenden Mittelwerten wurde für die Darstellung und die Berechnung der Gleichgewichtskapazitäten verwendet.

In der Abbildung 13 sind die Adsorptionsisothermen von Toluol an den Medien A, B und C zu dargestellt. Deutlich erkennbar ist, dass das Medium B mit dem kleinsten Mikroporenvolumen (vgl. Abbildungen 9 und 10) die geringsten Gleichgewichtskapazitäten für Toluol aufweist. Zur mathematischen Beschreibung der Adsorptionsisothermen wurden die Gleichungen von Langmuir, Freundlich und Dubinin-Radushkevich (DR) mithilfe einer nichtlinearen Anpassung

an die Messdaten (Levenberg-Marquardt-Algorithmus) validiert. Die aus der Anpassung ermittelten Parameter der Isothermengleichungen sowie die jeweiligen Bestimmtheitsgrade sind in Tabelle 6 aufgelistet. Aus Abbildung 13 und Tabelle 6 wird deutlich, dass die Gleichungen von Freundlich und Dubinin-Radushkevich an allen drei Medien geeignet sind, um die experimentellen Isothermenwerte zu beschreiben. Die Gleichung von Langmuir liefert lediglich am Medium B eine zufriedenstellende Korrelation.

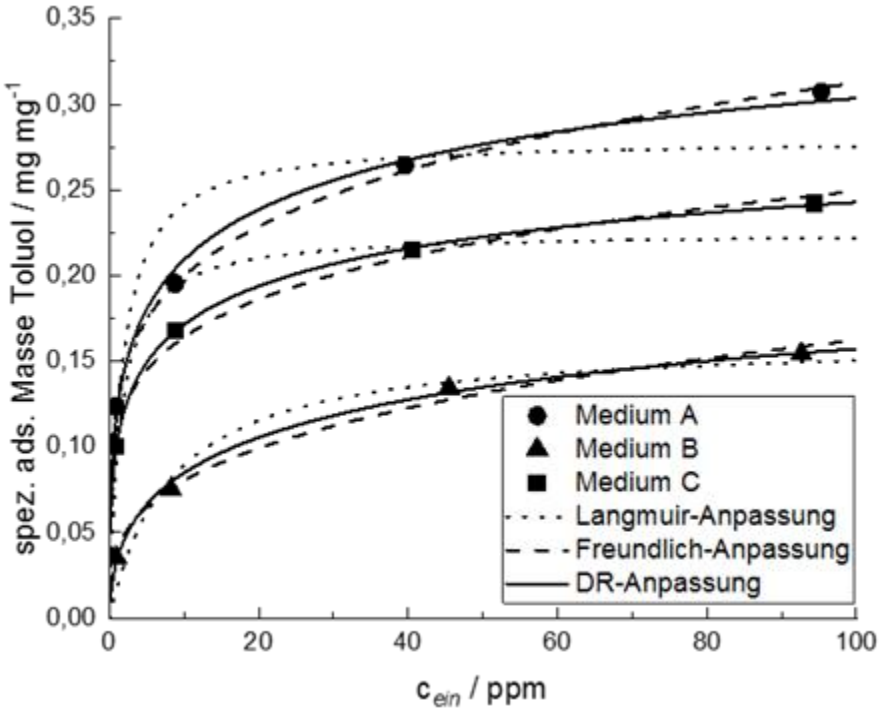


Abb. 13: Adsorptionsisothermen von Toluol an den Medien A, B und C bei 23 °C und 50 % r. F. mit den Anpassungen der Modelle von Langmuir, Freundlich und Dubinin-Radushkevich (DR).

Tab. 6: Ermittelte Langmuir-, Freundlich- und DR-Modellparameter für das Adsorptionsgleichgewicht von Toluol an den Medien A, B und C bei 23 °C und 50 % r. F.

Modellparameter	Medium A	Medium B	Medium C
Langmuir			
K_L/ 1/ppm	0,606	0,140	0,697
X_{mon}/ mg/mg	0,282	0,160	0,225
R^2	0,838	0,953	0,896
Freundlich			
K_F	0,126	0,040	0,109
n	5,021	3,268	5,536
R^2	0,999	0,992	0,988
DR			
v_0/ cm³/g	0,537	0,346	0,463
E/ kJ/mol	21,917	17,686	21,360
R^2	0,997	0,999	0,993

Neben den 3 Medien die im Rahmen einer Dissertation (Ligotski 2020) detailliert betrachtet wurden, wurde zudem das Medium D untersucht. Bei Medium D handelt es sich um Aktivkohle-Pellets ohne weitere Stützschichten aus Fasermaterial. In Abbildung 14 sind die Durchbruchskurven von Toluol an Medium D bei den Konzentrationen von 0,9 – 90 ppm dargestellt. Auffällig ist die hohe Versuchsdauer trotz deutlich höherer Anströmgeschwindigkeit, so dass sich bei 0,9 ppm ein vollständiger Durchbruch erst einer Versuchsdauer von über 200 Stunden ergibt.

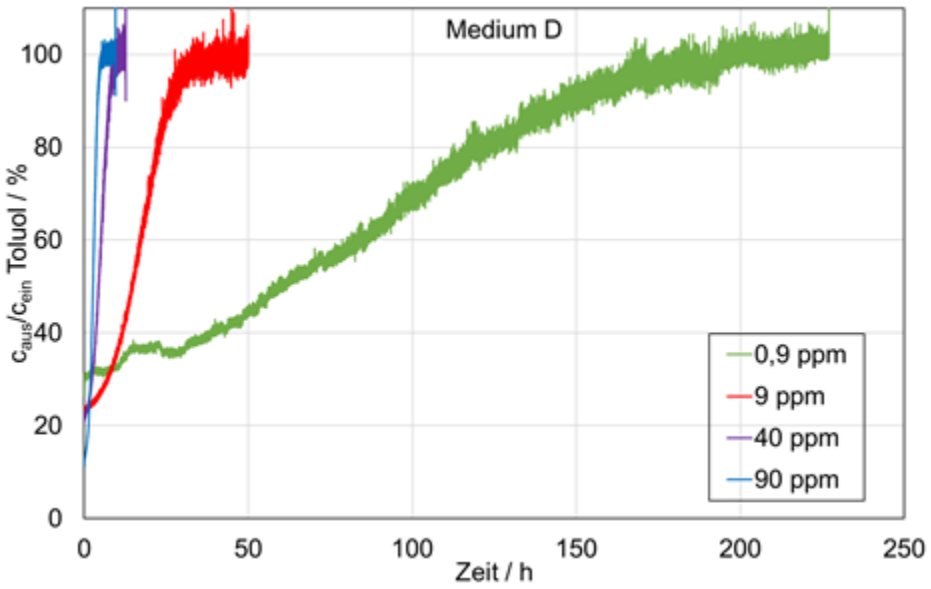


Abb. 14: Durchbruchskurven von Toluol an dem Medium D (0,9 - 90 ppm, 23 °C, 50 % r. F., 0,25 m/s).

Abbildung 14 zeigt hohe Initialdurchbrüche bei niedrigen Konzentrationen. Grund dafür ist die hohe Anströmgeschwindigkeit. Unter den vorher gewählten realitätsnäheren Anströmgeschwindigkeiten von 0,05 m/s ergeben sich Initialdurchbrüche von < 5 % (siehe Abschnitt 2.3.2.2). Die hohen Versuchszeiten für alle gewählten Konzentrationen im Vergleich zu den Medien A-C lassen sich durch die hohe Masse an Aktivkohle erklären. Diese ist nötig, um eine geschlossene Schicht und einen möglichst geringen Bypass-Effekt zu erzielen. Abbildung 15 zeigt die zugehörige Isotherme zu den Versuchen. Aufgrund der guten Reproduzierbarkeit der Versuche an Medium D wurden wegen der hohen Versuchsdauer Einzelversuche durchgeführt. Die Freundlich-Anpassung passt sehr gut zum Verlauf der Isothermen. Die ermittelten Freundlich-Parameter sind K_F = 0,082 und n = 3,48. Anhand der spezifischen adsorbierten Masse lässt sich die Kapazität des Mediums D bei hohen Konzentration mit der des Mediums A vergleichen. Für 40 ppm und geringer liegt die Kapazität allerdings zwischen Medium C und B. Dieser Zusammenhang passt zu den Überlegungen, dass das Mikroporenvolumen des Mediums D kleiner ist, als das Mikroporenvolumen der Medien A und C (siehe Tabelle 3).

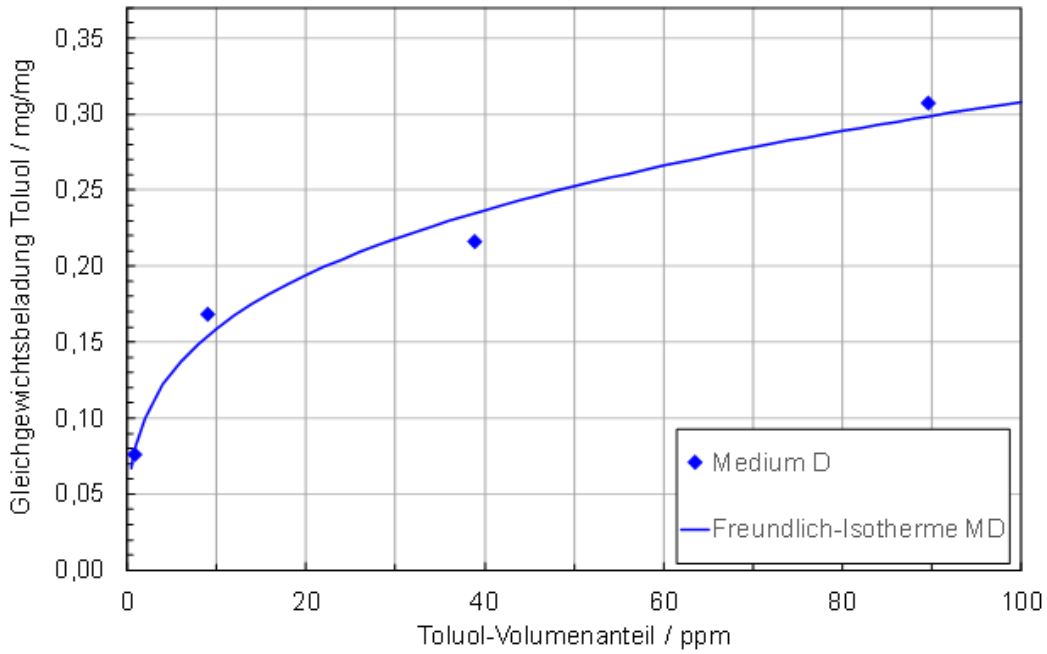


Abb. 15: Adsorptionsisotherme Toluol mit Anpassung nach Freundlich (Medium D, 23 °C, 50 % r. F.).

2.2.2.2 Benzol

Die Adsorption von Benzol wurde an den Medien A, B und D bei Volumenanteilen von 0,9 ppm, 9 ppm, 40 ppm und 90 ppm untersucht. In Abbildung 16 sind die ermittelten Durchbruchskurven dargestellt. Bei allen drei Medien ist zu erkennen, dass der Durchbruch bei höheren Adsorptivkonzentrationen schneller erfolgt und der Verlauf der Durchbruchskurven steiler ist. Aus dem direkten Vergleich der Durchbruchskurven der verschiedenen Medien können jedoch keine Ergebnisse abgeleitet werden, weil die Medien A und B mit einer fast um den Faktor fünf geringeren Anströmgeschwindigkeit getestet wurden als Medium D und das Flächengewicht der Aktivkohle der verschiedenen Medienproben zum Teil große Unterschiede aufweist (MA 168 g/m², MB 110 g/m², MD 2546 g/m²). Die Initialdurchbrüche von Benzol bei unterschiedlichen Adsorptivkonzentrationen weisen kein einheitliches Verhalten auf. Bei Medium A variieren die Sofortdurchbrüche sehr stark. Der Grund hierfür können Inhomogenitäten bei den Flachfiltermedienproben sein. Medium B weist für alle Adsorptivkonzentrationen ähnliche Werte für den Durchbruch zu Versuchsbeginn auf. Das wird auf die im Vergleich zu den Medienproben A und D auf die größere Probendicke von 12 mm von Medium B zurückgeführt. Auch bei Medium D sind die Initialdurchbrüche bei allen Konzentrationen relativ ähnlich, sie liegen aber etwas höher, ungefähr zwischen 30 % und 40 %. Als Grund für diese relativ hohen Initialdurchbrüche wird bei diesem Medium, bei dem eine Schüttung aus Aktivkohlepellets getestet wird, die Porosität der Schüttung angesehen. Die Schütthöhe einer 5-g-Probe von Medium D in einem Adsorber mit 50 mm Innendurchmesser beträgt ca. 6 mm und es wurde eine Porosität der Schüttung von ca. 0,42 ermittelt.

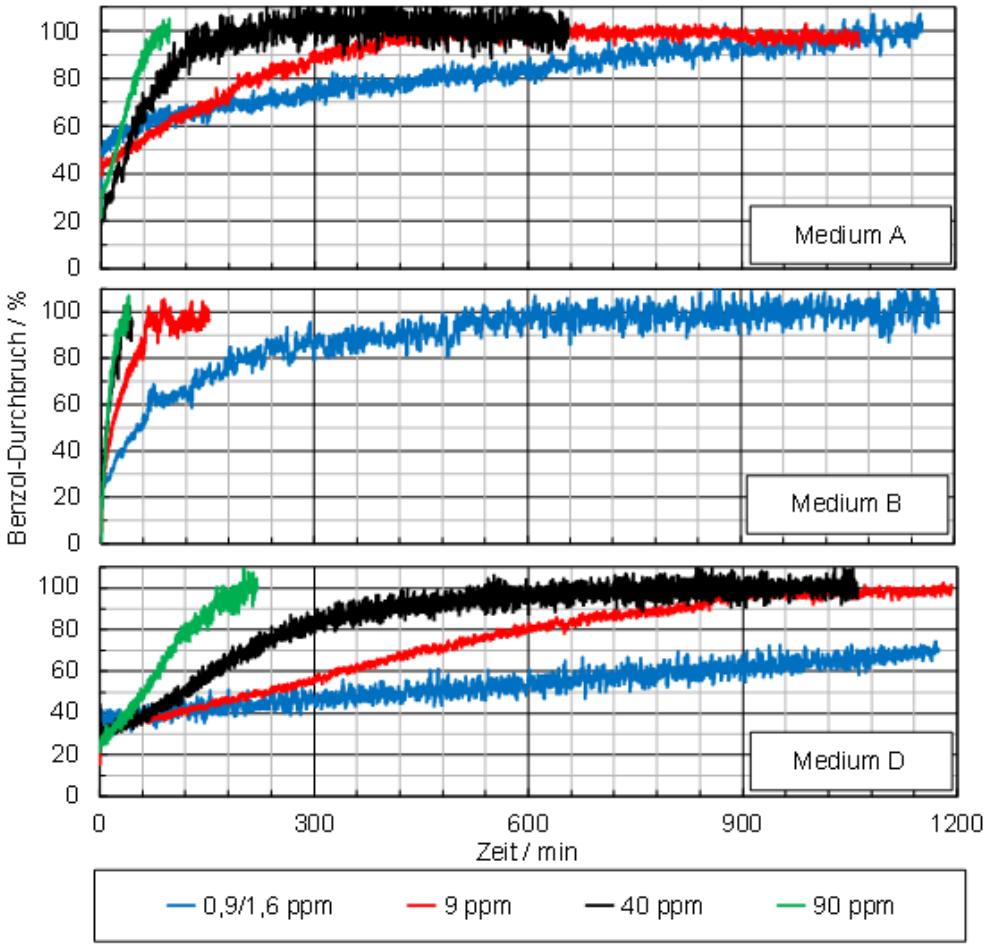


Abb. 16: Durchbruchskurven von Benzol an den Medien A, B und D
(0,9 - 90 ppm, 23 °C, 50 % r. F., Medien A/B: 0,055 m/s, Medium D: 0,25 m/s).

Mit Hilfe der bei den bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes durchgeführten Durchbruchsversuche ermittelten Konzentrationen und Massenbilanzen wurden die Gleichgewichtsbeladungen der verschiedenen Medien bei den unterschiedlichen Benzolvolumenanteilen ermittelt. Die Isothermenwerte sind in Abbildung 17 dargestellt. Die Kapazität der Medien A und D für Benzol ist bei 23 °C und 50 % relativer Feuchte vergleichbar und beträgt bei 90 ppm ungefähr 14 %. Medium B weist dagegen eine deutlich geringere Kapazität bei der Benzoladsorption auf, bei 90 ppm Benzol beträgt sie nur ca. 5 %. Abbildung 17 zeigt auch die an die Isothermenwerte angepassten Isothermengleichungen nach Freundlich. Die Isothermenparameter und die zugehörigen Bestimmtheitsmaße sind in Tabelle 7 aufgeführt. Das geringe Bestimmtheitsmaß bei der Isothermengleichung für Medium D ist darauf zurückzuführen, dass die Anpassung auf der Basis von nur vier Isothermenwerten beruhte. Zwei weitere ermittelte Isothermenwerte bei einem Volumenanteil von ca. 40 ppm Benzol wurden verworfen, weil sie unplausibel hohe Werte aufwiesen, die nicht auf Bedingungen während der Versuche oder die sonstige Versuchsdurchführung zurückgeführt werden konnten.

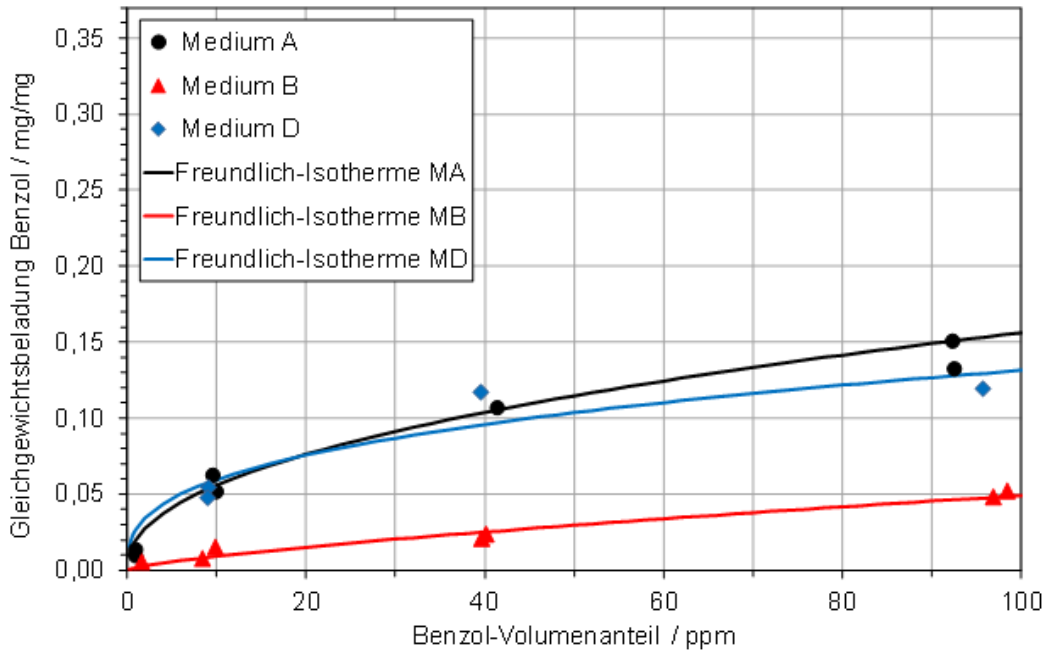


Abb. 17: Adsorptionsisothermen Benzol mit Anpassung nach Freundlich (Medien A, B, D, 23 °C, 50 % r. F.).

Tab. 7: Ermittelte Freundlich-Isothermenmodellparameter für das Adsorptionsgleichgewicht von Benzol an den Medien A, B und D bei 23 °C und 50 % r. F.

Modellparameter	Medium A	Medium B	Medium D
Freundlich			
K_F	0,02	0,002	0,027
n	2,24	1,37	2,91
R^2	0,98	0,96	0,85

2.2.2.3 Ethylbenzol

Die Versuche mit Ethylbenzol erfolgten mit Volumenanteilen von 0,9 – 9 – 40 – 90 ppm an den Medien A, B und D. In Abbildung 18 sind die Durchbruchskurven für die verschiedenen Medien dargestellt. Bei den Versuchen mit 9 ppm Ethylbenzol an den Medien A und B kam es aufgrund von Problemen bei der Dosierung, die auch bei Versuchswiederholungen nicht unterbunden werden konnten, zu starken Schwankungen bei der Rohgaskonzentration. Die angestrebte Rohgaskonzentration wurde zwar im Mittel ungefähr erreicht, aber es traten aber Abweichungen von bis zu 2 ppm auf, die sich, wie Abbildung 18 zeigt, auf die Durchbruchskurven auswirken.

Zwischen den Medien unterscheiden sich vor allem die Initialdurchbrüche. Hierbei sei nochmals auf die deutlich höhere Anströmgeschwindigkeit am Medium D (Faktor 4,5) hingewiesen. Bei gleichen Anströmbedingungen ergibt sich für das Medium D ein Initialdurchbruch von ca. 5 % (siehe auch Abschnitt 2.3.2.2). Dementsprechend liegt bei Medium A mit etwa 30 % der höchste Initialdurchbruch vor. Aufgrund der konvexen Form erreicht allerdings Medium B den vollständigen Durchbruch zu einem früheren Zeitpunkt. Mit steigender Konzentration kommt es bei allen Versuchen zu einem schnelleren Durchbruch, also einer Abnahme der Adsorptions-dynamik.

Abbildung 19 zeigt die Isothermenwerte, die sich auf der Basis der Ergebnisse der Durchbruchsversuche ergeben, und die daran angepassten Isothermengleichungen nach Freundlich. Die Parameter der Freundlich-Isothermengleichungen sind in Tabelle 8 angegeben. Die Isothermenwerte zeigen, dass die Adsorptionskapazität von Medium A am größten ist, gefolgt von Medium D. Medium B weist die geringsten Kapazitäten zur Abscheidung von Ethylbenzol auf. Die Probleme bei der Dosierung sind vermutlich der Grund für den hohen Isothermenwert bei 9 ppm von Medium A. Der Wert wurde nicht zur Bestimmung der Parameter der Freundlich-Isotherme verwendet, so dass zur Anpassung der Gleichung nur zwei Isothermenwerte zur Verfügung standen, wodurch sich das in Tabelle 8 aufgeführte Bestimmtheitsmaß von 1 ergibt.

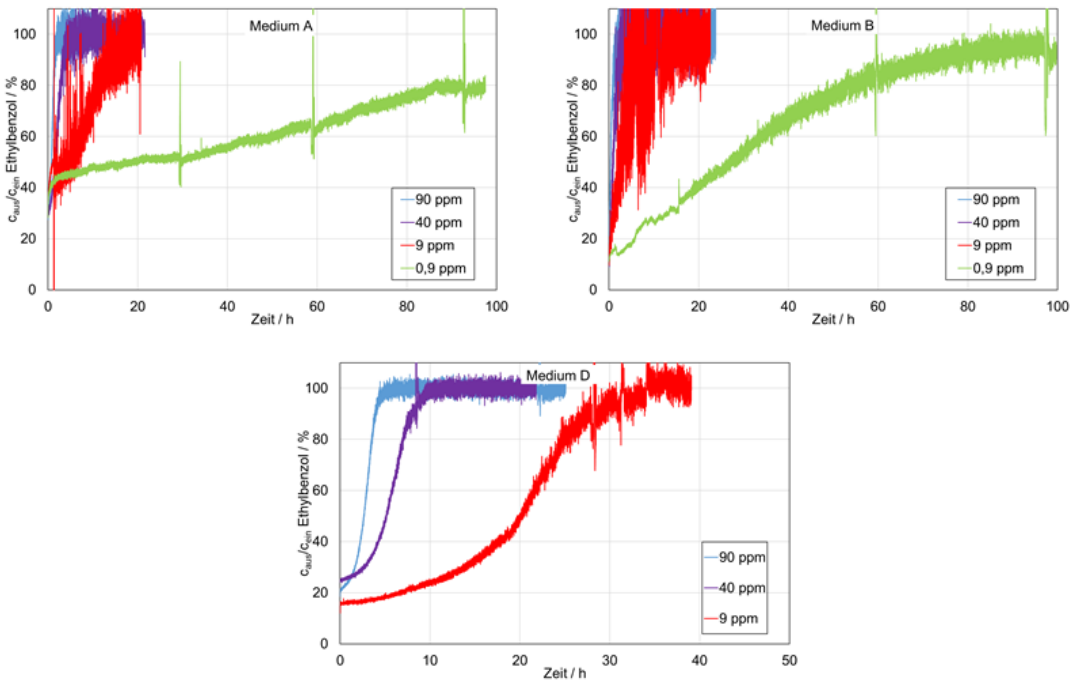


Abb. 18: Durchbruchskurven von Ethylbenzol an den Medien A, B und D

(0,9 - 90 ppm, 23 °C, 50 % r. F., Medium A/B: 0,055 m/s, Medium D: 0,25 m/s).

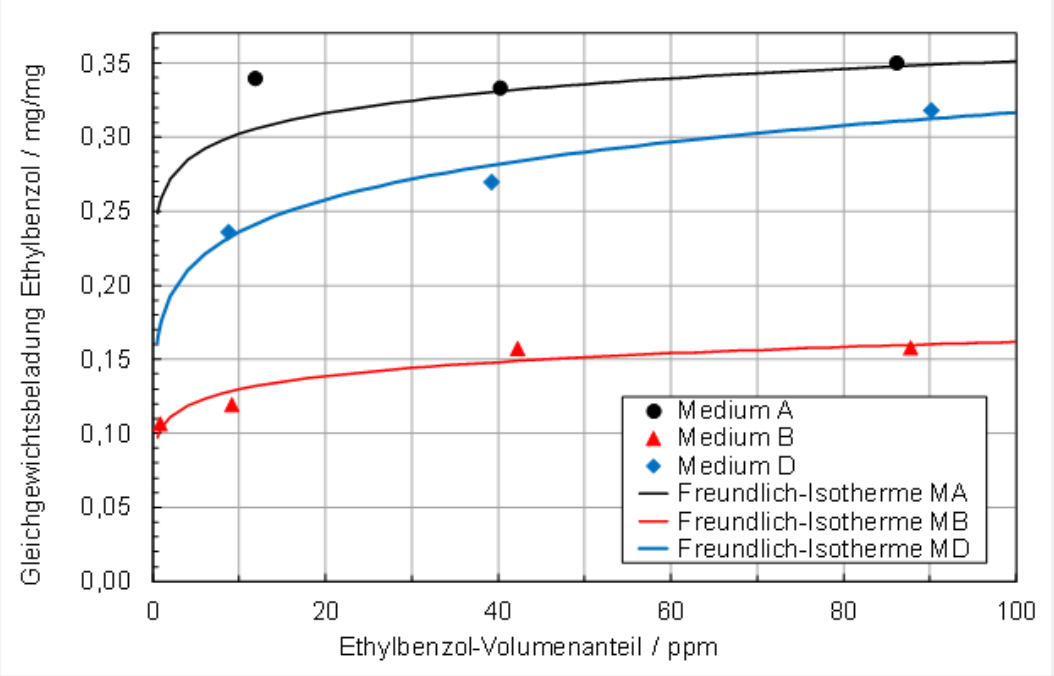


Abb. 19: Adsorptionsisothermen Ethylbenzol mit Anpassungen nach Freundlich (Medien A, B, D, 23 °C, 50 % r. F.).

Tab. 8: Ermittelte Freundlich-Modellparameter für das Adsorptionsgleichgewicht von Ethylbenzol an den Medien A, B und D bei 23 °C und 50 % r. F.

Modellparameter	Medium A	Medium B	Medium D
Freundlich			
K_F	0,26	0,10	0,18
n	15,3	10,43	7,84
R^2	1	0,91	0,95

2.2.2.4 o-Xylol

Mit dem Adsorptiv o-Xylol wurden Durchbruchsversuche an den Medien A, B und D mit Volumenanteilen von 9 ppm, 40 ppm und 90 ppm durchgeführt. Medium D wurde zudem mit 0,9 ppm o-Xylol getestet. Abbildung 20 zeigt die ermittelten Durchbruchskurven.

Bei allen drei Medien ist zu erkennen, dass der Durchbruch bei höheren Adsorptivkonzentrationen schneller erfolgt und der Verlauf der Durchbruchskurven steiler ist. Der direkte Vergleich der Durchbruchskurven der verschiedenen Medien ist wie zuvor dargestellt für eine Bewertung der Medien nicht geeignet. Die Initialdurchbrüche von o-Xylol sind für unterschiedliche Adsorptivkonzentrationen für die einzelnen Medien relativ ähnlich, bei den Medien A und D liegen sie bei ca. 35 %, bei Medium B unterhalb von 20 %.

In Abbildung 21 sind die auf der Basis der Messwerte berechneten Isothermenwerte sowie die durch Anpassung an die Isothermenwerte bestimmten Freundlich-Isothermen für die drei Medien dargestellt. Die Isothermenparameter und die zugehörigen Bestimmtheitsmaße sind in Tabelle 9 aufgeführt. Die Bestimmtheitsmaße sind äußerst gering. Gründe hierfür sind die jeweils geringe Anzahl der Isothermenwerte, an die die Freundlich-Gleichung angepasst wurde, und bei Medium B die sehr große Streuung der Isothermenwerte. Als Grund für die große Streuung werden Inhomogenitäten bei dem Medium mit der in Clustern integrierten Aktivkohle angesehen. Medium D weist die größte Kapazität für die Adsorption von o-Xylol bei 23 °C und 50 % relativer Feuchte auf, ungefähr 34 % 90 ppm. Die Kapazität von Medium A beträgt bei 90 ppm nur ca. 27 % und die von Medium B ist mit ca. 16 % deutlich.

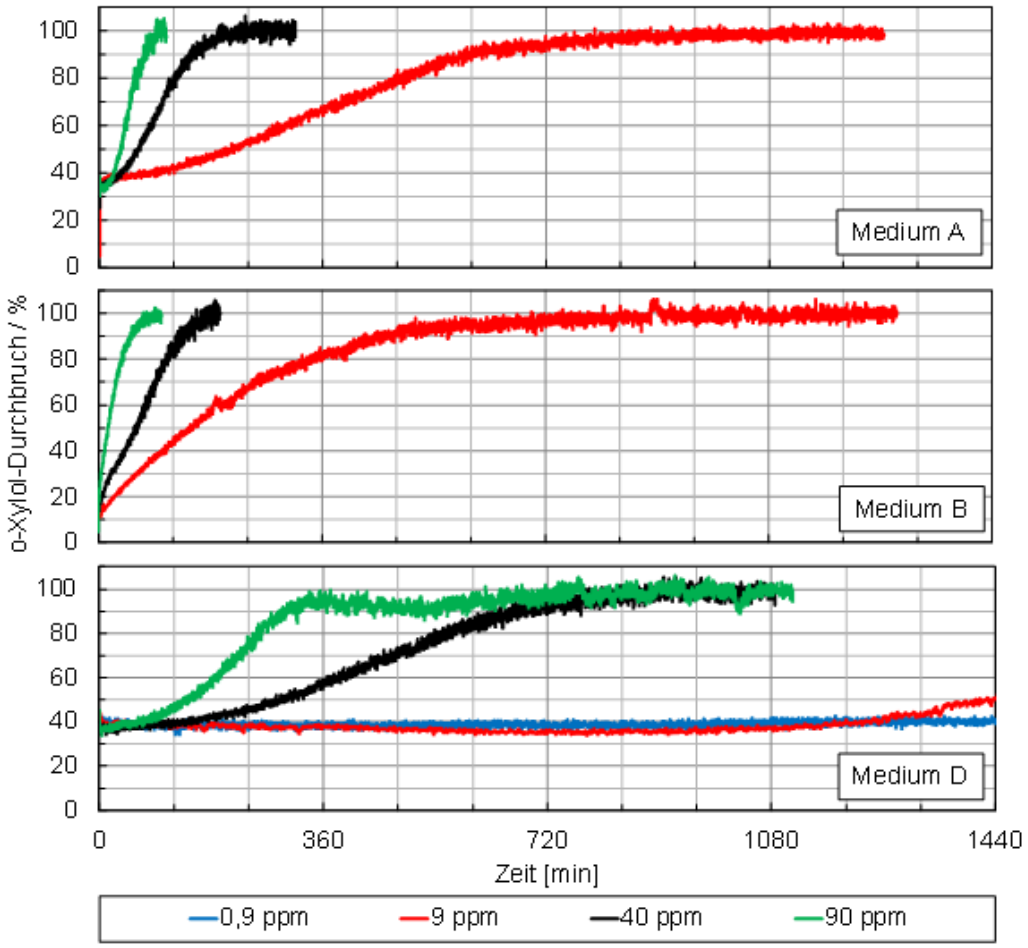


Abb. 20: Durchbruchskurven von o-Xylol an den Medien A, B und D (0,9 - 90 ppm, 23 °C, 50 % r. F., Medien A/B: 0,055 m/s, Medium D: 0,25 m/s).

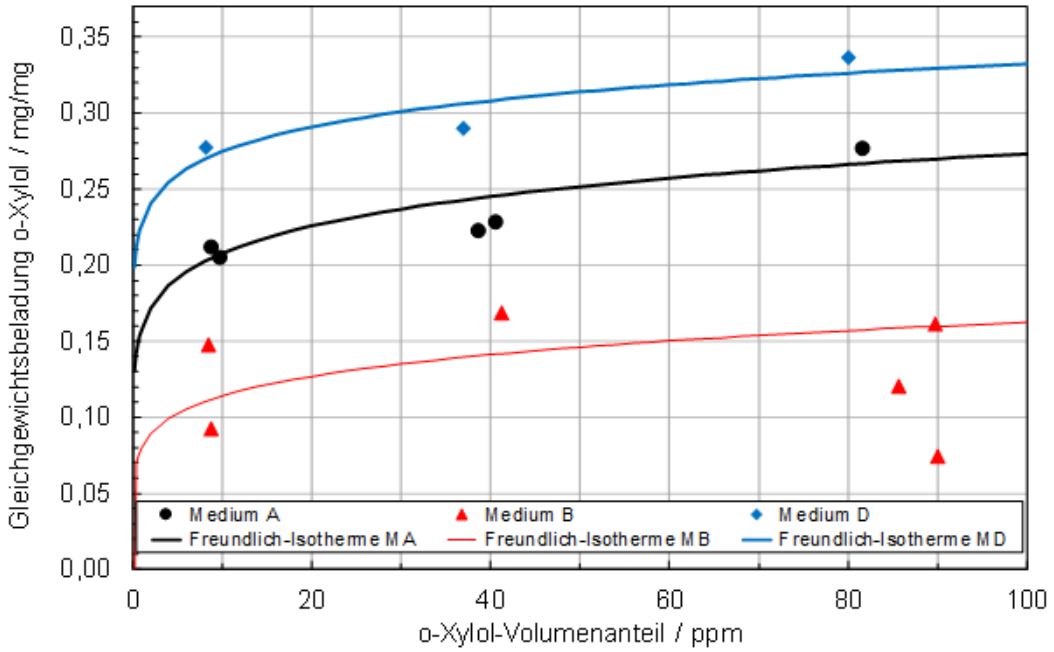


Abb. 21: Adsorptionsisothermen o-Xylol mit Anpassung nach Freundlich (Medien A, B, D, 23 °C, 50 % r. F.).

Tab. 9: Ermittelte Freundlich-Modellparameter für das Adsorptionsgleichgewicht von o-Xylol an den Medien A, B und D bei 23 °C und 50 % r. F.

Modellparameter	Medium A	Medium B	Medium D
Freundlich			
K_F	0,16	0,08	0,23
n	8,40	6,54	12,08
R^2	0,85	<0,8	<0,8

2.2.2.5 Styrol

Mit Styrol als Adsorptiv wurden Durchbruchsversuche an den Medien A, B und D mit Volumenanteilen von 0,9 ppm, 9 ppm, 40 ppm und 90 ppm durchgeführt. Bei den Versuchen mit Styrol-Volumenanteilen von 0,9 ppm wurde in 24 Stunden an keinem Medium ein vollständiger Durchbruch erreicht, der relative Durchbruch betrug nach 24 Stunden bei Medium A 55 %, bei Medium B 70 % und bei Medium D ca. 30 %. Abbildung 22 zeigt die in den ersten 10 Stunden der Versuche ermittelten Durchbruchskurven. Bei den Versuchen zu Medium A stellte sich erst bei der Auswertung der Isothermenwerte heraus, dass es bei der Auswahl der Medienproben zu einer Verwechslung gekommen war. In der verbleibenden Projektlaufzeit war ein Nachholen der Tests mit 9 ppm nicht mehr möglich, so dass für Medium A keine Durchbruchskurve für 9 ppm verfügbar ist.

In Abbildung 22 ist erneut bei allen drei Medien zu erkennen, dass der Durchbruch bei höheren Adsorptivkonzentrationen schneller erfolgt und der Verlauf der Durchbruchskurven steiler ist. Auch wenn der direkte Vergleich der Durchbruchskurven der verschiedenen Medien wegen der unterschiedlichen Versuchsparameter nicht für eine direkte Bewertung der Medien geeignet ist, weisen die Durchbruchskurven von Styrol durch Medium D auf dessen im Vergleich zu den anderen Medien höhere Adsorptionskapazität für Styrol hin. Die Initialdurchbrüche von Styrol durch die einzelnen Medien variieren nur wenig bei unterschiedlichen Adsorptivkonzentrationen. Bei den Medien A und D liegen sie ungefähr zwischen 30 % und 40 %, bei Medium B unterhalb von 20 %.

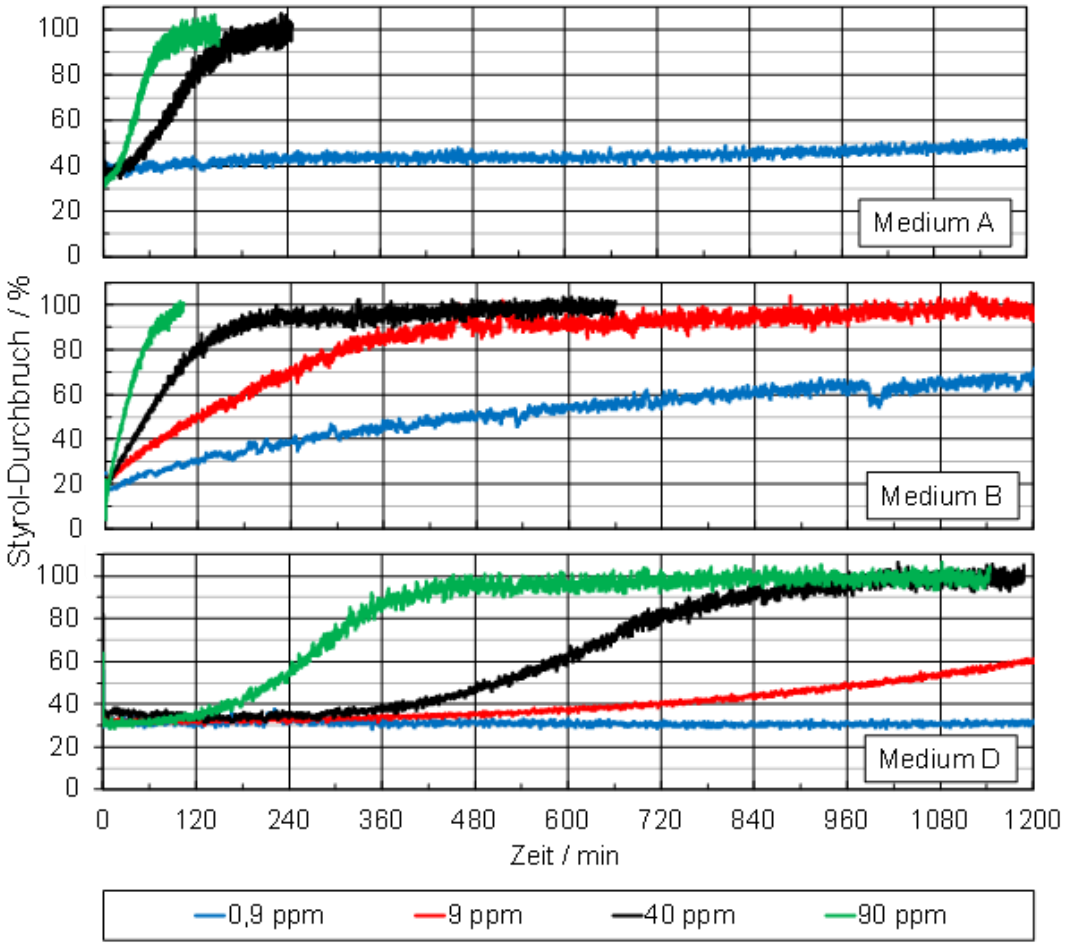


Abb. 22: Durchbruchskurven von Styrol an den Medien A, B und D (0,9 - 90 ppm, 23 °C, 50 % r. F., Medien A/B: 0,055 m/s, Medium D: 0,25 m/s).

In Abbildung 23 sind die mit Hilfe der Messwerte berechneten Isothermenwerte sowie die durch Anpassung an die Isothermenwerte ermittelten Freundlich-Isothermen für die drei Medien dargestellt. In Tabelle 10 sind die Parameter der Freundlich-Isothermengleichungen aufgeführt. Bei der Bewertung der Isothermengleichungen ist Folgendes zu berücksichtigen: Bei Medium A erfolgte die Ableitung der Isothermengleichung aus den beschriebenen Gründen auf der Basis von nur zwei Isothermenwerten, so dass sich ein Bestimmtheitsmaß von 1 ergibt. Bei Medium B streuen die Isothermenwerte in erheblichem Maße. Weil der Verlauf der Isothermengleichung für Styrol an Medium D durch die relativ niedrigen Beladungswerte bei 9 ppm Styrol geprägt wird, wurden die Versuchsergebnisse überprüft. Es wurde jedoch kein Hinweis dafür gefunden, dass bei der Berechnung der adsorbierten Massen Unstimmigkeiten auftraten. Medium D weist die größte Adsorptionskapazität für Styrol bei 23 °C und 50 % relativer Feuchte auf, bei 90 ppm beträgt die Gleichgewichtsbeladung mehr als 35 %. Die Beladbarkeit von Medium A mit Styrol beträgt bei 90 ppm nur ca. 24 % und die von Medium B ist geringer als 20 %.

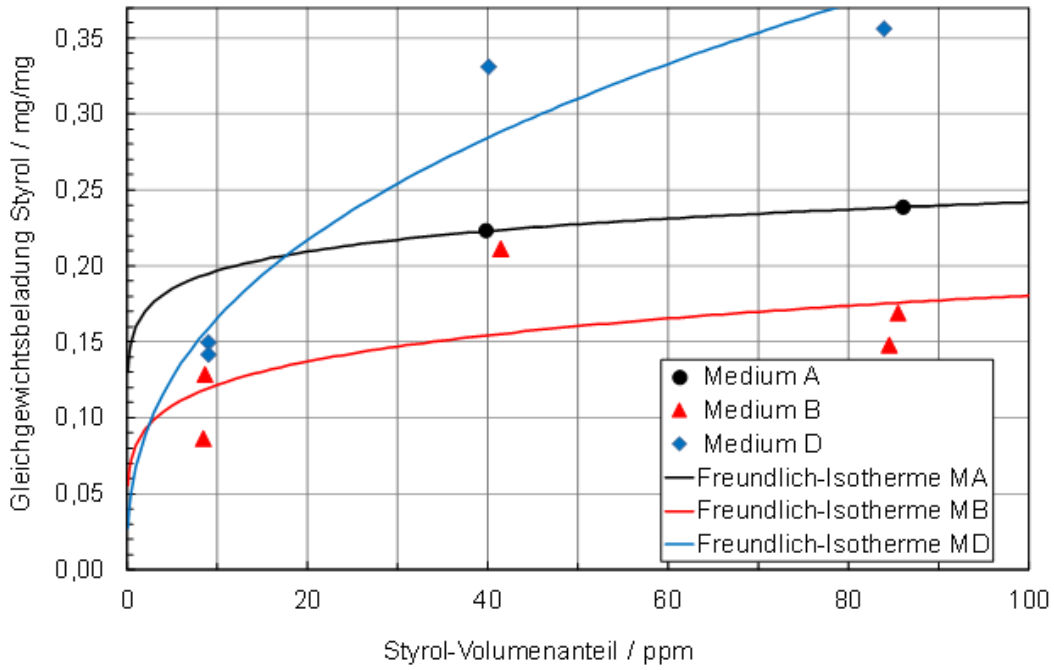


Abb. 23: Adsorptionsisothermen Styrol mit Anpassung nach Freundlich (Medien A, B, D, 23 °C, 50 % r. F.).

Tab. 10: Ermittelte Freundlich-Modellparameter für das Adsorptionsgleichgewicht von Styrol an den Medien A, B und D bei 23 °C und 50 % r. F.

Modellparameter	Medium A	Medium B	Medium D
Freundlich			
K_F	0,16	0,082	0,07
n	11,14	5,84	2,57
R^2	1	<0,8	0,92

2.2.2.6 α-Pinen

Versuche mit α-Pinen wurden an den Medien A, B und D bei Volumenanteilen von 0,9 – 9 – 40 – 90 ppm durchgeführt. In Abbildung 24 sind die Durchbruchskurven für die verschiedenen Medien dargestellt. Die Initialdurchbrüche von α-Pinen sind am höchsten bei Medium A mit etwa 40 % und am geringsten bei Medium B mit ca. 20 %. Mit steigender Konzentration kommt es bei allen Versuchen zu einem schnelleren Durchbruch, also einer Abnahme der Adsorptionsdynamik.

In Abbildung 25 sind die auf Basis der Versuchsergebnisse bestimmten Isothermenwerte von α-Pinen an den drei Medien und die daran angepassten Freundlich-Isothermen dargestellt. Tabelle 11 zeigt die Parameter der ermittelten Isothermengleichungen. Die ersten vier Versuche an Medium D mit α-Pinen, bei denen während der Versuchsdauer teilweise die Rohgaskonzentration absank, führten zu derart streuenden Isothermenwerten, dass Wiederholungsversuche bei 9 ppm und 90 ppm durchgeführt wurden. Die beiden auf der Basis der Wiederholungsversuche ermittelten Isothermenwerte sind durch nicht ausgefüllte Symbole gekennzeichnet. Die in Tabelle 25 angegebenen Parameter der Freundlich-Gleichung wurden anhand dieser beiden Isothermenwerten bestimmt. Eine seriöse Bewertung der Medienkapazitäten für α-Pinen ist anhand der Isothermenwerte nicht möglich.

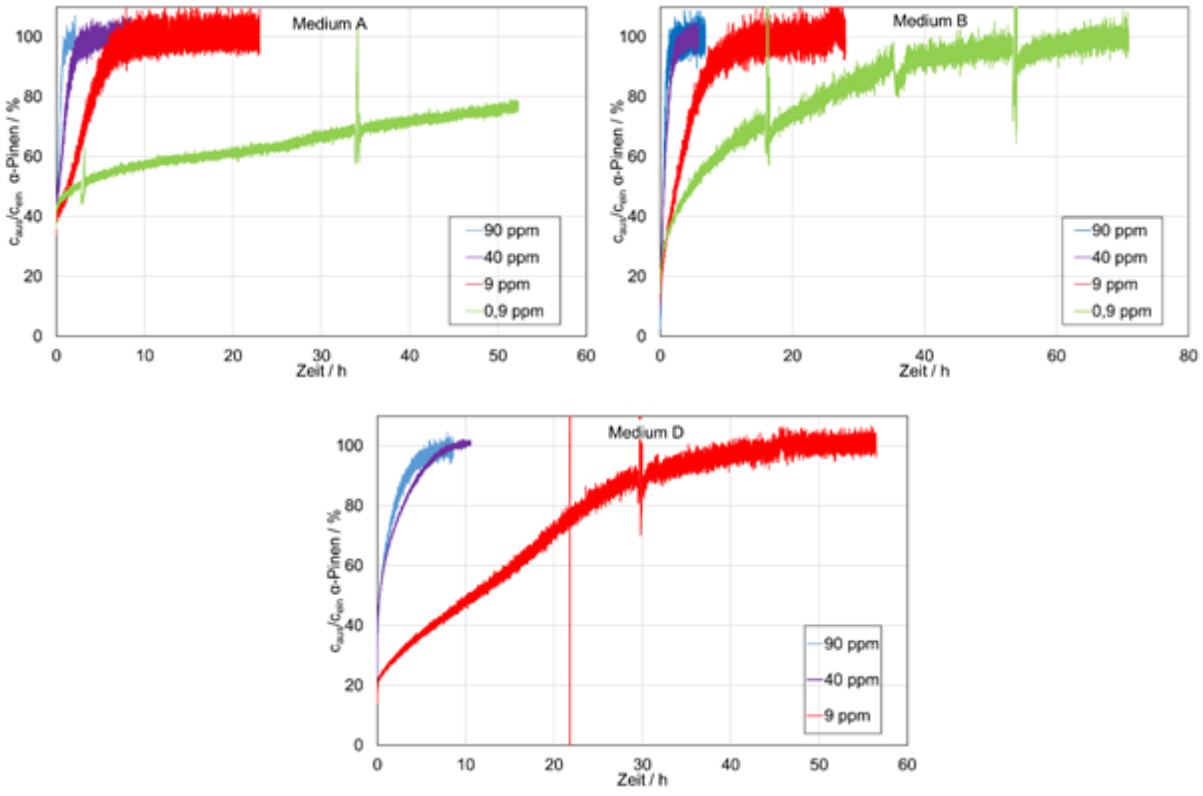


Abb. 24: Durchbruchskurven von α-Pinen an den Medien A, B und D
(0,9 - 90 ppm, 23 °C, 50 % r. F., Medien A/B: 0,055 m/s, Medium D: 0,25 m/s).

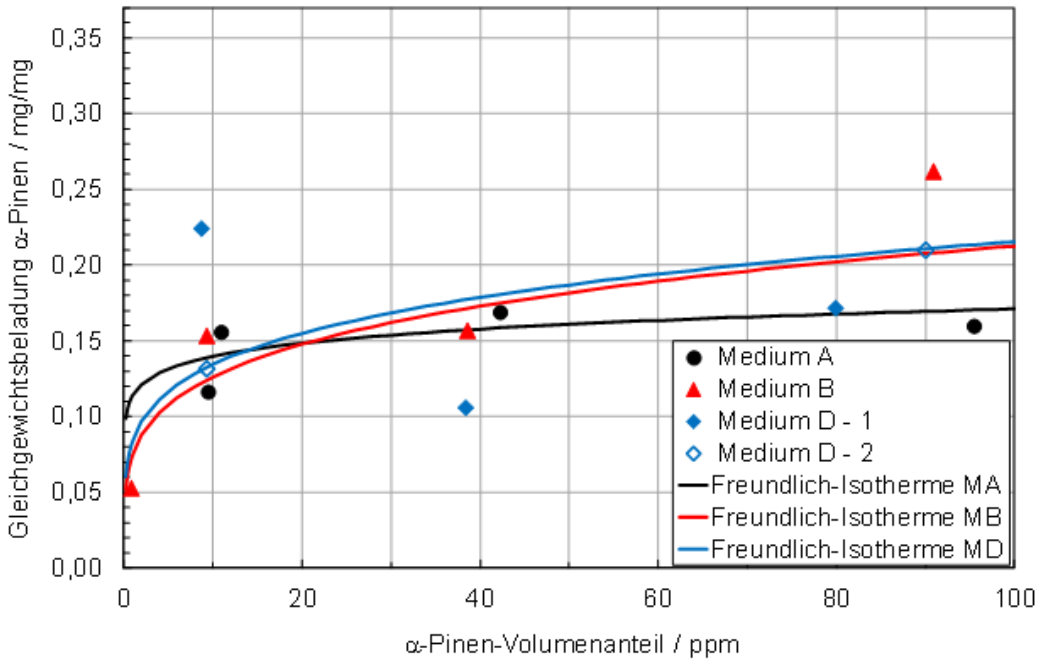


Abb. 25: Adsorptionsisothermen α-Pinen mit Anpassung nach Freundlich (Medien A, B, D, 23 °C, 50 % r. F.).

Tab. 11: Ermittelte Freundlich-Isothermenmodellparameter für das Adsorptionsgleichgewicht von α-Pinen an den Medien A, B und D bei 23 °C und 50 % r. F.

Modellparameter	Medium A	Medium B	Medium D
Freundlich			
K_F	0,11	0,08	0,08
n	11,35	4,42	4,89
R^2	<0,8	0,8	1

2.2.2.7 Limonen

Mit Limonen wurden Adsorptionsversuche bei Volumenanteilen im Bereich von 0,9 ppm bis 90 ppm an allen vier Medien A bis D durchgeführt. In der folgenden Abbildung 26 sind zunächst die Durchbruchskurven von Limonen an den Medien A, B und C dargestellt. Die Initialdurchbrüche von Limonen sind bei Medium A am größten und bei Medium B am geringsten. Die Durchbruchskurven von Limonen weisen an Medium A und C einen s-förmigen und an Medium B einen konvexen Verlauf auf.

In Abbildung 27 sind die Isothermenwerte von Limonen an den Medien A, B und C sowie die daran angepassten Isothermen-Gleichungen nach Freundlich, Dubinin-Radushkevich (DR) und Langmuir dargestellt. Die ermittelten Isothermenmodellparameter sowie die jeweiligen Bestimmtheitsgrade zeigt Tabelle 12. Die Isothermenwerte in Abbildung 27 zeigen, dass Medium A die höchste und Medium B die niedrigste Gleichgewichtskapazität für Limonen aufweist. Bei 90 ppm Limonen beträgt die Gleichgewichtskapazität von Medium A 30 %, von Medium B 20 % und von Medium C 25 %. Zudem wird anhand von Abbildung 27 und den Bestimmtheitsmaßen in Tabelle 12 deutlich, dass die Gleichungen von Freundlich und Dubinin-Radushkevich (DR) den Zusammenhang zwischen den Isothermenwerten mathematisch besser beschreiben als die Langmuir-Gleichung.

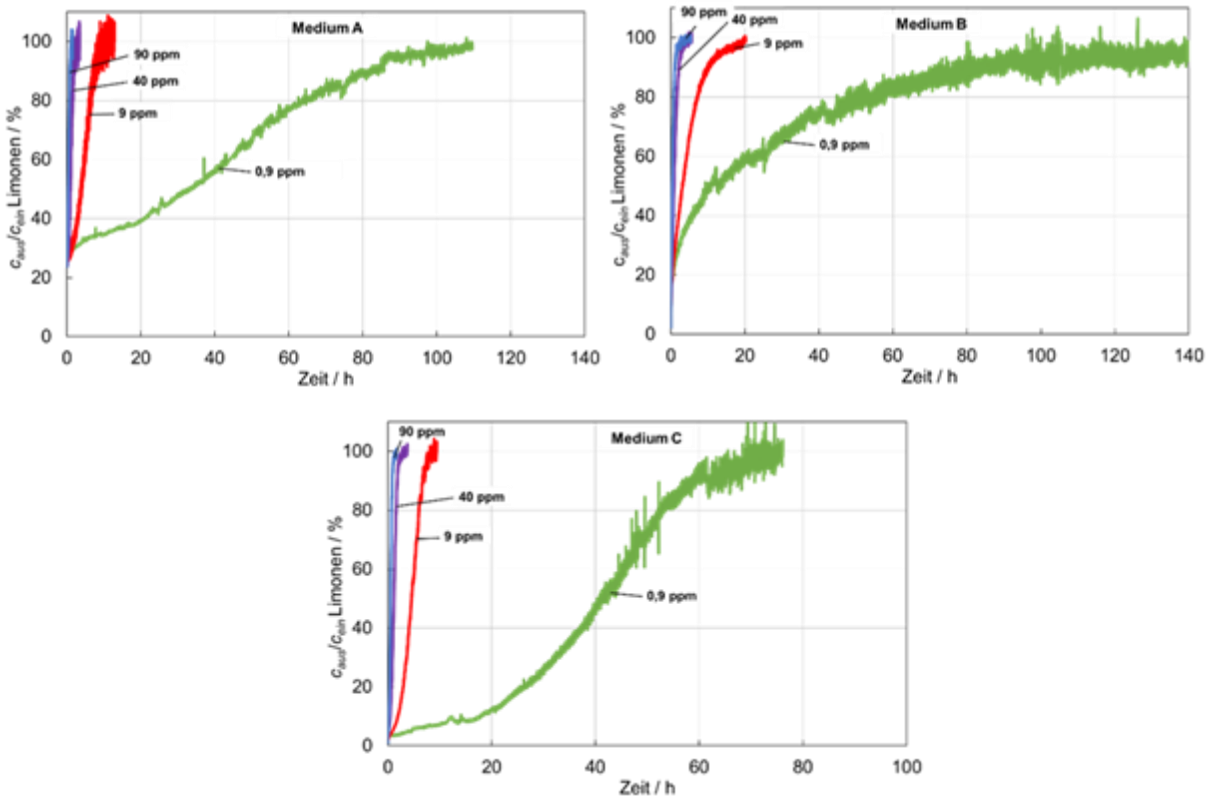


Abb. 26: Durchbruchskurven von Limonen an den Medien A, B und C
(0,09 - 90 ppm, 23 °C, 50 % r. F., Medien A/B: 0,055 m/s, Medium C: 0,18 m/s).

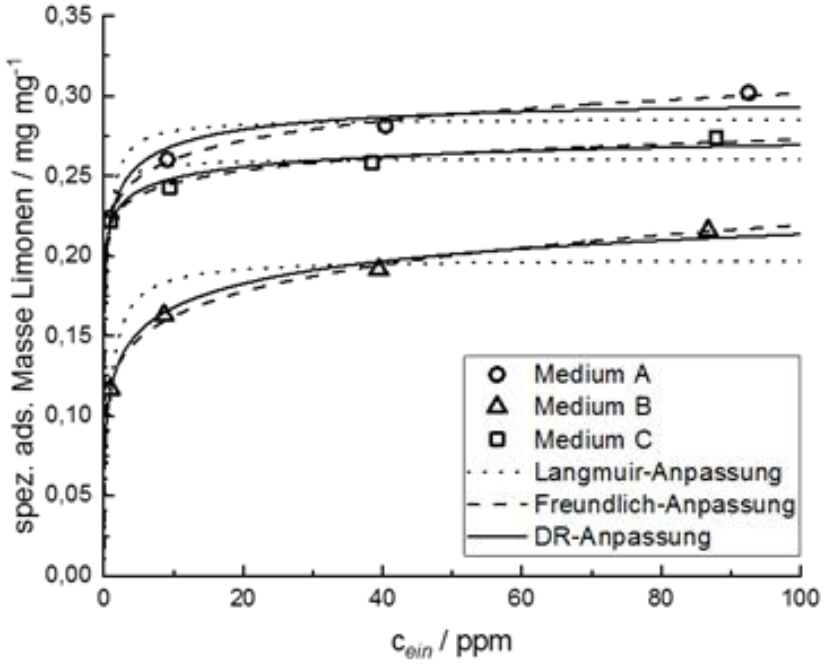


Abb. 27: Adsorptionsisothermen von Limonen an den Medien A, B und C bei 23 °C und 50 % r. F. mit den Anpassungen der Modelle von Langmuir, Freundlich und Dubinin-Radushkevich (DR).

Tab. 12: Ermittelte Langmuir-, Freundlich- und DR-Isothermenmodellparameter für das Adsorptionsgleichgewicht von Limonen an den Medien A, B, C bei 23 °C, 50 % r. F.

Modellparameter	Medium A	Medium B	Medium C
Langmuir			
K_L/ 1/ppm	3,62	1,42	6,00
X_{mon}/ mg/mg	0,29	0,20	0,26
R^2	0,821	0,848	0,758
Freundlich			
K_F	0,23	0,12	0,22
n	15,70	7,65	21,87
R^2	0,995	0,995	0,987
DR			
v_0/ cm³/g	0,37	0,28	0,33
E/ kJ/mol	32,01	22,17	38,39
R^2	0,977	0,988	0,948

In Abbildung 28 sind die Durchbruchskurven von Limonen an Medium D bei der Konzentration von 0,9 – 90 ppm dargestellt. Der vollständige Durchbruch von 0,9 ppm Limonen an Medium D erfolgte erst nach mehr als 280 h. Wegen der hohen Kapazität von Medium D zur Abscheidung von Limonen dauerten die Durchbruchsversuche bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes generell sehr lange. Deshalb wurden lediglich mit einem Limonenvolumenanteil von 9 ppm Mehrfachbestimmungen durchgeführt. Abbildung 29 zeigt die mit Hilfe der Versuchsergebnisse ermittelten Isothermenwerte und die daran angepasste Isothermengleichung nach

Freundlich. Die Parameter der Freundlich-Isotherme sind K_F = 0,229 und n = 14,77. Wegen der erheblichen Streuung der Isothermenwerte bei 9 ppm Limonen beträgt das Bestimmtheitsmaß nur 0,85. Die Kapazität von Medium D für Limonen ist im Vergleich zu den anderen Medien am höchsten und liegt für 90 ppm bei 30 %.

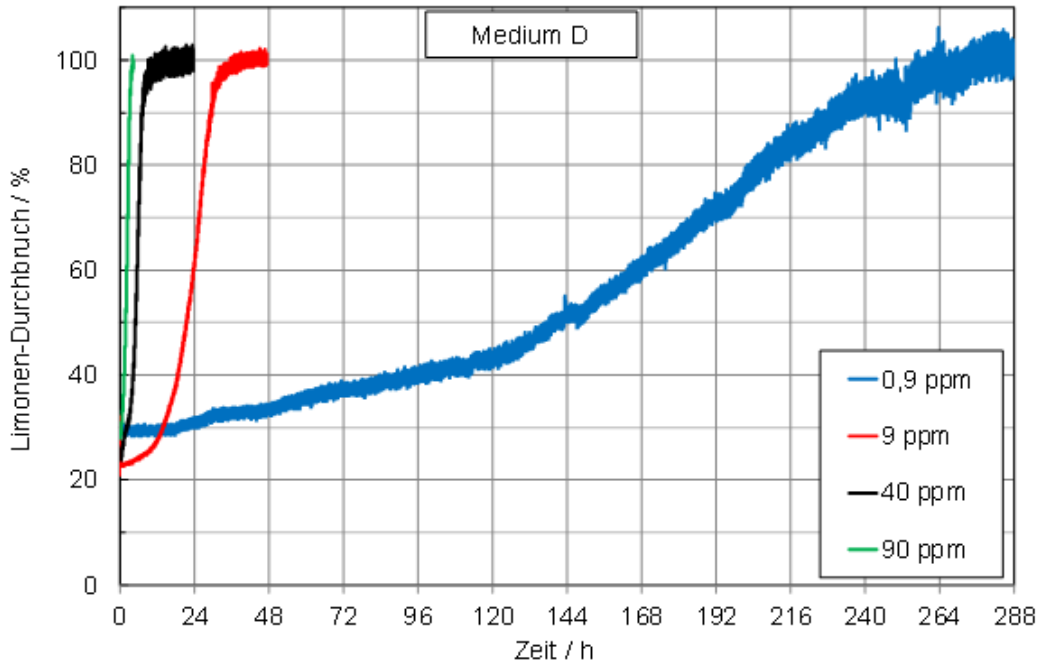


Abb. 28: Durchbruchskurven von Limonen an Medium D (0,9 - 90 ppm, 23 °C, 50 % r. F., 0,25 m/s).

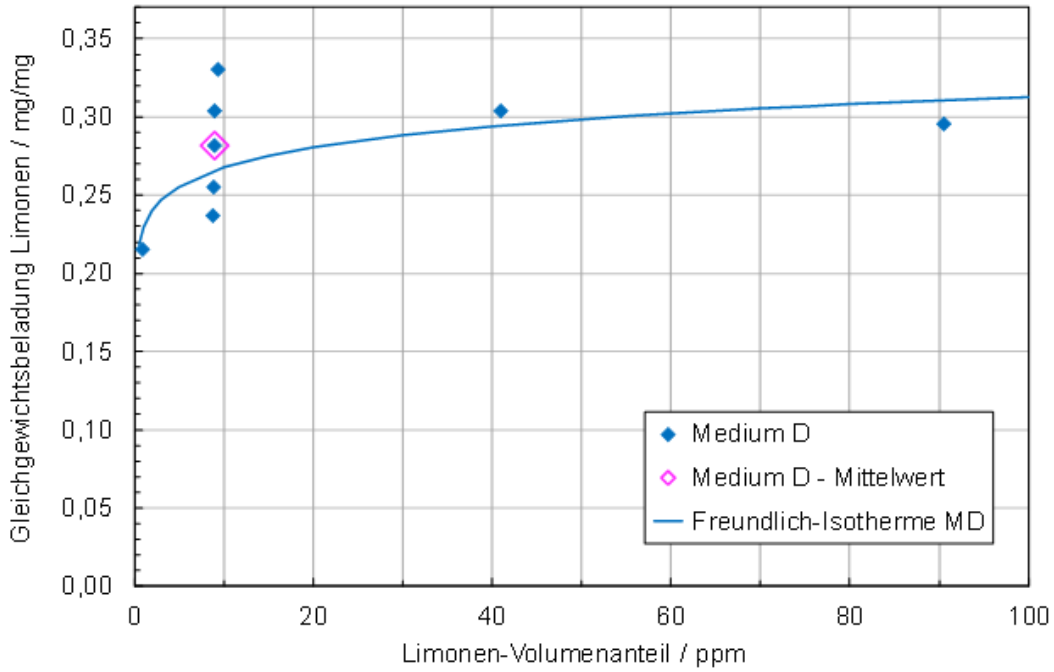


Abb. 29: Adsorptionsisotherme Limonen mit Anpassung nach Freundlich (Medium D, 23 °C, 50 % r. F.).

2.2.2.8 Vergleich der Substanzen

Das Adsorptionsverhalten von verschiedenen Adsorptiven wird anhand des jeweiligen Adsorptionsgleichgewichtes und der Adsorptionsdynamik miteinander verglichen. Zur Bewertung der Eigenschaften bezüglich des Adsorptionsgleichgewichtes werden die ermittelten Isothermenwerte verwendet. Zum Vergleich der Adsorptionsdynamik werden die Durchbruchskurven genutzt. In dem Abschnitt zur Adsorptionsdynamik werden erneut die verschiedenen Werte für den Initialdurchbruch diskutiert.

Adsorptionsgleichgewicht

Zum Vergleich der Adsorptionseigenschaften von Benzol, Ethylbenzol, o-Xylol, Styrol, a-Pinen und Limonen mit denen von Toluol wurden die ermittelten Adsorptionsisothermenwerte für die untersuchten Medien zusammengestellt. Die Abbildungen 30 bis 32 zeigen die Adsorptions-isothermen der verschiedenen Substanzen an Medium A, B und D. Aus den Abbildungen ist abzuleiten, dass die sieben verschiedenen VOC auch in unterschiedlichem Maße an den Medien abgeschieden werden. Es ist aber kein offensichtlicher Zusammenhang zwischen den Adsorptionskapazitäten aller VOC erkennbar, der für alle drei Medien gilt. Festgestellt werden kann allerdings, dass die Adsorptionskapazität aller Medien für Benzol am geringsten ist. Außerdem ist die Adsorptionskapazität von Medium B für die meisten VOC geringer als die der Medien A und D. Über die verschiedenen Faktoren, die die Adsorptionskapazität beeinflussen, wird im Folgenden eingehender berichtet.

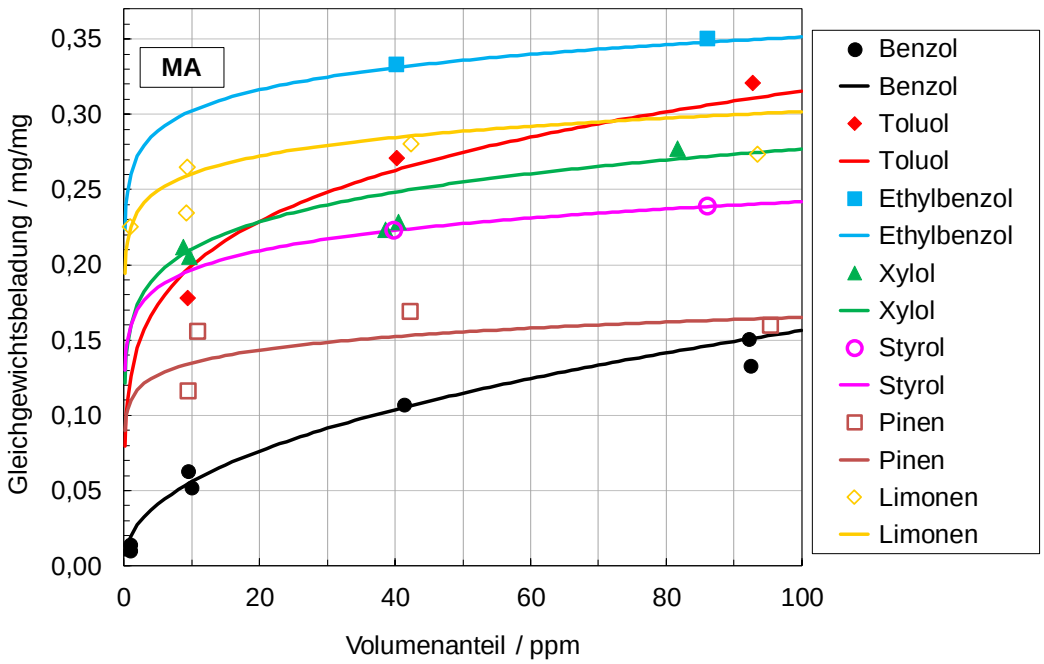


Abb. 30: Adsorptionsisothermen verschiedener VOC an Medium A (23 °C, 50 % r. F.).

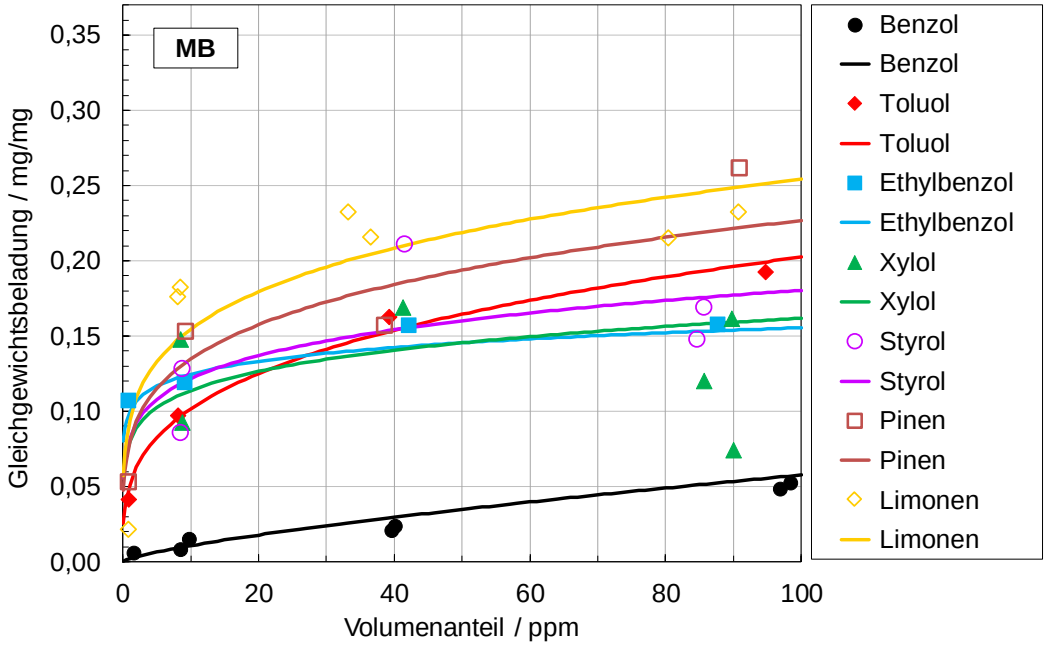


Abb. 31: Adsorptionsisothermen verschiedener VOC an Medium B (23 °C, 50 % r. F.).

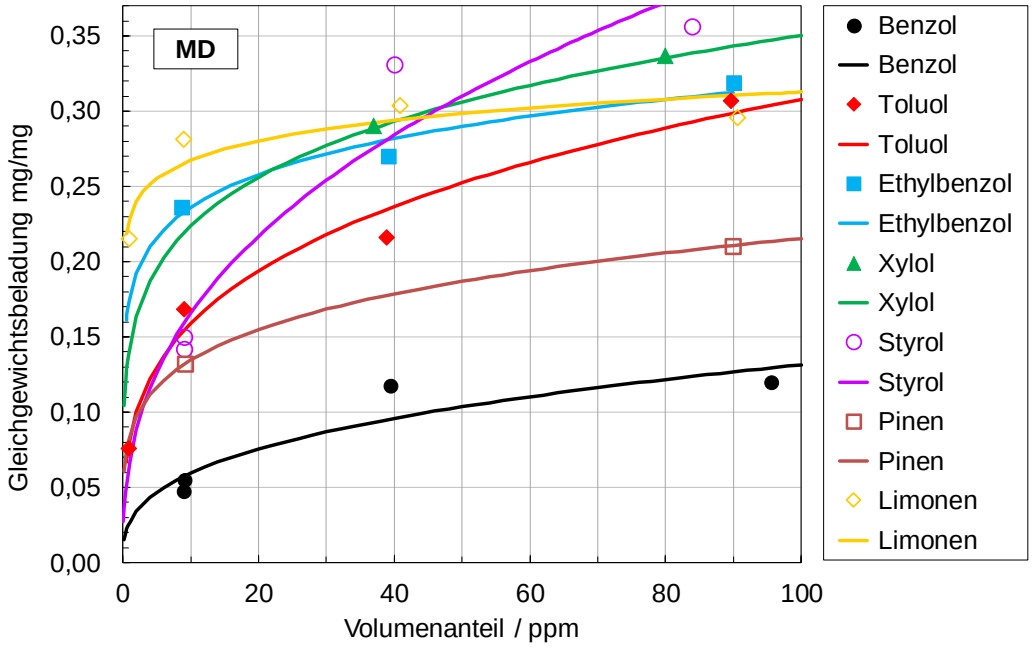


Abb. 32: Adsorptionsisothermen verschiedener VOC an Medium D (23 °C, 50 % r. F.).

Die Adsorbierbarkeit einer Substanz hängt bei konstanter Temperatur und konstantem Druck im Wesentlichen von dem Siedepunkt, dem Dampfdruck und den Moleküleigenschaften, wie z. B. der Molekülgröße, ab. Höhere Siedepunkte und geringere Dampfdrücke führen aufgrund stärkerer Wechselwirkung zwischen Molekül und Oberfläche in der Regel zu einer größeren Adsorptionskapazität. Die strukturellen Eigenschaften der Moleküle sind jedoch entscheidend dafür, welche Poren überhaupt zugänglich sind (Zhang et al. 2019). Insofern kommt der Porenradienverteilung der Aktivkohle in den Medien ebenfalls eine wichtige Rolle zu.

In Abbildung 33 sind die Gleichgewichtskapazitäten der untersuchten VOC bei einem Volumenanteil des Adsorptivs von 90 ppm an den drei Medien dargestellt. In dem Balkendiagramm sind die VOC auf der Abzisse von links nach rechts mit ansteigenden Werten des Siedepunktes und absteigenden Werten des Dampfdrucks sortiert. Bei allen VOC außer Pinen ist der Dampfdruck bei 20 °C angegeben, von Pinen standen nur die Daten des Dampfdrucks bei 25 °C zur Verfügung. Die Abbildung 33 verdeutlicht, dass der Siedepunkt und der Dampfdruck nicht die einzigen Faktoren sind, die das Adsorptionsgleichgewicht beeinflussen. Der Anstieg der Kapazität mit ansteigender Siedetemperatur und sinkendem Dampfdruck ist nur für die Medien A und D bei den Substanzen Benzol, Toluol und Ethylbenzol zu beobachten.

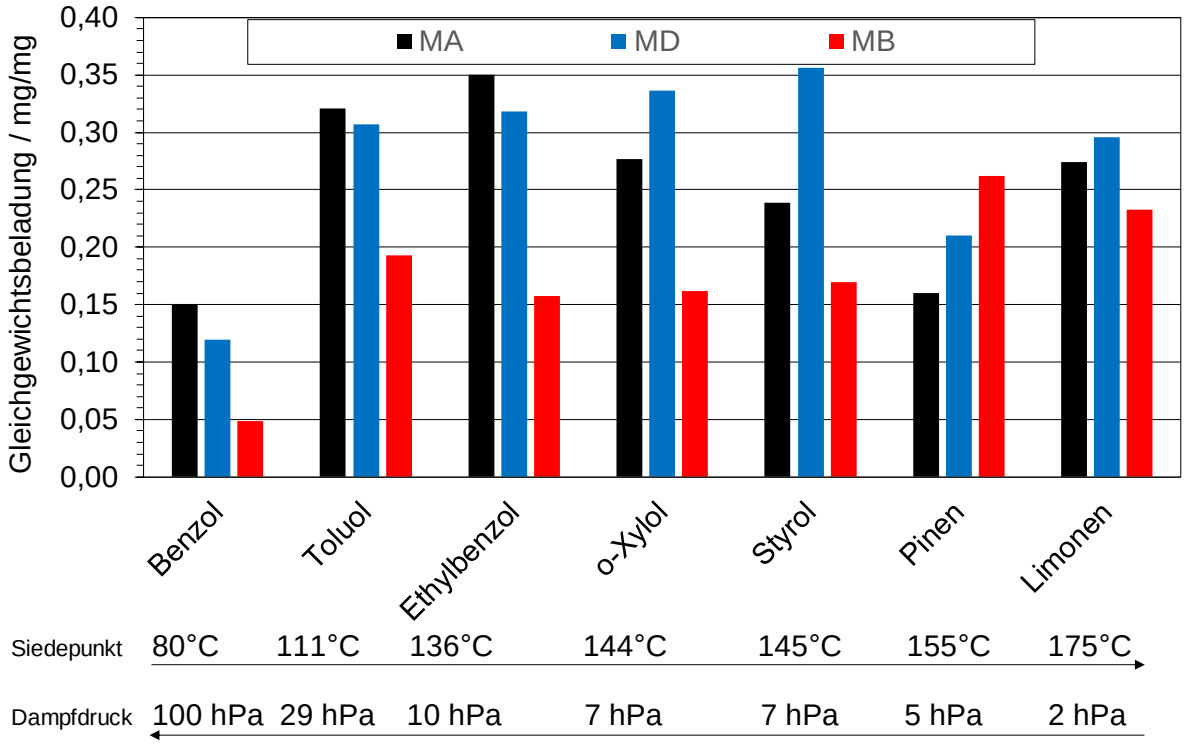


Abb. 33: Gleichgewichtskapazität von VOC an den Medien A, B, D (23 °C, 50 % r. F.) bei Anordnung der VOC gemäß ihres Siedepunktes mit ansteigenden Werten von links nach rechts.

In Abbildung 34 sind ebenfalls die Gleichgewichtskapazitäten der untersuchten VOC bei einem Volumenanteil des Adsorptivs von 90 ppm an den drei Medien dargestellt, jedoch sind die VOC nach dem Durchmesser der Moleküle auf der Abzisse angeordnet. Auch aus dieser Darstellung wird klar, dass nicht eine einzige substanzspezifische Eigenschaft die Adsorptionskapazität bestimmt.

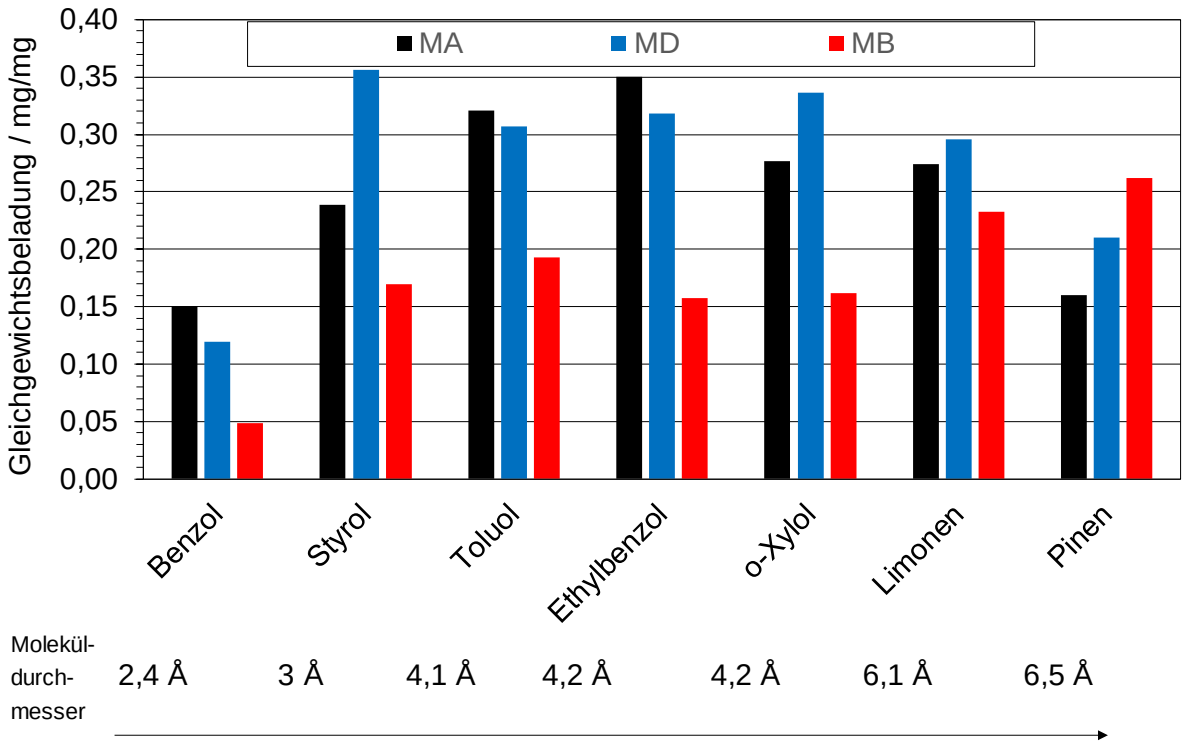


Abb. 34: Gleichgewichtskapazität von VOC an den Medien A, B, D (23 °C, 50 % r. F.) bei Anordnung der VOC gemäß ihres Moleküldurchmesser mit ansteigenden Werten von links nach rechts.

Da aus den Versuchsergebnissen des Forschungsvorhabens kein einfacher Zusammenhang zwischen Adsorptiveigenschaften und Adsorptionskapazität abgeleitet werden konnte, wurden die Eigenschaften der Medien in die Untersuchungen einbezogen. Die Ergebnisse werden anhand der Testsubstanzen Toluol und Limonen sowie der Medien A, B und C näher diskutiert.

Da sich die molaren Massen von Toluol (92,14 g/mol) und Limonen (136,24 g/mol) unterscheiden, wurde zu weiteren Vergleichen die Adsorptionskapazitäten in Form der spezifischen adsorbierten Stoffmenge oder des spezifischen adsorbierten Volumens als Funktion des Volumenanteils betrachtet. In Abbildung 35 sind die an den Medien A, B und C adsorbierten spezifischen Stoffmengen von Toluol und Limonen dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur Mittelwerte abgebildet. In dem Diagramm auf der linken Seite der Abbildung 35 ist der gesamte untersuchte Isothermenbereich abgebildet, auf der rechten Seite nur der Isothermenbereich zwischen 0 und 10 ppm.
In Abbildung 35 sind zwei wesentliche Aspekte zu beobachten. Zunächst ist festzustellen, dass an allen drei Medien bei 0,9 ppm eine größere Stoffmenge an Limonen adsorbiert wird als von Toluol. Dies ist zum einen durch den um den Faktor von etwa 1,6 höheren Siedepunkt und niedrigeren Dampfdruck (Faktor 13,7) des Limonens in Relation zum Toluol bedingt. Der Einfluss von Siedepunkt und Dampfdruck auf die Adsorptionskapazität wird in der Literatur für weitere Adsorptive beschrieben (z. B. Ródenas et al. 2011, Guo et al. 2012). Außerdem ist in Abbildung 35 zu erkennen, dass ab einer Konzentration von 9 ppm die Isothermen von Limonen flacher verlaufen als die von Toluol und sich quasi einem Sättigungszustand der Aktivkohle annähern. Wegen der unterschiedlichen Verläufe schneiden sich die Isothermen von Toluol und Limonen bei allen drei Filtermedien. Somit ist die spezifische adsorbierte Stoffmenge von Toluol bei Konzentrationen oberhalb von 4 ppm (Medium A) bzw. 9-10 ppm (Medium C)

sowie oberhalb von 60 ppm (Medium B) jeweils größer als die von Limonen. Eine ähnliche Beobachtung wurde auch beispielsweise von Steuten (Steuten 2014) am System Methyl- und Ethylmercaptan aus Ethan am Zeolithen 5A (100 ppm_{mol} und 2000 ppm_{mol}) gemacht.

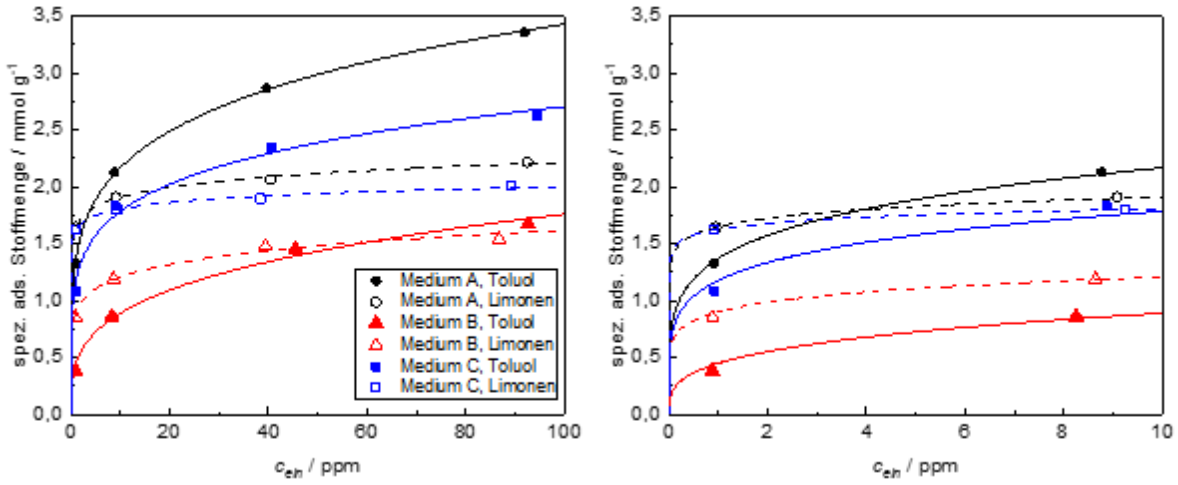


Abb. 35: Stoffmengenbasierte Adsorptionsisothermen von Toluol und Limonen in verschiedenen Konzentrationsbereichen (Freundlich-Anpassung, 23 °C, 50 % r. F., durchgezogene Linie - Toluol, gestrichelte Linie - Limonen).

Die geringere adsorbierte Stoffmenge von Limonen gegenüber von Toluol wird unter anderem auf dessen höheres molares Volumen zurückgeführt. Infolgedessen wird bei gleicher adsorbierter Stoffmenge von Limonen ein größeres Porenvolumen ausgefüllt als von Toluol. Zur Verdeutlichung dieses Sachverhaltes sind in Abbildung 36 die Moleküle von Toluol und Limonen schematisch, anhand einfacher geometrischer Formen dargestellt.

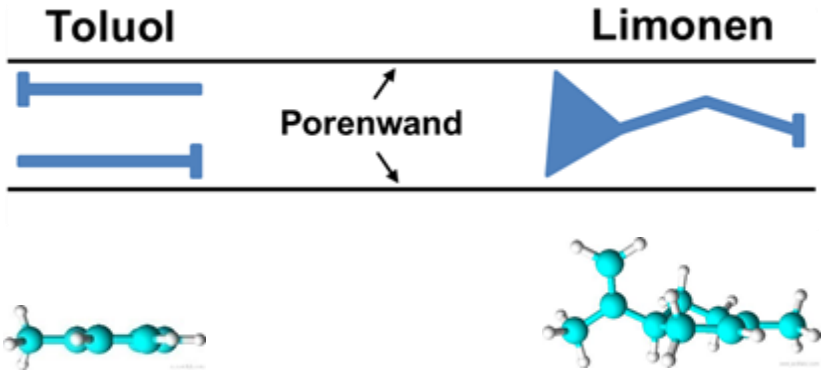


Abb. 36: Schematischer Vergleich einer möglichen Anordnung von Toluol- und Limonenmolekülen in einer Mikropore.

Die kleineren adsorbierten Stoffmengen von Limonen im Vergleich zu Toluol oberhalb der zuvor beschriebenen Volumenanteile werden zum Teil auf einen Molekularsiebeffekt zurückgeführt. Aufgrund der größeren sterischen Ausdehnung der Limonenmoleküle (Abbildung 36) ist für Limonen ein geringeres Porenvolumen zugängig als für Toluol. Das Auftreten von Molekular-siebeffekten bei unterschiedlich großen Molekülen ist aus der Literatur bekannt und wird mitunter zur Charakterisierung von Adsorbentien eingesetzt (Gregg & Sing 1978, Guo et al.

2012). Bisher wurde in der Literatur jedoch noch nichts über den sterischen Ausschluss bei der Adsorption von Toluol und Limonen an Aktivkohlen veröffentlicht.

Der Molekularsiebeffekt scheint bei 0,9 ppm durch die ansonsten bessere Adsorbierbarkeit von Limonen im Vergleich zu Toluol überkompensiert zu werden. Deshalb wurde, wie beschrieben, bei 0,9 ppm an allen Medien die Adsorption einer größeren Stoffmenge von Limonen als von Toluol beobachtet. Dieser Molekularsiebeffekt wird mit Hilfe der differentiellen Porenweiten-verteilungen und der kumulativen Volumina der in den Medien A, B und C integrierten Aktivkohlen im Bereich der Poren ≤ 1 nm erläutert (siehe Abbildung 37). In Abbildung 37 ist das aufgrund sterischer Ausschlusseffekte für Toluol und Limonen hypothetisch nicht zugängige Volumen der Aktivkohlen (AK) gekennzeichnet. Der Abbildung ist zu entnehmen, dass aufgrund der unterschiedlichen kinetischen Durchmesser von Toluol und Limonen in den Aktivkohlen aller drei Medien ein kleineres Porenvolumen für Limonen zur Verfügung steht als für Toluol. Dieses Ergebnis stützt die zuvor beschriebenen Beobachtungen von geringeren adsorbierten Stoffmengen von Limonen im Vergleich zu Toluol bei höheren Adsorptivkonzentrationen.

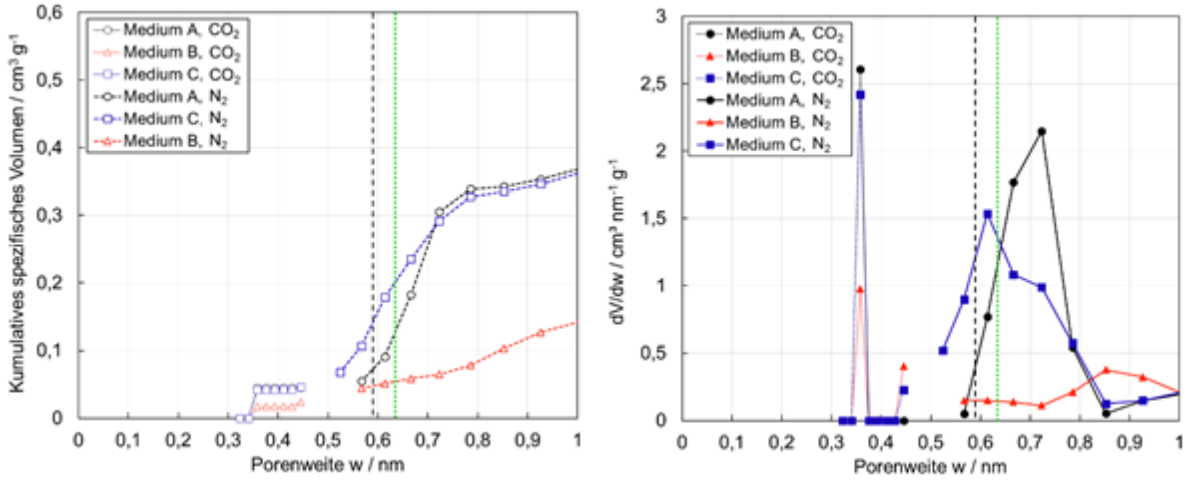


Abb. 37: Kumulative spezifische Volumina (links) und Porenweitenverteilungen (rechts) der Aktivkohlen der Medien A, B, C (sterisch limitierende Porenweite für Toluol schwarz gestrichelt und für Limonen grün gepunktet).

Das für Toluol und für Limonen nicht zugängliche Volumen ist bei den Aktivkohlen der drei Medien A, B und C unterschiedlich groß. Bei der Aktivkohle von Medium C ist das Volumen, das aufgrund des Molekularsiebeffektes nicht zur Adsorption von Toluol und Limonen zur Verfügung steht, am größten und bei der Aktivkohle von Medium B am kleinsten. Wenn die sterisch ausgeschlossenen Volumina berücksichtigt werden, ergeben sich die in Abbildung 38 dargestellten Verläufe der zugänglichen kumulativen spezifischen Volumina aus der Charakterisierung mit CO_2- und N_2-Isothermen. Daraus ist erkennbar, dass die zugänglichen kumulativen Volumina der Aktivkohlen sowohl für Toluol als auch für Limonen die folgende Reihenfolge aufweisen:

Medium A > Medium C > Medium B.

Dies entspricht auch der Abfolge der Gleichgewichtskapazitäten der Medien für die beiden VOC (vgl. Abbildung 35). Die geringere VOC-Kapazität der Aktivkohle des Mediums C gegenüber der des Mediums A kann auf das kleinere zugängliche Porenvolumen der Aktivkohle des Mediums C zurückgeführt werden.

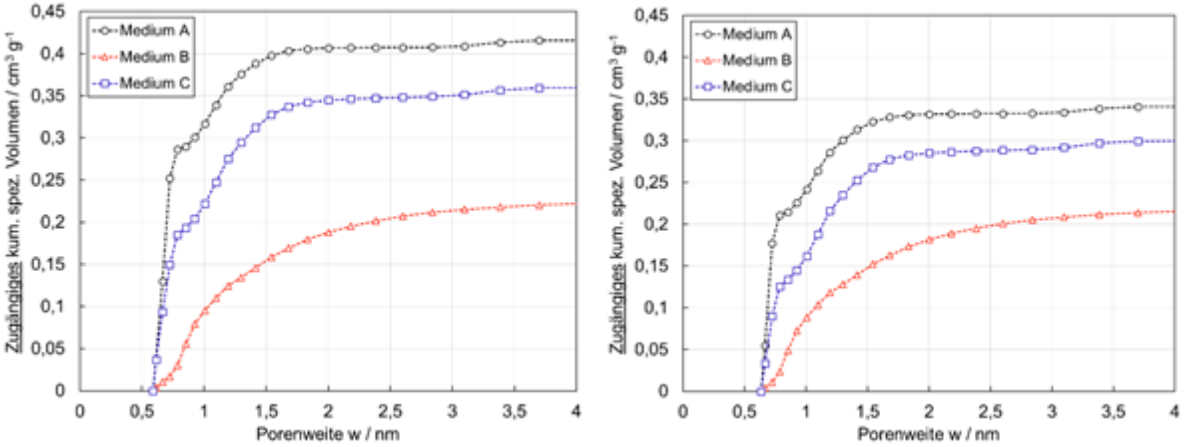


Abb. 38: Zugängliche kumulative spezifische Porenvolumina der Aktivkohlen der Medien A, B, C für Toluol (links) und Limonen (rechts).

Zur weiteren Untersuchung des Einflusses der Aktivkohlestruktur auf die Adsorptionskapazität der Medien A, B und C für Toluol und Limonen wurden die Adsorptionsisothermen von Toluol und Limonen in Form des spezifischen adsorbierten Volumens als Funktion des Volumenanteils dargestellt (Abbildung 39, links). Das spezifische adsorbierte Volumen von Toluol und Limonen bei 90 ppm wird für die drei betrachteten Medien jeweils mit dem hypothetisch gefüllten Volumen und den entsprechend belegten Porenweitenbereichen der Aktivkohlen verglichen (Abbildung 39, rechts). Die Werte in Abbildung 39 (rechts) ergeben sich durch Addition der nicht zugänglichen kumulativen spezifischen Porenvolumina (vgl. Abbildung 39, links) mit den jeweils bei 90 ppm adsorbierten Toluol- bzw. Limonenvolumen.

Die Porenweitenbereiche der bei Volumenanteilen von 90 ppm mit abgeschiedenem Adsorptiv gefüllten Poren sind für Toluol (T, orange gestrichelt) und für Limonen (L, grün gepunktet) gekennzeichnet. Dabei wurden die folgenden zwei Annahmen getroffen. Poren mit kleineren jedoch zugänglichen Abmaßen und damit energetisch günstigere Eigenschaften werden gegenüber den größeren Poren zuerst befüllt (progressive Porenfüllung). Die Dichte des Adsorbats entspricht nach der Gurvich-Regel (Gurvich 1915) der jeweiligen Flüssigkeitsdichte, unabhängig von der Porenweite als konstant angenommen wird (Duong 1998, Wood 2001).

Den drei Diagrammen in Abbildung 39 (rechts) ist zu entnehmen, dass Toluol bei 90 ppm noch nicht das gesamte Mikroporenvolumen der verschiedenen Aktivkohlen (≤ 2 nm) ausfüllt. Lediglich die Poren unterhalb von 1,25 nm (Medien A und C) bzw. unterhalb von 1,8 nm sind unter den getroffenen Annahmen belegt. Folglich weisen die Toluolisothermen bei 90 ppm noch eine Steigung auf, da bei höheren Konzentrationen auch die größeren (Mikro-)Poren potenziell gefüllt werden können. Im Vergleich dazu zeigen die drei Diagramme in Abbildung 39 (rechts) für Limonen, dass bei der Adsorption aus einer Gasatmosphäre mit 90 ppm Limonen das gesamte Mikroporen- und das Mesoporenvolumen der Aktivkohlen mit Limonen gefüllt ist. Es sind sogar Poren oberhalb einer Weite von 34 nm belegt, worauf im Folgenden detaillierter eingegangen wird.

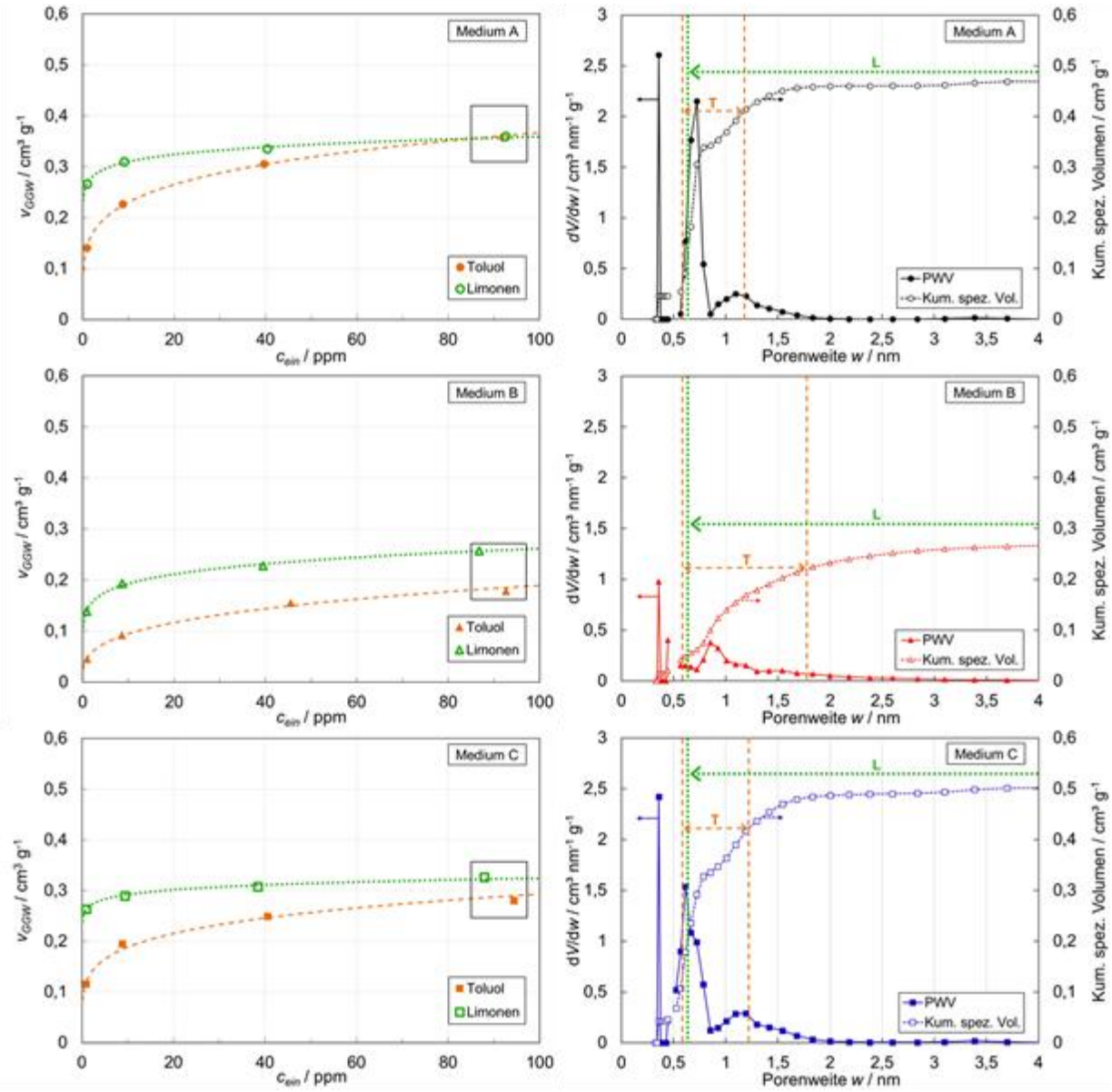


Abb. 39: Volumenbasierte Adsorptionsisothermen von Toluol und von Limonen (links) und Vergleich der gefüllten kumulativen spezifischen Volumina sowie Porenweitenbereiche der Aktivkohlen (rechts); Toluol: T, orange gestrichelt, Limonen: L, grün gepunktet; bei 23 °C und 50 % r. F.

In Abbildung 40 werden die sterisch nicht zugänglichen sowie die bei 90 ppm adsorbierten VOC-Volumina v_{GGW} jeweils mit den Porenvolumina der Aktivkohlen verglichen, die mithilfe der CO_2- und N_2-Adsorption ermittelt wurden. Dort ist für die jeweilige Aktivkohle zum einen das Volumen von Poren unterhalb von 34 nm zu sehen. Bis zu dieser Porenweite wurde die Auswertung der Stickstoffisotherme mittels der QSDFT vollzogen. Das Volumen von Poren ≤ 34 nm resultiert dabei aus der Addition der Porenvolumina, welche mit CO_2- (NLDFT) und mit N_2-Isothermen (QSDFT) bestimmt wurden. Außerdem ist in Abbildung 40 das Volumen von Poren ≤ 180 nm dargestellt. Dieses stellt jeweils die Summe des Volumens aus der Charakterisierung mit CO_2–Isothermen (NLDFT) und dem aus der N_2-Isotherme (bei einem Relativdruck von $p_{N_2}/p_{s,N_2} = 0{,}98$) nach der Gurvich-Regel (Gurvich 1915) berechneten Volumens dar. Bei einem Relativdruck von 0,98 werden entsprechend der Kelvin-Gleichung Poren unterhalb einer Weite von etwa ≤ 180 nm gefüllt.

Abbildung 40 ist zu entnehmen, dass unter Berücksichtigung des sterisch ausgeschlossenen Porenvolumens an allen drei Medien durch Limonen bei 90 ppm auch Poren oberhalb einer Weite von 34 nm jedoch unterhalb von 180 nm belegt werden. Somit sind neben den zugängigen Mikroporen auch Teile der Meso- und womöglich auch der Makroporen gefüllt. Diese nahezu vollständige Ausfüllung des verfügbaren Porenvolumens durch Limonen bei 90 ppm resultiert in einer Sättigung der Aktivkohle, woraus sich im Gegensatz zum Toluol ein Isothermenverlauf ergibt, der sich einem zur Abszisse annähernd parallelen Plateau annähert.

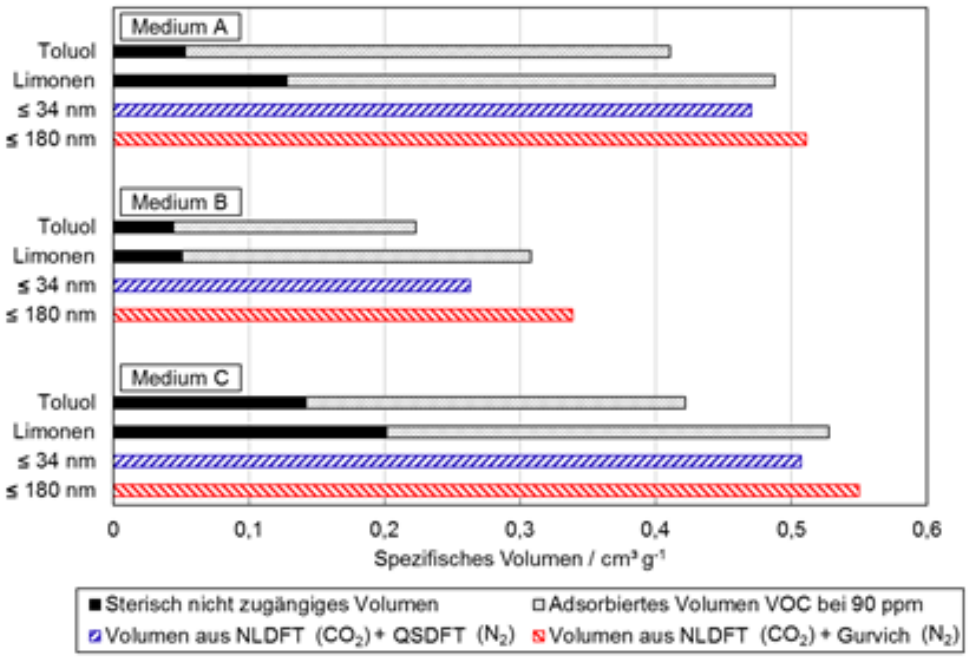


Abb. 40: Vergleich der spezifischen sterisch nicht zugänglichen und der spezifischen adsorbierten Volumina von Toluol und Limonen mit den spezifischen Aktivkohlevolumina ≤ 34 nm und ≤ 180 nm.

Adsorptionsdynamik

Zur Untersuchung der Adsorptionsdynamik werden, wie bereits dargestellt, die Durchbruchskurven verwendet. Die Unterschiede bei der Adsorptionsdynamik werden exemplarisch anhand der Adsorption der beiden Testsubstanzen Toluol und Limonen an den Medien A, B und C dargestellt. Hierzu sind in Abbildung 41 Durchbruchskurven von Toluol und Limonen bei Rohgasvolumenanteilen von 9 ppm an den drei untersuchten Medien dargestellt. Zu berücksichtigen ist, dass die Medien A und B mit einer Anströmgeschwindigkeit von 0,055 m/s getestet wurden und Medium C mit 0,18 m/s.

Zunächst werden die s-förmigen Durchbruchskurven von Toluol und Limonen an den Medien A und C miteinander verglichen. Anschließend erfolgt die Diskussion der konvexen Durchbruchskurven von Toluol und Limonen durch Medium B.

An Medium A sind sowohl der Initialdurchbruch als auch die folgenden Durchbruchswerte von Limonen höher als die von Toluol. Außerdem sind die Durchbruchskurven von Limonen steiler als die von Toluol. Es wird darauf hingewiesen, dass das auch bei den Versuchen mit Rohgasvolumenanteilen von 40 und 90 ppm der Fall ist. Dieser Sachverhalt wird auf folgenden Einfluss durch das Adsorptionsgleichgewicht zurückgeführt: Innerhalb von Adsorbensschüttungen bewegen sich Konzentrationsfronten von Substanzen, deren Isothermen größere Steigung aufweisen, langsamer durch das Adsorbensbett als jene von Adsorptiven mit geringerer Isothermensteigung. Da die Isotherme von Limonen an Medium A eine deutlich stärkere Krümmung aufweist und dadurch weniger stark ansteigt als die von Toluol, ist der Durchbruch von Limonen durch das dünne Medium schneller als der von Toluol. Der Einfluss der Isothermensteigung auf den Verlauf der Durchbruchskurven wurde auch von BIRKMANN (Birkmann 2018) bei der Adsorption von Propan an Zeolithen beobachtet. Der ermittelte Sachverhalt weist darauf hin, dass der Einfluss des Adsorptionsgleichgewichts auf die Adsorptionsdynamik gegenüber dem Einfluss der Kinetik überwiegt. Zwei Einflussfaktoren auf die Adsorptionskinetik lassen nämlich erwarten, dass Toluol die steileren Durchbruchskurven aufweist als Limonen. Da der freie Diffusionskoeffizient von Toluol größer ist als der von Limonen (Toluol: $D_{AB} = 8{,}83 \cdot 10^{-6}$ m²/s, Limonen: $D_{AB} = 6{,}27 \cdot 10^{-6}$ m²/s), wäre eigentlich bei Toluol ein schnellerer Stofftransfer und damit eine steilere Durchbruchskurve zu erwarten als bei Limonen. Außerdem ist die Triebkraft des Stofftransfers bei Toluol nach dem LDF-Ansatz größer aufgrund der größeren molaren Gleichgewichtskapazität im Vergleich zu Limonen (vgl. Abbildung 35). Der höhere Initialdurchbruch von Limonen bei den Versuchen mit 9 ppm wird auf die geringere Adsorptionskapazität im Vergleich zu Toluol und die daraus resultierende geringere stöchiometrische Zeit zurückgeführt.

Die Durchbruchskurven von 9 ppm Toluol und Limonen durch Medium C (siehe Abbildung 41 unten) unterscheiden sich nicht signifikant voneinander. Das ist plausibel, denn die Isothermen von Toluol und Limonen am Medium C weisen zwar unterschiedliche Steigungen auf (siehe Abbildung 35), doch sind diese Unterschiede weniger stark ausgeprägt als am Medium A. Zusätzlich ist die molare Gleichgewichtskapazität des Mediums C für Toluol und Limonen beinahe identisch. Das bedeutet weitgehend übereinstimmende stöchiometrische Zeiten von Toluol und Limonen und führt zu vergleichbaren Initialdurchbrüchen der beiden VOC an Medium C.

Die Durchbruchskurven von Toluol und Limonen weisen an Medium B (Abbildung 41, oben rechts) beide einen konvexen Verlauf auf. Der Durchbruch von Toluol erfolgt jedoch etwas schneller. Wie durch PRATSCH (Pratsch 1977) beschrieben, dominiert bei Systemen mit

unsymmetrischer, konvexer Durchbruchskurve der Einfluss der Kinetik auf die Adsorptionsdynamik. So scheint an Medium B die Ausprägung des konvexen Durchbruchsverlaufes von der Triebkraft der Adsorption gemäß LDF-Ansatz beeinflusst zu werden. Aufgrund der höheren Gleichgewichtskapazität von Medium B für Limonen bei 9 ppm (Abbildung 35) und entsprechend höherer Triebkraft scheint sich die Durchbruchskurve von Limonen im Gegensatz zu der von Toluol einer s-Form anzunähern. Ergänzend ist an dieser Stelle anzumerken, dass die Ronden von Medium B, die bei den Versuchen mit 9 ppm Toluol verwendet wurden, im Mittel um etwa 6 % schwerer und die Rohgasvolumenanteile etwa 3 % niedriger waren als bei den Experimenten mit Limonen. Da diese Abweichungen nur bei der Berechnung der Gleichgewichtskapazität berücksichtigt werden, ist der Vergleich der Durchbruchskurven von Toluol mit denen von Limonen als qualitativ zu werten. Bei Medienproben gleicher Masse wäre zu erwarten, dass die Durchbruchskurven von Toluol noch deutlich ungünstiger verliefen als die von Limonen.

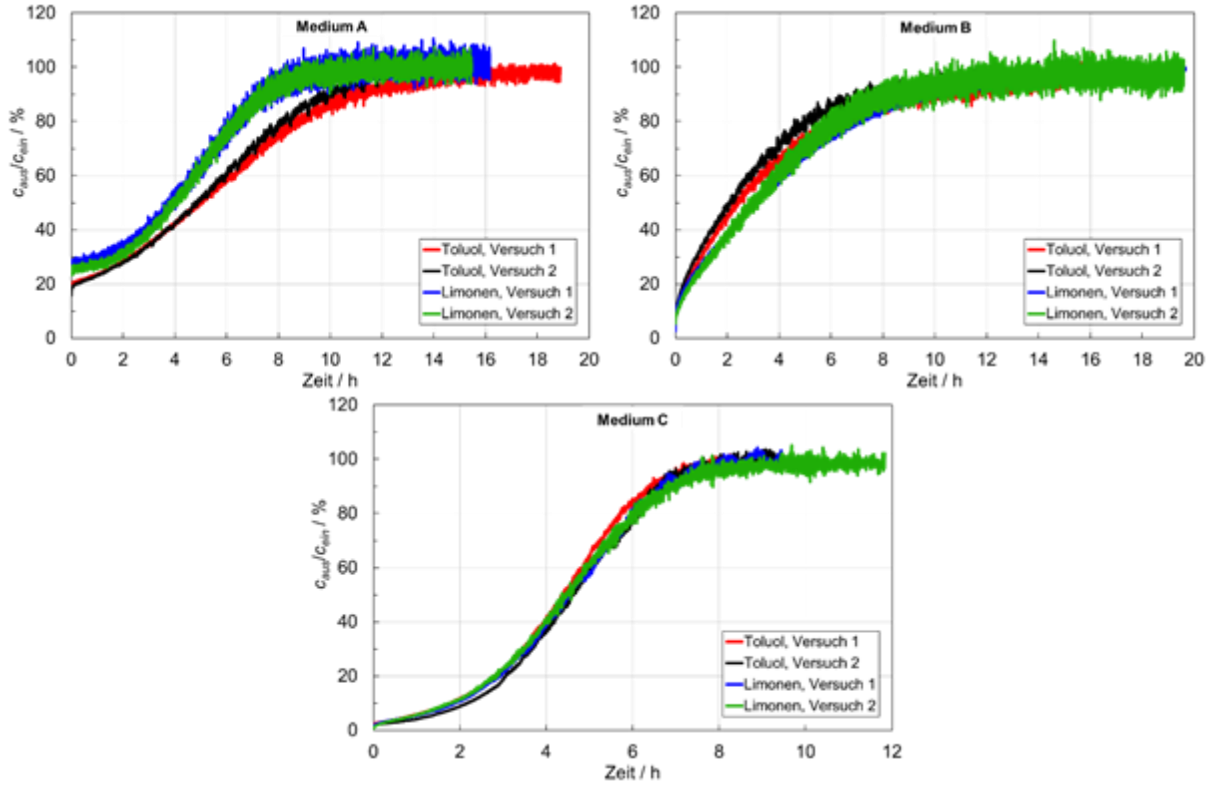


Abb. 41: Vergleich der DBK von Toluol und Limonen an den Medien A bis C (9 ppm, 23 °C, 50 % r. F., Medien A, B: 0,055 m/s, Medium C: 0,18 m/s).

2.2.3 Tests an Filtermedien mit RLT-relevanten Gemischen

Im Rahmen des Forschungsprojektes war es ein Ziel zu untersuchen, inwieweit die Ergebnisse von Tests mit Testsubstanzmischungen zu einem Mehrwert bei Normprüfungen führen würden. Im Fokus der Untersuchungen standen dabei VOC-Mischungen sowie Mischungen eines VOC mit der reaktiven Spezies Ozon. Gründe für die Ausrichtung auf diese Fragestellungen waren, dass in Innenräumen die VOC-Belastungen in der Regel als Gemische vorliegen und in der Literatur über Reaktionen von Ozon mit VOC berichtet wurde (z. B. Atkinson 2003).

Zur Untersuchung der Adsorption eines Gemisches aus zwei VOC wurden als Testsubstanzen Toluol und α-Pinen ausgewählt. Die Untersuchungen fanden an Medium A statt, sodass zum Vergleich von Durchbruchskurven und Gleichgewichtskapazitäten auf die bereits dargestellten Ergebnisse der Einzelkomponenten zurückgegriffen werden konnte.

Die Systematik bei den Durchbruchsversuchen war die, zunächst mit gleichen Konzentrationen, jeweils 9 ppm, von Toluol und Pinen zu testen und dann Versuche durchzuführen, bei denen jeweils die Konzentration einer der beiden Substanzen auf 90 ppm erhöht und die der anderen Substanz bei 9 ppm belassen wurde. Die weiteren Bedingungen bei den Durchbruchsversuchen, waren wie zuvor 23 °C, 50 % r. F. und eine Anströmgeschwindigkeit der Medienprobe von 0,055 m/s.

In den folgenden Abbildungen 42 bis 44 sind jeweils die Durchbruchskurven von Toluol und Pinen bei gleichzeitiger Dosierung in den Farben grün und blau dargestellt. Zum Vergleich sind die Durchbruchskurven der beiden Substanzen (Toluol gelb und Pinen rot) aus den Einkomponentenversuchen abgebildet.

In Abbildung 42 ist zu erkennen, dass bei dem Versuch mit jeweils 9 ppm Toluol und Pinen als Gemisch der Durchbruch beider Substanzen deutlich früher erfolgt als bei den Einkomponentenversuchen. Nach einer Stunde Versuchszeit ist der Pinendurchbruch bei der Beaufschlagung als Gemisch ca. 46 % und der Toluoldurchbruch ca. 78 % größer als bei Einzelbeaufschlagung. Der Durchbruch von Pinen ist quasi über die gesamte Versuchzeit 20 % höher als der von Toluol. Außerdem sind die Initialdurchbrüche beider Substanzen bei der Gemischadsorption ca. 10 % höher als bei Einzelbeaufschlagung.

Werden bei einem Durchbruchsversuch zeitgleich 90 ppm PInen und 9 ppm Toluol dosiert, sind die Durchbruchskurven der beiden Adsorptive fast identisch, siehe Abbildung 43. Das Vorhandensein von 9 ppm Toluol wirkt sich nur in geringem Maße auf die Form der Durchbruchskurve, die Durchbruchswerte und den Initialdurchbruch von Pinen aus. Die Durchbruchskurve von Toluol wird dagegen durch die höherdosierte Gemischkomponente Pinen maßgeblich verändert. Der Initialdurchbruch verdoppelt sich annähernd und der Durchbruch nach einer Stunde Versuchszeit ist ungefähr dreimal so hoch.

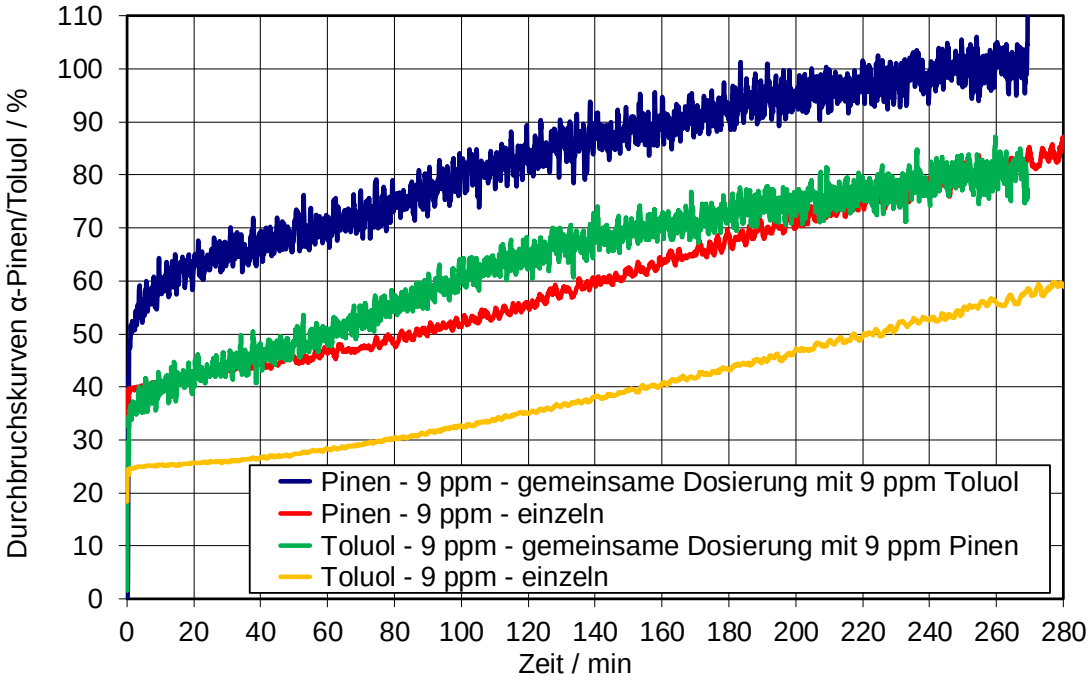


Abb. 42: Durchbruchskurven von jeweils 9 ppm Toluol und Pinen bei gemeinsamer und einzelner Dosierung (Medium A, 23 °C, 50 % r. F., 0,055 m/s).

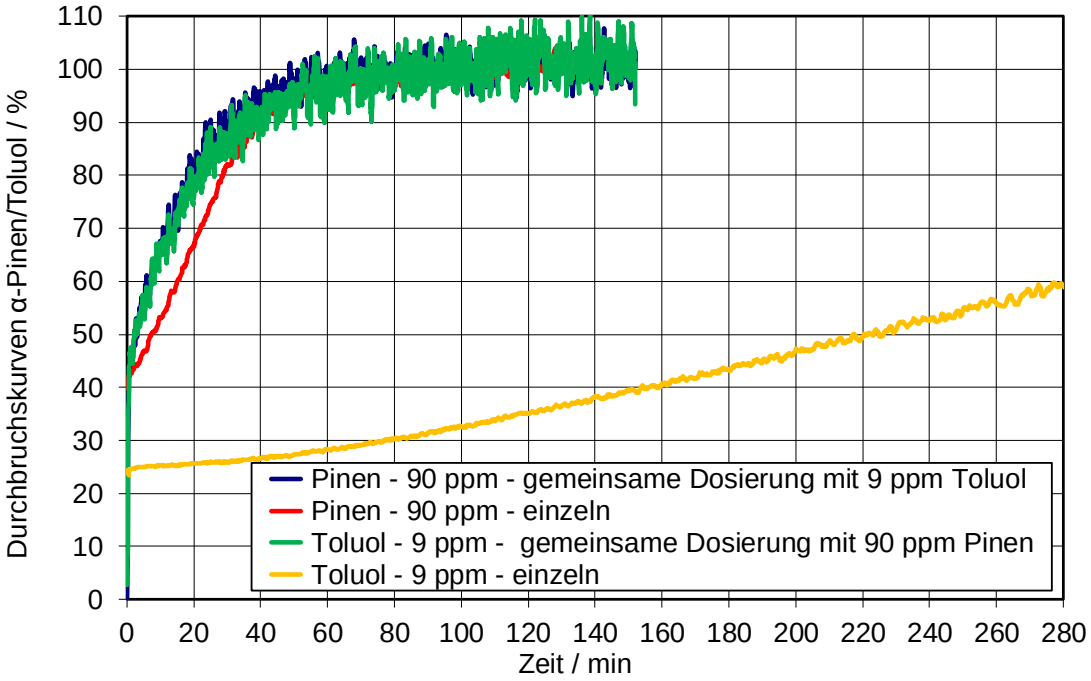


Abb. 43: Durchbruchskurven von 9 ppm Toluol und 90 ppm Pinen bei gemeinsamer und einzelner Dosierung (Medium A, 23 °C, 50 % r. F., 0,055 m/s).

Wird bei der Gemischadsorption die Konzentration von Toluol gegenüber Pinen erhöht, führt das zu den in Abbildung 44 dargestellten Durchbruchskurven. Bei einem Rohgasvolumenanteil von 90 ppm Toluol im Gemisch mit 9 ppm Pinen ist im Vergleich zu dem Einkomponentenversuch mit 90 ppm Toluol nur der Initialdurchbruch ca. 10 % höher und der Durchbruch in den ersten 40 min der Versuchszeit etwas höher. Bei dem niedriger dosierten Pinen ist bei der Gemischadsorption der Initialdurchbruch ebenfalls ungefähr 10 % höher als bei der Einzeladsorption, die Durchbruchskurve ist jedoch erkennbar höher. Nach einer Stunde der

Gemischadsorption ist der Pinen-Durchbruch ungefähr 65 % höher als bei der Einkomponentenadsorption.

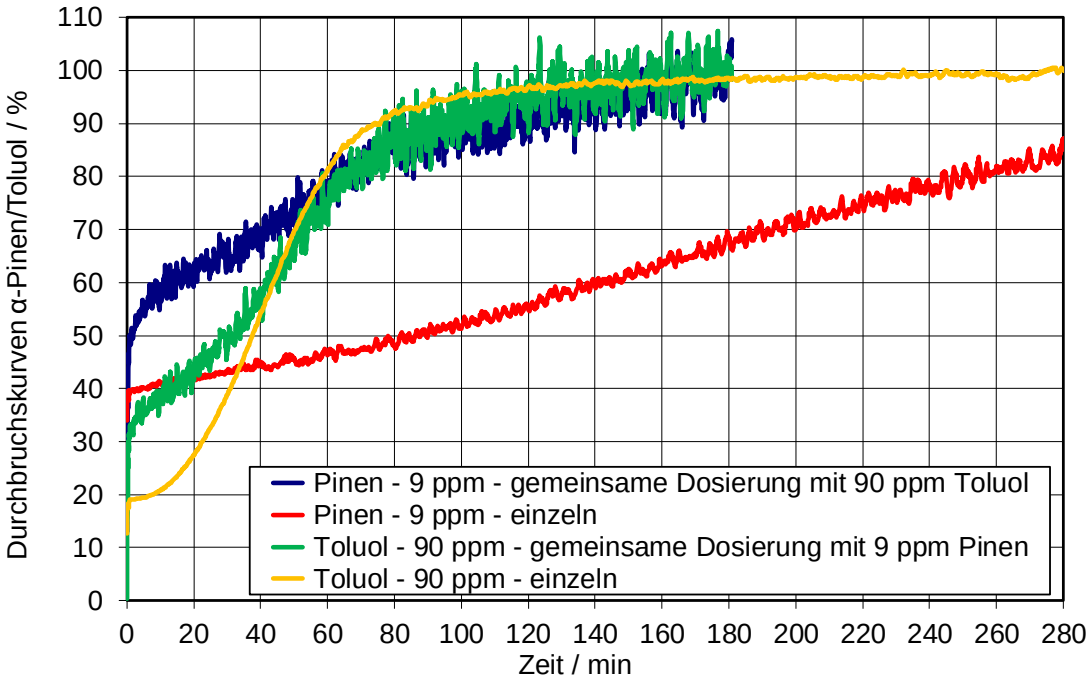


Abb. 44: Durchbruchskurven von 90 ppm Toluol und 9 ppm Pinen bei gemeinsamer und einzelner Dosierung (Medium A, 23 °C, 50 % r. F., 0,055 m/s).

Abbildung 45 zeigt die bei den Versuchen zur Gemisch- und der Einkomponentenadsorption pro Gramm Aktivkohle abschiedenen Volumina von Toluol und Pinen. Die Diskussion der Zugänglichkeit des Porensystems anhand der Komponenten Toluol und Limonen in Abschnitt 2.2.2.8 hatte verdeutlicht, dass abhängig von den Substanzeigenschaften nur ein Teil des theoretisch zur Verfügung stehenden Porenvolumens zur Adsorption zur Verfügung steht. So überrascht es nicht, dass alle dargestellten adsorbierten Volumina deutlich unterhalb des Wertes von ca. 0,5 cm³/g Porenvolumen von Medium A (siehe Tabelle 3) liegen. Erkennbar ist, dass die Summe der bei der Gemischadsorption adsorbierten Volumina nie die bei der Einzeladsorption maximal adsorbierten Volumina erreicht.

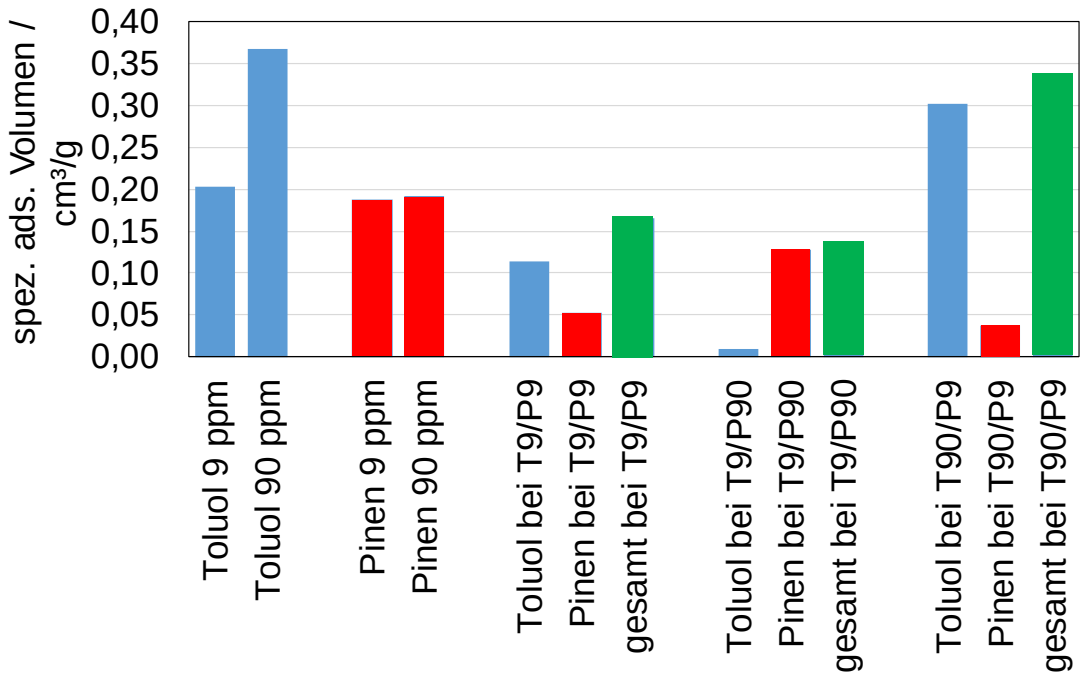


Abb. 45 Vergleich der spezifischen adsorbierten Volumina von Toluol und Pinen bei einzelner und gemeinsamer Dosierung bei verschiedenen Volumenanteilen an Medium 1.

Zum Thema Gemischadsorption wurden weitere Untersuchungen mit Gemischen aus Ozon und den Terpenen α-Pinen oder Limonen durchgeführt. Bei der experimentellen Durchführung bestätigte sich, dass es in Gemischen aus Terpenen mit Ozon in Umgebungsluft zu Reaktionen kommt. Dadurch wurde die Versuchsdurchführung erheblich beeinflusst.

Bei der Vorbereitung eines geplanten Durchbruchsversuchs mit einem Gemisch aus 9 ppm Pinen und 9 ppm Ozon wurde festgestellt, dass bei Einstellungen der Parameter für die Dosierung, die bei Einkomponentenversuchen zu Rohgasvolumenanteilen von 9 ppm führen, Rohgasvolumenanteile von nur ca. 8 ppm Ozon und ungefähr 3 ppm Pinen erzielt wurden. Eine Scan-Messung mit dem PTR-MS während der gleichzeitigen Zudosierung von Ozon und Pinen ergab die Detektion der protonisierten Massen MZ 43 und MZ 107, die nicht Pinen zugeordnet werden können und bei der Einkomponentendosierung von Pinen nicht auftreten. Die detektierten Massen MZ43 können laut Literatur auf Diazomethan oder Propen zurückzuführen sein, die Massen MZ 107 eventuell auf 2,4,6-Cycloheptatrien-1-on, 4-Methylen-2,5-Cyclohexadien-1 on. Für die Durchführung des Durchbruchsversuchs mit einem Gemisch mit jeweils 9 ppm Pinen und Ozon wurden die Dosier-Parameter angepasst. Die Versuchs-durchführung und insbesondere die Ergebnisauswertung wurden außerdem dadurch beeinträchtigt, dass die vom Ozonanalysator angezeigte Ozon-Konzentration bei gleichzeitiger Dosierung von Pinen anstieg. Das wird darauf zurückgeführt, dass durch die Reaktion des Terpens mit dem Ozon auch Partikel gebildet wurden, die das Messergebnis des Ozon-Analysators beeinflusst haben. Infolge dieser Schwierigkeiten waren die Messwerte für den Ozondurchbruch nicht verwertbar. In Abbildung 46 ist jedoch die Durchbruchskurve von Pinen durch Medium A bei gleichzeitiger Dosierung von Ozon, Rohgasvolumenanteilen von jeweils ca. 9 ppm, 23 °C, 50 % r. F. und einer Anströmgeschwindigkeit von 0,055 m/s dargestellt. Zum Vergleich ist die Durchbruchskurve aus dem Einkomponentenversuch mit 9 ppm Pinen ebenfalls abgebildet. Es ist zu erkennen, dass bei der gleichzeitigen Dosierung von Pinen mit Ozon der Pinendurchbruch wesentlich schneller erfolgt als bei der Einzeldosierung.

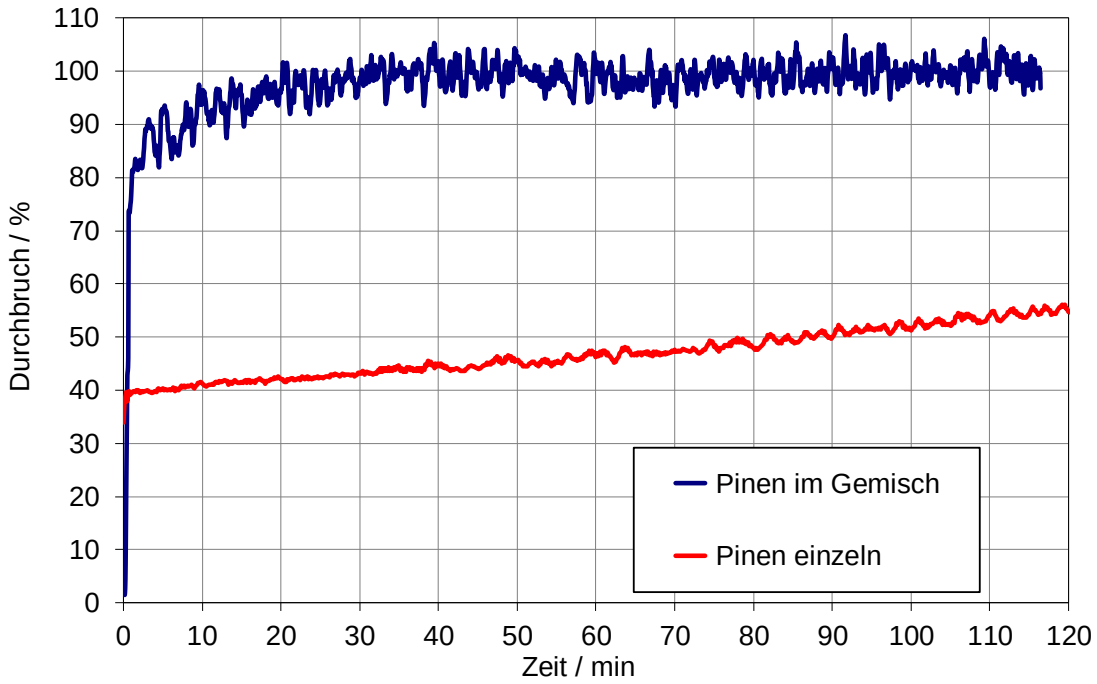


Abb. 46: Durchbruchskurven von Pinen (9 ppm) bei Einzeldosierung und gleichzeitiger Dosierung von 9 ppm Ozon (Medium A, 23 °C, 50 % r.F., 0,055 m/s).

Bei einem Versuch zur Gemischadsorption von Limonen und Ozon bei den gleichen Versuchsbedingungen wie zuvor für das Pinen-Ozon-Gemisch ergaben sich bei der Dosierung die gleichen Sachverhalte wie bei dem Versuch mit dem Pinen-Ozon-Gemisch. Erneut konnten mit Parameter-Einstellungen für die Dosierung, die bei Einkomponentenversuchen zu Rohgasvolumenanteilen von 9 ppm führen, nur geringere Rohgasvolumenanteile bereitgestellt werden, und es konnte nicht ausgeschlossen werden, dass die Messwerte des Ozon-Analysators beeinflusst wurden. Anders als bei dem Versuch mit Pinen und Ozon ergab die Scan-Messung mit dem PTR-MS bei der gleichzeitigen Zudosierung von Ozon und Limonen jedoch keine protonisierten Massen, die nicht Limonen zugeordnet werden konnten. Der Durchbruch von Limonen im Gemisch mit Ozon ist in Abbildung 47 dargestellt. Zum Vergleich ist die Durchbruchskurve von Limonen bei der Einzelkomponentenadsorption abgebildet. Auch der Durchbruch von Limonen erfolgt bei der Gemischadsorption mit Ozon wesentlich schneller.

Die Versuche zur Gemischadsorption eines Terpens zusammen mit Ozon haben bestätigt, dass es zu Reaktionen zwischen den Terpenen α-Pinen oder Limonen mit Ozon in Raum- oder Umgebungsluft kommen kann. Ein weiteres Ergebnis ist, dass die Aktivkohlekapazität sowohl für Pinen als auch für Limonen durch gleichzeitig beaufschlagtes Ozon wesentlich gesenkt wird. Der Einfluss von Ozon auf die Pinenabscheidung ist etwas größer als der auf die Limonenabscheidung. Das maßgebliche Ergebnis im Rahmen der untersuchten Fragestellung ist jedoch, dass Versuche mit Terpenen und Ozon nicht geeignet sind für eine standardisierte Prüfmethode.

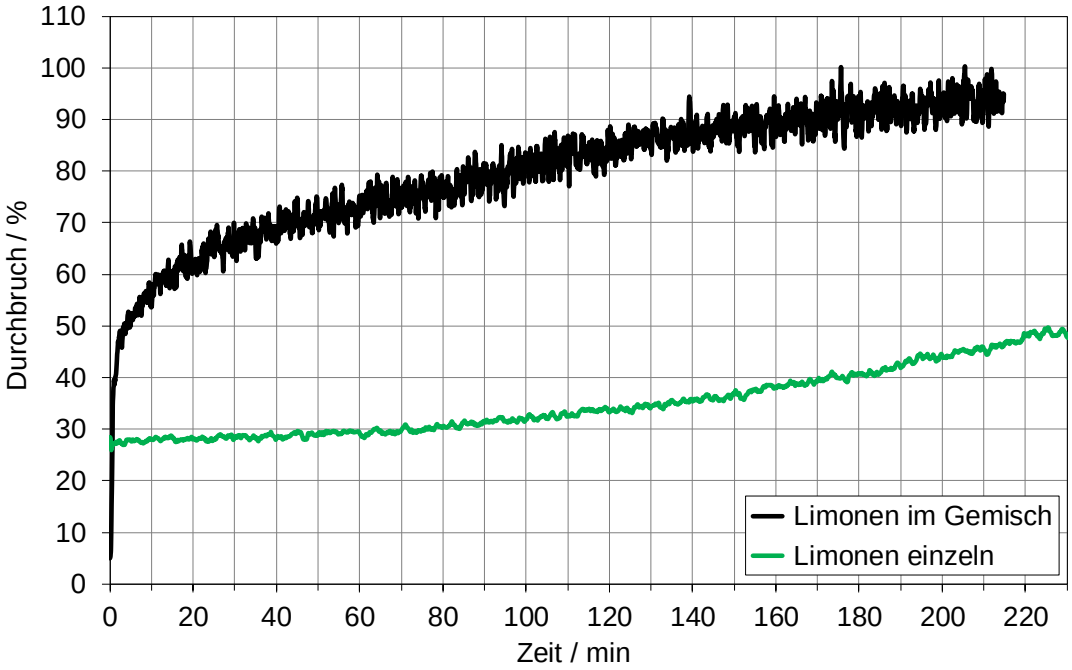


Abb. 47: Durchbruchskurven von Limonen (9 ppm) bei Einzeldosierung und gleichzeitiger Dosierung von 9 ppm Ozon (Medium A, 23 °C, 50 % r.F., 0,055 m/s).

2.2.4 Überprüfung und Optimierung des Modellierungsschemas für Durchbruchskurven

In dem Vorgängerprojekt wurden folgende drei Vorhersagemethoden erarbeitet und validiert um Durchbruchskurven oder -abschnitte vorhersagen zu können, und dadurch den Messaufwand zur Bewertung der adsorptiven Leistung von Filtermedien zu reduzieren. Die Umsetzung der Vorhersagemethoden basiert auf zwei semi-empirischen Gleichungen (Yoon-Nelson- und Wheeler-Jonas-Gleichung).

Methode 1: Vorhersage der Durchbruchskurven bei niedrigen Konzentrationen (0,9 und 0,09 ppm) anhand der Messdaten bei 9, 90 und zusätzlich 40 ppm unter Verwendung der Wheeler-Jonas-Gleichung (Wheeler 1969; Jonas und Rehrmann 1972):

$$t_{DB} = \frac{m \cdot X_{GGW}}{\dot{V} \cdot c_{ein}} - \frac{\rho_b \cdot X_{GGW}}{k_v \cdot c_{ein}} \cdot ln\left(\frac{1 - \frac{c_{aus}}{c_{ein}}}{\frac{c_{aus}}{c_{ein}}}\right) \qquad 3$$

Mit diesem Ansatz kann die Durchbruchszeit t_{DB} eines Durchbruches (c_{aus}/c_{ein}) mit Hilfe zweier Terme berechnet werden. Der erste Term der rechten Seite dieser Gleichung beschreibt das Verhältnis aus der Kapazität eines Festbettes gegenüber der betrachteten Substanz (m: Adsorbensmasse, X_{GGW}: Gleichgewichtsbeladung pro Adsorbensmasse) und der pro Zeiteinheit zugeführten Adsorptivmasse ($\dot{V}$: Volumenstrom). Dieser Term wird in der Literatur auch als stöchiometrische Zeit t_s bezeichnet und ist die Zeit bis zu einem normierten Durchbruch von 50 %. In dem zweiten Term der rechten Seite wird der Einfluss der Kinetik über den Massentransferkoeffizienten k_v sowie die Dichte des Festbettes bzw. des adsorptiven Mediums ρ_b berücksichtigt. Die Vorgehensweise bei der Verwendung der Methodik ist in Abbildung 48 am Beispiel der Vorhersage der Durchbruchskurve bei 0,9 ppm Toluol am Medium A schematisch dargestellt.

Zur Vorhersage der Durchbruchskurve wird zum einen, wie die Abbildung 48 zeigt, die Gleichgewichtsbeladung bei 0,9 ppm mit Hilfe der Freundlich-Gleichung aus den Gleichgewichtsbeladungen bei 90, 40 und 9 ppm bestimmt. Zum anderen erfolgt die Vorhersage des Massentransferkoeffizienten bei 0,9 ppm über eine lineare Funktion aus den mittleren Massentransferkoeffizienten bei 90, 40 und 9 ppm.

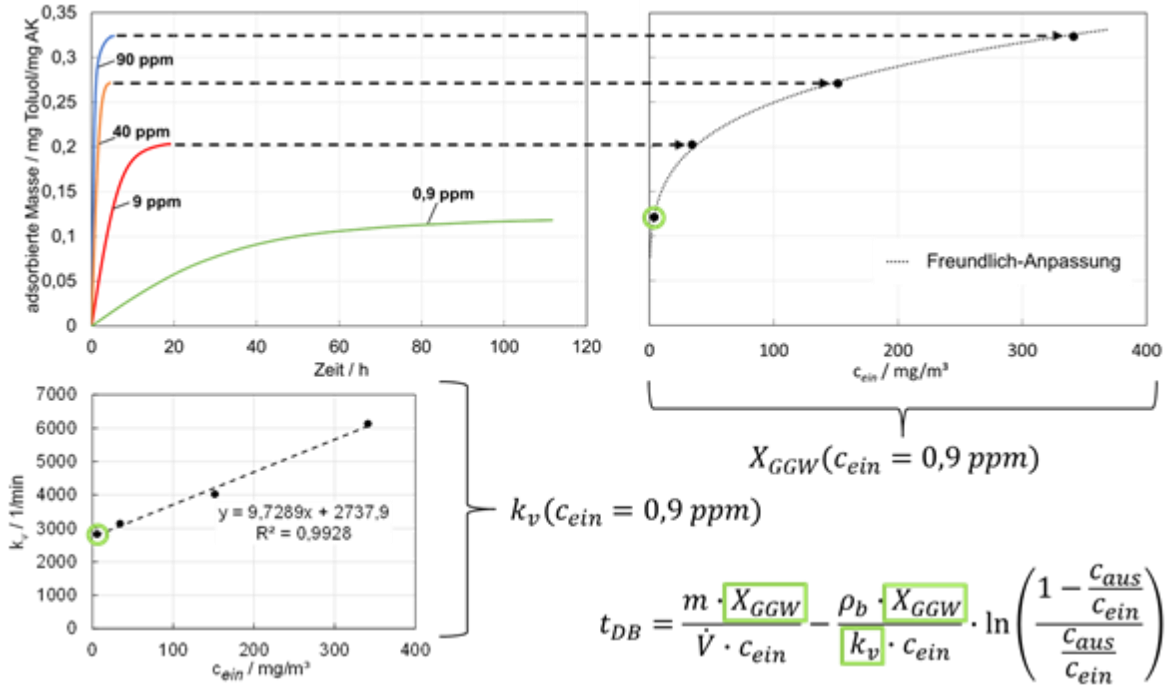


Abb. 46: Schematische Darstellung der Vorhersage einer Durchbruchskurve bei 0,9 ppm Toluol bei Standardbedingungen anhand von Messdaten bei 90, 40 und 9 ppm am Medium A.

Methode 2: Vorhersage des weiteren Verlaufs von Durchbruchskurven nach einer Messung bis zu einem normierten Durchbruch von 50 % bei jeweiliger Konzentration mithilfe der Yoon-Nelson-Gleichung (Yoon und Nelson 1984):

$$t_{DB} = t_s - \frac{1}{k^*} \cdot \ln\left(\frac{1 - \frac{c_{aus}}{c_{ein}}}{\frac{c_{aus}}{c_{ein}}}\right) \qquad 4$$

Dieser Ansatz entspricht in seiner Form dem von Wheeler und Jonas. Der erste Term ist analog zum Wheeler-Jonas-Ansatz die stöchiometrische Zeit t_s (Zeit bis zu einem Durchbruch von 50 %). Der Faktor vor dem Logarithmus ist ein reziproker Massentransferkoeffizient k^*.
Abb. 47ildung 49 veranschaulicht die Vorgehensweise zur Vorhersage der Durchbruchskurven bei 90, 9 und 0,9 ppm Toluol bei 23 °C und 50 % r. F. am Medium A. Aus den Messungen bis zu einem Durchbruch von 50 % wird sowohl die stöchiometrische Zeit t_s als auch der Geschwindigkeitskoeffizient k^* bestimmt. Mit dem mittleren Geschwindigkeitskoeffizienten sowie der stöchiometrischen Zeit erfolgt anschließend die Berechnung der weiteren Verläufe der Durchbruchskurven bis zum Gleichgewicht.

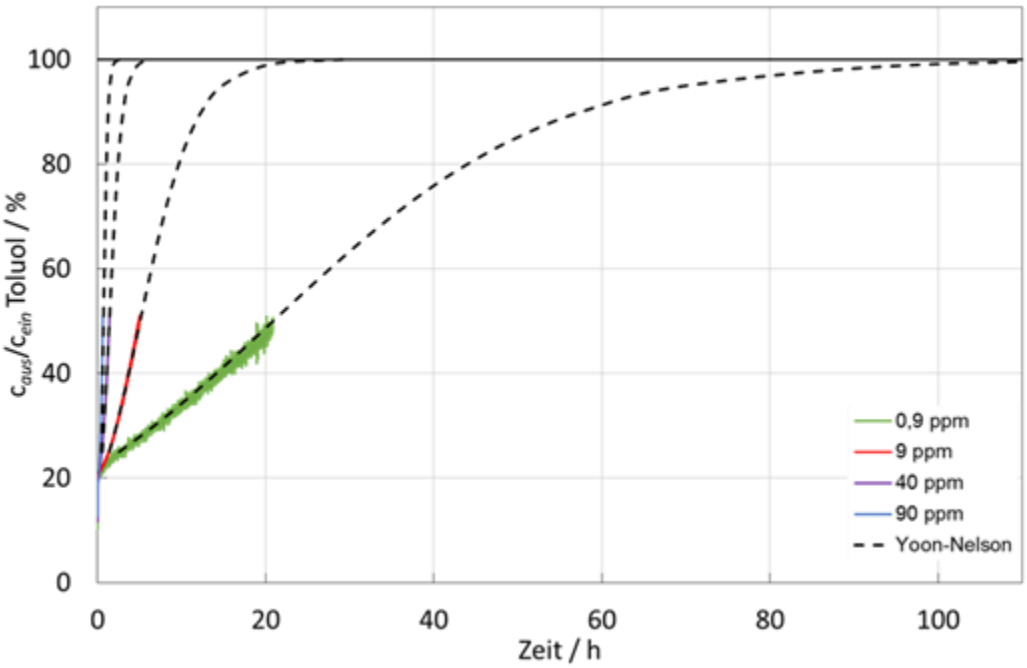


Abb. 47: Vorhersage von Durchbruchskurven mit Hilfe der Yoon-Nelson-Gleichung.

Methode 3: Kombination der Methode 1 und der Methode 2:

Bei der Überprüfung der Kombination der beiden bereits vorgestellten Methoden werden Durchbruchskurven bei höheren Konzentrationen (90, 40 und 9 ppm) nur bis zum 50-%-Durchbruch betrachtet. Mit Hilfe der Yoon-Nelson-Gleichung wurden die weiteren Verläufe der Durchbruchskurven vorhergesagt, aus denen mithilfe der Massenbilanz (Gleichung 2) die Kapazität bei der jeweiligen Konzentration berechnet werden konnte. Die daraus bestimmten Kapazitäten können anschließend in Form von Isothermen aufgetragen und daraus die Kapazität bei beispielsweise 0,9 oder 0,09 ppm berechnet werden. Aus den nach dem Yoon-Nelson-Ansatz berechneten Durchbruchskurven wurden zudem die mittleren Massentransferkoeffizienten k_v der Wheeler-Jonas-Gleichung bestimmt. Aus der Darstellung in Abhängigkeit von der Toluolkonzentration kann eine Vorhersage des Massentransferkoeffizienten bei 0,9 ppm oder 0,09 ppm vorgenommen werden.

In Abbildung 50 werden die drei beschriebenen Vorhersagemethoden zunächst für die Adsorption von Toluol mit den experimentellen Durchbruchskurven verglichen. Betrachtet man die Durchbruchskurven bei 0,9 ppm für die drei untersuchten Medien wird deutlich, dass die s-förmigen Durchbruchskurven (Medium A und C) gut vorhergesagt werden. Die Durchbruchskurve für das Medium B ist zwar ebenfalls zufriedenstellend vorhergesagt, die konvexe Form der Durchbruchskurve jedoch nicht exakt abgebildet. Letzteres ist auf die mathematische Form der verwendeten semi-empirischen Gleichungen zurückzuführen, mit denen s-förmige Durchbruchskurven mit einem Wendepunkt bei dem normierten Durchbruch von 50 % berechnet werden. Hinsichtlich der Methodik 2 (Yoon-Nelson-Ansatz) und Methodik 3 (Kombination des Yoon-Nelson- und des Wheeler-Jonas-Ansatzes) wurde gegenüber dem Vorgängerprojekt eine Optimierung vorgenommen. So wurde festgestellt, dass die Durchbruchskurven nach einer partiellen Messung sehr gut vorhergesagt werden, wenn Daten oberhalb von 10 % des Initialdurchbruches für die Anpassung verwendet werden.

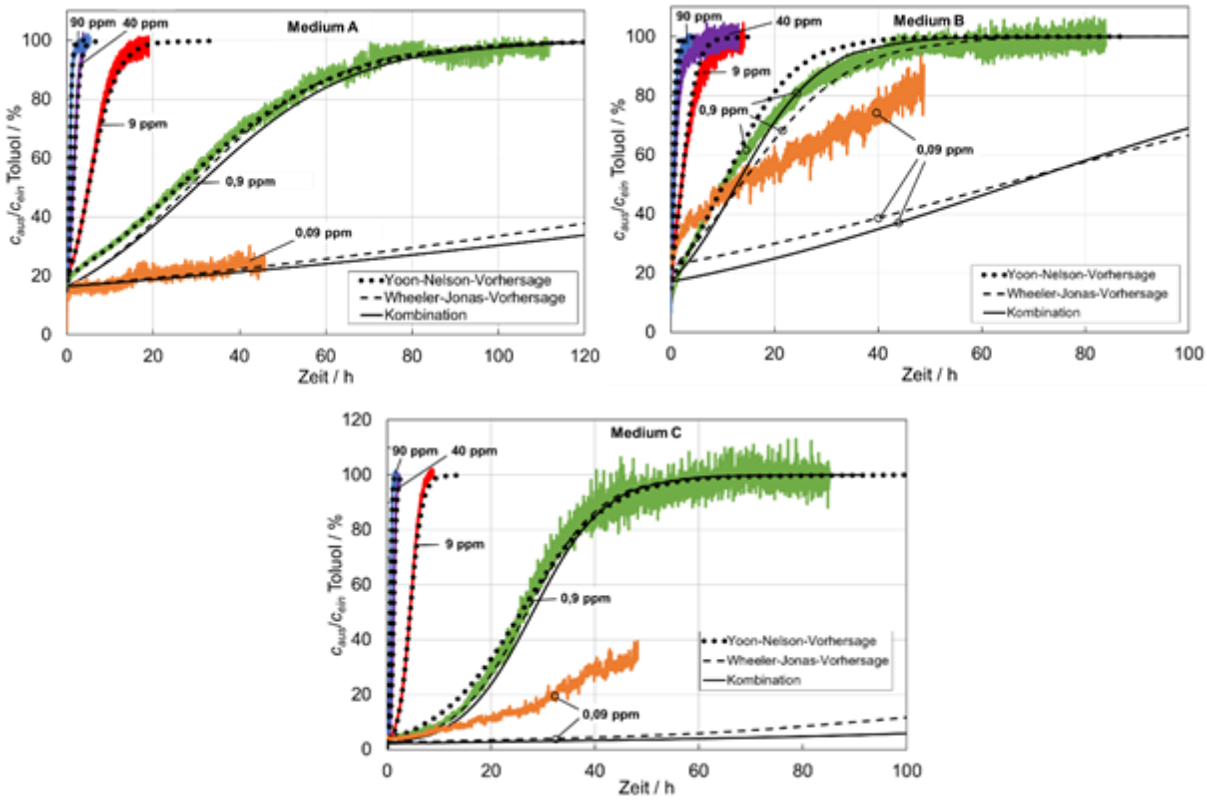


Abb. 48: Vergleich der berechneten Durchbruchskurven von Toluol bei Verwendung der Freundlich-Isotherme mit den experimentell ermittelten. (Versuchsbedingungen: 0,09 - 90 ppm, 23 °C, 50 % r. F., Medium A und B: 5,5 cm/s, Medium C: 18 cm/s).

Bei dem Vergleich der berechneten und experimentell ermittelten Durchbruchskurven (Abbildung 50) für Schadgaskonzentration von 0,09 ppm Toluol wird deutlich, dass nur für das Medium A eine zufriedenstellende Vorhersage erzielt wird. Die Adsorptionsleistung für die Medien B und C werden mittels Vorhersage deutlich überschätzt. Dies ist im Wesentlichen darauf zurückzuführen, dass mithilfe der Freundlich-Gleichung anhand der Messdaten bei 90, 40 und 9 ppm eine zu hohe Kapazität bei 0,09 ppm vorhergesagt wird. Um diesem Problem zu begegnen, wurde eine Kombination der Freundlich- mit der Henry-Isothermengleichung validiert.

Ein Vergleich der experimentellen Durchbruchskurven von Limonen mit den Vorhersagen nach den drei untersuchten Methoden ist in Abbildung 51 zu sehen. In Analogie zu den Ergebnissen mit Toluol, wird die s-förmige Durchbruchskurve bei 0,9 ppm am Medium C am besten vorhergesagt. Am Medium A ist im Fall des Toluols eine schlechtere Vorhersage mittels Methodik 2 und 3 erkennbar. Diese ist hauptsächlich auf eine Überschätzung des Massentransferkoeffizienten k_v der Wheeler-Jonas-Gleichung (Gleichung 3) zurückzuführen. Die schlechtesten Vorhersagen werden am Medium B mit der stark ausgeprägten konvexen Form erzielt.

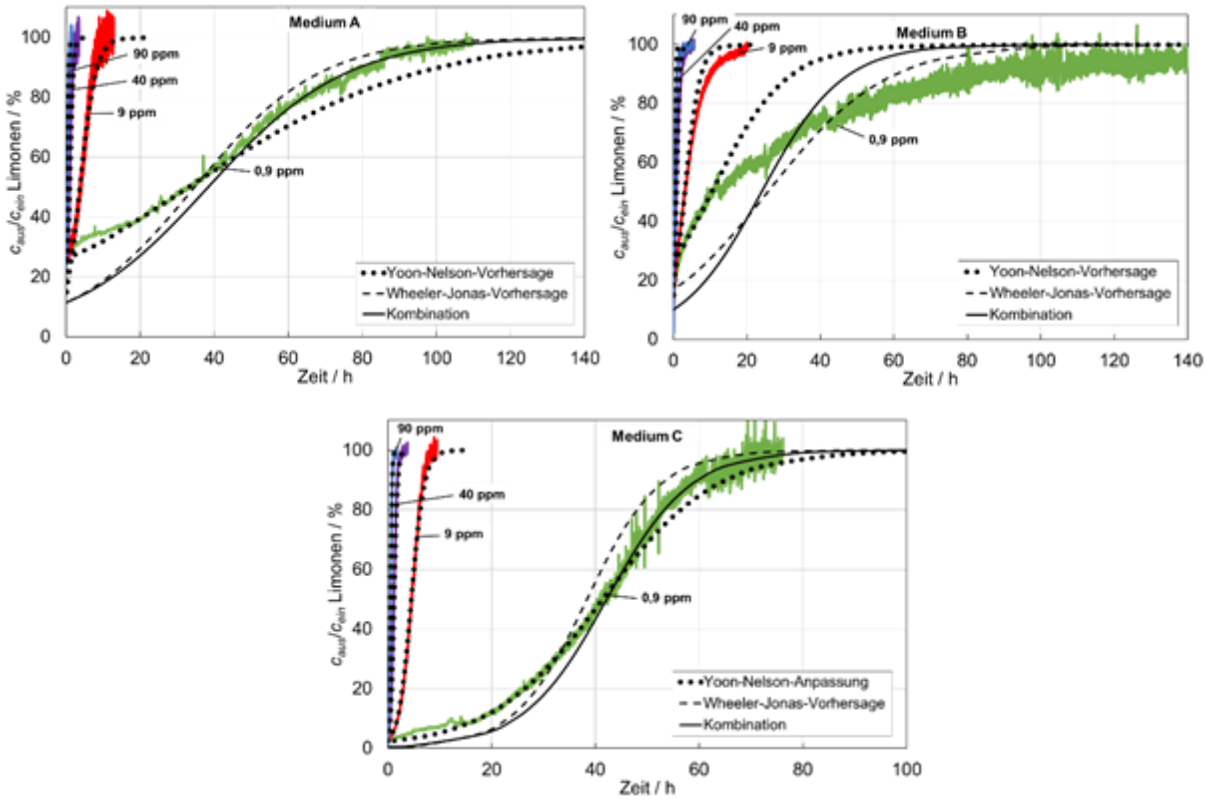


Abb. 49: Vergleich der Durchbruchskurven von Limonen bei Verwendung der Freundlich-Isotherme mit den experimentell ermittelten (Versuchsbedingungen: 0,09 - 90 ppm, 23 °C, 50 % r. F., Medium A und B: 5,5 cm/s, Medium C: 18 cm/s).

2.2.4.1 Dynamische Simulation / LDF-Ansatz

Um sowohl die s-förmigen als auch die konvexen Durchbruchskurven vorhersagen zu können, wurde neben den relativ einfachen semi-empirischen Ansätzen die Vorhersage mittels einer dynamischen Simulation untersucht. Diese basiert auf dem dispersed-plug-flow-Modell (Gleichung 5) und dem LDF-Ansatz (Linear Driving Force, Gleichung 6).

$$\frac{\partial c_{i,g}}{\partial t} = D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 c_{i,g}}{\partial z^2} - \frac{u_0}{\varepsilon_L} \cdot \frac{\partial c_{i,g}}{\partial z} - \frac{1-\varepsilon_L}{\varepsilon_L} \cdot \rho_P \cdot \frac{\partial \overline{X_i}}{\partial t} \qquad 5$$

$$\frac{\partial \overline{X_i}}{\partial t} = k_{eff} \cdot \left(X_{i,GGW} - \overline{X_i}\right) \qquad 6$$

Der axiale Dispersionkoeffizient D_{ax} in Gleichung 5 kann mithilfe einer empirischen Korrelation von Wen und Fan [1975] abgeschätzt werden:

$$\frac{1}{Pe_{ax}} = \frac{0{,}3}{Re\,Sc} + \frac{0{,}5}{1 + 3{,}8 \cdot (Re\,Sc)^{-1}} \qquad 7$$

Zur Berechnung des pauschalen Stoffübergangskoeffizienten k_{eff} in Gleichung 6 werden im Rahmen des Projektes die Ansätze von Glueckauf (Gleichung 8) und von Mersmann betrachtet (Gleichung 9):

$$k_{eff} = 15 \cdot \frac{D_{eff}}{r_p^2} \qquad 8$$

$$k_{eff} = 15 \cdot \frac{D_{eff}^*}{r_p^2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\rho_p}{\varepsilon_p} \cdot \frac{\partial \overline{X_i}}{\partial c_{i,g}}} \qquad 9$$

Nach dem Ansatz von Glueckauf (Gleichung 8) ist der pauschale Stoffübergangskoeffizient k_{eff} konstant, während k_{eff} nach dem Mersmann-Ansatz eine Funktion der Beladung bzw. der Isothermensteigtung ist.

Zur Lösung des Gleichungssystems wurde die kommerzielle Software ASPEN Adsorption V10 verwendet. Neben der Berechnung von Durchbruchskurven konnten mithilfe eines iterativen Anpassungs-Tools die effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} (Gleichungen 8 und 9) aus den experimentellen Daten ermittelt werden. In Abbildung 52 werden experimentelle Durchbruchskurven von Toluol und in Abbildung 53 diejenigen von Limonen mit den iterativ angepassten verglichen.

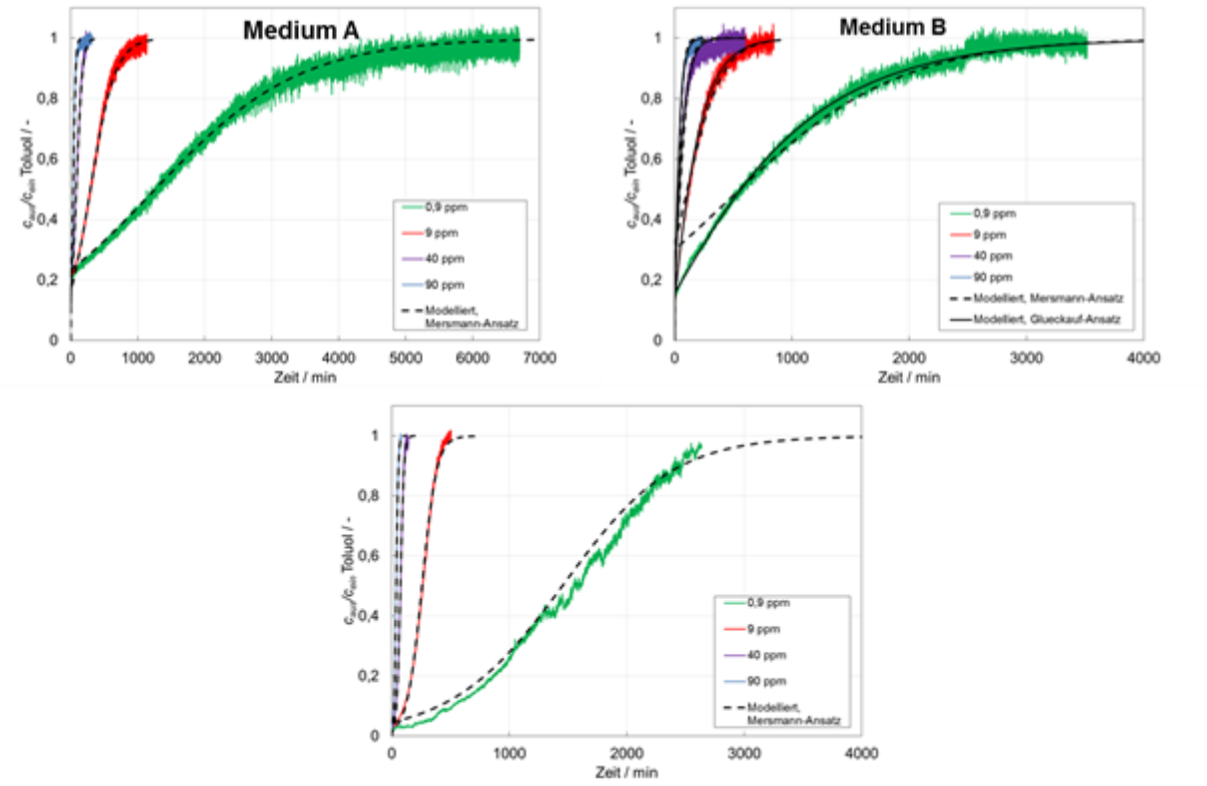


Abb. 50: Vergleich der experimentell ermittelten Durchbruchskurven von Toluol mit den angepassten mittels dynamischer Simulation (Verwendung der Freundlich-Isotherme). Versuchsbedingungen: 0,09 - 90 ppm, 23 °C, 50 % r. F., Medium A und B: 5,5 cm/s, Medium C: 18 cm/s.

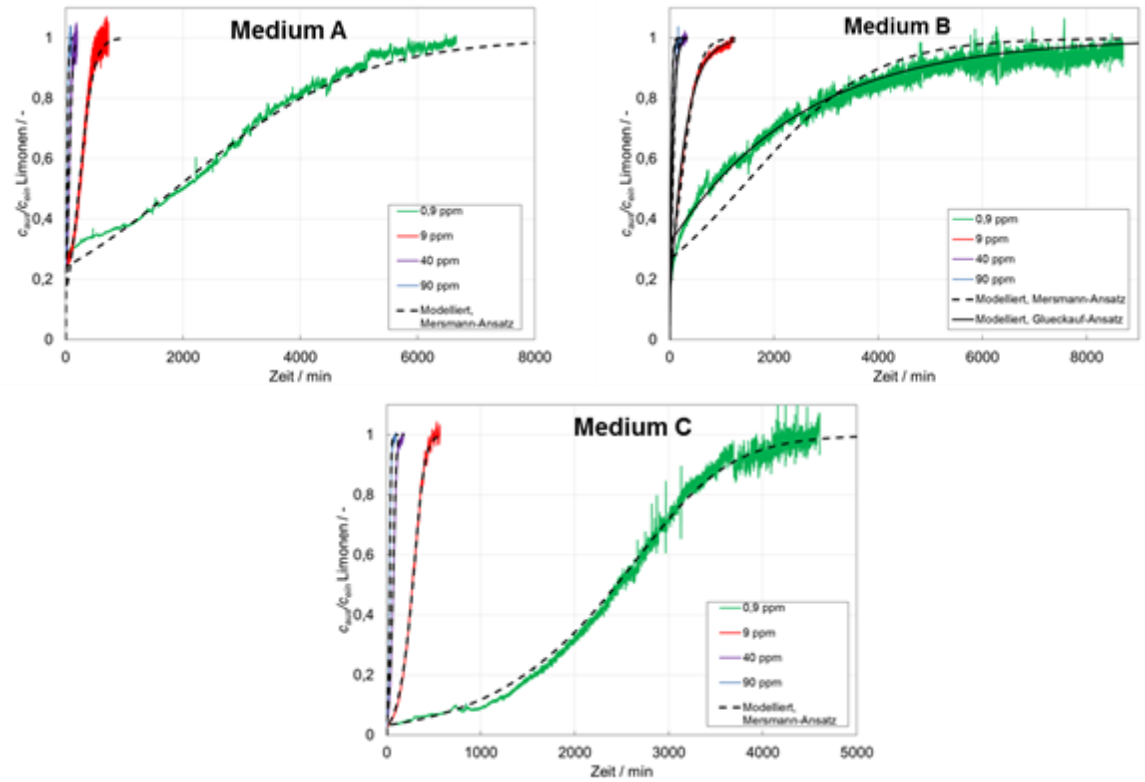


Abb. 51: Vergleich der experimentell ermittelten Durchbruchskurven von Limonen mit den angepassten mittels dynamischer Simulation (Verwendung der Freundlich-Isotherme). Versuchsbedingungen: 0,09 - 90 ppm, 23 °C, 50 % r. F., Medium A und B: 5,5 cm/s, Medium C: 18 cm/s.

Wie den Abbildungen 52 und 53 zu entnehmen ist, lassen sich die s-förmigen Durchbruchskurven zufriedenstellend mittels des Mersmann-Ansatzes beschreiben. Die Modellierung der konvexen Durchbruchskurven am Medium B gelingt mit dem Glueckauf-Ansatz besser als mit dem Mersmann-Ansatz. Im Rahmen der Anpassung des effektiven Diffusionskoeffizienten $\boldsymbol{D_{eff}}$ wurde zudem festgestellt, dass das $\boldsymbol{D_{eff}}$ mit abnehmender Konzentration kleiner wird. Dieser Zusammenhang lässt sich mithilfe einer linearen Funktion beschreiben. Folglich ist eine Vorhersage der Durchbruchskurven bei bspw. 0,9 ppm anhand der Messdaten und einer Anpassung bei 90, 40 und 9 ppm möglich.

2.2.5 Ergebnisauswertung AP1 und Validierung der Prüfmethodik nach Norm

Die in diesem Forschungsvorhaben an drei verschiedenen Medien durchgeführten systematischen Untersuchungen zur Adsorption der sechs VOC Benzol, Ethylbenzol, o-Xylol, Styrol, α-Pinen und Limonen im Vergleich zu der von Toluol haben gezeigt, dass nicht nur die Eigenschaften der Adsorptive, sondern auch die der Sorbentien maßgeblichen Einfluss auf das Adsorptionsergebnis haben. So kann nicht allein auf Basis der Adsorptiveigenschaften die Kapazität eines Filtermediums zur Abscheidung einer von Toluol verschiedenen Substanz ermittelt werden. Es wurden jedoch Tendenzen zur Einschätzung der Aktivkohlekapazität für die untersuchten Substanzen im Vergleich zu Toluol herausgearbeitet. Wie erwartet war die Kapazität aller drei Medien für Benzol, das am leichtesten flüchtige der untersuchten Adsorptive, am geringsten. Es hat sich bei den Versuchen an den untersuchten Medien jedoch nicht bestätigt, dass Limonen, das am wenigsten flüchtige Adsorptiv, immer am besten

abgeschieden wird. Mit Hilfe der Ergebnisse zur Sorbenscharakterisierung und Kenntnissen über den Molekülaufbau konnten die Ergebnisse der Durchbruchsversuche mit den Substanzen Toluol und Limonen nachvollzogen werden. Eine verlässliche Methode zur Bestimmung der Abscheidekapazität von Sorbentien für die sechs untersuchten VOC nur auf der Basis bekannter Adsorptionskapazitäten der Aktivkohlen für Toluol konnte jedoch nicht abgeleitet werden. Im Hinblick auf die Evaluierung der in DIN EN ISO 10121 vorgegebenen Prüfsubstanz Toluol kann aber festgestellt werden, dass sich die Kapazitäten der untersuchten Medien für Toluol im Mittelfeld bewegten. So erscheint Toluol als Prüfsubstanz für Vergleichstests als durchaus geeignet. Sollte ein sorptives Medium gezielt zur Abscheidung einer von Toluol verschiedenen Substanz vorgesehen sein, so sollte, wie in der Norm angeraten, mit ebendieser getestet werden.

Die Versuche zur Mehrkomponentenadsorption mit den zwei VOC Toluol und Pinen haben gezeigt, dass allein durch eine zusätzliche Prüfsubstanz das Testsystem viele weitere Freiheitsgrade bekommt, wodurch die Beurteilung des getesteten Mediums weiter erschwert wird. Hinzu kommt, dass die Versuchsdurchführung bei Tests mit Prüfsubstanzgemischen erheblich kompliziert wird, durch die Notwendigkeit mehrerer oder hochwertigerer Analysatoren oder Reaktionen der Gemischkomponenten miteinander. Für Normprüfungen haben sich Durchbruchsversuche mit Prüfsubstanzgemischen als nicht geeignet qualifiziert. Die in der Norm vorgegebenen Tests mit einzelnen Prüfsubstanzen in Luft als Trägergas werden daher als sinnvolle Vorgabe erachtet.

2.3 AP 2 – Alterung adsorptiver RLT-Filter und Medien

Aktivkohlen altern auf verschiedene Weise im Laufe der Betriebszeit. Das geschieht zum einen durch den Prozess der Adsorption selbst, bei dem die innere Oberfläche des Adsorbens belegt und verändert wird und wodurch Adsorptionsleistung und -kapazität abnehmen. Durch einige Substanzen kann die Oberflächenchemie der Aktivkohle verändert werden. Außerdem kann eine Alterung durch Veränderung der strukturellen Eigenschaften stattfinden. Ursache dafür können mechanische Einwirkungen oder das Blocken von Poren durch bestimmte Substanzen sein.

In Arbeitspaket 2 wurden real gealterte Aktivkohlen aus Filterelementen für Lüftungsanlagen hinsichtlich ihrer Adsorptionsleistung und -kapazität sowie ihrer chemischen und strukturellen Eigenschaften untersucht und mit typgleichem neuwertigen Material verglichen. Weiterhin wurde an ebenfalls typgleichem neuwertigem Material untersucht, ob es möglich ist, die Alterung im realen Filtereinsatz durch verschiedene Behandlungsmethoden künstlich und in deutlich geringerer Zeit herbeizuführen. Als Behandlungsmethoden wurden neben der Durchströmung der Aktivkohle mit Luft mit höherer Temperatur und relativer Feuchte auch die Behandlung mit Ozon und α-Pinen zur Veränderung der Oberflächenchemie eingesetzt. In diesem Rahmen wurden auch die Auswirkungen des Ausheizens von Aktivkohle bei 1000 °C auf die Porenstruktur und die Adsorptionskapazität für Toluol und Limonen überprüft und Wasserdampfisothermen von adsorptiven Filtermedien ermittelt. Die Voruntersuchungen werden nachfolgend separat erläutert.

Das Arbeitspaket „Alterung“ des Projektes wurde anhand von zwei verschiedenen Filtertypen bearbeitet, siehe Tabelle 13. Hierzu wurden real in der Lüftungsanlage eines europäischen Großflughafens gealterte Filterkartuschen beschafft, von denen typgleiche neuwertige Filter mit vergleichbarer Aktivkohle verfügbar waren. Die Untersuchungen wurden an dem Filtermedium, d. h. den Aktivkohlepellets, der Filter durchgeführt.

Außerdem wurden 17 Taschenfilter seitens der Industrie zur Verfügung gestellt, von denen 4 in einer Lüftungseinrichtung der FE 2 über 9 Monate der realen Alterung im Betrieb ausgesetzt wurden und die anderen für die Vergleichstests verwendet wurden. In diesem Fall wurden die kompletten Filter getestet.

Tab. 13: Untersuchte Filter hinsichtlich Alterung.

Kennzeichnung	Filtertyp	Medium	Betriebssituation
Filter RA1	Filterpatrone	AK-Pellets	Außenzuluft eines Flughafengebäudes
Filter RA2	Taschenfilter	Kombinationsmedium	Außenzuluft eines Labors von FE 2

2.3.1 Voruntersuchungen und Methoden der künstlichen Alterung

Vor der Festlegung der drei Behandlungsmethoden zur künstlichen Alterung wurden zu zwei Fragestellungen Voruntersuchungen durchgeführt. Zum einen wurden die Auswirkungen des Ausheizens von Aktivkohle bei 1000 °C auf die Porenstruktur und die Adsorptionskapazität für

Toluol und Limonen überprüft. Zum anderen wurden mit dem Ziel, den Einfluss der Luftfeuchte auf das Adsorptionssystem zu charakterisieren, die Wasserdampfisothermen an zwei der untersuchten Medien ermittelt.

Einfluss des Ausheizens auf die Aktivkohlestruktur und -kapazität

Zunächst wurden im Vorfeld der Auswahl der Alterungsmethoden die Auswirkungen der Einwirkung von hohen Temperaturen auf Aktivkohle quantifiziert. Es ist grundsätzlich bekannt, dass durch hohe Temperaturen die Anzahl der Sauerstoffgruppen auf der inneren Oberfläche der Aktivkohlen reduziert werden kann. Derartige Gruppen, z. B. OH-Gruppen, binden bevorzugt polare Wassermoleküle (Zhang 2019). Für die Temperaturbehandlung wurden Aktivkohlepellets (Medium D) unter Stickstoffatmosphäre bei 1000 °C im Labor-Drehrohrofen der MVT/ Wassertechnik der Universität Duisburg-Essen ausgeheizt. Mit einer Rate von 300 °C pro Stunde wurden die 1000 °C erreicht und für 1 h gehalten. Anschließend wurde die Probe langsam wieder auf Raumtemperatur gekühlt. Um festzustellen, ob durch die hohe Temperatur ein Einfluss auf das Porennetzwerk der Aktivkohle vorliegt, wurde erneut die Stickstoffadsorption zur Analyse benutzt. Abbildung 54 stellt das Ergebnis dieser Analyse dar und zeigt die Porenweitenverteilung.

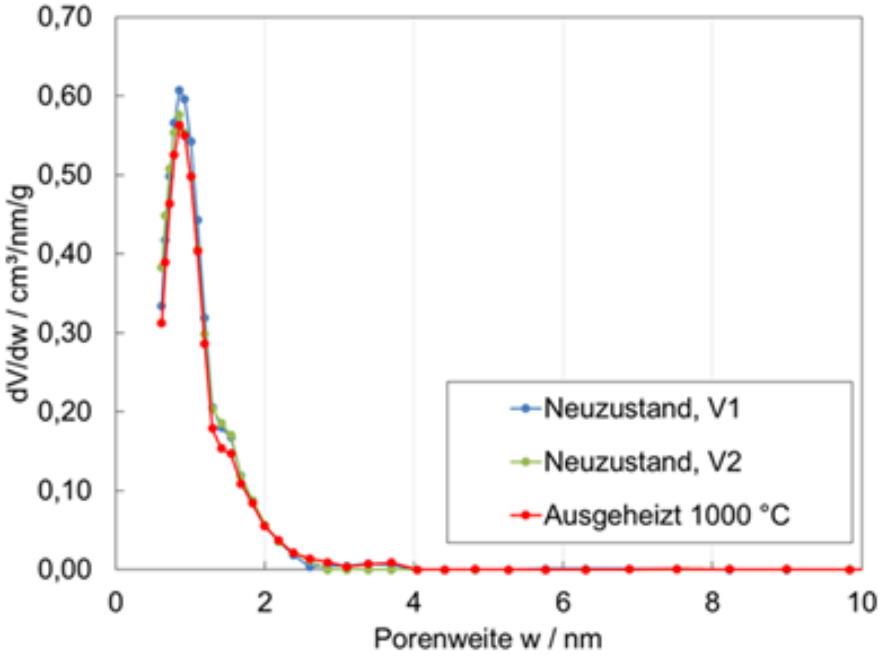


Abb. 52: Porenweitenverteilung der Aktivkohle-Pellets im Neuzustand und nach Ausheizen bei 1000 °C.

Die Porenweitenverteilung zeigt keine Veränderung des Porennetzwerkes nach dem Ausheizen bei 1000 °C. Somit löst die Temperaturbehandlung keine strukturellen, sondern nur chemische Veränderung der Aktivkohle aus.

Um den Einfluss des Ausheizens auf die VOC-Adsorption zu untersuchen, wurden zunächst Durchbruchsversuche mit Toluol an nicht behandelter und an ausgeheizter Aktivkohle durchgeführt. In Abbildung 55 sind die Durchbruchskurven dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die ausgeheizten Aktivkohlen bei Durchbruchsversuchen mit Toluol einen etwas verringerten Initialdurchbruch aufweisen und der vollständige Durchbruch geringfügig später auftritt als bei der nicht behandelten Aktivkohle.

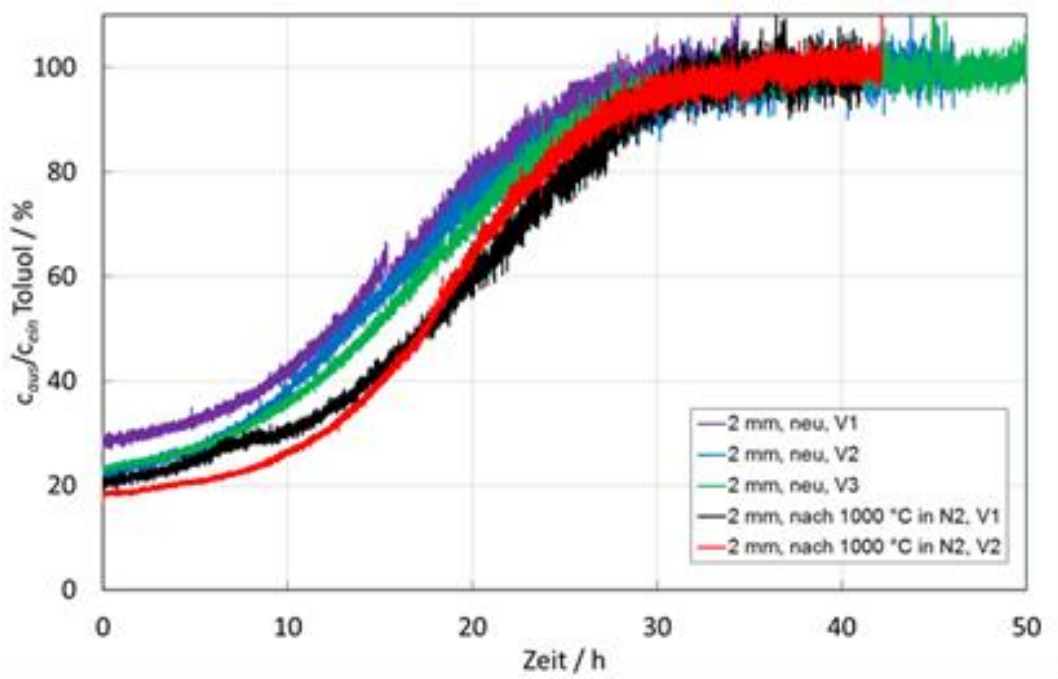


Abb. 53: Durchbruchskurven von Toluol an neuen und ausgeheizten Aktivkohlen (Medium D, 23 °C, 50 % r. F., $c_{ein\ Toluol}$ = 9 ppm, Anströmgeschwindigkeit 25 cm/s).

Die Ergebnisse von Durchbruchstests mit Limonen an ausgeheizten und nicht ausgeheizten Aktivkohlen (Medium D) zeigt Abbildung 56. Auch für Limonen führt das Ausheizen der Aktivkohle zu einer Steigerung der Adsorptionsleistung in Form eines niedrigeren Initialdurchbruchs und eines späteren vollständigen Durchbruches. Im Vergleich zu Toluol als Adsorptiv tritt der Effekt verstärkt auf.

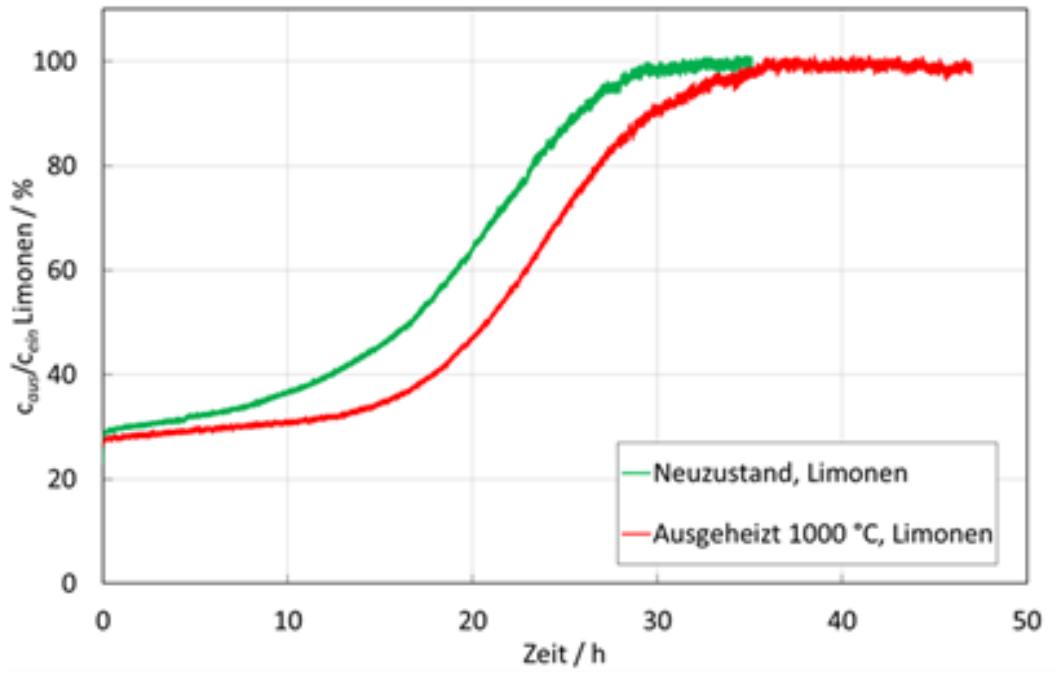


Abb. 54: Durchbruchskurven von Limonen an neuen und ausgeheizten Aktivkohlen (Medium D, 23 °C, 50 % r. F., $c_{ein\ Toluol}$ = 9 ppm, Anströmgeschwindigkeit 25 cm/s).

Zur Verdeutlichung der Auswirkungen des Ausheizens auf die Kapazität der Aktivkohle gegenüber den VOC Toluol und Limonen sind in Abbildung 57 die während der Durchbruchsversuche adsorbierten Massen gegenüber der Zeit dargestellt. Die ausgeheizte Aktivkohle weist sowohl für Toluol (+ 16 %) als auch für Limonen (+ 25 %) eine deutlich höhere Kapazität auf als die nicht ausgeheizte Aktivkohle.

Zur Quantifizierung der Auswirkungen des Ausheizens auf die Kapazität der Aktivkohle gegenüber Wasserdampf wurden die Gleichgewichtsbeladungen von neuer und ausgeheizter Aktivkohle mit Wasserdampf bei 50 % relativer Feuchte gravimetrisch ermittelt. Die Beladung der ausgeheizten Aktivkohle mit Wasserdampf beträgt 2,5 %, wohingegen die nicht behandelte Aktivkohle eine Beladung von 3,8 % aufweist.

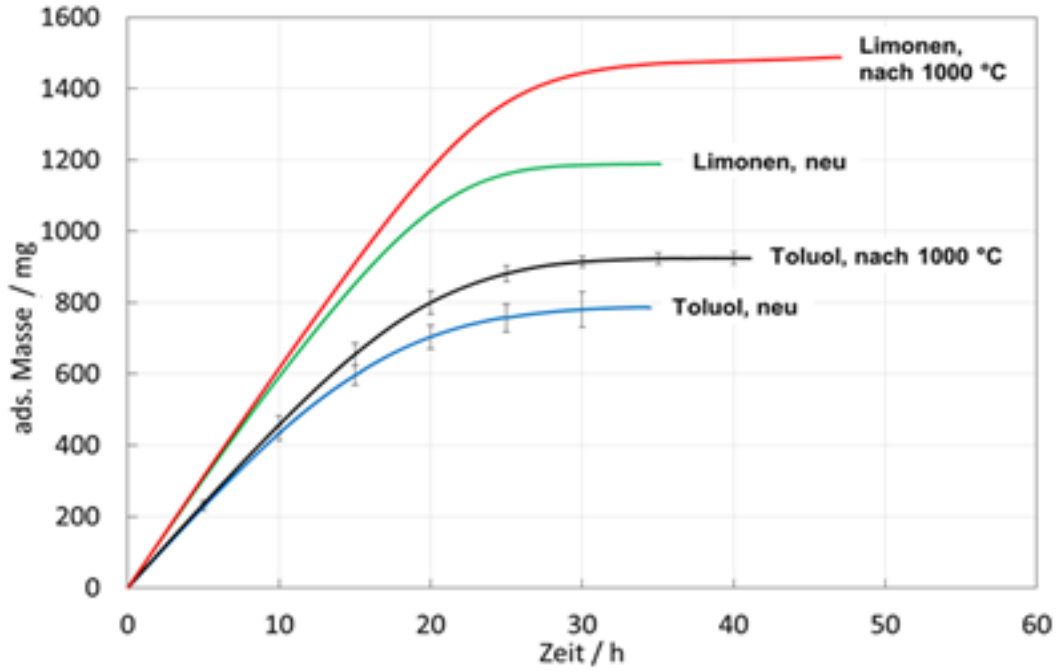


Abb. 55: Adsorbierte Massen von Toluol und Limonen an neuer und ausgeheizter Aktivkohle als Funktion der Zeit (Medium D, 23 °C, 50 % r. F., c_{ein}= 9 ppm, 25 cm/s).

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass das Ausheizen bei 1000 °C über eine Stunde keine Veränderung des Porennetzwerkes und damit keine strukturellen Veränderungen der Aktivkohle zur Folge hat. Die experimentell ermittelten Steigerungen der Adsorptionsleistung sind auf chemische Veränderungen der Aktivkohle zurückzuführen.

Wasserdampfisothermen und künstliche Alterung mit Wasserdampf

Die Ermittlung der Wasserdampfisothermen der Medien A und B erfolgte gravimetrisch bei 23 °C in dem Feuchtebereich zwischen 30 % und 90 % in 10-%-Schritten. Die verwendeten Medienproben wurden zuvor 90 min bei 70 °C konditioniert und anschließend in einem Exsikkator abgekühlt und aufbewahrt. Zur Bestimmung der einzelnen Isothermenwerte wurde die Medienprobe mit konditionierter Luft von 23 °C und der jeweiligen Feuchte durchströmt, nach definierten Zeitintervallen dem Adsorber entnommen, auf einer Feinwaage gewogen und zur Fortsetzung des Versuchs wieder in den Adsorber eingelegt. Das Zeitintervall bei Luftfeuchten bis 70 % betrug 15 min. Bei höheren Feuchten dauerte die Gleichgewichtseinstellung länger, so dass die Wägung alle 30 min vorgenommen wurde. Das Prozedere wurde solange fortgeführt, bis bei drei aufeinanderfolgenden Messungen keine Masseänderung mehr festgestellt wurde. Zur Ermittlung des Adsorptionsastes der Isothermen wurden die adsorbierten Massen bei ab 30 % ansteigenden Feuchten bestimmt. Die Ermittlung der Werte des Desorptionsastes erfolgte bei ab 90 % sinkenden Feuchten.
In Abbildung 58 sind die ermittelten Einkomponenten-Isothermen von Wasserdampf der Medien A und B dargestellt. Das Diagramm auf der linken Seite der Abbildung zeigt sowohl den Ad- als auch den Desorptionsast der Wasserdampfisothermen. In dem Diagramm auf der rechten Seite sind die Isothermenwerte des Adsorptionsastes mit der Anpassung der Dubinin-Astakhov-(DA)-Gleichung dargestellt. Die Parameter der DA-Anpassung sind Tabelle 14 zu entnehmen.

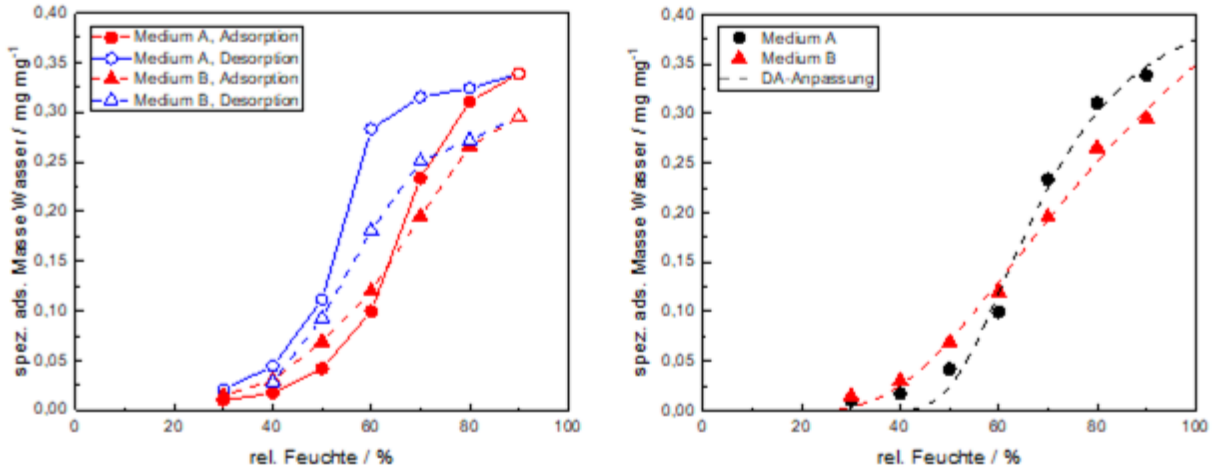


Abb. 56: Wasserdampfisothermen der Medien A und B bei 23 °C (Ad- und Desorptionsast, links) und Vergleich Adsorptionsisothermenwerte mit DA-Anpassung (rechts).

Tab. 14: Durch Anpassung an die Messwerte ermittelte DA-Isothermenmodellparameter für das Adsorptionsgleichgewicht von Wasserdampf an den Medien A und B bei 23 °C.

DA-Parameter	Medium A	Medium B
v_0 / cm³ g^{-1}	0,351	0,321
E / kJ mol^{-1}	1,207	1,323
m	2,585	1,694
R^2	0,993	0,996

Die Wasserdampfisothermen an den Medien A und B in Abbildung 58 weisen Verläufe vom Typ V nach der der IUPAC-Klassifikation (Thommes 2015) auf, was typisch für die Adsorption von Wasserdampf an hydrophoben mikro- und mesoporösen Adsorbentien ist. Das Charakteristikum der Wasserdampfisothermen ist jeweils der flache Verlauf unterhalb von 50 % r. F. und ein daran anschließender steiler Anstieg bei höheren relativen Feuchten. An beiden Medien ist eine ausgeprägte Hysterese zwischen den Gleichgewichtsbeladungen während der

Adsorption und der Desorption festzustellen. Diese Hysterese ist ebenfalls charakteristisch für das Adsorptionsgleichgewicht von Wasserdampf an Aktivkohlen und kann u. a. durch Kapillarkondensationseffekte erklärt werden (Thommes 2015, Bathen 2001, Velasco 2016). Sowohl die s-förmigen Verläufe der Wasserdampfisothermen als auch die beobachtete Hysterese sind dabei in Übereinstimmung mit einer Vielzahl von Veröffentlichungen (Thommes 2015, Bathen 2001, Sager 2013, Neitsch 2006, Velasco 2019).
Die ermittelten charakteristische Energien E der Adsorption von Wasserdampf an Aktivkohlen, wie auch die weiteren DA-Parameter, stimmen ebenfalls gut mit diesen Literaturwerten überein. WINTGENS et al. 1999 geben beispielweise Werte für E im Bereich von 1-3 kJ/mol an. STOECKLI et al. 1994 ermittelten durch Anpassungen an experimentelle Daten charakteristische Energien von 0,8 und 2,5 kJ/mol bei Parametern m zwischen 1,9 und 7,7. Bei einem Vergleich der maximalen spezifischen Volumina v_0 (Wasser) aus den DA-Anpassungen (siehe Tabelle 14) mit den maximalen spezifischen Porenvolumina (≤ 180 nm) v_{max} aus der Aktivkohlecharakterisierung mit CO_2 und N_2 ist Folgendes festzustellen:

- Am Medium B stimmen v_0 (Wasser) und v_{max} (CO_2 und N_2) weitestgehend überein. Die Abweichung zwischen den beiden Volumina liegt unterhalb von 3 %.
- Am Medium A ist v_0 (Wasser) um etwa 41 % kleiner als v_{max} (CO_2 und N_2).

Ein zur eigenen Beobachtung der unterschiedlichen Volumina v_0 und v_{max} (Medium A) ähnliches Verhalten wurde auch von anderen Autoren, teilweise unter ausschließlicher Betrachtung des Mikroporenvolumens (< 2 nm), dokumentiert (Martínez 2013, Velasco 2019). Dabei werden verschiedene Erklärungsansätze für die oben dargestellte Feststellung vorgeschlagen:

1. Wasser bildet Cluster an polaren Oberflächengruppen, die sich ab einer Größe von fünf Molekülen lösen und in Mikroporen adsorbiert werden (László 2010). Infolge des Molekularsiebeffektes ist ein Teil der Mikroporen für die etwa 0,5 nm großen Wasserpentamere $(H_2O)_5$ nicht zugängig (László 2010). Die genannte Clustergröße liegt in der Größenordnung der Angaben weiterer Autoren (Xantheas 1993, Liu 1996).
2. Das in Mikroporen adsorbierte Wasser behält die Clusterform bei, wobei die Cluster in unterschiedlicher Weise strukturiert sein können (Ramírez 2011). Diese separaten Cluster füllen das Volumen weniger effizient aus, als flüssiges Wasser es tun würde (Do 2000).
3. Die Clusterbildung kann Porenquerschnitte bereits bei geringen adsorbierten Wassermengen verengen und dadurch die Diffusion von Wasserdampfmolekülen stark hemmen (Neitsch 2006).

Als Erklärungsansatz der Unterschiede von v_0 und v_{max} am Medium A sowie die Abwesenheit dieser Diskrepanz am Medium B soll hier der oben genannte Molekularsiebeffekt (Punkt 1) diskutiert werden. Dies erfolgt in Analogie zu Betrachtungen des Molekularsiebeffektes anhand von Toluol und Limonen mit den dort getroffenen Annahmen. Ausgehend von Wasserpentameren mit einer Größe von 0,5 nm (László 2010) wäre an der weniger mikroporösen Aktivkohle des Mediums B nur ein spezifisches Volumen von weniger als 0,018 $cm^3\ g^{-1}$ nicht zugängig. An der stärker mikroporösen Aktivkohle des Mediums A würde ein deutlich höheres spezifisches Volumen der Aktivkohle von etwa 0,05 $cm^3\ g^{-1}$ für die Wasserpentamere ausgeschlossen werden. Damit wäre v_0 nur noch weniger als 24 % kleiner als v_{max}. Diese immer noch nennenswerte Abweichung zwischen den beiden Volumina könnte sich zumindest teilweise an der mikroporöseren Aktivkohle des Mediums A im Gegensatz zu

der des Mediums B (wesentlich kleineres Mikroporenvolumen) durch den Punkt 2 (s.o.) erklären lassen. Zudem kann spekuliert werden, dass die Clusterbildung an der Aktivkohle des Mediums A zu stärkeren Versperrungen von Porenquerschnitten führt (Punkt 3) als dies an der Aktivkohle des Mediums B der Fall ist. Folglich wäre die Diffusion im Poreninneren stark verlangsamt gewesen und das Gleichgewicht nach einer deutlich längeren Versuchszeit erreicht, als angenommen. Als weitere, am letzten Punkt angelehnte, Vermutung ist an der Aktivkohle des Mediums A auch eine ausgeprägtere Versperrung von Poren durch den Flaschenhals-Effekt als an der Aktivkohle des Mediums B denkbar. Dies hätte zur Folge, dass am Medium A größere wasserfreie Kavitäten innerhalb des Porennetzwerks vorgelegen hätten.
Die dargestellten Zusammenhänge von Ad- und Desorption von Wasserdampf zeigen, dass es bei der Durchströmung von Aktivkohlen mit Luft von relativer Feuchte oberhalb von 60 % zu einem starken Anstieg der Adsorption des Wasserdampfes kommt. Das deutet darauf hin, dass die Durchströmung von Aktivkohle mit feuchter Luft eine geeignete Methode zur künstlichen Herbeiführung einer Kapazitätsminderung für VOC sein kann.
Im Rahmen des Projektes wurde zur künstlichen Alterung von adsorptiven Filtermedien und Filtern die Durchströmung mit Wasserdampf unter folgenden Bedingungen festgelegt: Durchströmungsdauer 16 h, Luftstrom von 33 °C und 90 % relativer Feuchte, Nennvolumenstrom bzw. daraus resultierende Anströmgeschwindigkeit.

Künstliche Alterung mit Ozon

Hintergrund für die Auswahl von Ozon als Substanz für eine künstliche Alterung war Folgendes: Im Allgemeinen ist die Aktivkohleoberfläche überwiegend unpolar. Polare Zentren können u. a. durch sauerstoffhaltige Gruppen gebildet werden. Typische Oberflächengruppen auf der inneren Oberfläche von Aktivkohle sind in Abbildung 59 dargestellt.

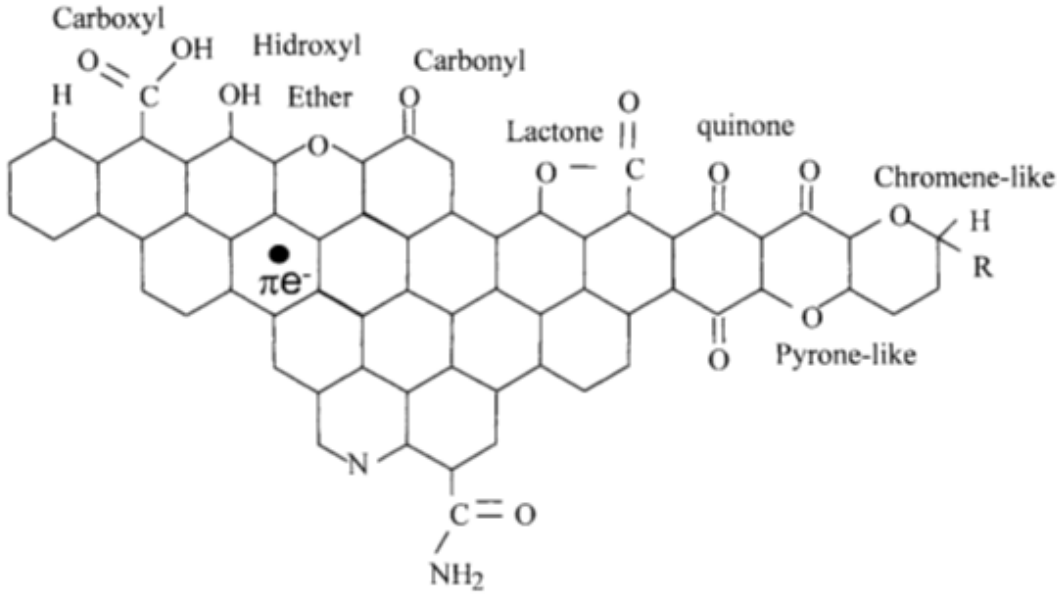
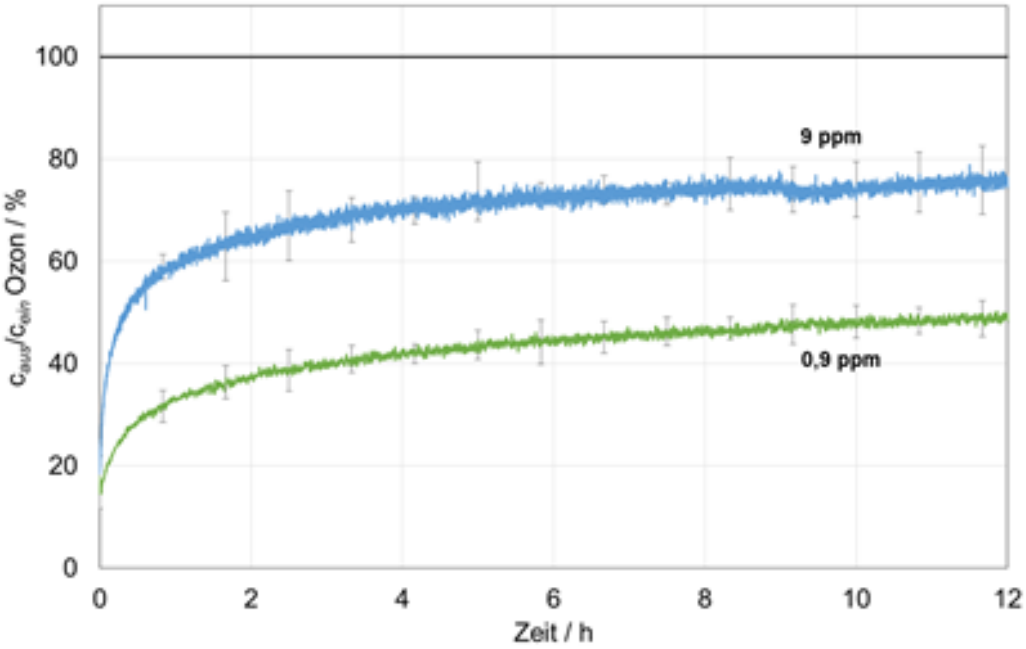


Abb. 57: Darstellung der funktionellen Oberflächengruppen von Aktivkohle (Bandosz 2006).

Die Polarität der VOC hat also einen direkten Einfluss auf die Adsorption auf der großteilig unpolaren Aktivkohle. Lee et al. untersuchten daher 2008 die Adsorption von Toluol und Benzol, als Vertreter unpolarer Stoffe, und verglichen diese mit der Adsorption von MEK und Aceton. Zudem wurde ein binäres Gemisch der genannten Substanzen untersucht. Das Ergebnis war, dass die vorzugsweise unpolaren Substanzen an der unpolaren Aktivkohle besser binden und sich somit hohe Adsorptionskapazitäten gegenüber diesen Subtanzen ergibt. Für die Adsorption der einzelnen Komponenten ergibt sich mit steigender Polarität eine Abnahme der Adsorptionsleistung (Toluol, Benzol, MEK, Aceton) (Lee 2008). Somit ergibt sich, dass polare Substanzen vorzugsweise an polaren Oberflächengruppen adsorbieren. Auf der hauptsächlich unpolaren Aktivkohle sind das nur die sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen (Zhang 2019).

Durch gezieltes Aufbringen von Sauerstoffgruppen durch eine Ozon-Behandlung sollte die Adsorption gegenüber unpolaren Stoffen wie Limonen und Toluol verschlechtert werden und somit die Aktivkohle künstlich gealtert werden. Durch Vorversuche wurden geeignete Bedingungen (Ozonkonzentration und Durchströmungsdauer) für die künstliche Alterung von Aktivkohle mittels Durchströmung mit Ozon ermittelt. Hierzu wurden Durchbruchsversuche mit 0,9 ppm und 9 ppm Ozon an Medium D durchgeführt, deren Ergebnisse Abbildung 60 zeigt. Da sich sowohl bei der Dosierung von 0,9 ppm als auch von 9 ppm Ozon nach ca. 100 min ein linearer Verlauf der Ozondurchbruchskurve einstellte, wurde diese Zeitspanne als minimale Durchströmungsdauer für die künstliche Alterung mit Ozon ausgewählt. Die Auswahl von 0,9 ppm als Ozonkonzentration für die künstliche Alterung erfolgte aufgrund versuchstechnischer Beschränkungen bei den Untersuchungen an konfektionierten Filtern. Die Ozondurchströmung

erfolgte i. d. R. mit Nennvolumenstrom, bzw. mit einer Anströmgeschwindigkeit, die diesem



entsprach.

Abb. 58: Durchbruchskurven von Ozon an Medium D mit einer Dosierung von 9 und 0,9 ppm (23 °C, 50 % r. F., Anströmgeschwindigkeit 25 cm/s).

Künstliche Alterung mit α-Pinen

Als weitere Methode zur künstlichen Alterung sollte untersucht werden, ob die Beladung der Aktivkohle mit VOC während des realen Einsatzes über die Betriebszeit auch durch die Beladung mit einem einzigen VOC mit sehr viel höherer Konzentration als im Realeinsatz innerhalb von wenigen Stunden erzielt werden kann. Da α-Pinen ein für Innenräume relevantes VOC ist und aus AP 1 Erfahrungen zur dessen Adsorptionskapazität im Vergleich zu anderen VOC vorlagen, wurde α-Pinen als „Alterungssubstanz“ ausgewählt. In Vorversuchen an adsorptiven Filtern mit größerer verarbeiteter Aktivkohlemenge und daher größerer Abscheidekapazität wurde mit 0,9 ppm und 1,8 ppm α-Pinen über Zeitspannen von 1 h bis 3 h gealtert und anschließend Durchbruchsversuche mit 9 ppm Toluol durchgeführt. Nach dem Vergleich der Toluoldurchbruchskurven an den künstlich mit α-Pinen gealterten und einem unbehandelten Filter gleichen Typs wurden folgenden Bedingungen für die künstliche Alterung mit α-Pinen festgelegt: Durchströmungsdauer 3 h, 1,8 ppm α-Pinen, Luftstrom von 23 °C und 50 % relativer Feuchte, Nennvolumenstrom bzw. daraus resultierende Anströmgeschwingkeit.

2.3.2 Untersuchungen zur Alterung an real gealterter Aktivkohle aus Flughafenfiltern

Für die Untersuchung von im realen Einsatz gealterten Aktivkohlefiltern wurden zwei Filterkartuschen beschafft, die zuvor über eine Dauer von vier Jahren in der Terminalzuluftaufbereitung eines europäischen Großflughafens eingesetzt waren. Die beiden Filterkartuschen waren im Rahmen von Wartungsarbeiten der Lüftungsanlage entnommen worden und luftdicht verpackt worden. Die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen fanden am Filtermedium, zylindrischen Aktivkohlepellets mit ca. 2 mm Durchmesser statt. Zum Vergleich der Adsorptionsleistung der im Realeinsatz gealterten Aktivkohlepellets wurden gleichartige ungebrauchte Filter mit vergleichbarer Aktivkohlefüllung beschafft. Die Vergleichbarkeit der strukturellen Eigenschaften von neuer und real gealterter Aktivkohle wurde durch die Ergebnisse der nachfolgend beschriebenen Untersuchungen bestätigt.

2.3.2.1 Strukturelle Eigenschaften von neuer und real gealterter Aktivkohle

Um zu überprüfen, ob die neue und die am Flughafen gealterte Aktivkohle tatsächlich annähernd typgleich waren, wurde ein Vergleich der makroskopischen und mikroskopischen strukturellen Eigenschaften der beiden Kohlen vorgenommen. Aus der Vermessung der Pelletdurchmesser und -längen mithilfe der Software ImageJ ging hervor, dass die mittleren Durchmesser und Längen der neuen Aktivkohlepellets (D = 2,16 mm, L = 3,5 mm) etwas größer waren als die der gealterten Kohlepellets (D = 2,04 mm, L = 3,34 mm). Insgesamt wurden die Abweichungen der makroskopischen Struktur zwischen der neuen und gealterten Aktivkohle jedoch als gering eingestuft.
Neben den makroskopischen Eigenschaften wurde die mikroskopische Struktur der Aktivkohlen durch Stickstoffadsorption (N_2) bei 77 K (- 196 °C) (Thommes 2015) mit dem Messgerät Autosorb 1 C von Quantachrome untersucht. Die Porenweitenverteilung wurde auf der Basis der ermittelten Stickstoffisothermen mit der Quenched Solid Density Functional Theory (QSDFT) unter Annahme von Schlitzporen als Porengeometrie ermittelt. Vor der Stickstoffadsorption wurden die Aktivkohlen in Probengläschen eingewogen und anschließend bei 250 °C und Unterdruck (25 mbar) ausgegast, um adsorbierte Moleküle zu desorbieren und damit die zu vermessenden Poren bzw. die Oberfläche des Adsorbens freizulegen. Das Ausheizen wurde beendet, wenn die Druckänderungsrate innerhalb des Probengläschens weniger als 0,03 mbar/min betrug, also annähernd keine Desorption von Substanzen von der Adsorbensoberfläche mehr stattfand. Bei der neuen Aktivkohle wurde das in der Regel unterhalb von 16 Stunden erreicht, bei der am Flughafen gealterten Aktivkohle wurde hierfür wesentlich mehr Zeit benötigt, nämlich 76 Stunden. Bei einer weiteren real gealterten Aktivkohleprobe wurde die Ausheizzeit auf 380 Stunden verfünffacht. Die mithilfe der Stickstoffadsorption und der QSDFT bestimmten differentiellen Porenweitenverteilungen der neuen und der real gealterten Aktivkohle sind in Abbildung 61 dargestellt. Der Vergleich der doppelt bestimmten Porenweitenverteilungen der Aktivkohlen im Neuzustand (Experiment 1 und 2) zeigt, dass eine zufriedenstellende Wiederholbarkeit bei der Bestimmung vorlag. Abbildung 61 ist weiterhin zu entnehmen, dass die Aktivkohlen überwiegend mikroporös sind (Poren < 2 nm). Die Porenweitenverteilungen der am Flughafen gealterten Aktivkohlen (Experiment 1 und 2) weisen wie die der neuen Aktivkohle Maxima bei Porenweiten von 0,85 nm auf. Die Maximalwerte der differentiellen Volumina sind jedoch deutlich geringer, bei der über 76 Stunden lang ausgeheizten Probe (Experiment 1) um 40 % und der über 380 Stunden lang ausgeheizten Probe (Experiment 2) um 30 %. Das ist plausibel, weil schon die lange Ausheizzeit bis zum Erreichen des Abbruchkriteriums darauf hinweist, dass durch das Ausheizen keine vollständige Desorption der beladenen Aktivkohle erzielt wurde und durch eine längere Ausheizzeit eine weitergehende Desorption erreicht wurde. Für eine weitgehende

Übereinstimmung der Porenstruktur der neuen und der am Flughafen gealterten Aktivkohle spricht, dass die Verläufe der Porenweitenverteilung bei allen Proben eine Schulter im Porenweitenbereich von 1,3 nm-1,6 nm aufweisen.

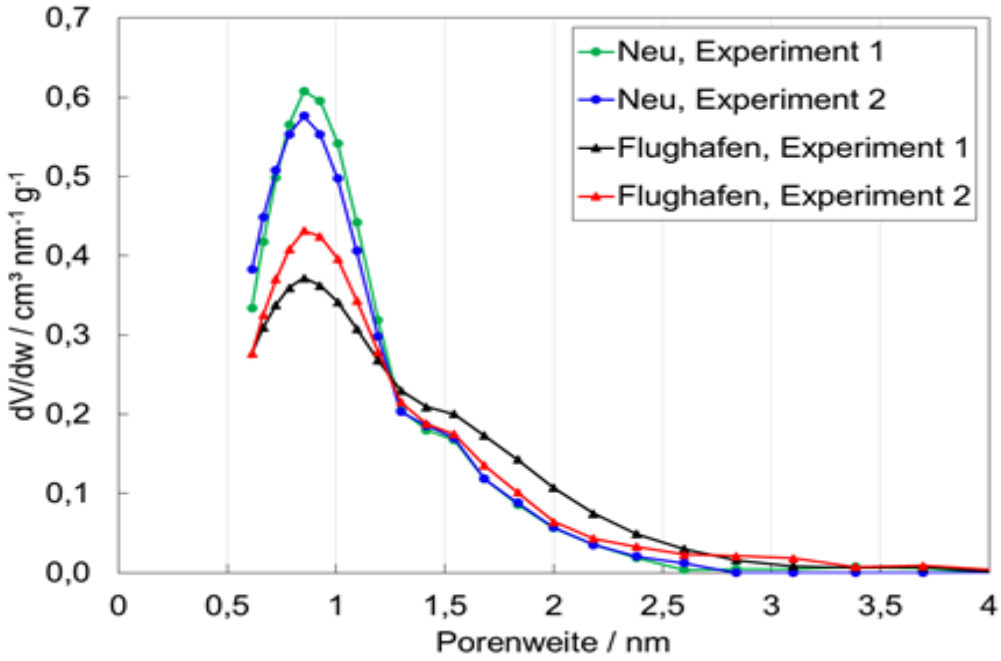


Abb. 59: Differentielle Porenweitenverteilungen der neuen und der am Flughafen gealterten Aktivkohle.

2.3.2.2 Untersuchung der Beladung der real gealterten Aktivkohle

Die Untersuchung der Beladung der real am Flughafen gealterten Aktivkohle erfolgte mittels Thermodesorption, gaschromatographischer Auftrennung und Massenspektrometrie. Zum Vergleich wurde die neue Aktivkohle der gleichen Untersuchung unterzogen. Für die Thermodesorptionsspektrometrie (TDS) wurde das GC/MS-500/600-System mit Thermodesober ATD150 von Perkin Elmer verwendet. Zur Vorbereitung der Thermodesorptionsexperimente wurden jeweils 0,1 g der Aktivkohle in spezielle Probegläschen eingewogen, letztere mit temperaturbeständiger Laborwatte verschlossen und in der Aufnahmeeinheit des Thermodesorbers platziert. Im Rahmen der Versuchsdurchführung wurde das Gläschen mit der Probe jeweils auf 225 °C aufgeheizt, wobei an der Aktivkohle adsorbierte Substanzen desorbiert wurden. Die desorbierten Substanzen wurden auf gekühlten (- 30 °C) Tenax angereichert. Die Desorptions- und Anreicherungsdauer betrug dabei 15 Minuten. Im Anschluss erfolgte ein schlagartiges Aufheizen des Tenax auf 280 °C und ein Durchströmen mit Helium als Trägergas. Das desorbierte Gemisch wurde mit dem Trägergas dem Gaschromatographen (GC) zugeführt, in dem die Auftrennung der Komponenten erfolgte. Im Massenspektrometer (MS), der als Detektor fungiert, wurden die einzelnen desorbierten Substanzen sowie ihre Fragmente erfasst. Anschließend konnte mithilfe der NIST-Bibliothek (2015) aus dem Chromatogramm Substanzen identifiziert werden.

Die Abbildungen 62 und 63 zeigen die durch TDS ermittelten Chromatogramme der neuen und der real gealterten Aktivkohle. In dem Chromatogramm der neuen Aktivkohle sind nur einzelne Peaks zu erkennen, die weitgehend auf Siloxane als Substanz zurückgehen. Da diese auf die Watte, mit der die Probenröhrchen verschlossen wurden, zurückgeführt werden, kann die neue Aktivkohle als unbeladen eingestuft werden.

Das Chromatogramm der gebrauchten Aktivkohle (Abbildung 63) zeigt dagegen, obwohl nur eine Probe von 100 mg eingewogen wurde, eine Vielzahl von Peaks. Die Bandbreite und Menge der desorbierten Substanzen ist so groß, dass auf der Zeitachse des Chromatogramms in dem Bereich von 17,44 min bis 21,44 min die Unterscheidung einzelner Peaks nicht mehr möglich ist. Es konnten jedoch die Substanzen Ethylenglykol ($C_2H_6O_2$), 1,4-Dioxan ($C_4H_8O_2$), Acetaldehyd (C_2H_4O), Benzaldehyd (C_7H_6O) sowie Chlorethanol (C_2H_5ClO) bestimmt werden, die für den Standort Flughafen, wie Studien zu luftgetragenen Schadstoffen auf dem Flughafengelände bzw. in unmittelbarer Nähe von Flugzeugtriebwerken (Breuer 2018, Anderson 2005) gezeigt haben, relevant sind. Das Ethylenglykol ist besonders in Wintermonaten auf dem Flughafenvorfeld präsent, da es ein wesentlicher Bestandteil von Frostschutz- und Enteisungsmitteln für Fahrbahnen und Tragwerke ist (Breuer 2018). 1,4-Dioxan kann beispielsweise in einer säurekatalysierten Reaktion von Ethylenglykol entstehen (Yamanis 1981). Das gesundheitlich relevante Acetaldehyd kann neben anderen Aldehyden in Abgasen von Flugzeugtriebwerken (Anderson 2005, Spicer 1994, Altaher 2014) oder von Kraftfahrzeugen (Suarez-Bertoa 2017, Schifter 2000) vorkommen. Letztere sind an Großflughäfen vielfach in Betrieb und fungieren neben den Triebwerken von Flugzeugen als weitere mögliche Quellen von luftgetragenen Schadstoffen (Breuer 2018). Der halogenierte Kohlenwasserstoff Chlorethanol, der als Kontaktgift eingestuft ist (GESTIS 2017), wurde in den genannten Studien nicht detektiert. Jedoch wurden dort andere giftige halogenierte Kohlenwasserstoffe wie z. B. Chlormethan gemessen (Anderson 2005).

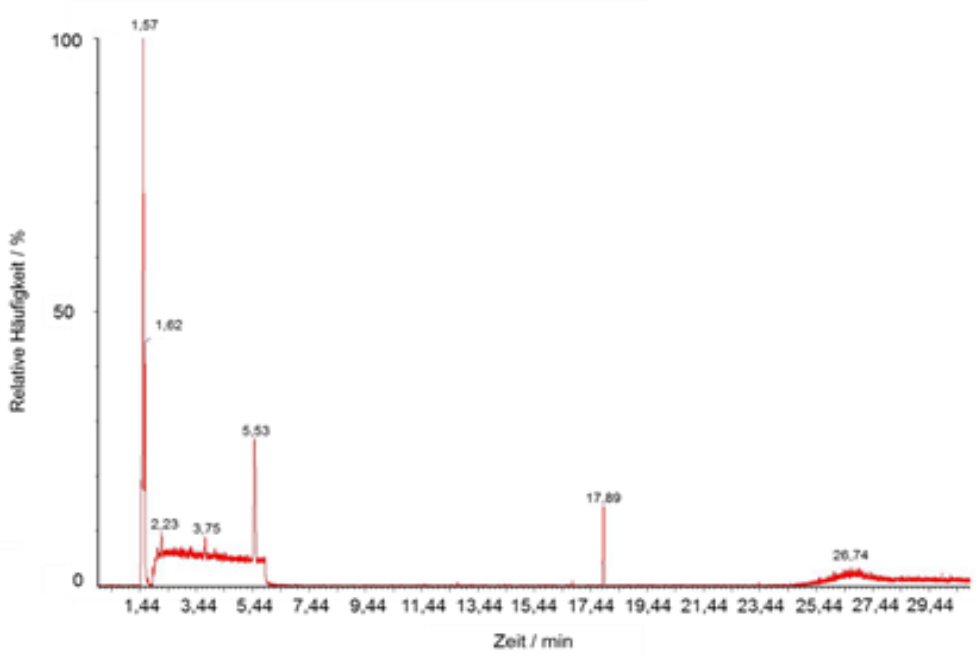


Abb. 60: Chromatogramm der neuen Aktivkohle.

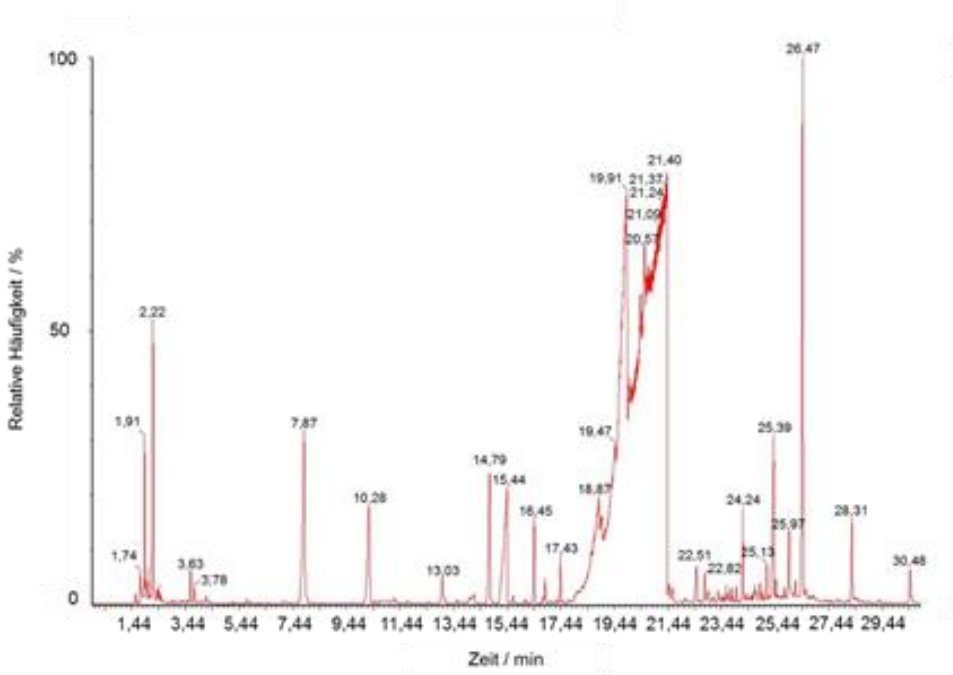


Abb. 61: Chromatogramm der real am Flughafen gealterten Aktivkohle.

2.3.2.2 Vergleich der Adsorptionsleistung von neuen und real gealterten Aktivkohlen

Um die Veränderung der Adsorptionskapazität von Aktivkohlen durch Alterung zu charakterisieren, wurden Durchbruchsversuche mit den VOC Toluol und Limonen sowie Schwefeldioxid und Ammoniak an neuen und real gealterten Aktivkohlen durchgeführt. Es wurde mit zwei verschiedenen VOC gearbeitet, um den Einfluss der Alterung auf physisorbierende Substanzen unterschiedlicher Flüchtigkeit differenzieren zu können.

Toluol

Zunächst wurden die Durchbruchsversuche mit Toluol (23 °C, 50 % r. F., 9 ppmV Toluol) an der Schüttung von 5 g der Aktivkohle in einem Adsorber mit 50 mm Innendurchmesser mit der Anströmgeschwindigkeit von 0,055 m/s durchgeführt, die dem Volumenstrom entspricht, mit dem die Aktivkohle in den Filterkartuschen am Flughafen beaufschlagt wurde. Die Konzentrationsbestimmung von Toluol im Roh- und Reingas erfolgte mit FIDs. Auch bei den Versuchen an den real gealterten Aktivkohlen, bei denen es zu Verdrängung von an der Aktivkohleoberfläche adsorbierte leichter flüchtigen Substanzen durch Toluol kommen konnte, wurde die im Reingas gemessene Konzentration als Toluolkonzentration angenommen, weil zum Zeitpunkt der Versuchsdurchführung nicht die Möglichkeit bestand, dem FID einen Gaschromatographen vorzuschalten. Abbildung 64 zeigt die Durchbruchskurven der Versuche an neuen und real gealterten Aktivkohlen. Der Durchbruch durch die zuvor am Flughafen eingesetzte Aktivkohle erfolgte deutlich schneller als durch das neue Material. Nach 12 Stunden Versuchszeit betrug der normierte Durchbruch durch die gebrauchte Aktivkohle ca. 40 %, während der durch die neue Aktivkohle in der Versuchszeit lediglich um 2 % auf einen Wert von ca. 4 % anstieg.

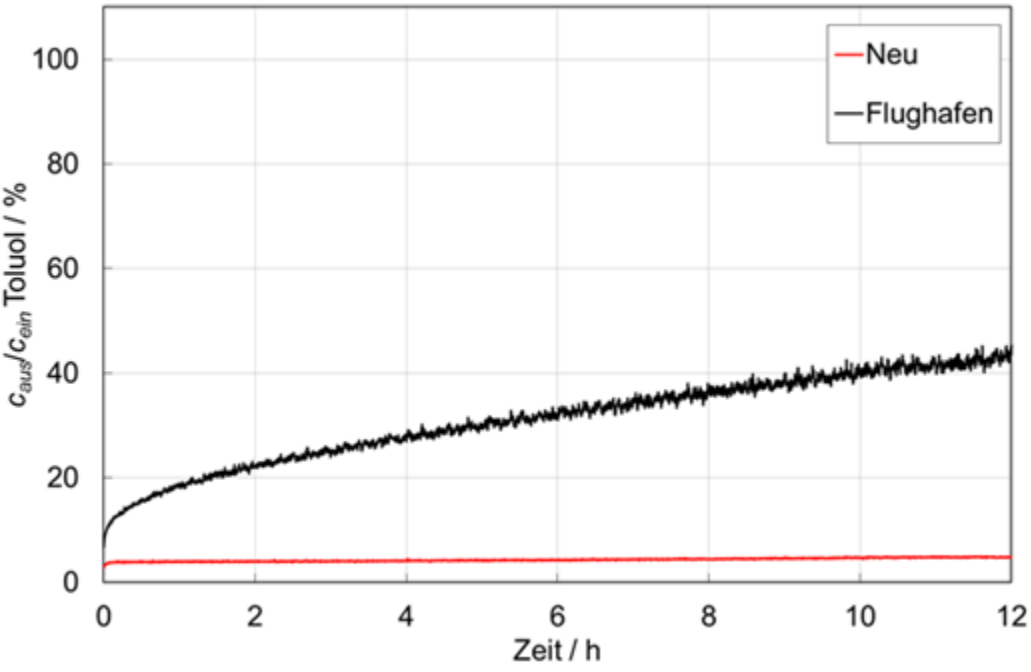


Abb. 62: Durchbruchskurven von Toluol an neuen und real am Flughafen gealterten Aktivkohlen (23 °C, 50 % r. F., $c_{ein\ Toluol}$ = 9 ppm, 0,055 m/s).

Um in vertretbaren Versuchszeiten einen vollständigen Durchbruch c_{ein}/c_{aus} = 100 % als Voraussetzung zur Ermittlung der Gleichgewichtskapazität zu erreichen, wurden die Prüfbedingungen angepasst. Die Anströmgeschwindigkeit wurde von 0,055 cm/s auf 0,25 m/s erhöht. Die Gleich-

gewichtskapazität bei einer bestimmten Konzentration ist anders als die Durchbruchskurve nicht von der Anströmgeschwindigkeit abhängig. In Abbildung 65 sind die Durchbruchskurven von Toluol an neuen und am Flughafen gealterten Aktivkohlen bei einer Anströmgeschwindigkeit 0,25 m/s dargestellt. Die Ergebnisse der am neuen Material dreifach durchgeführten Versuche belegen eine für Versuche an manuell präparierten Schüttungen zufriedenstellende Wiederholbarkeit. Zwar weichen die Initialdurchbrüche um etwa 5 % ab, die Verläufe der Durchbruchskurven stimmen jedoch weitestgehend gut überein. Der Vergleich der Durchbruchskurven der neuen und der gebrauchten Aktivkohlen verdeutlicht erneut den Kapazitätsverlust durch die Nutzung am Flughafen. Bei der real gealterten Aktivkohle erfolgt der vollständige Durchbruch bereits nach ca. 15 Stunden, bei der neuen erst ab 30 Stunden. Zudem ist die Form der Durchbruchskurve bei dem gealterten Material konvex und bei der neuen Aktivkohle s-förmig. Darüber hinaus ist der Initialdurchbruch des gebrauchten Materials deutlich höher.

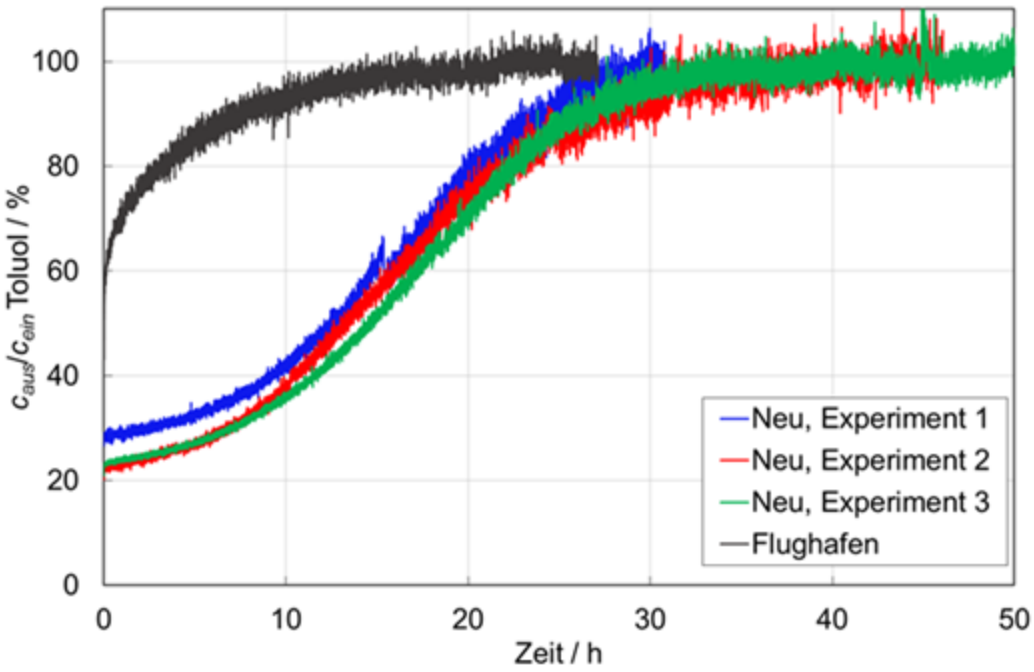


Abb. 63: Durchbruchskurven von Toluol an neuen und real am Flughafen gealterten Aktivkohlen (23 °C, 50 % r. F., $c_{ein\ Toluol}$ = 9 ppm, 0,25 m/s).

Die wesentlich geringere Adsorptionskapazität für Toluol der am Flughafen gealterten Aktivkohle wird auch durch den in Abbildung 66 dargestellten Verlauf der adsorbierten Massen und deren Maximalwert im Gleichgewichtszustand verdeutlicht. Die Gleichgewichtskapazität der am Flughafen gealterten Aktivkohle war um 85 % geringer als die der Aktivkohle im Neuzustand.

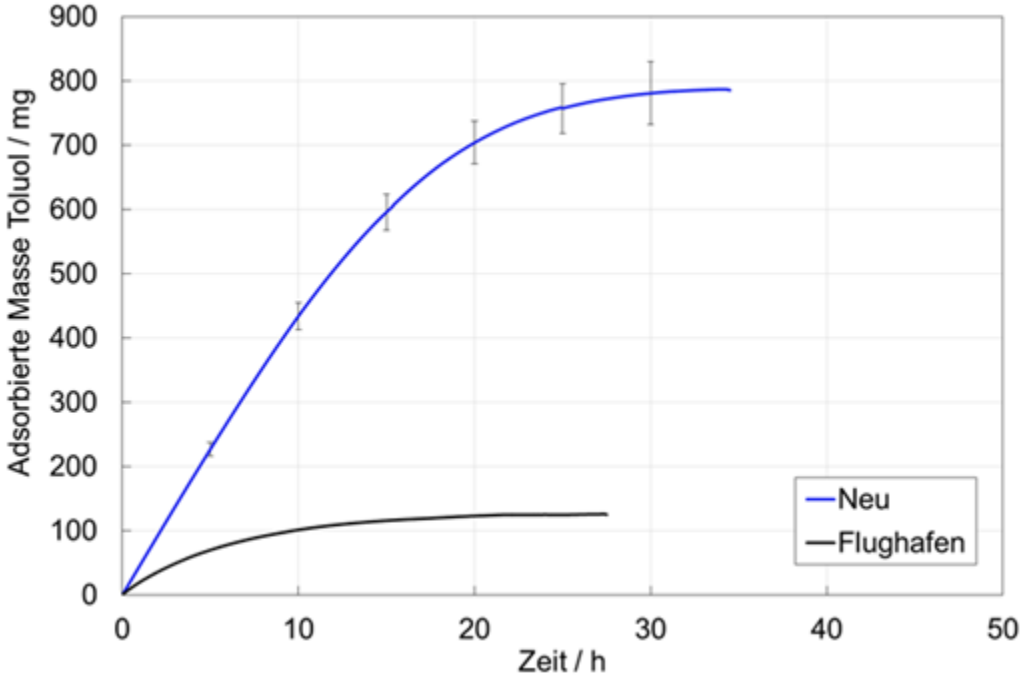


Abb. 64: Verlauf der adsorbierten Masse an Toluol an neuen und real am Flughafen gealterten Aktivkohlen (23 °C, 50 % r. F., $c_{ein\ Toluol}$ = 9 ppm, 0,25 m/s).

Limonen

Die Ergebnisse der Durchbruchsversuche mit Limonen an neuer und am Flughafen gealterter Aktivkohle (23 °C, 50 % r. F., 9 ppm_V Limonen, 5 g AK, 50-mm-Adsorber, Anströmgeschwindigkeit 0,25 m/s) sind in den Abbildungen 67 und 68 dargestellt. Die Konzentrationsbestimmung des Limonens im Roh- und Reingas erfolgte wie bei den vorangehenden Tests mit Toluol auch mit FIDs. Der im Reingas gemessene Summenwert organischen Kohlenstoffs wurde erneut ausschließlich als Konzentration der Testsubstanz, in diesem Fall Limonen, gewertet. Die dadurch möglichen Ungenauigkeiten bei den Messwerten sind zu berücksichtigen. Als qualitatives Ergebnis gilt jedoch auch für Limonen, dass die Adsorptionsleistung der am Flughafen beladenen Aktivkohle insgesamt erwartungsgemäß schlechter war, was sich an höheren Durchbruchswerten, einem höheren Initialdurchbruch und geringeren adsorbierten Massen (siehe Abbildung 68) widerspiegelt. Die Kapazität der real gealterten Aktivkohle für Limonen erreicht nur einen Wert von ca. 0,16 g/g_{AK}, während die neue Aktivkohle eine Gleichgewichtsbeladung von 0,24 g/g_{AK} aufweist. Die Unterschiede der Adsorptionsleistung von neuer und real gealterter Aktivkohle sind für Limonen jedoch weniger stark ausgeprägt als für Toluol. Dies ist auf den höheren Siedepunkt (Toluol: 111 °C, Limonen: 175 °C) und den niedrigeren Sättigungsdampfdruck (Toluol: 3328 Pa, Limonen: 200 Pa) von Limonen im Vergleich zu Toluol zurückzuführen. In Übereinstimmung mit der Literatur weist die höhersiedende und damit weniger flüchtige Substanz Limonen in Relation zu dem leichtsiedenden VOC Toluol eine bessere Adsorbierbarkeit auf (Li et al. 1995, Zhang et al. 2019). Darüber hinaus ist davon auszugehen, dass Limonen aufgrund seiner höheren Affinität zur Aktivkohle zu einer stärkeren Verdrängung von leichtsiedenden Komponenten auf der gealterten Aktivkohle führt.

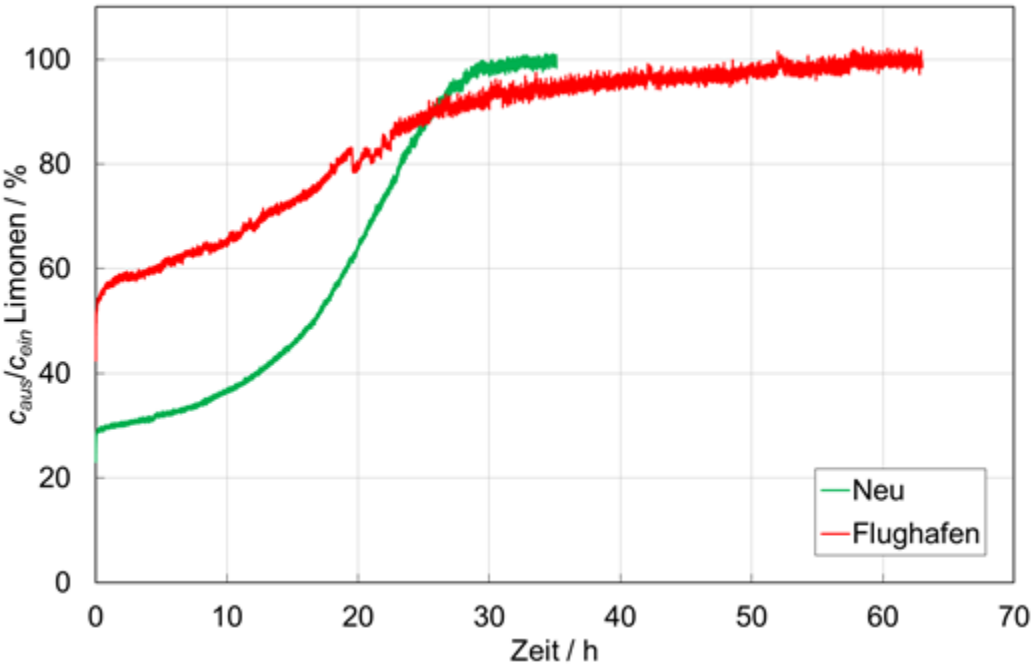


Abb. 65: Durchbruchskurven von Limonen an neuen und real am Flughafen gealterten Aktivkohlen (23 °C, 50 % r. F., $c_{ein\ Limonen}$ = 9 ppm, 0,25 m/s).

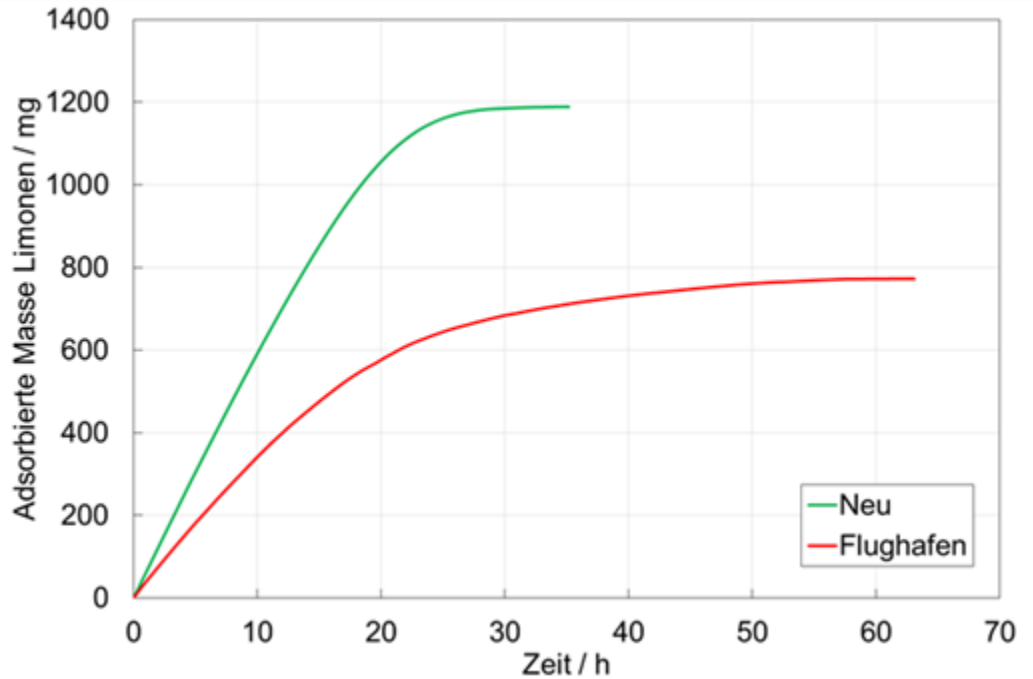


Abb. 66: Verlauf der adsorbierten Masse an Limonen an neuen und real am Flughafen gealterten Aktivkohlen (23 °C, 50 % r. F., $c_{ein\ Limonen}$ = 9 ppm, 0,25 m/s).

Schwefeldioxid

Vor dem Vergleich der Durchbruchskurven von Schwefeldioxid (SO_2) an neuer und real gealterter Aktivkohle wird darauf hingewiesen, dass der Sorptionsprozess von SO_2 an Aktivkohle komplexer ist als der von Toluol oder Limonen. Anders als die beiden VOC wird SO_2 nur zu einem sehr geringen Anteil durch Physisorption abgeschieden (Zhang 2006) und der Verlauf der Durchbruchskurven von SO_2 ist anders als bei organischen Substanzen. Bei mäßigen SO_2-Konzentrationen wird in praktikablen Versuchszeiten häufig kein vollständiger Durchbruch erreicht. Die Durchbruchskurven steigen zunächst an und verharren dann bis zum Versuchsende nahezu konstant auf einer Art Plateau. Zhang et al. 2007 erklären dieses Durchbruchsverhalten damit, dass zunächst physikalisch gebundenes SO_2 in Anwesenheit von abgeschiedenem Wasser in den Poren der Aktivkohle reagiert, schweflige Säure oder Schwefelsäure gebildet wird und dadurch eine kontinuierliche Erneuerung des Adsorptionspotenzials der Aktivkohle stattfindet.

Abbildung 69 zeigt die Durchbruchskurven von SO_2 durch drei Proben neuer und am Flughafen gealterter Aktivkohle, die unter denselben Bedingungen ermittelt wurden wie bei den Tests mit Toluol und Limonen, 23 °C, 50 % r. F., 9 ppm_V der Testsubstanz, 5 g AK, 50-mm-Adsorber, Anströmgeschwindigkeit 0,25 m/s. Sowohl die Durchbruchskurven durch das neue als auch durch das gebrauchte Material weisen den zuvor beschriebenen charakteristischen Verlauf auf. Es ist jedoch offensichtlich, dass sich der vorherige Einsatz der Aktivkohle am Flughafen negativ auf die adsorptive Abscheidung von SO_2 ausgewirkt hat. Die Initialdurchbrüche und die Durchbruchsplateaus sind bei den zuvor am Flughafen eingesetzten Aktivkohleproben ungefähr doppelt so hoch wie bei dem neuen Material. Die in Abbildung 70 dargestellten adsorbierten SO_2-Massen während der Durchbruchsversuche verdeutlichen den Einfluss des Plateauniveaus auf die Kapazität der Aktivkohle.

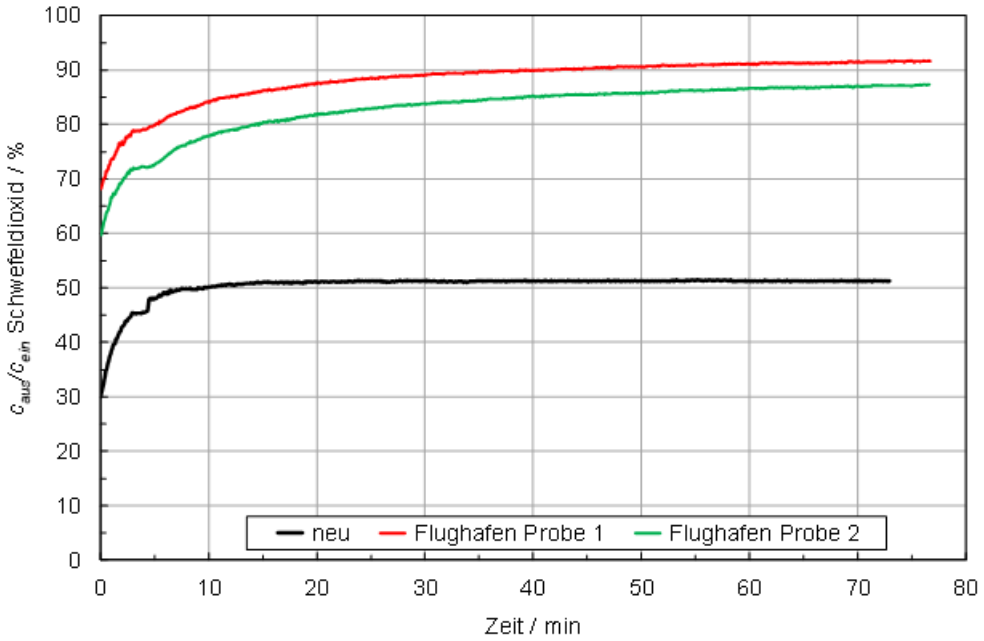


Abb. 67: Durchbruchskurven von SO_2 an neuen und real am Flughafen gealterten Aktivkohlen (23 °C, 50 % r. F., $c_{ein\ SO2}$ = 9 ppm, 0,25 m/s, 5 g AK).

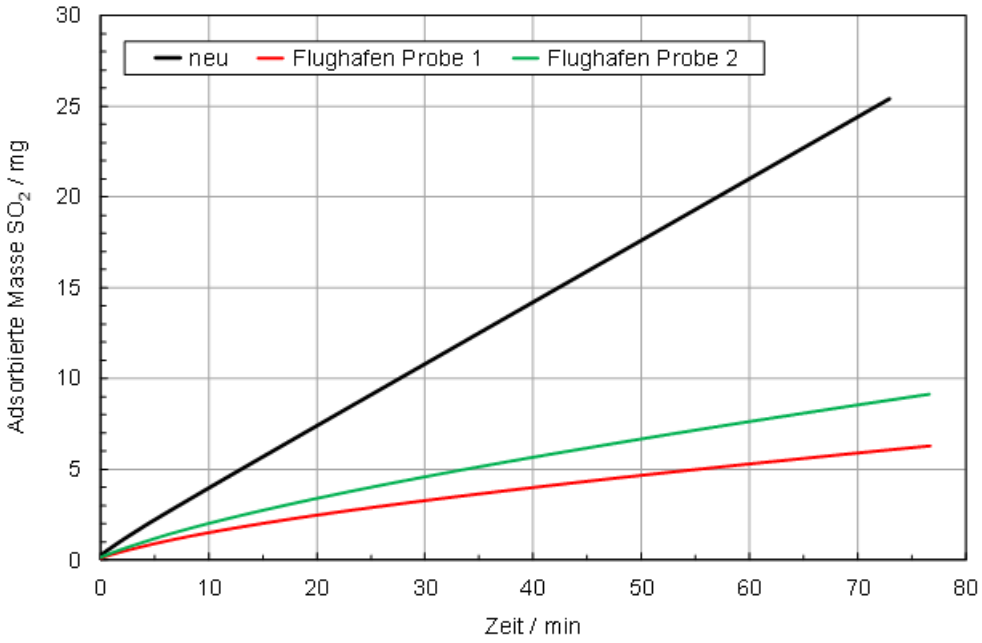


Abb. 68: Verlauf der adsorbierten Masse an SO_2 an neuen und real am Flughafen gealterten Aktivkohlen (23 °C, 50 % r. F., $c_{ein\ SO2}$ = 9 ppm, 0,25 m/s, 5 g AK).

Ammoniak

Dem Vergleich des Adsorptionsverhaltens von neuer und am Flughafen gealterter Aktivkohle gegenüber Ammoniak (NH_3) sei vorangestellt, dass die Adsorptionskapazität von herkömmlicher Aktivkohle für Ammoniak gering ist (Petit 2007, Sager 2016). Weil NH_3 maßgeblich durch Chemisorption abgeschieden wird, werden zur gezielten Abscheidung deswegen imprägnierte Aktivkohlen oder Ionentauscher eingesetzt. Bei der Aktivkohle aus den Filtern, die am Flughafen eingesetzt worden waren, handelte es sich um nicht speziell imprägnierte Aktivkohle. In den Abbildungen 71 und 72 sind die Ergebnisse der Durchbruchstests mit NH_3 an den Proben neuer und am Flughafen gealterter Aktivkohle dargestellt. Die Tests wurden unter denselben Bedingungen durchgeführt wie bei den vorangehenden Versuchen mit Toluol, Limonen und SO_2 (23 °C, 50 % r. F., 9 ppm_V der Testsubstanz, 5 g AK, 50-mm-Adsorber, 0,25 m/s).

Die äußerst geringe Kapazität der neuen Aktivkohle ist anhand der Durchbruchskurve in Abbildung 71 und der adsorbierten Masse (Abbildung 72) zu erkennen. Der vollständige Durchbruch erfolgt an der neuen Aktivkohle bereits nach ca. 20 min und es werden nur 0,5 mg Ammoniak abgeschieden, was einer Kapazität von 0,01 % entspricht.

Interessant ist, dass die real gealterte im Vergleich zur neuen Aktivkohle eine deutlich höhere Kapazität zur Abscheidung von NH_3 aufweist. Nach zwei Stunden Versuchszeit beträgt der Durchbruch 85 % und die abgeschiedene Masse 7 mg. Aber auch die Kapazität der gebrauchten Aktivkohle ist mit 0,14 % äußerst gering. Die gegenüber der neuen Aktivkohle verbesserte Abscheidung von Ammoniak wird darauf zurückgeführt, dass durch die Abscheidung von verschiedenen Substanzen auf der Aktivkohle während des Einsatzes auf dem Flughafen die Möglichkeiten zur Chemisorption des Ammoniaks begünstigt wurden.

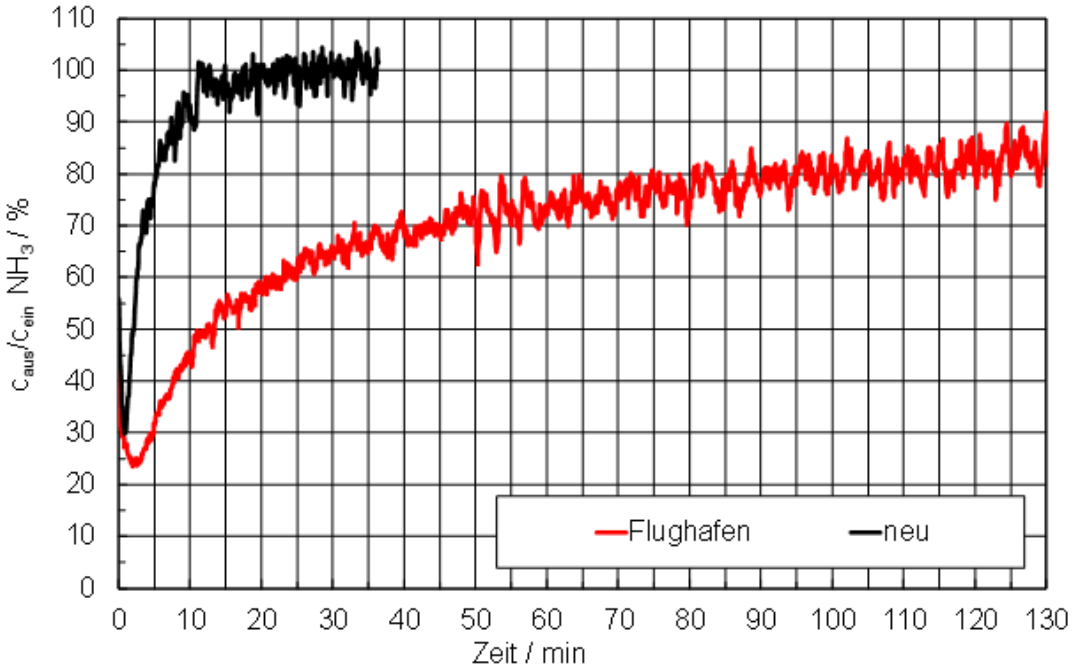


Abb. 69: Durchbruchskurven von NH_3 an neuen und real am Flughafen gealterten Aktivkohlen (23 °C, 50 % r. F., $c_{ein\ NH3}$ = 9 ppm, 0,25 m/s, 5 g AK).

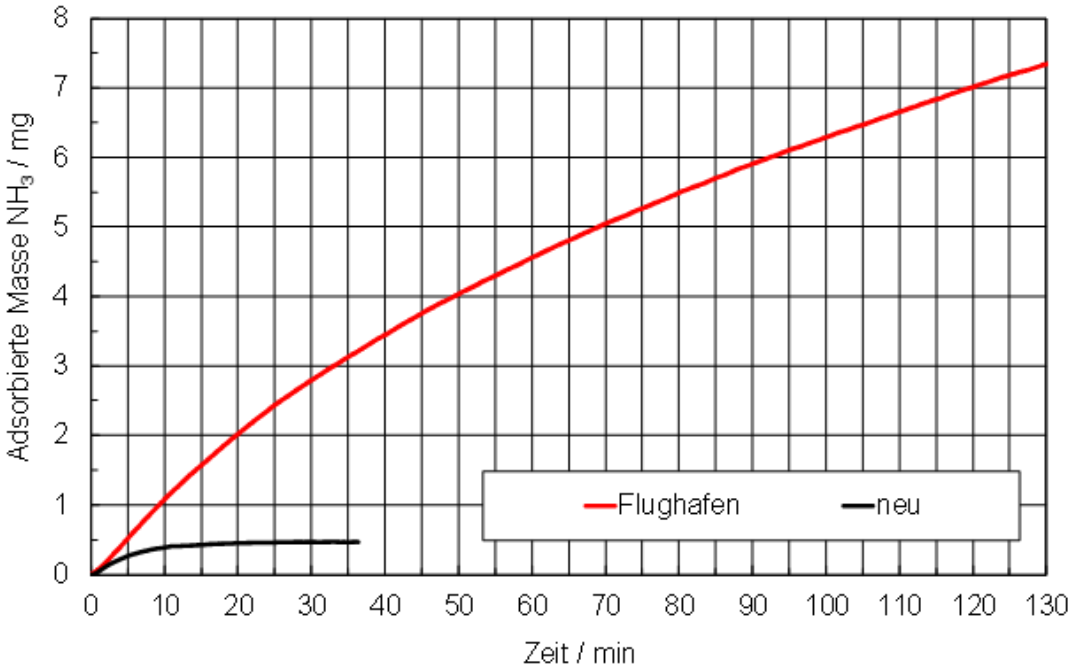


Abb. 70: Verlauf der adsorbierten Masse an NH_3 an neuen und real am Flughafen gealterten Aktivkohlen (23 °C, 50 % r. F., $c_{ein\ NH3}$ = 9 ppm, 0,25 m/s, 5 g AK).

2.3.2.3 Untersuchung verschiedener Methoden zur künstlichen Alterung an der Aktivkohle aus den Flughafenfiltern

VOC und künstliche Alterung mit Ozon

Die vorherige Behandlung mit Ozon (100 min, 0,9 ppm Ozon, 23 °C, 50 % r. F., 0,25 m/s) sollte zur Verminderung der Abscheidekapazität für die VOC Toluol und Limonen führen, indem die Abscheidung von Wasserdampf durch die Steigerung der polaren Sauerstoffgruppen auf der Aktivkohleoberfläche gefördert wurde.

In Abbildung 73 sind die Durchbruchskurven von Toluol durch neue und künstlich mit Ozon gealterte Aktivkohleproben sowie die Verläufe der adsorbierten Toluol-Massen dargestellt. Die Durchbruchskurven zeigen, dass nach vorheriger Ozonierung die Initialdurchbrüche deutlich höher sind, die Zeitspannen bis zum Erreichen des vollständigen Durchbruchs jedoch größer als bei neuen Aktivkohlen sind, weil die Steigung der Durchbruchskurven etwas geringer ist. Dieser Sachverhalt wird darauf zurückgeführt, dass die an den Sauerstoffgruppen angelagerten Wassermoleküle nach einer gewissen Zeit durch das Toluol verdrängt werden. Der Verläufe der adsorbierten Toluolmassen bestätigen, dass die Gesamtkapazität im Gleichgewicht für Toluol von ca. 16 % durch die vorherige Ozonbehandlung quasi nicht verändert wird.

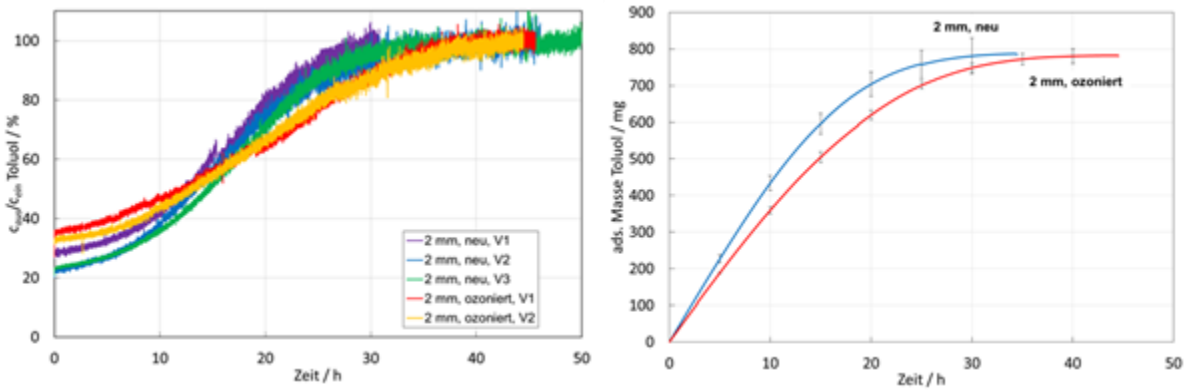


Abb. 71: Durchbruchskurven und Verläufe der adsorbierten Massen von Toluol an neuen und mit Ozon behandelten Aktivkohlen (23 °C, 50 % r. F., $c_{ein\ Toluol}$ = 9 ppm, 0,25 m/s).

Ein vergleichbares Verhalten wurde bei der Adsorption von Limonen an mit Ozon vorbehandelter Aktivkohle im Vergleich zu der Adsorption an neuer Aktivkohle festgestellt. Abbildung 74 zeigt die Durchbruchskurven von Limonen durch neue und künstlich mit Ozon gealterte Aktivkohleproben sowie die Verläufe der adsorbierten Limonen-Massen. Auch bei Limonen ist der Initialdurchbruch an der ozonbehandelten Aktivkohle erkennbar höher, der vollständige Durchbruch erfolgt später und die Gleichgewichtskapazität bleibt ungefähr gleich groß.

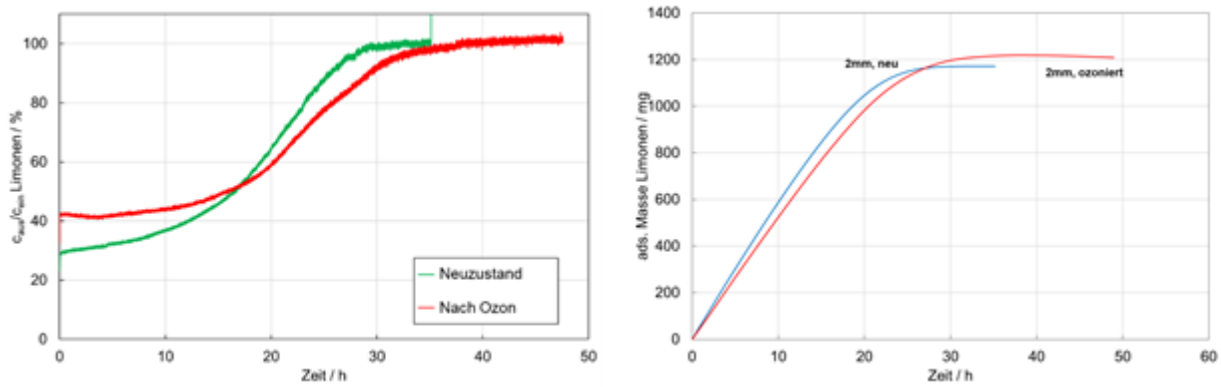


Abb. 72: Durchbruchskurven und Verläufe der adsorbierten Massen von Limonen an neuen und mit Ozon behandelten Aktivkohlen (23 °C, 50 % r. F., $c_{ein\ Lim}$ = 9 ppm, 0,25 m/s, 5 g AK).

VOC und künstliche Alterung mit Wasserdampf

Zur Alterung durch Wasserdampf wurden die Aktivkohlen, wie oben beschrieben, 16 Stunden lang mit Luft von 90 % relativer Feuchte und 33 °C durchströmt. Anschließend erfolgte zur Reduzierung der Feuchte auf das Niveau des anschließenden Durchbruchstests die ca. 30-minütige Durchströmung mit einem Luftstrom von 23 °C und 50 % relative Feuchte (Trocknungsphase). Abbildung 75 zeigt die Durchbruchskurven von Toluol und Limonen und die Verläufe der während des Durchbruchsversuchs adsorbierten Massen. Der Abbildung ist zu entnehmen, dass durch die Alterung mit Wasserdampf keine nennenswerten Veränderungen bei den adsorptiven Eigenschaften der Aktivkohle auftreten. Eine mögliche Erklärung ist, dass das bei der Durchströmung mit feuchter Luft von 90 % r. F. adsorbierte Wasser während der Trocknungsphase wieder freigesetzt wurde und so die nachfolgende VOC-Adsorption nicht weiter beeinträchtigte.

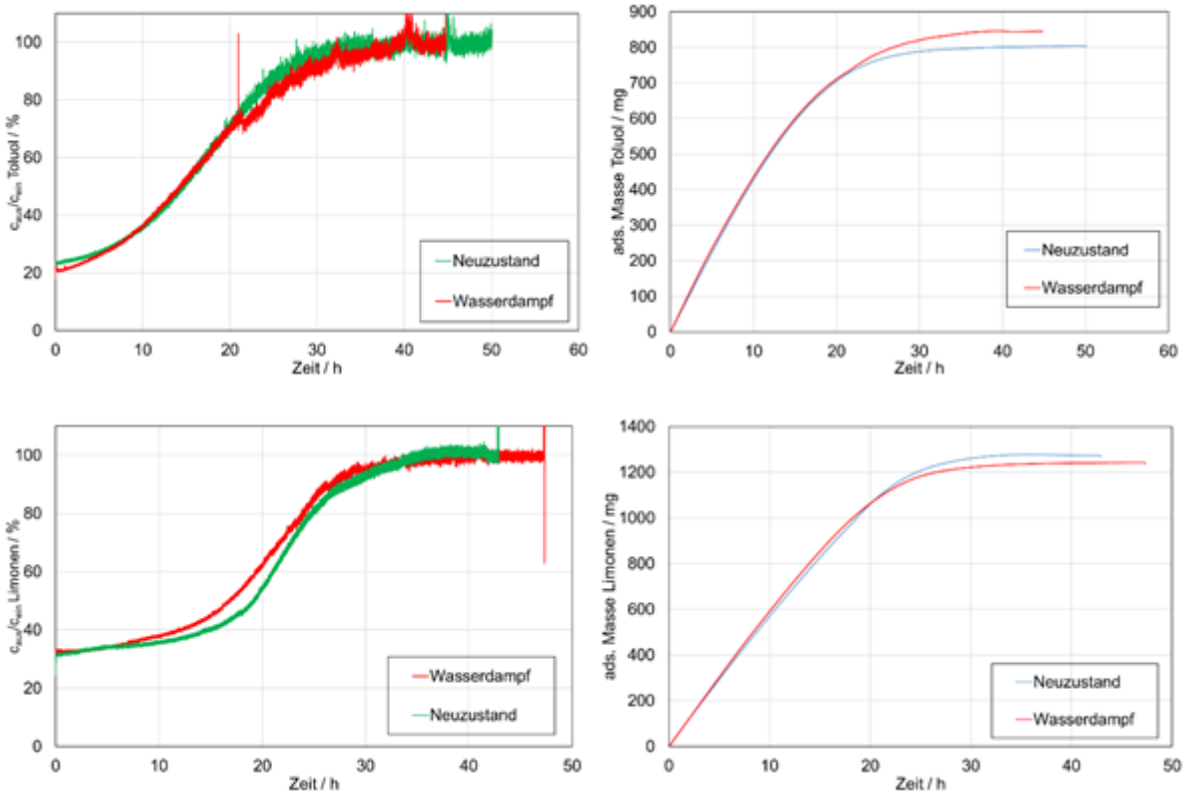


Abb. 73: Durchbruchskurven und Verläufe der adsorbierten Massen von Toluol/Limonen an neuen und mit Wasserdampf behandelten Aktivkohlen (23 °C, 50 % r. F., $c_{ein\ VOC}$ = 9 ppm, 0,25 m/s, 5 g AK).

Schwefeldioxid und künstliche Alterung

Mit der Testsubstanz Schwefeldioxid wurden die drei zuvor beschriebenen Methoden der künstlichen Alterung, durch Vorbehandlung mit Wasserdampf (16 h, Luft mit 33 °C, 90 % r. F.), mit Ozon (100 min, Luft mit 23 °C, 50 % r. F., 0,9 ppm Ozon) und mit Pinen (3 h, Luft mit 23 °C, 50 % r. F., 1,8 ppm α-Pinen), untersucht. Als Filtermedium wurde für die Untersuchungen die Aktivkohle aus dem Filtertyp, der am Flughafen eingesetzt war, verwendet. Abbildung 76 zeigt die Durchbruchskurven von SO_2 durch das künstlich gealterte Filtermedium im Vergleich zu denen durch die neue und die real am Flughafen gealterte Aktivkohle. Die Durchbruchskurven durch die auf verschiedene Art und Weise künstlich gealterten Medienproben unterscheiden sich nicht signifikant von denen durch die neue Aktivkohle. Die verwendeten drei Methoden der Vorbehandlung führen nicht ansatzweise zu einer Kapazitätsminderung für SO_2, wie sie durch reale Alterung hervorgerufen wird.

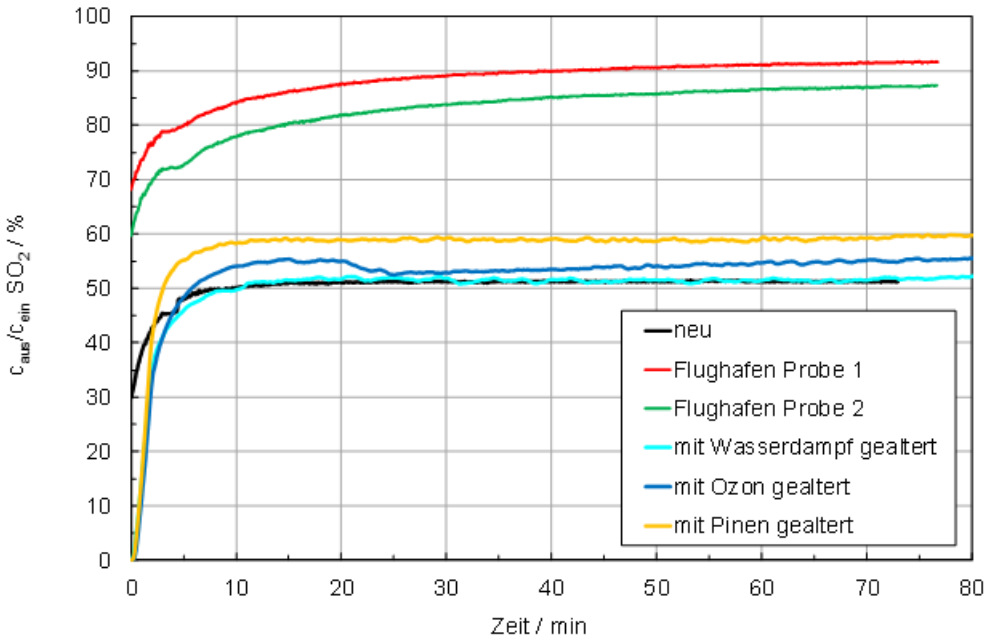


Abb. 74: Durchbruchskurven von SO_2 durch Schüttungen von Aktivkohle im Neuzustand, nach realer Alterung am Flughafen und nach künstlicher Alterung (23 °C, 50 % r. F., $c_{ein\ SO2}$ 9 ppm, 0,25 m/s, 5 g AK).

Ammoniak und künstliche Alterung

Für die Testsubstanz Ammoniak kann mit den drei zuvor beschriebenen Methoden der Vorbehandlung mit Wasserdampf, Ozon und Pinen die Veränderung der Abscheideeffizienz der Aktivkohle aus den Flughafenfiltern ebenfalls nicht künstlich herbeigeführt werden. In Abbildung 77 sind die Durchbruchskurven von NH_3 durch die künstlich gealterten Medienproben im Vergleich zu denen durch die neue und die real am Flughafen gealterte Aktivkohle dargestellt. Die Durchbruchskurven durch künstlich gealterten Medienproben unterscheiden sich quasi nicht von denen durch die neue Aktivkohle. Die Kapazitätssteigerung durch die reale Alterung am Flughafen wird mit den drei Methoden der Vorbehandlung nicht erzielt.

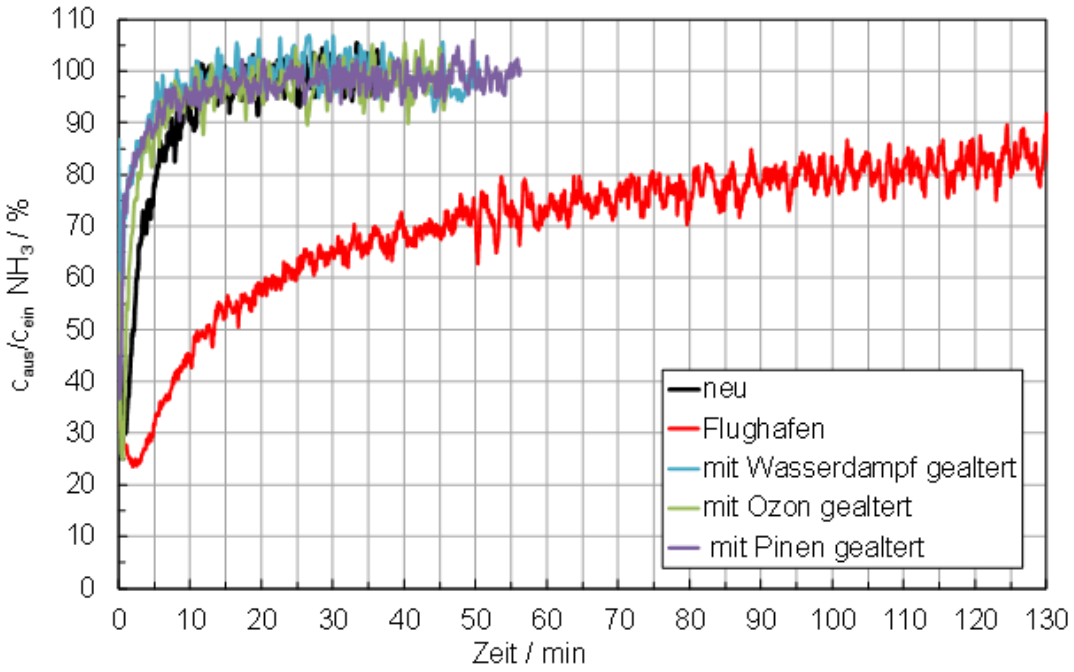


Abb. 75: Durchbruchskurven von NH_3 durch Schüttungen von Aktivkohle im Neuzustand, nach realer Alterung am Flughafen und nach künstlicher Alterung (23 °C, 50 % r. F., $c_{ein\ NH3}$ 9 ppm, 0,25 m/s, 5 g AK).

2.3.3 Untersuchungen zur Alterung an real in einer Lüftungsanlage der FE 2 gealterten Taschenfiltern

Der Einfluss realer Alterung und die Möglichkeiten, den Alterungsprozess künstlich herbeizuführen, wurden im Rahmen des Projektes auch an konfektionierten Taschenfiltern untersucht. Hierzu wurden 17 konfektionierte Taschenfilter des gleichen Typs beschafft. Vier der Filter wurden in Parallelschaltung in eine Lüftungsanlage der FE 2 eingebaut und waren dort über acht Monate im realen Einsatz. In der Lüftungsanlage wurde mit den Filtern die Zuluft für Laborräume gereinigt. Die Ansaugung erfolgte vor dem Institutsgebäude am Rand einer viel befahrenen Straße eines Logistikstandortes. Drei der nach dem realen Einsatz demontierten Taschenfilter wurden anschließend Durchbruchstests mit Toluol, Schwefeldioxid oder Ammoniak (23 °C, 50 % r. F., c_{ein}=9 ppm, 3.400 m³/h) unterworfen. Von den anderen 13 Filtern wurden drei für Referenztests am neuwertigen Material verwendet. Weitere neun Filter wurden zunächst mit den unter 2.3.1 beschriebenen Methoden zur künstlichen Alterung mit Wasserdampf, Ozon oder Pinen vorbehandelt und dann ebenfalls mit den drei Testsubstanzen Toluol, Schwefeldioxid oder Ammoniak unter den gleichen Bedingungen getestet. Die an den Taschenfiltern unterschiedlicher Historie ermittelten Durchbruchskurven werden getrennt nach der jeweiligen Testsubstanz gegenübergestellt.

Die Toluol-Durchbruchskurven eines neuen, eines real gealterten und dreier künstlich gealterten Filter zeigt Abbildung 78. Da die im Taschenfilter verwendete Aktivkohlemenge kleiner als 500 g ist, ist auch der Durchbruch von Toluol durch den neuen Filter relativ hoch. Jedoch ist deutlich zu erkennen, dass der real gealterte Filter quasi keine Kapazität zur Abscheidung von Toluol mehr besitzt. Dieses Ergebnis ist plausibel unter Berücksichtigung, dass der Filter acht Monate lang mit Luft, belastet mit unterschiedlichsten Substanzen und teilweise mit hoher Luftfeuchte, durchströmt wurde und für Toluol als physisorbierenden Substanz dadurch Adsorptionsplätze verloren gingen. Der Durchbruch von Toluol durch die künstlich gealterten Filter erfolgt schneller als durch den neuen Filter. Die künstliche Alterung führt zwar zu einer verschlechterten Adsorptionsleistung von Toluol aus feuchter Luft (23 °C, 50 % r. F.) an den untersuchten Taschenfiltern, aber die Reduzierung der Adsorptionskapazität ist nicht so groß wie bei der Alterung über 8 Monate in der Lüftungsanlage.

Die reale Alterung der Filter wirkt sich auf die Abscheidung von Schwefeldioxid, das nur zu geringem Anteil physisorptiv abgeschieden wird, anders aus als auf die Adsorption von Toluol, siehe Abbildung 79. Es ist kein signifikanter Unterschied bei den Durchbruchskurven durch den neuen und den real gealterten Filter festzustellen. Es ist anzunehmen, dass die an der Aktivkohle während des realen Einsatzes abgeschiedene Luftfeuchte dem zuvor beschriebenen Abscheidemechanismus nicht entgegensteht, sondern eher förderlich ist, so dass die Adsorptionskapazität erhalten wird. Die künstliche Alterung hingegen führt zu einer wahrnehmbaren Verschlechterung der Schwefeldioxid-Abscheidung. Diese wird darauf zurückgeführt, dass die Adsorptionsplätze zur Physisorption von Schwefeldioxid, die wie zuvor beschrieben vor der reaktiven Abscheidung erfolgt, durch die künstliche Alterung reduziert werden.

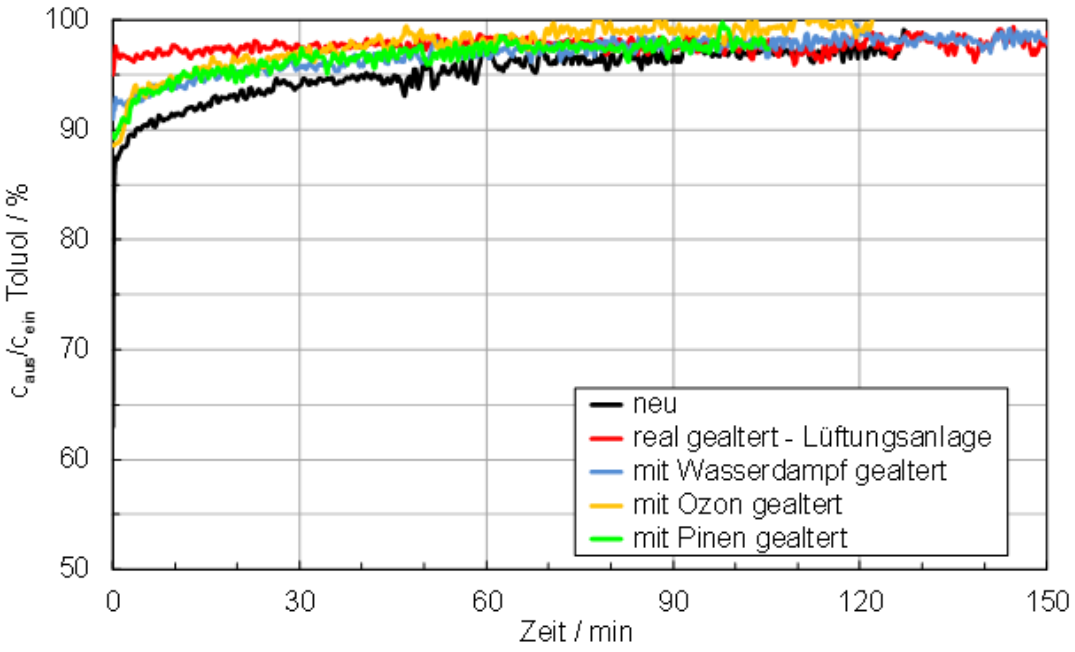


Abb. 76: Durchbruchskurven von Toluol durch Taschenfilter im Neuzustand, nach realer Alterung in Lüftungsanlage und nach künstlicher Alterung
(23 °C, 50 % r. F., $c_{ein\ Toluol}$ 9 ppm, 3.400 m³/h).

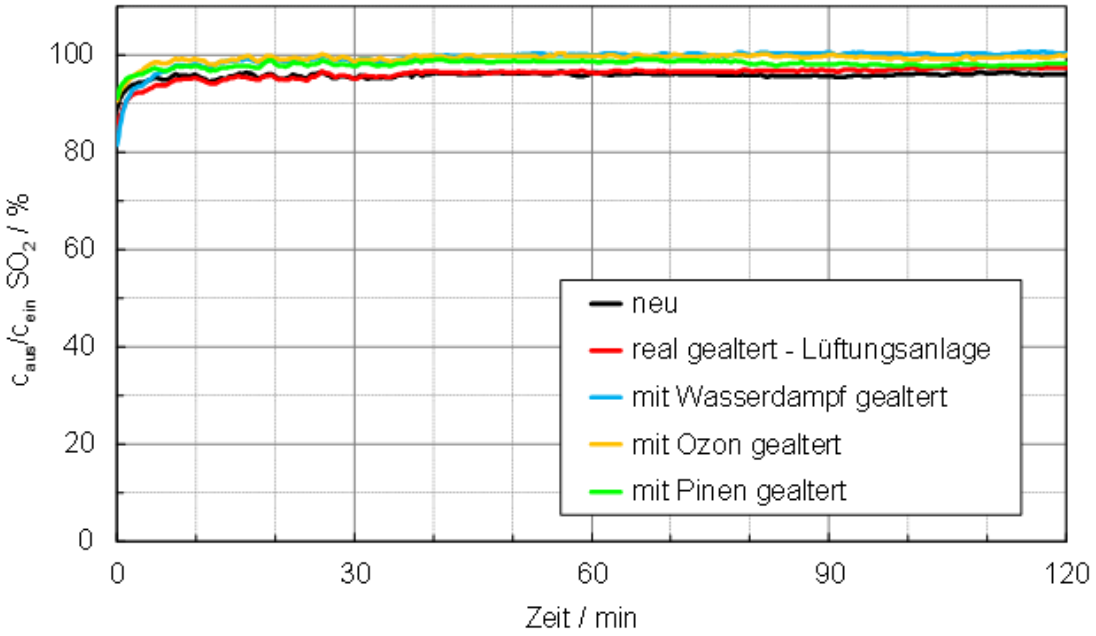


Abb. 77: Durchbruchskurven von SO_2 durch Taschenfilter im Neuzustand, nach realer Alterung in Lüftungsanlage und nach künstlicher Alterung
(23 °C, 50 % r. F., $c_{ein\ SO2}$ 9 ppm, 3.400 m³/h).

In Abbildung 80 sind die Durchbruchskurven von Ammoniak durch einen neuen, einen real gealterten und drei auf verschiedene Art und Weise künstlich gealterte Taschenfilter dargestellt. Obwohl die Adsorptionskapazität der mit nicht modifizierter Aktivkohle ausgestatteten Taschen-

filter gering ist und die Durchbruchskurven relativ dicht bei einander liegen, ist deutlich zu erkennen, dass der real gealterte Filter das beste Abscheidevermögen für Ammoniak aufweist. Dieses Ergebnis unterstützt das, das anhand der am Flughafen gealterten Aktivkohle zur Ammoniakabscheidung ermittelt wurde (siehe Abschnitt 1.2.3). Doch während die Abscheidung von Ammoniak an der künstlich gealterten Aktivkohle der am Flughafen eingesetzten Filterkartuschen zu einer Verschlechterung der Abscheidung von Ammoniak führten, scheint die künstliche Alterung bei den Taschenfiltern zu einer leichten Verbesserung zu führen.

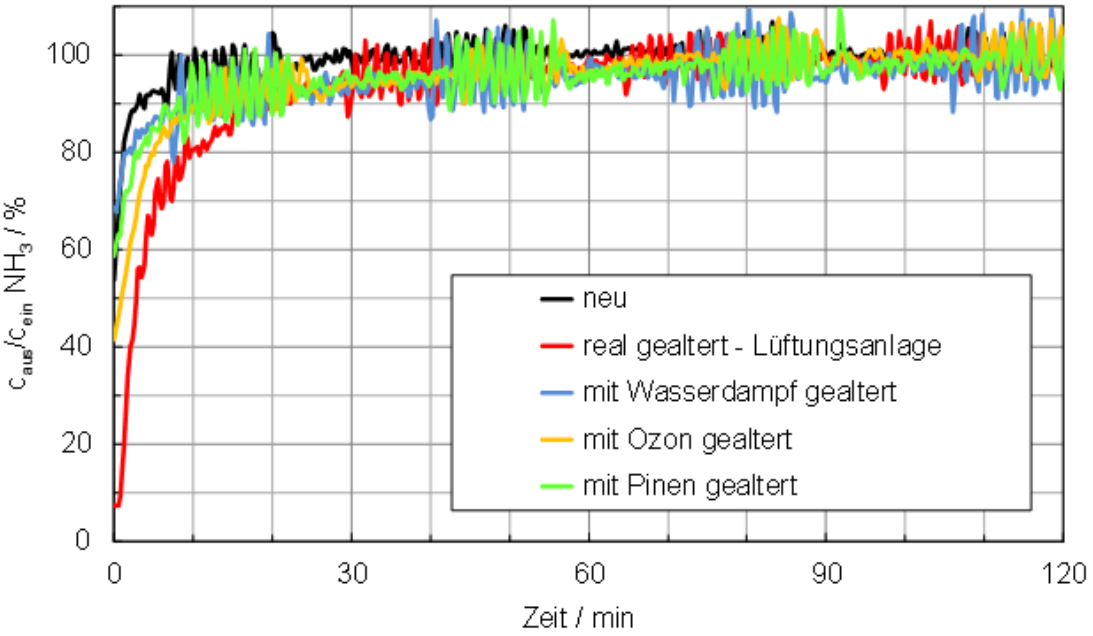


Abb. 78: Durchbruchskurven von NH_3 durch Taschenfilter im Neuzustand, nach realer Alterung in Lüftungsanlage und nach künstlicher Alterung
(23 °C, 50 % r. F., $c_{ein\ NH3}$ 9 ppm, 3.400 m³/h).

Die Untersuchung zur Alterung von adsorptiven Taschenfiltern hat gezeigt, dass die Abscheidekapazität von Toluol, das durch Physisorption abgeschieden wird, durch den realen Einsatz fast vollständig reduziert wird. Dagegen konnte kein Unterschied bei der Abscheidung von Schwefeldioxid an einem neuen und einem in der Lüftungsanlage eingesetzten Filter festgestellt werden. Die Abscheidung von Ammoniak war an dem real gealterten Filter sogar größer als an dem neuen Filter. Mit den drei verwendeten Methoden der künstlichen Alterung konnte bei keiner Testsubstanz der Effekt der realen Alterung auf die Abscheideeffizienz hervorgerufen werden.

2.3.4 Ergebnisauswertung AP2 im Hinblick auf eine zusätzliche Normprüfung

Die Untersuchungen zur Leistungsminderung von adsorptiven Filtermedien und Filtern über die Betriebszeit haben gezeigt, dass die Kapazität der Sorbentien gegenüber den physisorbierenden VOC nach der Durchströmung mit Außenluft über längere Zeiträume, Monate bis Jahre, in erheblichem Maße abnimmt. Die Fähigkeit zur chemisorptiven Abscheidung von Schwefeldioxid wurde dagegen abhängig von dem untersuchten Sorbens weniger bis gar nicht beeinträchtigt und die Kapazität zur Abscheidung von Ammoniak wurde durch die vorherige reale Belastung sogar gesteigert. Die drei untersuchten Methoden der künstlichen Alterung waren so ausgewählt und konzipiert worden, dass sie für eine erweiterte Normprüfung mit einem vertretbaren Zeitaufwand durchführbar sind. Durch die Anwendung der Methoden konnte aber für keine der untersuchten Substanzen bzw. Substanzgruppen die reale Alterung in zufriedenstellender Art und Weise abgebildet werden, sodass auch keine Empfehlung dafür ausgesprochen werden kann, Prüfungen nach künstlicher Alterung mit den untersuchten Methoden in die Norm aufzunehmen.

2.4 AP 3 – In-Situ-Regeneration adsorptiver RLT-Filter und Medien

Um die Regenerierbarkeit von eingebauten Filtern zu untersuchen, sind im Forschungsantrag Versuche mit zeitlich definierter periodischer Schadstoffbeladung und jeweils anschließender Regeneration, d. h. Spülung mit Außenluft oder mit Luft mit erhöhtem Feuchteanteil, eingeplant worden. In diesen Versuchen sollten -wie bei der Validierung der Alterung- drei der ausgewählten VOCs (Toluol, Terpen und ein weiterer BTEX-Aromat) verwendet und je nach Stoffeigenschaften an Filtern oder Medien getestet werden. Der Vollständigkeit halber waren die Versuche mit den ausgewählten Regenerierungsmethoden auch mit den Prüfsubstanzen SO_2 und NH_3 eingeplant, obwohl diese nicht wie VOC physisorptiv abgeschieden werden und Desorptionsprozesse weniger relevant sind. Da die Schwefeldioxid-Abscheidung jedoch, wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben, maßgeblich auf der Reaktion von SO_2 mit dem in den Poren der Aktivkohle abgeschiedenem Wasser beruht, sollten die Effekte insbesondere der Spülung mit sehr feuchter Luft untersucht werden. Es wurde lediglich auf die Untersuchungen mit Ammoniak verzichtet, da die Kapazitäten der untersuchten Medien, die nicht mit speziell zur Ammoniak-Abscheidung ausgerüsteten Aktivkohlen ausgestattet waren, so gering waren, dass eine Regeneration obsolet war.

Die spezifische Oberfläche, Porengrößenverteilung, Mikroporenvolumen und chemische Oberflächenbeschaffenheit spielen eine bedeutende Rolle für das Adsorptions-, das Desorptions- und das Alterungsverhalten. Aus diesem Grund ist auch die umfangreiche Charakterisierung des Adsorbens durchgeführt worden, um Erkenntnisse über den Einfluss dieser Adsorbenseigenschaften auf die Adsorptionsleistung (Kinetik) und -Kapazität (Thermodynamik) verschiedener Substanzen sowie auf die Alterung und die Regenerierbarkeit zu gewinnen.

Ein Ansatz zur Regeneration adsorptiver RLT-Filter und Medien, der im Rahmen des Projektes untersucht wurde, ist die Verdrängung von bereits adsorbierten VOC durch die Adsorption von Wasser. Welchen erheblichen Einfluss die relative Feuchte grundsätzlich auf die Adsorption von bspw. Toluol hat, zeigt die nachfolgende Abbildung 81. Dargestellt sind die Durchbruchskurven von Toluol bei 23 °C und relativen Feuchten von 50 %, 70 % und 90 %.

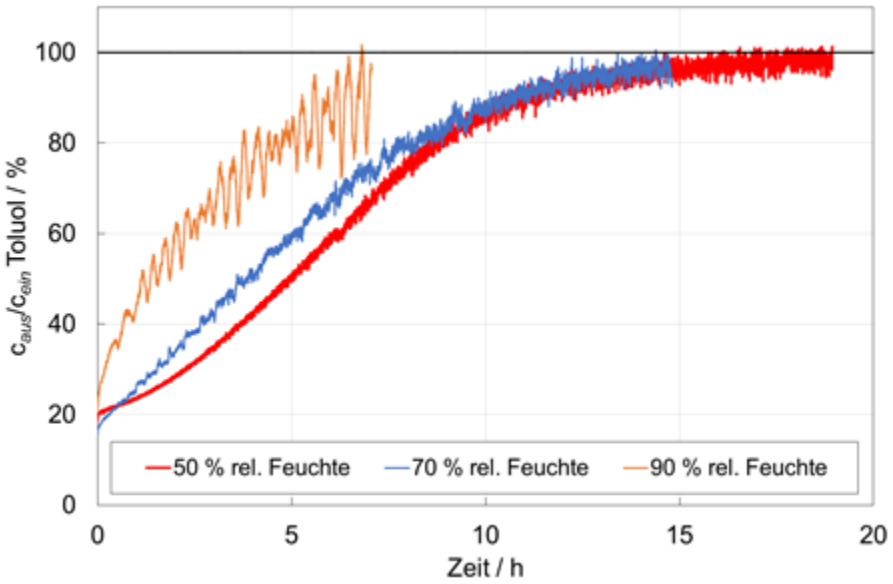


Abb. 79: Durchbruchskurven von Toluol (23 °C, $c_{ein\ Toluol}$ = 9 ppm, 5,5 cm/s).

Der Einfluss der relativen Feuchte (oberhalb von 50 %) auf den Verlauf der Durchbruchskurven ist deutlich zu erkennen. Die Zeitspanne bis zum vollständigen Durchbruch reduziert sich bspw. von 17 Stunden bei 50 % r. F. auf 7 Stunden bei 90 % r. F. Der Hintergrund dafür ist, dass bei den höheren relativen Feuchten mehr Wassermoleküle adsorbiert werden. Für die Adsorption von Toluol stehen daher weniger Adsorptionsplätze zur Verfügung und außerdem sind teilweise Poren durch das Wasser nicht zugänglich (Neitsch, 2006).

In Abbildung 81 fallen die starken Schwankungen im Verlauf der Toluol- Durchbruchskurve bei 90 % relativer Feuchte im Vergleich zu den Messwerten bei 70 % und insbesondere zu den Messwerten bei 50 % auf. Gleichzeitig sinkt die Stabilität der jeweiligen relativen Feuchte im experimentellen Aufbau von ± 3 % bei 50 % auf ca. ± 7 % bei 90 %. Dies deutet darauf hin, dass neben den adsorptiven Prozessen auch desorptive Prozesse vorliegen. Grund hierfür ist eine Verdrängung der bereits adsorbierten Toluolmoleküle durch das Wasser.

Die Abhängigkeit der spezifischen adsorbierten Masse als Funktion der Toluolkonzentration bei den unterschiedlichen Feuchten wird auch noch einmal in Abbildung 82 deutlich. Bestimmt wurden die Adsorptionsisothermen durch Versuche bei den Konzentrationen 0,9, 9, 40 und 90 ppm. Die Gleichgewichtsbeladung mit Toluol steigt mit zunehmender Toluol-Konzentration, wie erwartet, an und sinkt mit steigender relativer Feuchte. Dieser Zusammenhang wurde u. a. auch von (Sager 2013) festgestellt.

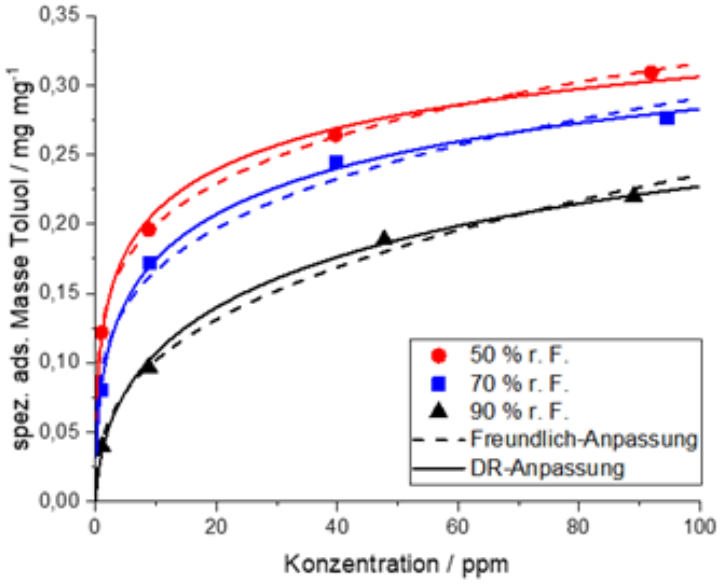


Abb. 80: Adsorptionsisothermen für Toluol bei verschiedenen rel. Feuchten sowie die Freundlich- und DR-Anpassung (23 °C, 5,5 cm s^{-1}, Medium A).

2.4.1 Toluol

2.4.1.1 Versuche an neuen Medien - Regeneration mit Feuchtestößen

In diesem Arbeitsschritt wurde untersucht, ob der oben beschriebene Verdrängungseffekt genutzt werden kann, um die Aktivkohle in den Medien zu regenerieren. Umgesetzt wurde dies experimentell durch eine kurzfristige Erhöhung der Feuchte. In Abbildung 83 ist die absolute adsorbierte Toluolmasse als Funktion der Zeit aufgetragen. Zu erkennen ist, dass die adsorbierte Masse während der Adsorption in den ersten 12 Stunden kontinuierlich zunimmt. Dann wurde die Dosierung ausgeschaltet und durch die schadgasfreie Zuluft erfolgte eine Desorption. Nach 27 Stunden wurde zusätzlich die relative Feuchte auf 90 % erhöht, was zu einer deutlichen Reduzierung der adsorbierten Masse führte. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass eine Regeneration der Aktivkohle bezüglich Toluol als Adsorptiv sowohl durch Spülen mit schadgasfreier Luft als auch durch Erhöhung der relativen Feuchte erfolgreich sein kann.
Die Ergebnisse von Nan Qi et al. (Qi 2006) unterstützen dieses Ergebnis. Die Autoren führten Durchbruchsversuche bei 25 °C jeweils mit 3 ppm Ethanol, 3 ppm DCM, 100 ppm MEK und 100 ppm Toluol bis zum Gleichgewicht durch und erhöhten im Anschluss daran die Feuchte stufenweise auf maximal 80 % r. F. Toluol wird bei Erhöhung der relativen Feuchte verdrängt, allerdings in geringerem Umfang als die anderen Substanzen. Die Versuche bestätigen den Feuchteeinfluss, zeigen aber auch, dass der Verdrängungseffekt stark abhängig vom Adsorptiv ist.

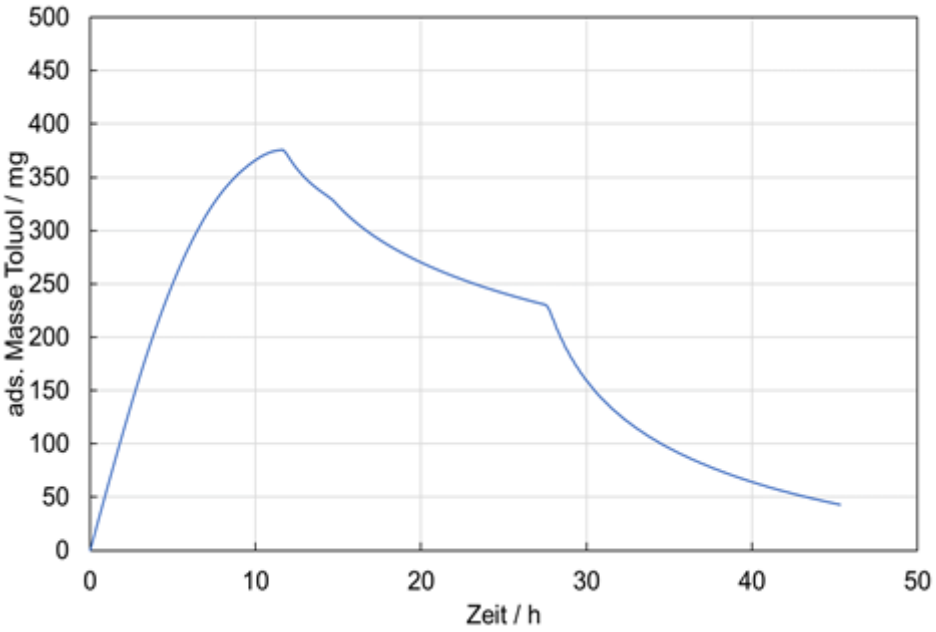


Abb. 81: Absolute adsorbierte Masse an Toluol während der Regeneration bei 50 % und bei 90 % relativer Feuchte.

Des Weiteren wurden zyklische Versuche durchgeführt, um die Regenerierbarkeit zu überprüfen. Dazu wurde 12 Stunden lang Toluol zudosiert, gefolgt von 12 Stunden ohne Dosierung. Die Messergebnisse für den zyklischen Betrieb sind in Abbildung 84 dargestellt. Aufgetragen ist die Toluolkonzentration vor dem Filtermedium (c_{ein}) und hinter dem Filtermedium (c_{aus}). Die Ad- und Desorptionsversuche wurden bei einer relativen Feuchte von 50 % durchgeführt. Nur an den beiden markierten Stellen wurde die relative Feuchte auf 90 % erhöht. Im ersten Zyklus zeigt sich keine vollständige Desorption für Toluol, sodass im zweiten Zyklus der Initialdurchbruch, also der Anfangswert für c_{aus}, höher ist als beim ersten Zyklus.

Zudem zeigt sich im zweiten und im dritten Zyklus nach den 12 Stunden eine höhere Konzentration hinter dem Filtermedium, also liegt eine höhere Beladung des Filtermediums vor. Während der Desorption im dritten Zyklus wurde die relative Feuchte auf 90 % erhöht. Gut erkennbar ist der starke Anstieg der Toluolkonzentration hinter dem Filtermedium. Grund für diesen Anstieg ist die Verdrängung des Toluols aus dem Filtermedium. Im vierten Zyklus erfolgte die Adsorption wieder bei 50 % relative Feuchte. Es zeigt sich ein geringerer Initialdurchbruch des Materials. Toluol wurde während des Spülzyklus desorbiert und das Material dadurch teilweise regeneriert. Während der Desorption im vierten Zyklus wurde erneut die relative Feuchte auf 90 % erhöht. Es zeigt sich wieder ein starker Anstieg der Desorption und damit eine erhöhte Konzentration hinter dem Filtermedium. In diesem Fall wurde die Desorption nicht nach 12 Stunden beendet und es zeigt sich eine Annäherung der Toluolkonzentration hinter dem Filter gegen Null nach der Durchströmung mit Luft von 90 % r. F. über einen Zeitraum von ca. 50 Stunden.

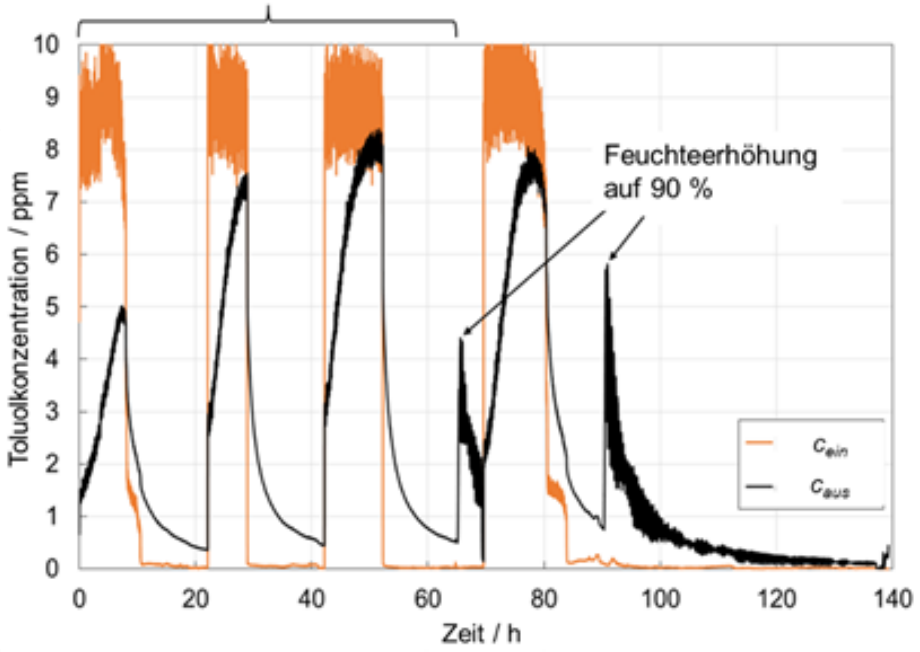


Abb. 82: Verlauf der Toluol-Roh- und Reingaskonzentration während einer zyklischen Regeneration.

2.4.1.2 Versuche bei RLT- relevanten Konzentrationen

In folgendem Arbeitspaket wurden die Untersuchungen zur Regeneration durch zyklische Spülvorgänge mit einer für Innenräume realistischeren Konzentration von 0,9 ppm Toluol weitergeführt. Ziel war die Überprüfung, ob der festgestellte Verdrängungseffekt von Toluol durch Wasserdampf auch bei niedrigeren Toluol-Konzentrationen wirksam ist. Zunächst wurde der Einfluss der relativen Feuchte auf die Adsorption überprüft. In Abbildung 85 sind die Durchbruchskurven bei einer Dosierung von 0,9 ppm Toluol bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchten dargestellt. Wie zuvor bei einer Toluolkonzentration von 9 ppm im Rohgas zeigt sich auch bei 0,9 ppm Toluol ein starker Einfluss der relativen Feuchte auf die Adsorptionsleistung. Die Zeit bis zum vollständigen Durchbruch wird bei 90 % r. F. im Vergleich zu 50 % r. F. um ein Drittel verringert (von ca. 90 Stunden auf ca. 30 Stunden). Erneut weisen die Durchbruchskurven stärkere Schwankungen bei den höheren Luftfeuchten auf.

Die spezifischen adsorbierten Toluolmassen sind in Abbildung 86 dargestellt. Bei steigender Feuchte reduziert sich die adsorbierte Toluolmasse erheblich. So ergibt sich für 50 % r. F. eine spezifische adsorbierte Masse von 120 mg g^{-1} im Vergleich zu 40 mg g^{-1} bei 90 % r. F. Der Einfluss der Luftfeuchte wurde erneut durch einen zyklischen Versuchsbetrieb mit Ad- und Desorptionszyklen von 24 Stunden überprüft. Einem Teilzyklus von 12 Stunden Adsorption bei 50 % r.F. folgte ein Teilzyklus von 12 Stunden Desorption bei 90 % r. F bzw. 50 % r. F. Temperatur und Anströmgeschwindigkeit wurden konstant gehalten. Somit erfolgte die Regeneration des Materials (Medium A) ausschließlich durch die Verdrängung des Toluols durch das Wasser in der feuchten Luft. Folgende Abbildung 87 zeigt den Verlauf der Roh- und Reingaskonzentration während der Dauer von 3 Zyklen.

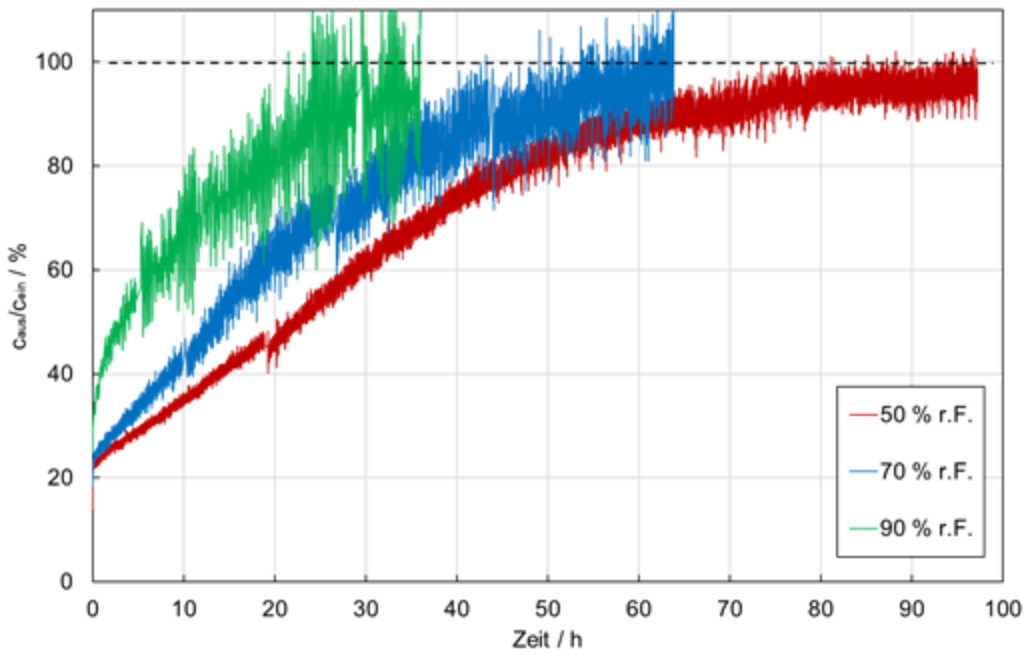


Abb. 83: Durchbruchskurve bei 0,9 ppm Toluol für verschiedene relative Feuchten (23 °C, $c_{ein\ Toluol}$ = 0,9 ppm Anströmgeschwindigkeit 5,5 cm s^{-1}, Medium A).

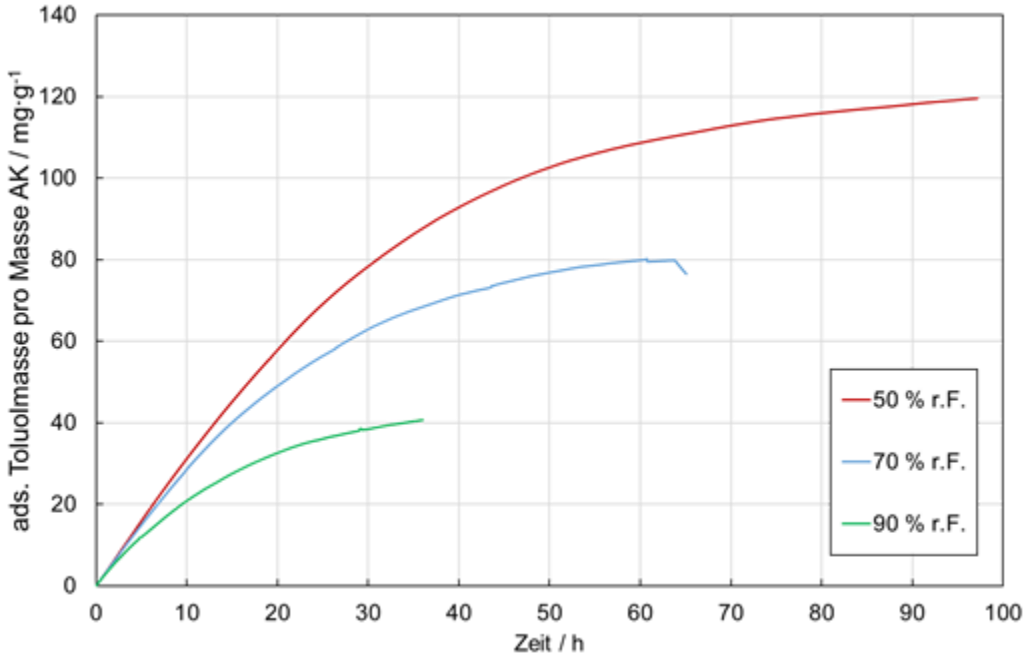


Abb. 84: Spezifische adsorbierte Toluolmasse pro Masse AK als Funktion der Zeit für verschiedene relative Feuchten (23 °C, $c_{ein\ Toluol}$ = 0,9 ppm, Anströmgeschwindigkeit 5,5 cm s^{-1}, Medium A).

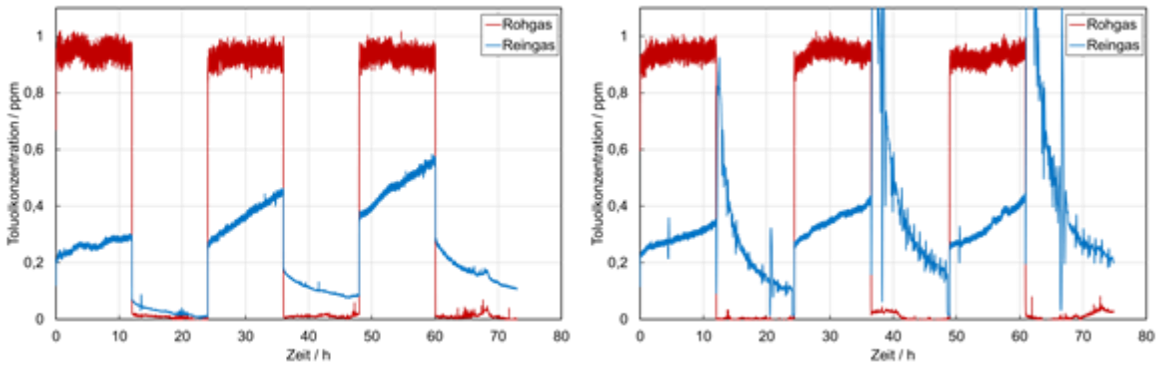


Abb. 85: Verlauf der Toluolkonzentration während einer zyklischen Regeneration bei einer relativen Feuchte 50 % (links) und 90 % (rechts). Adsorption bei 50 % rel. Feuchte (23 °C, $c_{ein\ Toluol}$ = 0,9 ppm, Anströmgeschwindigkeit 5,5 cm s^{-1}).

Der signifikante Anstieg der Reingaskonzentration während der Desorptionphasen deutet auf die starke Verdrängung des Toluols beim Erhöhen der relativen Feuchte auf 90 %. Auffällig ist, dass die Reingasseite in den Teilzyklen der Adsorption einen sehr ähnlichen Initialdurchbruch aufweist. Durch die Desorption bei 90 % r. F. erreicht der Filter annähernd den Zustand zu Beginn des Versuches. Bei einer Regeneration mit 50 % r. F. zeigt sich hingegen ein stetig größerer Initialdurchbruch, die Beladung des Mediums steigt stetig. Zur Erläuterung ist in Abbildung 88 der Verlauf der adsorbierten Masse über die Versuchsdauer dargestellt. Deutlich zu erkennen ist der Unterschied, der sich ergibt, wenn die Medienprobe in den Desorptions-Teilzyklen mit Luft von 50 % oder 90 % r. F. gespült wird. Bei der Regeneration mit 50 % relativer Feuchte zeigt sich ein stetiger Anstieg der adsorbierten Massen. Im ersten Zyklus während der Desorption wird die adsorbierte Masse nicht reduziert. Mit steigender Beladung (2 und 3 Zyklus) zeigt sich eine geringe Desorption. Diese ist auf die Verdrängung zurückzuführen,

die bei 50 % relativer Feuchte gering ausfällt. Durch eine Desorption bei 90 % r. F. wird die adsorbierte Masse signifikant reduziert. Auch in dieser Darstellung zeigt sich, dass bei einer Desorption bei 90 % r. F das Material zu einem erheblichen Anteil regeneriert wird. Ab dem zweiten Zyklus wird die neu adsorbierte Masse zum großen Teil wieder desorbiert. Somit sollte ein langfristiger zyklischer Betrieb möglich sein. Trotz Regeneration bleibt eine Restbeladung. Hier kann vermutet werden, dass sich der Anteil von Toluol, welcher an energetisch günstigen Adsorptionsplätze gebunden ist, nur schwer verdrängen lässt.

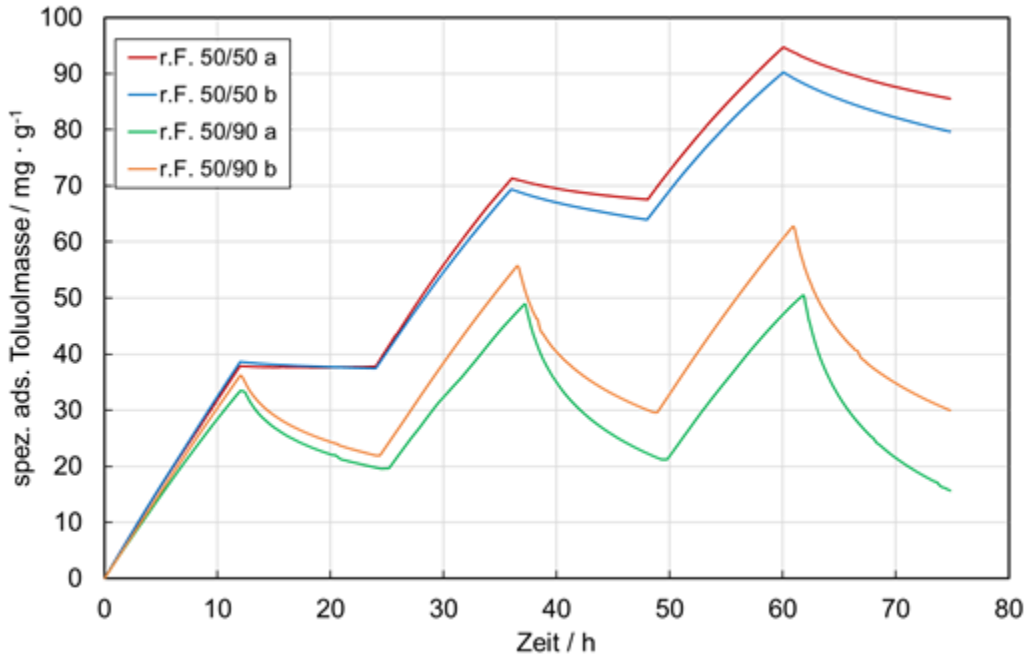


Abb. 86: Verlauf der spezifischen adsorbierten Masse an Toluol während 3 Regenerationszyklen. Rot/Blau: Adsorption/Desorption bei 50 % relativer Feuchte; Orange/Grün: Adsorption/Desorption bei 50/90 % relativer Feuchte (23 °C, $c_{ein\ Toluol}$ = 0,9 ppm, Anströmgeschwindigkeit 5,5 cm s^{-1})

In folgender Abbildung 89 sind die entsprechenden Durchbruchskurven dargestellt, links bei einer Regeneration mit 50 % r. F. und rechts bei einer Regeneration mit 90 % r. F.

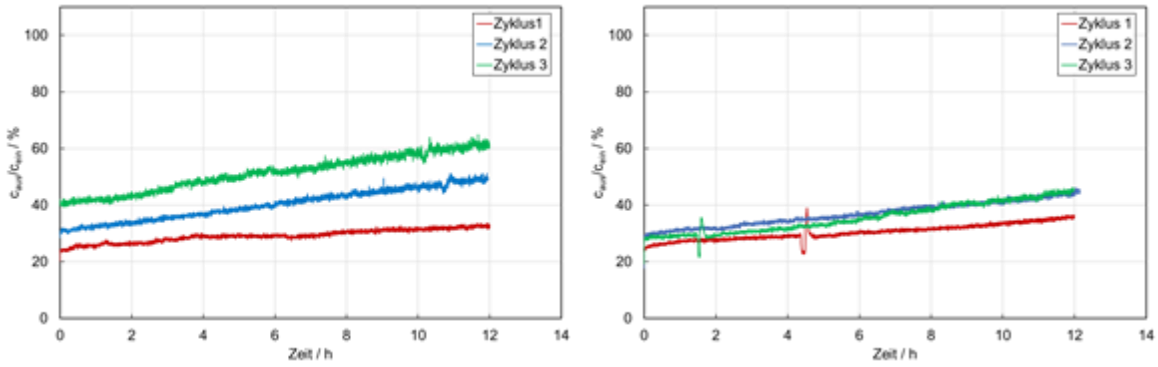


Abb. 8987: Vergleich der Durchbruchskurven von Toluol an Medium A nach der Desorption mit 50 % r.F. (links) und 90 % r.F. (rechts) (23 °C, 50 % r.F., $c_{ein\ Toluol}$ = 0,9 ppm, Anströmgeschwindigkeit 5,5 cm s^{-1}).

Zu erkennen ist, dass bei einer Regeneration mit 50 % r. F. der Initialdurchbruch mit jedem weiteren Zyklus ansteigt. Zwischen Zyklus 1 und 2 ergibt sich nahezu keine Regeneration des Materials. Zwischen Zyklus 2 und 3 zeigt sich zumindest eine geringfügige Regeneration. Grund dafür ist die beschriebene erhöhte Desorptionsrate bei einer höheren Beladung. Bei einer Desorption mit 90 % r. F. hingegen zeigt sich eine deutlich verbesserte Regeneration. Zwischen Zyklus 1 und 2 bleibt noch ein gewisser Teil der adsorbierten Masse erhalten und der Initialdurchbruch verschiebt sich zu höheren Werten. Zwischen Zyklus 2 und 3 hingegen zeigt sich eine deutliche Verbesserung der Regeneration und der Initialdurchbruch erhöht sich nicht weiter. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass ein zyklischer Betrieb bei Spülung mit Luft von 90 % r. F. für die Toluol-Adsorption am Medium A möglich ist. Die Frage ist nun, ob sich dieses Verhalten auch auf andere Substanzen und Medien übertragen lässt.

Aus diesem Grund wurden die Versuche in gleicher Weise für das Medium B durchgeführt, welches eine deutlich geringere Kapazität aufweist. Zudem ist der Mikroporenanteil der Aktivkohle in Medium B, der für die Adsorption maßgeblich ist, wie bereits dargestellt, deutlich geringer als der von der Aktivkohle in Medium A.

Aus diesem Grund konnte von einer geringeren Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Adsorbens ausgegangen werden, welche in einer besseren Regenerierbarkeit resultieren sollte. Folgende Abbildung 90 stellt die Durchbruchskurven für 0,9 ppm Toluol bei verschiedenen relativen Feuchten an Medium B dar.

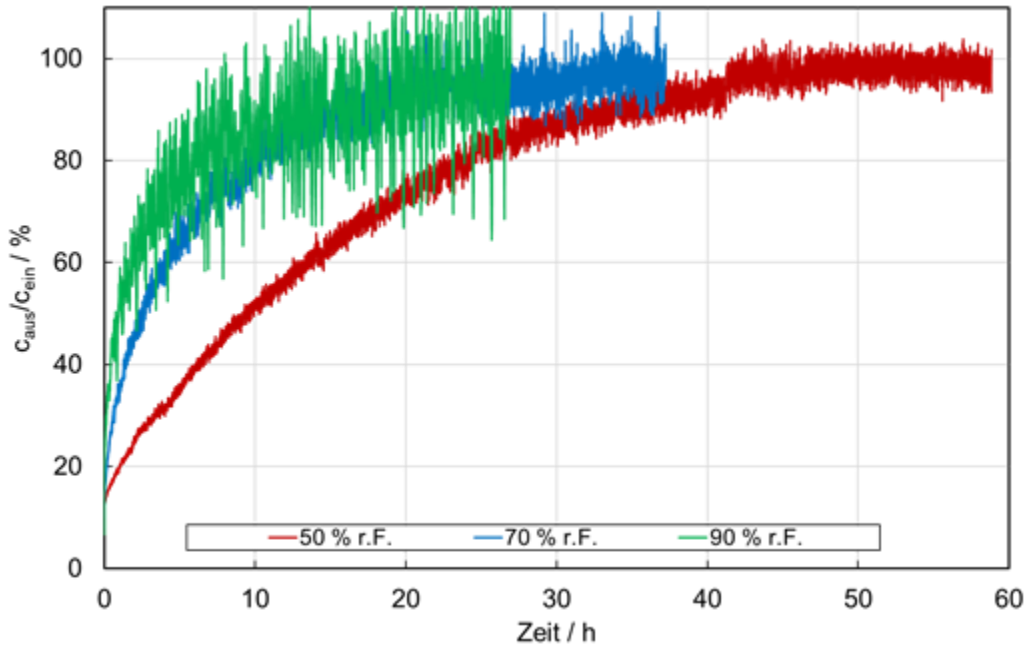


Abb. 88: Durchbruchskurven bei 0,9 ppm Toluol für verschiedene relative Feuchten (23 °C, Anströmgeschwindigkeit 5,5 cm s^{-1}, Medium B).

Im Vergleich zu Medium A zeigt sich für alle gewählten relativen Feuchten ein schnellerer Durchbruch. Das bedeutet, dass Medium B generell eine geringere Kapazität als Medium A hat und weniger Toluol adsorbieren kann. Auch hier weisen die Durchbruchskurven einen deutlichen Feuchteeinfluss auf.

Der Unterschied zwischen den Kurvenverläufen für die relativen Feuchten 50 % und 70 % ist besonders groß, wohingegen der Unterschied zwischen 70 % und 90 % kleiner ausfällt. Auffällig ist auch erneut die starke Schwankung bei 90 % relativer Feuchte, die vermutlich durch die Verdrängungseffekte verursacht wird. Um die geringere Kapazität des Mediums B gegenüber A zu verdeutlichen, werden in Abbildung 91 wieder die Adsorptionsisothermen für verschiedene relative Feuchten dargestellt. Die Kapazität des Mediums B ist deutlich geringer als die des Mediums A. So zeigt sich beispielhaft bei 90 ppm und 50 % r.F. für Medium B eine spezifische adsorbierte Masse von 0,15 mg mg^{-1} und für Medium A eine von ca. 0,3 mg mg^{-1}. Die deutlich sinkende Kapazität mit steigender relativer Feuchte für alle gewählten Konzentrationen ist auch hier gegeben.

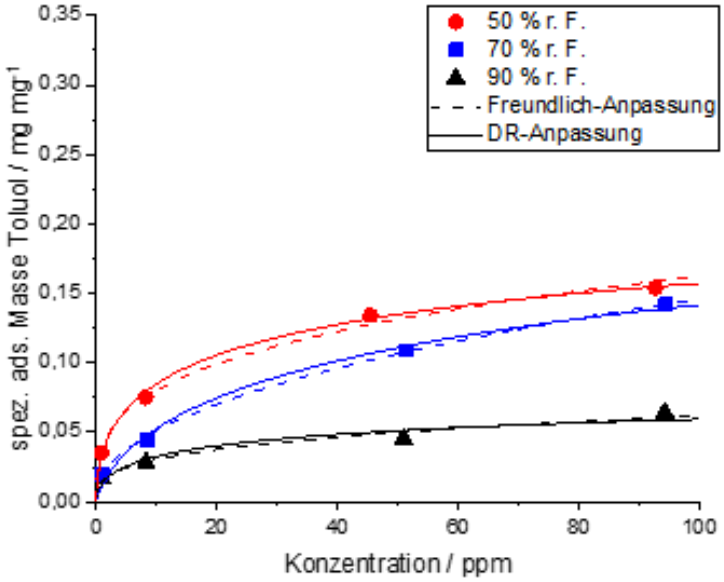


Abb. 91: Adsorptionsisothermen für Toluol bei verschiedenen rel. Feuchten sowie die Freundlich- und DR-Anpassungen (23 °C, Medium B)

Um die Regenerierbarkeit des Materials (Medium B) zu testen, wurden die gleichen zyklischen Versuche durchgeführt, die schon zuvor für das Medium A durchgeführt wurden. Die Ergebnisse dieser Versuche sind wieder in Form der spezifischen adsorbierten Massen als Funktion der Zeit dargestellt. Für die 12 stündige Adsorption wurde eine relative Feuchte von 50 % gewählt und für die Desorption wurden, analog zu Medium A, 50 bzw 90 % gewählt (Abb.ildung 92). Wie beim Medium A wurden auch die Durchbruchskurven der drei Zyklen dokumentiert (Abbildung 93).

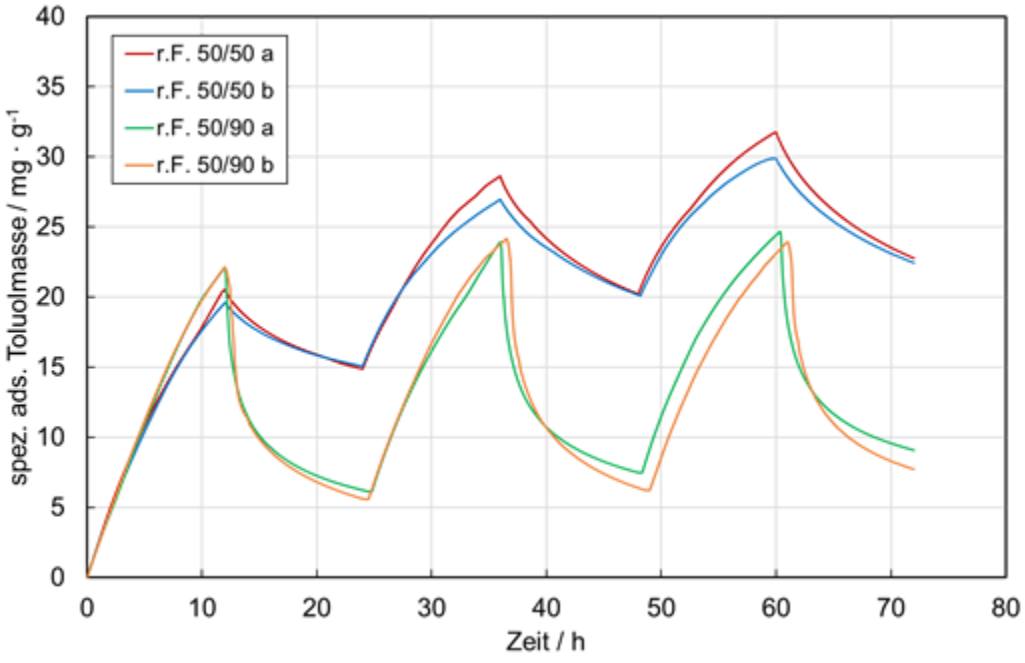


Abb. 92: Verlauf der spezifischen adsorbierten Masse an Toluol; 3 Regenerationszyklen:

Rot/Blau: Adsorption/Desorption bei 50 % relativer Feuchte; Orange/Grün: Adsorption/Desorption bei 50/90 % relativer Feuchte (23 °C, $c_{ein\ Toluol}$ = 0,9 ppm, Anströmgeschwindigkeit 5,5 cm s^{-1}, Medium B).

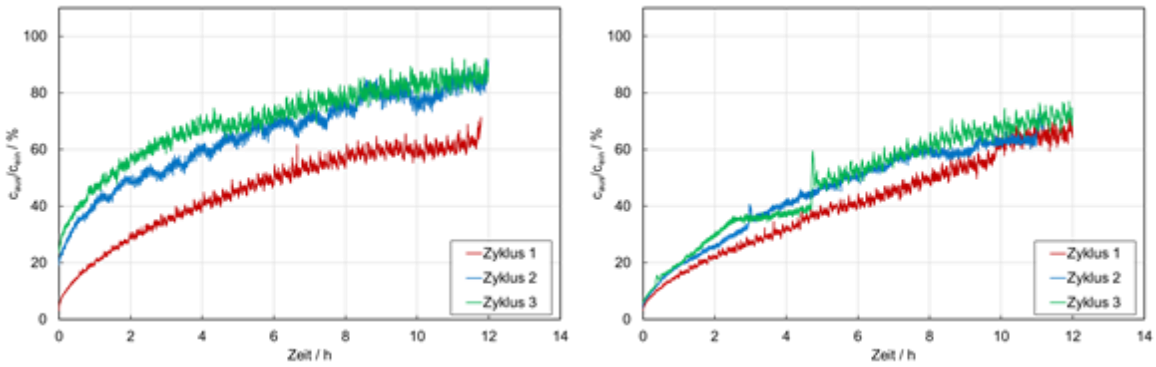


Abb. 93: Vergleich der Durchbruchskurven von Toluol an Medium B für die verschiedenen Zyklen aus Abb**. 86** nach der Desorption mit 50 % r.F. (links) und 90 % r.F. (rechts) (23 °C, 50 % r.F., $c_{ein\ Toluol}$ = 0,9 ppm, Anströmgeschwindigkeit 5,5 cm s^{-1}, Medium B).

Um die beiden Medien besser miteinander vergleichen zu können und die Regenerierbarkeit deutlicher darzustellen, wird der Desorptionswirkungsgrad eingeführt:

$$\eta_{Des,i} = \frac{\Delta m_{Des,i}}{m_{Ads,i}}$$

$\Delta m_{Des,i}$ steht für die desorbierte Masse des jeweiligen Zyklus *i* und $m_{Ads,i}$ ist die maximale adsorbierte Masse zu Beginn der Desorption. Abbildung 94 stellt diese Desorptionswirkungsgrade für Toluol für die Medien A und B im Vergleich dar. Aufgetragen ist der Desorptionswirkungsgrad für die jeweiligen Zyklen sowohl für die Desorption bei 50 % relativer Feuchte als auch bei 90 %.

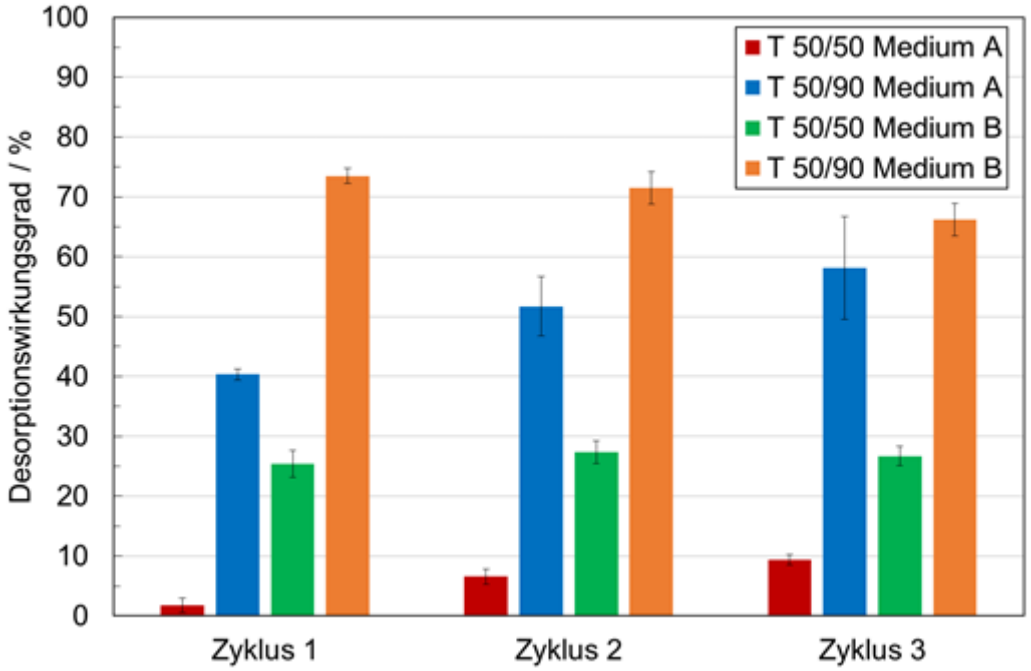


Abb. 94: Desorptionswirkungsgrad für Toluol (23 °C, $c_{ein\ Toluol}$ = 0,9 ppm, Anströmgeschwindigkeit 5,5 cm s^{-1}, Medien A und B).

Die gewählte Darstellung des Desorptionswirkungsgrades bestätigt nochmals die bereits aufgestellten Schlussfolgerungen: Mit steigender Anzahl an Zyklen bzw. mit steigender Beladung nimmt der Desorptionsgrad etwas zu. Dieser Zusammenhang wird besonders bei Medium A deutlich. Zudem zeigt sich sowohl für Medium A als auch für Medium B eine deutliche Steigerung der Regeneration bei einer höheren relativen Feuchte. Für Medium A erhöht sich der Desorptionswirkungsgrad um 30-50 % und für Medium B um ca. 40 %. Aufgrund der unterschiedlichen Kapazität der Medien A und B werden in Abbildung 95 die spezifischen adsorbierten Massen der beiden Medien verglichen. Auch wenn für Medium B eine deutlichere Regeneration des Materials und eine verstärkte Desorption vorliegt, so zeigt sich, dass absolut gesehen für Medium A eine höhere Toluolmasse verdrängt wurde. Für Medium A wurden ab dem zweiten Zyklus ungefähr 20 mg g^{-1} verdrängt, wohingegen bei Medium B nur ca. 15 mg g^{-1} verdrängt wurden. Hier nicht berücksichtigt sind die unterschiedlichen Beladungen der Medien nach 12 h Adsorption.

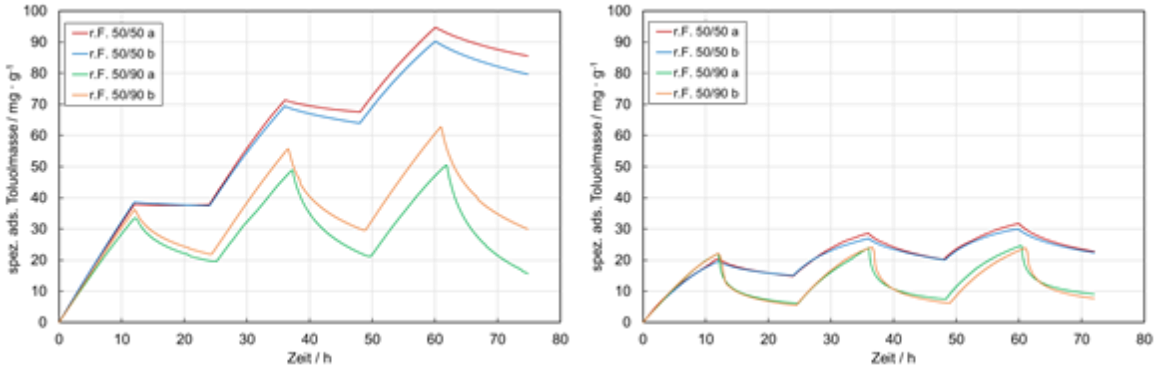


Abb. 9589: Verlauf der spezifischen adsorbierten Masse an Toluol; 3 Regenerationszyklen: Rot/Blau: Ad- und Desorption bei 50 % r. F.; Orange/Grün: Adsorption/Desorption bei 50/90 % . F.; (23 °C, 0,9 ppm Toluol, 0,055 m s^{-1}, Medien A, B).

2.4.2 Testsubstanz Limonen

Die Abbildung 96 stellt die Adsorptionsisothermen von Limonen an Medium A dar. Die Aktivkohle besitzt eine deutlich höhere Kapazität für Limonen als für Toluol. Aufgrund des größeren Moleküldurchmessers sind die Mikroporen für Limonen nur teilweise zugänglich und das Limonen wird zum Teil in den Mesoporen adsorbiert. Des Weiteren besitzt Limonen den höheren Siedepunkt, und dieser ist direkt mit der Adsorptionskapazität verknüpft (Zhang 2019). Auffällig ist auch die geringe Steigung der Adsorptionsisotherme im Bereich oberhalb von 9 ppm. Während die Kapazität beim Toluol für 9 ppm bis 90 ppm deutlich zugenommen hat, zeigt sich für das Limonen nur eine geringfügige Steigung. Die Kurvenverläufe sind für relativen Feuchte von 50 % und 70 % nahezu identisch, bei 90 % r. F. zeigt sich ein signifikanter Effekt.

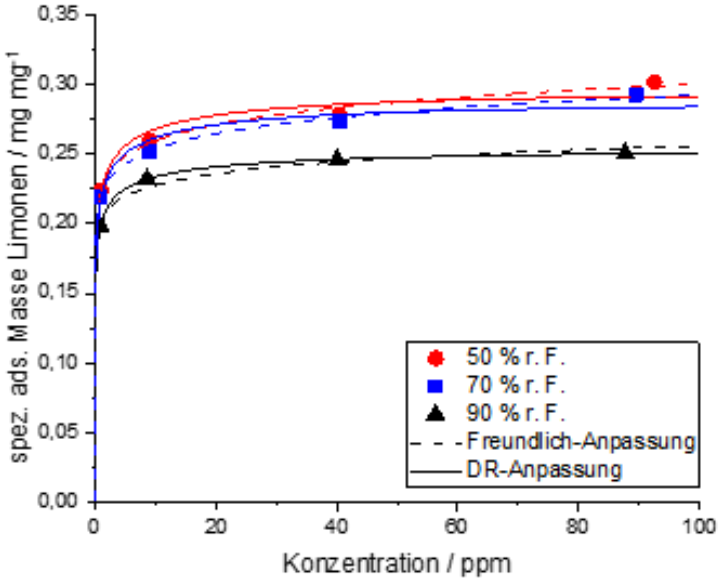


Abb.96: Adsorptionsisothermen für Limonen bei verschiedenen rel. Feuchten sowie die Freundlich- und DR-Anpassung (23 °C, 5,5 cm s^{-1}, Medium A).

In Abbildung 97 sind die Durchbruchskurven für verschiedene relative Feuchten bei einer Konzentration von 0,9 ppm aufgetragen. Auch in dieser Darstellungsweise zeigt sich im Unterschied zu Toluol keine signifikante Abhängigkeit des Adsorptionsvermögens von der relativen Feuchte. Der Unterschied zwischen den Durchbruchskurven ist minimal. Nach Oh et al. (Oh 2010) spielt besonders die Siedetemperatur bzw. der Dampfdruck eine entscheidende Rolle, sowohl auf die Adsorptionskapazität als auch die Stärke der Wechselwirkung zwischen VOC und Aktivkohle. Somit ergibt sich bei der konkurrierenden Adsorption von Wasser und Limonen eine bevorzugte Adsorption des Limonens. Daraus kann geschlossen werden, dass eine Entfernung des Limonens mit Wasser erschwert wird. Eine weitere Auffälligkeit ist der erhöhte Initialdurchbruch von 30 %. Grund hierfür ist die langsamere Kinetik des Limonens, die durch die höhere Molekülgröße und -masse begründet ist.

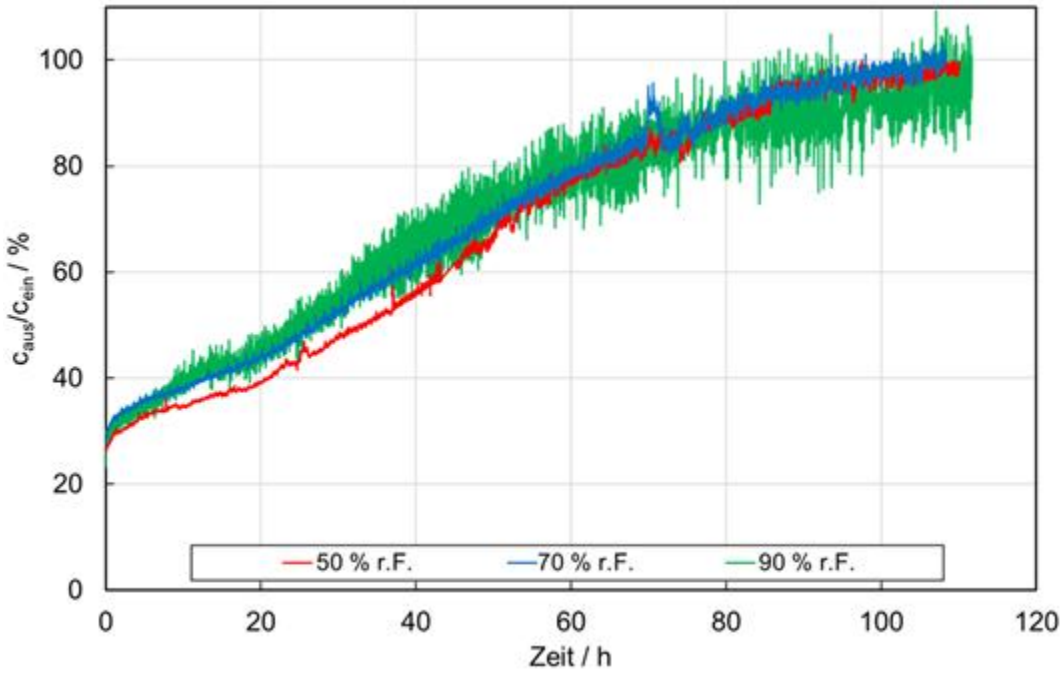


Abb. 90: Durchbruchskurve bei 0,9 ppm Limonen für verschiedene relative Feuchten (23 °C, $c_{ein\ Limonen}$ = 0,9 ppm, 5,5 cm s^{-1}, Medium A).

Die Verläufe der adsorbierten Limonenmassen pro Masse der Aktivkohle, die mit Hilfe der in Abb. 90ildung 97 dargestellten Durchbruchskurven berechnet wurden, sind in Abb. 90ildung 98 dargestellt.

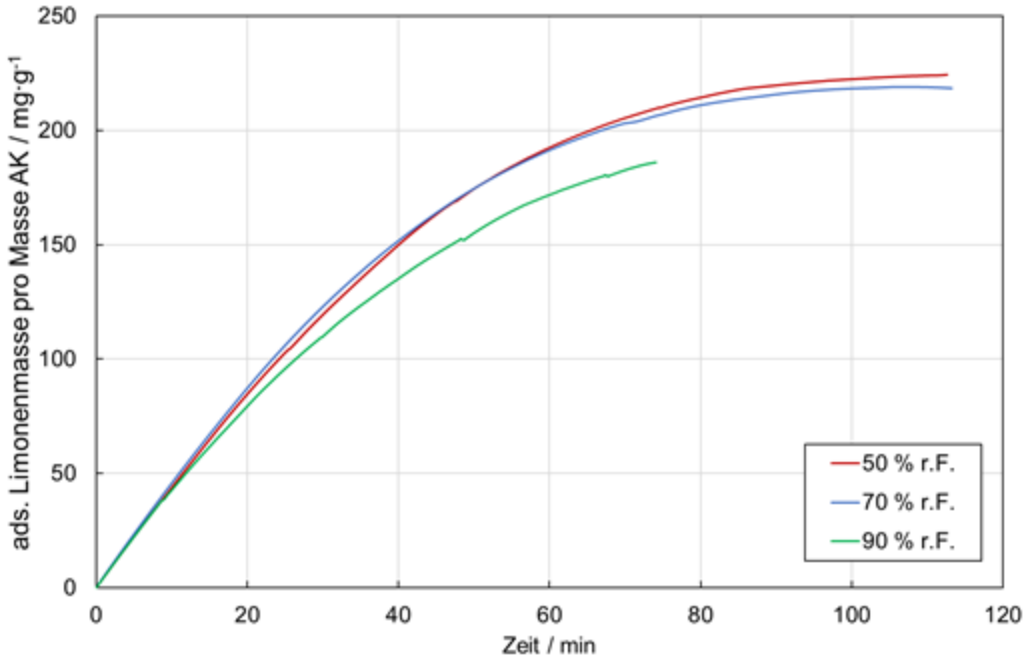


Abb. 98: Adsorbierte Limonenmasse pro Masse AK als Funktion der Zeit für verschiedene relative Feuchten (23 °C, $c_{ein\ Limonen}$ = 0,9 ppm, 5,5 cm s^{-1}, Medium A).

Die Kurvenverläufe weisen für 50 % und 70 % keine signifikanten Unterschiede auf, bei 90 % relativer Feuchte wurden geringere spezifische Massen ermittelt.

Um eine gleiche Vorgehensweise umzusetzen, wird auch bei Limonen eine zyklische Durchströmung mit erhöhter relativer Feuchte, während der Desorption, untersucht. In Abb.ildung 99 sind die Verläufe der Limonenkonzentrationen während des zyklischen Versuches für eine Regeneration bei 50 % r. F. und bei 90 % r. F. dargestellt. Bei Limonen zeigt sich, wie erwartet, keine signifikante Desorption bei einer Regeneration mit 90 % r. F. Die Verläufe der Limonenkonzentrationen für Roh- und Reingas sind in den beiden dargestellten Graphen sehr ähnlich. Lediglich im letzten Zyklus zeigt sich eine geringfügige Desorption aufgrund der erhöhten Beladung.

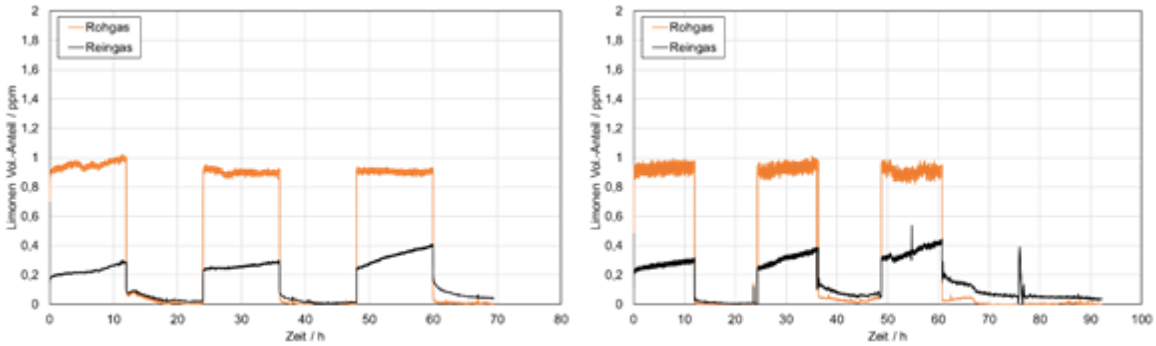


Abb. 99: Verlauf der Roh- und Reingaskonzentration während einer zyklischen Regeneration bei einer relativen Feuchte 50 % (links) und 90 % (rechts). Adsorption bei 50 % rel. Feuchte (23 °C, $c_{ein\ Limonen}$ = 0,9 ppm, Anströmgeschwindigkeit 5,5 cm s^{-1}, Medium A).

In Abb.ildung 100 ist der Verlauf der adsorbierten Limonenmasse während der 3 Zyklen dargestellt. Wie zu erwarten, ergibt sich ein sehr ähnlicher Verlauf der adsorbierten Masse mit der Zeit für die verschiedenen Regenerationszyklen. Es zeigt sich eine geringfügige Desorption bei einer Regeneration mit 90 % relativer Feuchte. Lediglich bei höherer Beladung der Aktivkohle ist eine deutlichere Desorption festzustellen. Das Fazit dieser Versuchsreihe ist, dass eine Regenerierung durch eine zyklische Betriebsweise für Limonen nicht effektiv ist, da sich das Limonen selbst bei höheren Beladungen nur schwer verdrängen lässt.

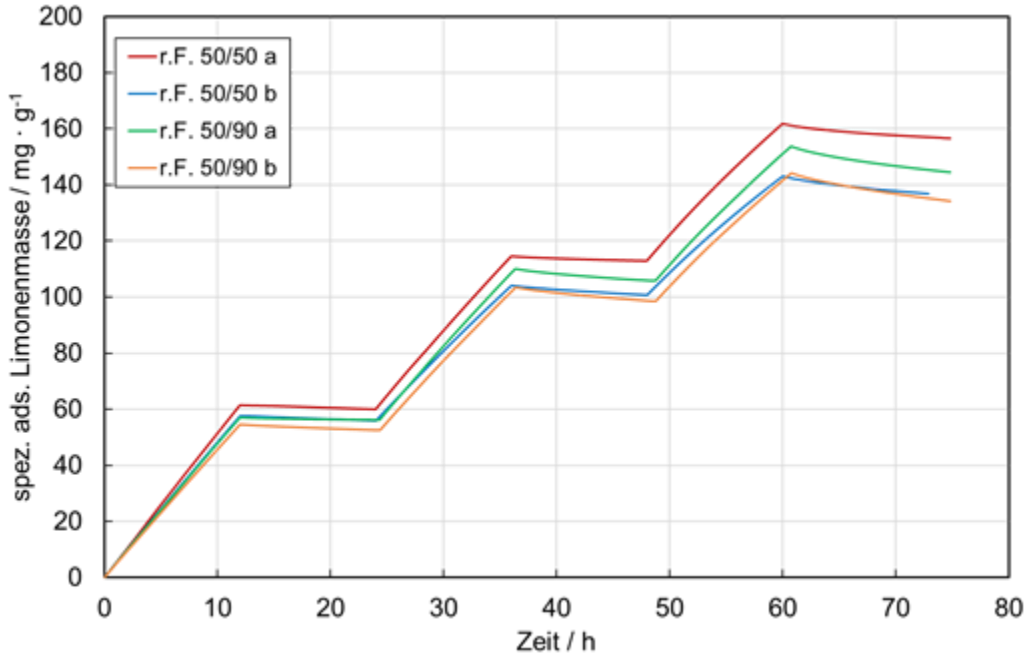


Abb. 100: Verlauf der adsorbierten Masse an Limonen während 3 Regenerationszyklen. Rot/Blau: Adsorption/Desorption bei 50 % relativer Feuchte; Grün/Orange: Adsorption/Desorption bei 50/90 % relativer Feuchte (23 °C, $c_{ein\ Limonen}$ = 0,9 ppm, 5,5 cm s^{-1}, Medium A).

Folgende Abb. 91ildung 101 zeigt die entsprechenden Durchbruchskurven der einzelnen Zyklen bei einer Desorption mit 50 % r. F. (links) und 90 % r. F. (rechts). In dieser Art der Darstellung zeigt sich auch, dass nach 12 Stunden nur eine geringfügige Beladung vorliegt. Eine höhere Beladung würde den Verdrängungseffekt bei der Regeneration etwas verstärken. Trotzdem sorgt die stärkere Wechselwirkung zwischen Limonenmolekülen und Adsorbens dafür, dass geringere Massen desorbiert werden.

Für das Adsorptiv Limonen wurde auch das Medium B verwendet, welches für Toluol eine deutlich geringere Kapazität aufweist.

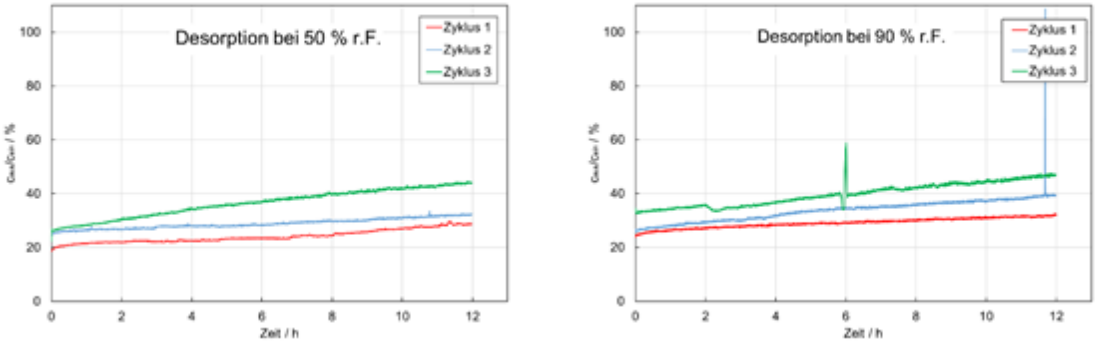


Abb. 91: Vergleich der Durchbruchskurven von Limonen nach zyklischer Desorption (23 °C, 50 % r.F., $c_{ein\ Limonen}$ = 0,9 ppm, 5,5 cm s^{-1}, Medium A).

Abb. 92ildung 102 zeigt die Adsorptionsisothermen für Limonen an Medium B für verschiedene relative Feuchten. Im Vergleich zu Toluol zeigt sich eine geringfügig reduzierte Kapazität. Außerdem ist zu erkennen, dass weiterhin keine deutliche Steigung mit steigender

Konzentration zu erkennen ist. Im Unterschied zu Toluol liegt bei dem Adsorptiv Limonen allerdings ein Einfluss der relativen Feuchte vor.

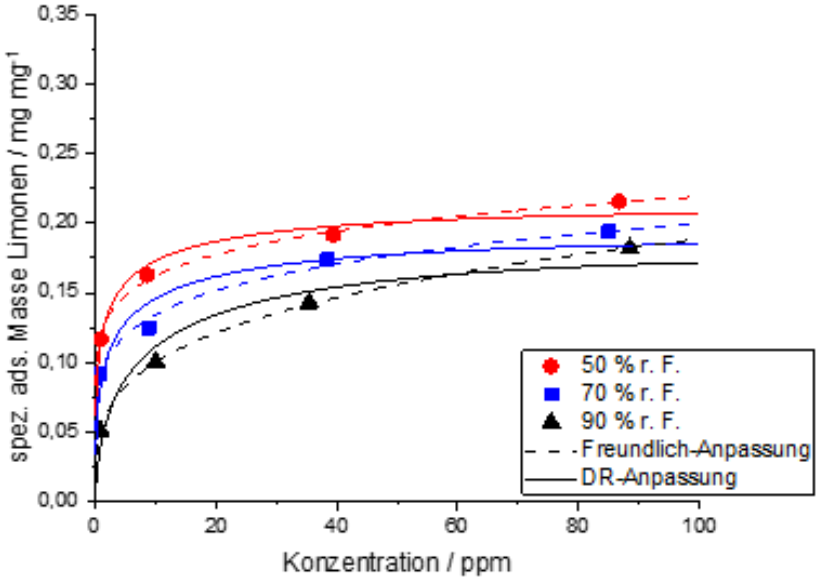


Abb. 92: Adsorptionsisothermen für Limonen bei verschiedenen rel. Feuchten sowie die Freundlich- und DR-Anpassung (23 °C, 5,5 cm s^{-1}, Medium B).

Um diesen Einfluss zu verdeutlichen, werden in Abb. 93ildung 103 die Durchbruchskurven bei 0,9 ppm Limonen für verschiedene relative Feuchten dargestellt.

Bei einem Anstieg der relativen Feuchte von 50 % auf 90 % verkürzt sich die Zeit bis zum vollständigen Durchbruch um ca. die Hälfte. Bei den Versuchen mit 90 % relativer Feuchte ergeben sich (die schon mehrmals erwähnten) starken Schwankungen, die durch die konkurrierende Adsorption des binären Gasgemisches und der damit einhergehenden Verdrängung ausgelöst werden. Interessant ist, dass im Vergleich zu Medium A die Zeit bis zum vollständigen Durchbruch sehr ähnlich ist, obwohl die Kapazität des Materials deutlich verringert ist. Ein Grund dafür ist vermutlich der deutlich geringere Initialdurchbruch von etwa 15 % im Vergleich zu Medium A mit 30 %. Dieser ist vermutlich in der etwas schnelleren Kinetik des Mediums B, ausgelöst durch den höheren Mesoporenanteil, begründet. Der zweite Grund ist die lange Dauer bis zum Erreichen des Gleichgewichtes bei 90 %. Da für das Medium B eine geringere Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorbat vorliegt, findet in diesem Bereich hoher Beladung bereits ein hoher Anteil an Desorptionsprozessen statt. Erkennbar ist dieser Sachverhalt durch die steigende Schwankung im Bereich des 100 % Durchbruches.

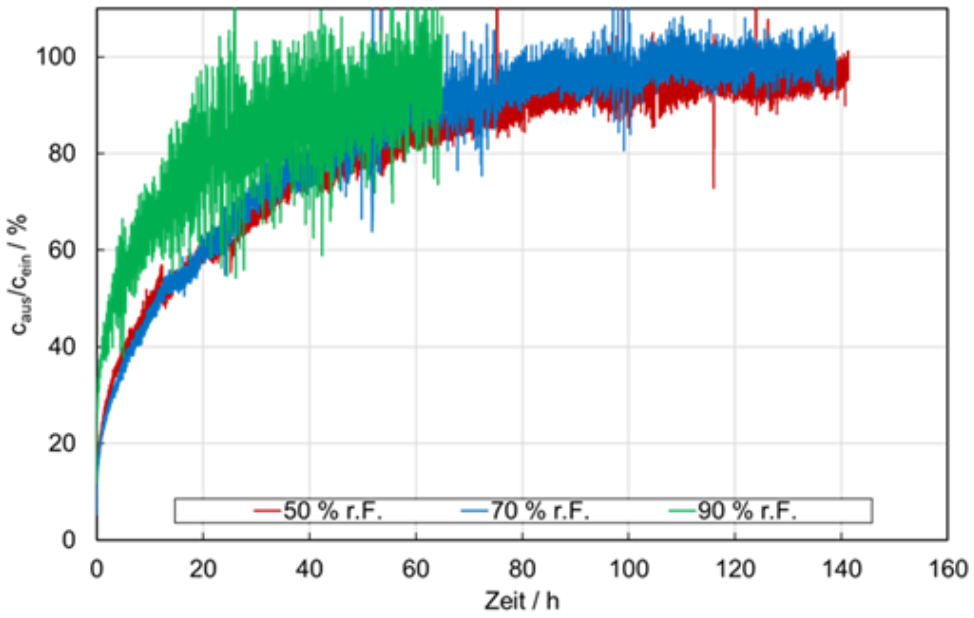


Abb. 93: Durchbruchskurve bei 0,9 ppm Limonen für verschiedene relative Feuchten (23 °C, $c_{ein\ Limonen}$ = 0,9 ppm, 5,5 cm s^{-1}, Medium B).

Die spezifische adsorbierte Masse von Limonen an Medium B ist in Abbildung 104 als Funktion der Zeit für die zyklische Versuchsdurchführung dargestellt. Wie zu erwarten, zeigt sich bei einer Regeneration mit 50 % relativer Feuchte diesmal eine geringe Verdrängung bei höherer Beladung. Zudem ist diesmal ein Unterschied zwischen den beiden verschiedenen gewählten relativen Feuchte zu erkennen. Bei einer Regeneration mit 90 % relativer Feuchte desorbiert mit steigender Beladung mehr Limonen. Im dritten Zyklus wird bereits ein großer Teil der Masse, die in diesem Zyklus adsorbiert wurde, wieder desorbiert. Ein stationärer zyklischer Betrieb erscheint allerdings auch hier nur schwer realisierbar.

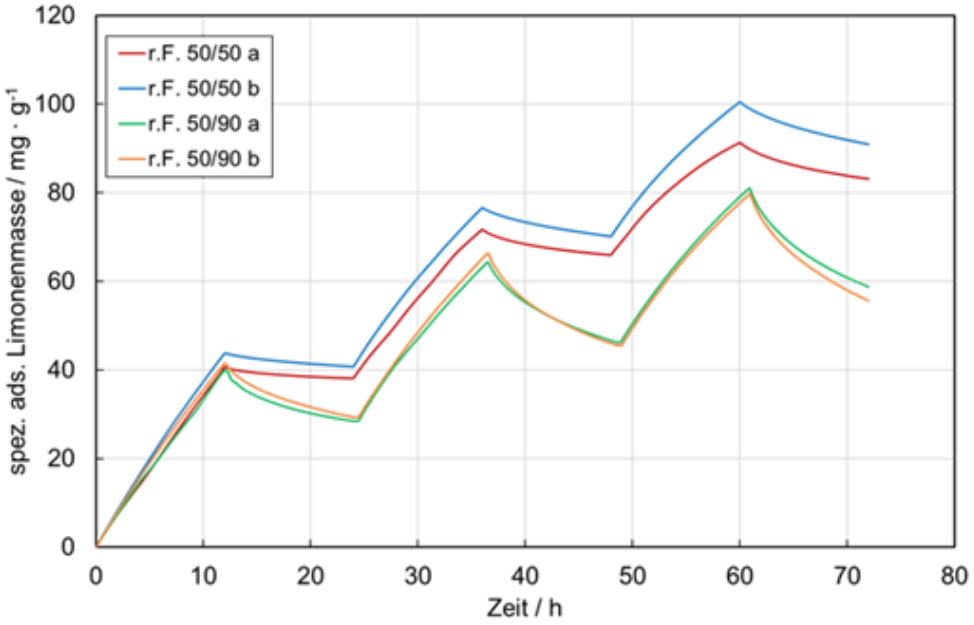


Abb. 94: Verlauf der adsorbierten Masse an Limonen während 3 Regenerationszyklen. Rot/Blau: Adsorption/Desorption bei 50 % relativer Feuchte; Grün/Orange: Adsorption/Desorption bei 50/90 % relativer Feuchte (23 °C, $c_{ein\ Limonen}$ = 0,9 ppm, 5,5 cm s^{-1}, Medium B).

Um die Ad- und insbesondere die Desorptionseigenschaften beider Medien für Limonen zu vergleichen, wird erneut der Desorptionswirkungsgrad benutzt. Abb. 95ildung 105 zeigt den Desorptionswirkungsgrad für die verschiedenen Zyklen der beiden Medien. Es ist erkennbar, dass für Medium A nur ein sehr geringer Wirkungsgrad möglich ist, unabhängig davon, ob eine Regeneration mit hoher relativer Feuchte vorliegt. Lediglich mit höherer Beladung erhöht sich für Medium A der Desorptionswirkungsgrad geringfügig. Auch hier zeigt sich ein steigender Desorptionswirkungsgrad bei steigender Beladung. Für eine Regeneration mit 90 % relativer Feuchte zeigen sich im Vergleich zu den anderen Messungen hohe Desorptionswirkungsgrade von 30 %.

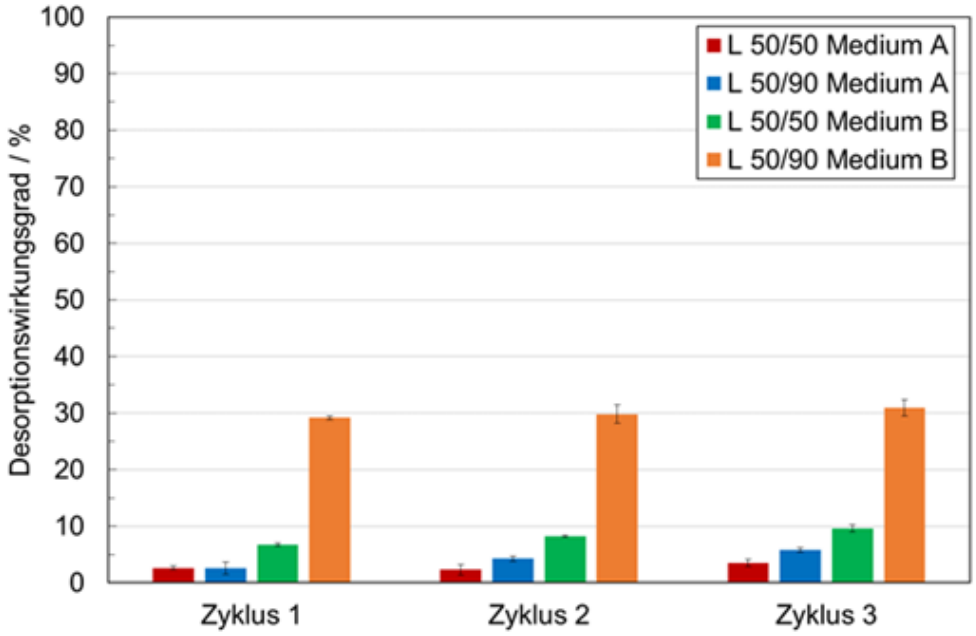


Abb. 95: Desorptionswirkungsgrad für Toluol an Medien A und B für beide Regenerationsmethoden (23 °C, $c_{ein\ Toluol}$ = 0,9 ppm, 5,5 cm s^{-1}).

Um die unterschiedlichen Kapazität der Medien zu berücksichtigen, sind in Abb. 96ildung 106 die während der zyklischen Versuche adsorbierten Limonenmassen beider Medien mit der gleichen y-Achsenskalierung dargestellt.

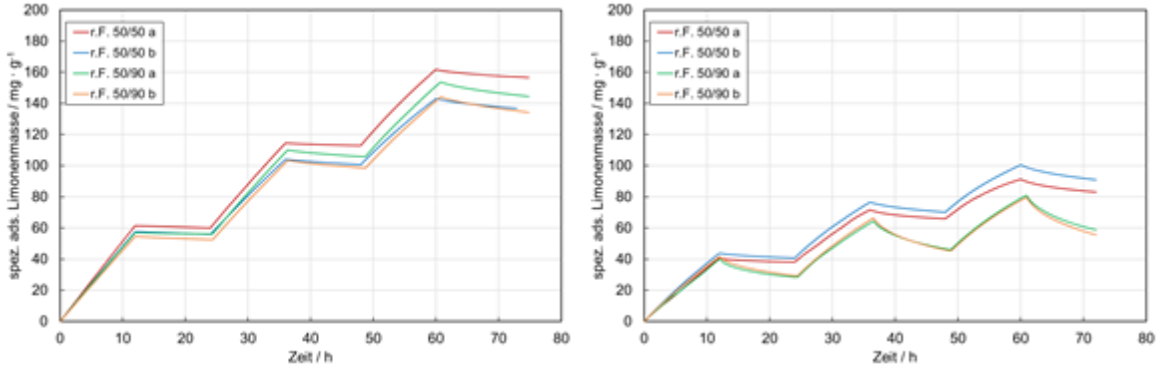


Abb. 96: Verlauf der spezifischen adsorbierten Masse an Limonen während 3 Regenerationszyklen. Rot/Blau: Adsorption/Desorption bei 50 % relativer Feuchte; Orange/Grün: Adsorption/Desorption bei 50/90 % relativer Feuchte. Vergleich der beiden Medien (23 °C, $c_{ein\ Toluol}$ = 0,9 ppm, 5,5 cm s^{-1}, Medien A und B).

Anders als bei Toluol ergibt sich für Limonen, auch unter Berücksichtigung der Kapazität, eine deutlich höhere Verdrängung für das Medium B. Während sich für Medium A im dritten Zyklus eine Verdrängung von ca. 10 mg g^{-1} ergibt, zeigt Medium B eine Desorption von mehr als 20 mg g^{-1}. Ein Grund für diesen Sachverhalt könnte auch bei Limonen die höhere Beladung von Medium B nach 12 h sein.

2.4.3 Schwefeldioxid

Wie zu Beginn des Abschnitts 2.4 erläutert, sind Methoden zur in-situ-Regeneration von Adsorptionssystemen bei chemisorptiv abgeschiedenen Substanzen eher weniger erfolgversprechend. Da aber die Abscheidung von Schwefeldioxid, wie ebenfalls dargestellt, mit dem in den Poren des Sorbens abgeschiedenen Wasser verknüpft ist, wurde an dem Adsorptionssystem aus Schwefeldioxid und Medium D überprüft, zu welchen Effekten die in-situ-Regenerierung mit den zwei zuvor beschriebenen Methoden führt.

Zunächst wurde die zyklische Spülung von Schüttungen aus Medium D mit einem Luftstrom von 23 °C und 50 % r. F. über drei Gesamtzyklen angewandt. Die Durchbruchsversuche während der Adsorptionsversuche wurden mit 9 ppm SO_2 ebenfalls bei 23 °C und 50 % r. F. durchgeführt. Abbildung 107 zeigt die im Roh- und im Reingas gemessenen Volumenanteile des Schwefeldioxids und verdeutlicht den Versuchsablauf. Die Peaks bei den Rohgasvolumenanteilen, die jeweils zu Beginn der Spülzyklen auftreten, sind anlagentechnisch durch Umschaltvorgänge begründet und stellen keinen Effekt aufgrund des Spülens dar. An den Verläufen der Roh- und Reingasvolumenanteile von Schwefeldioxid während der drei Zyklen ist erkennbar, dass es durch die zwischenzeitlichen Spülvorgänge nicht zu gravierenden Veränderungen des Durchbruchs von SO_2 während der Adsorptionszyklen 2 und 3 kommt. Zum leichteren Vergleich des Durchbruchs der verschiedenen Zyklen sind in Abbildung 108 die Reingasvolumenanteile aller drei Zyklen auf derselben Zeitachse dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der Anstieg des Durchbruchs bei den Zyklen 2 und 3 zwar steiler ist als bei der ersten Belastung mit SO_2, der erreichte Plateauwert des SO_2-Volumenanteils im Reingas jedoch unverändert bleibt.

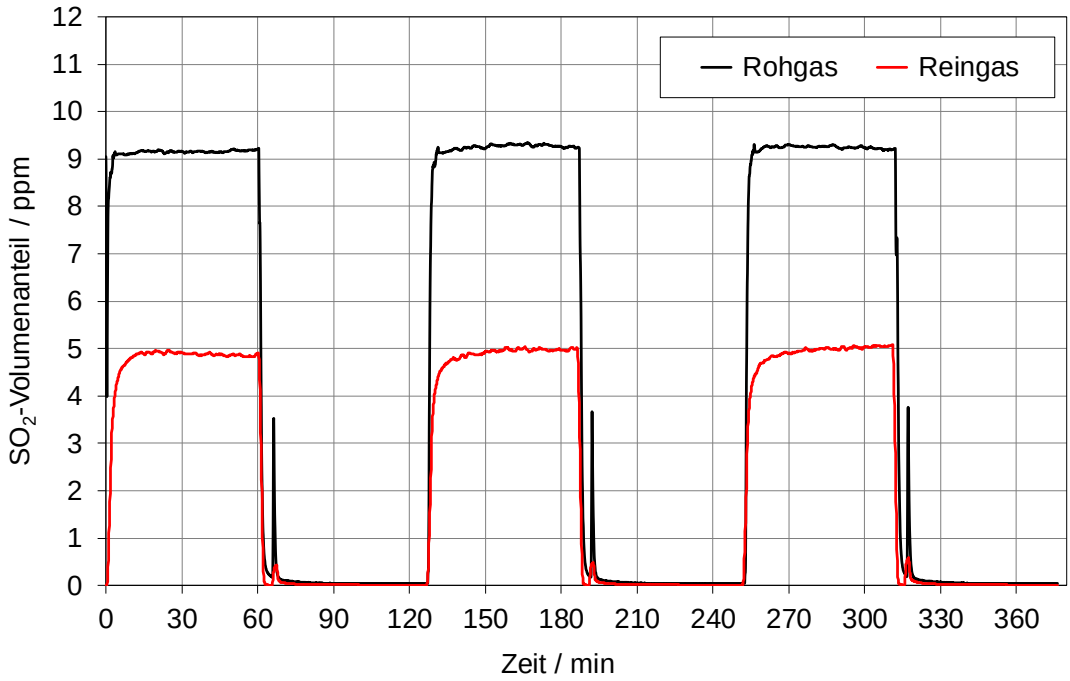


Abb. 97: Verlauf der Roh- und Reingasvolumenanteile von SO_2, Spülzyklen 23 °C/50 % r. F.

(Medium D, 5 g Sorbens, Adsorption: 9 ppm SO_2, 23 °C, 50 % r. F., 0,25 m/s).

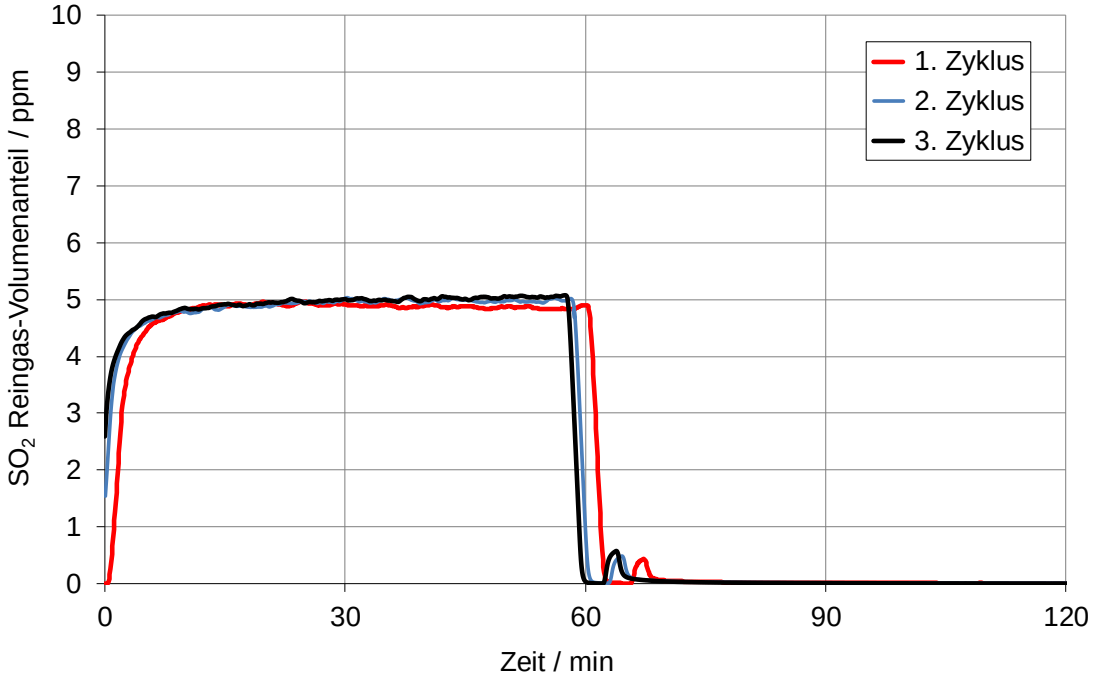


Abb. 98: Vergleich der SO_2-Reingasvolumenanteile während der drei Zyklen (Spülung bei 23 °C/50 % r. F., Medium D, 5 g Sorbens, 9 ppm SO_2, 23 °C, 50 % r. F., 0,25 m/s).

Die Überprüfung der in-situ-Regenerationsmethode mit einem Luftstrom mit höherer Feuchte von 90 % führte zu den in Abbildung 109 dargestellten Verläufen der Roh- und Reingasvolumenanteile von Schwefeldioxid. Die Durchbruchsversuche während der Adsorptionsteilzyklen erfolgten wie bei den vorangegangenen Tests auch mit 9 ppm SO_2 bei 23 °C und 50 % r. F., nur die Spülung wurde mit einem Luftstrom von 23 °C und 90 % r. F. durchgeführt. Erneut sind die Peaks der Rohgasvolumenanteile zu Beginn der Spülzyklen anlagentechnisch begründet. Die Dosierung des SO_2 zu Beginn von Zyklus 2 und 3 war schwierig, weil die Luftfeuchte in dem Adsorptionsprüfstand für die Adsorptionsteilzyklen wieder auf 50 % reduziert werden musste. Dadurch kam es zu den Schwankungen der Rohgasvolumenanteile, die durch Umschaltvorgänge weiter verstärkt wurden. Die SO_2-Durchbrüche während der Adsorptionsteilzyklen nach Spülung mit der Luft mit 90 % r. F. weisen weniger Übereinstimmung auf als bei den vorangehenden Tests mit der Spülung mit trockenerer Luft. Dieses Ergebnis wird deutlicher in Abbildung 110, in der die Reingasvolumenanteile aller drei Zyklen auf derselben Zeitachse dargestellt werden. Die Spülung mit der feuchten Luft während der Regenerationszyklen führt zu etwas geringeren Plateauwerten des SO_2-Volumenanteils im Reingas bei den nachfolgenden Durchbruchsversuchen. Das ist ein plausibles Ergebnis, da bei einem Anstieg des abgeschiedenen Wassers im Porensystem der Aktivkohle die Bedingungen für die Umsetzung des Schwefeldioxids verbessert werden. Als Regeneration kann dieser Effekt jedoch nicht gewertet werden.

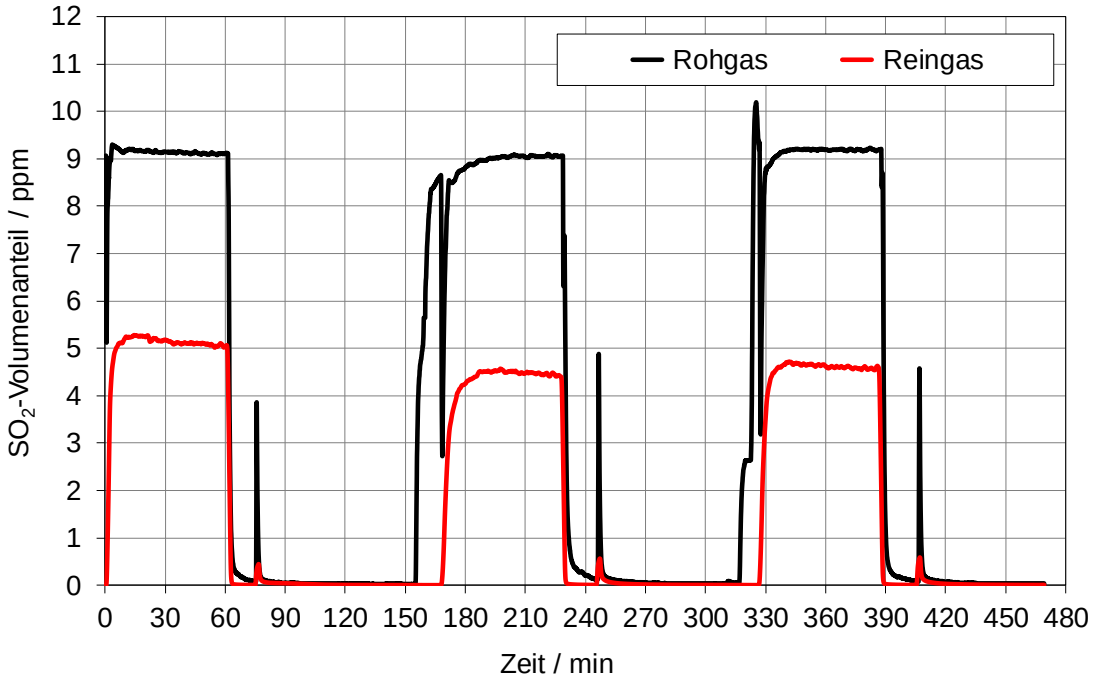


Abb. 99: Verlauf der Roh- und Reingasvolumenanteile von SO_2, Spülzyklen 23 °C/90 % r. F. (Medium D, 5 g Sorbens, 9 ppm SO_2, 23 °C, 50 % r. F., 0,25 m/s).

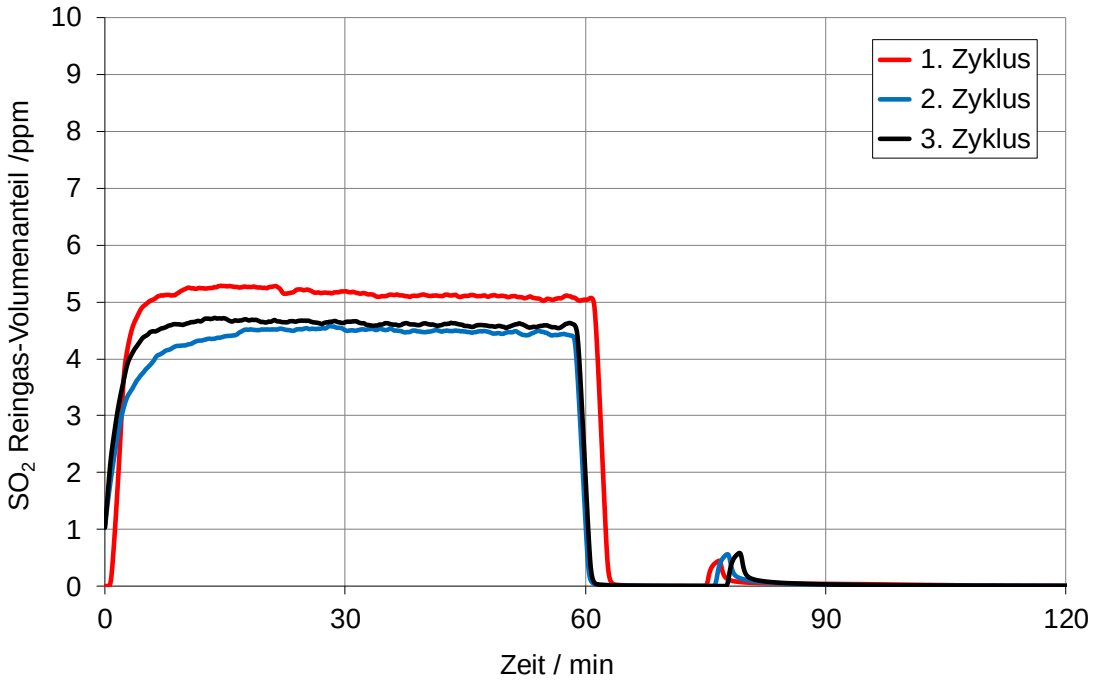


Abb. 110: Vergleich der SO_2-Reingasvolumenanteile während der drei Zyklen (Spülung 23 °C/90 % r. F., Medium D, 5 g Sorbens, 9 ppm SO_2, 23 °C, 50 % r. F., 0,25 m/s).

2.4.4 Vergleich der Testsubstanzen hinsichtlich der in-situ-Regeneration

Im Folgenden sollen die beiden Substanzen Toluol und Limonen im Hinblick auf die in-situ-Regeneration verglichen werden. Es zeigte sich bereits, dass eine Regeneration mit einer relativen Feuchte von 90 % bei Toluol einen großen und bei Limonen nur einen geringen Effekt

aufweist. Grund dafür, wie bereits erwähnt, ist die höhere molare Masse und der höhere Siedepunkt von Limonen, der für eine stärkere Bindung des Limonens sorgt. Dies scheint auch für beide Medien zu gelten, daraus lässt sich schließen, dass es sich dabei um einen Effekt der Substanzen handelt. Um das Adsorptionsverhalten von Toluol und Limonen direkt miteinander zu vergleichen, wird in nachfolgender Darstellung in Abbildung 111 die adsorbierte Masse in die Stoffmenge umgerechnet und als Funktion der Zeit dargestellt. Gemessen wurde ein Zyklus bestehend aus Adsorption und Desorption bei 0,9 ppm Dosierung an Medium A. Während der Desorption wurde die relative Feuchte von 50 % auf 90 % erhöht.

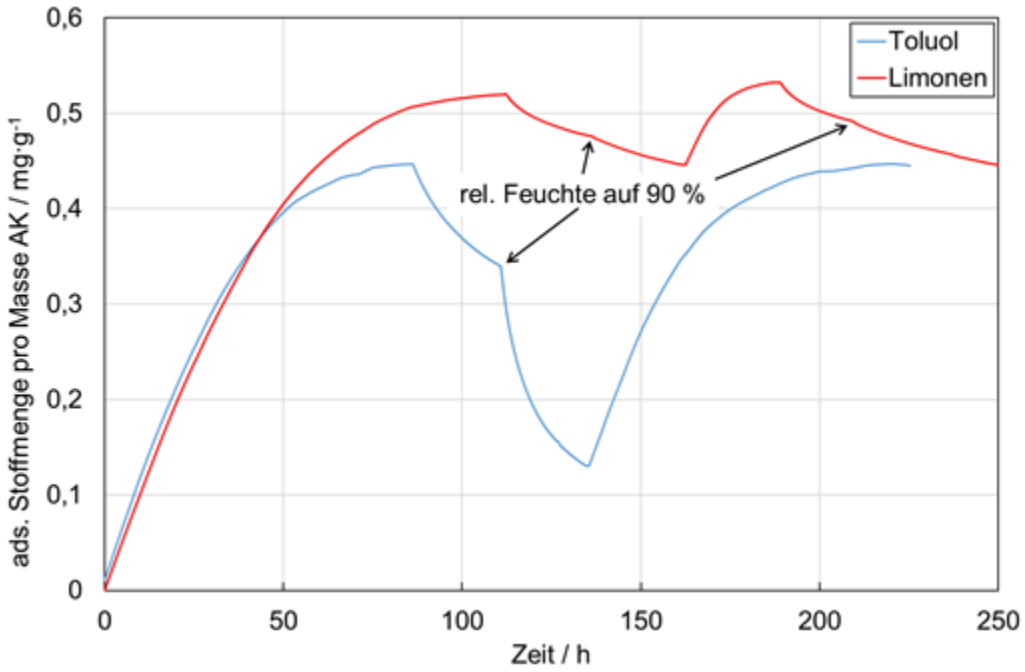


Abb. 100: Vergleich der spezifischen adsorbierten Stoffmenge von Toluol und Limonen bei Erhöhung der relativen Feuchte auf 90 % während der Regeneration (23 °C, 50 % r. F., c_{ein} = 0,9 ppm, 5,5 cm s^{-1}, Medium A).

Durch die Auftragung der adsorbierten Stoffmenge pro Masse Aktivkohle zeigen die unterschiedlichen Endpunkte die verschiedenen Adsorptionspotentiale. Ein weiterer Aspekt sind die für Limonen und Toluol zugänglichen Poren. Diesen Sachverhalt kann man allerdings anhand der gemessenen Durchbruchskurven nicht begründen. Aus Abbildung 111 ist abzuleiten, dass der Einfluss bei einer Erhöhung der relativen Feuchte während der Desorption bei Toluol für einen deutlichen Unterschied in der Steigung der adsorbierten Stoffmenge führt, wohingegen bei Limonen keine Veränderung sichtbar ist.

Um Toluol und Limonen bei der Regeneration während des zyklischen Betriebes zu vergleichen, werden nachfolgend in Abbildung 112 die Desorptionswirkungsgrade für Medium A dargestellt. Der Buchstabe T steht in der Legende für Toluol und L für Limonen. Anhand von Abbildung 112 sind die Ergebnisse bezüglich der in-situ-Regeneration von Medium A gut erkennbar. Der Desorptionswirkungsgrad und damit die Regeneration bei 90 % relativer Feuchte ist höher als bei 50 % und die Desorption wird mit steigender Beladung stärker. Zudem zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen dem Desorptionsverhalten von Limonen und Toluol. Toluol lässt sich bei einer relativen Feuchte von 50 % besser desorbieren als Limonen bei 90 %. Nachfolgend ist in Abbildung 113 der gleiche Zusammenhang für die in-situ-Regeneration von Medium B dargestellt.

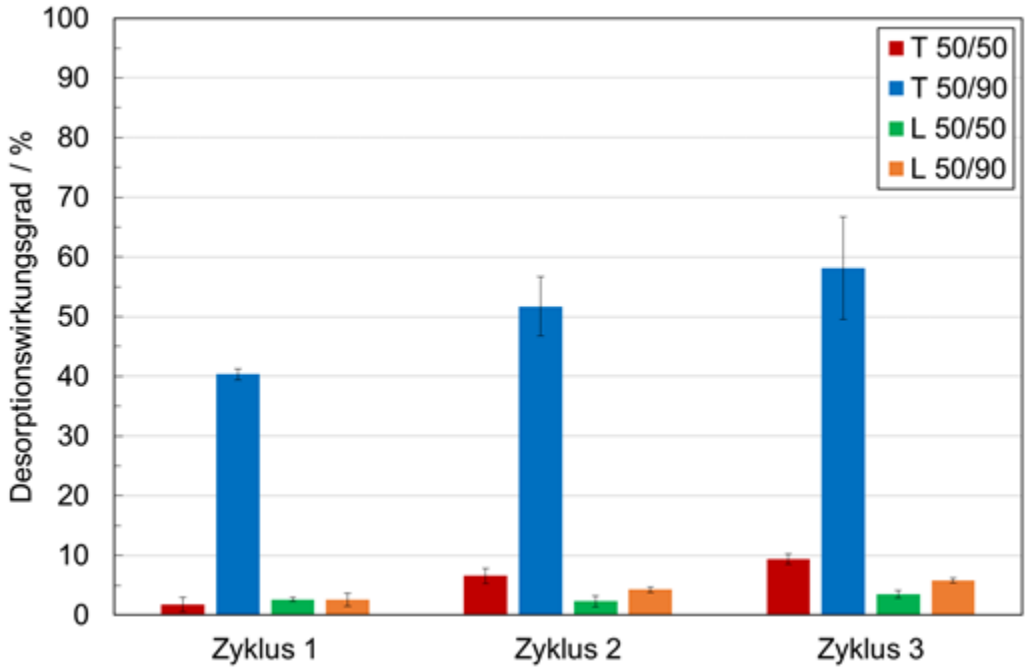


Abb. 101: Desorptionswirkungsgrad für Toluol und Limonen an Medium A für beide Regenerationsmethoden (23 °C, $c_{ein\ Toluol}$ = 0,9 ppm, 5,5 cm s^{-1}, Medium A).

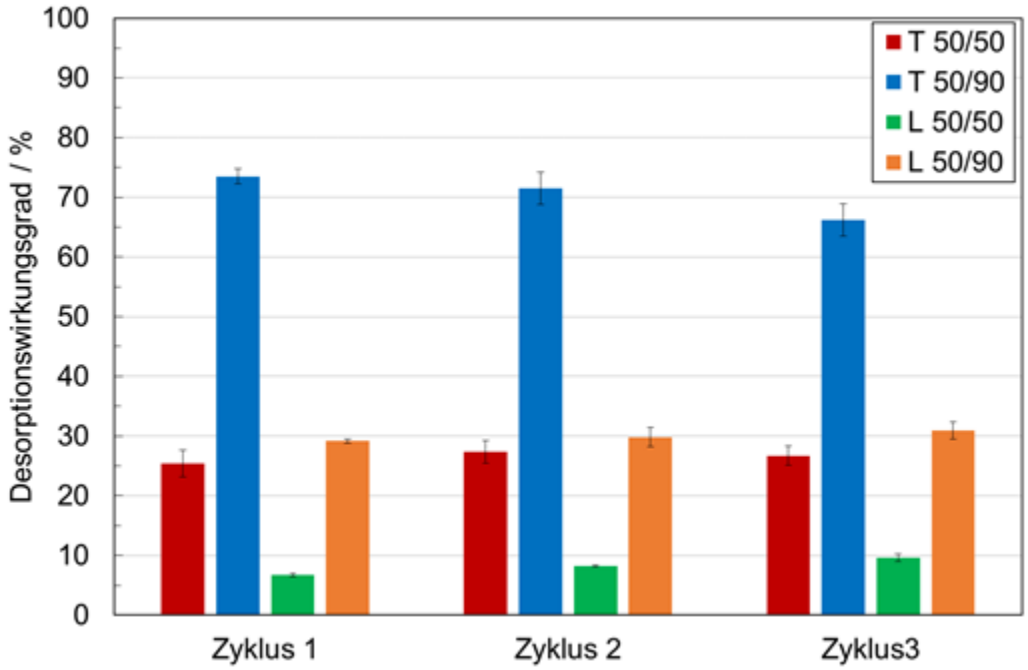


Abb. 102: Desorptionswirkungsgrad für Toluol und Limonen an Medium B für beide Regenerationsmethoden (23 °C, $c_{ein\ Toluol}$ = 0,9 ppm, 5,5 cm s^{-1}, Medium B).

Für Medium B zeigt sich, dass Limonen bei 90 % relativer Feuchte einen hohen Wirkungsgrad besitzt und dieser höher ist, als der von Toluol bei 50 % relativer Feuchte. Für beide Substanzen lässt sich ein sehr ausgeprägter Anstieg des Desorptionswirkungsgrades durch die Erhöhung der relativen Feuchte verursachen.

2.6 Gegenüberstellung von Zielen und Ergebnissen

In Tabelle 15 werden die angestrebten Ziele des Forschungsvorhabens nach Arbeitspaketen gegliedert aufgeführt. Es wurden zu jedem Ziel Ergebnisse erarbeitet. In der rechten Spalte wird auf die Abschnitte verwiesen, in denen diese Ergebnisse detailliert beschrieben werden.

Tab. 15: Ziele und Ergebnisse des Forschungsvorhabens 19977 N

AP	Ziele	Ergebnis-darstellung
1	Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von VOC und Gemischen im Vergleich zu dem von Toluol	2.2
1.1	Auswahl und Beschaffung geeigneter Filtermedien	2.2.1
1.2	Ermittlung von Daten zum Adsorptionsverhalten im Vergleich zu Toluol für nachfolgende Substanzen	2.2.2 2.2.2.1
	Benzol	2.2.2.2
	Ethylbenzol	2.2.2.3
	o-Xylol	2.2.2.4
	Styrol	2.2.2.5
	α-Pinen	2.2.2.6
	Limonen	2.2.2.7
1.3	Einschätzung der Eignung von Tests mit Gemischen für Normprüfungen	2.2.3
1.4	Optimierung des Modellierungsschemas für Durchbruchskurven	2.2.4
1.5	Validierung der Prüfmethodik nach Norm	2.2.5
2	Aussage zu der Eignung von Methoden der künstlichen Alterung, reale Alterung abzubilden	2.3
2.1	Beschaffung geeigneter gebrauchter und neuer Filter gleichen Typs	2.3
2.2	Ermittlung von Daten zum Adsorptionsverhalten an neuen und in Betriebsanlagen gealterten Medien	2.3.2.2
2.3	Ermittlung von Daten zum Adsorptionsverhalten an neuen und in Betriebsanlagen gealterten Filtern	2.3.3
2.4	Überprüfung von Methoden zur künstliche Alterung	2.3.1
2.5	Ermittlung von Daten zum Adsorptionsverhalten an neuen und künstlich gealterten Medien	2.3.2.3
2.6	Ermittlung von Daten zum Adsorptionsverhalten an neuen und künstlich gealterten Filtern	2.3.3
2.7	Ermittlung von Wasserdampfisothermen an neuen und in Betriebsanlagen sowie künstlich gealterten Medien	2.3.1
2.8	Einschätzung der Eignung von Methoden der künstlichen Alterung, reale Alterung abzubilden, im Hinblick auf zusätzliche Normprüfung	2.3.4
3	Aussage über die Möglichkeit von in-situ-Regeneration adsorptiver RLT-Filter und Medien	2.4
3.1	Ermittlung von Daten für VOCs bei Regeneration mit Luft höherer Feuchte	2.4.1 2.4.2
3.2	Ermittlung von Daten für normativ vorgeschlagenen Substanzen bei Regeneration mit Luft höherer Feuchte	2.4.3
3.3	Ermittlung von Daten für VOCs bei Regeneration mit Außenluft	2.4.1 2.4.2
3.5	Ermittlung von Daten für normativ vorgeschlagenen Substanzen bei Regeneration mit Luft höherer Feuchte	2.4.3
3.6	Einschätzung der Eignung von Tests zur Regenerierung im Hinblick auf zusätzliche Normprüfung	2.4.4
I	Begleitende Adsorbenscharakterisierung	2.2.1 2.3.2.1

3 Verwendung der Zuwendung

FE 1 Universität Duisburg-Essen

- wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)

HPA-A	18	Personenmonate
HPA-B	17,93	Personenmonate
in Summe zu	35,93	Personenmonate

- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans) entfällt
- Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans) entfällt

FE 2 IUTA

- wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)

HPA-A	17	Personenmonate

- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans) entfällt
- Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans) entfällt

4 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

FE 1 Universität Duisburg-Essen

Die geleistete Arbeit entspricht in vollem Umfang dem Antrag. Im geplanten Umfang wurden Durchbruchsversuche mit den vorgesehenen Substanzen (bspw. Toluol, Limonen) an zwei verschiedenen Medien bei unterschiedlichen Bedingungen hinsichtlich Prüfgaskonzentration und relativer Feuchte durchgeführt und ausgewertet. Der starke Einfluss der relativen Feuchte auf die Adsorption, insbesondere aber auf die Desorption, von VOC konnte verdeutlicht werden. Die Restkapazität der Aktivkohle nach dem mehrjährigen Einsatz in einer Lüftungsanlage wurde ermittelt. Des Weiteren erfolgte die Erstellung und Validierung von Modellierungsschemata zur Vorhersage von Durchbruchskurven, mit dem Ziel, den Messaufwand bei der Ermittlung adsorptiver Leistungsdaten zu reduzieren. Die HPA-B Stelle wurde ebenfalls mit einem wissenschaftlichen Mitarbeiter mit MA-Abschluss (Berufseinsteiger) besetzt. Die geleisteten Arbeiten im Umfang von 35,925 PM waren notwendig und angemessen.

FE 2 IUTA

Die geleistete Arbeit entspricht in vollem Umfang dem Antrag. Es wurden, im beabsichtigten Umfang, Durchbruchsversuche mit VOC (bspw. Benzol, Styrol) als Adsorptiven durchgeführt. Anhand der Ergebnisse konnte die Eignung von Toluol als in der Norm vorgeschlagenen Testsubstanz für Vergleichstests bestätigt werden. Die durchgeführten experimentellen Untersuchungen zur Kapazitätsabnahme von Filtermedien und Filtern nach realem Betriebseinsatz, zu Methoden diese Alterungsprozesse in kürzerer Zeit herbeizuführen sowie zur in-situ-Regeneration waren ebenfalls notwendig und angemessen, auch wenn sie zu dem Ergebnis führten, dass eine Erweiterung der DIN EN ISO 10121 um Prüfungen zu diesen Fragestellungen nicht empfohlen wird. Wie dargestellt, waren die geleisteten Arbeiten notwendig und werden als angemessen erachtet.

5 Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen

Die Ergebnisse der Forschungsarbeiten sind für Medien- und Filterhersteller auf vielfältige Weise von Nutzen. Durch die systematischen Untersuchungen zur Leistungsfähigkeit adsorptiver Medien und Filter für Innenraumanwendungen im Kontext der DIN EN ISO 10121 und der Veröffentlichung der Ergebnisse in neutraler Form, wurde eine Wissensbasis zur der Leistungsfähigkeit dieser Medien und Filter geschaffen. Diese kann die Produktkompetenz der Hersteller fördern, ihnen die Einschätzung der eigenen Produkte erleichtern und zu einer besseren Vermarktung genutzt werden. Der Bedarf an neutralen Forschungsergebnissen seitens der Industrie wurde durch die rege Beteiligung an den Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses belegt und das erhebliche Interesse an der Teilnahme des projektbegleitenden Ausschusses für das Nachfolgeprojekt.

Das erarbeitete Wissen zu Adsorptionsprozessen an Filtermedien und Filtern insbesondere in Form von konkreten Zahlenwerten ist auch in wissenschaftlich-technischer Hinsicht über die Evaluierung und Fortschreibung der DIN EN ISO 10121 hinaus nützlich. So bieten die bereits erfolgten und die noch angestrebten Veröffentlichungen der Ergebnisse in Fachzeitschriften anderen Forschenden Vergleichsmöglichkeiten und Anhaltswerte zur Leistungsfähigkeit von adsorptiven Medien für eine Vielzahl relevanter VOC sowie von Schwefeldioxid und Ammoniak. Wissenschaftlicher Nutzen ist ebenfalls aus den Ergebnissen der Arbeiten zur Vorausberechnung von Durchbruchskurven auf der Basis von semi-empirischen Ansätzen zu ziehen. Der erhebliche Forschungsbedarf auf dem Gebiet der adsorptiven Gasreinigung für Innenraumanwendungen wird auch dadurch deutlich, dass bereits ein Nachfolgeprojekt zur Untersuchung der Adsorption von polaren im Vergleich zu den bisher untersuchten unpolaren VOC bei innenraumrelevanten Bedingungen genehmigt wurde.

6 Fortgeschriebener Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Während der Projektlaufzeit durchgeführte Transfermaßnahmen:

Maßnahme	Datum / Zeitraum
Veröffentlichung von Aktivitäten, Ergebnisse und Veröffentlichungen auf den Internetseiten der FE 2: https://www.iuta.de/vernetzung/igf-forschungsprojekte/aif-nummer/19977/	fortlaufend über gesamte Projektlaufzeit
Information von Unternehmen bei den Sitzungen des PA im IUTA in Duisburg bzw. als online-Veranstaltung	12.11.2018 19.11.2019 08.12.2020
Vorträge bei Tagungen / Seminaren: Jahrestreffen ProcessNet-Fachgruppe Gasreinigung, Erlangen 15. Symposium Textile Filter, STfI, Chemnitz	 19.02.-20.02.2018 11./12.03.2020
Poster bei Tagungen: InterPore 10th Annual Meeting, New Orleans, USA, Jahrestreffen ProcessNet-Fachgruppe Adsorption, Berchtesgaden	 14.05.-17.05.2018 26.-28.02.2020
Veröffentlichungen in Fachzeitschriften: **Ligotski et al. (2020)**. Investigation of the Loading and Ageing Condition of Activated Carbon in the Adsorptive Supply Air Treatment of a Major European Airport. F & S Global Guide 2020-2022, Hrsg. E. von der Lühe. **Sager et al. (2019)**. Die Durchführung von Adsorptions-Filtertests gemäß DIN EN ISO 10121-Teil 2: Adsorptionsversuche an konfektionierten Raumluftfiltern. Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft 79(5), 181-187. **Ligotski et al. (2019)**. Prediction of VOC adsorption performance for estimation of service life of activated carbon based filter media for indoor air purification. Building and Environment 149, 146-156. **Ligotski et al. (2018)**. Die Durchführung von Adsorptions-Filtertests gemäß DIN EN ISO 10121 - Teil 1: Adsorptionsversuche an Filtermedien. Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft 78(11/12), 466-474.	 2020 2019 2019 2018
Übernahme der Ergebnisse in die Lehre an der Universität Duisburg-Essen: „Aerosolprozesstechnik“ und „Reaktionstechnik“ Prof. Dr. F. Schmidt „Adsorptionstechnik / Therm. Verfahrenstechnik“ Prof. Dr. D. Bathen “Air pollution control” Dr. S. Haep „Umweltmesstechnik“ Dr. C. Asbach	fortlaufend über gesamte Projektlaufzeit
Mitwirkung bei der Erstellung von Richtlinien: Prof. Dr.-Ing. F. Schmidt: • NAM im DIN, FB: Allgemeine Lufttechnik (NA 060) • Normenausschuss Kraftfahrzeuge des Verbandes der Automobilindustrie Arbeitskreis „Kabinenluftfilter“ • Richtlinienausschuss VDI 6032 Bl. 2 Prof. Dr.-Ing. D. Bathen: • Richtlinienausschuss der VDI 3928	fortlaufend über gesamte Projektlaufzeit
Besuche von Vertretern verschiedener Firmen des PA an den FE 1 und FE 2	mehrfach während der Projektlaufzeit

Geplante bzw. durchgeführte Transfermaßnahmen nach Projektende:

Maßnahme	Datum / Zeitraum	Realisierbarkeit
Beibehaltung der Veröffentlichung der Ergebnisse und Veröffentlichungen auf den Internetseiten der FE 2: https://www.iuta.de/vernetzung/igf-forschungsprojekte/aif-nummer/19977/	ab 2021	erfolgt
Veröffentlichungen in Fachzeitschriften: **Ligotski et al. (2021)**. In-situ-Desorption of Indoor Relevant VOC Toluene and Limonene on Activated Carbon Based Filter Media Using High Relative Humidity. Buildung & Environment 191, 107556. Veröffentlichung mit den Ergebnissen zur Adsorption der sieben verschiedenen VOC in der Fachzeitschrift „Adsorption“	Frühjahr 2021 2021	erfolgt hoch
Vortrag bei der Fachtagung: Jahrestreffen ProcessNet-Fachgruppe Adsorption	2022	hoch
weiterer Transfer der Projektergebnisse • an Firmenvertreter bei den PA-Sitzungen des Nachfolgeprojektes • durch individuelle Beratung von Firmenvertretern	ab 2021	hoch

Einschätzung zur Realisierbarkeit des weiteren Transferkonzepts:

Der Transfer der im Rahmen des Projektes erzielten Ergebnisse in die Wirtschaft erfolgt auch nach Projektende über die Veröffentlichung der Ergebnisse und Publikationen auf den Internetseiten der FE 2. Zudem soll der Transfer durch weitere Veröffentlichungen in Fachzeitschriften, individuelle Beratung von Firmenvertretern sowie deren Beratung im Rahmen der Sitzungen des Projektbegleitenden Ausschusses des Nachfolgeprojektes fortgeführt werden. Eine Publikation der Projektergebnisse ist bereits nach Projektende erfolgt, eine weitere ist in Vorbereitung, sodass die Realisierbarkeit als hoch angesehen wird.

Auch die Realisierbarkeit der Fortführung des Transfers bei den Sitzungen des Projektbegleitenden Ausschusses des Nachfolgeprojektes, mit dessen Bearbeitung im Oktober 2021 begonnen wird, wird als gesichert angesehen.

7 Literaturverzeichnis

Altaher 2014	M. A. Altaher, H. Li, C. W. Wilson, S. Blakey, W. Chung, L. Rye, Quantification of aldehydes emissions from alternative and renewable aviation fuels using a gas turbine engine, *Atmospheric Environment 84*, 373–379 (2014)
Anderson 2005	B. E. Anderson, H.-S. Branham, C. H. Hudgins, J. V. Plant et al., Experiment to Characterize Aircraft Volatile Aerosol and Trace-Species Emissions (EXCAVATE) (2005)
Atkinson 2003	R. Atkinson, J. Arey, Atmospheric degradation of volatile organic compounds, Chemical reviews 103 (12), 4605–4638 (2003), DOI: 10.1021/cr0206420
Bandosz 2006	T. J. Bandosz, Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation, Elsevier, Amsterdam/London (2006)
Bathen 2001	D. Bathen, M. Breitbach, Adsorptionstechnik, Springer, Berlin (2001)
Birkmann 2018	F. Birkmann, Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Adsorption kurzkettiger Kohlenwasserstoffe bei tiefen Temperaturen, Dissertation, Universität Duisburg-Essen (2018)
Breuer 2018	D. Breuer, B. Flemming, T. Sye, S. Auras, O. Heise, I. Thullner, T. von der Heyden, C. Möhlmann, P. Welge, Gefahrstoffbelastung auf dem Flughafenvorfeld - Teil 1: Grundlagen, Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft 78, 399–404 (2018)
DIN EN ISO 10121-1:2015	Methode zur Leistungsermittlung von Medien und Vorrichtungen zur Reinigung der Gasphase für die allgemeine Lüftung - Teil 1: Medien zur Reinigung der Gasphase
DIN EN ISO 10121-2:2013	Methode zur Leistungsermittlung von Medien und Vorrichtungen zur Reinigung der Gasphase für die allgemeine Lüftung - Teil 2: Einrichtungen zur Reinigung der Gasphase (GPACD)
Do 2000	D. D. Do, H. D. Do, A model for water adsorption in activated carbon, Carbon 38 (5), 767–773 (2000), DOI: 10.1016/S0008-6223(99)00159-1
Duong 1998	D. D. Duong, Adsorption analysis: Equilibria and kinetics, Imperial College Press, London, Singapore (1998)
GESTIS 2017	GESTIS-Datenbank: Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, Stoffdatenbank, 2-Chlorethanol, https://gestis.dguv.de/data?name=019000
Gregg 1978	S. J. Gregg, K. S. W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London, New York (1978)
Guo 2012	Y. Guo, Y. Li, T. Zhu, M. Ye, Effects of Concentration and Adsorption Product on the Adsorption of SO 2 and NO on Activated Carbon, Energy & Fuels 27, 360–366 (2012)
Gurvich 1915	L. G. Gurvich, Physico-chemical attractive force, Journal of the Physical and Chemical Society of Russia, 805–827 (1915)
Jonas und Rehrmann 1972	L. A. Jonas, J. A. Rehrmann, The kinetics of adsorption of organo-phosphorus vapors from air mixtures by activated carbons, Carbon 10 (6), 657–663 (1972), DOI: 10.1016/0008-6223(72)90073-5
Kast 1988	W. Kast, Adsorption aus der Gasphase, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1988)
László 2010	K. László, O. Czakkel, G. Dobos, P. Lodewyckx, C. Rochas, E. Geissler, Water vapour ad-sorption in highly porous carbons as seen by small and wide angle X-ray scattering, Carbon 48, 1038–1048 (2010)
Lee 2008	S.-W. Lee, J.-K. Cheon, H.-J. Park, M.-G. Lee, Adsorption characteristics of binary vapors among acetone, MEK, benzene, and

	toluene, Korean J. Chem. Eng. 25, 1154-1159 (2008)
Li 1995	L. Li, Z. Sun, H. Li, T. C. Keener, Effects of activated carbon surface properties on the adsorption of volatile organic compounds, Journal of the Air & Waste Management Association 62, 1196–1202 (2012), doi: 10.1080/10962247.2012.700633
Ligotski 2020	R. Ligotski, Zur Adsorption der raumlufttechnisch relevanten VOC Toluol und Limonen an aktivkohlebasierten Dünnschichtfiltermedien, Universität Duisburg-Essen (2020)
Liu 1996	K. Liu, M. G. Brown, J. D. Cruzan, R. J. Saykally, Vibration-Rotation Tunneling Spectra of the Water Pentamer: Structure and Dynamics, Science 271, 62–64 (1996)
Martínez 2013	A. Martínez de Yuso, M. T. Izquierdo, B. Rubio, P. J. M. Carrott, Adsorption of toluene and toluene–water vapor mixture on almond shell based activated carbons, Adsorption 19, 1137–1148 (2013)
Neitsch 2006	M. Neitsch, Wasserdampf- und n-Butanadsorption an Aktivkohle, Dissertation, TU Bergakademie Freiberg (2006)
Oh 2010	K. Oh, D. Park, S. Kim, S. Park, Breakthrough data analysis of adsorption of volatile organic compounds on granular activated carbon, Separation Technology, Thermodynamics (2010)
Petit 2007	C. Petit, C. Karwacki, G. Peterson, T. J. Bandosz, Interactions of ammonia with the surface of microporous carbon impregnated with transition metal chlorides, J. Phys. Chem. C. 111(34), 12705-12714 (2007)
Pratsch 1977	F. Pratsch, Zur Sortpionskinetik in gasdurchströmten Schüttungen kohlenstoffhalteiger Adsorbentien mit unterschiedlicher Porenstruktur, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Hochschule Aachen (1977)
Qi 2006	N. Qi, W. S. Appel M. D. LeVan, Adsorption Dynamics of Organic Compounds and Water Vapor in Activated Carbon Beds, Industrial & Engineering Chemistry Research 45(7), 2303-2314 (2006)
Ramírez 2011	F. Ramírez, C. Z. Hadad, D. Guerra, J. David, A. Restrepo, Structural studies of the water pentamer, Chemical Physics Letters 507, 229–233 (2011)
Ródenas 2011	M. A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, Benzene and toluene adsorp-tion at low concentration on activated carbon fibres, Adsorption 17, 473–481 (2011)
Sager 2016	U. Sager, E. Däuber, D. Bathen, C. Asbach, W. Schmidt, C. Weidenthaler, J. C. Tseng, A. Pommerin, Sorptive Abscheidung von Ammoniak-Immissionen an Aktivkohle und deren Modifikationen bei Umgebungsbedingungen, Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft 76(9), 338-343 (2016)
Sager 2013	U. Sager, Untersuchung der dynamischen Adsorption an Kfz-Innenraumfiltern. Dissertation, Universität Duisburg-Essen (2013)
Schifter 2000	I. Schifter, L. Díaz, E. López-Salinas, F. Ramos, S. Avalos, G. López-Vidal, M. Castillo, Estimation of Motor Vehicle Toxic Emissions in the Metropolitan Area of Mexico City, Environmental Science & Technology 34, 3606–3610 (2000), doi: 10.1021/es9913784.
Sontheimer 1985	H. Sontheimer, B. R. Frick, J. Fettig, G. Hörner, C. Hubele, G. Zimmer, Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung, DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH) (1985)
Spicer 1994	C. W. Spicer, M. W. Holdren, R. M. Riggin, T. F. Lyon, Chemical composition and photochemical reactivity of exhaust from aircraft turbine engines, Annales Geophysicae 12, 944–955 (1994), doi: 10.1007/s00585-994-0944-0.
Steuten 2014	B. Steuten, Adsorptive Entfernung von Schwefelverbindungen aus Erdgas. Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2014
Suarez-Bertoa 2017	R. Suarez-Bertoa, M. Clairotte, B. Arlitt, S. Nakatani, L. Hill, K.

	Winkler, C. Kaarsberg, T. Knauf, R. Zijlmans, H. Boertien, C. Astorga, Intercomparison of ethanol, formaldehyde and acetaldehyde measurements from a flex-fuel vehicle exhaust during the WLTC, Fuel 203, 330–340 (2017), doi: 10.1016/j.fuel.2017.04.131
Thommes 2015	M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), Pure and Applied Chemistry 87 (9-10), 113 (2015), DOI: 10.1515/pac-2014-1117
Velasco 2016	L. F. Velasco, R. Guillet-Nicolas, G. Dobos, M. Thommes, P. Lodewyckx, Towards a better understanding of water adsorption hysteresis in activated carbons by scanning isotherms, Carbon 96, 753–758 (2016)
Velasco 2019	L. F. Velasco, A. Devos, P. Lodewyckx, The importance of outgassing conditions when us-ing water vapour to characterize activated carbons, Carbon 152, 409–415 (2019)
Wintgens 1999	D. Wintgens, A. Lavanchy, F. Stoeckli, Static Adsorption, by Activated Carbons, of Vapour Mixtures Corresponding to Immiscible Liquids, Adsorption Science & Technology 17, 761–769 (1999)
Wood 2001	G. O. Wood, Affinity coefficients of the Polanyi/Dubinin adsorption isotherm equations, Carbon 39, 343–356 (2001)
Xantheas 1993	S. S. Xantheas, T. H. Dunning, Abinitio studies of cyclic water clusters (H 2 O) n, n =1–6. I, Optimal structures and vibrational spectra, The Journal of Chemical Physics 99, 8774–8792 (1993)
Yamanis 1981	J. Yamanis, R. W. Garland, Production of anhydrous 1,4-dioxane from ethylene oxide in the presence of amberlyst 15, The Canadian Journal of Chemical Engineering 59, 310–316 (1981), doi: 10.1002/cjce.5450590308.
Yoon und Nelson 1984	Y. H. Yoon, J. H. Nelson, Application of Gas Adsorption Kinetics I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life. In: American Industrial Hygiene Association Journal 45 (8), 509–516 (1984), DOI: 10.1080/15298668491400197
Zhang 2019	G. Zhang, Y. Liu, S. Zheng, Z. Hashisho, Adsorption of volatile organic compounds onto natural porous minerals, Journal of hazardous materials 364, 317–324 (2019), doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.10.031.
Zhang 2007	P. Zhang, H. Wanko, J. Ulrich, Adsorption of SO2 on Activated Carbon for Low Gas Concentrations, Chemical Engineering & Technology 30, 635–641 (2007), doi: 10.1002/ceat.200600360.
Zhang 2006	P. Zhang, U. Sager, F. Schmidt, H. Wanko, J. Ulrich, J., Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von Dünnschichtfiltern am Beispiel der Kfz-Innenraumfilter, Chemie Ingenieur Technik 78 (12), 1837–1844 (2006), DOI: 10.1002/cite.200600071