



forschen.  
vernetzen.  
anwenden.

# Innovationsreport 2025

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 01IF21966N / 21966 N

## Alterung von Aktivkohlen in Sicherheitsfiltern und bei der Lagerung

### **Laufzeit:**

01.08.2021 – 31.12.2024

### **Beteiligte Forschungsstelle(n):**

Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e.V. (IUTA)  
Forschungsabteilung Luftreinhaltung & Aerosole

Universität Duisburg-Essen  
Institut für Energie- und Umweltverfahrenstechnik  
Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik

# Schlussbericht vom 30.04.2025

---

zu IGF-Vorhaben Nr. 01IF21966N

## Thema

Alterung von Aktivkohlen in Sicherheitsfiltern und bei der Lagerung

## Berichtszeitraum

01.08.2021 bis 31.12.2024

## Forschungsvereinigung

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

## Forschungseinrichtung(en)

FE 1: Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e. V. (IUTA)

Bliersheimer Str. 58-60

47229 Duisburg

FE 2: Universität Duisburg-Essen

Institut für Energie- und Umweltverfahrenstechnik

Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik (TVT)

Lotharstr. 1

47057 Duisburg



Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

# Inhaltsverzeichnis

1.	Forschungsthema	4
2.	Motivation und Zielsetzung des Projektes sowie Lösungsweg	4
3.	Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse	6
3.1.	Methoden und Experimentelles	6
3.1.1.	Charakterisierung der strukturellen Eigenschaften (TVT)	6
3.1.2.	Charakterisierung der chemischen Eigenschaften (TVT)	10
3.1.3.	Bestimmung der Adsorptionskapazität von Sorbentien (IUTA)	13
3.2.	Auswahl und Beschaffung geeigneter Aktivkohlen sowie Konditionierung AP1 (IUTA / TVT)	15
3.3.	Gezielte Alterung der Aktivkohlen durch Lagerung bei spezifischen Bedingungen - AP2 (IUTA / TVT)	16
3.4.	Charakterisierung der „frischen“ und gelagerten Aktivkohlen AP3 - (TVT)	20
3.4.1.	Charakterisierung der „frischen“ Aktivkohlen	20
3.4.2.	Charakterisierung der gelagerten Aktivkohlen	28
3.4.2.1.	Gelagerte CGF	28
3.4.2.2.	Gelagerte DGF	39
3.4.2.3.	Gelagerte PH50	47
3.4.2.4.	Gelagerte CSC	55
3.5.	Charakterisierung neuer und gelagerter Aktivkohle hinsichtlich ihrer Sorptionskapazitäten - AP4 (IUTA)	63
3.5.1.	Sorptionskapazitäten neuer Aktivkohlen	65
3.5.1.1.	Propan	66
3.5.1.2.	n-Butan	66
3.5.1.3.	Toluol	68
3.5.1.4.	Stickstoffdioxid	69
3.5.1.5.	Schwefeldioxid	71
3.5.1.6.	Ammoniak	72
3.5.1.7.	Fazit zur Sorptionskapazität von Aktivkohlen im Neuzustand	73
3.5.2.	Sorptionskapazitäten gelagerter Aktivkohlen	75

3.5.2.1.	n-Butan	75
3.5.2.2.	Toluol	77
3.5.2.3.	Stickstoffdioxid	80
3.5.2.4.	Schwefeldioxid	82
3.6.	Ermittlung physikalischer Zusammenhänge der lagerungsabhängigen Alterung von Aktivkohlen - AP5 (IUTA / TVT)	84
3.7.	Handlungsempfehlungen zur Aktivkohlelagerung	91
3.8.	Gegenüberstellung der Ziele und Ergebnisse des Forschungsvorhabens	92
4.	Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlichen Nutzen für KMU, innovativer Beitrag und industrielle Anwendungsmöglichkeiten	94
5.	Verwendung der Zuwendung	95
6.	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	95
7.	Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft	96
7.1.	Durchgeführte Maßnahmen während des Projektes	96
7.2.	Geplante Maßnahmen nach Abschluss des Projektes	97
7.3.	Einschätzung zur Realisierbarkeit des Transferkonzeptes	98
8.	Literatur	99

## **1. Forschungsthema**

Alterung von Aktivkohlen in Sicherheitsfiltern und bei der Lagerung

## **2. Motivation und Zielsetzung des Projektes sowie Lösungsweg**

Eigene (vor dem Projekt aber nur exemplarisch und nicht systematisch durchgeführte) Beobachtungen der beiden Forschungseinrichtungen (FE) bei der Verwendung von über einen längeren Zeitraum (nicht definiert) gelagerten Aktivkohlen zeigten eine zeitabhängige Kapazitätsabnahme. Chemische Reaktionen zwischen Molekülen aus der Gasphase und der Oberfläche von Aktivkohlen können mit zunehmender Lebensdauer die Oberflächen verändern. Diese Alterungsprozesse treten nicht nur beim Einsatz in durchströmten Schüttungen zur Gasreinigung auf. Sie betreffen auch Aktivkohlen, die in Sicherheitssystemen von Anlagen die Freisetzung von Schadgasen in die Umgebung, z. B. als Sicherheitsfilter in Notablassleitungen, verhindern sollen. Diese Adsorbentien sind in der Regel nicht zwangsdurchströmt, sondern nur geringer Durchströmung aufgrund von Druckausgleichs- und Diffusionsprozessen ausgesetzt. Ähnliches gilt für gelagerte Aktivkohlen, die häufig nicht direkt nach der Herstellung bzw. dem Erwerb durch den Anwender verwendet werden. Der just-in-time-Bezug von Aktivkohlen ist für europäische Firmen im Regelfall nicht möglich, da die Produktion fast ausschließlich in Asien angesiedelt ist und es durch den langen Transportweg zu Verzögerungen und Lieferengpässen kommt. Zudem werden adsorptiv wirkende Raumlufthfilter häufig im Kampagnenbetrieb gefertigt, sodass lange Lagerzeiten üblich sind. Der Grad der Adsorbensalterung wird bei durchströmten Systemen ermittelt, indem die Adsorptionskapazitäten und Durchbruchzeiten zu festgelegten Zeiten bestimmt und mit denen des frischen Adsorbens verglichen werden. Arbeiten hierzu wurden u. a. am Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e. V. (IUTA) beispielsweise für adsorptive Kfz-Innenraumfilter und Raumlufthfilter durchgeführt. Die Ergebnisse sind nicht übertragbar auf die Alterung von Aktivkohlen, die im Einsatz oder bei Lagerung nicht durchströmt werden, weil sich u. a. die Transportprozesse aufgrund der Strömungsverhältnisse maßgeblich unterscheiden und völlig andere Adsorptivkonzentrationen und -zusammensetzungen vorliegen. Die Alterung von Aktivkohlen während des Einsatzes oder der Lagerung ohne Zwangsdurchströmung wurde bisher noch nicht systematisch erforscht. Eine zuverlässige quantitative Abschätzung der Kapazitätsabnahme ist bisher nicht möglich, weil zu viele Faktoren bei der Lagerung einen Einfluss nehmen und die Einflussparameter zusätzlich tages- und jahreszeitlichen Schwankungen unterworfen sein können. Diese Wissenslücke adressierte das vorliegende Vorhaben. Ziel des Vorhabens war, die Zusammenhänge zwischen Lagerungsbedingungen und Lagerungsdauer auf der einen und Veränderungen von strukturellen Eigenschaften, Oberflächenchemie sowie Kapazitätsminderung der Adsorbentien auf der anderen Seite mechanistisch zu ermitteln und zu quantifizieren. Auf Basis der Ergebnisse sollten eine qualifizierte Methode zur Abschätzung der Leistungseinbußen von Aktivkohlen infolge verschiedener Lagerungs- oder Einsatzbedingungen entwickelt und Lagerungsempfehlungen für Hersteller und Nutzer abgeleitet werden.

Um die beschriebenen Projektziele zu erreichen, sollten insbesondere folgende Fragestellungen beantwortet werden:

- Welche Parameter sind zur Bewertung der Alterung am besten geeignet?
- Wie ist der zeitabhängige Einfluss der jeweiligen Lagerungsart auf die Alterung?
- Welcher Lagerungsparameter übt den stärksten Einfluss auf die Alterung aus?
- Sind zur Bestimmung des Alterungszustands (weitestgehend automatisiert durchzuführende) Charakterisierungen der Adsorbentien ausreichend oder sind (aufwendige) zusätzliche Durchbruchversuche notwendig?
- Lässt sich der Alterungszustand über mathematische Modelle beschreiben und vorhersagen?
- Lassen sich die Auswirkungen der Alterung auf den Durchbruchzeitpunkt mathematisch beschreiben?

Zur Untersuchung des Einflusses von Lagerungsbedingungen und –dauer auf die adsorptive Abscheidung von Aktivkohlen waren die in Abb. 1 dargestellten Arbeitspakete (AP) geplant und wurden dementsprechend bearbeitet. Eine Auswahl an Aktivkohlen wurde über einen Zeitraum von 24 Monaten unterschiedlichen Bedingungen ausgesetzt. Der Untersuchungszeitraum von 24 Monaten war ein Kompromiss aus der Abwägung zwischen den Wünschen der Industrie und den Möglichkeiten eines Forschungsprojekts. Zum einen sind beim Einsatz von Aktivkohle als Sicherheitsfilter in Anlagen mehrjährige Standzeiten üblich, denen unter dem Aspekt der Produkthaftung besondere Bedeutung zukommt. Zum anderen sind der wissenschaftlichen Untersuchung im Rahmen eines Forschungsprojektes zeitliche Grenzen gesetzt. Die definierten Bedingungen, denen die Aktivkohle ausgesetzt werden sollten, unterschieden sich hinsichtlich Temperatur, Druck, relativer Feuchtigkeit (r. F.) und Gasatmosphäre.

Die Untersuchung der neuen sowie gelagerten Aktivkohleproben umfasste auf der einen Seite die Charakterisierung der strukturellen Eigenschaften, innere Oberfläche, Porenradienverteilung und Porenvolumen sowie die quantitative Bestimmung der chemischen Eigenschaften der Aktivkohleoberflächen.

Andererseits wurde die Adsorptionskapazität der einzelnen Sorbensproben bei vorgegebenen Versuchsbedingungen mit der Durchströmungsmethode mit den Prüfgasen n-Butan, Toluol, Propan, Stickstoffdioxid und Schwefeldioxid untersucht. Zu Projektbeginn wurden die Aktivkohlen im Neuzustand ebenfalls mit den Prüfgasen Propan und Ammoniak getestet.

Durch die Kombination der Charakterisierungsergebnisse und des Adsorptionsverhaltens kann die anwendungstechnische Qualität der Aktivkohlen und somit der Alterungszustand nachvollziehbar bewertet werden. Auf Basis der Datenlage sollen mathematische Abhängigkeiten anwendungsrelevanter Charakteristika sowie spezifischer Adsorptionskennwerte von den Lagerungsparametern ermittelt werden.

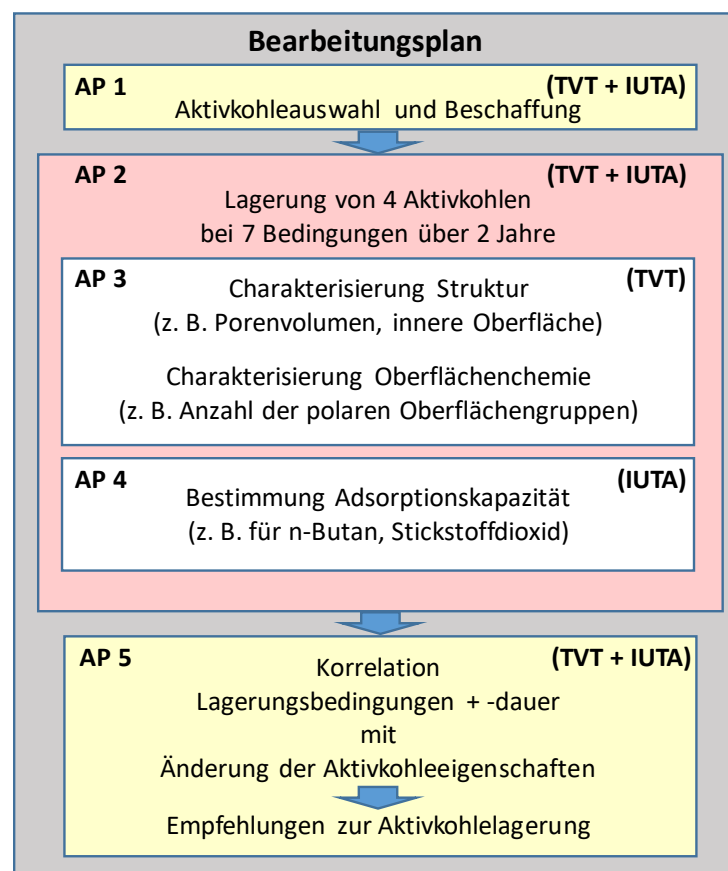


Abbildung 1: Lösungsweg beim Forschungsvorhaben zur Aktivkohlealterung

### **3. Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse**

Für eine transparentere Darstellung der erzielten Forschungsergebnisse werden im Folgenden zunächst die Methoden bzw. das experimentelle Vorgehen der beiden Forschungseinrichtungen (FE) bei der Charakterisierung der Aktivkohleproben hinsichtlich der Struktureigenschaften, der Oberflächenchemie und der Sorptionskapazitäten beschrieben. Anschließend werden die durchgeführten Arbeiten und Ergebnisse des Forschungsvorhabens entsprechend der im Antrag beschriebenen Arbeitspakete (AP) dargestellt.

#### **3.1. Methoden und Experimentelles**

##### **3.1.1. Charakterisierung der strukturellen Eigenschaften (TVT)**

Um die Auswirkungen der lagerungsbedingten Alterung beurteilen zu können, sind möglichst exakte Kenntnisse über die Porenstruktur sowie die Oberflächeneigenschaften der Adsorbentien notwendig. Im Folgenden werden die Methoden vorgestellt, die zur Charakterisierung der strukturellen, energetischen und mechanischen Eigenschaften herangezogen werden.

Auf Seiten der strukturellen Eigenschaften sind insbesondere die innere Oberfläche, das Gesamtporenvolumen, das Mikrovolumen sowie die Porengrößenverteilung von Interesse. Während die Porengröße darüber entscheidet, ob Adsorptiv-Moleküle in das Porensystem eindringen und dort adsorbieren können, beeinflussen die Größe der Oberfläche und das Porenvolumen, wie viele Moleküle maximal adsorbieren können. Da die strukturellen Eigenschaften von Adsorbentien in der Regel nicht durch optische Messverfahren untersucht werden können, müssen Informationen zur Porenstruktur durch indirekte Messmethoden und vereinfachende Modellvorstellungen gewonnen werden. Die Bestimmung der strukturellen Eigenschaften von Aktivkohlen erfolgt in den meisten Fällen anhand von volumetrischen Messungen.

Bei der Charakterisierung nanoporöser Strukturen mittels volumetrischer Gasadsorption werden isotherme Adsorptionsgleichgewichte eines unpolaren oder schwach polaren Gases am Adsorbens untersucht. Für die Untersuchung werden hauptsächlich Stickstoff ( $N_2$ ) bei 77 K, Argon (Ar) bei 87 K oder Kohlenstoffdioxid ( $CO_2$ ) bei 298 K verwendet [1]. Eine qualitative Aussage über die Porengrößenverteilung erlaubt bereits die Isothermenform. Abhängig von der Porenstruktur des Adsorbens und dem Einfluss von Adsorpt-Adsorpt-Wechselwirkungen können bei physisorptiven Prozessen unterschiedliche Isothermenformen auftreten. Die Isothermenformen sowie die Form von möglichen Hysterese-Schleifen wurden 2015 von der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) zusammengefasst. Zusätzlich zu der qualitativen Diskussion der Porenstruktur anhand der Form der Isothermen sowie der Hysterese können strukturelle Eigenschaften auch quantitativ beschrieben werden. Dafür werden Gleichgewichtsdaten unter Verwendung physikalischer Strukturmodelle ausgewertet. Im Folgenden werden die wichtigsten physikalischen Modelle zur Bestimmung der strukturellen Eigenschaften vorgestellt und diskutiert.

##### **BET-Methode:**

Die spezifische innere Oberfläche  $\alpha_{s,BET}$ , welche die am häufigsten verwendete strukturelle Eigenschaft beim Vergleich von Adsorbentien ist, lässt sich mit der von Brunauer, Emmett und

Teller entwickelten BET-Methode nach DIN ISO 9277 bestimmen [2, 3]. Die BET-Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen dem spezifischen adsorbierten Volumen  $V_A$ , in der Einheit  $\text{cm}^3(\text{STP}) \text{ g}^{-1}$ , dem Relativdruck  $\frac{p}{p_0}$ , der BET-Konstante  $C$  sowie dem Monoschichtvolumen  $V_m$  in  $\text{cm}^3(\text{STP}) \text{ g}^{-1}$ . Der BET-Gleichung liegen die Annahmen zugrunde, dass alle Bindungsplätze energetisch gleichwertig und frei zugänglich sind. Im Anschluss an die Monoschichtadsorption auf den Bindungsplätzen kann eine unendliche Anzahl von Adsorptionschichten ausgebildet werden. Während sich in der ersten Schicht die Adsorptionseenthalpie aus einem energetischer Beitrag der Wechselwirkungen mit der Adsorbensoberfläche sowie dem energetischen Beitrag des Phasenwechsels von gasförmig zu flüssig zusammensetzt, wird angenommen, dass die Adsorptionseenthalpie in allen weiteren Adsorptionschichten durch den energetischen Beitrag des Phasenwechsels (gas-flüssig) dominiert wird. Zur Berechnung der spezifischen inneren Oberfläche wird zunächst die BET-Gleichung linearisiert und es resultiert Gleichung 1.

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{V_A \cdot (1 - \frac{p}{p_0})} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C - 1) \frac{p}{p_0}}{V_m \cdot C} \quad (1)$$

Bei der Übertragung der Isotherme in das BET-Diagramm wird  $(p/p_0)/V_A \cdot [1 - (p/p_0)]$  als Ordinate gegen den Relativdruck  $p/p_0$  als Abszisse aufgetragen. Im Relativdruckbereich von 0,05 bis 0,3 – 0,35 wird eine Ausgleichsgerade an die Messwerte gefittet. Aus der Anpassung lassen sich graphisch die Steigung  $(C-1)/(V_m \cdot C)$  sowie der y-Achsenabschnitt  $1/(V_m \cdot C)$  ablesen und somit die BET-Konstante  $C$  sowie das Monoschichtvolumen  $V_m$  berechnen. Aus  $V_m$  lässt sich mit dem molaren Normvolumen  $V_N$ , der Avogadro-Konstante  $N_A$  und dem spezifischen Flächenbedarf  $\sigma$  des Adsorptivmoleküls die spezifische innere Oberfläche  $\alpha_{s,BET}$  mittels Gleichung 2 [1, 4] berechnen.

$$\alpha_{s,BET} = \frac{V_m}{V_N} \cdot N_A \cdot \sigma \quad (2)$$

Bei mikroporösen Adsorbentien wie Aktivkohlen weist das BET-Diagramm häufig keine lineare Steigung im Relativdruckbereich von 0,05 bis 0,3 – 0,35 auf. Rouquerol et al. [5] haben die BET-Methode weiterentwickelt. Beim Rouquerol-plot wird  $V_A \cdot (p/p_0)$  als Ordinate gegen den Relativdruck  $p/p_0$  als Abszisse aufgetragen. Für die Auswertung werden die Gleichgewichtspunkte links vom Maximum verwendet, die bei Übertragung ins BET-Diagramm einen linearen Anstieg aufweisen. Mittlerweile ist die Rouquerol-Erweiterung die etablierte Methode zur Auswertung der BET-Oberfläche mikroporöser Adsorbentien.

### **Gurvich-Regel:**

Mit der Gurvich-Regel lässt sich das gesamte Porenvolumen  $V_p$  eines Adsorbens berechnen. Sie beruht auf der Annahme, dass nahe der Sättigung ( $p/p_0 \approx 1$ ) alle Poren vollständig mit Adsorptiv gefüllt sind. Die Adsorptive befinden sich in den Poren in einem flüssigkeitsähnlichen Zustand. Aus der adsorbierten Stoffmenge bei einem Relativdruck von 0,98 lässt sich mit dem molaren



Normvolumen  $V_N$ , der molaren Masse  $M$  sowie der Flüssigkeitsdichte  $\rho_L$  des Adsorptivs das Porenvolumen  $V_P$  nach Gleichung 3 bestimmen [6, 7].

$$V_P = \frac{V_A}{V_N} \cdot \frac{M}{\rho_L} \quad (3)$$

### **DA / DR:**

Die nach DIN 66135-3 normierte und von Dubinin und Radushkevich veröffentlichte Methode zur Bestimmung des Mikroporenvolumens  $V_{mikro}$  beruht auf der Annahme, dass es sich bei der Adsorption in Mikroporen um eine Volumenfüllung handelt [8]. Diese Annahme ist geeignet, wenn der Durchmesser des Adsorptivmoleküls in der Größenordnung des Porendurchmessers liegt. Somit ist ein Modell mit aufeinander folgenden Adsorptionsschichten nicht anwendbar und es wird von einem Porenfüllungsmechanismus ausgegangen. Die von Dubinin und Radushkevich entwickelte Theorie beruht auf der Potentialtheorie von Polanyi [9]. Dabei wird zunächst das Gasphasenpotential definiert, das der Energie entspricht, die notwendig ist, um ein Adsorptivmolekül aus der Gasphase in eine kondensierte Phase zu überführen. Jeder Adsorptionsplatz besitzt ein definiertes Adsorptionspotential  $E$ , das charakteristisch für das jeweilige System aus Adsorbens und Adsorptiv ist. Dubinin beschreibt das adsorbierte Volumen empirisch als Funktion der charakteristischen Energie bei der Adsorption  $E_0$  und dem Affinitätskoeffizienten  $\beta$ . Ist das Adsorptionspotential eines Adsorptionsplatzes größer als das Gasphasenpotential, so adsorbiert ein Molekül auf dem entsprechenden Platz. Es werden somit alle Adsorptionsplätze besetzt, die ein höheres Potential als die Gasphase aufweist. Das adsorbierte Volumen bei einem definierten Relativdruck lässt sich folglich mit Gleichung 4 beschreiben.

$$V_a = V_{mikro} \cdot e^{\left(-\frac{R \cdot T}{\beta \cdot E_0} \ln \frac{p_0}{p}\right)^2} \quad (4)$$

Die Darstellung der Dubinin-Isotherme (Gleichung 5) ergibt sich aus der Linearisierung von Gleichung (4), bei der alle Konstanten in einer Konstante  $D$  zusammengefasst werden.

$$\log_{10} V_a = \log_{10} V_{mikro} - D \cdot \left(\log_{10} \frac{p_0}{p}\right)^2 \quad (5)$$

Die Auswertung der experimentellen Daten erfolgt aus einer Auftragung von  $\log_{10} V_a$  gegen  $(\log_{10}(p/p_0))^2$ . Es werden Daten aus dem Druckbereich  $10^{-4} < p/p_0 < 0,1$  verwendet, in dem die Mikroporenfüllung auftritt. Die Auftragung der Isotherme ergibt eine Gerade, deren Steigung der Konstante  $D$  entspricht. Zusätzlich lässt sich aus dem Schnittpunkt mit der Ordinate das Mikroporenvolumen berechnen.

Die von Dubinin und Astakhov entwickelte DA-Gleichung stellt eine Erweiterung des DR-Plots dar und lässt sich mit Gleichung 6 beschreiben.

$$V_a = V_{mikro} \cdot e^{(-\frac{RT}{\beta E_0} \ln \frac{p_0}{p})^n} \quad (6)$$

Der ganzzahlige Exponent n wird zwischen eins und fünf so variiert, dass der beste lineare Fit zwischen Ausgleichsgerade und Messdaten erreicht wird. Durch die variable Anpassung lassen sich insbesondere die Messdaten bei Porensystemen mit schmalen Mikroporen, wie sie bei Kohlenstoff-Molekularsieben oder Zeolithen zu finden sind, besser beschreiben [10]. Die Auswertung erfolgt analog zur DR-Methode.

### **DFT:**

Moderne Ansätze zur Bestimmung der Porengrößenverteilung basieren auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT) [11] oder auf großkanonischen Monte-Carlo-Simulationen (GCMC) [12, 13]. Diese Methoden berücksichtigen die Interaktionskräfte aller fluiden Teilchen in einem idealen Porenmodell sowie die Fest-Fluid-Wechselwirkungen des Adsorptivs mit den Oberflächenatomen. Mit Hilfe der Potentialfunktionen simulieren diese Methoden die theoretische Gleichgewichtsisotherme für eine Pore mit einem definierten Porendurchmesser. Der Porendurchmesser wird hierbei in diskreten Schritten von 0,4 bis 300 nm variiert. Die Schar aller theoretischen Gleichgewichtsisothermen wird als „Kernel“ bezeichnet. Anhand dieses „Kernels“ wird anschließend rekursiv nach einer Porengrößenverteilung gesucht, indem durch unterschiedliche Gewichtung der theoretischen Gleichgewichtsisothermen eine Nachbildung der gemessenen Isotherme mit einem sogenannten „ill-posed problem“ Analysealgorithmus erfolgt. Es existieren verschiedene Kernel in Abhängigkeit des verwendeten Adsorptivs, der Mess-temperatur, des Adsorbenstyps sowie der Porengeometrie. Zur Beschreibung der Porengeometrie gibt es verschiedene Kombinationen aus zylindrischen-, sphärischen- und schlitzförmigen Porenmodellen.

Bei den DFT Modellen wird zwischen der nicht-lokalen Dichtefunktionaltheorie (NLDF) und der Quenched Solid Density Functional Theory (QSDFT) Methode unterschieden [14]. Die NLDF – Methode modelliert das Gleichgewicht des Fluid - Feststoffsystems aus Adsorbens und Adsorptiv und geht dabei von homogenen und glatten Porenwänden aus. Ein Gleichgewichtszustand äußert sich in dieser Methode mit einem Minimum in der Potentialfunktion. Mit dieser Methode lassen sich die Effekte der Kapillarkondensation und Übergänge zwischen Dampf – und Flüssigphasen gut beschreiben. Ein Nachteil ist die Abweichung der errechneten Isotherme aufgrund der Annahme der glatten Porenwände, die in einer stufenweisen Zunahme resultiert, wie es auch vergleichbar bei Typ – VI – Isothermen der Fall ist. Um diese Nachteile zu umgehen und die idealen Annahmen auf reale Systeme besser übertragen zu können, wurde die QSDFT – Methode entwickelt. Diese nutzt zur Berechnung die Annahme einer rauen und energetisch heterogenen Oberfläche. Dabei werden typische Oberflächenstrukturen angenommen, die verschiedene Materialien in Kategorien einteilen (kohlenstoffhaltig, oxidisch etc.). Bei Verwendung dieser Methode treten keine physikalisch nicht sinnvollen sprunghaften Anstiege

der Isotherme auf, wodurch eine exaktere und realitätsnahe Beschreibung der Porengrößenverteilung von Adsorbentien ermöglicht wird.

### 3.1.2. Charakterisierung der chemischen Eigenschaften (TVT)

#### Boehm-Titration:

Eine Aktivkohleoberfläche kann als überwiegend graphitisch und unpolar angenommen werden. Am Rande eines graphitischen Bereiches befinden sich chemisch nicht abgesättigte C-Atome, die als aktive Zentren bei der Aktivierung Reaktionen mit Wasserstoff und Sauerstoff eingehen, wodurch sich saure Oberflächenoxide ausbilden. Zur quantitativen Bestimmung der sauren oxidischen Oberflächengruppen (Carboxyl-, Lacton-/Lactol-, Phenol- und Carbonylgruppen) wurde die Boehm-Titration verwendet [15–17].

Saure Oberflächenoxide sind polare Gruppen, deren Art und Anzahl einen großen Einfluss auf die Oberflächenpolarität der Aktivkohleoberfläche haben [15]. Aufgrund der unterschiedlichen Säurestärke der Oberflächenoxide können verschiedene Basen unterschiedlicherer Basizität verwendet werden, um die Gruppen selektiv zu neutralisieren. Die Gruppe mit der größten Säurestärke, die Carboxylgruppe, kann mit Natriumhydrogencarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ), der schwächsten Base, neutralisiert werden. Natriumcarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) als nächststärkste Base neutralisiert zusätzlich die Lacton- und Lactolgruppen, deren Säurestärke im Vergleich zu den Carboxylgruppen geringer ist. Mit zunehmender Basenstärke können zusätzlich Phenolgruppen mit 0,05 M Natronlauge ( $\text{NaOH}$ ) und Carbonylgruppen mit 0,25 M  $\text{NaOH}$  neutralisiert werden. Die Basenverbräuche, aus denen die Anzahl der jeweiligen Oberflächengruppen berechnet wird, lassen sich bestimmen, indem die Stoffmenge der nicht umgesetzten Base durch eine Säure-Base-Titration mit  $\text{HCl}$  ermittelt wird. Während das molare Äquivalent der Carboxylgruppen dem Basenverbrauch von  $\text{NaHCO}_3$  entspricht, ergeben sich die molaren Äquivalente der anderen Oberflächenoxide aus den Unterschieden in den jeweiligen Basenverbräuchen. So kann das molare Äquivalent der Lacton- und Lactolgruppen durch die Differenz der Basenverbräuche von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{NaHCO}_3$ , das Äquivalent der Phenolgruppen durch die Differenz von 0,05 M  $\text{NaOH}$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und das Äquivalent der Carbonylgruppen durch die Differenz von 0,25 M und 0,05 M  $\text{NaOH}$  bestimmt werden [18, 19].

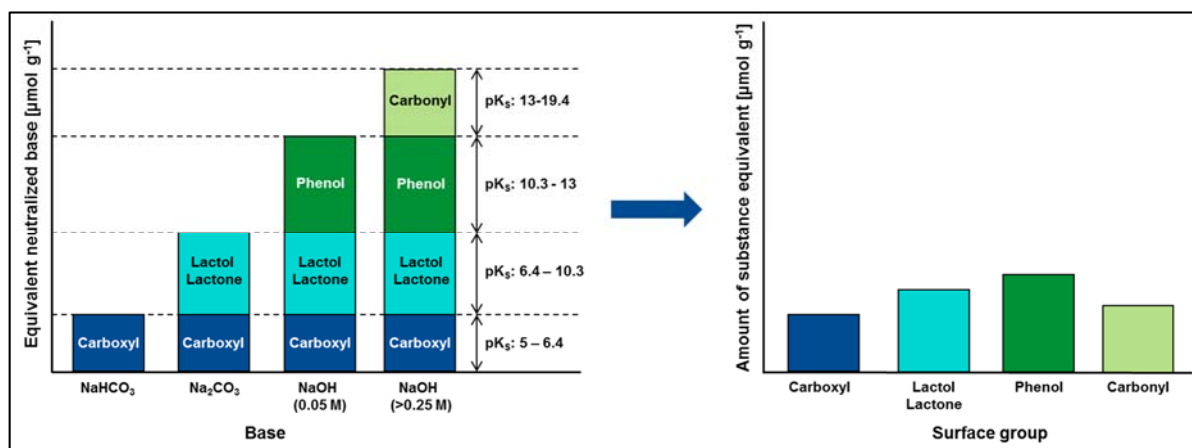


Abbildung 2: Boehm-Basen zur Bestimmung der sauren oxidischen Oberflächengruppen

Da bei der Boehm-Titration nicht zwischen oxidischen und nicht-oxidischen sauer reagierenden Oberflächengruppen differenziert werden kann, werden alle Gruppen als oxidische Gruppen interpretiert.

Bei Aktivkohlen mit einem hohen Aschegehalt, der basisch reagierende Komponenten enthält, kommt es zu einer Unterschätzung der sauren oxidischen Gruppen, weil die Basen aus der Asche bereits zu einer Neutralisation führen, sodass bei der Titration weniger Base benötigt wird. Hingegen können bei säureaktivierten Aktivkohlen Reste der Säure im Porensystem verbleiben, die bei der Boehm Titration durch die jeweilige Säure ebenfalls neutralisiert werden und zu höheren Basenverbräuchen führt. Beide Phänomene führen bei der Bestimmung der Anzahl der Carboxylgruppen zu fehlerhaften Ergebnissen. Da die Bestimmung der übrigen Oberflächenoxide aus der Differenzbildung der Basenverbräuche erfolgt, gleichen sich die Fehler bei den Basenverbräuchen weitestgehend aus, sodass die Messwerte für die Lacton-/Lactol-, Phenol- und Carbonylgruppen kaum fehlerbehaftet sind. Zusätzlich beeinflusst auch die Anwesenheit von Kohlenstoffdioxid die Neutralisationsreaktion, weshalb bei der Bestimmung der Oberflächengruppen  $\text{CO}_2$  aus allen Flüssigkeiten sowie von der Oberfläche der Aktivkohle entfernt und ferngehalten werden muss [19]. Die experimentellen Fehler der Boehm-Titration wurden anhand von Wiederholungsmessungen ermittelt und liegen im Bereich von 8 – 10%.

### **Exzess-Isothermen:**

Zur Beurteilung der chemischen Beschaffenheit der Aktivkohleoberfläche können Informationen aus Exzess-Isothermen in der Flüssigphase abgeleitet werden. Bei Aktivkohlen lassen sich nach Gräf et al. die Wechselwirkungen von Adsorptiven in der Flüssigphase vorwiegend auf die Porenstruktur, die Polarität und die  $\pi$ -Elektronen-Wechselwirkungen zurückführen [20, 21]. Die Porenstruktur kann vor allem im Bereich von Mikroporen die Adsorption beeinflussen. Sterische Größenausschlüsse können dazu führen, dass große Moleküle nicht in Mikroporen adsorbieren und der Exzess nicht alleine durch die Wechselwirkungen mit der Adsorbensoberfläche bestimmt wird. Die Polarität von Aktivkohlen wird durch die funktionellen Gruppen auf der Adsorbensoberfläche bestimmt. Infolge der Elektronegativitätsdifferenz der Atome bilden sich Partialladungen aus, mit denen polare Moleküle wechselwirken können. Da Aktivkohlen einen hohen Anteil an  $\text{sp}^2$ -hybridisiertem Kohlenstoff enthalten, können Adsorptive, die über  $\pi$ -Elektronen verfügen, mit dem Kohlenstoff an der Adsorbensoberfläche  $\pi$ -Wechselwirkungen eingehen. Nach Treese et al. kann dabei vereinfacht von aromatischen, aliphatisch-polaren und aliphatisch nicht polaren Adsorptionsplätzen auf der Oberfläche von Aktivkohlen ausgegangen werden [22]. Für eine Bestimmung dieser Adsorptionsplätze werden Exzessisothermen mit Probemolekülen, die unterschiedliche Wechselwirkungen mit dem Adsorptiv eingehen können, gemessen. Beispielsweise kann Aceton als polare, Toluol als aromatische und n-Heptan als unpolare Komponente verwendet werden. Es wird dabei angenommen, dass die Probenmoleküle selektiv auf den korrespondierenden Oberflächengruppen adsorbieren. Die Exzessisothermen werden schließlich aus binären Mischungen dieser Probenmoleküle mit unterschiedlichen Molenbrüchen gemessen. Dafür wird die Aktivkohle mit den binären Mischungen in Kontakt gebracht [23–26].

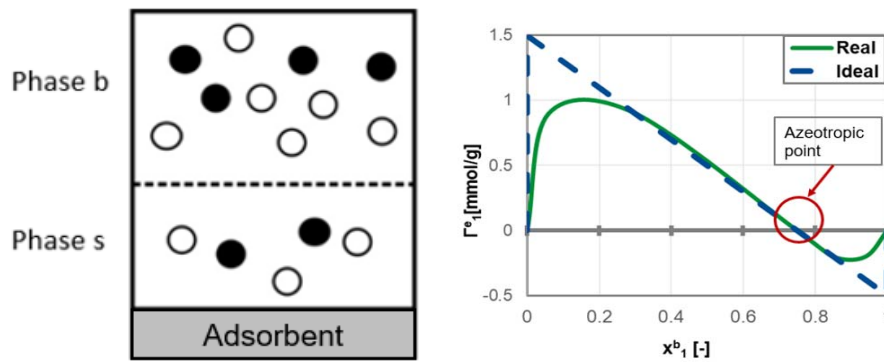


Abbildung 3: Adsorption in der flüssigen Phase (links) und Darstellung von Exzess-Isothermen (rechts)

Durch die Adsorption der Komponenten teilt sich die Flüssigphase in die Bulkphase b fernab vom Adsorbens und in die adsorbierte Phase s an der Adsorbensoberfläche auf. Messtechnisch bestimmbar sind dabei nur die Molenbrüche der Bulkphase vor und nach der Adsorption. Diese werden aus dem Flüssigkeitsüberstand nach der Adsorption bestimmt. Allerdings kann die Stoffmenge der Bulkphase nicht exakt bestimmt werden, sodass eine Berechnung der Beladung nicht möglich ist. Als Zielgröße zur Bewertung der Adsorptionsleistung wird daher der reduzierte Adsorptionsexzess  $\Gamma_i^e$  verwendet. Der reduzierte Adsorptionsexzess kann aus der Adsorptivstoffmenge vor der Adsorption  $n^0$ , der Adsorbensmasse  $m_{Ads}$  sowie den Molenbrüchen der Bulkphase vor der Adsorption  $x_i^0$  und im Adsorptionsgleichgewicht  $x_i^b$  mittels Gleichung 7 berechnet werden. Die Größen der Phase s, der Molenbruch der adsorbierten Phase und die Gesamtbeladung lassen sich hingegen nur durch Bilanzierung unter Verwendung von Adsorptionsphasenmodellen ermitteln.

$$\Gamma_i^e = \frac{n^0}{m_{Ads}} * (x_i^0 - x_i^b) \quad (7)$$

Bei Exzessisothermen wird  $\Gamma_i^e$  in Abhängigkeit des Molenbruchs der Bulkphase  $x_i^b$  im Gleichgewicht aufgetragen. Aus einer idealen und vollständig selektiven Adsorption resultiert eine lineare Exzessisotherme, die für alle Molenbrüche die gleiche Konzentration der Phase s aufweist. Ist der reduzierte Exzess positiv, folgt durch die bevorzugte Adsorption der Komponente 1 eine Konzentrationsabnahme der Komponente 1 in der Bulkphase. Ist der reduzierte Exzess negativ, wird Komponente 2 bevorzugt adsorbiert und es folgt eine Konzentrationszunahme der Komponente 1. Erfolgt keine Konzentrationsänderung, so werden beide Komponenten in gleicher Weise adsorbiert und es liegt ein Schnittpunkt mit der x-Achse, dem azeotropen Punkt, vor. Unter der Annahme der vollständig selektiven Adsorption spiegelt der azeotrope Punkt das Verhältnis der Bindungsstellen von Komponente 1 zu Komponente 2 wider. Die Steigung der Isotherme wird maßgeblich durch die Gesamtbeladung bestimmt. Zur Auswertung können an die Messdaten verschiedene Modelle angepasst werden. Bewährt haben sich hierbei vorwiegend die Bi-Langmuir-Funktion [27] und das Redlich-Kister-Polynom [28].

### 3.1.3. Bestimmung der Adsorptionskapazität von Sorbentien (IUTA)

Um die Kapazität der verschiedenen Aktivkohlen zur Abscheidung der ausgewählten Prüfgase zu bestimmen, wurde in diesem Forschungsvorhaben die Strömungs- oder Festbettmethode verwendet. Bei den sogenannten Durchbruchversuchen wird eine Schüttung der jeweiligen Aktivkohleprobe in einem Adsorber mit einem konditionierten Luftstrom, der das Prüfgas mit konstanter Konzentration enthält, durchströmt, siehe Abbildung 4.

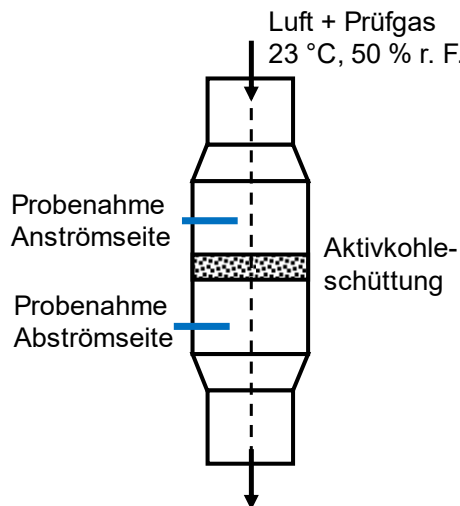


Abbildung 4: Skizze Versuchsanordnung zur Aufnahme von Durchbruchkurven

Die Konzentration des Prüfgases wird an- und abströmseitig des Adsorbers bestimmt. Sobald die Prüfgaskonzentration auf der Abströmseite derjenigen auf der Anströmseite entspricht, liegt ein vollständiger Durchbruch des Prüfgases vor, an der Sorbensprobe wird kein Prüfgas mehr abgeschieden und der Gleichgewichtszustand ist erreicht. Ein Ergebnis eines Durchbruchversuches ist die Durchbruchkurve, bei der der relative Durchbruch des Prüfgases, d. h. die abströmseitige Konzentration bezogen auf die anströmseitige Konzentration, über der Versuchsdauer aufgetragen ist. Mit Hilfe der Messwerte und von Massenbilanzen kann die über die Versuchsdauer abgeschiedene Prüfgasmasse berechnet werden. Der Verlauf der Kurve der abgeschiedenen Prüfgasmasse ist, wenn das Adsorptionsgleichgewicht erreicht wird, konstant. Durch Bezug der abgeschiedenen Masse nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes auf die Masse der durchströmten Sorbensprobe wird die Gleichgewichtskapazität des Sorbens für die entsprechende Prüfgaskonzentration und die jeweiligen Umgebungsbedingungen hinsichtlich Temperatur und relative Luftfeuchte bestimmt.

In Abbildung 5 sind als Beispiel die Durchbruchkurve und die Kurve der adsorbierten Masse von n-Butan an einer Probe von 6 Gramm der Aktivkohle CGF der Firma CarboTech AC GmbH dargestellt. Die weiteren Testbedingungen bei dem Durchbruchversuch waren 80 ppm n-Butan, 23 °C, 50 % r. F. und eine Anströmgeschwindigkeit von 0,2 m/s. Die Aktivkohleprobe war vor dem Durchbruchtest 24 Wochen bei 20 °C in Stickstoffatmosphäre mit sehr geringer Luftfeuchte gelagert worden. Bei Erreichen des Gleichgewichtszustandes waren 220 mg n-Butan an den 6 g des Sorbens abgeschieden worden, sodass die Gleichgewichtskapazität der Aktivkohle bei dieser Temperatur für 80 ppm n-Butan in der Gasphase 3,7 % beträgt.

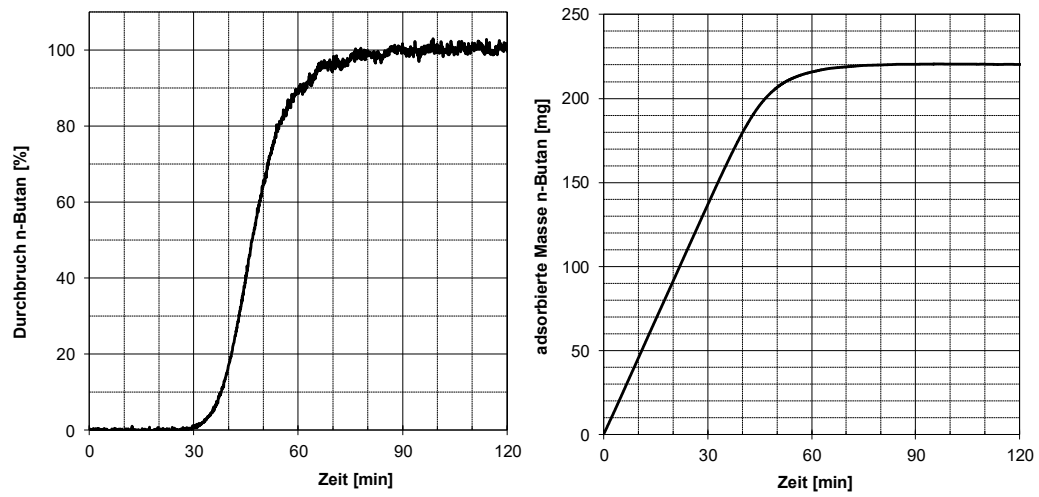


Abbildung 5: Durchbruchkurve und Kurve der abgeschiedenen Masse (80 ppm n-Butan, 23 °C, 50 % r. F., 0,2 m/s Anströmgeschwindigkeit)

### 3.2. Auswahl und Beschaffung geeigneter Aktivkohlen sowie Konditionierung AP1 (IUTA / TVT)

Ziel des Arbeitspaketes 1 war die Auswahl und Beschaffung unterschiedlicher Aktivkohleproben, die sich hinsichtlich des Ausgangsmaterials und der Aktivierung unterscheiden sollten. Dafür waren wasserdampfaktivierte und phosphorsäureaktivierte Aktivkohle vorgesehen, um in einem vertretbaren Zeitaufwand eine möglichst breite Datenbasis zu schaffen und allgemeingültige Aussagen zur Alterung ableiten zu können. Als wasserdampfaktivierte Aktivkohlen wurden zwei steinkohlebasierte Aktivkohlen und eine auf Basis von Kokosnussschalen ausgewählt. Die beiden Steinkohlen CGF und DGF der Firma CarboTech AC GmbH haben das gleiche Ausgangsmaterial, wobei die CGF im Vergleich zur DGF länger aktiviert und somit poröser ist. Als kokosnussschalenbasierte Aktivkohle wurde die PH50 von Donau Carbon GmbH ausgewählt. Kokosnussschalenbasierte Kohlen zeichnen sich dadurch aus, dass sie einen hohen Kohlenstoffgehalt sowie einen hohen Carbonisierungsgrad aufweisen und nur wenig Asche oder andere Heteroatome enthalten. Steinkohle hingegen lässt einen höheren Anteil an Verunreinigungen erwarten. Während die Wasserdampfaktivierung im Wesentlichen eine Zunahme der Porosität der Aktivkohle bewirkt, werden nur wenige Heteroatome eingebracht, sodass die Oberflächenchemie weitestgehend unverändert bleibt. Zusätzlich zu den wasserdampfaktivierten Aktivkohlen wurde die phosphorsäureaktivierte Aktivkohle CSC auf Holzbasis der Firma Carbon Service & Consulting GmbH (CSC) verwendet. Im Vergleich zu den dampfaktivierten Aktivkohlen wird bei der Säureaktivierung der Anteil von Sauerstoff und Phosphor im Adsorbens deutlich erhöht, sodass diese Materialien eine größere Bandbreite an Eigenschaften und eine höhere Oberflächenpolarität aufweisen. Die unterschiedlichen Eigenschaften infolge der verschiedenen Ausgangsmaterialien, Aktivierungsgrade und Aktivierungsmethoden ließen erwarten, dass die Aktivkohlen in unterschiedlicher Weise altern würden. Auf Anregung des Projektbegleitenden Ausschusses (PA) wurden die Aktivkohlen so zerkleinert und gesiebt, dass eine möglichst einheitliche Korngröße der vier Aktivkohlen erreicht werden konnte. Im Anschluss hatten die Aktivkohlen CGF, DGF und CSC eine Mesh von 20 x 40 auf, während die PH 50 mit 30 x 60 eine kleinere Partikelgrößenverteilung aufwies. Alle Aktivkohlen wurden einer Eingangskonditionierung über 24 Stunden in einem mit Stickstoff gespülten Ofen bei 175 °C ausgesetzt, um vergleichbare Startbedingungen zu gewährleisten. Die Eigenschaften der vier verwendeten Aktivkohlen sind in Tabelle 1 übersichtlich zusammengefasst.

**Tabelle 1:** Eigenschaften der verwendeten Aktivkohlen

Name	Firma	Ausgangsmaterial	Aktivierung	Mesh
CGF	CarboTech	Steinkohle	Wasserdampf	20 x 40
DGF	CarboTech	Steinkohle	Wasserdampf	20 x 40
PH50	Donau Carbon	Kokosnuss	Wasserdampf	30 x 60
CSC	CSC	Holz	Phosphorsäure	20 x 40



### **3.3. Gezielte Alterung der Aktivkohlen durch Lagerung bei spezifischen Bedingungen - AP2 (IUTA / TVT)**

Zur Untersuchung des Einflusses der Lagerbedingungen (LB) auf die Aktivkohlen wurden diese über einen Untersuchungszeitraum von 24 Monaten unter definierten Bedingungen gelagert. Die Lagerung erfolgte bei ungefähr 20 °C und den folgenden Bedingungen hinsichtlich des Drucks, der relativen Feuchte (r. F.) und der Gasatmosphäre:

LB 1: Vakuum (< 3 mbar)

LB 2: Stickstoffatmosphäre (1 bar, 100% N<sub>2</sub>),

LB 3: Umgebungsdruck, N<sub>2</sub>-Atmosphäre, 55 % r. F.,

LB 4: Umgebungsdruck, N<sub>2</sub>-Atmosphäre, 85 % r. F.,

LB 5: Umgebungsdruck, Luft, 55 % r. F.,

LB 6: Umgebungsdruck, Luft, 85 % r. F.,

LB 7: Reale Umgebungsbedingungen (Halle an der FE1).

Die Auswahl der LB resultierte aufgrund folgender Überlegungen:

Im Vakuum liegen keine Moleküle in der Gasphase vor, die zu einer chemischen Reaktion mit der Oberfläche der Aktivkohlen führen können. Wenn an einer Adsorbensoberfläche funktionelle Oberflächengruppen in einer langsamen Reaktion zu einer stabilen Austrittsgruppe reagieren (z. B. eine Hydroxylgruppe reagiert zu Wasser oder eine Carboxylgruppe zu CO<sub>2</sub>), kommt es in der Regel zu einer schnellen Rückreaktion zur Oberflächengruppe. Im Vakuum desorbieren die Austrittsgruppen schnell, sodass keine Rückreaktion stattfindet. Ursache ist der schnelle konvektive Transport auf Grund des Druckgradienten von der Oberfläche in die Gasphase. Somit kann man vermuten, dass sich die Oberflächenchemie sowie die Polarität der Oberfläche ändern, während messbare Auswirkungen auf die strukturellen Eigenschaften ausbleiben.

Bei reiner Stickstoffatmosphäre (Umgebungsdruck) befinden sich in der Gasphase lediglich Moleküle, die sich unter den vorherrschenden Bedingungen chemisch weitestgehend inert verhalten. Infolge des fehlenden Druckgradienten treten zudem keine beschleunigten Transportvorgänge auf. Es wird daher keine nennenswerte Desorption funktioneller Gruppen von der Oberfläche vermutet, sodass die Aktivkohlen vermutlich nahezu keine Alterung zeigen.

In einer Stickstoffatmosphäre mit einer relativen Feuchte von 55 % bei Umgebungsdruck, könnten die Wassermoleküle mit der Oberfläche der Aktivkohlen reagieren. Bei den überwiegend unpolaren Aktivkohlen wird bei 55 % r. F. vermutlich nur wenig Wasser im Porensystem adsorbieren. Bei 85 % r. F. tritt bei den meisten Aktivkohlen Kapillarkondensation auf, sodass ein Großteil des Porensystems mit Wasser befüllt ist. Es wird vermutet, dass sich die Art der Reaktion von gasförmigem und flüssigem Wasser mit der Aktivkohleoberfläche in den Poren unterscheidet. Anhand des Vergleichs der Aktivkohlen, die bei 55 % r. F. und 85 % r. F. gelagert wurden, und den in trockener Stickstoffatmosphäre gelagerten Adsorbentien kann der Einfluss der Feuchte detailliert geprüft und mechanistisch untersucht werden.

Um reale Umweltbedingungen zu simulieren, soll bei 55 % r. F. zudem anstelle des Stickstoffs Luft verwendet werden, was aufgrund der dann vorliegenden zusätzlichen Sauerstoffmoleküle in der Gasphase zu einer Oxidation der Aktivkohlen führen könnte. Durch den Vergleich mit der feuchten Stickstoffatmosphäre kann der Einfluss des Sauerstoffs auf die Oberflächenchemie analysiert werden. Die Lagerung bei Luft und einer relativen Feuchte von 85 % entspricht

näherungsweise den Umgebungsbedingungen in Labor- oder Lagerräumen und kann somit als Referenzzustand für eine Lagerung ohne definierte Bedingungen verwendet werden. Der Nutzen einer Lagerung unter definierten Bedingungen kann somit jeweils direkt aus dem Vergleich zu diesem Referenzzustand ermittelt werden.

Abbildung 6 zeigt auf der linken Seite ein Foto von der Realisierung der Lagerung unter Vakuum (LB 1). Hierzu wurde ein Glasexsikkator (E1) verwendet, der wöchentlich einmal einen Arbeitstag lang mit der angeschlossenen Drehschieberpumpe evakuiert wurde. Die vier verschiedenen Aktivkohlen wurden im Exsikkator in Bechergläsern gelagert.

Die Lagerung unter den Bedingungen LB 2 bis LB 6 erfolgte in fünf separaten Exsikkator Schränken E2 bis E6, siehe Abbildung 6, rechte Seite. Jeder Exsikkator war mit 4 gelochten Trägerböden ausgestattet, auf denen jeweils in einer Edelstahlschale die einzelnen Aktivkohleproben in einer Schicht ausgebreitet wurden.

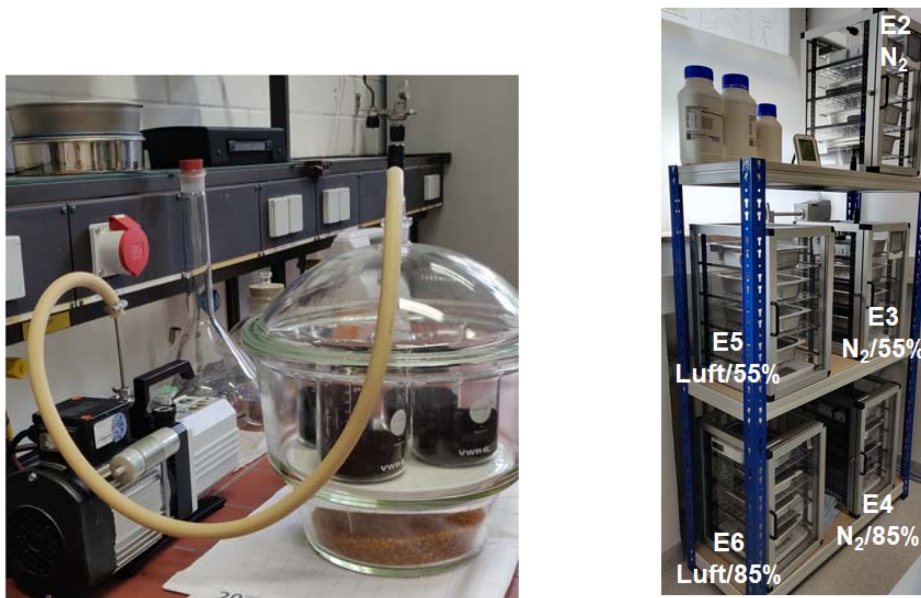


Abbildung 6: Lagerungsbedingung 1 – Vakuum: Glasexsikkator (E1) mit angeschlossener Vakuumpumpe, Lagerungsbedingungen 2-6 – Exsikkatoren 2-6 (E2-E6)

Die Temperaturen und Luftfeuchten in den einzelnen Exsikkatoren wurden kontinuierlich mit Sensoren erfasst. Die Sensordaten wurden regelmäßig ausgelesen, überprüft und dokumentiert.

Die Aufstellung der Exsikkatoren E2 bis E5 erfolgte in einem Laborraum, dessen Raumlufttemperatur mit einer Lüftungsanlage gesteuert wird. Die Zieltemperatur liegt bei 20 °C. Durch verstärkte Sonneneinstrahlung, Umbau- und Erneuerungsarbeiten an der Lüftungsanlage inklusive Steuerung sowie die Umstellung Heizbetrieb/Kühlbetrieb kam es zu Temperaturschwankungen. Wenn möglich, wurden Gegenmaßnahmen, wie zusätzliche Verdunkelung des Raumes oder Anpassung der Steuerung, ergriffen. Abbildung 7 zeigt die Temperaturverläufe in allen Exsikkatoren über die Lagerdauer von zwei Jahren. Die Temperaturen lagen überwiegend zwischen 20 °C und 22 °C.

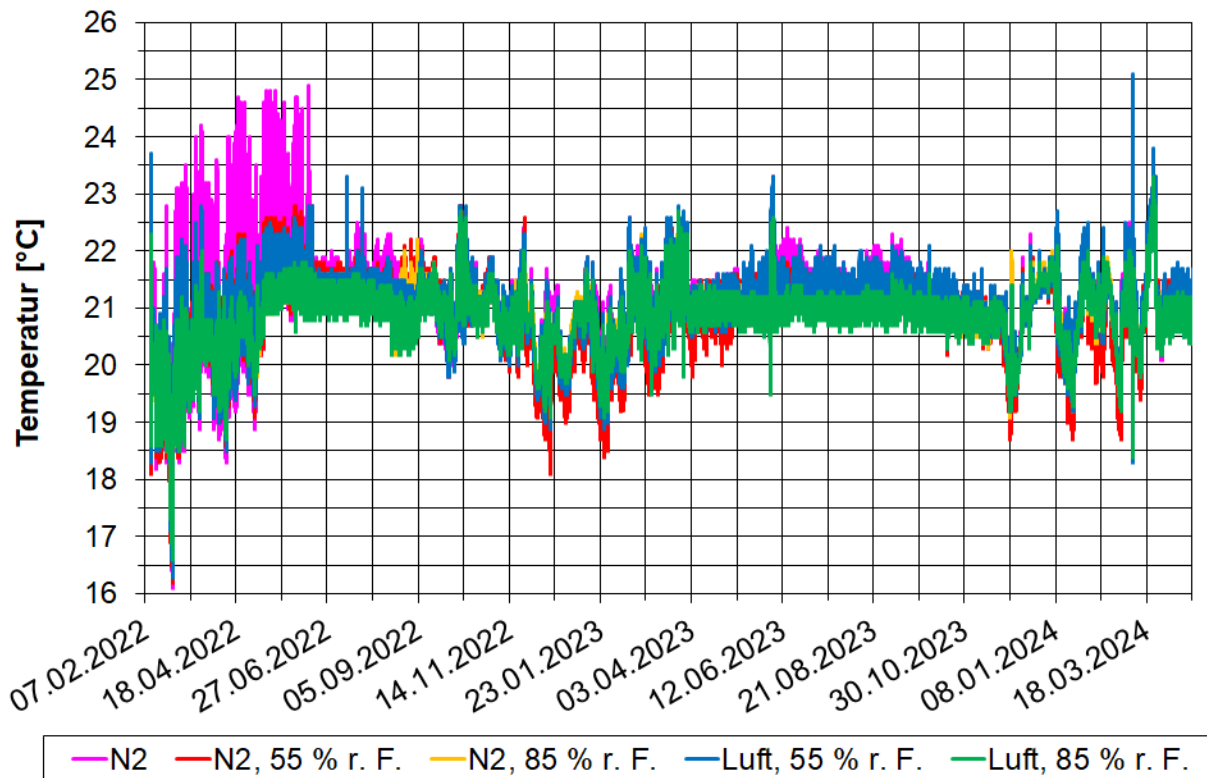


Abbildung 7: Temperaturverläufe in den Exsikkatoren 2 bis 6 über den Lagerungszeitraum von etwa zwei Jahren

Zur Gewährleistung einer möglichst geringen relativen Feuchte in dem Exsikkator mit Stickstoffatmosphäre E2 wurde auf dem Boden des Exsikkators in einer flachen Schale Silicagel ausgelegt. Wenn die Daten des Feuchtesensors einen Anstieg der Feuchte auf mehr als 20 % anzeigten, wurde das vorhandene Silicagel durch unbeladenes Material ersetzt. Abbildung 8 zeigt die Verläufe der relativen Feuchte in allen Exsikkatoren über die Lagerdauer etwas mehr als zwei Jahren. Einzelne Feuchtespitzen im Verlauf der relativen Feuchte in E2 sind auf ein Öffnen der Exsikkator Tür, z. B. für die Probenentnahme oder die Überprüfung des Temperatur- und Feuchtesensors, zurückzuführen.

Zur konstanten Einstellung von definierten relativen Feuchten in den weiteren Exsikkatoren wurden übersättigte Salzlösungen in flachen Schalen auf dem Boden platziert. Zur Realisierung einer relativen Feuchte von 55 % wurde eine übersättigte Magnesiumnitrat-Wasser-Mischung und von 85% eine übersättigte Kaliumchlorid-Wasser-Mischung verwendet. In Vorversuchen, bei denen in den Exsikkatoren noch keine Aktivkohle gelagert wurde, war ermittelt worden, dass sich mit dieser Methode in den Exsikkatoren jeweils eine konstante relative Feuchte über längere Zeiträume erzielen lässt. Das bestätigte sich auch bei der Lagerung über die Projektdauer. Allerdings dauerte es ungefähr sechs Monate, bis sich in den Exsikkatoren E4 und E6 die angestrebten relativen Feuchten von 85 % eingestellt hatten und die eingelagerten zuvor bei der Konditionierung getrockneten Aktivkohlen gesättigt waren, siehe Abbildung 8.

In Abbildung 8 sind für die Exsikkatoren E3 und E4 mit Stickstoffatmosphäre und relativen Feuchten von 55 % bzw. 85 % regelmäßig Einbrüche bei der Feuchte zu beobachten. Der Grund hierfür sind die i. d. R. zweimal pro Woche durchgeführten Stickstoffspülungen. Das Feuchtgleichgewicht wurde jeweils nach ca. 2 Stunden bei E3 (Sollwert 55 %) und nach ca. 4 Stunden bei E4 (Sollwert 85 %) wieder erreicht.

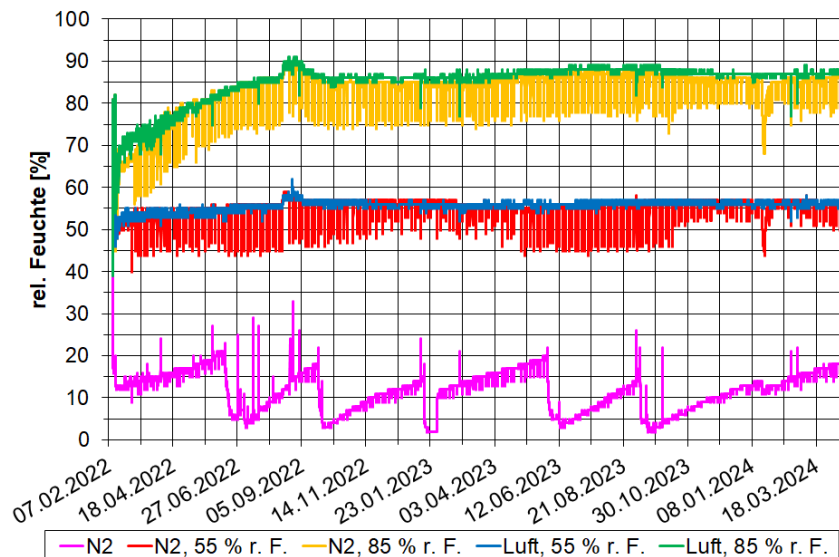


Abbildung 8: Verläufe der relativen Feuchte in den Exsikkatoren 2 bis 6 über den Lagerungszeitraum von etwa zwei Jahren

Zusätzlich wurden die Aktivkohlen unter realen Umweltbedingungen (Umgebungsdruck, Luft) in einer Halle an der Forschungseinrichtung 1 gelagert, siehe Abbildung 9. Die Deckel wurden dabei locker auf die Behälter gelegt, um auf der einen Seite einen Luftwechsel zwischen Behälter und Halle zu ermöglichen, aber auf der anderen Seite den Eintrag von Staub und Schmutz zu vermeiden. Die Halle wird im Winter nicht durchgehend beheizt, meistens reicht die Wärmezufuhr durch die Abwärme der in der Halle befindlichen Druckluftkompressoren aus. Die Halle wird im Sommer nicht klimatisiert, sie heizt sich durch große Fensterflächen trotz Sonnenschutzjalousien stark auf. Auch bei dieser Lagerungsbedingung LB 7 wurden die Temperatur und die Luftfeuchte erfasst, regelmäßig ausgelesen und dokumentiert. Das Diagramm in Abbildung 9 zeigt den Temperatur- und den Feuchteverlauf über die Lagerungsdauer.

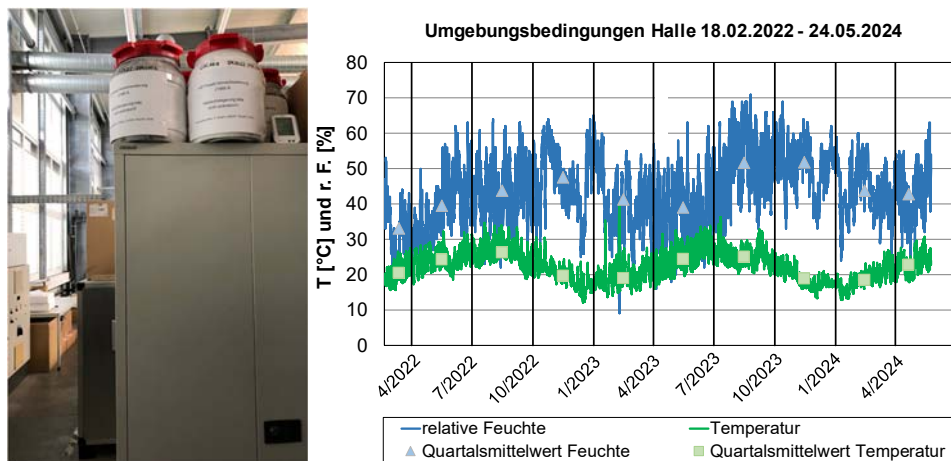


Abbildung 9: Lagerungsbedingung 7 – Lagerung unter Umgebungsbedingungen in Technikumshalle sowie Temperatur- und Feuchteverlauf während der Lagerungsdauer

Nach Ablauf der zweijährigen Lagerung wurde von allen Proben ein Teil einer erneuten Konditionierung über 24 Stunden in einem mit Stickstoff gespülten Ofen bei 175°C analog zur Eingangskonditionierung ausgesetzt. Durch diese erneute Konditionierung sollte geprüft werden, ob lagerungsbedingte Veränderungen der Aktivkohlen reversibel sind und somit rückgängig gemacht werden können, um möglichst die Eigenschaften der Aktivkohlen im Neuzustand wieder zu erhalten. Die milden Bedingungen bei der erneuten Konditionierung wurden gewählt, um eine Aufaktivierung der Aktivkohlen mit einer Neubildung von Poren zu verhindern.

### 3.4. Charakterisierung der „frischen“ und gelagerten Aktivkohlen AP3 - (TVT)

Im Arbeitspaket 3 sollten die „frischen“ und gelagerten Aktivkohlen hinsichtlich der chemisch-physikalischen Eigenschaften der Aktivkohleoberfläche charakterisiert werden. Im Folgenden werden die im AP3 durchgeführten Arbeiten und die erzielten Ergebnisse dargestellt. Zunächst werden die Erkenntnisse aus der Charakterisierung der vier „frischen“ Aktivkohlen, die den Ausgangszustand und damit den Referenzwert für alle weiteren Untersuchungen darstellen, gezeigt und diskutiert. Um belastbare Daten zu generieren und die Reproduzierbarkeit nachzuweisen, wurden jeweils zwei Wiederholungsmessungen durchgeführt. Im Anschluss werden die Ergebnisse der Charakterisierung der gelagerten Aktivkohlen in der Reihenfolge CGF, DGF, PH50 und CSC gezeigt. Die Charakterisierungen wurden nach 8 Wochen, 16 Wochen, einem halben Jahr, einem Jahr, eineinhalb Jahren und zum Ende der Lagerungsdauer von zwei Jahren durchgeführt.

#### 3.4.1. Charakterisierung der „frischen“ Aktivkohlen

Zur Charakterisierung der strukturellen Eigenschaften der vier „frischen“ Aktivkohlen CGF, DGF, PH50 und CSC wurden  $N_2$ -Isothermen bei 77K mit dem volumetrischen Adsorptionsmessgerät Autosorb iQ 3 (Anton Paar) aufgenommen. Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit wurden jeweils zwei Messungen je Aktivkohle durchgeführt.

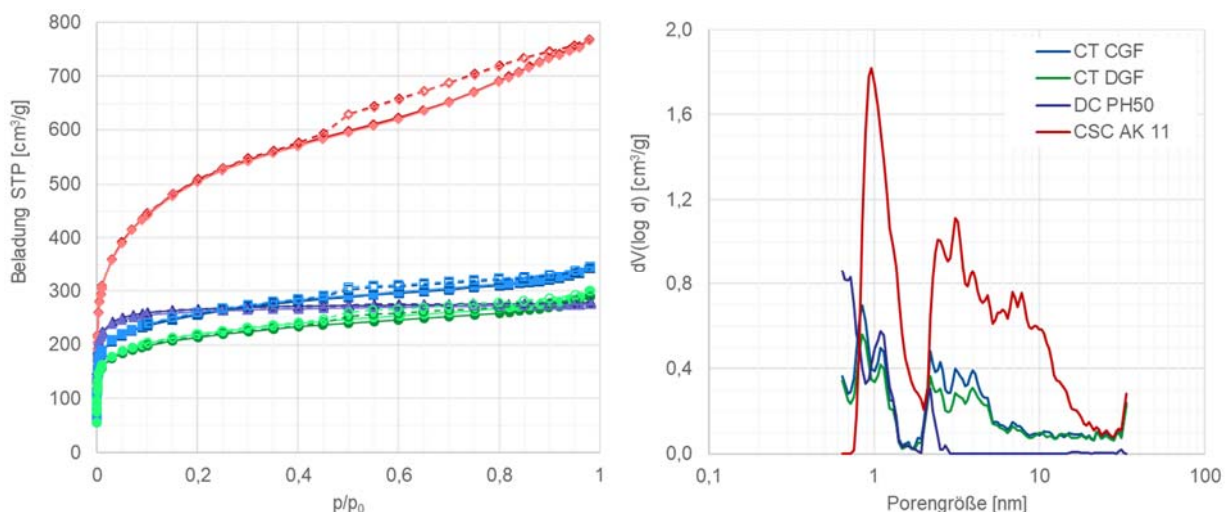


Abbildung 10:  $N_2$ -Isothermen bei 77K (links) und Porenweitenverteilungen (rechts) der Aktivkohlen CGF, DGF, PH50 und CSC

Die resultierenden Adsorptionsisothermen sind in Abbildung 10 dargestellt. Für alle vier Aktivkohlen ist zu beobachten, dass beide Wiederholungsmessungen jeweils nahezu deckungsgleich liegen und somit eine sehr gute Reproduzierbarkeit nachgewiesen werden kann. Die Isothermen der steinkohlebasierten Aktivkohlen CGF und DGF sowie die kokosnusssbasierte Aktivkohle PH50 weisen einen Verlauf vom Typ I nach IUPAC Klassifizierung auf, der auf ein überwiegend mikroporöses Adsorbens hindeutet. Die Holzkohle CSC hingegen weist eine Kombination der Isothermenformen vom Typ I und II nach IUPAC mit einer Hysterese vom Typ H3 auf. Somit ist von einer mikro-/mesoporösen Aktivkohle auszugehen [29]. In Tabelle 2 sind die aus den  $N_2$ -Isothermen berechneten BET-Oberflächen, Gesamtporenvolumina und Mikroporenvolumina der vier Aktivkohlen für jeweils zwei Wiederholungsmessungen dargestellt.



**Tabelle 2:** BET-Oberfläche, Gesamtporenvolumen und Mikroporenvolumen der Aktivkohlen CGF, DGF, PH50 und CSC für jeweils zwei Wiederholungsmessungen

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

Die BET-Oberflächen zeigen bei den steinkohlebasierten Aktivkohlen mit zunehmender Aktivierungsdauer einer Zunahme. So weist die länger aktivierte CGF mit etwa 940 m<sup>2</sup>/g eine um etwa 17% größer BET-Oberfläche aus als die DGF mit etwa 800 m<sup>2</sup>/g. Die Kokosnusssbasierte PH50 verfügt mit 1040 m<sup>2</sup>/g im Vergleich zu den steinkohlebasierten Aktivkohlen über eine geringfügig größere Oberfläche. Die mit Abstand größte BET-Oberfläche weist die CSC mit etwa 1820 m<sup>2</sup>/g auf. Die Oberfläche ist um etwa 80% größer als bei der PH50 und mehr als doppelt so groß im Vergleich zu den Steinkohlebasierten Aktivkohlen. Bei den Gesamtporenvolumina zeigt sich bei den steinkohlebasierten Aktivkohlen das gleiche Verhältnis wie es bereits bei der BET-Oberfläche beobachtet werden konnte. Auch hier weist die CGF einen um etwa 17% höheren Wert auf. Die PH50 zeigt im Gegensatz zur BET-Oberfläche mit 0,43 cm<sup>3</sup>/g jedoch einen geringeren Wert im Vergleich zu den steinkohlebasierten Aktivkohlen CGF von 0,53 und DGF mit 0,45. Dies deutet auf eine stärkere Mikroporosität der Kokosnusssbasierten Aktivkohlen hin. Das Gesamtporenvolumen der Phosphorsäure aktivierten Holz-basierten Aktivkohle CSC wiederum den höchsten Wert aller Aktivkohlen auf. Dieser ist im Vergleich zu allen übrigen Aktivkohlen mehr als doppelt so groß. Die Werte der Mikroporenvolumina zeigen die gleiche Reihenfolge wie die Gesamtporenvolumina. Bei Betrachtung des Verhältnisses von Mikroporenvolumen zu Gesamtporenvolumen zeigt sich allerdings, dass CGF und DGF Werte von etwa 0,7 und CSC von 0,6 aufweisen, während die PH50 einen Wert von eins aufweist. Das bedeutet, dass die kokosnusssbasierte Aktivkohle ausschließlich mikroporös ist, während die übrigen Aktivkohlen zusätzlich Mesoporen aufweisen. Dies lässt sich auch an der Porenweitenverteilung in Abbildung 10 (rechts) erkennen, die bei der PH50 differentielle Volumina ausschließlich im Mikroporenbereich bei einer Porenweite unter 2 nm aufweist. Die beiden steinkohlebasierten Aktivkohlen zeigen im Mikroporenbereich eine ähnliche Verteilung, verfügen jedoch über eine breitere multimodale Verteilung mit zusätzlichen Poren im Mesoporenbereich. Die Holz-basierte Aktivkohle CSC zeigt einen schmalen Peak im Mikroporenbereich und einen breiten Peak im Mesoporenbereich. Über den gesamten Porenbereich sind die Werte der differentiellen Porenvolumina größer als bei allen übrigen Aktivkohlen.

Für die detaillierte, quantitative Untersuchung der Oberflächenchemie wurde die Boehm-Titration durchgeführt und Exzess-Isothermen gemessen. Die chemische Beschaffenheit der Aktivkohle-Oberfläche wird durch die Aufnahme von binären Exzessisothermen untersucht. Die Boehm-Titration (siehe Abschnitt 2.2.2), die am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik weiterentwickelt wurde, ermöglicht die quantitativen Analyse der sauren Oberflächenoxide von Aktivkohlen [15, 16, 19].

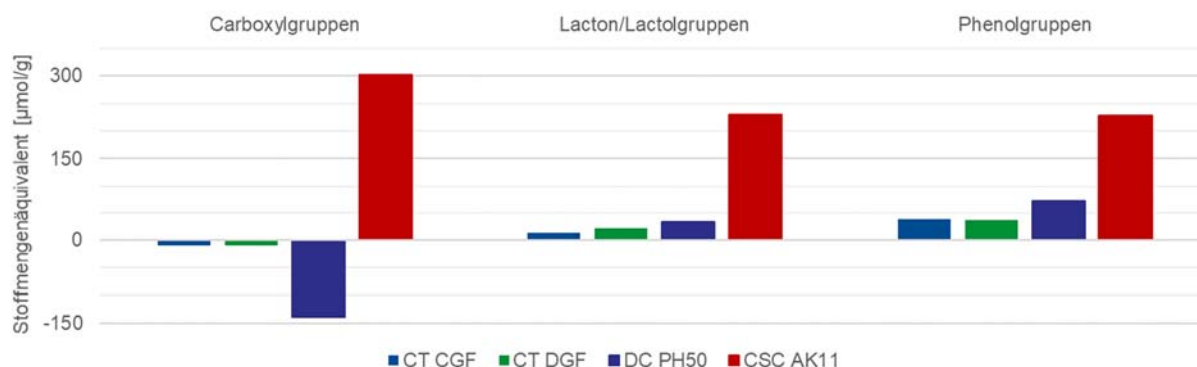


Abbildung 11: Anzahl saurer Oberflächenoxide der Aktivkohlen CGF, DGF, PH50 und CSC dargestellt als Stoffmengenäquivalent verbrauchter Base pro Gramm Adsorbens

Zur Charakterisierung der „frischen Aktivkohlen“ wurde die Boehm-Titration mit  $\text{NaHCO}_3$  zur Neutralisierung der Carboxylgruppen, mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zur zusätzlichen Neutralisierung von Lacton-/Lactolgruppen und mit 0,05 molarer  $\text{NaOH}$  zur zusätzlichen Neutralisierung von Phenolgruppen durchgeführt. Die Anzahl an sauren Oberflächenoxiden der CGF, der DGF, der PH50 und der CSC sind in Abbildung 11 als Stoffmengenäquivalent zur Neutralisation verbrauchter Base bezogen auf ein Gramm Aktivkohle in der Einheit  $\mu\text{mol/g}$  dargestellt. Die Basenverbräuche der  $\text{NaHCO}_3$  und damit die ermittelte Anzahl der Carboxylgruppen ist allerdings dem Einfluss von Aschereste sowie weiterer basischer und saurer Bestandteile unterworfen. Liegen neben den sauren Oberflächenoxiden lösliche basische Bestandteile vor, so tragen diese zur Neutralisationsreaktion ebenfalls bei und reduzieren den Verbrauch der  $\text{NaHCO}_3$  und resultieren in einer Unterschätzung der Anzahl an Carboxylgruppen. Übersteigt die Anzahl der löslichen basischen Bestandteile die Anzahl der Carboxylgruppen, äußert sich dies in einem physikalisch nicht sinnvollen negativen Basenverbrauch. Ein negativer Basenverbrauch der  $\text{NaHCO}_3$  ist bei der CGF, der DGF und besonders ausgeprägt bei der PH50 zu beobachten. Liegen neben den sauren Oberflächenoxiden hingegen weitere lösliche saure Bestandteile vor, so müssen diese ebenfalls von den Basen neutralisiert werden. Dies resultiert in einem höheren Basenverbrauch der  $\text{NaHCO}_3$  und somit in einer Überschätzung der Carboxylgruppen. Ein sehr hoher Basenverbrauch lässt sich bei der CSC beobachten. Hier liegt vermutlich im Porensystem nicht abreagierte  $\text{H}_3\text{PO}_4$  vor, die nach dem Aktivierungsprozess nicht vollständig ausgespült wurde. Die Verfälschung der Basenverbräuche durch zusätzliche lösliche saure oder basische Bestandteile tritt nicht nur bei der  $\text{NaHCO}_3$  sondern auch bei den übrigen Basen auf. Da zur Bestimmung der Anzahl der sauren Oberflächenoxide der Lacton-/Lactolgruppen die Differenz der Basenverbräuche  $\text{NaHCO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sowie der Phenolgruppen die Differenz der Basenverbräuche  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{NaOH}$  herangezogen werden (siehe Abschnitt 2.2.2), heben sich die fehlerhaften Basenverbräuche infolge zusätzlicher saurer oder basischer Bestandteile auf, sodass die Stoffmengenäquivalente keine Fehler aufweisen und somit belastbare Daten darstellen. Dies lässt sich auch an den Stoffmengenäquivalenten der Lacton-/Lactol und Phenolgruppen in Abbildung 11 beobachten, die bei allen vier Aktivkohlen jeweils positive Werte aufweisen. Die geringste Anzahl an sauren Oberflächenoxiden weisen die beiden steinkohlebasierten Aktivkohlen CGF mit  $14 \mu\text{mol/g}$  an Lacton-/Lactolgruppen und  $38 \mu\text{mol/g}$  an Phenolgruppen sowie die DGF mit  $22 \mu\text{mol/g}$  an Lacton-/Lactolgruppen und  $36 \mu\text{mol/g}$  an Phenolgruppen auf. Die ähnlichen Werte, die im Bereich der Messunsicherheit liegen, weisen darauf hin, dass die längere Aktivierungsdauer bei der CGF keinen Einfluss auf die Oberflächenpolarität hat. Hier dominieren das Ausgangsmaterial sowie die Aktivierungsart. Im Vergleich dazu zeigt die Kokosnusssbasierte Aktivkohle PH50 mit  $32 \mu\text{mol/g}$  an Lacton-

/Lactolgruppen und 71  $\mu\text{mol/g}$  nahezu eine doppelt so große Anzahl an sauren Oberflächengruppen, sodass eine höhere Oberflächenpolarität vorliegt. Die größte Polarität besitzt jedoch die Holzkohle CSC. Die Anzahl an sauren Oberflächenoxiden ist mit 460  $\mu\text{mol/g}$ , die sich zu gleichen Teilen auf Lacton-/Lactol (229  $\mu\text{mol/g}$ ) und Phenolgruppen (231  $\mu\text{mol/g}$ ) aufteilen, noch einmal um den Faktor 4,5 größer. Dies ist vermutlich maßgeblich auf die Aktivierung mit der  $\text{HNO}_3$  zurückzuführen, die eine signifikant stärkere Oxidierung der Oberfläche bewirkt.

Um eine Überinterpretation der Messwerte infolge des experimentellen Fehlers der Einzelwerte von 8 – 10% zu vermeiden und auch bei der hohen Anzahl an Materialien im Projekt eine Übersichtlichkeit zu gewährleisten, wird im weiteren Verlauf lediglich die Summe der Stoffmengenäquivalente aus Phenol- und Lacton/Lactol-Gruppen, deren Werte unverfälscht von anderen sauren oder basischen Bestandteilen sind, gezeigt und diskutiert. Die Summe dieser sauren Oberflächenoxide wird dabei als Äquivalent der Gesamtpolarität interpretiert.

Um die Auswirkungen der unterschiedlichen Oberflächenpolaritäten auf die Adsorptionseigenschaften zu charakterisieren wurden Adsorptionsisothermen aus der Flüssigphase aufgenommen. Eigene Vorarbeiten zeigten, dass auf Aktivkohleoberflächen vorwiegend aromatische und aliphatisch-polare Oberflächengruppen vorliegen. Aliphatisch-unpolare Gruppen sind dagegen nur in geringer Anzahl vorhanden und haben somit einen untergeordneten Einfluss auf das Adsorptionsverhalten [18]. Folglich wurden Exzess-Isothermen für das Stoffsystem Toluol/Aceton aufgenommen, welche die kompetitive Adsorption einer aromatischen Komponente (Toluol) und einer polaren Komponente (Aceton) in der Flüssigphase abbilden. Die gemessenen Werte sind durch Symbole gekennzeichnet und die mit dem Redlich-Kister-Polynom angepassten Daten als Linien dargestellt. Unter der Annahme, dass sich die jeweiligen Probemoleküle vorzugsweise an den jeweils korrespondierenden aromatischen beziehungsweise aliphatisch-polaren Bindungsstellen auf der Aktivkohleoberfläche anlagern, lassen sich Rückschlüsse auf die chemische Beschaffenheit der Aktivkohleoberfläche ziehen. Bei den Exzess-Isothermen in Abbildung 12 ist der reduzierte Oberflächenexzess von Toluol  $\Gamma_{\text{Toluol}}^e$  gegen den Molenbruch von Toluol in der Bulkphase im Gleichgewicht  $x_{\text{Toluol}}^b$  dargestellt. Alle Exzess-Isothermen besitzen einen S-förmigen Verlauf. Die Kurven zeigen einen Vorzeichenwechsel von  $\Gamma_{\text{Toluol}}^e$  auf und besitzen somit einen azeotropen Punkt, der den Schnittpunkt der Exzess-Isotherme mit der x-Achse ( $x_{\text{Toluol,azeotrop}}^b$ ) stellt. Anhand des azeotropen Punkts kann der Anteil an aromatischen Bindungsstellen abgelesen werden. Unter Vernachlässigung der aliphatisch-unpolaren Bindungsstellen ergibt sich der Anteil an aliphatisch-polaren Bindungsstellen aus  $1 - x_{\text{Toluol,azeotrop}}^b$  (siehe Abschnitt 2.2.2). Die mit Hilfe der Gaußschen Fehlerfortpflanzung berechneten experimentellen Fehler betragen 0,12 mmol/g. Während die beiden steinkohlebasierten Aktivkohlen CGF mit 0,8 und die DGF mit 0,77 sowie die kokosnussbasierte Aktivkohle PH50 mit 0,83 vergleichbare azeotrope Punkte und somit einen Anteil an polaren Bindungsstellen von etwa 20% aufweisen, liegt der azeotrope Punkte bei der CSC mit 0,53 bei einem deutlich geringeren Wert. Folglich ist der Anteil an polaren Bindungsstellen vergleichbar mit dem Anteil an aromatischen Stellen. Der signifikant höhere Anteil an polaren Bindungsstellen lässt sich vermutlich wiederum auf die Aktivierung der Holzkohle mit  $\text{HNO}_3$  und der resultierenden starken Oxidierung der Aktivkohleoberfläche zurückführen. Die höhere Affinität für das polare Aceton lässt sich zudem an dem deutlich ausgeprägteren Minimum von etwa -0,9 mmol/g bei der CSC erkennen. Im Vergleich dazu weisen die übrigen drei Aktivkohlen Werte im Bereich von nur -0,1 mmol/g auf. Im Folgenden werden zur Diskussion der lagerungsbedingten Auswirkungen der Exzess-Isothermen hauptsächlich die



azeotropen Punkte herangezogen und der resultierende Anteil an aliphatisch-polaren Bindungsstellen interpretiert.

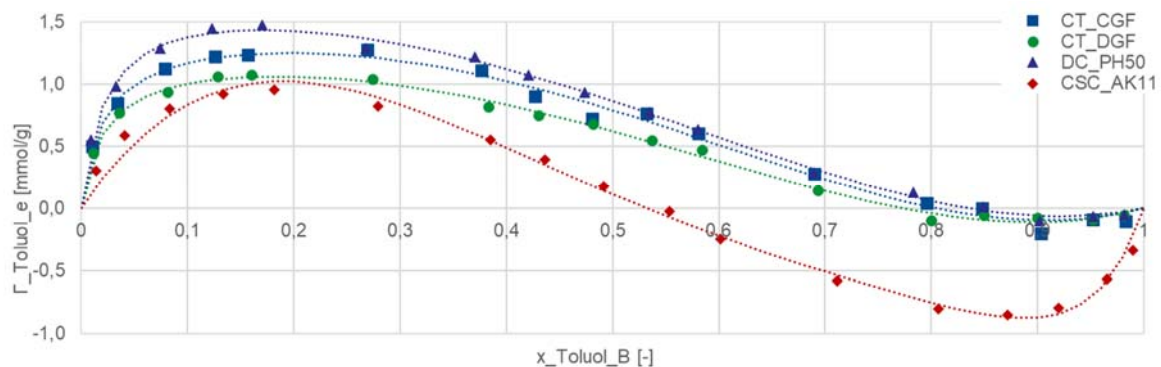


Abbildung 12:  $N_2$ -Isothermen bei 77K (links) und Porenweitenverteilungen (rechts) der Aktivkohlen CGF, DGF, PH50 und CSC

Zusammenfassend kann hinsichtlich der Charakterisierung der Oberflächenchemie festgehalten werden, dass die Ergebnisse der Exzess-Isothermen an den „frischen“ Aktivkohlen die Erkenntnisse anhand der Ergebnisse der Boehm-Titration bestätigen. Sie legen nahe, dass die Anzahl der sauren Oberflächenoxide der steinkohle- und kokosnussbasierten Aktivkohlen im Vergleich zur Phosphorsäure-aktivierten Holzkohle signifikant geringer sind und in einer überwiegend aromatischen Oberflächenchemie resultieren, während die Holzkohle gleiche Anteile von aromatischen und polaren Bindungsstellen aufweist.

Über die Projektlaufzeit waren insgesamt 172 unterschiedliche Proben zu charakterisieren (4 Adsorbentien werden im Neuzustand sowie bei 7 verschiedenen Lagerungsarten über einen Zeitraum von 24 Monaten nach 6 Zeitintervallen untersucht =  $4 \times (1 + 7 \times 6) = 172$ ). Während die Messdauer der  $N_2$ -Isothermen jeweils etwa einen Tag beträgt und jeweils zwei Proben parallel untersucht werden können, benötigen die Boehm-Titration und die Messung von Exzess-Isothermen mit jeweils zwei bis drei Tage pro Messung signifikant mehr Zeit. Um den zeitlichen Aufwand im Projekt zu reduzieren und die Vielzahl an Proben untersuchen zu können, sollte zunächst die Adsorption des Sondenmoleküls Aceton aus der Gasphase gemessen, um als Screening-Methode anhand der Isotherme eine erste, qualitative Bewertung der polaren Bindungsstellen auf der Oberfläche und damit der Oberflächenchemie vornehmen zu können. Bei erfolgreicher Anwendung sollte die Aceton-Adsorption verwendet werden, um festzustellen, ob im Lagerungsintervall detektierbare Veränderungen stattgefunden haben und somit eine Alterung eingetreten ist. Eine tiefergehende Analyse der Oberflächenchemie durch Boehm-Titration und der Messung von Exzess-Isothermen müsste dann nur an den Proben erfolgen, die eine Veränderung während eines Lagerungsintervalls aufweisen.

Die Aceton-Isothermen bei 25°C bis zu einem Relativdruck von 0,9 an den vier „frischen“ Aktivkohlen sind in Abbildung 13 gezeigt. Die Isothermen weisen bei allen Aktivkohlen qualitativ die gleichen Verläufe zu den  $N_2$ -Isothermen auf. Analog zu den  $N_2$ -Isothermen weist auch hier die CSC die höchste Kapazität auf, gefolgt von der CGF, der CTD DGF und der PH50. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei Sättigung die Oberflächenchemie eine untergeordnete Rolle spielt und die adsorbierte Stoffmenge maßgeblich durch das Porenvolumen bestimmt wird. Im Bereich kleiner Relativdrücke zeigt sich jedoch ein abweichendes Verhalten. Hier ist die Beladung an der PH50 am größten. Mit abnehmender Beladung folgen CSC, CGF und DGF. In diesem Bereich überlagern zwei Mechanismen die Adsorption. Zum einen spielt die Größe der

Mikroporen, die bei der Adsorption zuerst befüllt werden, und zum anderen die Oberflächenchemie eine entscheidende Rolle.

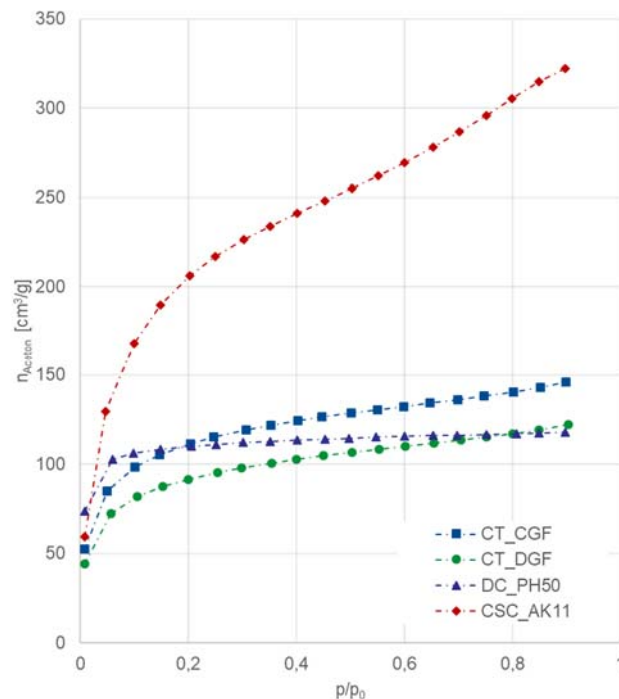


Abbildung 13: Aceton-Isothermen bei 77K (links) und Porenweitenverteilungen (rechts) der Aktivkohlen CGF, DGF, PH50 und CSC

Um die unterschiedlichen Einflüsse der beiden Faktoren zu separieren, haben wir die Aceton-Beladung auf die N<sub>2</sub>-Beladung bei gleichem Relativdruck bezogen. Unter der Annahme, dass bei gleichem Relativdruck die Adsorption in Poren gleicher Porenweite abläuft, lassen sich durch diese Normierung die strukturellen Einflüsse weitestgehend eliminieren. Die normierten Daten sind in Abbildung 14 dargestellt. Es ist zu beobachten, dass die höchste normierte Beladung im geringen Relativdruckbereich mit etwa 0,35 bei der PH50 vorliegt. Die beiden steinkohlebasierten Aktivkohlen weisen einen Wert von 0,26 auf, während die holzbasierte Aktivkohle CSC mit 0,2 den geringsten Wert aufweist. Die Daten zeigen, dass die besten Adsorptionsplätze für Aceton bei geringem Relativdruck an der PH50 vorliegen. Dies stützt allerdings nicht die Erkenntnisse der Boehm-Titration und der Exzess-Isothermen, die jeweils die höchste Anzahl an sauren Oberflächenoxiden und die höchste Oberflächenpolarität für die CSC gefolgt von der PH50 gezeigt haben. Folglich scheint die Anzahl der sauren Oberflächenoxide nicht die dominierende Einflussgröße für die Aceton-Adsorption aus der Gasphase zu sein. Anhand von Aceton-Isothermen lässt sich somit leider keine aussagekräftige Screening-Methode zur qualitativen Charakterisierung der Oberflächenchemie entwickeln. Infolgedessen wurden im weiteren Projektverlauf zur Charakterisierung der Oberflächenchemie an allen Aktivkohlen Boehm-Titration und Exzess-Isothermen gemessen.

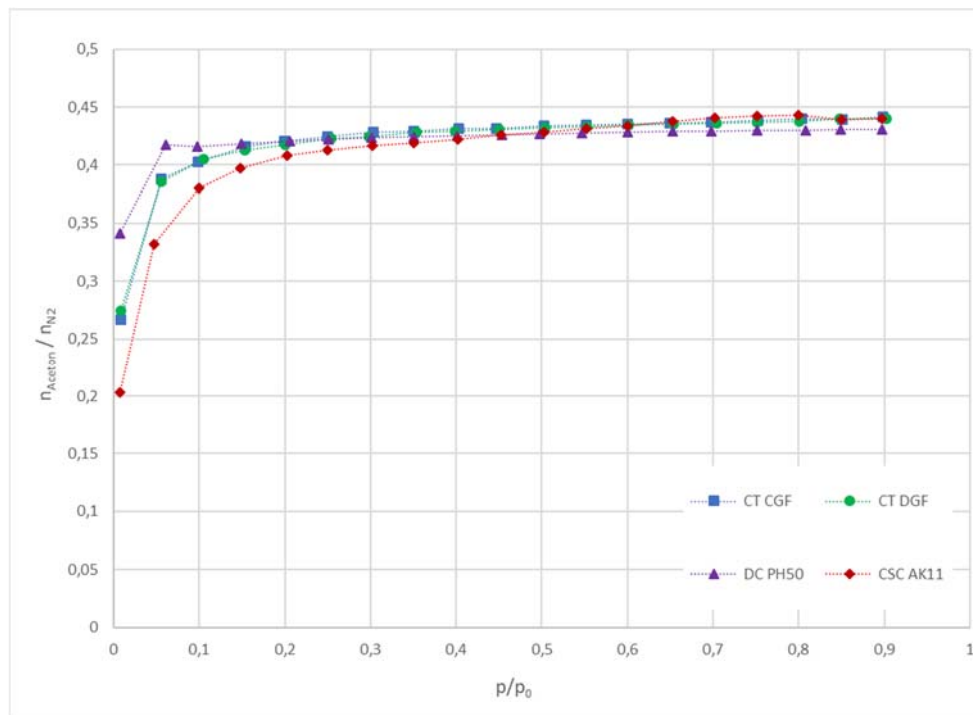


Abbildung 14: Aceton-Beladung bezogen auf N<sub>2</sub>-Beladung bei gleichem Relativdruck der Aktivkohlen CGF, DGF, PH50 und CSC

Da bei der lagerungsbedingten Alterung auch der Einfluss der relativen Feuchte untersucht werden sollte, wurde zu Projektbeginn volumetrisch die Wasserdampfsorption untersucht. Hierzu wurden Adsorptions- und Desorptionsisothermen mit dem volumetrischen Gerät AsiQ3 (Quantachrome) vermessen. Die Isothermen sind für alle vier „frischen“ Aktivkohlen in Abbildung 15 dargestellt. Alle vier Isothermen zeigen einen für die Wasserdampfsorption an Aktivkohlen typischen Verlauf und können nach IUPAC mit einer Typ V Isotherme klassifiziert werden [29]. Bei geringem Relativdruck findet die Adsorption hauptsächlich an polaren Oberflächengruppen statt, während mit der graphitischen Oberfläche kaum Wechselwirkungen ausgebildet werden. Mit zunehmendem Partialdruck dienen die bereits adsorbierten Wasser-Moleküle als sekundäre Adsorptionsplätze, an denen Wasser-Cluster entstehen. Bei einer kritischen Konzentration der Wassercluster kommt es zur spontanen Porenfüllung. Diese Porenfüllung tritt bei den beiden steinkohlebasierten Aktivkohlen CGF und DGF ab einem Relativdruck von etwa 0,5 auf. Infolge der breiten Porengrößenverteilung tritt dieser Effekt über einen weiten Relativdruckbereich auf und führt zu einem konstanten Anstieg des adsorbierten Volumens. Dieser Prozess ist selbst bei dem Relativdruck von 0,9, bis zu dem die Adsorption untersucht wurde, noch nicht abgeschlossen. Die höhere Porosität der CGF wirkt sich somit lediglich in einem höheren adsorbierten Volumen, jedoch nicht in einer Verschiebung der Isotherme aus. Der Verlauf an der PH50 ähnelt denjenigen an den beiden Steinkohlen. Auch hier beginnt die Porenkondensation bei einem Relativdruck von etwa 0,5. Infolge der schmalen Porengrößenverteilung der kokosnussbasierten Aktivkohle ist die Porenkondensation jedoch bereits bei einem Relativdruck von etwa 0,75 abgeschlossen, sodass sich ein Beladungsplateau bei höherem Relativdruck ausbildet. Im Vergleich zu den steinkohle- und kokosnussbasierten Aktivkohlen zeigt die holzbasierte Aktivkohle CSC bereits im Bereich geringer Relativdrücke eine höhere Beladung. Dies ist auf die signifikant höhere Anzahl an sauren Oberflächenoxiden zurückzuführen. Zudem ist die Porenkondensation deutlich stärker ausgeprägt, sodass das höchste adsorbierte Volumen erreicht wird. Dies lässt sich mit dem mehr als doppelt so große Porenvolumen im Vergleich zu den drei anderen Aktivkohlen erklären. Die Porenkondensation beginnt dabei ebenfalls im

Bereich von etwa 0,5 und wird im untersuchten Relativdruckbereich nicht abgeschlossen. Dies ist auf die hohe Anzahl an Mesoporen sowie die breite multimodale Porengrößenverteilung zurückzuführen.

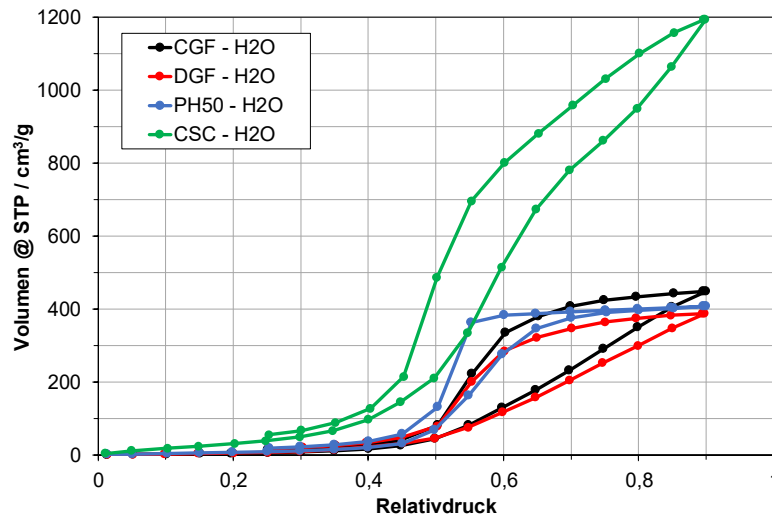


Abbildung 15: Ad- und Desorptionsisothermen von Wasserdampf an den „frischen“ Aktivkohlen CGF, DGF, PH50 und CSC

### **3.4.2. Charakterisierung der gelagerten Aktivkohlen**

Aufgrund des großen Umfangs an Messungen wurde die Charakterisierung der strukturellen Eigenschaften und der Oberflächenchemie zunächst nur an den Aktivkohlen unter den Lagerungsbedingungen LB3, LB4, LB5 und LB6 durchgeführt, bei denen eine definierte relative Feuchte eingestellt wurde. Bei diesen Lagerungsbedingungen werden infolge des zusätzlichen Vorliegens von Wasser die größten lagerungsbedingten Veränderungen erwartet. Die Aktivkohlen unter den Lagerungsbedingungen LB1 im Vakuum und LB2 unter trockenem Stickstoff (0 % r. F.) werden lediglich nach einer Lagerungsdauer von einem und von zwei Jahren untersucht. Auch die erst während des laufenden Projektes zusätzlich ins Messprogramm mit aufgenommene Lagerungsbedingung LB7 in der Halle bei realen Umgebungsbedingungen wurde nur einer jährlichen Untersuchung unterzogen.

Bei der Auswertung der N<sub>2</sub>-Isothermen zur Charakterisierung der strukturellen Eigenschaften wurde das Porenvolumen und nicht wie üblich die BET-Oberfläche als Vergleichsmaß herangezogen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei der Auswertung der BET-Oberfläche nicht nur abhängig von der Aktivkohle und der Lagerungsbedingung, sondern auch von der Lagerungsdauer abweichende Bereiche zur Auswertung von der Software herangezogen wurden und somit ein zusätzlicher Fehler auftritt. Die verfälschte Auswertung überlagert die tatsächliche infolge der Lagerung auftretende Veränderung der BET-Oberfläche und stellt somit kein geeignetes Bewertungsmaß dar. Das Porenvolumen hingegen wird bei allen Aktivkohlen bei dem gleichen  $p/p_0$  von 0,95 ausgewertet und stellt eine belastbare Kennzahl dar.

Im Folgenden werden die Veränderung infolge der lagerungsbedingten Alterung an den Aktivkohlen in der Reihenfolge CGF, DGF, PH50 und CSC gezeigt und interpretiert. Dabei werden für jede Lagerungsbedingung die Ergebnisse in Abhängigkeit der Lagerungsdauer präsentiert. Die Veränderungen nach der maximalen Lagerungsdauer von zwei Jahren werden abschließend für die sieben Lagerungsbedingungen verglichen.

#### **3.4.2.1. Gelagerte CGF**

##### LB1 (Vakuum)

In Abbildung 16 sind die Ergebnisse für LB1 an der Aktivkohle CGF in Abhängigkeit der Lagerungsdauer dargestellt. Im Diagramm oben links sind die Porenvolumina in cm<sup>3</sup>/g und im Diagramm oben rechts die sauren Oberflächenoxide in µmol/g jeweils für die unterschiedlichen Lagerungsdauern gezeigt. Die sauren Oberflächenoxide ergeben sich dabei aus der Summe der Lacton-/Lactol- sowie der Phenolgruppen. Im Diagramm unten sind die Exzess-Isothermen dargestellt, bei denen der reduzierte Oberflächenexzess in der Einheit mmol/g als Funktion des Molenbruchs von Toluol aufgetragen ist. Die Darstellung ist für alle Diagramme in diesem Kapitel, in denen die Ergebnisse in Abhängigkeit der Lagerungsdauer dargestellt sind, identisch.

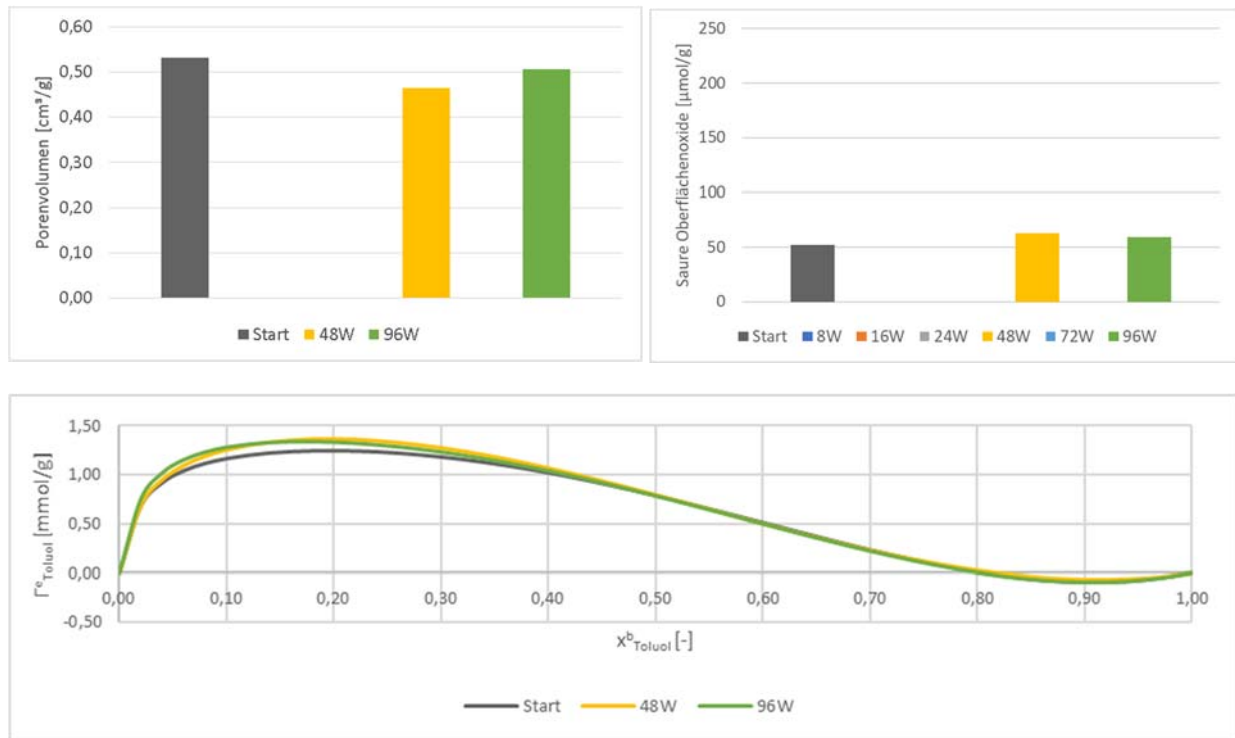


Abbildung 16: Porenvolumina (oben links), saure Oberflächenoxide (oben rechts) und Exzess-Isothermen (unten) der unter LB1 gelagerten Aktivkohle CGF in Abhängigkeit der Lagerungsdauer

Das Porenvolumen der unter Vakuum gelagerten Aktivkohle CGF nimmt im ersten Jahr geringfügig von 0,53 cm³/g auf 0,51 cm³/g und bleibt während der Lagerung im zweiten Jahr nahezu konstant. Die Veränderung im ersten Jahr ist mit 4% gering, liegt jedoch oberhalb des Messfehlers von 2%. Die sauren Oberflächenoxide nehmen im ersten Jahr von 52 μmol/g auf 63 μmol/g zunächst zu und bleiben im zweiten Jahr mit 59 μmol/g nahezu konstant. Die Zunahme der sauren Oberflächenoxide im ersten Jahr von etwa 20% könnte daraus resultieren, dass durch das angelegte Vakuum eine mögliche Vorbeladung oder schwach gebundene Moleküle von der Oberfläche desorbieren und an aktiven Zentren saure Oberflächenoxide bilden. Tritt diese Neubildung an schmalen Poreneingängen auf, könnte es zu einer eingeschränkten Zugänglichkeit des dahinterliegenden Porensystems kommen und das abnehmende Porenvolumen erklären. Dieser Mechanismus stellt jedoch nur Vermutung dar. Eine Abnahme des Porenvolumens war bei einer Lagerung unter Vakuum nicht erwartbar, da durch die vorherige Konditionierung nur wenige Moleküle im Porensystem vorliegen und durch das Vakuum keine zusätzlichen Moleküle in der Gasphase vorliegen, sodass kaum Reaktionen mit der Oberfläche auftreten sollten. Die Unterschiede in den Messdaten könnten auch auf die Heterogenität der Aktivkohle und eine nicht repräsentative Probenentnahme zurückzuführen sein. Da für die gelagerten Proben aufgrund der Vielzahl an Messungen sowie der begrenzten Probenmenge lediglich Einzelmessungen durchgeführt wurden, lässt sich der Einfluss der Heterogenität nur durch die Wiederholungsmessungen an den „frischen“ Aktivkohlen und der Probenentnahme nicht diskutieren. Der Unterschied zwischen den Porenvolumina der „frischen“ Aktivkohle betrug bei der CGF etwa 2% und ist somit kleiner als die Veränderung im ersten Jahr der Lagerung. Die Exzessisothermen der „frischen“, über ein Jahr und über zwei Jahre gelagerten CGF sind nahezu deckungsgleich und weisen einen identischen azeotropen Punkt von 0,8 auf. Folglich wirken sich die geringen absoluten Veränderungen im Porenvolumen und den sauren Oberflächenoxiden nicht auf die Adsorptionseigenschaften aus.

LB2 (Stickstoffatmosphäre (1 bar, 100% N<sub>2</sub>))

In Abbildung 17 sind die Daten der unter LB2 gelagerten CGF dargestellt. Abweichend zu LB1 wurde N<sub>2</sub>-Isothermen nach allen Lagerungsintervallen aufgenommen, sodass sich die Auswirkungen auf die strukturellen Eigenschaften anhand des Porenvolumens detaillierter analysieren lassen.

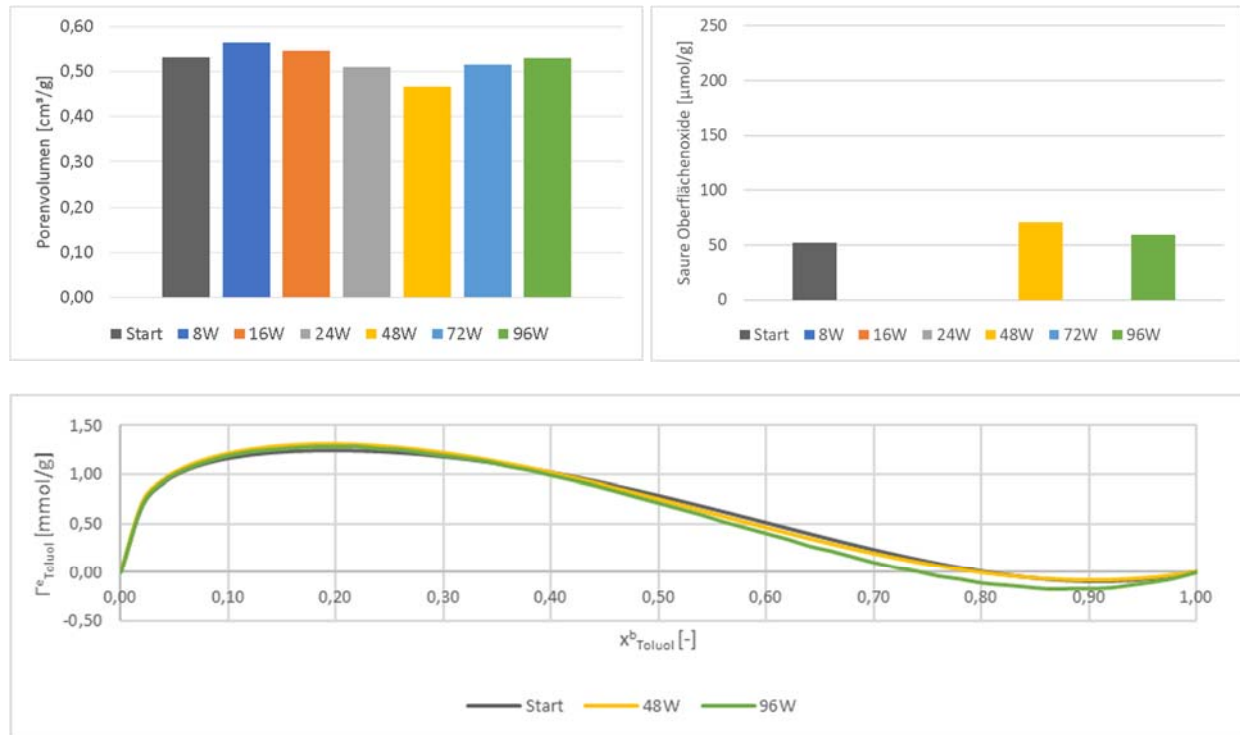


Abbildung 17: Porenvolumina (oben links), saure Oberflächenoxide (oben rechts) und Exzess-Isothermen (unten) der unter LB2 gelagerten Aktivkohle CGF in Abhängigkeit der Lagerungsdauer

Das Porenvolumen nimmt in den ersten 8 Wochen zunächst von 0,53 auf 0,56 cm³/g um etwa 5% zu. Anschließend nimmt das Porenvolumen über 0,55 nach 16 Wochen und 0,51 nach 24 Wochen auf 0,47 nach einem Jahr wieder ab, bevor der Wert über 0,52 nach 1,5 Jahren auf einen Wert von 0,53 nach zwei Jahren wieder ansteigt, der dem Ausgangswert der „frischen“ Kohle entspricht. Die Daten zeigen, dass kein einheitlicher Trend vorliegt und die Werte innerhalb von  $\pm 5\%$  schwanken. Dies bestätigt die Vermutung, die bereits bei LB1 aufgestellt wurde, dass Schwankungen infolge der Heterogenität der Aktivkohle sowie der nicht repräsentativen Probenentnahme vorliegen und diese einen größeren Einfluss als die lagerungsbedingten Veränderungen haben. In Hinblick auf LB1 ist somit zu vermuten, dass auch dort die Veränderungen durch die Heterogenität der Aktivkohle sowie der Probenentnahme dominiert werden und die lagerungsbedingte Alterung eine untergeordnete Rolle spielt. Die sauren Oberflächenoxide nehmen geringfügig über die Lagerungsdauer von zwei Jahren zu, wobei der Wert nach einem Jahr mit 72 μmol/g signifikant über den beiden anderen Werten liegt und folglich vermutlich wiederum einen Ausreißer darstellt. Die Form und Lage der Exzess-Isothermen ist bei allen drei Proben ähnlich, wobei der azeotrope Punkt mit zunehmender Lagerungsdauer von 0,8 zu 0,74 nach zwei Jahren verschiebt. Der Anteil der polaren Gruppen scheint somit um etwa 6% anzusteigen und die Ergebnisse der Boehm-Titration zu bestärken.

### LB3 (Umgebungsdruck, N<sub>2</sub>-Atmosphäre, 55 % r. F.)

Im Gegensatz zu LB1 und 2 verfügt die Gasatmosphäre bei LB3 nun zusätzlich über eine relative Feuchte von 55%, sodass durch die Gasphase zusätzliches Wasser ins System eingebracht wird. In Abbildung 18 lässt sich erkennen, dass beim Porenvolumen analog zu LB1 und LB2 wiederum kein einheitlicher Trend zu erkennen ist und die Schwankungen in einem vergleichbaren Bereich liegen. Der zeitabhängige Verlauf der sauren Oberflächenoxide weicht hingegen von den beiden vorherigen Lagerungsbedingungen ab. Mit zunehmender Lagerungsdauer nimmt die Anzahl der sauren Oberflächenoxide von 52  $\mu\text{mol/g}$  auf 120  $\mu\text{mol/g}$  um den Faktor 2,3 zu. Es ist jedoch keine sukzessive, sondern eine stufenförmige Zunahme zu beobachten. Dabei weisen die Werte nach 8 und 16 Wochen, nach 24 und 48 Wochen sowie nach 72 und 96 Wochen jeweils ähnliche Werte auf. Die zunehmende Anzahl an sauren Oberflächenoxide könnte darauf zurückzuführen sein, dass Wassermoleküle mit nicht abgesättigten Zentren reagieren und dort neue Oberflächengruppen bilden. Der langsame Anstieg der sauren Oberflächenoxide wiederum deutet darauf hin, dass der Mechanismus der Neubildung von Oberflächengruppen langsam abläuft. Die Erkenntnisse aus der Boehm-Titration sollen nun anhand der Exzess-Isothermen detaillierter diskutiert werden. Mit zunehmender Lagerungsdauer verschiebt sich der azeotrope Punkt grundsätzlich zu geringeren Werten. Dies resultiert in einem höheren Anteil an polaren Oberflächengruppen und bestärkt somit die Erkenntnisse aus der Boehm-Titration. Allerdings ist nach einem halben Jahr noch keine Verschiebung zu erkennen. Entweder wirken sich die Veränderungen der sauren Oberflächenoxide noch nicht auf die Adsorptionseigenschaften aus oder die Einflüsse der Heterogenität der Aktivkohle sowie die Probenentnahme überlagern die Veränderung der Oberflächenchemie. Eine signifikante Verschiebung der Exzess-Isotherme ist erstmals nach einer Lagerungsdauer von einem Jahr zu erkennen. Nach 1,5 Jahren tritt mit einem azeotropen Punkt von 0,71 eine Verschiebung um 0,9 in Bezug auf die „frische“ Aktivkohle auf. Nach einer Lagerung von 2 Jahren weist der azeotrope Punkt einen Wert von 0,76 und damit im Vergleich zu der Isotherme nach 1,5 Jahren eine Verschiebung nach rechts auf, der für eine geringere Affinität der polaren Komponente spricht. Vergleicht man diesen Trend mit den Ergebnissen der Boehm-Titration ist zu erkennen, dass auch die sauren Oberflächenoxide nach 2 Jahren um 6  $\mu\text{mol/g}$  geringer sind als nach 1,5 Jahren. Der Unterschied liegt zwar im Bereich des Messfehlers, könnte jedoch auch darauf hindeuten, dass nach 1,5 Jahren eine maximale Anzahl an sauren Oberflächenoxiden erreicht wird und bei längerer Lagerungsdauer wieder abnimmt. Dieser Punkt soll bei LB 4 genauer untersucht werden, bei der eine höhere relative Feuchte und somit eine Beschleunigung der auftretenden Reaktionen erwartet wird.



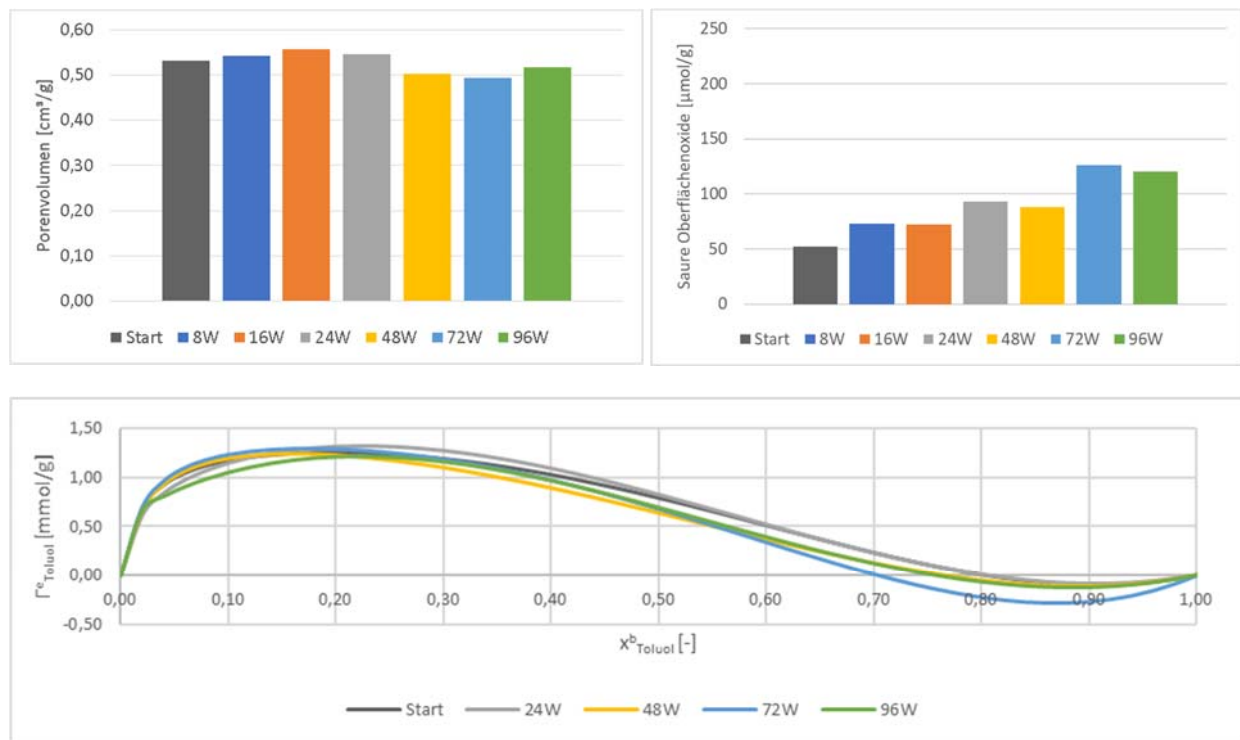


Abbildung 18: Porenvolumina (oben links), saure Oberflächenoxide (oben rechts) und Exzess-Isothermen (unten) der unter LB3 gelagerten Aktivkohle CGF in Abhängigkeit der Lagerungsdauer

#### LB4 (Umgebungsdruck, N<sub>2</sub>-Atmosphäre, 85 % r. F.)

In Abbildung 19 sind die Ergebnisse der Lagerung unter LB4 dargestellt, bei der eine N<sub>2</sub>-Atmosphäre mit einer relativen Feuchte von 85 % herrscht. Das Porenvolumen weist über die gesamte Lagerungsdauer einen nahezu konstanten Wert auf. Lediglich der Messwert bei einer Lagerung von 1,5 Jahren zeigt mit 0,57 cm³/g einen Ausreißer um 7,5% nach oben, der auf die Heterogenität der Aktivkohle und Probenentnahme sowie Messfehler zurückzuführen ist. Im Gegensatz zum Porenvolumen zeigt die Anzahl der sauren Oberflächenoxide eine Veränderung in Abhängigkeit der Lagerungsdauer. Ausgehend von 52 μmol/g bei der „frischen“ Aktivkohle nimmt die Anzahl über 90 μmol/g nach 8 Wochen und 130 μmol/g nach 16 Wochen auf einen maximalen Wert von etwa 155 μmol/g zu. Dieser Wert wird sowohl nach einem halben Jahr als auch nach einem Jahr erreicht, bevor dieser auf etwa 135 μmol/g nach 1,5 Jahren abnimmt und bis zur maximalen Lagerungsdauer von zwei Jahren konstant bleibt. Die Zunahme ist somit stärker ausgeprägt als bei LB3 und tritt bereits nach einer kürzeren Lagerungsdauer ein. Dies deutet darauf hin, dass eine höhere Feuchtigkeit in einer beschleunigten Oxidierung der Oberfläche resultiert. Der Grund für die schnelle Reaktion kann entweder die höhere Menge an Wasser im System oder der Aggregatzustand des Wassers sein. Während bei 55% r. F. die Porenfüllung gerade erst einsetzt und somit ein Großteil des Wassers in der Gasphase vorliegt, ist der Porenfüllungsprozess bei 85% weitestgehend abgeschlossen, sodass das Wasser als kondensierte Phase vorliegt. Die Ausbildung eines Maximums bei der Anzahl an sauren Oberflächenoxiden bei einer Lagerungsdauer zwischen einem halben und einem Jahr zeigt jedoch, dass die Oxidierung der Oberfläche begrenzt ist. Dies ist vermutlich auf die begrenzte Anzahl an nicht abgesättigten C-Atomen, die als aktive Zentren dienen, zurückzuführen. Mit

zunehmender Oxidierung nimmt die Zahl der aktiven Zentren und damit die Neubildung von sauren Oberflächenoxiden ab. Da kein dauerhafter Plateauwert erreicht, sondern die Anzahl der sauren Oberflächenoxide bei einer Lagerungsdauer von mehr als einem Jahr wieder abnimmt, scheint ein zweiter Mechanismus vorzuliegen, der der Neubildung von sauren Oberflächenoxiden überlagert und entgegenwirkt. Wahrscheinlich kommt es zum Lösen von basischen Bestandteilen oder Aschebestandteilen in der adsorbierten wässrigen Phase, die eine Neutralisation von sauren Oberflächenoxiden bei der Boehm-Titration bewirkt und sich in einer abnehmenden Anzahl widerspiegelt. Da dieser Effekt erst nach einer Lagerungsdauer von etwa 1,5 Jahren eintritt ist von einer langsamen Lösungskinetik von schwer löslichen basischen Bestandteilen (z. B.  $\text{CaCO}_3$ ) in der wässrigen Phase auszugehen.

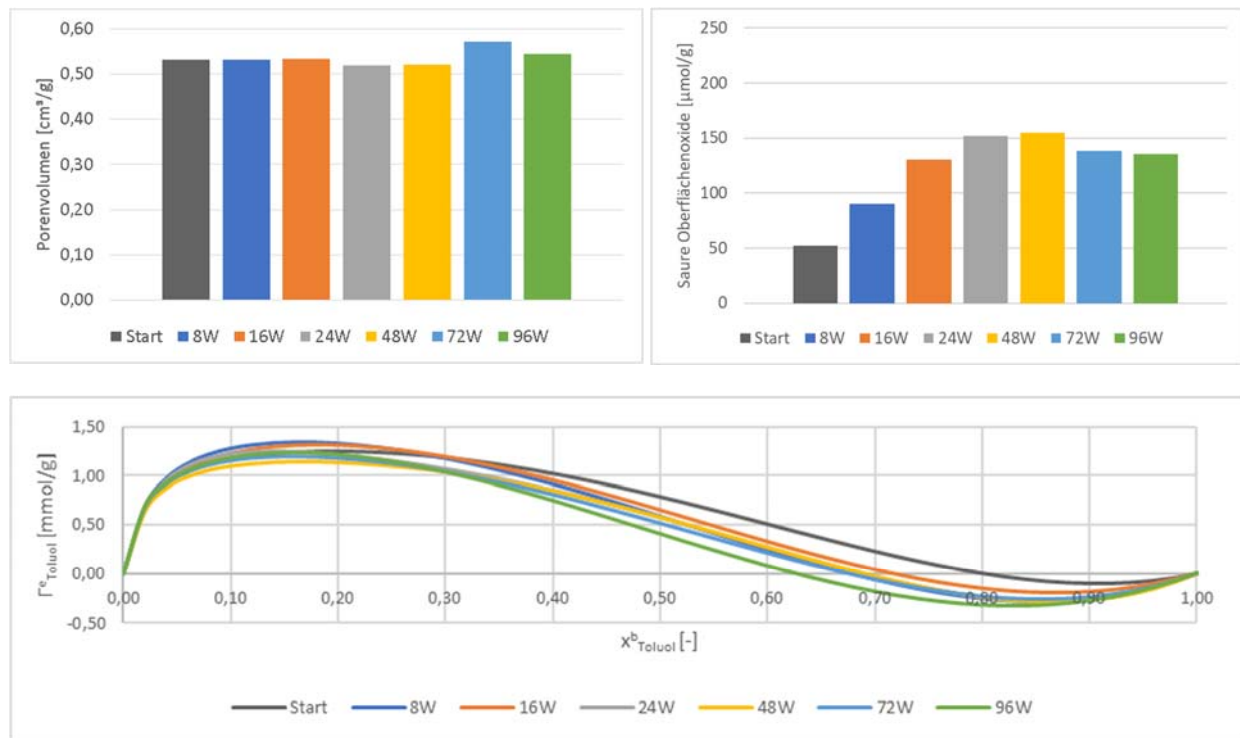


Abbildung 19: Porenvolumina (oben links), saure Oberflächenoxide (oben rechts) und Exzess-Isothermen (unten) der unter LB4 gelagerten Aktivkohle CGF in Abhängigkeit der Lagerungsdauer

Die Messdaten der Exzess-Isothermen bestätigen die Erkenntnisse aus der Boehm-Titration. Der azeotrope Punkt wandert ausgehend von  $0,8$  bei der „frischen“ Aktivkohle über  $0,72$  nach  $8$  und  $16$  Wochen auf  $0,68$ . Dieser Wert bleibt zwischen einem halben Jahr und  $1,5$  Jahren konstant. Erst bei der Lagerungsdauer von zwei Jahren verschiebt sich der azeotrope Punkt nochmals weiter nach links auf einen Wert von  $0,63$ . Die Daten zeigen, dass die Oberfläche mit zunehmender Lagerungsdauer attraktiver für Aceton wird und somit die höhere Polarität der Boehm-Titration bestätigt. Lediglich die starke Linksverschiebung der Exzess-Isothermen nach einer Lagerungsdauer von zwei Jahren passt nicht zu der abnehmenden Anzahl an sauren Oberflächenoxiden. Eine mögliche Erklärung wäre, dass detektierte abnehmende Anzahl an sauren Oberflächenoxiden tatsächlich infolge des Lösens von basischen Bestandteilen und nicht durch eine Verringerung von polaren Oberflächengruppen resultiert. In diesem Fall würden die basischen Bestandteile gelöst, die jedoch keinen Einfluss auf die Konkurrenzadsorption in der Flüssigphase haben, und zeitgleich könnte die Anzahl an sauren Oberflächenoxiden weiter zunehmen, wodurch die polare Komponente Aceton besser adsorbiert und eine Linksverschiebung des azeotropen Punkts bewirkt.

LB5 (Umgebungsdruck, Luft, 55 % r. F.)

Die Ergebnisse der unter LB5 in Luft mit einer relativen Feuchte von 55% gelagerten Aktivkohle CGF sind in Abbildung 20 dargestellt. Analog zu den vorherigen Lagerungsbedingungen ist auch bei LB5 beim Porenvolumen keine eindeutige Veränderung in Abhängigkeit der Lagerungsdauer erkennbar. Die Werte schwanken im Bereich von -7% (48 Wochen) und +3,5% (16 Wochen). Bei den sauren Oberflächenoxiden hingegen ist eine zunehmende Anzahl bis zu einer Lagerungsdauer von 1,5 Jahren auf 138  $\mu\text{mol/g}$  zu beobachten. Mit 135  $\mu\text{mol/g}$  bleibt die Anzahl der sauren Oberflächenoxide im letzten halben Jahr der Lagerung nahezu konstant. Dies zeigt erneut, dass das zusätzliche Vorliegen von Wasser in der Gasphase eine Oxidierung der Oberfläche bewirkt. Die Zunahme der sauren Oberflächenoxide ist im Vergleich zu LB 3 trotz identischer relativer Feuchte um etwa 10% stärker ausgeprägt. Dies weist darauf hin, dass Luft im Vergleich zu Stickstoff die Oxidation zusätzlich verstärkt. Vermutlich ist dies auf den Luftsauerstoff zurückzuführen, der vorteilhaft für die Oxidationsreaktionen zu sein scheint.

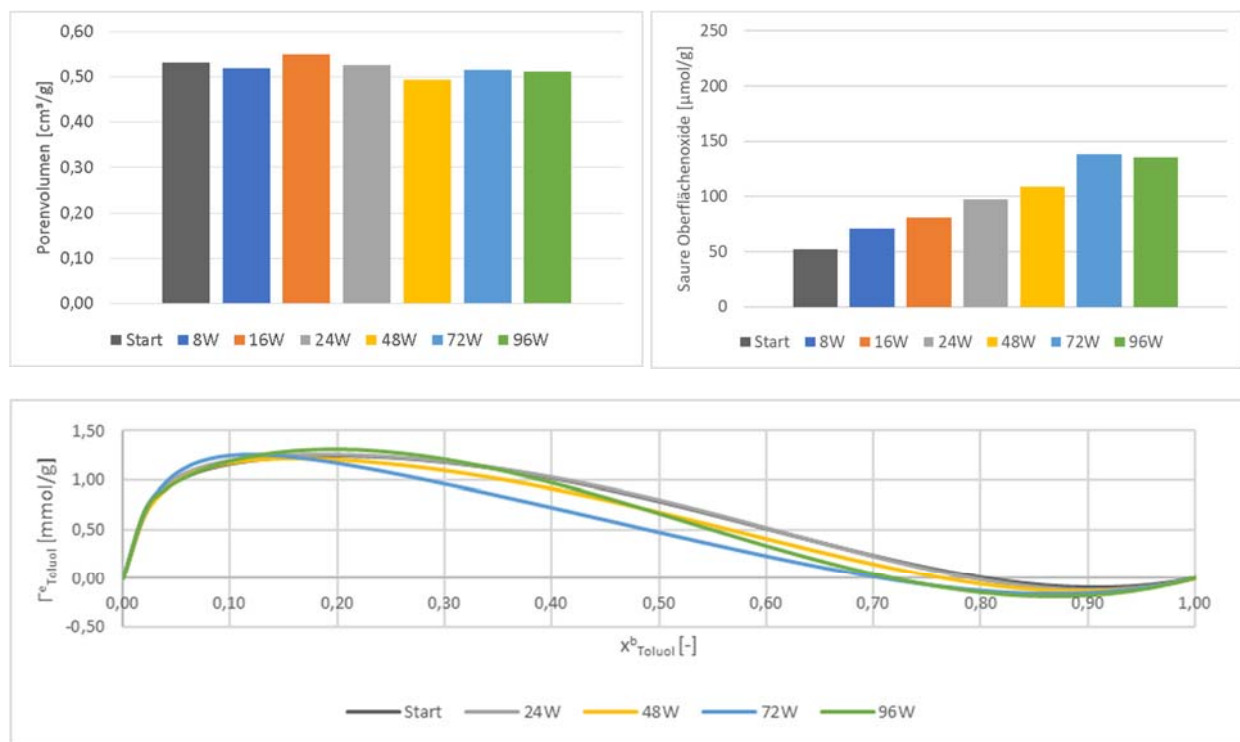


Abbildung 20: Porenvolumina (oben links), saure Oberflächenoxide (oben rechts) und Exzess-Isothermen (unten) der unter LB5 gelagerten Aktivkohle CGF in Abhängigkeit der Lagerungsdauer

Im Hinblick auf die Exzess-Isothermen zeigt sich ein diffuses Bild, das nur wenige belastbare Aussagen zulässt. Die Verschiebung des azeotropen Punkts zeigt keinen einheitlichen Trend. Im ersten halben Jahr tritt keine Verschiebung des azeotropen Punkts auf. Mit weiter zunehmender Lagerungsdauer verschiebt sich der Punkt über 0,77 nach einem Jahr auf einen Wert von 0,71, der nach 1,5 und zwei Jahren vorliegt. Mit Ausnahme der Exzess-Isotherme nach einem halben Jahr, die trotz zunehmender Anzahl an sauren Oberflächenoxiden identisch mit derjenigen der „frischen“ Aktivkohle ist, bestätigt die zunehmende Verschiebung nach links die aus der Boehm-Titration festgestellte zunehmende Polarität.

LB6 (Umgebungsdruck, Luft, 85 % r. F.)

Die Messdaten an den unter LB6 (Umgebungsdruck, Luft, 85 % r. F.) gelagerten Proben sind in Abbildung 21 dargestellt. Auch hier zeigt sich bei den Porenvolumina kein einheitlicher Trend. Allerdings zeigen die Daten bis zu einer Lagerung von einem halben Jahr eine leichte Zunahme im Vergleich zur „frischen“ Aktivkohle, während die Werte ab einer Lagerung von einem Jahr alle um etwa 10% geringer als beim Ausgangszustand sind. Bei Betrachtung der sauren Oberflächenoxide zeigt sich qualitativ dasselbe Bild wie bei LB 3 bis 5. Allerdings ist die Zunahme bis auf ein Maximum von 240  $\mu\text{mol/g}$  signifikant stärker ausgeprägt. Im Vergleich zu LB 4, bei der die gleiche relative Feuchte vorliegt, allerdings die Gasatmosphäre aus Stickstoff anstelle von Luft besteht, ist die maximale Anzahl an sauren Oberflächenoxiden um etwa 55% größer. Im Vergleich zu LB 5, die sich lediglich in der relativen Feuchte unterscheidet, ist die maximale Anzahl an sauren Oberflächenoxiden sogar um etwa 74% größer. Dies zeigt, dass der Haupteinflussfaktor auf die Bildung der sauren Oberflächenoxide die relative Feuchtigkeit ist und das zusätzliche Vorliegen von Luftsauerstoff einen zusätzlichen positiven Nebeneinfluss darstellt.

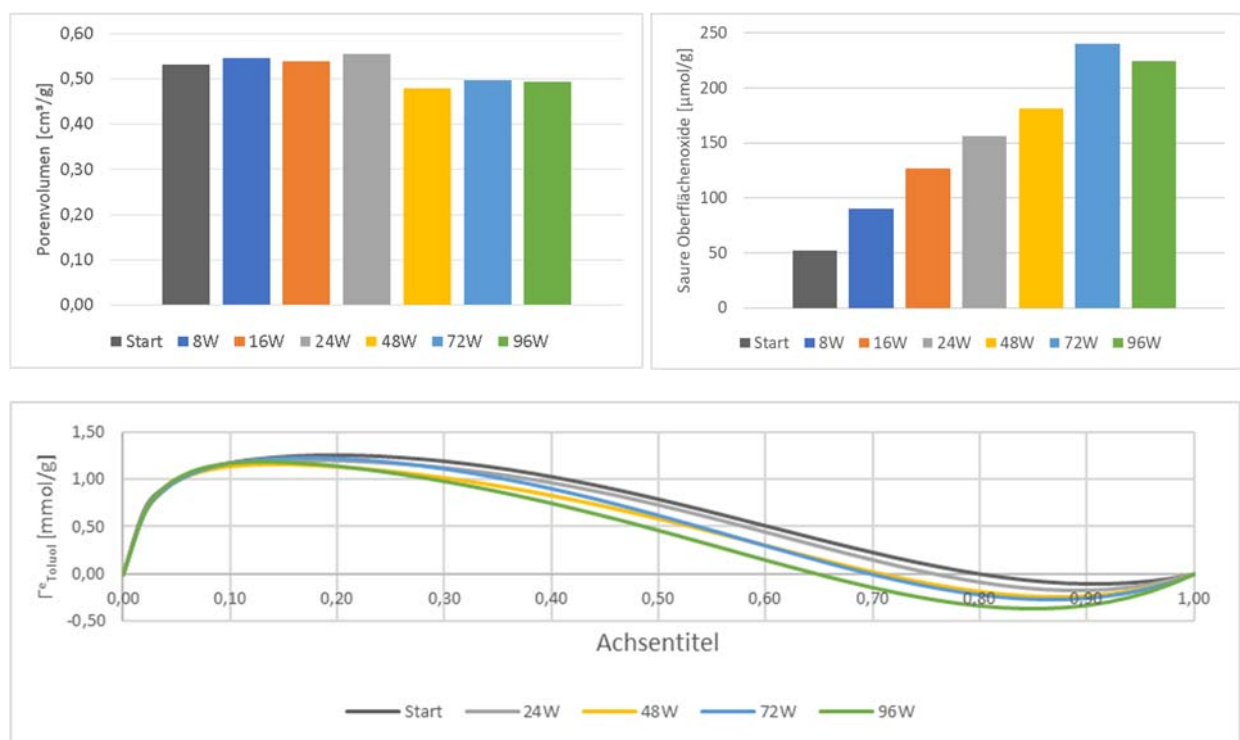


Abbildung 21: Porenvolumina (oben links), saure Oberflächenoxide (oben rechts) und Exzess-Isothermen (unten) der unter LB6 gelagerten Aktivkohle CGF in Abhängigkeit der Lagerungsdauer

Die mit zunehmender Lagerungsdauer zunehmende Polarität der Aktivkohleoberfläche infolge der ansteigenden Anzahl saurer Oberflächenoxide lässt sich auch in den Exzess-Isothermen erkennen. Mit zunehmender Lagerungsdauer wandert der azeotrope Punkt kontinuierlich nach links und weist somit auf eine höhere Affinität und eine höhere Anzahl an Bindungsstellen für das polare Aceton hin. Die maximale Verschiebung von 0,15 auf einen Wert von 0,65 tritt bei einer Lagerungsdauer von zwei Jahren auf. Eine vergleichbare Verschiebung ist nur bei LB4 mit einem azeotropen Punkt bei 0,63 zu finden. Da bei LB4 und LB6 die relative Feuchte jeweils 85% beträgt und die Verschiebung im Vergleich zu den übrigen Lagerungsbedingungen ausgeprägter ist, zeigt sich wiederum, dass die relative Feuchte die dominierende Einflussgröße bei der Oxidierung der Oberfläche und damit bei der Lagerung der Aktivkohle CGF darstellt.

LB7 (Halle an der FE1 – reale Umgebungsbedingungen)

Neben der gezielten Lagerung unter den definierten Lagerungsbedingungen erfolgt die Lagerung unter LB7 unter realen Umgebungsbedingungen in einer Halle an der FE1. Folglich unterliegen Temperatur und Luftfeuchte tageszeitlichen sowie jahreszeitlichen Schwankungen (siehe Abbildung 9). In Abbildung 22 sind die Messdaten der unter LB7 gelagerten Aktivkohle CGF dargestellt. Analog zu den Proben unter LB 1 und LB 2 wurden aufgrund der Vielzahl an Messungen nur die Materialien nach einer Lagerungsdauer von einem und zwei Jahren untersucht. Das Porenvolumen nimmt mit zunehmender Lagerungsdauer ab und erreicht nach zwei jähriger Lagerung 92,3% des Ausgangswerts. Die Veränderung liegt allerdings in der Größenordnung der übrigen gelagerten Aktivkohlen, sodass eine abnehmende Porosität aufgrund der geringen Anzahl an Proben unter LB7 nicht eindeutig nachgewiesen werden kann. Die Anzahl an sauren Oberflächenoxiden hingegen nimmt mit zunehmender Lagerungsdauer auch hier zu. Der Anstieg auf 91  $\mu\text{mol/g}$  bedeutet eine Zunahme der sauren Oberflächenoxide um 75% und liegt damit signifikant über denjenigen von LB1 und LB2, bei denen die Lagerung frei von Wasser ist. Im Vergleich zu LB3 bis LB6 ist die Zunahme jedoch signifikant schwächer ausgeprägt. Dies lässt sich damit begründen, dass die mittlere relative Feuchte in LB7 mit 40-45% unterhalb der definierten Feuchten von 55% bei LB3 und LB5 sowie von 85% bei LB4 und LB6 liegt. Zum Zeitpunkt der Probenentnahme lag die relative Feuchte mit etwa 35% jeweils etwas unter dem Durchschnitt.

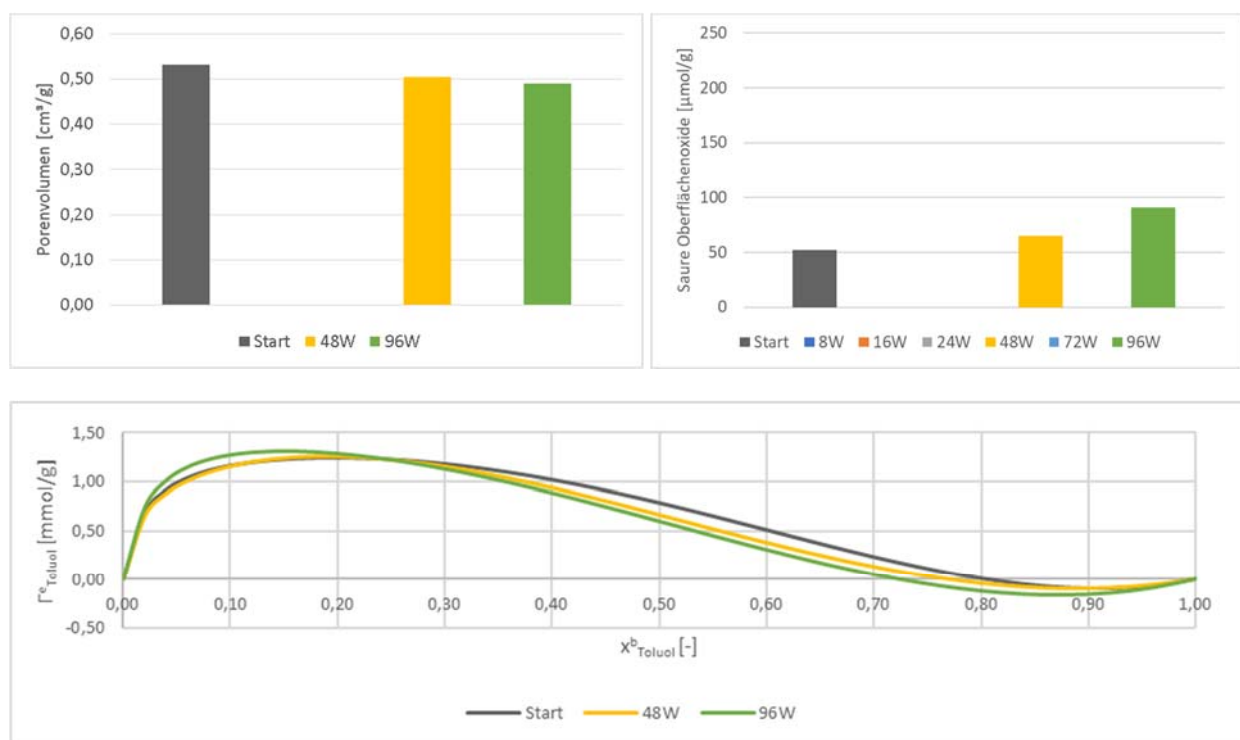


Abbildung 22: Porenvolumina (oben links), saure Oberflächenoxide (oben rechts) und Exzess-Isothermen (unten) der unter LB7 gelagerten Aktivkohle CGF in Abhängigkeit der Lagerungsdauer

Analog zu den vorherigen Lagerungsbedingungen bestärken auch hier die Exzess-Isothermen die Erkenntnisse der Boehm-Titration. Mit zunehmender Anzahl an sauren Oberflächenoxiden wandert auch hier der azeotrope Punkt nach links und weist nach einer Lagerungsdauer von zwei Jahren mit 0,72 eine Verschiebung von 0,08 bezogen auf die „frische“ Aktivkohle auf.

Vergleich der unter den verschiedenen Lagerungsbedingungen gelagerten Proben zum Ende der Lagerung nach einer Dauer von 2 Jahren

In Abbildung 23 sind die Ergebnisse der Charakterisierung der Aktivkohle CGF für alle sieben Lagerungsbedingungen zum Ende der zweijährigen Lagerung gegenübergestellt. Das Porenvolumen scheint, wie bereits zuvor für die einzelnen Lagerungsbedingungen in Abhängigkeit der Lagerungsdauer diskutiert, keine signifikante Abhängigkeit von den Lagerungsbedingungen zu zeigen. Es lässt sich keine Korrelation zur Gasatmosphäre oder der relativen Feuchte beobachten. Die Werte liegen im Bereich zwischen  $0,54 \text{ cm}^3/\text{g}$  (LB4) und  $0,49 \text{ cm}^3/\text{g}$  (LB7) und schwanken somit in Bezug auf die „frische“ Aktivkohle zwischen +2% und -7%. Bei den sauren Oberflächenoxiden unterscheiden sich die Werte signifikant abhängig von der Gasatmosphäre sowie der relativen Feuchte. Während bei LB 1 und LB2 mit  $0,59 \text{ } \mu\text{mol/g}$  die Werte in der Größenordnung der „frischen“ Aktivkohle liegen, weist die Probe unter 55% r. F. in Stickstoff (LB3) mit  $120 \text{ } \mu\text{mol/g}$  einen um 130% höheren Wert auf. Bei weiterer Zunahme der relativen Feuchte auf 85% (LB4) steigt die Anzahl der sauren Oberflächenoxide weiter auf einen Wert von  $135 \text{ } \mu\text{mol/g}$ . Der gleiche Wert wird erreicht, wenn 55% r. F. in Luft (LB5) eingestellt wird. Dies zeigt, dass der Luftsauerstoff einen zusätzlichen positiven Einfluss auf die Erhöhung der sauren Oberflächenoxide ausübt. Der höchste Wert für die sauren Oberflächenoxide wird mit  $224 \text{ } \mu\text{mol/g}$  unter LB6 erreicht, bei der 85% r. F. in Luft als Gasatmosphäre vorliegt. Dies zeigt, dass sich die Einflüsse des Luftsauerstoffs und der relativen Feuchte überlagern und eine stärkere Oxidierung der Oberfläche bewirken. Unter realen Bedingungen (LB7) erreichen die sauren Oberflächenoxide lediglich einen Wert von  $91 \text{ } \mu\text{mol/g}$ , der deutlich unter denjenigen bei Lagerung unter einem definierten Wert von 55% oder 85% r. F. liegt. Dies kann zum einen auf die geringere mittlere relative Feuchte von 40-45% zurückgeführt werden. Zum anderen wurde bei LB7 der Deckel locker auf den Behälter gelegt, um den Eintrag von Staub zu Verhindern. Vermutlich kommt es dadurch aber zu einer geringen Durchströmung, sodass die relative Feuchte geringer als die in der Halle gemessenen relative Feuchte ist und somit wenig Wasser ins System eingebracht wurde. Die Exzess-Isothermen bestärken grundsätzlich die Ergebnisse der Boehm-Titration. Die azeotropen Punkte der Materialien, die unter LB4 und LB6 mit 85% r. F. gelagert wurden, zeigen analog zu der höchsten Anzahl an sauren Oberflächenoxiden die stärkste Linksverschiebung. Die Exzess-Isotherme der unter realen Umgebungsbedingungen gelagerten LB7 liegt zwar links von LB1 (Vakuum), weist allerdings trotz geringerer Anzahl an sauren Oberflächenoxiden einen nahezu deckungsgleichen Verlauf mit LB3 und LB5 auf. Dies zeigt, dass die Ergebnisse der Exzess-Isothermen mit Vorsicht betrachtet werden müssen und die Boehm-Titration eine verlässlichere Methode zur Bewertung der Oberflächenchemie darstellt.

Für die CGF lässt sich zusammenfassen festhalten, dass im Vergleich zur „frischen“ Aktivkohle eine signifikante Zunahme der polaren Oberflächengruppen bei Anwesenheit von Wasser und/oder Sauerstoff in der Gasphase vorliegt. Um eine Oxidation und damit eine Veränderung der Oberflächenchemie während der Lagerung zu verhindern, sollte somit eine trockene Stickstoffatmosphäre oder Vakuum verwendet werden. In Anbetracht des energetischen Aufwands bei der Lagerung unter Vakuum, ist aus wirtschaftlichen Gründen somit die Lagerung unter Stickstoff zu empfehlen. Soll die Kohle allerdings zur Adsorption polarer Komponenten verwendet werden, kann die Lagerung auch bei hoher relativer Feuchte erfolgen, da die Polarität zunimmt, die Porosität allerdings weitestgehend unverändert bleibt. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass vor der Anwendung eine Konditionierung erfolgen muss, um das adsorbierte Wasser aus dem Porensystem zu entfernen. Bei einer Verwendung in Sicherheitssystemen ist ausschließlich eine trockene Umgebung zu empfehlen, da vor der Aufnahme der Schadgase eine Konditionierung nicht möglich ist.



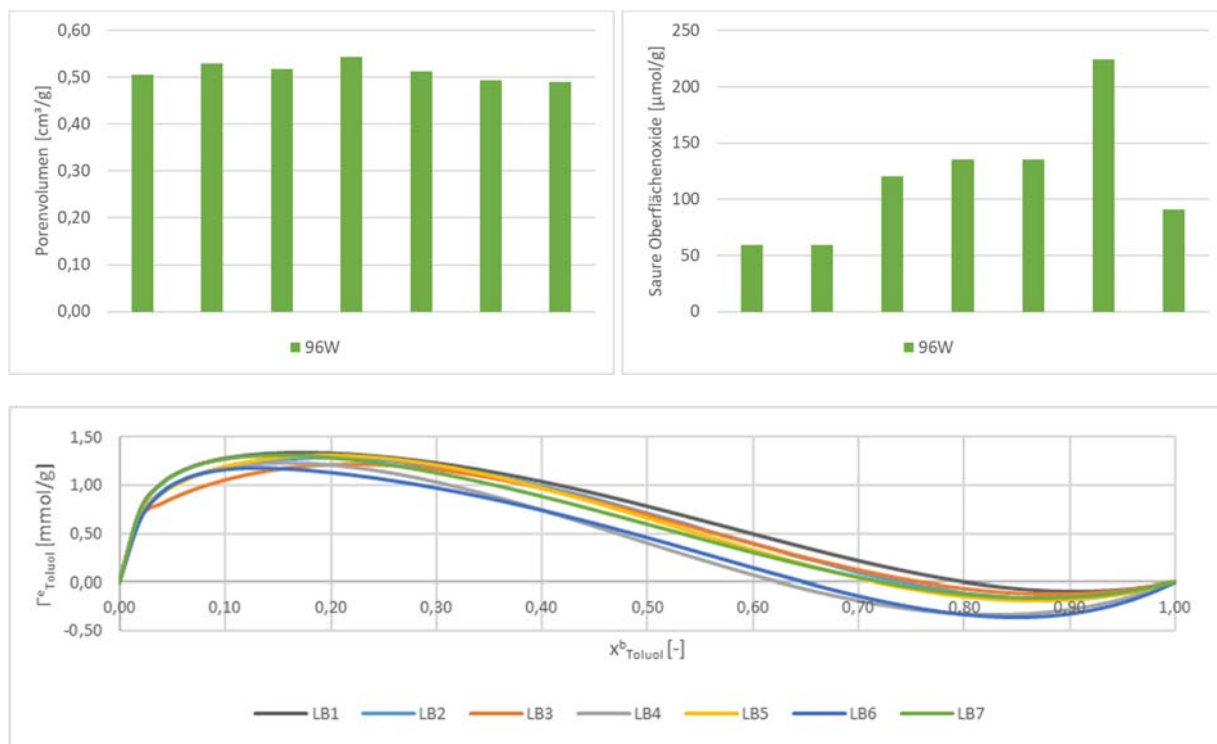


Abbildung 23: Porenvolumina (oben links), saure Oberflächenoxide (oben rechts) und Exzess-Isothermen (unten) der unter den verschiedenen Lagerungsbedingungen gelagerten Aktivkohle CGF nach der maximalen Lagerungsdauer von 2 Jahren

### 3.4.2.2. Gelagerte DGF

#### LB1 (Vakuum)

Abbildung 24 zeigt die Ergebnisse der Charakterisierung an der unter LB1 im Vakuum gelagerten DGF. Die DGF ist aus dem gleichen Steinkohlebasierten Ausgangsmaterial hergestellt wie die zuvor diskutierte CGF und unterscheidet sich lediglich durch eine kürzere Aktivierungsdauer, die sich in einer geringeren Porosität widerspiegelt. Die geringere Porosität zeigt sich in dem Porenvolumen, dass bei dem nicht gelagerten „frischen“ Material mit  $0,45 \text{ cm}^3/\text{g}$  um etwa 15% geringer ist als bei der CGF. Analog zu den vorher diskutierten Daten zeigt sich auch hier, dass kein einheitlicher Trend mit zunehmender Lagerungsdauer zu beobachten ist. Der Wert des Porenvolumens nach einem Jahr ist bezogen auf den Ausgangswert 9% und nach zweijähriger Lagerung um etwa 4% geringer. Bei den sauren Oberflächenoxiden ist im ersten Jahr der Lagerung eine Zunahme um 13,5% von  $59 \text{ } \mu\text{mol/g}$  auf  $67 \text{ } \mu\text{mol/g}$  zu beobachten. Dieser Wert bleibt während der zweiten Hälfte der Lagerung konstant. Die geringen absoluten Unterschiede in den sauren Oberflächenoxiden wirken sich allerdings auf die Exzess-Isothermen nicht aus. Der azeotrope Punkt weist einen von der Lagerungsdauer unabhängigen Wert von 0,78 auf. Dies unterstreicht die bereits an der CGF gewonnen Erkenntnisse, dass kleine Änderungen der Oberflächenchemie sich nicht merklich auf die Exzess-Isothermen auswirken. Eine Auswirkung ist hier erst erkennbar, wenn eine signifikante Veränderung bei der Boehm-Titration festgestellt wird.

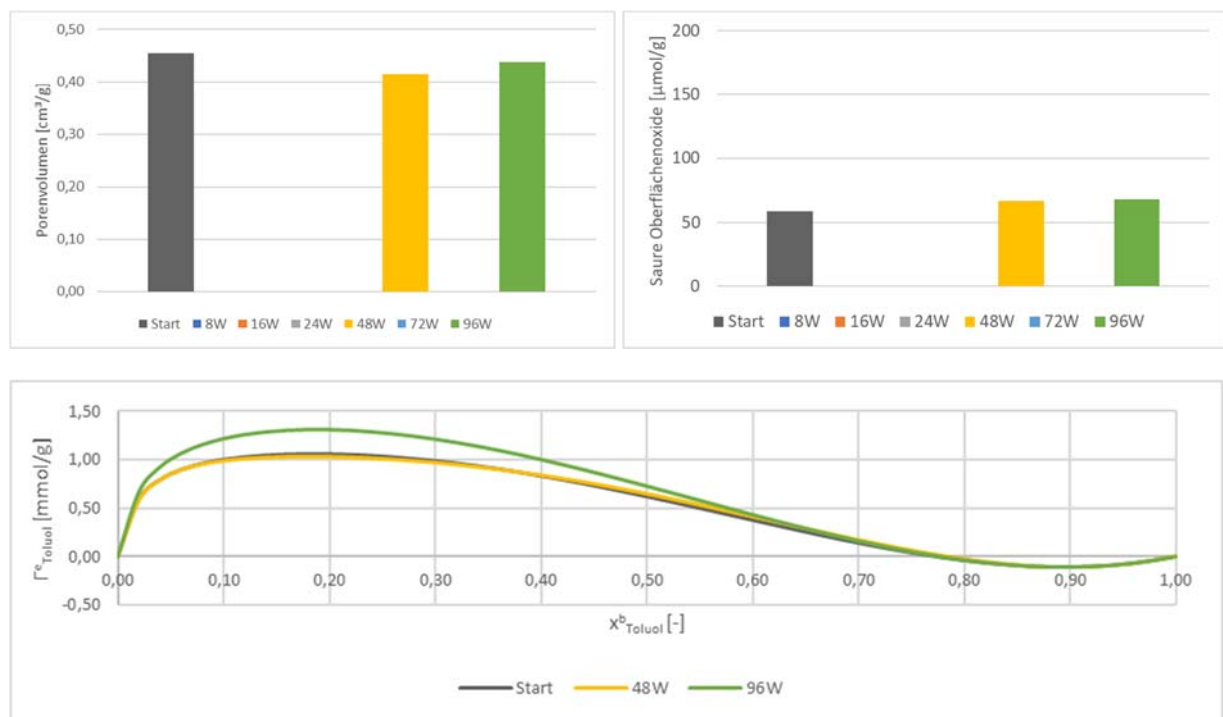


Abbildung 24: Porenvolumina (oben links), saure Oberflächenoxide (oben rechts) und Exzess-Isothermen (unten) der unter LB1 gelagerten Aktivkohle DGF in Abhängigkeit der Lagerungsdauer



LB2 (Stickstoffatmosphäre (1 bar, 100% N<sub>2</sub>))

Die Ergebnisse der unter LB 2 gelagerten DGF sind in Abbildung 25 dargestellt. Auch hier zeigt sich beim Porenvolumen das bekannte Bild mit einer Streuung der Werte im Bereich von  $\pm 7\%$ . Die sauren Oberflächenoxide zeigen bei dieser Lagerung einen nahezu konstanten Wert. Im ersten Jahr der Lagerung nimmt der Wert auf 49  $\mu\text{mol/g}$  ab, bevor dieser im zweiten Jahr auf 64  $\mu\text{mol/g}$  steigt. Die Werte liegen allerdings im Bereich des Messfehlers. Da auch die Exzess-Isothermen deckungsgleiche Verläufe zeigen, wird hier von keiner lagerungsbedingten Veränderung ausgegangen. Dies entspricht auch den Erwartungen, da bei einer reinen Stickstoffatmosphäre weder von einem oxidieren noch reduzierenden Verhalten ausgegangen werden kann.

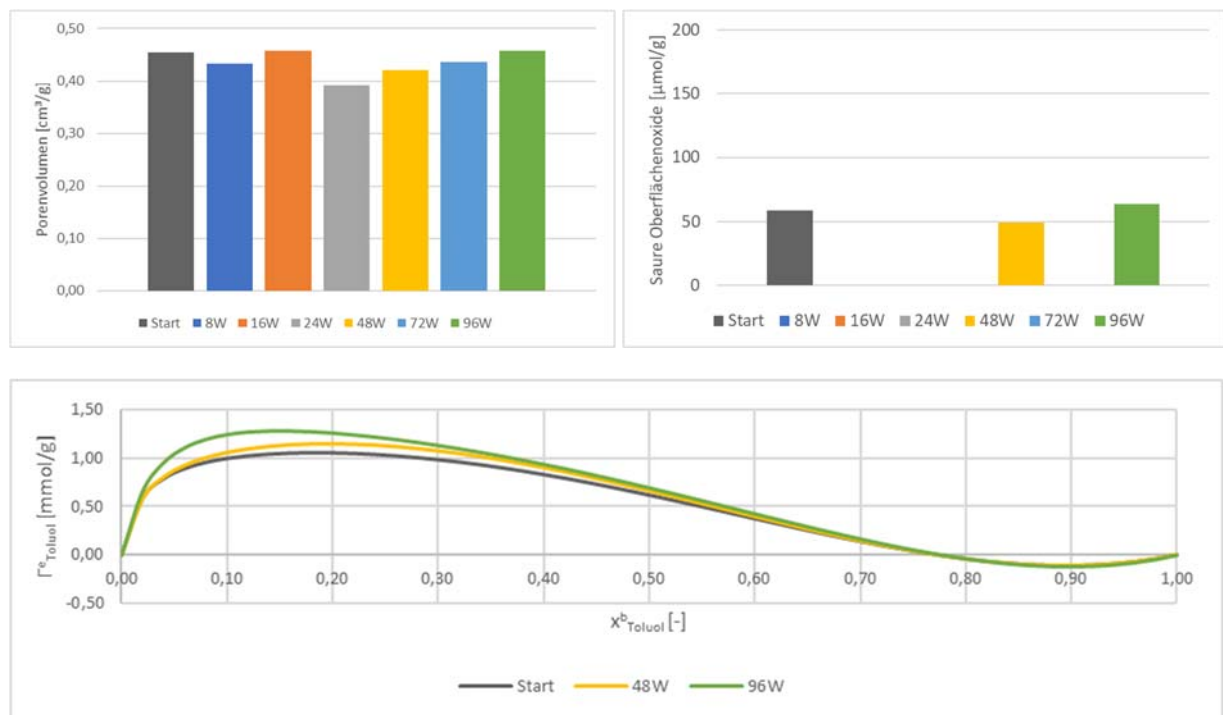


Abbildung 25: Porenvolumina (oben links), saure Oberflächenoxide (oben rechts) und Exzess-Isothermen (unten) der unter LB2 gelagerten Aktivkohle DGF in Abhängigkeit der Lagerungsdauer

LB3 (Umgebungsdruck, N<sub>2</sub>-Atmosphäre, 55 % r. F.)

In Abbildung 26 sind die Ergebnisse der unter LB3 gelagerten Aktivkohle gezeigt. Im Gegensatz zu LB 2 liegt hier zusätzlich zur Stickstoffatmosphäre zusätzlich eine relative Feuchte von 55% vor. Während das Porenvolumen lediglich die bereits bekannten Schwankungen von  $\pm 7\%$  aufweist, zeigt sich bei den sauren Oberflächenoxiden eine stetige Zunahme mit zunehmender Lagerungsdauer auf einen Wert von 115  $\mu\text{mol/g}$ . Dies entspricht einer Zunahme von 95%. Die zunehmende Anzahl an sauren Oberflächenoxiden spiegelt sich auch in einer Zunahme der Polarität wieder. Dies ist an der Linksverschiebung der Exzess-Isothermen mit der Lagerungsdauer und damit einer Zunahme des Anteils an polaren Bindungsstellen zu erkennen. Sowohl die Zunahme der sauren Oberflächenoxide als auch die Verschiebung des azeotropen Punkts um 0,08 sind analog zu LB3 an der CGF.

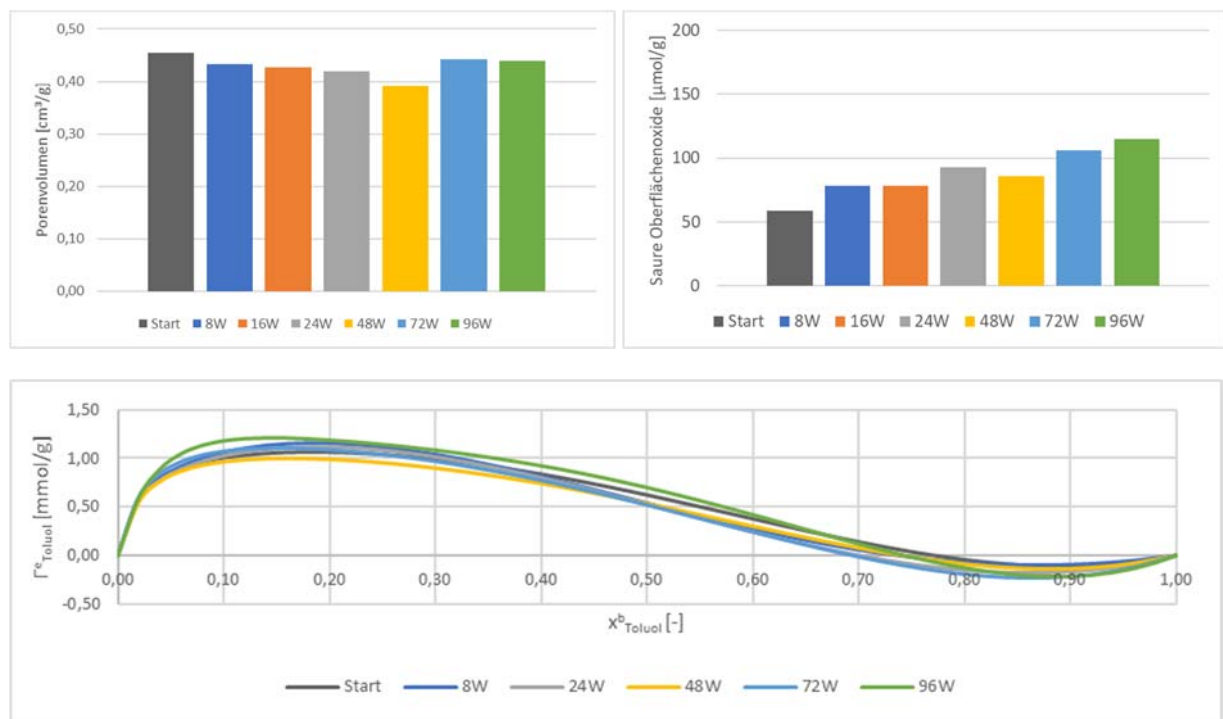


Abbildung 26: Porenvolumina (oben links), saure Oberflächenoxide (oben rechts) und Exzess-Isothermen (unten) der unter LB3 gelagerten Aktivkohle DGF in Abhängigkeit der Lagerungsdauer

#### LB4 (Umgebungsdruck, N<sub>2</sub>-Atmosphäre, 85 % r. F.)

Die Ergebnisse der Lagerung unter LB4, bei der im Vergleich zu LB3 die relative Feuchte auf 85 gesteigert wurde, sind in Abbildung 27 dargestellt. Auch hier weist das Porenvolumen lediglich Schwankungen im bekannten Bereich von  $\pm 6$ , allerdings keinen einheitlichen Trend über die Lagerungsdauer auf. Die sauren Oberflächenoxide nehmen stetig über die Lagerungsdauer zu und erreichen einen maximalen Wert von 187  $\mu\text{mol/g}$  nach zweijähriger Lagerung. Einzig beim Lagerungsintervall von 16 Wochen auf ein halbes Jahr nimmt der Wert von 114  $\mu\text{mol/g}$  auf 103  $\mu\text{mol/g}$  ab. Da die Differenz jedoch im Bereich des Messfehlers liegt, wird hier von einer fehlerhaften Messung und keiner Unstetigkeit der lagerungsabhängigen Oxidierung ausgegangen. Analog zu den Erkenntnissen der CGF ist auch bei dieser Aktivkohle die Oxidierung unter 85% r. F. stärker ausgeprägt als bei 55% r. F.. Allerdings ist bei der DGF im Gegensatz zur CGF keine Abnahme der Anzahl an sauren Oberflächenoxiden bei langer Lagerdauer erkennbar. Dies könnte auf die geringe Porosität zurückzuführen, infolgedessen eine geringere Menge Wasser adsorbieren kann. Zusätzlich zur bereits vermuteten langsamen Lösungskinetik ist somit auch die Gesamtlöslichkeit geringer, sodass die Auswirkungen der löslichen basischen Bestandteile weiter abnehmen. Der Zuwachs der sauren Oberflächenoxide zeigt sich ebenfalls in den Exzess-Isothermen. Dabei ist eine Verschiebung des azeotropen Punkts von bis zu 0,14 auf einen minimalen Wert von 0,63 zu beobachten. Die höhere Affinität für das polare Aceton sowie der höhere Anteil an polaren Bindungsstellen lässt sich auf die Oxidierung der Oberfläche zurückführen. Allerdings zeigt sich kein einheitlicher Trend. So weist die Aktivkohle nach einer Lagerung von einem halben Jahr die stärkste Linksverschiebung auf. Die starke Verschiebung, die sich auch mit den Ergebnissen der Boehm-Titration nicht bestätigen lässt, weist auf eine fehlerhafte Messung hin. Da bereits der Wert für die sauren Oberflächenoxide einen Ausreißer zeigte, ist hier von einer fehlerhaften Probenentnahme oder Konditionierung

auszugehen. Die Messdaten für die Lagerungsdauer von einem halben Jahr werden somit nicht weiter für die Diskussion herangezogen.

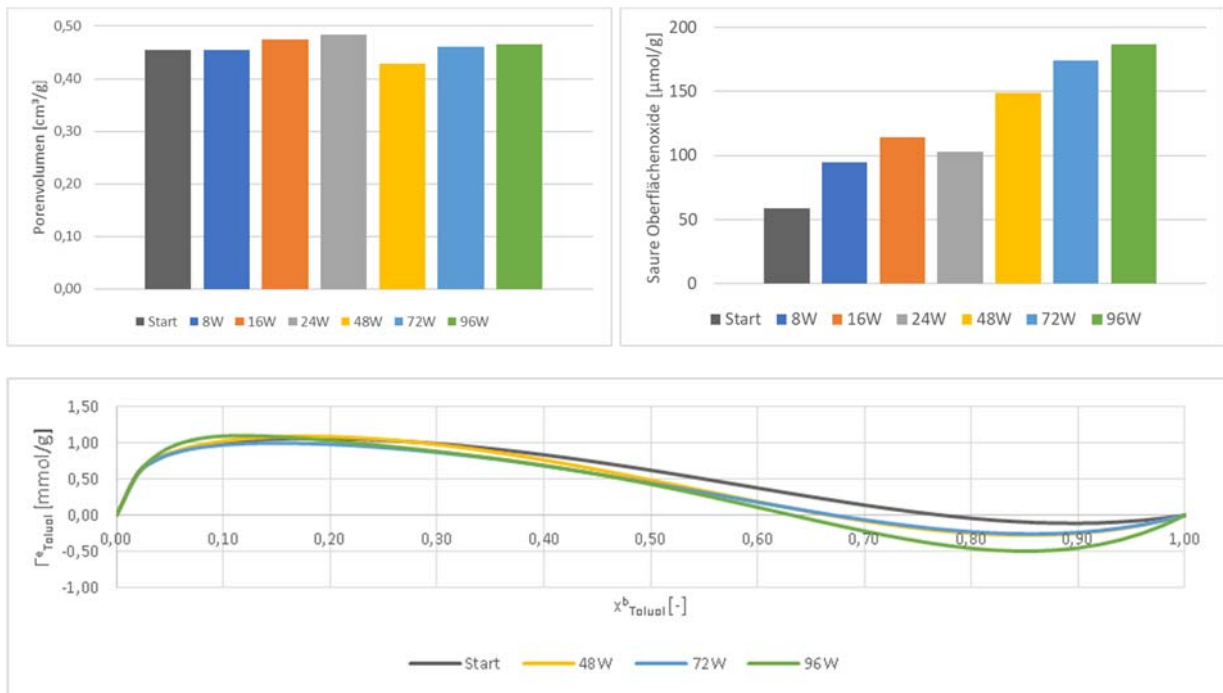


Abbildung 27: Porenvolumina (oben links), saure Oberflächenoxide (oben rechts) und Exzess-Isothermen (unten) der unter LB4 gelagerten Aktivkohle DGF in Abhängigkeit der Lagerungsdauer

LB5 (Umgebungsdruck, Luft, 55 % r. F.)

Abbildung 28 stellt die Messergebnisse der bei Luft und 55% r.F. unter LB5 gelagerten Aktivkohle DGF dar. Während die Porenvolumina erneut im Bereich von  $\pm 6\%$  schwanken, nimmt die Anzahl der sauren Oberflächenoxide mit der Lagerungsdauer stetig zu. Einzig die Probe nach einer einjährigen Lagerung zeigt einen geringeren Wert im Vergleich zum vorherigen Lagerungsintervall. Da die Differenz jedoch lediglich  $3 \mu\text{mol/g}$  beträgt, liegt die Abweichung im Bereich des Fehlers. Mit einem maximalen Wert von  $129 \mu\text{mol/g}$  ist die Anzahl der sauren Oberflächenoxide somit größer im Vergleich zu LB3, allerdings geringer als bei LB4. Dies zeigt erneut, dass der Einfluss der relativen Feuchte den Haupteinfluss und der zusätzliche Sauerstoff in der Luft nur eine untergeordneten Nebeneinfluss darstellt. Hinsichtlich der Exzess-Isothermen zeigt sich das erwartbare Bild. Mit zunehmender Lagerungsdauer und damit zunehmender Anzahl saurer Oberflächenoxide verschiebt sich der azeotrope Punkt nach links zu geringeren Werten und erreicht nach zweijähriger Lagerung den geringsten Wert von 0,63.

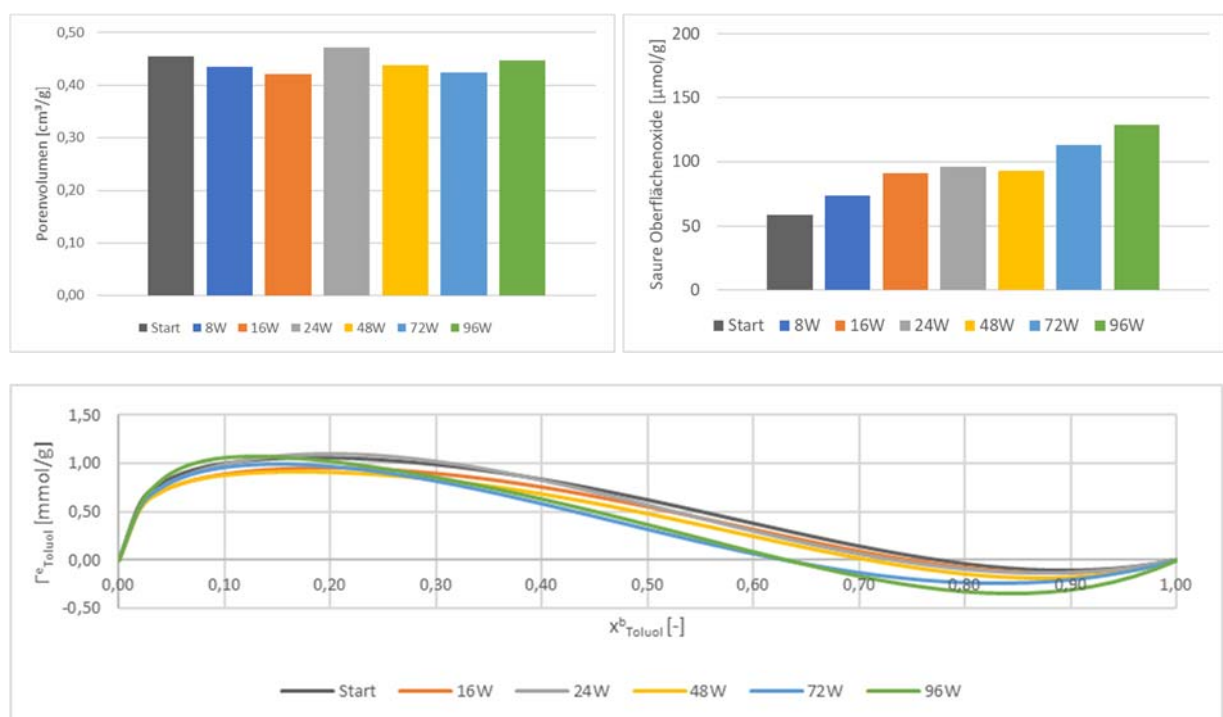


Abbildung 28: Porenvolumina (oben links), saure Oberflächenoxide (oben rechts) und Exzess-Isothermen (unten) der unter LB5 gelagerten Aktivkohle DGF in Abhängigkeit der Lagerungsdauer

LB6 (Umgebungsdruck, Luft, 85 % r. F.)

Die Ergebnisse der Lagerung bei Luft und 85% r. F. unter LB 6 sind in Abbildung 29 dargestellt. Eine Veränderung des Porenvolumens in Abhängigkeit der Lagerungsdauer ist auch hier infolge der Inhomogenitäten des Ausgangsmaterials sowie der Probenentnahme nicht zu erkennen. Die sauren Oberflächenoxide zeigen hingegen eine signifikante Zunahme über die Lagerungsdauer. Dabei weisen die Materialien nach einer halbjährigen und einjährigen Lagerung vergleichbare Werte von etwa  $160 \mu\text{mol/g}$  und nach 1,5-jähriger und zweijähriger Lagerung Werte von etwa  $200 \mu\text{mol/g}$  auf. Die Anzahl der sauren Oberflächenoxide ist damit größer als bei allen vorherigen Lagerungsbedingungen der DGF. Die vergleichbaren Werte nach 1,5-jähriger und zweijähriger Lagerung könnten entweder durch eine abgeschlossene Oxidierung der aktiven Zentren oder den

bereits bei der CGF beobachteten überlagernden Einfluss der Löslichkeit saurer Bestandteile erklärt werden.

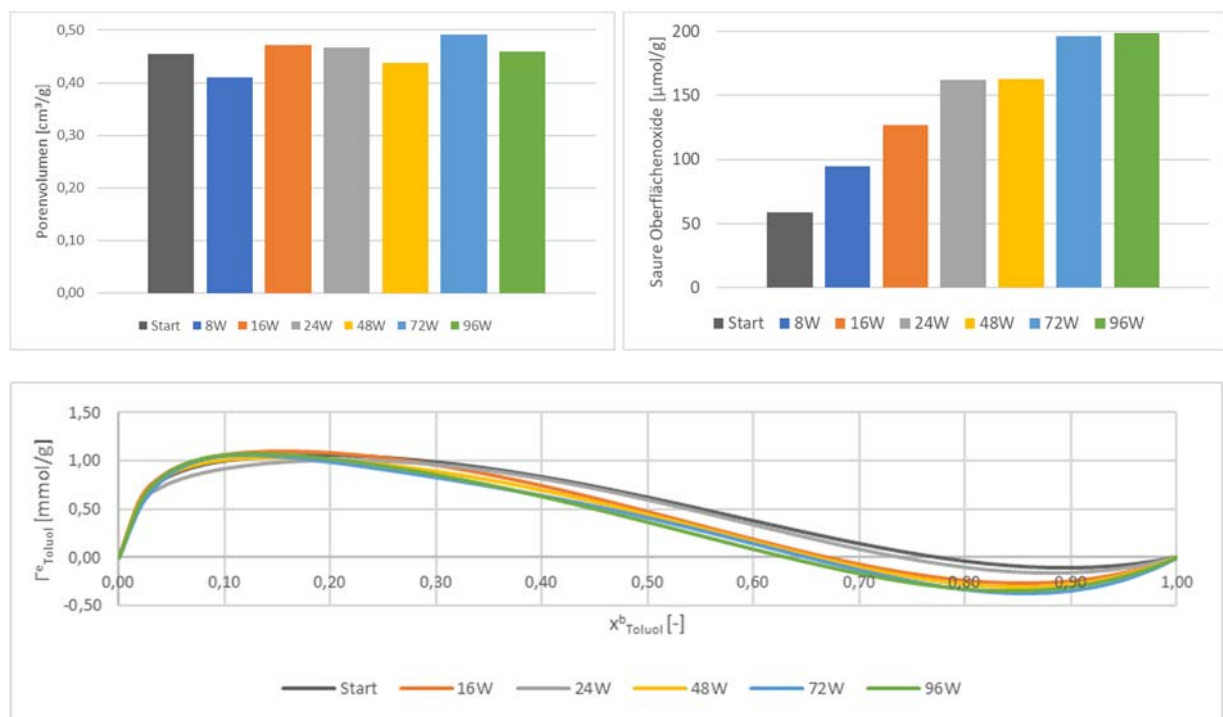


Abbildung 29: Porenvolumina (oben links), saure Oberflächenoxide (oben rechts) und Exzess-Isothermen (unten) der unter LB6 gelagerten Aktivkohle DGF in Abhängigkeit der Lagerungsdauer

Die Exzess-Isothermen zeigen die erwartbare Linksverschiebung infolge der Lagerung mit einem minimalen Wert des azeotropen Punkts von 0,65. Die Exzess-Isotherme nach 1,5-jähriger und zweijähriger Lagerung liegen analog zu der vergleichbaren Anzahl an sauren Oberflächenoxiden nahezu deckungsgleich. Da keine signifikante weitere Verschiebung nach links vorliegt, ist hier im Gegensatz zur CGF von keinem zusätzlich überlagernden Einfluss der Löslichkeit schwer löslicher basischer Bestandteile mit einer langsamen Lösungskinetik auszugehen. Das Ausbleiben des Einflusses könnte entweder auf die kürzere Aktivierungsdauer und dem daraus resultierenden geringeren Ascheanteil oder auf die geringere Porosität und die damit verbundene geringer Menge an adsorbierten Wasser zurückführen. Beides äußert sich in einer geringeren Menge an löslichen Bestandteilen.

#### LB7 (Halle an der FE1 – reale Umgebungsbedingungen)

Abbildung 30 zeigt die unter realen Umgebungsbedingungen in einer Halle an der FE 1 gelagerten Aktivkohle DGF. Die Schwankungen im Porenvolumen liegen hier im Bereich von bis zu -10%, wobei erneut kein zeitabhängiger Trend nachgewiesen werden kann. Die Anzahl der sauren Oberflächenoxide bleibt analog zur CGF im ersten Jahr der Lagerung konstant und steigt im zweiten Lagerungsjahr um 60% auf 95 μmol/g an. Während die Exzess-Isothermen der „frischen“ und der über ein Jahr gelagerten Aktivkohle deckungsgleich liegen, ist der azeotrope Punkt der über zwei Jahre gelagerten Aktivkohle um 0,06 geringfügig nach links verschoben. Der daraus resultierende höhere Anteil an polaren Bindungsstellen unterstreicht somit die mittels Boehm-Titration ermittelte höhere Anzahl an sauren Oberflächenoxiden. Da sowohl bei der CGF, als auch der DGF unter LB7 im ersten Jahr keine Veränderung im zweiten Jahr der Lagerung

allerdings eine Oxidierung der Oberfläche nachgewiesen werden konnte, die relative Feuchte in der Halle in beiden Jahren aber weitestgehend vergleichbar war, muss eine weitere Einflussgröße vorliegen. Hier sind zwei Möglichkeiten denkbar. Zum einen könnte durch den aufgelegten Deckel die Konvektion in den Lagerbehälter eingeschränkt sein, sodass ein verzögerter Eintrag der relativen Feuchte in die Aktivkohle auftritt. Dies könnte zudem durch die geringe mittlere relative Feuchte von lediglich 40-45%, die in einer geringeren Porenfüllung resultiert, zu einer langsamen Oxidation führen. Die zweite Möglichkeit besteht darin, dass bei dieser Lagerung infolge der geringen relativen Feuchte die Oxidation maßgeblich durch den Luftsauerstoff getrieben wird und diese Reaktion im Vergleich zur Oxidation in Verbindung mit Wasser langsamer ist.

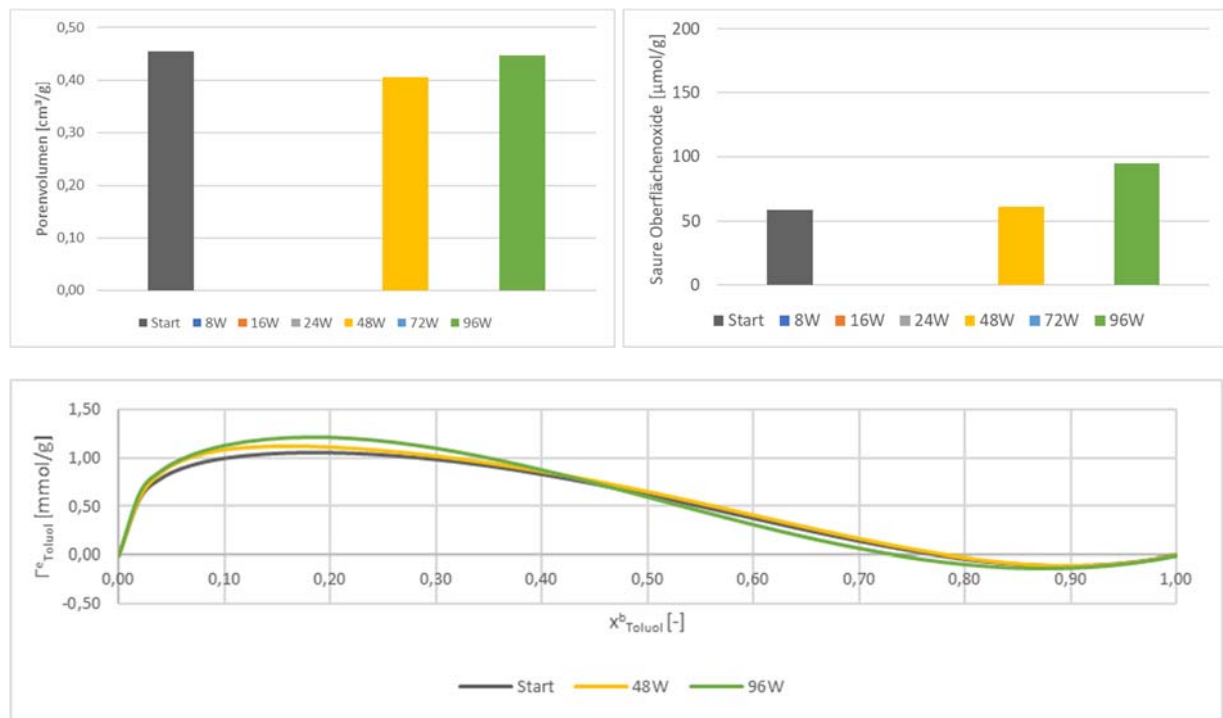


Abbildung 30: Porenvolumina (oben links), saure Oberflächenoxide (oben rechts) und Exzess-Isothermen (unten) der unter LB7 gelagerten Aktivkohle DGF in Abhängigkeit der Lagerungsdauer

#### Vergleich der unter den verschiedenen Lagerungsbedingungen gelagerten Proben zum Ende der Lagerung nach einer Dauer von 2 Jahren

In Abbildung 31 sind die Ergebnisse aller sieben Lagerungsbedingungen der DGF nach einer zweijährigen Lagerungsdauer dargestellt. Die Porenvolumina lassen keinen einheitlichen Trend in Abhängigkeit der Gasatmosphäre noch der relativen Feuchte erkennen und sind erneut für eine Charakterisierung der lagerungsbedingten Alterung nicht zu gebrauchen. Anhand der sauren Oberflächenoxide hingegen lässt sich eindeutig der Einfluss der relativen Feuchte auf die Oxidierung als Haupteinflussgröße identifizieren. Die Werte bei 85% r. F. unter LB4 und LB6 sind um etwa 60% höher als bei gleicher Gasatmosphäre aber einer relativen Feuchte von 55% unter LB3 bzw. LB5. Zudem sind 6-10% höhere Werte bei der Lagerung unter Luft (LB5 und LB6) im Vergleich zur Lagerung unter Stickstoff (LB3 und LB4) bei jeweils gleicher relativer Feuchte zu erkennen. Dies zeigt, dass auch der Luftsauerstoff einen Einfluss auf die Oxidation der Oberfläche während der Alterung ausübt. Allerdings stellt der Luftsauerstoff lediglich einen untergeordneten Nebeneinfluss dar. Die Erkenntnisse werden auch von der Lagerung unter realen Bedingungen bestätigt. Infolge der geringeren über das Jahr gemittelten relativen Feuchte



von 40-45% ist die Anzahl an sauren Oberflächengruppen geringer als bei den Lagerungsbedingungen 3-6 mit definierten relativen Feuchten. Die Werte der unter Vakuum (LB1) und unter Stickstoff (LB2) gelagerten Aktivkohlen sind in einer vergleichbaren Größenordnung und liegen nur geringfügig über dem Wert der „frischen“ Aktivkohle. Somit ist hier von keiner nennenswerten Oxidation über die gewählte Lagerungsdauer von zwei Jahren zu auszugehen. Anhand der Exzess-Isothermen lassen sich die Erkenntnisse aus der Boehm-Titration bestätigen. Die größte Linksverschiebung und damit der höchste Anteil an polaren Bindungsstellen tritt bei LB4 und LB6 auf, bei denen auch die höchste Anzahl an sauren Oberflächenoxiden gefunden wurde. Mit abnehmender relativer Feuchte wandert der azeotrope Punkt zu höheren Werten und damit zu einem geringeren Anteil polarer Bindungsstellen. Allerdings sind die Unterschiede zwischen den Lagerungsbedingungen weniger stark ausgeprägt als bei der Boehm-Titration. Dies zeugt davon, dass die Adsorptionseigenschaften in komplexerer Weise von mehreren Faktoren abhängen. Beispielsweise stellen die Annahme der selektiven Besetzung von chemische ähnlicher Bindungsstellen sowie die Vernachlässigung unpolarer Bindungsstellen Vereinfachungen dar, die die Aussagekraft der Daten verringern.

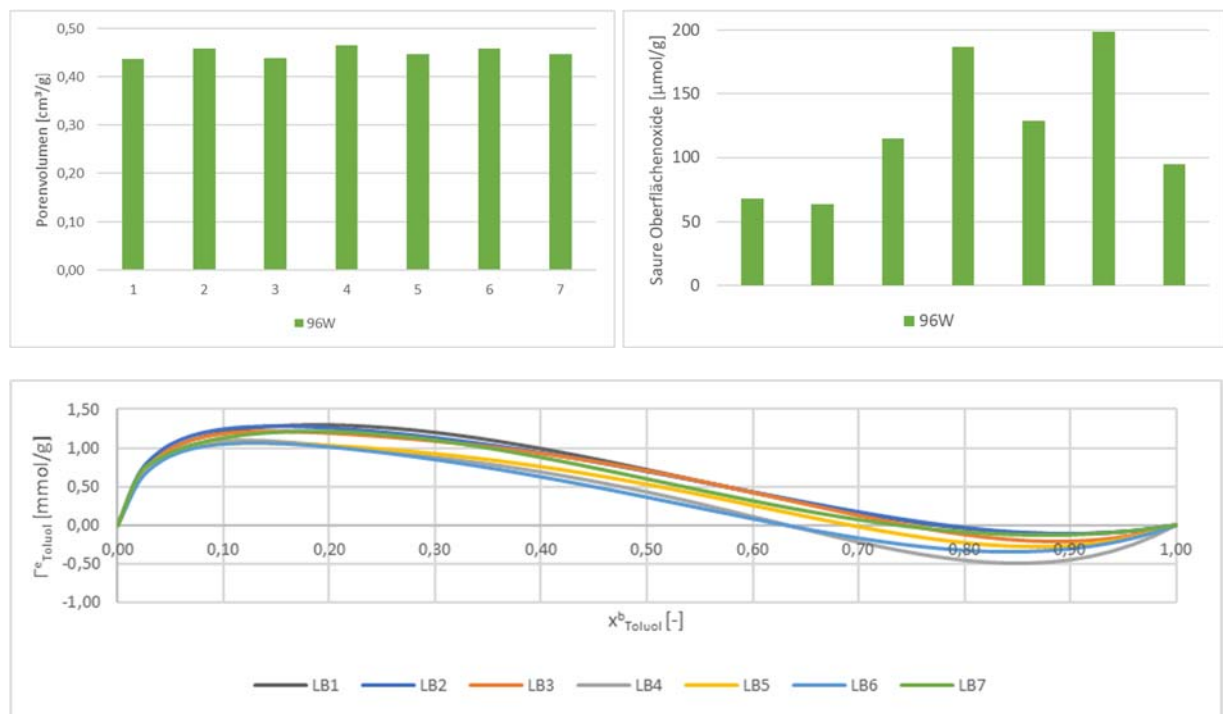


Abbildung 31: Porenvolumina (oben links), saure Oberflächenoxide (oben rechts) und Exzess-Isothermen (unten) der unter den verschiedenen Lagerungsbedingungen gelagerten Aktivkohle DGF nach der maximalen Lagerungsdauer von 2 Jahren

Analog zur CGF lässt sich auch für die DGF zusammenfassen festhalten, dass im Vergleich zur „frischen“ Aktivkohle eine signifikante Zunahme der polaren Oberflächengruppen bei Anwesenheit von Wasser und/oder Sauerstoff in der Gasphase vorliegt. Um eine Oxidation und damit eine Veränderung der Oberflächenchemie während der Lagerung zu verhindern, sollte somit eine trockene Stickstoffatmosphäre oder Vakuum verwendet werden. In Anbetracht des energetischen Aufwands bei der Lagerung unter Vakuum, ist aus wirtschaftlichen Gründen somit die Lagerung unter Stickstoff zu empfehlen.

### 3.4.2.3. Gelagerte PH50

#### LB1 (Vakuum)

In Abbildung 32 sind die Ergebnisse der unter LB1 in Vakuum gelagerten Aktivkohle PH50 in Abhängigkeit der Lagerungsdauer dargestellt. Analog zu den beiden Steinkohlebasierten Aktivkohlen lässt sich auch hier für die Kokosnussbasierte Aktivkohle kein einheitlicher Trend des Porenvolumens in Abhängigkeit der Lagerungsdauer erkennen. Die Schwankungen liegen für LB1 im Bereich von  $\pm 5\%$  und sind damit etwas geringer als bei den beiden Steinkohlebasierten Aktivkohlen. Die Anzahl der sauren Oberflächengruppen nimmt bei der Lagerung in Vakuum mit zunehmender Lagerungsdauer ausgehend von  $104 \mu\text{mol/g}$  bei der „frischen“ Aktivkohle auf  $77 \mu\text{mol/g}$  nach einjähriger Lagerung ab. Da für die „frische“ Aktivkohle zwei Reproduzierbarkeitsmessungen mit Werten von 103 und  $105 \mu\text{mol/g}$  durchgeführt wurden, kann der Startwert als belastbar angesehen werden. Innerhalb des zweiten Jahres der Lagerung tritt keine weitere Veränderung ein. Die Abnahme um etwa 25% bezogen auf den Ausgangszustand könnte auf eine reduzierende Wirkung infolge des Vakuum-induzierten Druckgradienten zurückzuführen sein. Dieser Effekt, der bei den Steinkohlebasierten Aktivkohlen nicht beobachtet werden konnte, könnte darauf hindeuten, dass die sauren Oberflächenoxide bei der kokosnussbasierten Aktivkohle schwächer gebunden sind. Die Exzess-Isothermen weisen nahezu deckungsgleiche Verläufe auf. Der azeotrope Punkt verschiebt sich ausgehend von 0,83 bei der „frischen“ Aktivkohle geringfügig über 0,79 nach einjähriger Lagerung auf 0,77 nach einer Lagerungsdauer von zwei Jahren. Da die Verschiebung im Bereich des Messfehlers liegt, ist eine vertiefte Diskussion des Einflusses der sauren Oberflächenoxide auf die Adsorptionseigenschaften anhand dieser Lagerungsbedingung nicht sinnvoll.

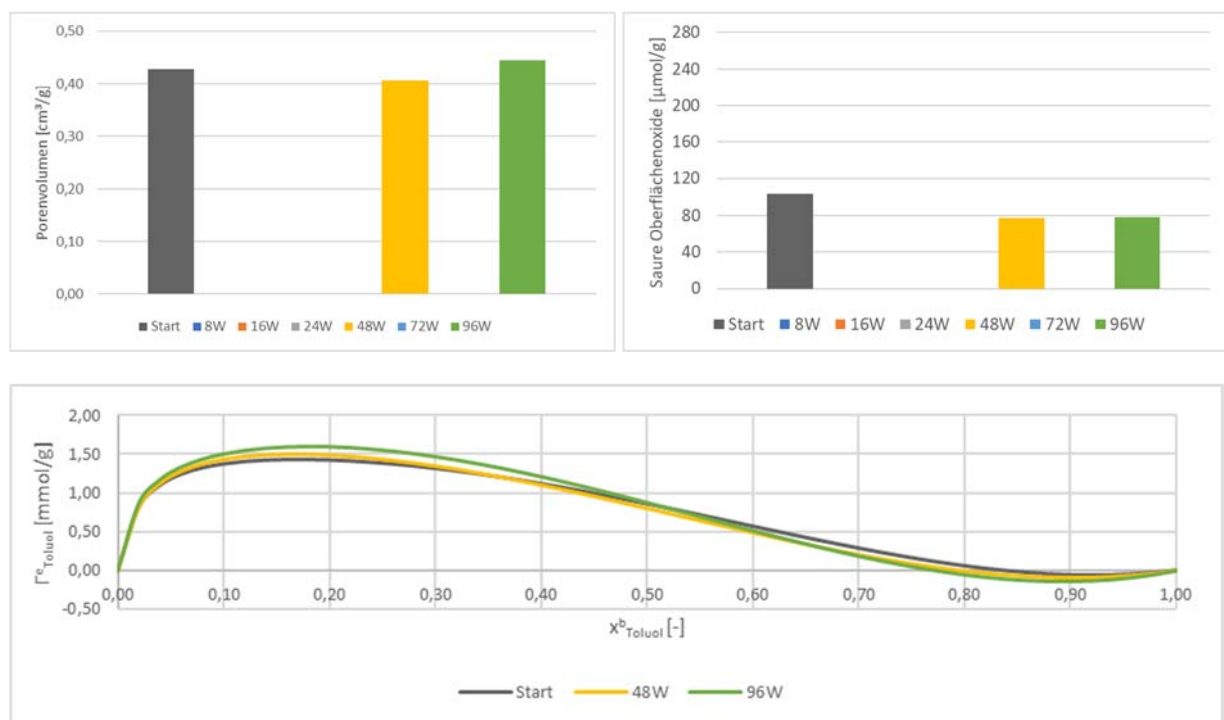


Abbildung 32: Porenvolumina (oben links), saure Oberflächenoxide (oben rechts) und Exzess-Isothermen (unten) der unter LB1 gelagerten Aktivkohle PH50 in Abhängigkeit der Lagerungsdauer



LB2 (Stickstoffatmosphäre (1 bar, 100% N<sub>2</sub>))

Abbildung 33 zeigt die Ergebnisse der Lagerung unter LB7 in trockener Stickstoffatmosphäre bei Umgebungsdruck. Das Porenvolumen zeigt erneut keine Abhängigkeit von der Lagerungsart oder -dauer. Auch hier sind die Schwankungen mit  $\pm 5\%$  etwas geringer im Vergleich zur CGF und DGF. Die sauren Oberflächenoxide nehmen im ersten Jahr der Lagerung erneut um etwa 25% auf einen Wert von 74  $\mu\text{mol/g}$  ab. Im weiteren Verlauf der Lagerung liegen die Werte auf einem ähnlichen Niveau und weisen Schwankungen im Bereich des Messfehlers (8-10%) auf. Analog zur Lagerung unter Vakuum scheint die zu Projektbeginn erwartete reduzierende Wirkung der trockenen Stickstoffatmosphäre mit einer ähnlichen Reduktion der Oberfläche vorzuliegen. Die Exzess-Isothermen zeigen einen nahezu deckungsgleichen Verlauf mit einem identischen azeotropen Punkt bei 0,81. Die geringere Anzahl an sauren Oberflächenoxiden wirkt sich somit kaum auf die Adsorptionseigenschaften aus.

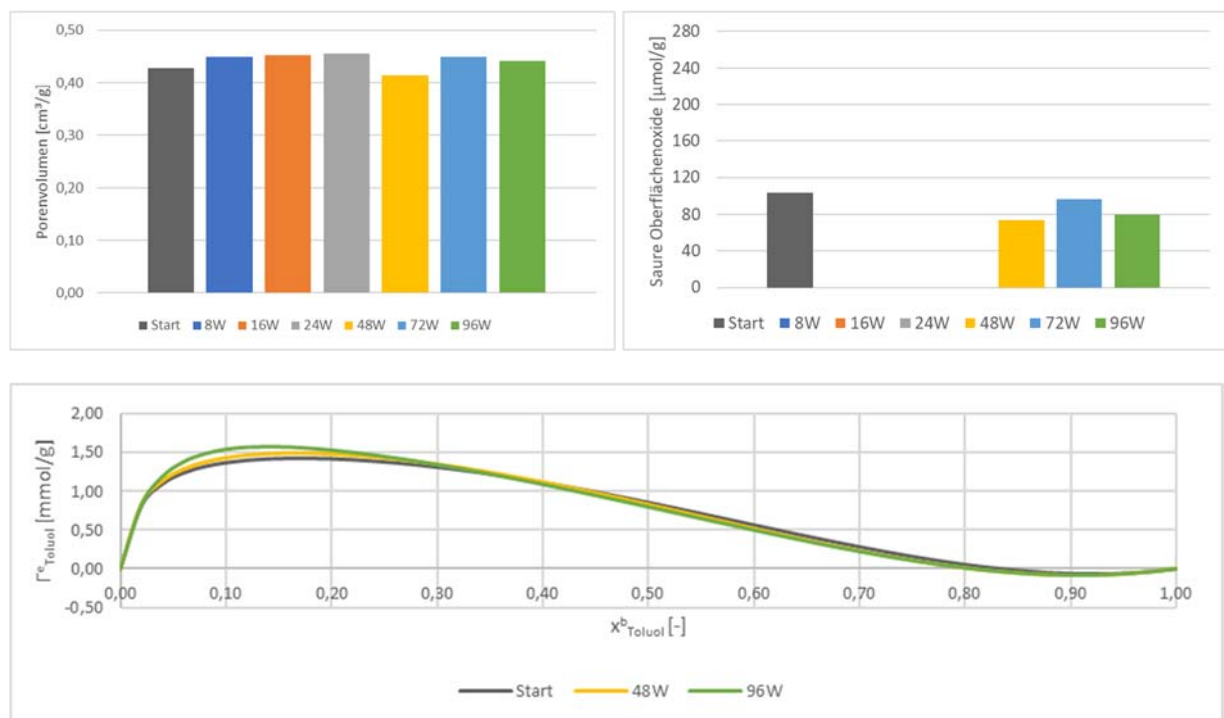


Abbildung 33: Porenvolumina (oben links), saure Oberflächenoxide (oben rechts) und Exzess-Isothermen (unten) der unter LB2 gelagerten Aktivkohle PH50 in Abhängigkeit der Lagerungsdauer

LB3 (Umgebungsdruck, N<sub>2</sub>-Atmosphäre, 55 % r. F.)

Die Ergebnisse unter LB3 an der PH50, bei der nun erstmals zusätzlich Wasser in der Gasphase vorliegt, sind in Abbildung 34 dargestellt. Auch hier weist das Porenvolumen mit Schwankungen im Bereich von  $\pm 6\%$  keinen eindeutigen Trend in Abhängigkeit der Lagerungsdauer auf. Bei den sauren Oberflächenoxiden zeigt sich über die ersten 16 Wochen eine konstante Anzahl, die bei weiterer Lagerung stetig bis auf einen Wert von 200  $\mu\text{mol/g}$  ansteigt. Über die gesamte Lagerungsdauer liegt somit eine Verdopplung der Anzahl an sauren Oberflächenoxiden vor. Infolge der relativen Feuchte von 55% in der Gasphase hat, wie in Abbildung 15 zu erkennen, bereits die Porenfüllung eingesetzt. Das adsorbierte Wasser wird vermutlich mit den aktiven Zentren an den nicht abgesättigten C-Atomen reagieren und saure Oberflächenoxide bilden. Die Erkenntnisse aus der Boehm-Titration sind qualitativ auch anhand der Exzess-Isothermen zu

beobachten. Mit zunehmender Lagerungsdauer verschieben sich die Verläufe und der azeotrope Punkt nach links. Die maximale Verschiebung des azeotropen Punkts beträgt 0,19. Allerdings tritt die maximale Verschiebung mit einem minimalen Wert des azeotropen Punkts von 0,64 bereits nach 1,5-jähriger Lagerung auf, während nach zweijähriger Lagerung der azeotrope Punkt bei 0,7 liegt. Dies zeigt erneut, dass die Adsorptionseigenschaften komplex von verschiedenen Einflussfaktoren abhängen und somit die Diskussion der Oberflächenchemie maßgeblich anhand der Ergebnisse der Boehm-Titration erfolgen sollte.

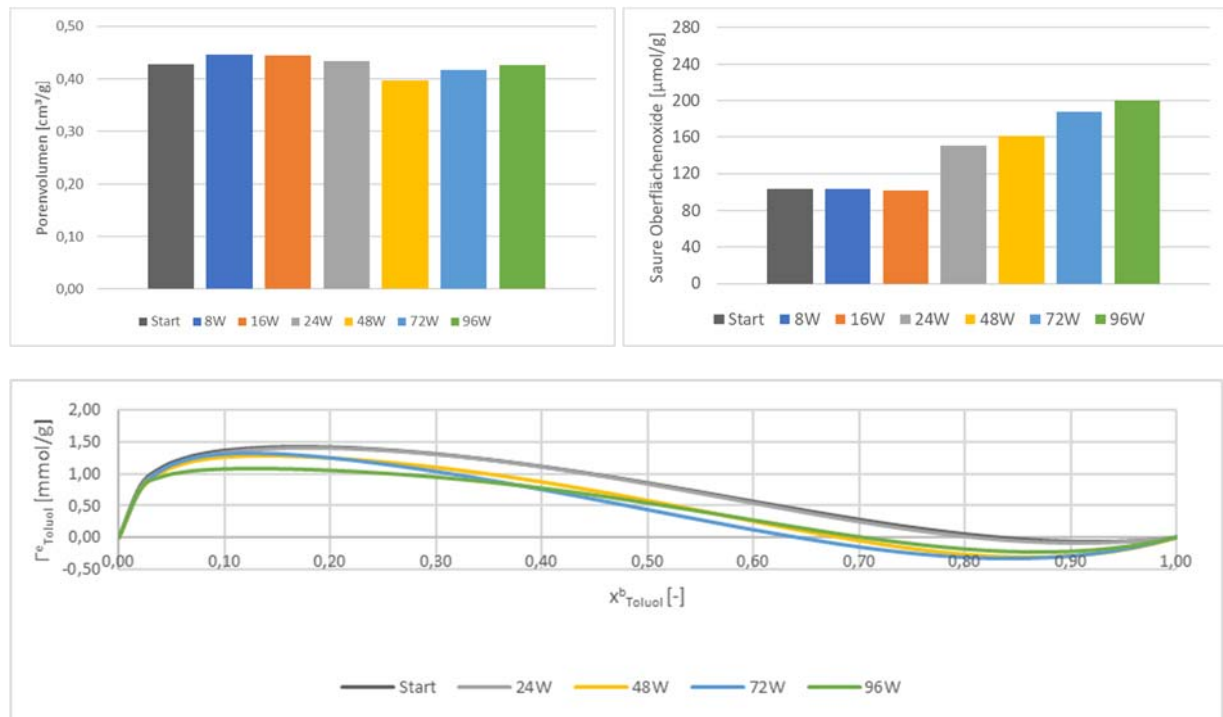


Abbildung 34: Porenvolumina (oben links), saure Oberflächenoxide (oben rechts) und Exzess-Isothermen (unten) der unter LB3 gelagerten Aktivkohle PH50 in Abhängigkeit der Lagerungsdauer

#### LB4 (Umgebungsdruck, N<sub>2</sub>-Atmosphäre, 85 % r. F.)

In Abbildung 35 sind die Ergebnisse der Lagerung unter LB4 mit einer relativen Feuchte von 85% in Stickstoffatmosphäre dargestellt. Das Porenvolumen zeigt erneut einen von der Lagerungsdauer unabhängigen Verlauf. Die sauren Oberflächenoxide nehmen hingegen erneut über die Lagerungsdauer stetig zu. Bis zum Ende der Lagerung steigt die Anzahl an sauren Oberflächenoxide um 145% auf einen Wert von 250 μmol/g an. Der prozentuale Anstieg liegt dabei in der Größenordnung der beiden Steinkohle-basierten Aktivkohlen. Die Exzess-Isothermen zeigen eine stetige Linksverschiebung mit zunehmender Lagerungsdauer und somit einen zunehmenden Anteil an polaren Oberflächengruppen. Die deutliche Zunahme der sauren Oberflächengruppen lässt sich an der signifikanten Verschiebung des azeotropen Punkts bei zweijähriger Lagerungsdauer von 0,22 ablesen.

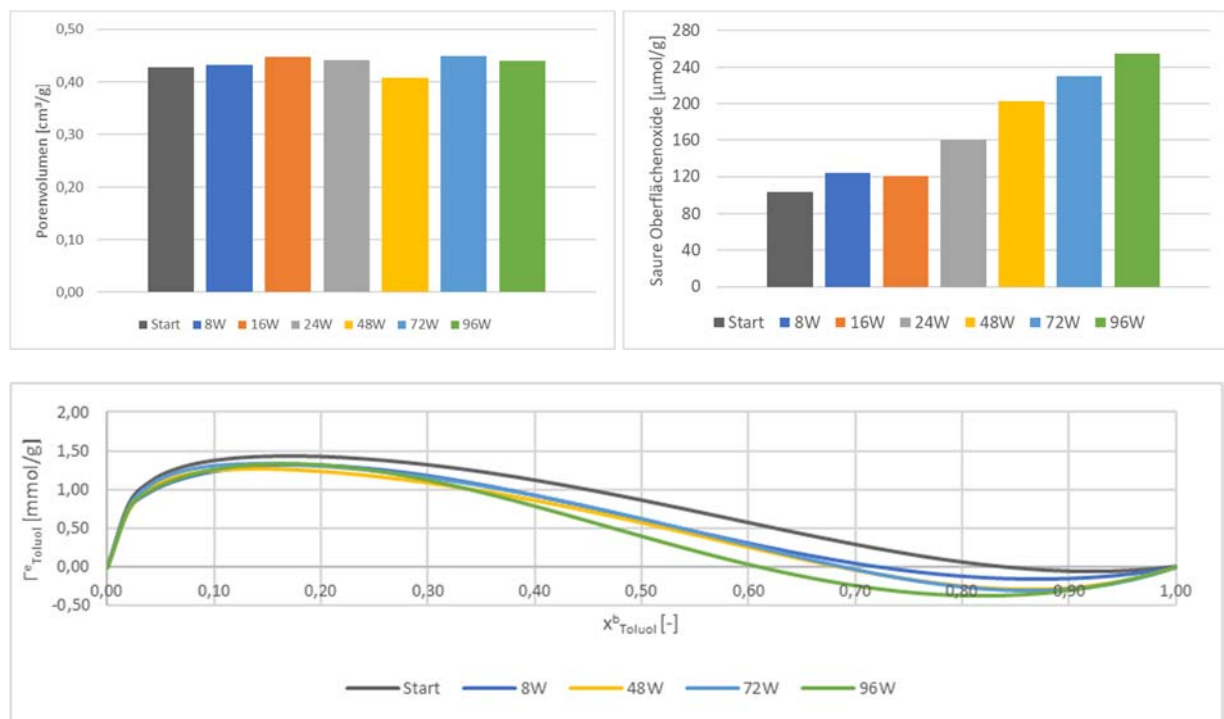


Abbildung 35: Porenvolumina (oben links), saure Oberflächenoxide (oben rechts) und Exzess-Isothermen (unten) der unter LB4 gelagerten Aktivkohle PH50 in Abhängigkeit der Lagerungsdauer

#### LB5 (Umgebungsdruck, Luft, 55 % r. F.)

Die Messdaten der Lagerung unter Luft und 55% r. F. (LB5) sind in Abbildung 36 dargestellt. Das Porenvolumen zeigt mit Schwankungen im Bereich von  $\pm 7$  zwar stärkere Abweichungen von der „fischen“ Aktivkohle als unter den vorherigen LB's, allerdings lässt sich auch hier kein Trend abhängig von der Lagerungsdauer erkennen. Die Anzahl der sauren Oberflächenoxide nimmt bis zu einer Lagerungsdauer von 1,5 Jahren auf 231  $\mu\text{mol/g}$  zu und sinkt im letzten halben Jahr geringfügig auf einen Wert von 224  $\mu\text{mol/g}$ . Die Abnahme liegt im Bereich des Messfehlers, sodass eine Überinterpretation vermieden werden sollte. Anhand der Exzess-Isothermen kann erneut eine stetige Verschiebung nach links beobachtet werden. Die Verschiebung ist dabei vergleichbar zu der unter LB3, sodass kein zusätzlicher Einfluss des Luftsauerstoffs auf die Alterung anhand der Adsorptionseigenschaften nachgewiesen werden kann. Damit stützen die Ergebnisse die Aussagen der Boehm-Titration, bei der ebenfalls vergleichbare Daten wie bei LB3 ermittelt wurden.

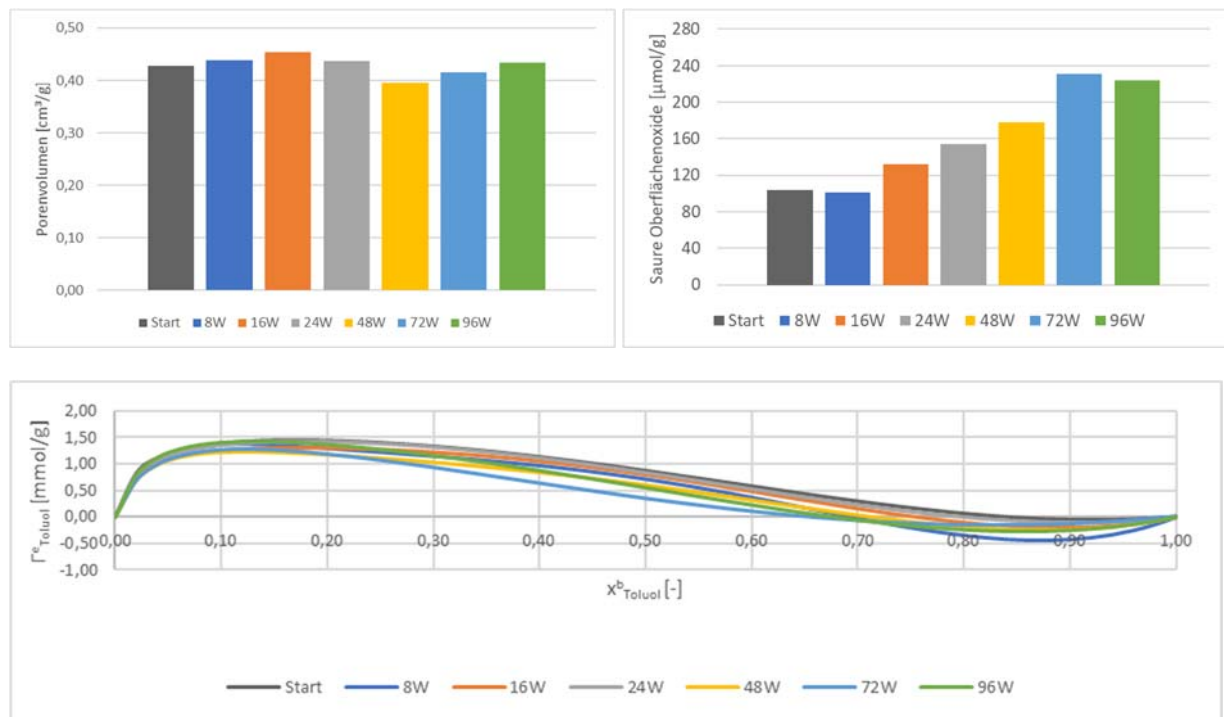


Abbildung 36: Porenvolumina (oben links), saure Oberflächenoxide (oben rechts) und Exzess-Isothermen (unten) der unter LB5 gelagerten Aktivkohle PH50 in Abhängigkeit der Lagerungsdauer

#### LB6 (Umgebungsdruck, Luft, 85 % r. F.)

In Abbildung 37 sind die Ergebnisse unter LB6 dargestellt, bei der zusätzlich zur Luft eine relative Feuchte von 85% vorliegt. Das Porenvolumen zeigt mit +15% bis -5% die bisher größten Schwankungen aller untersuchten Materialien. Allerdings ist auch hier kein Trend zu erkennen. Die sauren Oberflächenoxide zeigen die erwartete Zunahme der Anzahl. Ausgehend von 104  $\mu\text{mol/g}$  nimmt der Wert auf etwa 260  $\mu\text{mol/g}$  nach 1,5-jähriger Lagerungsdauer zu und bleibt im letzten halben Jahr konstant. Die Zunahme der sauren Oberflächenoxide ist damit deutlich größer als bei LB5 mit 55% r. F. in Luft, aber vergleichbar zu LB4 mit 85% r. F. in Stickstoff. Dies zeigt, dass auch bei der Kokosnussbasierten Aktivkohle die relative Feuchte die Haupteinflussgröße auf die Veränderung der sauren Oberflächenoxide und damit auf die Polarität der Oberfläche ausübt. Die Erkenntnisse lassen sich mit den Exzess-Isothermen bestätigen. Auch hier tritt eine Linksverschiebung ein, wobei alle gelagerten Materialien einen vergleichbaren azeotropen Punkt von etwa 0,69 und damit eine Zunahme des Anteils polarer Bindungsstellen von etwa 15% zeigen.

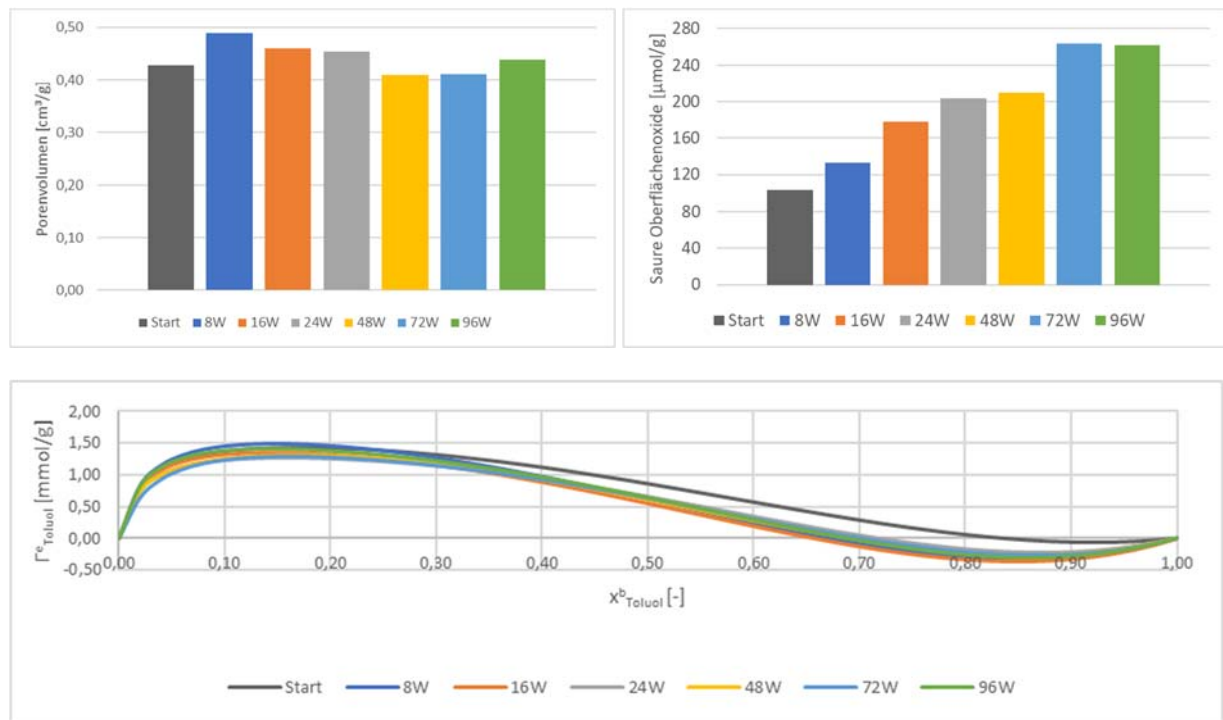


Abbildung 37: Porenvolumina (oben links), saure Oberflächenoxide (oben rechts) und Exzess-Isothermen (unten) der unter LB6 gelagerten Aktivkohle PH50 in Abhängigkeit der Lagerungsdauer

#### LB7 (Halle an der FE1 – reale Umgebungsbedingungen)

Abbildung 38 zeigt die Ergebnisse der unter realen Umgebungsbedingungen in einer Halle an der FE1 gelagerten Aktivkohlen. Auch unter LB7 lässt sich keine signifikante lagerungsabhängige Veränderung des Porenvolumens und damit der strukturellen Eigenschaften nachweisen. Die sauren Oberflächenoxide hingegen nehmen über das erste Jahr der Lagerung zunächst um etwa 10% ab und steigen im zweiten Jahr der Lagerung auf einen Wert von 130  $\mu\text{mol}/\text{g}$  an. Dies entspricht über die gesamte Lagerungszeit betrachtet einer Zunahme von 30%. Die abnehmende Anzahl an sauren Oberflächenoxiden konnte bei den Verläufen an den Steinkohlebasierten Aktivkohlen CGF und DGF nicht gefunden werden. Dies unterstreicht die Ergebnisse unter LB1 und LB2. Während bei der PH50 eine reduzierende Wirkung bei Abwesenheit von Wasser festgestellt werden konnte, zeigten die beiden Steinkohlebasierten Aktivkohlen konstante saure Oberflächenoxide. Da die relative Feuchte bei den realen Umgebungsbedingungen im Bereich von 40-45% liegt und der Deckel auf dem Lagergefäß die Konvektion erschwert, wird insbesondere zu Beginn der Lagerung wenig Wasser adsorbiert (siehe Abbildung 15), sodass vermutlich eine reduzierende Atmosphäre vorliegt. Mit zunehmender Lagerungsdauer scheint mehr Wasser ins System zu diffundieren, infolgedessen sich eine oxidierende Atmosphäre einstellt und zu einer Neubildung von sauren Oberflächenoxiden führt. Bei den Exzess-Isothermen tritt im Vergleich zwischen der „frischen“ Aktivkohle und der über ein Jahr gelagerten Aktivkohle eine geringfügige Linksverschiebung des azeotropen Punkts von 0,03 auf. Da diese Verschiebung allerdings im Bereich des Messfehlers ist, kann hier weder eine Verifizierung noch eine Falsifizierung der abnehmend Anzahl an sauren Oberflächengruppen getätigt werden. Die zunehmende Anzahl im zweiten Jahr der Lagerung hingegen lässt sich bestätigen. Hier kommt es bezogen auf die „frische“ Aktivkohle zu einer Verschiebung von 0,1. Dies bedeutet eine Zunahme des Anteils polarer Oberflächengruppen um 10%.

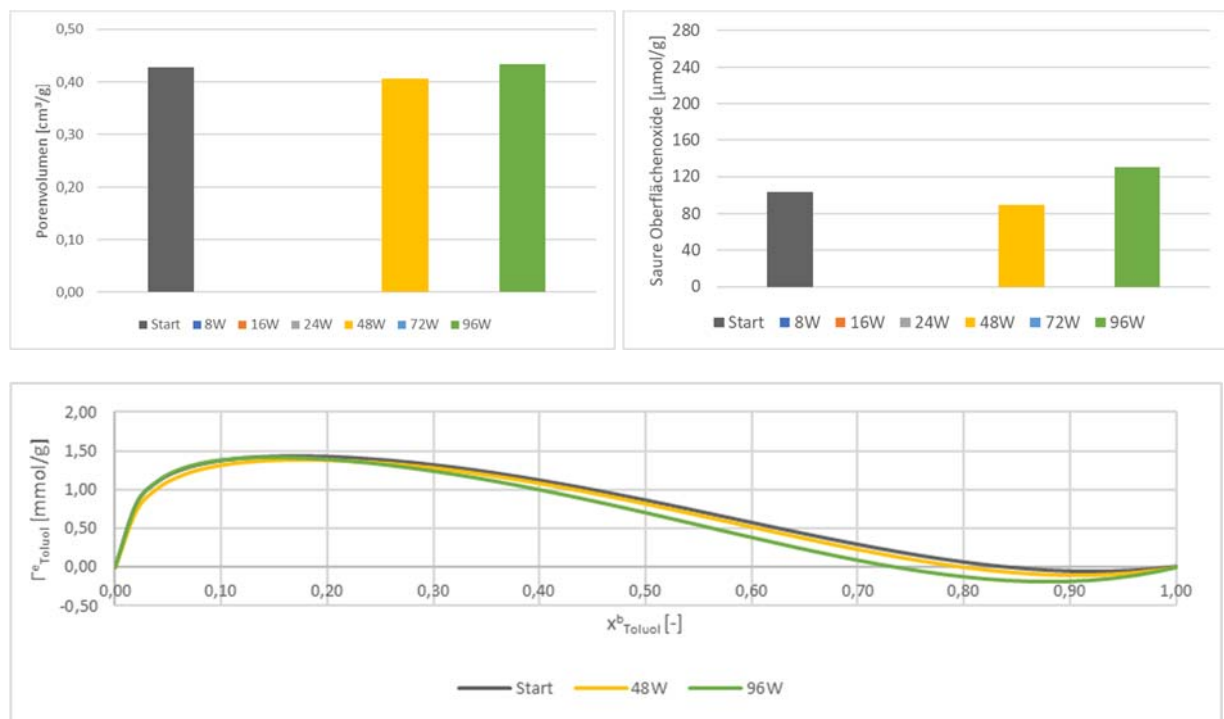


Abbildung 38: Porenvolumina (oben links), saure Oberflächenoxide (oben rechts) und Exzess-Isothermen (unten) der unter LB7 gelagerten Aktivkohle PH50 in Abhängigkeit der Lagerungsdauer

#### Vergleich der unter den verschiedenen Lagerungsbedingungen gelagerten Proben zum Ende der Lagerung nach einer Dauer von 2 Jahren

Der Vergleich der Messdaten der sieben Lagerbedingungen an der PH50 nach einer Lagerungsdauer von zwei Jahren sind in Abbildung 39 dargestellt. Das Porenvolumen weist eine maximale Streuung von 5% auf und ist damit deutlich geringer als bei den Steinkohlebasierten Aktivkohlen. Dies zeigte sich bereits bei der Betrachtung der einzelnen Lagerungsbedingungen in Abhängigkeit der Lagerungsdauer und ist vermutlich auf eine geringere Heterogenität des Ausgangsmaterials zurückzuführen. Die sauren Oberflächenoxide zeigen ein vergleichbares Bild wie die CGF und DGF. Die geringsten Werte mit etwa  $75 \mu\text{mol/g}$  nach zweijähriger Lagerung weisen die unter LB1 und LB2 gelagerten Proben auf. Mit zunehmender Feuchte nehmen die sauren Oberflächenoxide von LB7 bei einer mittleren Feuchte von 40-45% über LB3 und LB5 bei 55% r. F. auf die maximalen Werte von etwa  $260 \mu\text{mol/g}$ . Die zunehmende Oxidation der Oberfläche mit zunehmender Menge an Wasserdampf ist vermutlich auf die zunehmende Porenfüllung und damit die zunehmende Menge an Wasser als flüssigkeitsähnliche adsorbierte Phase mit zunehmender relativer Feuchte zurückzuführen. Folglich scheint die oxidierende Wirkung von Wasser in der flüssigen Phase im Vergleich zu Wasser in der Gasphase signifikant größer zu sein. Beim Vergleich der sauren Oberflächenoxide bei Lagerung unter Stickstoffatmosphäre im Vergleich zur Lagerung unter Luft, zeigt sich bei 85% r. F. kein Unterschied. Beim Vergleich von LB3 und LB5 mit 55% r. F. ist eine etwa 10% höhere Anzahl an sauren Oberflächenoxiden bei der Lagerung unter Luft festzustellen. Der Luftsauerstoff spielt somit bei der Oxidierung der Oberfläche der PH50 wie bereits bei den Steinkohlebasierten Aktivkohlen nur eine untergeordnete Rolle. Bei den Exzess-Isothermen zeigt sich ebenfalls mit zunehmender relativer Feuchte eine Verschiebung nach links. Hierbei ist die Verschiebung bei LB4 mit 85% r. F. am stärksten ausgeprägt. LB6 zeigt einen azeotropen Punkt bei 0,68, der identisch mit denen bei



LB3 und LB5 ist. Infolge der höheren relativen Feuchte bei der Lagerung unter LB6 wäre eine etwas stärkere Linksverschiebung zu erwarten gewesen. Dies könnte allerdings auf Messunsicherheiten oder Heterogenitäten des Ausgangsmaterials oder der Probenentnahme zurückzuführen sein. Die höchsten Werte für den azeotropen Punkt weisen die unter LB1 und LB2 gelagerten Proben auf, für die eine reduzierende Wirkung angenommen wird. Folglich war zu erwarten, dass diese Proben auch die geringsten Anteile an polaren Bindungsstellen aufweisen.

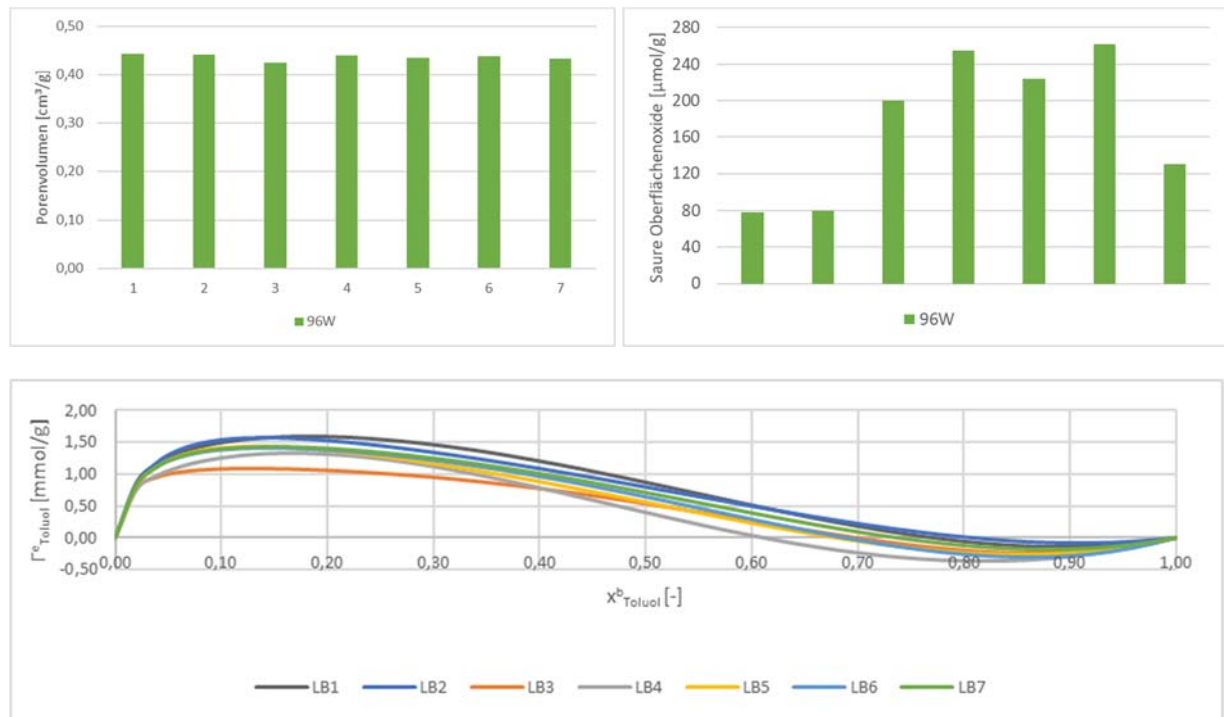


Abbildung 39: Porenvolumina (oben links), saure Oberflächenoxide (oben rechts) und Exzess-Isothermen (unten) der unter den verschiedenen Lagerungsbedingungen gelagerten Aktivkohle PH50 nach der maximalen Lagerungsdauer von 2 Jahren

Somit lässt sich zusammenfassend festhalten, dass die Anzahl an sauren Oberflächenoxiden und auch der Anteil an polaren Bindungsstellen mit zunehmender Feuchte zunehmen. Bei der Lagerung oder der Anwendung in Sicherheitssystemen sollte somit möglichst eine trockene Atmosphäre verwendet werden. Falls die Aktivkohlen zur Adsorption polarer Adsorptive eingesetzt werden soll und eine Konditionierung vor dem Einsatz möglich ist, darf bei der Lagerung auch Wasser in der Gasphase vorliegen.

### 3.4.2.4. Gelagerte CSC

#### LB1 (Vakuum)

Im Folgenden werden die Ergebnisse an der Holz-basierten mit Phosphorsäure aktivierten CSC gezeigt. Für die Lagerung unter LB1 bei Vakuum sind die Messdaten in Abbildung 40 dargestellt. Das Porenvolumen ist aufgrund der signifikant höheren Porosität um den Faktor 2 größer als bei den bisher betrachteten Steinkohle- und Kokosnussbasierten Aktivkohlen. Auch hier lässt sich über die Lagerungsdauer kein eindeutiger Trend nachweisen. Während über das erste Jahr der Lagerung das Porenvolumen um etwa 10% abnimmt, steigt es in der zweiten Hälfte der Lagerung auf 3% über den Wert der „frischen“ Aktivkohle. Die Differenzen zwischen den Werten werden hier erneut über Schwankungen infolge der Heterogenität des Ausgangsmaterials, der chemischen Aktivierung sowie bei der Probenentnahme zurückgeführt. Die sauren Oberflächenoxide zeigen im ersten Jahr der Lagerung einen nahezu konstanten Wert auf einem hohen Niveau von etwa 460  $\mu\text{mol/g}$ . Dieser Wert beim „frischen“ Material ist bereits doppelt so groß im Vergleich zu den höchsten Werten der unter 85% r. F. gelagerten steinkohle- und kokosnussbasierten Aktivkohlen. Im zweiten Jahr der Lagerung steigt der Wert um 15% auf 535  $\mu\text{mol/g}$  an. Der Trend ist somit vergleichbar zu denjenigen bei der CGF und DGF, bei denen ebenfalls eine geringe Oxidation der Oberfläche beobachtet werden konnte, und nicht zu der reduzierenden Wirkung bei der PH50. Die Exzess-Isothermen zeigen einen nahezu deckungsgleichen Verlauf. Auch wenn eine 15% Erhöhung der sauren Oberflächenoxide über die Lagerungsdauer auftritt, so sind doch alle Werte auf einem sehr hohen Wert und scheinen hier keinen signifikanten Einfluss auf den Anteil polarer Bindungsstellen auszuüben.

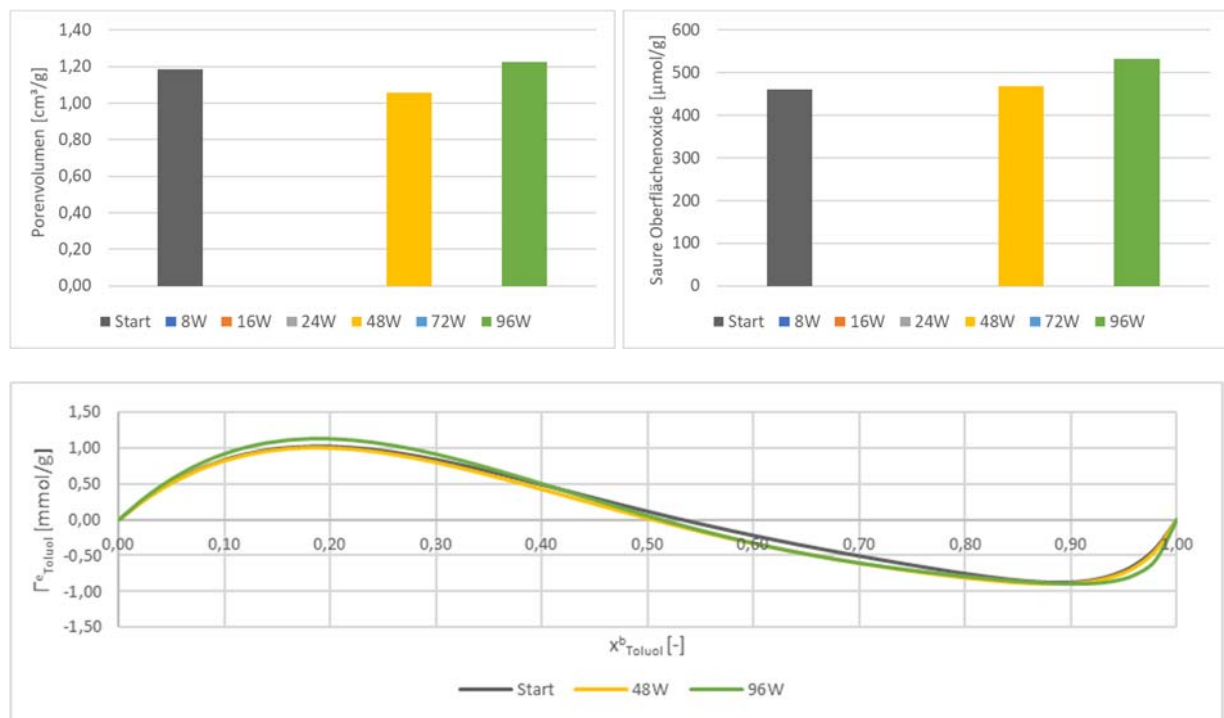


Abbildung 40: Porenvolumina (oben links), saure Oberflächenoxide (oben rechts) und Exzess-Isothermen (unten) der unter LB1 gelagerten Aktivkohle CSC in Abhängigkeit der Lagerungsdauer



LB2 (Stickstoffatmosphäre (1 bar, 100% N<sub>2</sub>))

In Abbildung 41 sind die Ergebnisse der unter LB2 bei trockener Stickstoffatmosphäre dargestellt. Wie bereits bei LB1 und den zuvor diskutierten Aktivkohlen zeigt sich hier kein einheitlicher Trend. Bei den sauren Oberflächenoxiden bleibt die Anzahl analog zu LB1 im ersten Jahr nahezu konstant und zeigt im zweiten Jahr erneut einen Anstieg von etwa 15%. Auch hier ist bei den Exzess-Isothermen keine Verschiebung und somit keine Veränderung des Anteils polarer Bindungsstellen zu beobachten.

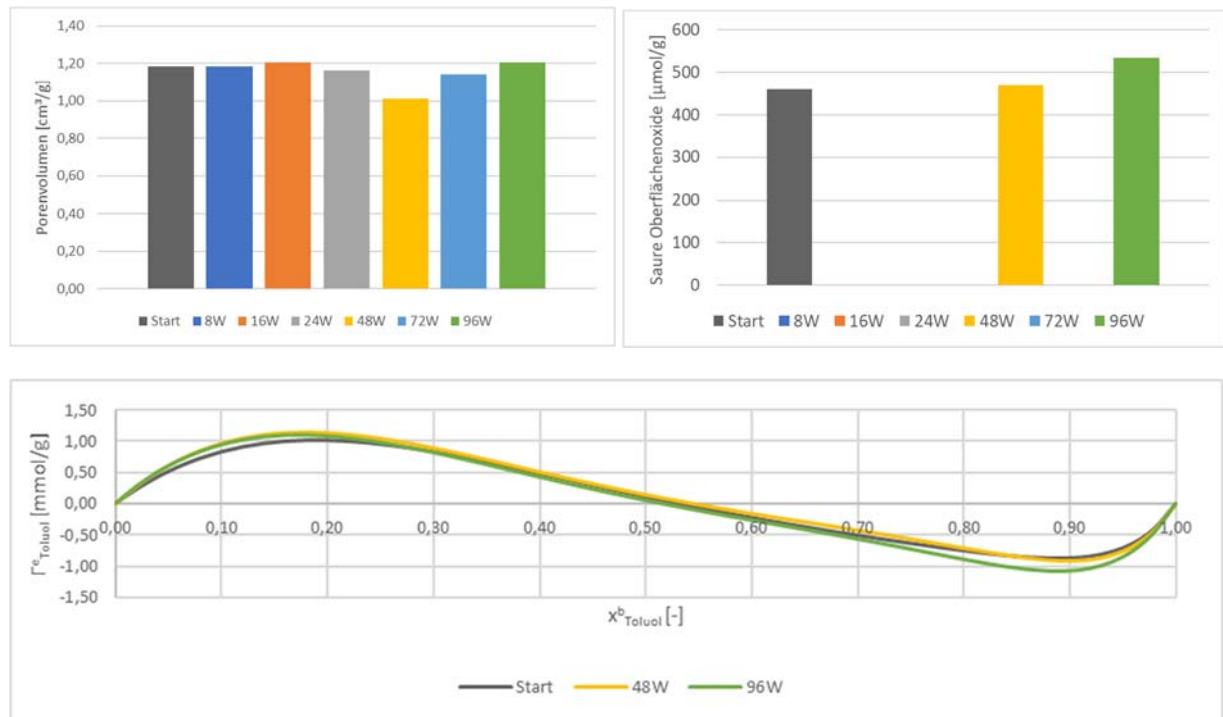


Abbildung 41: Porenvolumina (oben links), saure Oberflächenoxide (oben rechts) und Exzess-Isothermen (unten) der unter LB2 gelagerten Aktivkohle CSC in Abhängigkeit der Lagerungsdauer

LB3 (Umgebungsdruck, N<sub>2</sub>-Atmosphäre, 55 % r. F.)

Bei LB3 liegt nun erstmals zusätzlich eine relative Feuchte in der Gasphase vor. Die Ergebnisse bei der Lagerung unter LB 3 sind in Abbildung 42 zusammengefasst. Hier könnte man erstmals einen Trend in Abhängigkeit der Lagerungsdauer interpretieren. Während bis zu einer Lagerung von einem halben Jahr das Porenvolumen einen nahezu konstanten Verlauf aufweist, nimmt das Porenvolumen bis zu einer Lagerung von einem Jahr um 10% ab und verbleibt bei weiter Lagerungsdauer auf diesem Niveau. Da die Differenzen allerdings in der üblichen Schwankungsbreite liegen und dieser Verlauf erstmals überhaupt auftritt, ist der Trend vermutlich nur ein Zufall. Bei den sauren Oberflächenoxiden ist erstmals bei einer Lagerung unter LB3 kein signifikanter Anstieg abhängig von der Lagerungsdauer zu erkennen. Die Werte schwanken im ersten Jahr der Lagerung um  $\pm 10\%$  um den Wert der „frischen“ Aktivkohle. Erst bei einer zweijährigen Lagerung liegt ein Anstieg um 25% bezogen auf den Startwert vor. In den Exzess-Isothermen sind weder die geringen Schwankungen der sauren Oberflächenoxide aus dem ersten Jahr der Lagerung noch die 25%-ige Zunahme im zweiten Jahr zu erkennen. Alle Exzess-Isothermen liegen nahezu deckungsgleich und weisen einen azeotropen Punkt zwischen 0,48 und 0,52 auf. Somit scheint auch hier der Anteil an polaren Bindungsstellen konstant zu bleiben.

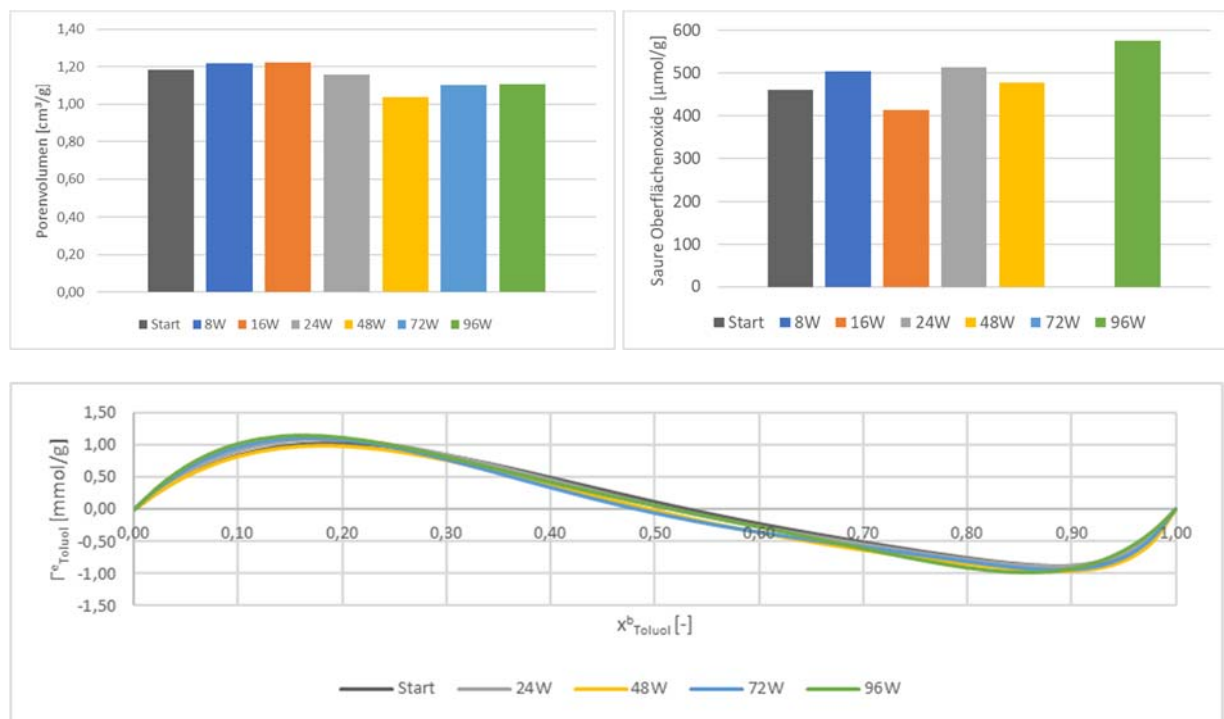


Abbildung 42: Porenvolumina (oben links), saure Oberflächenoxide (oben rechts) und Exzess-Isothermen (unten) der unter LB3 gelagerten Aktivkohle CSC in Abhängigkeit der Lagerungsdauer

#### LB4 (Umgebungsdruck, N<sub>2</sub>-Atmosphäre, 85 % r. F.)

Abbildung 43 zeigt die Daten der unter LB4 in Stickstoff und 85% r. F. gelagerten Proben. Die Schwankungen beim Porenvolumen sind mit  $\pm 4\%$  sehr gering ausgeprägt und lassen keine Veränderung in Abhängigkeit der Lagerungsdauer erkennen. Bei den sauren Oberflächenoxiden zeigt sich ähnlich wie bei LB 3 erneut nicht der erwartete Anstieg der Anzahl mit zunehmender Lagerungsdauer. Auch wenn die Werte bei einer Lagerung von acht Wochen, 16 Wochen und einem halben Jahr um etwa 10% über dem Ausgangswert liegen, so fallen die Werte nach einjähriger und 1,5-jähriger Lagerung auf den Wert der „frischen“ Aktivkohlen. Nach zweijähriger Lagerung wird ein Wert von 580  $\mu\text{mol/g}$  erreicht, der mit einer Zunahme von 25% bezogen auf den Startwert identisch zu der zweijährigen Lagerung unter LB3 ist. Die Daten zeigen somit keinen eindeutigen Trend. Vermutlich ist dies auf die hohe Anzahl an sauren Oberflächengruppen, die bereits zu Beginn der Lagerung vorliegt, zurückzuführen. Die Anzahl der nicht abgesättigten C-Atome und damit die Anzahl an aktiven Zentren sind vermutlich geringer als bei den Steinkohle- und Kokosnussbasierten Aktivkohlen. Zudem werden vermutlich Säurerester aus der chemischen Aktivierung mit Phosphorsäure vorliegen, die die Neutralisationsreaktion beeinflussen und so zu einem zusätzlichen Messfehler bei der Boehm-Titration führen könnte. Auch anhand der Exzess-Isothermen lassen sich keine weiteren Aussagen hinsichtlich der Oxidation der Oberfläche sagen. Die Verläufe sind vergleichbar und weisen ähnliche azeotrope Punkte mit einer maximalen Differenz von 0,07 auf.

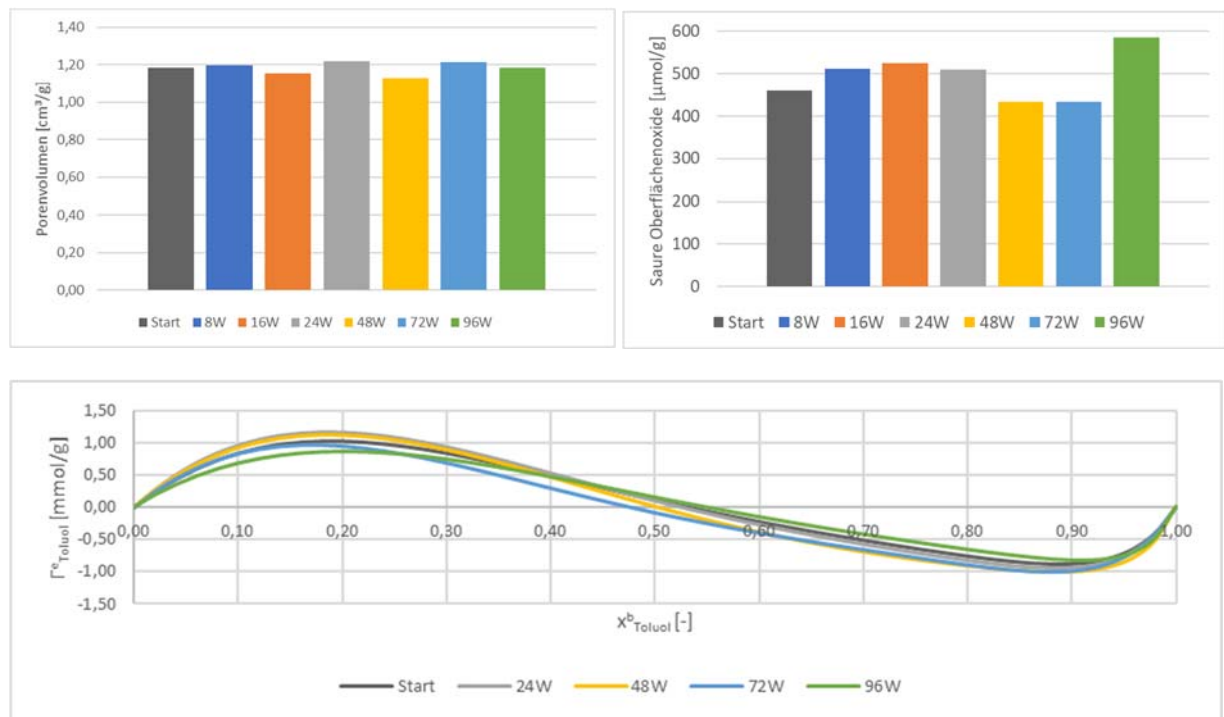


Abbildung 43: Porenvolumina (oben links), saure Oberflächenoxide (oben rechts) und Exzess-Isothermen (unten) der unter LB4 gelagerten Aktivkohle CSC in Abhängigkeit der Lagerungsdauer

#### LB5 (Umgebungsdruck, Luft, 55 % r. F.)

In Abbildung 44 sind die Ergebnisse der unter LB5 in Luft mit 55% r. F. gelagerten Proben der CSC dargestellt. Sowohl beim Porenvolumen als auch bei den sauren Oberflächenoxiden zeigt sich das gleiche Bild wie bei den vorherigen Lagerungsbedingungen an der CSC. Die Werte des Porenvolumens weisen eine Schwankungsbreite von 15% auf und liegen damit in der bekannten Größenordnung. Bei den sauren Oberflächenoxiden ist kein Trend erkennbar. Die Werte schwanken wahllos um  $\pm 15\%$  um den Wert der „frischen“ Aktivkohle. Einzig der Wert nach einer Lagerungsdauer von zwei Jahren liegt mit 575  $\mu\text{mol/g}$  analog zu LB3 und LB4 signifikant über dem Ausgangswert (+25%). Auch bei dieser Lagerungsbedingung zeigen die Exzess-Isothermen nahezu deckungsgleiche Verläufe mit ähnlichen azeotropen Punkten. Die unterschiedlichen Werte der sauren Oberflächenoxiden aus der Boehm-Titration führen infolge der generell hohen Oberflächenpolarität zu keiner Veränderung des Anteils an polaren Bindungsstellen.

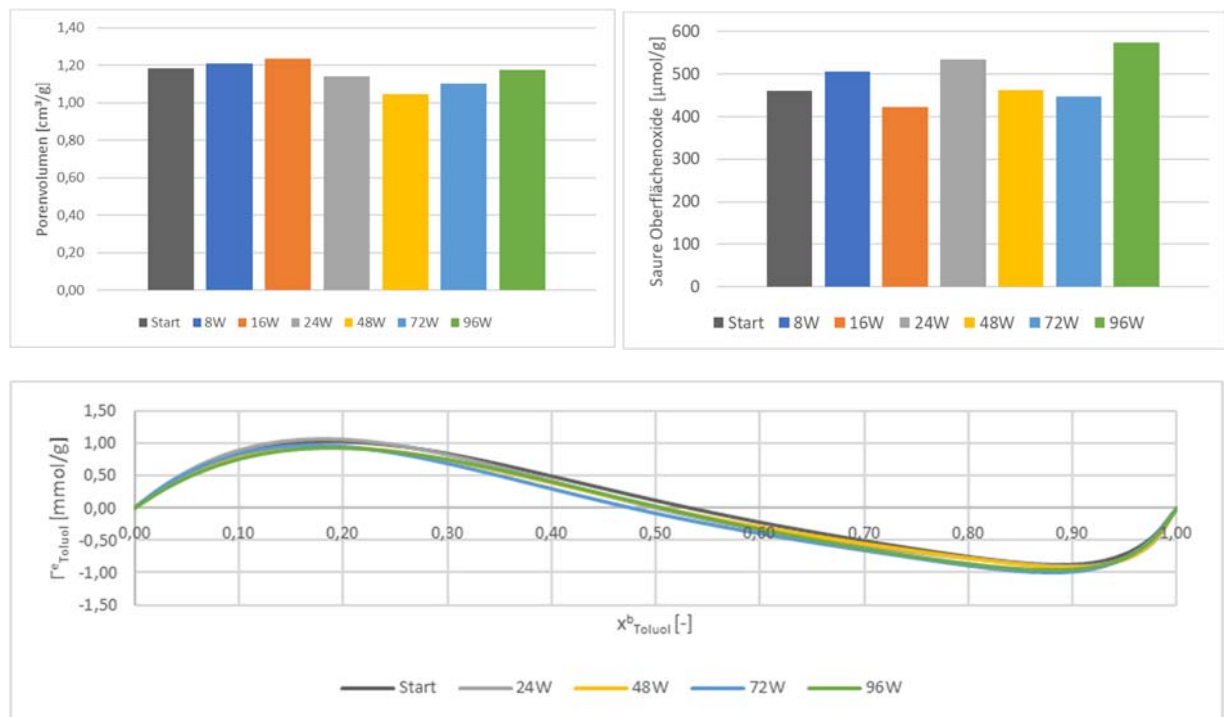


Abbildung 44: Porenvolumina (oben links), saure Oberflächenoxide (oben rechts) und Exzess-Isothermen (unten) der unter LB5 gelagerten Aktivkohle CSC in Abhängigkeit der Lagerungsdauer

#### LB6 (Umgebungsdruck, Luft, 85 % r. F.)

Abbildung 45 stellt die Ergebnisse der unter LB6 in Luft mit 85% r. F. gelagerten CSC dar. Die Porenvolumina weisen vergleichsweise geringe Schwankung von  $\pm 5\%$ , allerdings keinen Trend in Abhängigkeit der Lagerungsdauer auf. Die Schwankungen bei den sauren Oberflächenoxiden bezogen auf das „frische“ Material liegen zwischen -24% und +14%. Dabei zeigt der Wert nach 16 Wochen den stärksten Ausreißer nach unten. Analog zu den vorherigen Lagerungsbedingungen ist der Wert zum Ende der Lagerung nach zwei Jahren mit 600  $\mu\text{mol/g}$  signifikant höher im Vergleich zum Ausgangsmaterial. Mit 30% ist hier die Zunahme sogar etwas stärker ausgeprägt als bei LB3, LB4 und LB5. Allerdings wirkt sich auch diese prozentual große Zunahme nicht auf die Exzess-Isotherme auf. Die Verschiebung liegt mit einem Wert von 0,03 im Bereich des Messfehlers und ist verglichen mit den zuvor untersuchten Aktivkohlen CGF, DGF und PH50 vernachlässigbar gering.

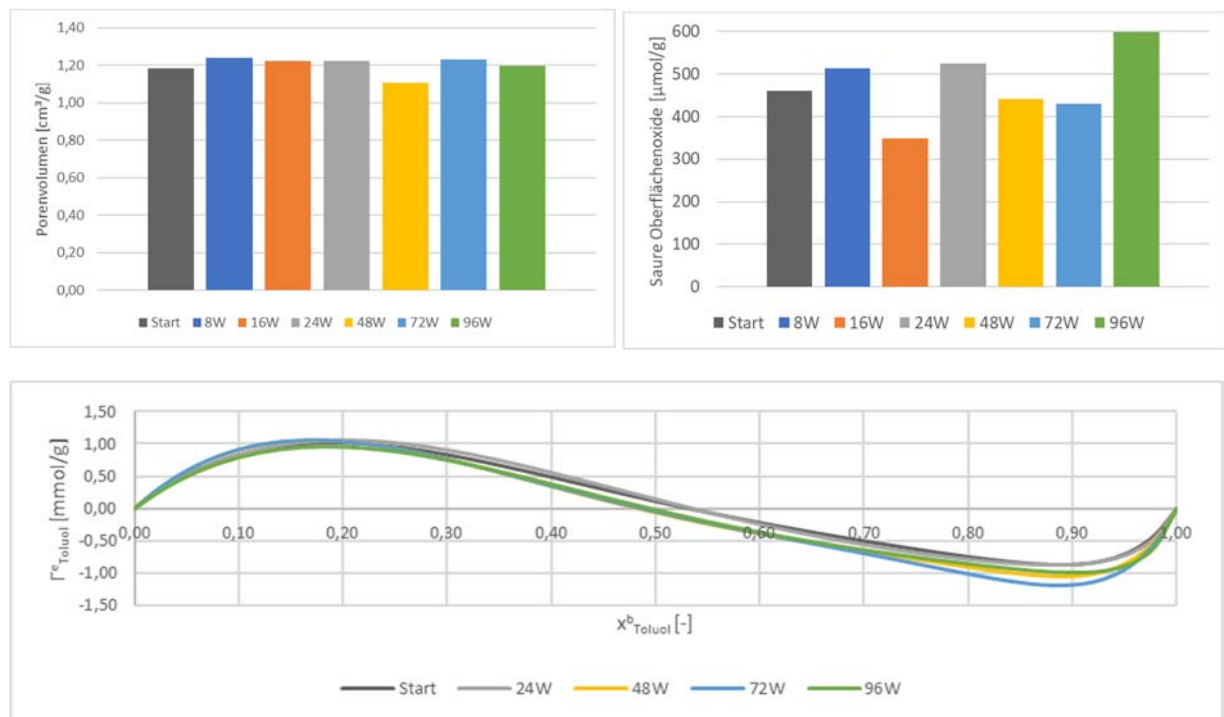


Abbildung 45: Porenvolumina (oben links), saure Oberflächenoxide (oben rechts) und Exzess-Isothermen (unten) der unter LB6 gelagerten Aktivkohle CSC in Abhängigkeit der Lagerungsdauer

#### LB7 (Halle an der FE1 – reale Umgebungsbedingungen)

Die Ergebnisse der Lagerung unter LB7 unter realen Umgebungsbedingungen in einer Halle an der FE1 sind in Abbildung 46 gezeigt. Das Porenvolumen schwankt innerhalb von 10% und folgt keinem einheitlichen Trend. Die sauren Oberflächenoxide zeigen im ersten Jahr eine geringe Zunahme von 2% und im zweiten Jahr eine weitere Zunahme auf 586 μmol/g. Damit sind die Ergebnisse vergleichbar zu den übrigen Lagerungsbedingungen. Auch die Exzess-Isothermen der „frischen“, über ein Jahr und über zwei Jahre gelagerten Aktivkohle liegen nahezu deckungsgleich und weisen ähnliche azeotrope Punkte auf. Somit lässt sich auch hier die höhere Anzahl an sauren Oberflächengruppen nicht anhand der Exzess-Isothermen bestätigen.

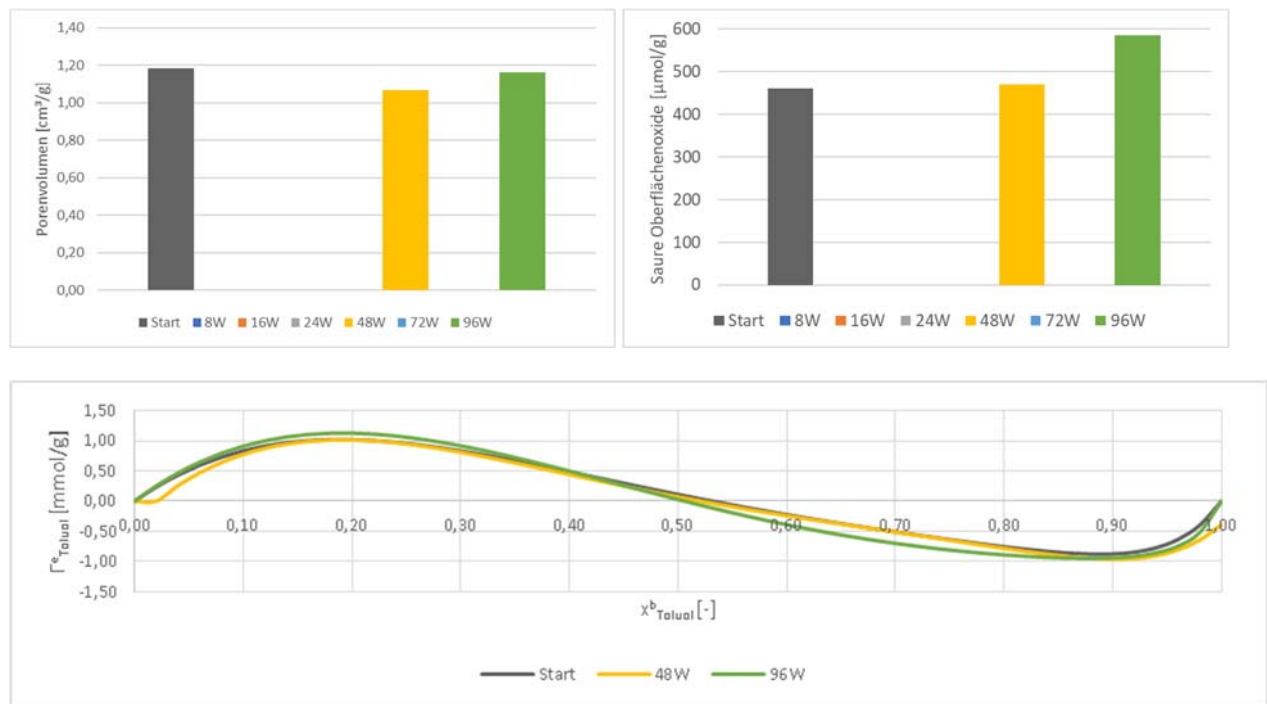


Abbildung 46: Porenvolumina (oben links), saure Oberflächenoxide (oben rechts) und Exzess-Isothermen (unten) der unter LB7 gelagerten Aktivkohle CSC in Abhängigkeit der Lagerungsdauer

#### Vergleich der unter den verschiedenen Lagerungsbedingungen gelagerten Proben zum Ende der Lagerung nach einer Dauer von 2 Jahren

Zum Abschluss der Charakterisierungen sind für die unter den sieben verschiedenen Lagerungsbedingungen über zwei Jahre gelagerten Proben der Aktivkohle CSC die Ergebnisse in Abbildung 47 dargestellt. Wie bereits an den vorherigen Aktivkohlen gezeigt, lassen sich keine lagerungsabhängigen Veränderungen hinsichtlich des Porenvolumens beobachten. Die Werte schwanken bezogen auf die „frische“ Aktivkohle zwischen -7% und +3%. Die Veränderungen der sauren Oberflächenoxide zeigen im Vergleich zu den Steinkohle- und Kokosnussbasierten Aktivkohlen eine geringere Abhängigkeit von den Lagerungsbedingungen. Während für die bisherigen Aktivkohlen jeweils etwa eine Verdopplung der Anzahl an sauren Oberflächenoxiden unter LB3 in Stickstoffatmosphäre mit 55% r. F. nachgewiesen werden konnte, beträgt die Zunahme an der CSC lediglich 25%. Noch stärker ausgeprägt sind die Veränderungen in Luft mit 85% r. F. unter LB6. Die überlagernden oxidierenden Wirkungen der hohen relativen Feuchte, die zu einer starken Porenfüllung führt, mit dem zusätzlichen Luftsauerstoff führten bei den steinkohlebasierten Aktivkohlen zu einer Zunahme der sauren Oberflächenoxide von 230% (DGF) und 330% (CGF) sowie bei der kokosnussbasierten Aktivkohlen von 150%. Bei der Holzkohle CSC hingegen kann lediglich ein Anstieg um 30% beobachtet werden. Die geringere Oxidation wird maßgeblich auf die bereits bei der „frischen“ Aktivkohle vorliegende große Anzahl an sauren Oberflächenoxiden zurückzuführen sein. Diese ist mit 460 μmol/g bereits um 75% höher im Vergleich zum höchsten Wert an den anderen Aktivkohlen (DGF LB6 nach zweijähriger Lagerung). Die geringe Oxidation über die Lagerung wird zusätzlich deutlich bei Betrachtung der sauren Oberflächenoxide nach zweijähriger Lagerung unter LB1 in Vakuum, LB2 in trockenem Stickstoff und LB7 unter realen Umgebungsbedingungen. Die Werte liegen mit etwa 535 μmol/g

bei LB1 und LB2 weniger als 10% unter den Werten der in feuchter Atmosphäre gelagerten Proben. Mit 585  $\mu\text{mol/g}$  bei LB7 liegt der Wert sogar in der gleichen Größenordnung. Anhand der Exzess-Isothermen lassen sich keine Auswirkungen der unterschiedlichen Lagerungsbedingungen ableiten. Vermutlich ist infolge der hohen Anzahl an sauren Oberflächenoxiden bei der „frischen“ Aktivkohle der Anteil an polaren Oberflächengruppen bereits so hoch, dass eine weitere Oxidation der Oberfläche keine signifikante Erhöhung der polaren Bindungsstellen bewirkt.

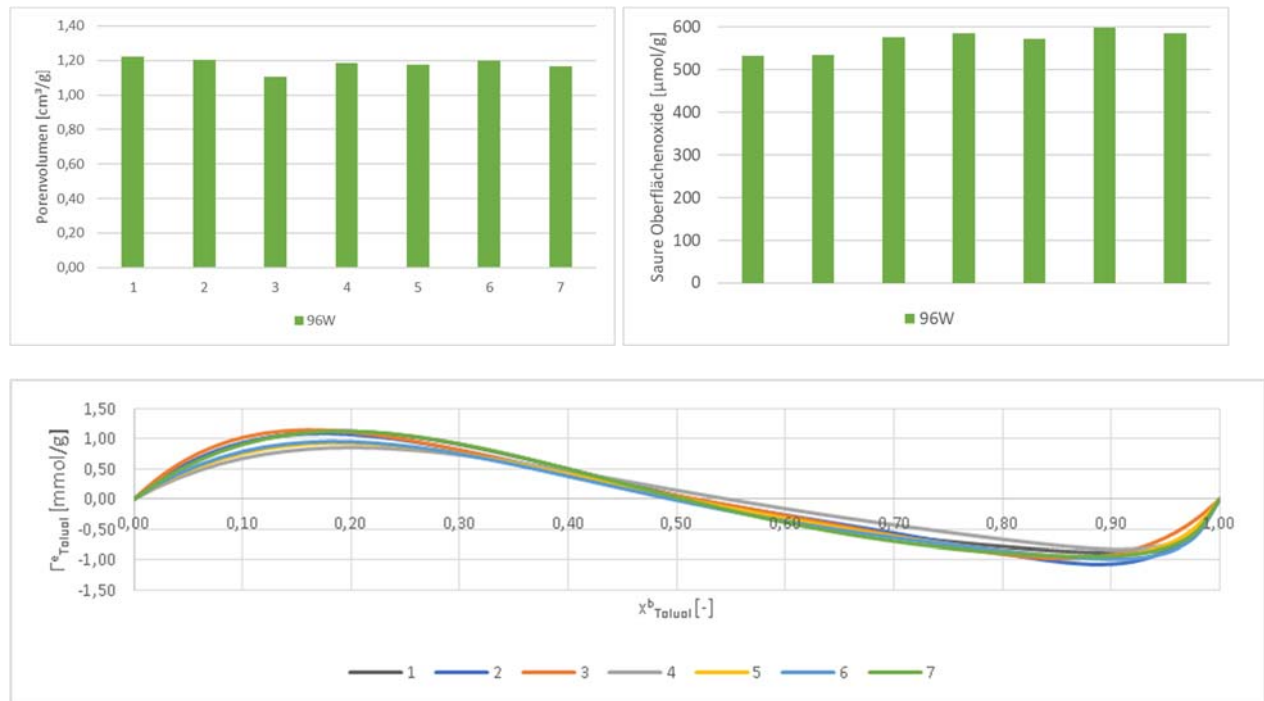


Abbildung 47: Porevolumina (oben links), saure Oberflächenoxide (oben rechts) und Exzess-Isothermen (unten) der unter den verschiedenen Lagerungsbedingungen gelagerten Aktivkohle CSC nach der maximalen Lagerungsdauer von 2 Jahren

Zusammenfassend lässt sich somit für die Holzkohle CSC festhalten, dass diese im Vergleich zu den anderen Aktivkohlen die geringste lagerungsbedingte Alterung zeigt. Die geringen Unterschiede im Porenvolumen, der Anzahl an sauren Oberflächenoxiden sowie den mittels Exzess-Isothermen ermittelten Adsorptionseigenschaften zeigt, dass keine besonderen Anstrengungen bei der Lagerung dieser Holzkohle unternommen werden müssen. Da die Untersuchungen jedoch alle an konditionierten Proben unternommen wurden, kann der Einfluss der starken Porenfüllung insbesondere bei hoher relativer Feuchte anhand der vorliegenden Daten der Charakterisierung nicht bewertet werden. Infolge der starken Porenfüllung insbesondere bei 85% r. F. sollte die Aktivkohle allerdings vor der Anwendung auf jeden Fall konditioniert werden. Ist eine Konditionierung der Probe vor dem Einsatz nicht möglich, wie es beispielsweise in der Anwendung in Sicherheitssystemen der Fall ist, sollte eine trockene Atmosphäre verwendet werden.



### 3.5. Charakterisierung neuer und gelagerter Aktivkohle hinsichtlich ihrer Sorptionskapazitäten - AP4 (IUTA)

Ziel von Arbeitspaket 4 war die systematische Ermittlung der Sorptionskapazitäten der vier Aktivkohlen im Neuzustand und nach Lagerung für verschiedene Adsorptive. Die Auswahl der Prüfsubstanzen, zunächst für die Untersuchungen an den Aktivkohlen im Neuzustand, erfolgte u. a. nach dem Adsorptionsmechanismus (Physisorption oder Chemisorption), dem chemischen Charakter (z. B. organisch, anorganisch, sauer, basisch) und der Relevanz des Gases in der Adsorptionstechnik und speziell für Sicherheitsfilter. Es wurden drei VOC als physisorbierende Adsorptive ausgewählt, Propan, n-Butan und Toluol. Toluol und n-Butan sind in der Adsorptionstechnik etablierte Prüfgase und Propan als Kältemittel kann für Sicherheitsfilter eine Zielkomponente darstellen. Als Vertreter der sauren Gase wurden Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) und Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) und als basisches Gas Ammoniak (NH<sub>3</sub>) ausgewählt. Diese drei anorganischen Gase sind Prüfgase für adsorptive Filter im Bereich Innenraumluft, NO<sub>2</sub> ist darüber hinaus als Schadgas in der Außenluft von Bedeutung. Die Bedeutung von SO<sub>2</sub> in der Außenluft hat generell zwar deutlich abgenommen, für Brennstoffzellen können jedoch auch geringe Konzentrationen SO<sub>2</sub> in der Außenluft zu Leistungseinbußen führen. In der folgenden Tabelle 1 sind charakteristische Eigenschaften der Adsorptive aufgeführt.

Tabelle 3: Eigenschaften der Adsorptive

	<b>Propan</b>	<b>n-Butan</b>	<b>Toluol</b>	<b>Stickstoffdioxid</b>	<b>Schwefeldioxid</b>	<b>Ammoniak</b>
Summenformel	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
Kennzeichen	VOC, Alkan	VOC, Alkan	VOC, Aromat	saures Gas	saures Gas	basisches Gas
Molekülmasse	44,10 g/mol	58,12 g/mol	92,14 g/mol	46,01 g/mol	64,06 g/mol	17,03 g/mol
Dampfdruck bei 20 °C	8400 hPa	2081 hPa	29 hPa	963 hPa	3271 hPa	8573 hPa
Dipolmoment	0,084 D	0 D	0,375 D	0,631 D	1,633 D	1,472 D
Wasserlöslichkeit bei 20 °C	75 mg/l	61 mg/l	520 mg/l	Hydrolyse in Wasser	113 g/l	531 g/l

Die Ermittlung der Sorptionskapazitäten erfolgte, wie unter 3.1.3 beschrieben, mit Hilfe von Durchbruchversuchen. Diese wurden in Adsorbern mit einem Innendurchmesser von 50 mm durchgeführt. Die Testbedingungen bei den Durchbruchversuchen waren:

Temperatur                      23 °C,  
relative Luftfeuchte        50 %,  
Anströmgeschwindigkeit 0,2 m/s.

Die Adsorptivkonzentrationen, mit denen die Aktivkohleproben angeströmt wurden, betrugen für:

Propan, n-Butan und Toluol 80 ppm,  
SO<sub>2</sub>                                18 ppm,  
NO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub>                30 ppm.



Als Sorbensmenge für die einzelnen Durchbruchversuche waren ursprünglich für alle Adsorptive jeweils 2 g vorgesehen. Wegen der geringen Reproduzierbarkeit der Durchbruchkurven von n-Butan und Toluol wurde die Sorbensmenge bei den Versuchen mit diesen Testgasen auf 6 g erhöht, um so den Einfluss von Inhomogenitäten beim Probenmaterial auszugleichen. Die beschafften Aktivkohlemengen reichten nicht aus, um sämtliche vorgesehenen Versuche mit 6-g-Proben durchzuführen. Deshalb wurden die jeweiligen Probenmengen für die Durchbruchversuche mit den anorganischen Adsorptiven bei 2 g belassen.

Die Durchbruchversuche mit den VOC und mit  $\text{NH}_3$  wurden bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes durchgeführt. Das führte bei den Versuchen mit Propan zu Versuchszeiten von unter 20 Minuten, bei n-Butan von ca. zwei Stunden, bei Toluol bis zu 12 Stunden. Ammoniak brach durch drei der untersuchten Aktivkohlen innerhalb von 10 Minuten vollständig durch. Nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes wurde die Gleichgewichtsbeladung der Aktivkohlen für das jeweilige Adsorptiv bei der entsprechenden Konzentration, Temperatur und Luftfeuchte berechnet und als Vergleichsparameter bei der Ermittlung des Einflusses der Lagerungsart und -dauer verwendet. Die Bezeichnungen Beladung und Kapazität werden synonym verwendet und bezeichnen das Verhältnis von adsorbierter Masse des Adsorptivs zu Aktivkohle.

Für die Adsorptive  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_2$  wurde die Beladung nach zwei Stunden Versuchszeit des Durchbruchversuches als Vergleichsparameter verwendet. Der Grund hierfür ist das Durchbruchverhalten der beiden Gase. Bei der Testsubstanz  $\text{NO}_2$  weisen die Durchbruchkurven zu Beginn einen relativ steilen Anstieg auf, der sich danach quasi linear mit so geringer Steigung fortsetzt, dass die Versuchszeit zum Erreichen eines vollständigen Durchbruchs mehrere Tage dauern kann. Bei der Testsubstanz  $\text{SO}_2$  ist dieses Verhalten noch ausgeprägter, die Durchbruchkurve verharrt nach dem Anfangsanstieg auf einer Art Plateau.

Bei der  $\text{NO}_2$ -Abscheidung ist darüber hinaus zu berücksichtigen, dass es bei den Durchbruchversuchen an Aktivkohlen durch eine katalytische Reaktion zu einer mehr oder weniger großen Freisetzung von Stickstoffmonoxid ( $\text{NO}$ ) kommt [30]. Diese Freisetzung ist unerwünscht und muss bei der Beurteilung der  $\text{NO}_2$ -Abscheidung berücksichtigt werden. Aus diesem Grund wurden bei der Versuchsdurchführung auch die  $\text{NO}$ -Konzentrationen gemessen und bei der Auswertung die während einer Versuchsdauer von zwei Stunden freigesetzte  $\text{NO}$ -Menge und die im Reingas gemessene maximale  $\text{NO}$ -Konzentration als weitere Leistungsparameter ermittelt. Zum Vergleich der Abscheideleistung wurden die nach zwei Stunden Versuchszeit abgeschiedenen Menge des Summenparameters  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}_x = \text{NO}_2 + \text{NO}$ ) bezogen auf die Masse der durchströmten Sorbensprobe als Prozentwert herangezogen.

### 3.5.1. Sorptionskapazitäten neuer Aktivkohlen

Zu Beginn des Forschungsvorhabens wurden die Sorptionskapazitäten der vier Aktivkohlen im Neuzustand mit den sechs Adsorptiven Propan, n-Butan, Toluol, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> ermittelt. In der Regel wurden die Durchbruchversuche mindestens einmal an einer weiteren Probe wiederholt. Die Ergebnisse werden zunächst nacheinander für die verschiedenen Testgase dargestellt und im Anschluss in einem kurzen Fazit zusammengefasst. Die zur Bewertung der Ergebnisse relevanten Eigenschaften der Aktivkohlen im Neuzustand sind in Tabelle 4 noch einmal zusammengestellt.

*Tabelle 4: Eigenschaften der Aktivkohlen im Neuzustand*

<b>Aktivkohle</b>	<b>BET-Oberfläche</b>	<b>Mikroporenvolumen</b>	<b>Oberflächenpolarität*</b>
	<b>[m<sup>2</sup>/g]</b>	<b>[cm<sup>3</sup>/g]</b>	<b>[μmol/g]</b>
<b>CGF</b>	940	0,4	52
<b>DGF</b>	800	0,3	58
<b>PH50</b>	1040	0,4	103
<b>CSC</b>	1820	0,7	460

\* ausgedrückt durch die Menge der sauren Oberflächenoxide

### 3.5.1.1. Propan

Die Sorptionskapazitäten der vier verschiedenen Aktivkohlen für das sehr leicht flüchtige Propan (Dampfdruck bei 23 °C 9,0 bar) sind äußerst gering. In Abbildung 48 sind die aus den jeweils zwei Versuchen gemittelten Durchbruchskurven bei den angegebenen Versuchsbedingungen abgebildet. Der vollständige Durchbruch ist bei allen Aktivkohlen in weniger als 17 Minuten erreicht, bei der CSC-Aktivkohle bereits nach 8 Minuten. Dementsprechend gering sind die adsorbierten Propanmassen und die sich daraus ergebenden Werte für die Gleichgewichtskapazitäten von deutlich unter einem Prozent. Für die weitere Bearbeitung des Forschungsvorhabens wurde Propan als Testgas ausgeschlossen, da Veränderungen der Adsorptionskapazität bei den geringen absoluten Werten schwierig zu bewerten sind.

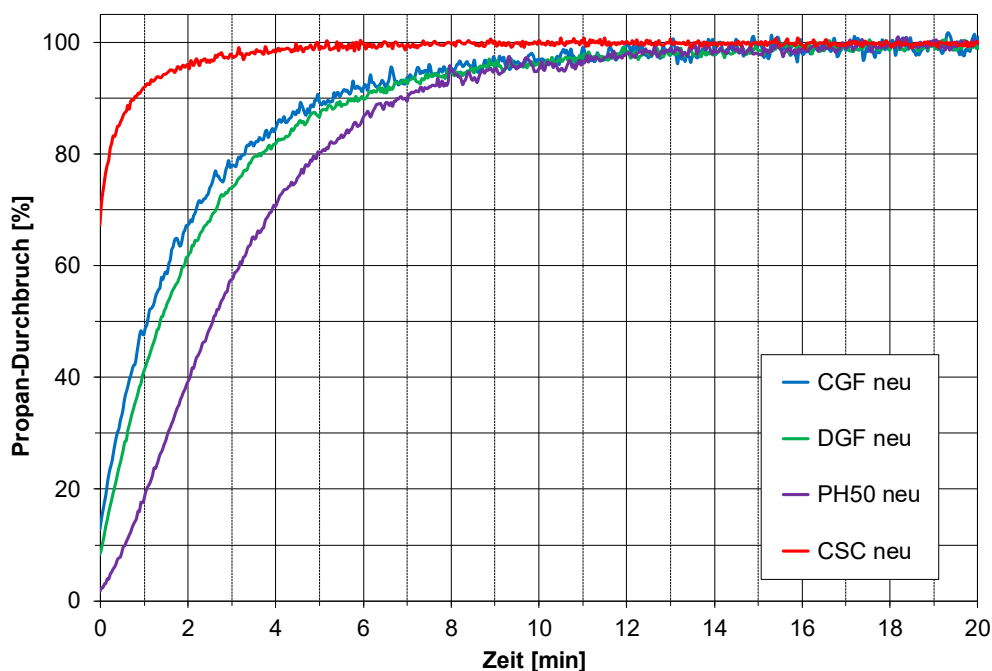


Abbildung 48: Durchbruchskurven von Propan durch die vier Aktivkohlen im Neuzustand (80 ppm Propan, 23 °C, 50 % r. F., 0,2 m/s, 2 g Sorbens)

### 3.5.1.2. n-Butan

Die Sorptionskapazitäten der vier verschiedenen Aktivkohlen sind auch für n-Butan gering, das in der homologen Reihe der Alkane auf Propan folgt und mit einem Dampfdruck von 2,3 bar bei 23 °C ebenfalls leicht flüchtig ist. Abbildung 49 zeigt die einzelnen Durchbruchskurven bei den angegebenen Versuchsbedingungen durch die verschiedenen Aktivkohleproben von jeweils 6 g, die eine zufriedenstellende Wiederholbarkeit aufweisen. Wegen der mangelhaften Wiederholbarkeit der ersten Versuche mit 2 g Sorbensmasse wurde nach zahlreichen Vorversuchen die Probenmenge auf 6 g erhöht.

Die Kapazität der CSC-Aktivkohle auch für n-Butan am geringsten im Vergleich zu den anderen Aktivkohlen, der vollständige Durchbruch ist in ca. 30 Minuten erreicht. Bei den anderen drei Aktivkohlen erfolgt der vollständige Durchbruch erst nach ca. zwei Stunden.

Die mit Hilfe der Durchbruchsergebnisse berechneten Gleichgewichtskapazitäten (angegeben als Verhältnis der adsorbierten n-Butan-Masse zur Masse der Aktivkohleprobe in Prozent) der vier Sorbentien für 80 ppm n-Butan bei 23 °C und 50 % r. F. betragen zwischen 0,6 % (CSC) und 4,2 % (PH50). Die Kapazitäten der beiden auf Steinkohle basierenden und wasserdampf-aktivierten Aktivkohlen CGF und DGF liegen bei 3,2 % und 2,7 %.

Gleichgewichtskapazitäten von 3-4 % für 80 ppm n-Butan bei Umgebungsbedingungen liegen bei vielen Aktivkohlen im Durchschnitt, wie Erfahrungen aus einem vorangegangenen Forschungsprojekt zur Adsorption von n-Butan an Aktivkohlen für Kfz-Innenraumfilter gezeigt hat [31, Abschlussbericht siehe [https://www.iuta.de/igf-docs/abschlussbericht\\_13766.pdf](https://www.iuta.de/igf-docs/abschlussbericht_13766.pdf)].

Die geringere Kapazität der DGF-Aktivkohle im Verhältnis zur CGF-Aktivkohle ist aufgrund der Struktureigenschaften nachvollziehbar, sie besitzt eine etwas geringere BET-Oberfläche (800 m<sup>2</sup>/g) und ein geringfügig kleineres Mikroporenvolumen (0,3 cm<sup>3</sup>/g) als die CGF-Aktivkohle (940 m<sup>2</sup>/g, 0,4 cm<sup>3</sup>/g). Analog ist auch die noch etwas höhere Kapazität der PH50-Aktivkohle zu erklären, bei einem vergleichbaren Mikroporenvolumen von 0,4 cm<sup>3</sup>/g weist sie eine höhere BET-Oberfläche von 1040 m<sup>2</sup>/g auf. Die äußerst geringe Abscheidung von n-Butan an der CSC-Aktivkohle kann nicht auf deren strukturelle Eigenschaften zurückgeführt werden, da sie mit Abstand die größte BET-Oberfläche (1820 m<sup>2</sup>/g) und das größte Mikroporenvolumen (0,7 cm<sup>3</sup>/g) besitzt. Als Grund ist vielmehr die sehr große Menge der sauren Oberflächenoxide (460 µmol/g) dieser Aktivkohle anzusehen, die zu einer deutlich höheren Polarität der Oberfläche führen, die der Adsorption des quasi unpolaren n-Butan-Moleküls entgegensteht.

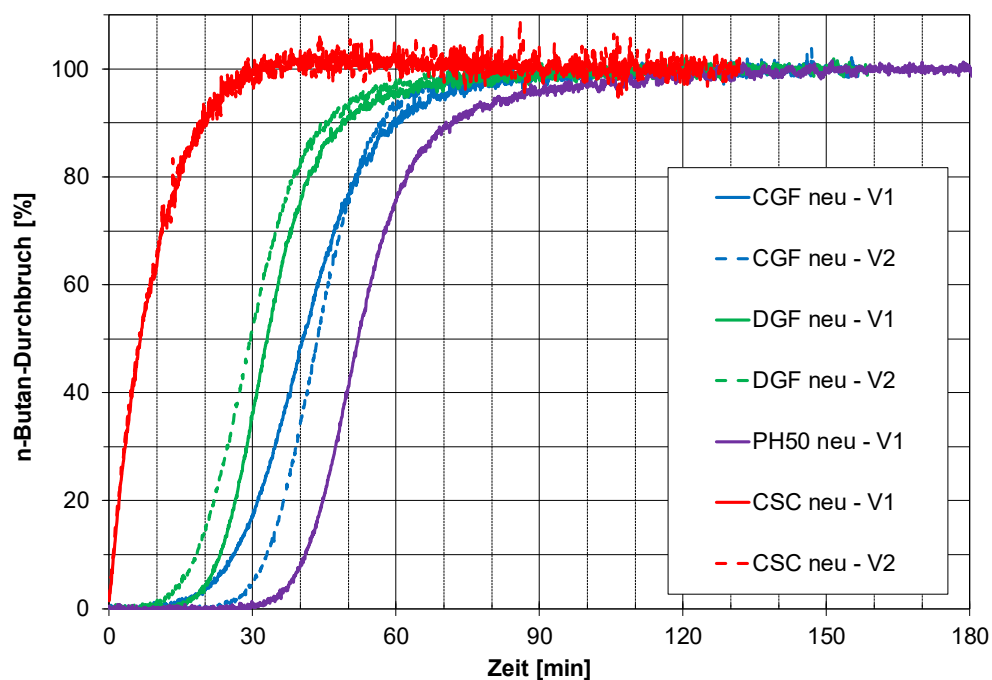


Abbildung 49: Durchbruchkurven von n-Butan durch die vier Aktivkohlen im Neuzustand (80 ppm n-Butan, 23 °C, 50 % r. F., 0,2 m/s, 6 g Sorbens)

### 3.5.1.3. Toluol

Das VOC Toluol mit der aromatischen Ringstruktur und einem Dampfdruck von 29 hPa bei 20 °C wird generell an Aktivkohlen besser adsorbiert als die kurzkettigen Alkane Propan und n-Butan. Das zeigt sich unter anderem daran, dass die Durchbruchversuche bis zum Erreichen des vollständigen Durchbruchs wesentlich länger dauern als bei den Alkanen. In Abbildung 50 sind die einzelnen Durchbruchkurven von Toluol bei den angegebenen Versuchsbedingungen durch die verschiedenen Aktivkohleproben von jeweils 6 g dargestellt. Die Wiederholbarkeit der zuerst durchgeführten Durchbruchversuche mit Toluol an Proben von jeweils 2 g war nicht ausreichend. Zur Erhöhung der Reproduzierbarkeit wurde wie zuvor für das Adsorptiv n-Butan ebenfalls nach zahlreichen Vorversuchen die Probenmenge auf 6 g erhöht.

Abbildung 50 zeigt, dass die CSC-Aktivkohle dem vollständigen Durchbruch von Toluol am längsten standhält. Es dauerte bei dieser Aktivkohle ca. 12 Stunden bis der Gleichgewichtszustand erreicht wurde. Der Durchbruch durch die CGF- und die DGF-Aktivkohle erfolgte nur wenig schneller. Deutlich schneller hingegen, bereits nach 5 Stunden Versuchsdauer, war das Gleichgewicht bei den PH50-Proben erreicht.

Daraus resultierten folgende Gleichgewichtskapazitäten für 80 ppm Toluol bei 23 °C und 50 % r. F.: CGF – 25 %, DGF – 22 %, PH50 – 15 % und CSC – 28 %. Damit bilden die ausgewählten Aktivkohlen den üblichen Bereich der Gleichgewichtskapazitäten von handelsüblichen Aktivkohlen für 80 ppm Toluol bei Umgebungsbedingungen ab, der zwischen 20-30 % liegt. Die Erfahrungswerte für die Toluoladsorption stammen ebenfalls aus vorangegangenen Forschungsprojekten zur Adsorption von Toluol an Aktivkohlen für Kfz-Innenraumfilter und Raumluftfilter [31, Abschlussbericht siehe [https://www.iuta.de/igf-docs/abschlussbericht\\_13766.pdf](https://www.iuta.de/igf-docs/abschlussbericht_13766.pdf)]

Bei der Adsorption von Toluol weist die CSC-Aktivkohle mit der größten BET-Oberfläche, dem ausgedehntesten Mikroporenvolumen und den meisten sauren Oberflächenoxiden gegenüber den anderen Sorbentien die größte Kapazität auf. Der positive Einfluss von BET-Oberfläche und Mikroporenvolumen überwiegt bei der Toluoladsorption anders als bei Adsorption von Propan und Butan den Einfluss der sauren Oberflächenoxide dieser Aktivkohle. Weiterhin ist in Abbildung 50 zu beobachten, dass Toluol durch die PH50-Aktivkohle, anders als die BET-Oberfläche und das Mikroporenvolumen vermuten lassen, am schnellsten durchbrechen. Die Ursache hierfür kann aus den Strukturdaten nicht abgeleitet werden.

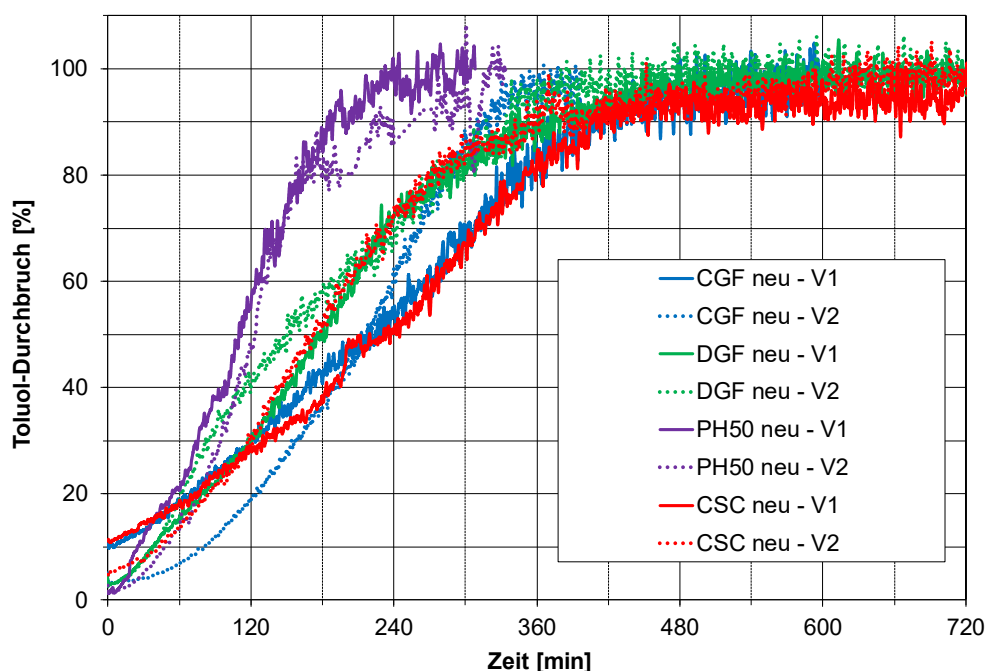


Abbildung 50: Durchbruchkurven von Toluol durch die vier Aktivkohlen im Neuzustand (80 ppm Toluol, 23 °C, 50 % r. F., 0,2 m/s, 6 g Sorbens)

### 3.5.1.4. Stickstoffdioxid

Das anorganische Gas Stickstoffdioxid weist wie bereits beschrieben bei der Adsorption an Aktivkohle eine Besonderheit auf. Bei dem Adsorptionsprozess wird ein nicht unerheblicher Teil des zugeführten  $\text{NO}_2$  katalytisch zu  $\text{NO}$  reduziert und praktisch direkt wieder freigesetzt, weil die Adsorptionskapazitäten von nicht speziell imprägnierten Aktivkohlen für  $\text{NO}$  sehr gering sind. Bei dem Durchbruchversuch äußert sich das darin, dass im Reingas  $\text{NO}$  detektiert wird, obwohl nur  $\text{NO}_2$  zudosiert wird. Abhängig von der Rohgaskonzentration des  $\text{NO}_2$  und den Aktivkohleeigenschaften durchläuft die  $\text{NO}$ -Reingaskonzentrationskurve ein mehr oder weniger ausgeprägtes Maximum und sinkt im weiteren Versuchsverlauf auf einen konstanten Wert ab [32]. Da sich der Durchbruch von Stickstoffdioxid häufig nur sehr langsam dem Wert von 100 % annähert und mit den Versuchsergebnissen lediglich mögliche Änderungen beim Adsorptionsverhalten nach Lagerung ermittelt werden sollten, wurden die Durchbruchversuche auf zwei Stunden begrenzt.

Abbildung 51 zeigt den Vergleich der bei den angegebenen Versuchsbedingungen ermittelten  $\text{NO}_2$ -Durchbruchkurven durch 2-g-Proben der vier untersuchten Aktivkohlen im Neuzustand. Die Wiederholbarkeit wurde bis auf die Versuche an den Proben der DGF-Aktivkohle als akzeptabel eingestuft. Bei den Versuchen mit den DGF-Proben wurde der Wiederholungsversuch 2 als Ausrutscher gewertet und auf die Inhomogenität der Proben zurückgeführt. Er wurde nicht für die weitere Auswertung herangezogen. Nach zwei Stunden Versuchszeit liegt der  $\text{NO}_2$ -Durchbruch der Aktivkohlen CGF, DGF und PH50 bei ungefähr 40 % und der CSC bei 55 %. Abbildung 52 gibt die bei den Durchbruchversuchen gemessenen  $\text{NO}$ -Reingaskonzentrationen wieder. Zu beobachten sind maximale  $\text{NO}$ -Reingaskonzentrationen von bis zu 11 ppm. Ähnlich hohe Konzentrationswerte von  $\text{NO}$  im Reingas und Durchbruchswerte wurden bei einem vorangegangenen Forschungsprojekt zur Adsorption von Stickoxiden an Aktivkohlen für Kfz-Innenraumfilter unter vergleichbaren Versuchsbedingungen ermittelt [Abschlussbericht siehe <https://www.iuta.de/igf->

docs/abschlussbericht\_kfz-innenraumfilter-ii.pdf]. Besonders ausgeprägt ist das Maximum bei der Phosphorsäure aktivierten CSC-Aktivkohle.

Die Durchbruchversuche führten zu folgenden Massenbeladungen der Sorbensproben mit  $\text{NO}_x$  nach zwei Stunden Versuchszeit als Vergleichsparameter: CGF 3,7 %, DGF 2,9 %, PH50 4,0 % und CSC 1,8 %. Die Massenbeladung mit  $\text{NO}_x$  wurde als Vergleichsparameter ausgewählt, um die Freisetzung von NO während der  $\text{NO}_2$ -Adsorption mit zu berücksichtigen.

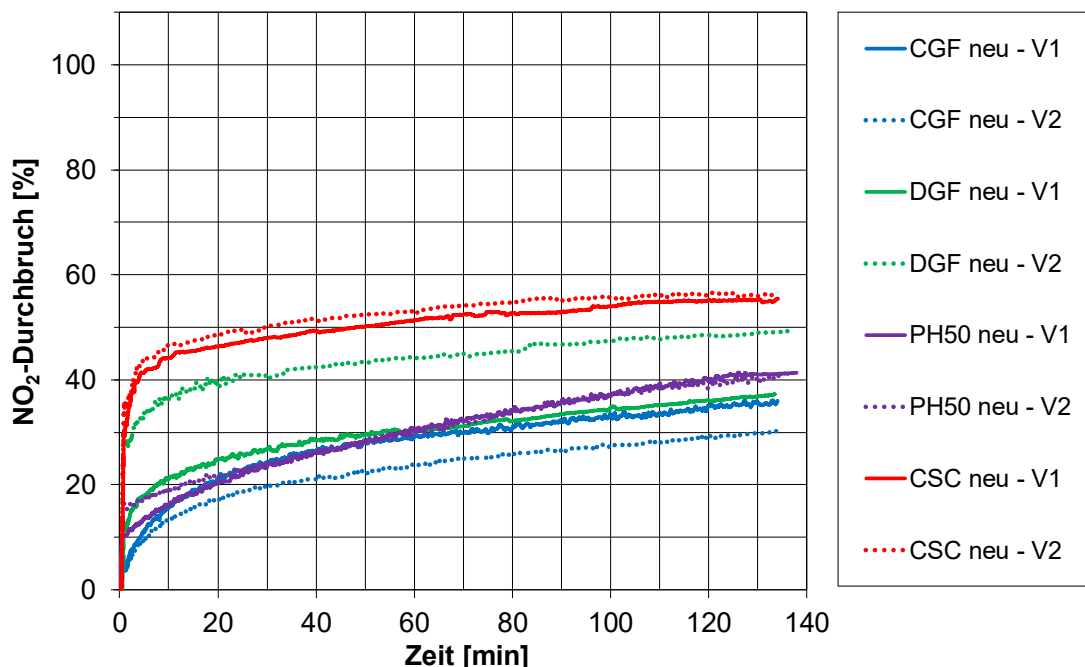


Abbildung 51: Durchbruchkurven von  $\text{NO}_2$  durch die vier Aktivkohlen im Neuzustand (30 ppm  $\text{NO}_2$ , 23 °C, 50 % r. F., 0,2 m/s, 2 g Sorbens)

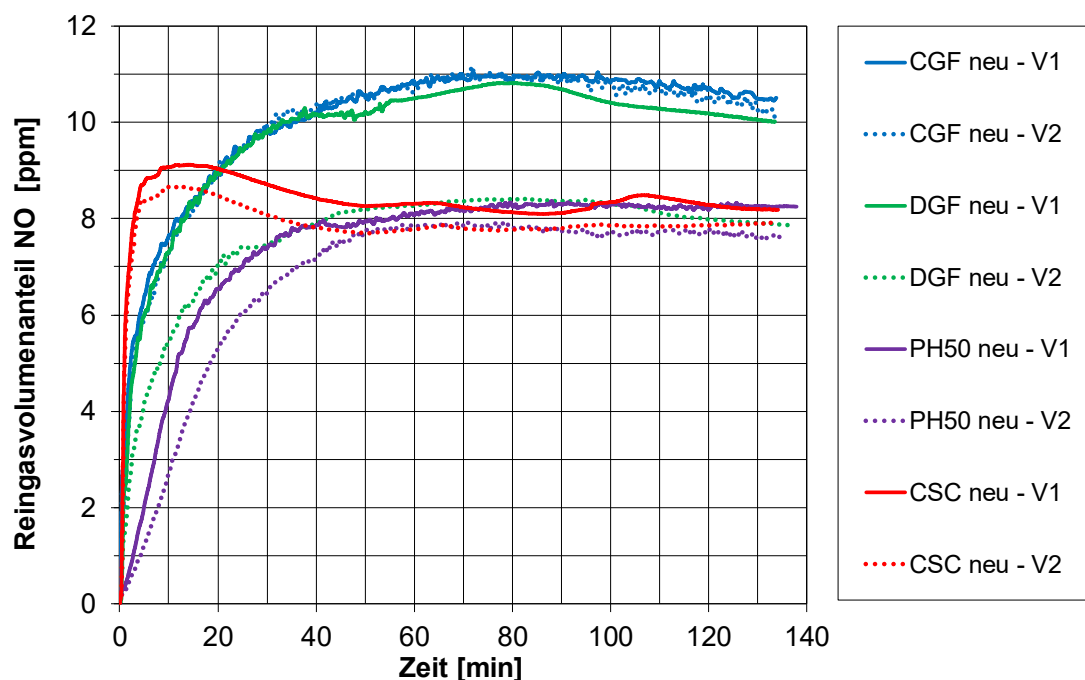


Abbildung 52: Verläufe des Reingasvolumenanteils von NO während der Durchbruchversuche an den vier Aktivkohlen im Neuzustand (30 ppm  $\text{NO}_2$ , 23 °C, 50 % r. F., 0,2 m/s, 2 g Sorbens)

### 3.5.1.5. Schwefeldioxid

Durchbruchskurven von  $\text{SO}_2$  als Adsorptiv durch Aktivkohleschüttungen weisen in der Regel einen relativ steilen Anstieg zu Beginn der Beladung auf und haben nach dem Erreichen einer Art von Plateauwert nur noch einen geringen Anstieg. Genau dieses Verhalten gegenüber  $\text{SO}_2$  zeigen auch die vier untersuchten Aktivkohlen [33].

In Abbildung 53 sind die Durchbruchskurven von 30 ppm  $\text{SO}_2$  durch 2-g-Proben der Adsorbentien bei 23 °C, 50 % r. F. und 0,2 m/s Anströmgeschwindigkeit abgebildet. Die Wiederholbarkeit der Versuche ist zufriedenstellend. Der Durchbruch von  $\text{SO}_2$  durch die PH50-Aktivkohle ist am geringsten, nach zwei Stunden liegt er bei unter 60 %. Die  $\text{SO}_2$ -Abscheidung an den CGF- und den DGF-Proben ist ungefähr gleich groß, der Durchbruch nach zwei Stunden beträgt ca. 75 %. Die geringste Abscheideleistung für  $\text{SO}_2$  und damit den höchsten Durchbruch nach zwei Stunden weist die CSC-Aktivkohle mit knapp 90 % auf. Die Beladung der verschiedenen Aktivkohlen mit  $\text{SO}_2$  betrug nach zwei Stunden: CGF und DGF 2,1 %, PH50 3,6 % und CSC 1,3 %.

Da Schwefeldioxid von den ausgewählten Adsorptiven neben n-Butan, Toluol und  $\text{NO}_2$  eine etwas geringere anwendungstechnische Relevanz besitzt, wurde mit Zustimmung der Mitglieder des Projektbegleitenden Ausschusses beschlossen, dass die Bestimmung der Sorptionskapazitäten reduziert wird auf die 2-Jahres-Proben. Dadurch wurde Sorbens eingespart für die Versuche mit n-Butan und Toluol, für die nachträglich größere Sorbensmengen nötig wurden.

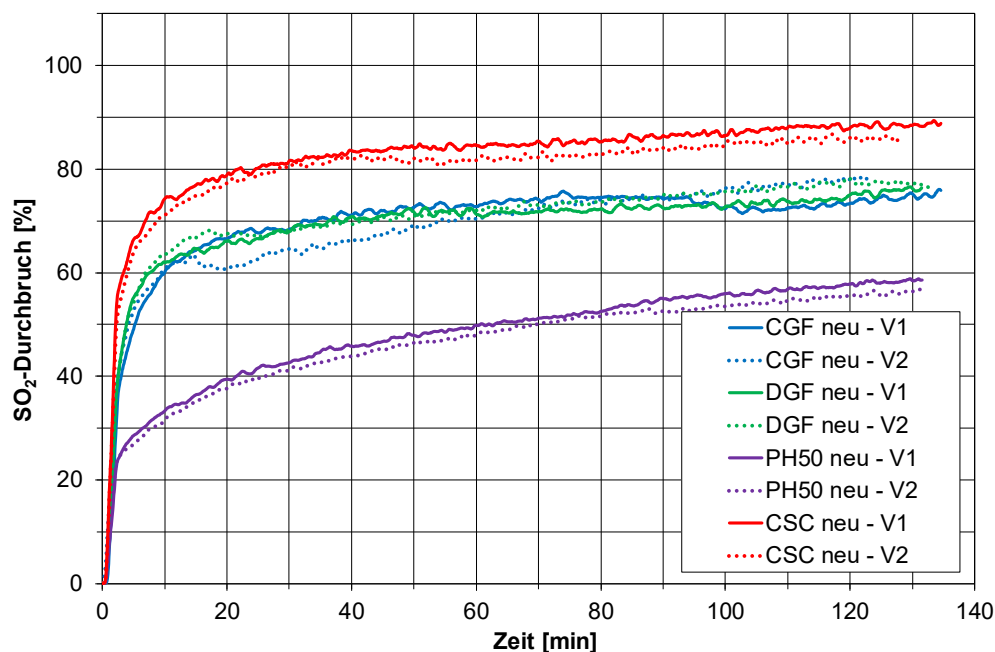


Abbildung 53: Durchbruchskurven von  $\text{SO}_2$  durch die vier Aktivkohlen im Neuzustand (18 ppm  $\text{SO}_2$ , 23 °C, 50 % r. F., 0,2 m/s, 2 g Sorbens)



### 3.5.1.6. Ammoniak

Ammoniak wird im Wesentlichen durch Chemisorption abgeschieden. Nicht imprägnierte Aktivkohlen weisen daher üblicherweise nur sehr geringe Kapazitäten für die Abscheidung von  $\text{NH}_3$  auf, was durch die Versuchsergebnisse bestätigt wurde. Abbildung 54 zeigt die, eine sehr gute Wiederholbarkeit aufweisenden, Durchbruchkurven von 30 ppm  $\text{NH}_3$  durch 2-g-Proben der vier verschiedenen untersuchten Aktivkohlen bei 23 °C, 50 % r. F. und 0,2 m/s Anströmgeschwindigkeit. Nur die CSC-Aktivkohle hält  $\text{NH}_3$  überhaupt wahrnehmbar zurück. Der vollständige Durchbruch wird bei dieser Aktivkohle nach 80 Minuten erreicht, bei den anderen drei Aktivkohlen erfolgt er bereits nach weniger als 10 Minuten. Die Gleichgewichtskapazität der CSC-Aktivkohle für Ammoniak beträgt unter den gegebenen Bedingungen jedoch auch nur 0,25 %, bei den anderen Aktivkohlen ist sie quasi gleich Null. Die etwas höhere Kapazität der mit Phosphorsäure aktivierten CSC-Aktivkohle wird auf die mit der Boehm-Titration bestimmte deutlich größere Anzahl an polaren Gruppen auf der inneren Oberfläche zurückgeführt, da diese als Reaktionspartner für das Ammoniak zur Verfügung stehen.

Wegen des insgesamt mangelnden Adsorptionsvermögens der Aktivkohlen für Ammoniak wurde dieses als Testgas für die weitere Bearbeitung des Forschungsvorhabens ausgeschlossen.

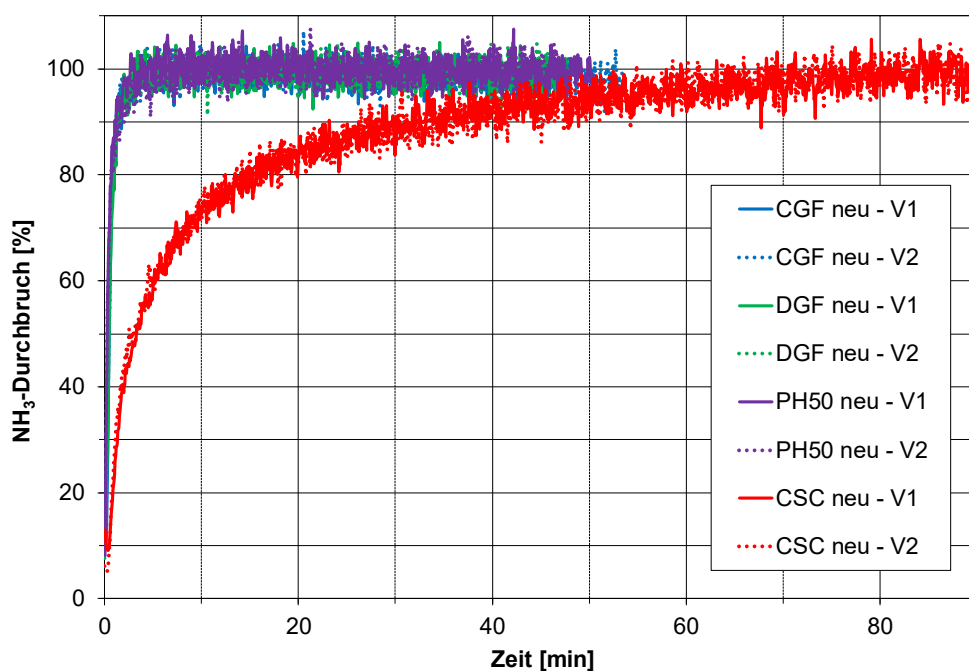


Abbildung 54: Durchbruchkurven von  $\text{NH}_3$  durch die vier Aktivkohlen im Neuzustand (30 ppm  $\text{NH}_3$ , 23 °C, 50 % r. F., 0,2 m/s, 2 g Sorbens)

### 3.5.1.7. Fazit zur Sorptionskapazität von Aktivkohlen im Neuzustand

Mit der Hilfe von Durchbruchversuchen wurden die Sorptionskapazitäten von vier verschiedenen Aktivkohlen im Neuzustand für sechs Adsorptive, Propan, n-Butan, Toluol, Toluol, Stickstoffdioxid, Schwefeldioxid und Ammoniak ermittelt. Das Adsorptionsverhalten der Aktivkohlen bildete das Spektrum der Leistungsfähigkeit von kommerziell verfügbaren Aktivkohlen gut ab.

Abbildung 55 zeigt zur Erläuterung als Beispiel die Durchbruchkurven aller sechs Adsorptive durch Proben der Aktivkohle CGF im Neuzustand. Es ist erkennbar, dass der vollständige Durchbruch von Propan und Ammoniak sehr schnell, in weniger als 20 bzw. 10 Minuten erfolgt. Die geringe Kapazität der Aktivkohlen für Propan und Ammoniak führte dazu, dass diese Gase als Adsorptive für den weiteren Projektverlauf ausgeschlossen wurden, da Veränderungen bei derartig geringer Abscheidung kaum erfassbar sind.

Weiterhin verdeutlicht Abbildung 55 die übliche Rangfolge bei der Adsorption der VOC Propan, Butan und Toluol. Die Durchbruchzeit steigt mit sinkender Flüchtigkeit der VOC an. In weniger als drei Stunden Versuchszeit wurde bei allen drei VOC ein vollständiger Durchbruch erreicht. Die bei Erreichen dieses Gleichgewichtszustandes adsorbierte Masse bezogen auf die Masse der Sorbensprobe stellt die Gleichgewichtbeladung oder Sorptionskapazität der Aktivkohle für 80 ppm des VOC bei 23 °C und 50 % r. F. dar und wurden als Vergleichsparameter im weiteren Projektverlauf verwendet.

Die Durchbruchkurven von Schwefel- und Stickstoffdioxid weisen einen anderen Kurvenverlauf als die der VOC auf, nach einem relativ steilen Anstieg zu Beginn steigen sie danach quasi linear mit geringer Steigung an. Um den Einfluss der Lagerung auf die Leistungsfähigkeit der Aktivkohlen zu beurteilen und die Dauer der Durchbruchversuche mit SO<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub> zu begrenzen, wurde als Vergleichsparameter für diese Substanzen die abgeschiedene Masse nach 120 Minuten Versuchszeit bezogen auf die Masse der Sorbensprobe herangezogen. Bei Stickstoffdioxid wurde die zurückgehaltene Masse des Summenparameters NO<sub>x</sub> berücksichtigt.

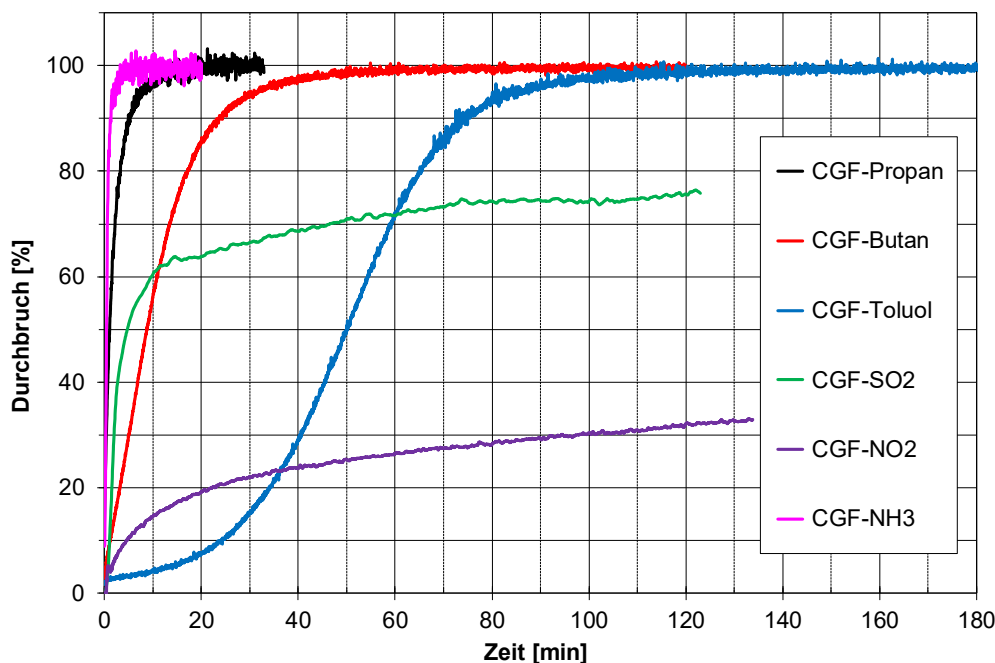


Abbildung 55: Vergleich der Durchbruchkurven von 6 verschiedenen Adsorptiven durch CGF-Aktivkohle (80 ppm VOC, 30 ppm NO<sub>2</sub>, 18 ppm SO<sub>2</sub>, 30 ppm NH<sub>3</sub>, 23 °C, 50 % r. F., 0,2 m/s, 2 g Sorbens)

Die folgende Tabelle 5 zeigt die Sorptionskapazitäten bzw. Beladungen der verschiedenen Aktivkohlen im Neuzustand bei 23 °C und 50 % r. F. für 80 ppm n-Butan und Toluol im Gleichgewichtszustand ( $X_{\text{Glg}}$ ) und für 30 ppm  $\text{NO}_2$  sowie 18 ppm  $\text{SO}_2$  nach einer 120-minütigen Durchströmung ( $X_{120}$ ). Diese Zahlenwerte wurden für den Vergleich mit den Testergebnissen der gelagerten Aktivkohleproben verwendet.

*Tabelle 5: Sorptionskapazitäten der verschiedenen Aktivkohlen im Neuzustand als Vergleichsparameter*

	80 ppm n-Butan	80 ppm Toluol	30 ppm $\text{NO}_2$	18 ppm $\text{SO}_2$
	$X_{\text{Glg}}$	$X_{\text{Glg}}$	$X_{120}$	$X_{120}$
<b>CGF</b>	3,2 %	25 %	3,7 %	2,1 %
<b>DGF</b>	2,4 %	22 %	2,9 %	2,1 %
<b>PH50</b>	4,2 %	15 %	4,0 %	3,6 %
<b>CSC</b>	0,6 %	28 %	1,9 %	1,3 %

### **3.5.2. Sorptionskapazitäten gelagerter Aktivkohlen**

Die Sorptionskapazitäten der unter verschiedenen Bedingungen gelagerten Aktivkohlen wurden mit Durchbruchversuchen nach vier Zeitintervallen – nach einem halben Jahr, einem ganzen Jahr, eineinhalb Jahren und zwei Jahren – ermittelt. Die Untersuchungen wurden auf die Adsorptive n-Butan, Toluol, Stickstoffdioxid und Schwefeldioxid beschränkt. Propan und Ammoniak waren aufgrund der Testergebnisse an den Aktivkohleproben im Neuzustand als Adsorptive, wie zuvor in 3.5.1 dargestellt, ausgeschlossen worden. Die Durchbruchversuche an den gelagerten Aktivkohleproben mit n-Butan, Toluol, NO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> erfolgten unter den gleichen Versuchsbedingungen, wie bei der Ermittlung der Sorptionskapazitäten der Aktivkohleproben im Neuzustand bei 23 °C, 50 % r. F., mit einer Anströmgeschwindigkeit von 0,2 m/s und Volumenanteilen von 80 ppm n-Butan und Toluol, 30 ppm NO<sub>2</sub> und 18 ppm SO<sub>2</sub>. Die Durchbruchversuche mit n-Butan und Toluol wurden jeweils an Proben von 6 g Sorbens, die mit NO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> an Proben von 2 g durchgeführt. Die Versuche mit SO<sub>2</sub> als Adsorptiv wurden beschränkt auf das Zeitintervall von zwei Jahren, um den erhöhten Sorbensbedarf für die VOC-Tests auszugleichen. Wie auch die Charakterisierung der gelagerten Aktivkohle bezüglich Struktur und Oberflächenchemie wurden die unter Lagerungsbedingung 1 (Exsikkator 1 – Vakuum) und Lagerungsbedingung 7 (Halle) gelagerten Sorbentien nur im Jahresrhythmus getestet, um den Umfang der Versuche zu begrenzen.

Um die Ergebnisse nachvollziehbarer darzustellen, werden im Folgenden statt der Durchbruchkurven die nach Lagerung ermittelten Sorptionskapazitäten im Verhältnis zu denen der Aktivkohle im Neuzustand dargestellt. Die Sorptionskapazitäten werden als Massenbeladung, also adsorbierte Masse des Adsorptivs bezogen auf die Masse der durchströmten Aktivkohleprobe, in Prozent angegeben. Den folgenden Balkendiagrammen ist die Veränderung der Sorptionskapazität in Abhängigkeit von den Lagerungsbedingungen und der Lagerungsdauer zu entnehmen. Die Ergebnisse werden für jede Aktivkohle einzeln dargestellt.

Bei der Bewertung der Veränderungen der Sorptionskapazitäten ist die Messunsicherheit bei der Ermittlung der adsorbierten Massen auf Basis der Durchbruchversuche (bis zu 18,1 % bei Versuchen mit VOC und 13,7 % bei Versuchen mit SO<sub>2</sub>) sowie die Heterogenität der Proben und die begrenzte Sorbensmasse zu berücksichtigen.

#### **3.5.2.1. n-Butan**

In Abbildung 56 ist für jede der vier Aktivkohlen in einem eigenen Diagramm dargestellt, wie sich die Gleichgewichtskapazität bei 80 ppm n-Butan, 23 °C und 50 % r. F. durch die Lagerung verändert. Der Einfluss der Lagerungsbedingungen auf die Butankapazität der Aktivkohlen ist deutlich erkennbar.

Bei allen Aktivkohlen sinkt die Butankapazität signifikant, wenn sie unter feuchten Bedingungen (Exsikkatoren 3-6) gelagert werden.

Die Butan-Kapazität wird umso mehr reduziert, je größer die relative Feuchte während der Lagerung ist. Die Proben aller Aktivkohlen, die in den Exsikkatoren E3 und E5 mit jeweils 55 % r. F. gelagert wurden, weisen einen geringeren Kapazitätsrückgang auf, als die in E4 und E6 bei

jeweils 85 % r. F. gelagerten. Der Einfluss der Höhe der relativen Feuchte ist bei der PH50-Aktivkohle geringer als bei den anderen Aktivkohlen, jedoch erkennbar.

Es ist kein Einfluss der Atmosphäre – Stickstoff oder Luft - bei der Lagerung in feuchter Umgebung festzustellen. Der Kapazitätsrückgang der in E3 und E5 bei 55 % r. F. einmal in Stickstoff und einmal in Luft gelagerten Proben ist vergleichbar. Dasselbe gilt für die in E4 und E6 bei 85 % r. F. Aktivkohle.

Der Einfluss der Lagerungsdauer auf die Verminderung der Butankapazität ist bei den in E4 und E6 bei 85 % r. F. gelagerten Proben nicht signifikant. Bei den in E3 und E5 bei 55 % r. F. gelagerten Proben ist zum Teil ein weiteres jedoch nicht ausgeprägtes Absinken der Butankapazität mit ansteigender Lagerungsdauer zu verzeichnen.

Die Lagerung im Vakuum (E1) und unter Stickstoff (E2) wirkt sich bei den der Aktivkohlen CGF und DGF positiv auf die Butankapazität aus. Der Einfluss auf die Leistungsfähigkeit von PH50 und CSC variiert etwas, ist jedoch bis auf eine Ausnahme, PH50-1 Jahr-E1, gering.

Durch die Lagerung in der Halle wurde die Kapazität der DGF-Aktivkohle kaum beeinflusst. Die Butankapazität der CGF verzeichnete nach einem Jahr eine positive Entwicklung, nach zwei Jahren entsprach sie jedoch quasi dem Ausgangswert. Bei den Aktivkohlen PH50 und CSC führte die Lagerung unter den nicht gesteuerten Hallenbedingungen zu einem Kapazitätsrückgang, der über die Lagerungsdauer auch jeweils zunahm.

Bei der Adsorption von n-Butan an gelagerten Aktivkohlen wurde einheitlich für alle untersuchten Aktivkohlen ein deutlicher Kapazitätsrückgang festgestellt, wenn die Lagerung in feuchter Atmosphäre stattfand.

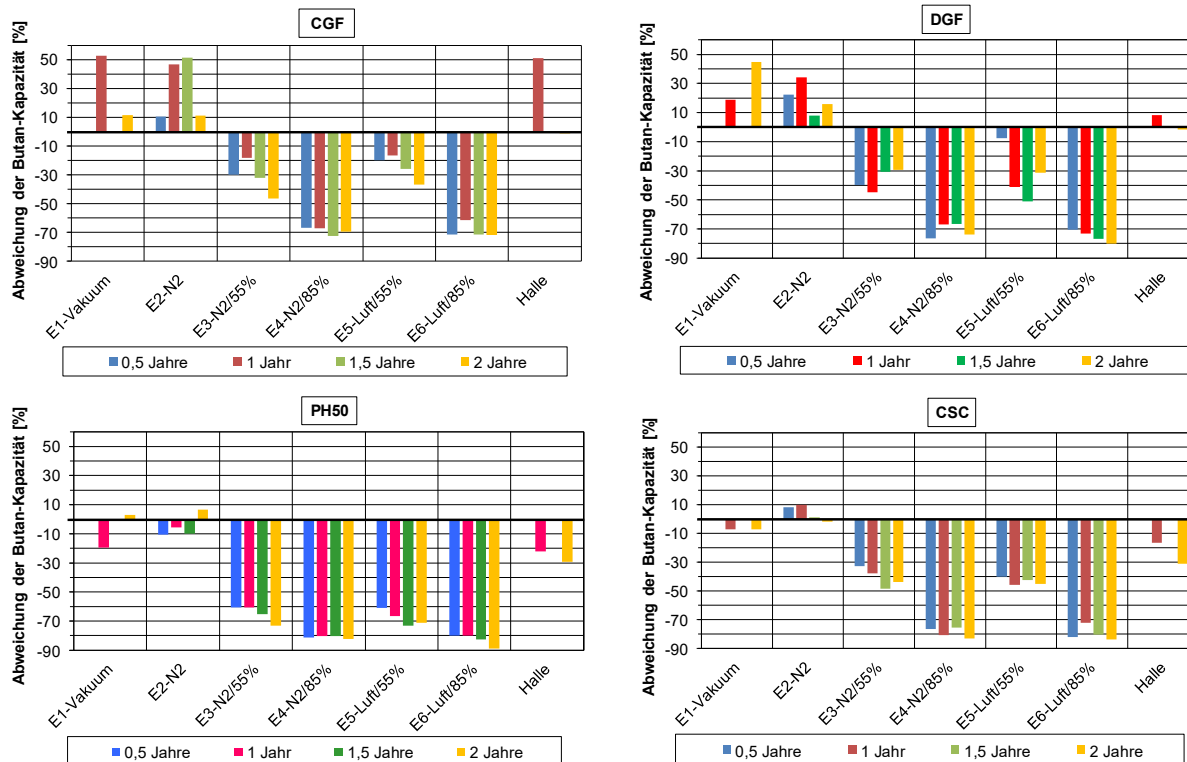


Abbildung 56: Veränderung der Sorptionskapazitäten für n-Butan nach Lagerung bei unterschiedlichen Bedingungen und Lagerungsdauer im Verhältnis zum Neuzustand

### **3.5.2.2. Toluol**

In Abbildung 57 ist für jede der vier Aktivkohlen in einem eigenen Diagramm dargestellt, wie sich die Gleichgewichtskapazität bei 80 ppm n-Butan, 23 °C und 50 % r. F. durch die Lagerung bis zu einer Lagerungsdauer von 1,5 Jahren verändert. Für Toluol ist kein einheitlicher Einfluss der Lagerungsbedingungen auf die Toluolkapazität der Aktivkohlen erkennbar.

Die Toluolkapazität der CGF-Aktivkohle wird durchweg durch die Lagerung von 1,5 Jahren verbessert. Es sind keine Abhängigkeiten zwischen Lagerungsbedingungen oder –dauer erkennbar.

Bei der DGF-Aktivkohle führt die Lagerung über 1,5 Jahre bis auf eine Ausnahme zu einer Verminderung der Toluolkapazität. Es gibt keine offensichtlichen Abhängigkeiten zwischen Lagerungsbedingungen oder –dauer zu beobachten.

Die Veränderungen bei der PH50-Aktivkohle bei der Toluolabscheidung nach Lagerung über 1,5 Jahre sind überwiegend positiv. Zu einer eher geringen Verminderung kommt es bei 5 von 17 Proben. Eine Abhängigkeit der Veränderungen von den Lagerungsbedingungen oder der Lagerungsdauer ist nicht erkennbar.

Bei der CSC-Aktivkohle führt die Lagerung über 1,5 Jahre mit einer Ausnahme, bei der eine Zunahme von weniger als 4 % stattfindet, zu einer deutlichen Verminderung der Toluolkapazität. Mit zunehmender Lagerungsdauer nimmt die Verminderung der Toluolkapazität wieder ab.

Das Fazit für die Toluoladsorption war nach eineinhalb Jahren, dass keine für alle Aktivkohlen gültigen Abhängigkeiten zwischen der Toluolkapazität und den Lagerungsbedingungen zu beobachten waren. Auch bei der Betrachtung der einzelnen Aktivkohlen CGF, DGF und PH50 konnte kein Zusammenhang zwischen den Kapazitätsänderungen und der Dauer der Lagerung festgestellt werden. Lediglich bei der CSC-Aktivkohle war ein Rückgang der Kapazitätsminderung mit zunehmender Lagerungsdauer erkennbar.

Um zu untersuchen, ob sich möglicherweise Effekte durch Veränderungen der Oberflächenchemie und durch die Feuchtigkeit in den Poren gegenseitig beeinflussen, wurde mit Zustimmung der Mitglieder des Projektbegleitenden Ausschusses beschlossen, die 2-Jahres-Proben vor den Durchbruchversuchen bei 175 °C in einem mit Stickstoff gespülten Ofen für 24 Stunden auszuheizen. Das Ziel war es, dadurch die Feuchtigkeit in dem Porensystem weitgehend zu eliminieren und die Veränderungen der Oberflächenchemie zu erhalten.

Abbildung 57 zeigt auch die Kapazitätsänderungen für Toluol der zwei Jahre gelagerten und anschließend ausgeheizten verschiedenen Aktivkohlenproben gegenüber den Aktivkohlen im Neuzustand. Das Ausheizen führt bei der CGF-Aktivkohle zu einer weiteren deutlichen Verbesserung der Toluolkapazität. Auch die Toluolkapazitäten der DGF- und der PH50-Aktivkohle werden bis auf eine Ausnahme verbessert oder erreichen ungefähr wieder die Anfangswerte. Die Kapazitätsabnahme, die bei der CSC-Aktivkohle nach der Lagerung von 1,5 Jahren zu beobachten war, wurde durch das Ausheizen der 2-Jahres-Proben reduziert.

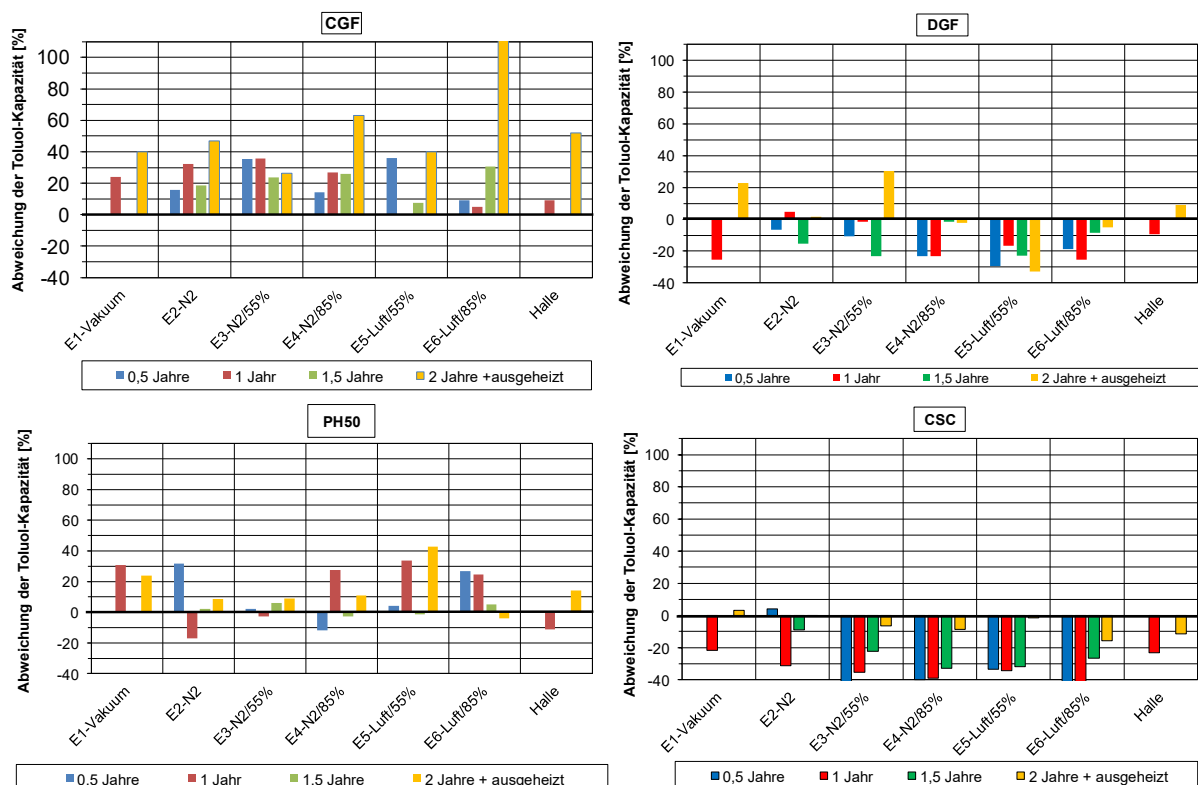


Abbildung 57: Veränderung der Sorptionskapazitäten für Toluol nach Lagerung bei unterschiedlichen Bedingungen und Lagerungsdauer im Verhältnis zum Neuzustand

Zur weiteren Einschätzung der Einflussfaktoren auf die Toluoladsorption wurde an ausgeheizten 2-Jahres-Proben aus den Exsikkatoren E4 (N<sub>2</sub> und 85 % r. F.) und E6 (Luft und 85 % r. F.) die Toluolkapazität mit Durchbruchversuchen mit annähernd trockener Luft als Trägergas bestimmt statt wie sonst mit Luft mit 50 % relativer Luftfeuchte. Überraschenderweise war die Gleichgewichtskapazität für Toluol bei allen vier Aktivkohlen erkennbar geringer, wenn mit trockener Luft gearbeitet wurde. Daraufhin wurden weitere 2-Jahres-Proben mit Durchbruchversuchen mit 85 % r. F. getestet. Da die Lagerbestände keine umfassenderen Versuchsreihen erlaubten, wurden die Versuche an ausgeheizten und nicht ausgeheizten 2-Jahres-Proben von CGF und DGF aus dem Exsikkator 4 und von PH50 und CSC DGF aus dem Exsikkator 6 durchgeführt. Abbildung 58 zeigt als Ergebnis für die jeweilige Aktivkohle und den entsprechenden Exsikkator die mit Durchbruchversuchen bei unterschiedlicher relativer Luftfeuchte während des Versuchs ermittelten Toluol-Gleichgewichtsbeladungen. Zum Vergleich ist die Gleichgewichtsbeladung der Aktivkohle im Neuzustand abgebildet. Die Entwicklung der Sorptionskapazitäten unter den verschiedenen Bedingungen ist weder einheitlich noch stringent. Ersichtlich ist lediglich, dass eine höhere relative Luftfeuchte von 85 % bei dem Durchbruchversuch die Sorptionskapazitäten sowohl an den ausgeheizten als auch an den nicht ausgeheizten Aktivkohlen deutlich geringer sind als es die Lagerung bedingt. Die Auswirkungen der Koadsorption sind deutlich höher als die der Lagerung unter verschiedenen Bedingungen.

Zwischen der Leistungsentwicklung bei der Adsorption von Toluol an gelagerten Aktivkohlen und den Lagerungsbedingungen und der Lagerungsdauer konnte kein einheitlicher Zusammenhang festgestellt werden. Es wurde gezeigt, dass der Einfluss der Feuchte bei der Koadsorption einen erkennbar größeren Einfluss auf die Adsorptionskapazität besitzt als die Feuchte bei der Lagerung.



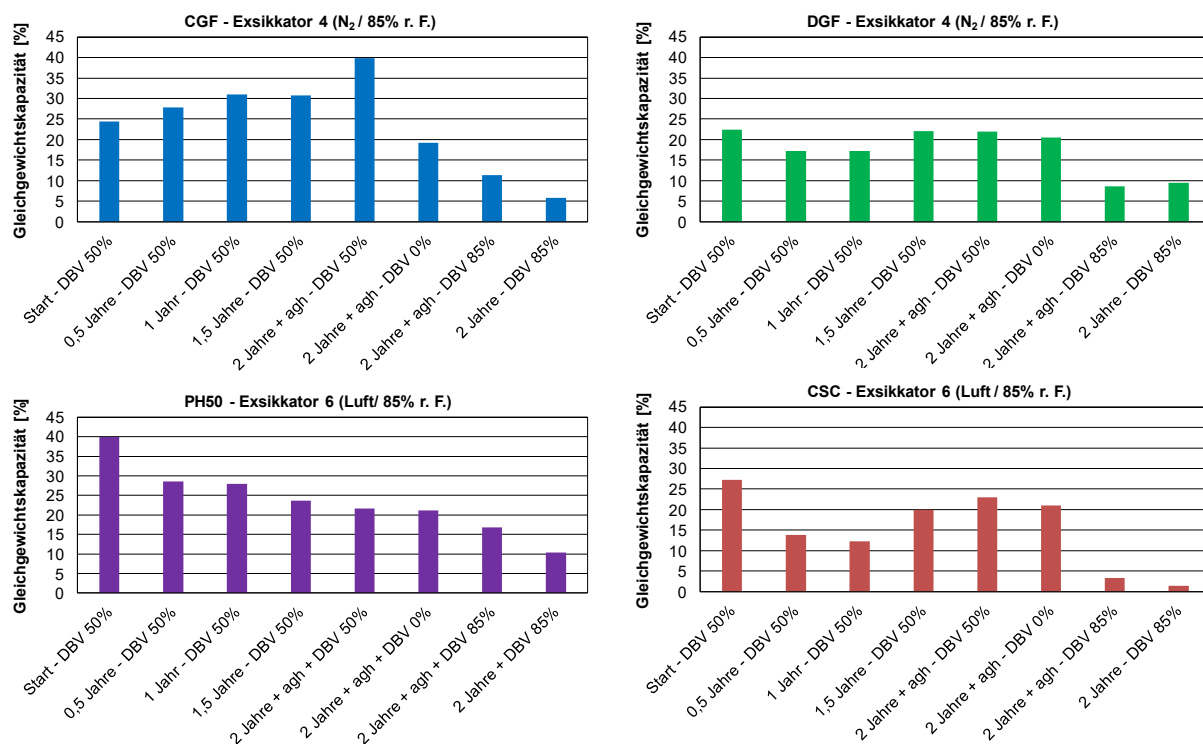


Abbildung 58: Sorptionskapazitäten für Toluol von Proben aller vier Aktivkohlen im Neuzustand und in feuchter Atmosphäre gelagert bei unterschiedlicher Lagerungsdauer, Probenvorbereitung und relativer Feuchte beim Durchbruchversuch

### 3.5.2.3. Stickstoffdioxid

Um den Einfluss der Lagerung auf die Abscheidung zu beurteilen, wurde aus den zuvor beschriebenen Gründen für das Adsorptiv Stickstoffdioxid die  $\text{NO}_x$ -Beladung nach 120 Minuten Versuchsdauer als Vergleichs- oder Qualitätsfaktor gewählt. Abbildung 59 zeigt für jede der vier Aktivkohlen in einem eigenen Diagramm, wie sich bei einer Beaufschlagung mit 30 ppm  $\text{NO}_2$  und bei 23 °C sowie 50 % r. F. die  $\text{NO}_x$ -Beladung nach 120 Minuten durch die Lagerung bis zu einer Lagerungsdauer von 1,5 Jahren verändert.

Für  $\text{NO}_2$  als Adsorptiv war jedoch kein einheitlicher Einfluss der Lagerungsbedingungen auf die Abscheideeffizienz erkennbar. Bei der CGF-Aktivkohle wirkt sich die Lagerung eher negativ und bei der CSC-Aktivkohle deutlich positiv auf die Stickoxid-Abscheidung aus. Die Veränderungen bei den Aktivkohlen DGF und PH50 weisen unterschiedliche Richtungen auf. Die Veränderungen bei der  $\text{NO}_x$ -Abscheidung sind für die Aktivkohlen CGF, DGF und PH50 eher gering, im Durchschnitt unter 10 %. Bei der CSC-Aktivkohle führte die Lagerung ausschließlich zu einer Erhöhung der  $\text{NO}_x$ -Adsorption. Die Veränderungen korrelieren jedoch nicht mit der Lagerungsdauer, Atmosphäre oder relativer Feuchte bei der Lagerung.

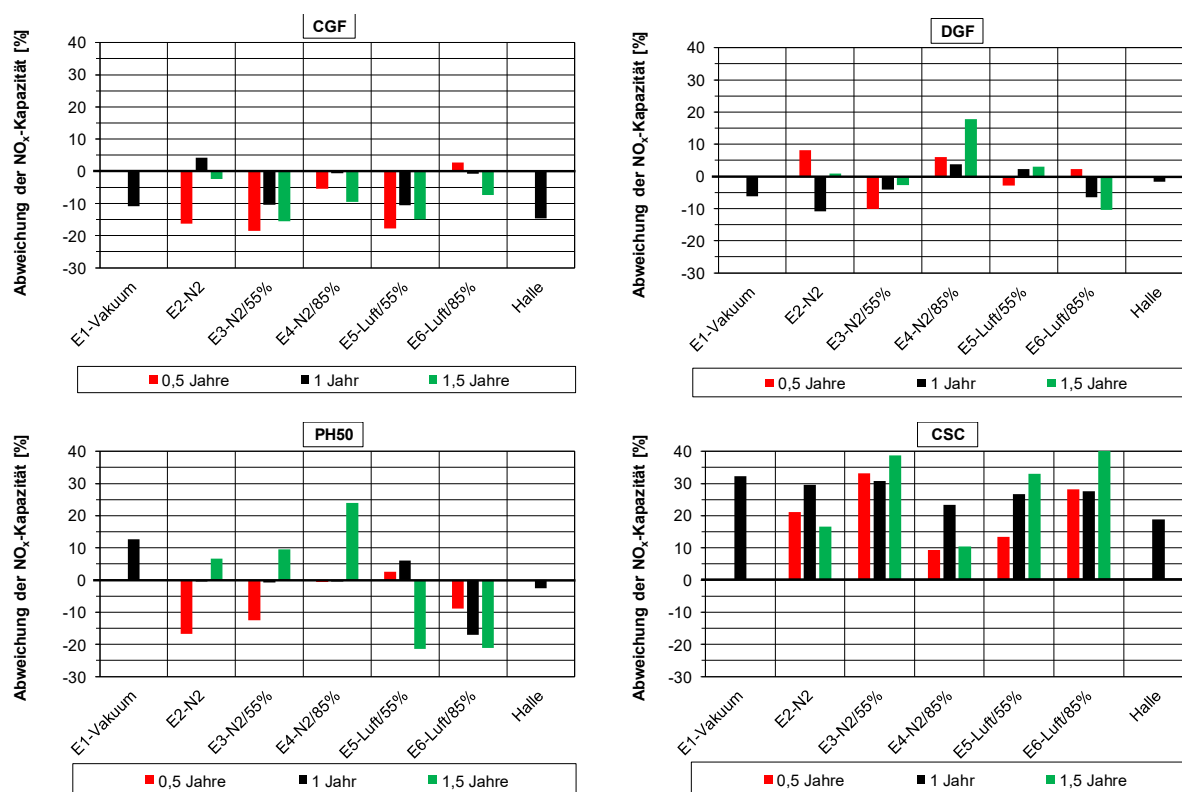


Abbildung 59: Veränderung der Sorptionskapazitäten für  $\text{NO}_x$  nach Lagerung bei unterschiedlichen Bedingungen und Lagerungsdauer im Verhältnis zum Neuzustand

Um zu verdeutlichen, weshalb der Einfluss der Lagerung auf die  $\text{NO}_x$ -Abscheidung insgesamt als gering eingestuft wird, werden in den Abbildung 60 und Abbildung 61 die Durchbruchkurven von  $\text{NO}_x$  durch die neuen und die ein Jahr gelagerten Proben der Aktivkohlen CGF und CSC dargestellt. Die beiden Aktivkohlen wurden als Beispiel ausgewählt, weil sie in Abbildung 59 gegenläufige Veränderungen aufweisen. Die Beschränkung auf die 1-Jahres-Proben erfolgte zum einen, um die Diagramme übersichtlicher zu gestalten, und zum anderen, weil im Jahresrhythmus unter allen sieben Bedingungen gelagerte Proben getestet wurden.

Die Abbildung 60 und Abbildung 61 zeigen, dass der  $\text{NO}_x$ -Durchbruch durch die Lagerung nur wenig beeinflusst wird. Daher wurde mit Zustimmung der Mitglieder des Projektbegleitenden Ausschusses beschlossen, die 2-Jahres-Proben nicht mehr mit Durchbruchversuchen bezüglich der Stickoxid-Abscheidung zu untersuchen.

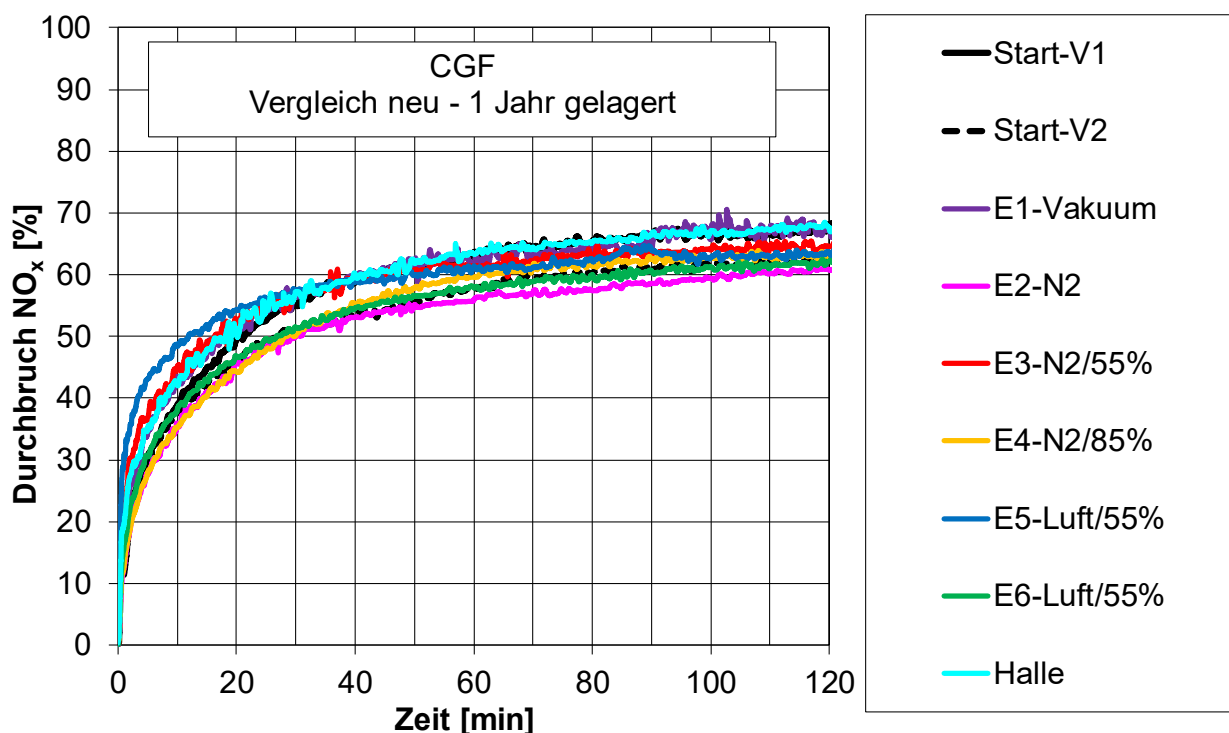


Abbildung 60:  $\text{NO}_x$ -Durchbruchskurven von CGF-Proben im Neuzustand und nach einem Jahr Lagerung (30 ppm  $\text{NO}_2$ , 23 °C, 50 % r. F., 0,2 m/s, 2 g Sorbensmasse)

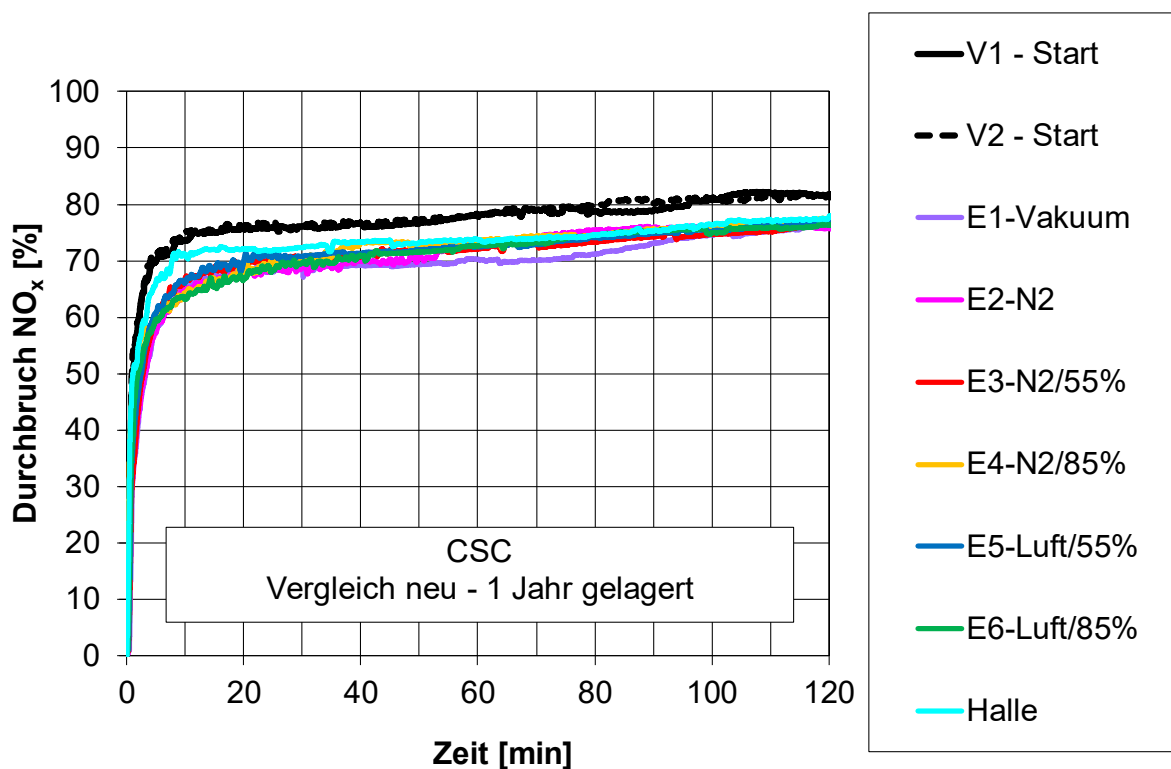


Abbildung 61:  $\text{NO}_x$ -Durchbruchskurven von CSC-Proben im Neuzustand und nach einem Jahr Lagerung (30 ppm  $\text{NO}_2$ , 23 °C, 50 % r. F., 0,2 m/s, 2 g Sorbensmasse)

### 3.5.2.4. Schwefeldioxid

Die Sorptionskapazitäten der Aktivkohlen für Schwefeldioxid wurden aus den unter 3.5.1.4 beschriebenen Gründen nur nach einem Lagerungsintervall von zwei Jahren getestet. Vor der Diskussion der Ergebnisse wird erneut darauf hingewiesen, dass die Adsorption von Schwefeldioxid überwiegend den Charakter einer Chemisorption besitzt. Es wird angenommen, dass  $\text{SO}_2$  zunächst jedoch in den Poren der Aktivkohlen durch Physisorption abgeschieden wird. Gleichzeitig wird auch Wasserdampf aus dem Trägergasstrom (relative Luftfeuchte beim Durchbruchversuch 50 %) in dem Porenvolumen abgeschieden, mit dem die  $\text{SO}_2$ -Moleküle interagieren und sich beispielsweise Schwefelsäure oder schwefelige Säure bildet. Bis diese Säuren gesättigt sind, wird kontinuierlich weiter  $\text{SO}_2$  abgeschieden. Dieser Abscheidemechanismus führt zu dem in 3.5.1.4 abgebildeten Durchbruchkurvenverlauf bei Versuchen mit  $\text{SO}_2$  an Aktivkohleproben im Neuzustand. Er führt ebenfalls dazu, dass  $\text{SO}_2$  anders als viele andere Adsorptive bei höherer relativer Luftfeuchte im Trägergas während des Durchbruchversuches besser abgeschieden wird.

Abbildung 62 zeigt für jede der vier Aktivkohlen, wie sich die  $\text{SO}_2$ -Beladungen nach jeweils 120 Minuten Versuchszeit von Proben nach 2-jähriger Lagerung bei unterschiedlichen Bedingungen im Verhältnis zum Neuzustand verändert haben. Die Bedingungen bei den Durchbruchversuchen waren 18 ppm  $\text{SO}_2$ , 23 °C und eine relative Luftfeuchte von 50 %.

Auch für das Adsorptiv  $\text{SO}_2$  kann kein für alle untersuchten Aktivkohlen gültiger Zusammenhang zwischen Lagerungsbedingungen oder -dauer festgestellt werden. Anders als erwartet führt auch die Lagerung in feuchter Atmosphäre nicht generell zu einer Verbesserung der  $\text{SO}_2$ -Abscheidung. Die Veränderungen sind für alle untersuchten Aktivkohlen unterschiedlich. Es ist kein Trend zu erkennen.

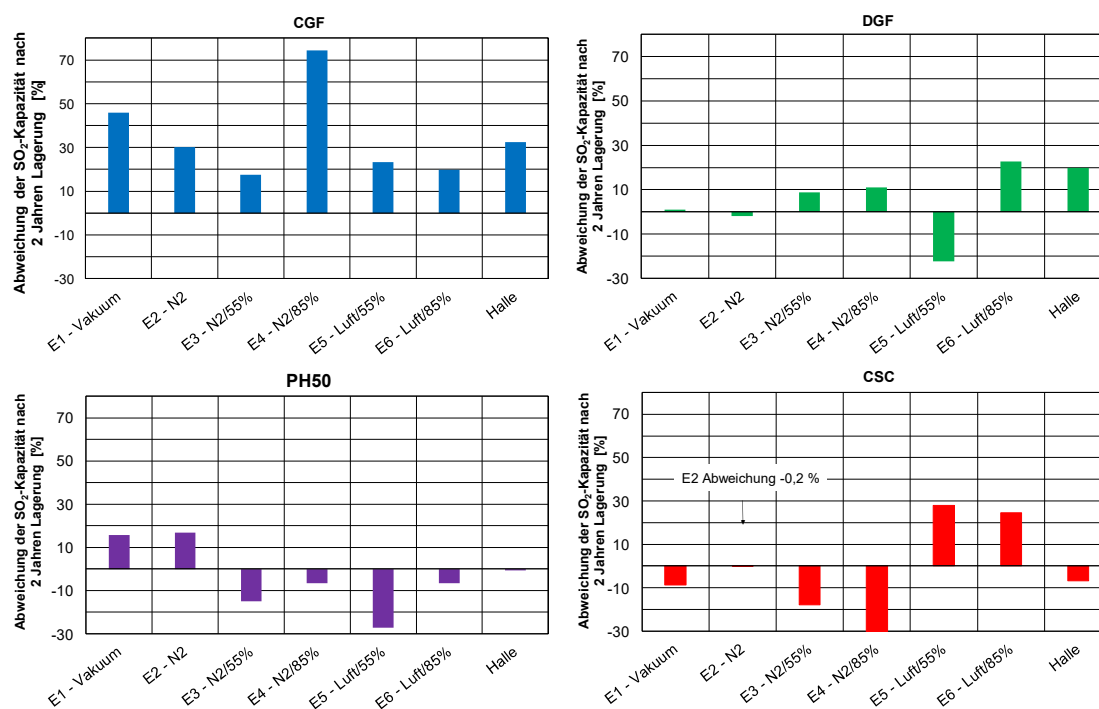


Abbildung 62: Veränderung der Sorptionskapazitäten für  $\text{SO}_2$  nach 2-jähriger Lagerung bei unterschiedlichen Bedingungen im Verhältnis zum Neuzustand

Um einen Eindruck davon zu geben, wie stark die Luftfeuchte die  $\text{SO}_2$ -Adsorption bei der Ko-adsorption beeinflusst, sind in Abbildung 63 die Durchbruchskurven von  $\text{SO}_2$  durch Proben der zwei Jahre in Exsikkator 6 gelagerten CGF-Aktivkohle dargestellt, die bei unterschiedlicher Luftfeuchte – einmal 50 % und einmal 85 % - und sonst gleichen Versuchsbedingungen (18 ppm  $\text{SO}_2$ , 23 °C, 0,2 m/s, 2 g Sorbens) aufgenommen wurden. Während die Sorptionskapazität nach 120 Versuchsminuten bei der Probe, die mit 50 % Luftfeuchte getestet wurde, ca. 20 % größer war als die der Probe im Neuzustand, betrug der Wert 80 % bei der Probe, die mit 85 % Luftfeuchte getestet wurde.

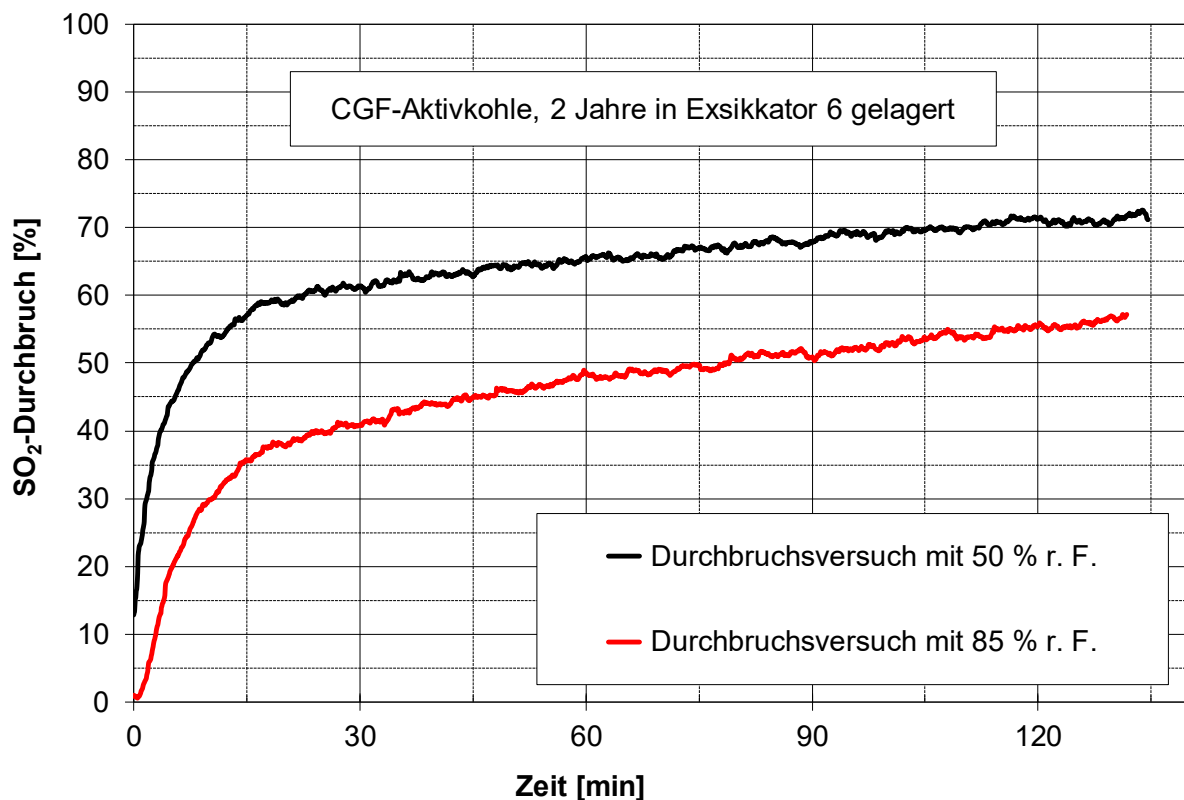


Abbildung 63: Durchbruchskurven von  $\text{SO}_2$  durch 2-Jahres-Proben der CGF-Aktivkohle aus Exsikkator 6 (Luft/85 % r. F. ), getestet bei unterschiedlicher Luftfeuchte (50 % und 85 und sonst gleichen Versuchsbedingungen (18 ppm  $\text{SO}_2$ , 23 °C, 0,2 m/s, 2 g Sorbens)

### **3.6. Ermittlung physikalischer Zusammenhänge der lagerungsabhängigen Alterung von Aktivkohlen - AP5 (IUTA / TVT)**

Ziel dieses Arbeitspaketes war die Identifikation von Abhängigkeiten und damit auch der mechanistischen Zusammenhänge zwischen den Lagerungsbedingungen und ausgewählten Qualitätsmerkmalen der untersuchten Aktivkohlen. In 3.4 und 3.5 wurden dazu die folgenden Qualitätsmerkmale von den neuen Aktivkohlen und den unter verschiedenen Bedingungen gelagerten Aktivkohlen nach bestimmten Zeitintervallen bestimmt:

- zur Aktivkohlestruktur
  - BET-Oberfläche,
  - Porenvolumina,
- zur Oberflächenchemie
  - Anzahl saurer oxidischer Oberflächengruppen (Boehm-Titration),
  - Oberflächenpolarität (Exzessisothermen),
- zur Sorptionskapazität
  - Gleichgewichtskapazität für n-Butan,
  - Gleichgewichtskapazität für Toluol,
  - Sorptionskapazität für NO<sub>x</sub> (nach 120 Minuten Versuchsdauer),
  - Sorptionskapazität für SO<sub>2</sub> (nach 120 Minuten Versuchsdauer).

Bei den Strukturparametern BET-Oberfläche und Porenvolumen konnten bei keiner der vier Aktivkohlen systematische Veränderungen in Abhängigkeit von den Lagerungsbedingungen oder der Lagerungsdauer identifiziert werden. Das Porenvolumen zeigt beispielsweise lediglich erratische Schwankungen im Bereich von maximal  $\pm 10\%$  auf. Die Messungenauigkeit bei der Bestimmung des Probenvolumens an reproduzierbaren Proben liegt bei etwa  $\pm 3\%$ . Die hier gefundenen größeren Schwankungen können maßgeblich auf die Heterogenität des Ausgangsmaterials, die Aktivierung, die Lagerung sowie die Probenentnahme zurückgeführt werden. Aus diesem Grund wurden die Strukturparameter BET-Oberfläche und Porenvolumen für die weitere Auswertung nicht betrachtet.

In den folgenden Tabelle 6 und 7 sind die ermittelten Zahlenwerte der verbleibenden sechs Qualitätsparameter von den Aktivkohlen CGF, DGF, PH50 und CSC im Neuzustand und nach unterschiedlicher Lagerungsdauer (8 Wochen, 16 Wochen, ein halbes Jahr, ein ganzes Jahr, eineinhalb Jahre und zwei Jahre) unter den sieben verschiedenen Bedingungen zusammengestellt.

An diesen Daten wurden Korrelationsanalysen durchgeführt und ermittelt, inwieweit die anderen Qualitätsparameter von der Anzahl der sauren Oberflächengruppen abhängen, die jeweils mit der Boehm-Titration bestimmt wurde. Daraus wurden die im Anschluss an die Tabellen Tabelle 6 und Tabelle 7 dargestellten Zusammenhänge abgeleitet.

Tabelle 6: Qualitätsparameter der vier Aktivkohlen CGF, DGF, PH50 und CSC im Neuzustand und nach Lagerung unter verschiedenen Bedingungen und nach unterschiedlicher Lagerungsdauer

			Ergebnisse Boehm- Titration	Ergebnisse Exzessisothermen	Ergebnisse DBV n-Butan	Ergebnisse DBV Toluol	Ergebnisse DBV SO <sub>2</sub>	Ergebnisse DBV NO <sub>2</sub>
Aktivkohle	Lagerzeit	Lagerart	Summe ox. Gruppen	Lage azeotr. Punkt	Gleichgewichts- kapazität	Gleichgewichts- kapazität	Beladung mit SO <sub>2</sub> nach 120 min	Beladung mit NO <sub>x</sub> nach 120 min
	[Jahr]	[-]	[µmol/g]	[-]	[g Butan/g AK *100]	[g Toluol/g AK *100]	[%]	[%]
CGF	0	0	52	0,8	3,23	24,63	2,02	3,4995
CGF	0	0			3,40	24,20	2,13	3,871
CGF	0,15	2						
CGF	0,15	3	73					
CGF	0,15	4	90	0,68				
CGF	0,15	5	71					
CGF	0,15	6	90	0,64				
CGF	0,31	2						
CGF	0,31	3	72					
CGF	0,31	4	130	0,72				
CGF	0,31	5	81					
CGF	0,31	6	127					
CGF	0,5	2			3,67	28,28		3,0875
CGF	0,5	3	93	0,8	2,33	33,07		3,001
CGF	0,5	4	152	0,69	1,10	27,85		3,4835
CGF	0,5	5	97	0,79	2,66	33,20		3,028
CGF	0,5	6	156	0,76	0,95	26,67		3,7835
CGF	1	1	63	0,82	5,07	30,28		3,285
CGF	1	2	71	0,79	4,88	32,32		3,842
CGF	1	3	88	0,77	2,72	33,17		3,3045
CGF	1	4	155	0,69	1,09	31,00		3,6635
CGF	1	5	109	0,77	2,78	24,47		3,295
CGF	1	6	181	0,71	1,29	25,63		3,658
CGF	1	7	65	0,77	5,01	26,67		3,145
CGF	1,5	2			5,02	28,95		3,599
CGF	1,5	3	126	0,71	2,25	30,22		3,1155
CGF	1,5	4	138	0,68	0,92	30,72		3,335
CGF	1,5	5	138	0,71	2,47	26,28		3,1355
CGF	1,5	6	240	0,7	0,95	31,87		3,4115
CGF	2	1	59	0,8	3,70		3,03	
CGF	2	2	59	0,74	3,68		2,71	
CGF	2	3	120	0,75	1,78		2,44	
CGF	2	4	135	0,63	1,02		3,63	
CGF	2	5	135	0,72	2,10		2,56	
CGF	2	6	224	0,65	0,93		2,49	
CGF	2	7	91	0,72	3,28		2,75	
DGF	0	0	59	0,77	1,80	23,33	2,11	3,23
DGF	0				2,68	21,40	2,03	2,59
DGF	0				2,70			
DGF	0				2,59			
DGF	0,15	2						
DGF	0,15	3	78	0,74				
DGF	0,15	4	95					
DGF	0,15	5	74					
DGF	0,15	6	95					
DGF	0,31	2						
DGF	0,31	3	78					
DGF	0,31	4	114					
DGF	0,31	5	91	0,75				
DGF	0,31	6	127	0,67				
DGF	0,5	2			3,00	20,88		3,49
DGF	0,5	3	93	0,7	1,47	20,00		2,90
DGF	0,5	4	103	0,57	0,57	17,17		3,42
DGF	0,5	5	96	0,73	2,26	15,80		3,13
DGF	0,5	6	162	0,74	0,72	18,18		3,30
DGF	1	1	67	0,78	2,90	16,67		3,03
DGF	1	2	49	0,77	3,28	23,43		2,88
DGF	1	3	86	0,74	1,35	22,00		3,09
DGF	1	4	149	0,67	0,81	17,17		3,35
DGF	1	5	93	0,71	1,44	18,65		3,30
DGF	1	6	163	0,66	0,66	16,67		3,01
DGF	1	7	61	0,78	2,64	20,30		3,17
DGF	1,5	2			2,64	18,93		3,25
DGF	1,5	3	106	0,69	1,70	17,19		3,14
DGF	1,5	4	174	0,65	0,82	22,01		3,80
DGF	1,5	5	113	0,63	1,20	17,26		3,32
DGF	1,5	6	196	0,65	0,57	20,51		2,89
DGF	2	1	68	0,78	3,54		2,09	
DGF	2	2	64	0,78	2,83		2,03	
DGF	2	3	115	0,74	1,73		2,25	
DGF	2	4	187	0,63	0,64		2,30	
DGF	2	5	129	0,63	1,68		1,61	
DGF	2	6	199	0,63	0,49		2,54	
DGF	2	7	95	0,72	2,40		2,48	

Tabelle 7: Qualitätsparameter der Aktivkohlen PH50 und CSC im Neuzustand und nach Lagerung unter verschiedenen Bedingungen und nach unterschiedlicher Lagerungsdauer

			Ergebnisse Boehm- Titration	Ergebnisse Exzessisothermen	Ergebnisse DBV n-Butan	Ergebnisse DBV Toluol	Ergebnisse DBV SO <sub>2</sub>	Ergebnisse DBV NO <sub>2</sub>
Aktivkohle	Lagerzeit [Jahr]	Lagerart [-]	Summe ox. Gruppen [µmol/g]	Lage azeotr. Punkt [- ]	Gleichgewichts- kapazität [g Butan/g AK *100]	Gleichgewichts- kapazität [g Toluol/g AK *100]	Beladung mit SO <sub>2</sub> nach 120 min [%]	Beladung mit NO <sub>x</sub> nach 120 min [%]
PH50	0	0	103	0,83	4,20	40,00	3,61	3,94
PH50	0,15	2						
PH50	0,15	3	104					
PH50	0,15	4	124	0,73				
PH50	0,15	5	101	0,7				
PH50	0,15	6	133	0,67				
PH50	0,31	2						
PH50	0,31	3	102					
PH50	0,31	4	121					
PH50	0,31	5	132	0,76				
PH50	0,31	6	178	0,66				
PH50	0,5	2			3,76	29,63		3,36
PH50	0,5	3	151	0,8	1,65	22,95		3,53
PH50	0,5	4	160		0,78	19,83		4,01
PH50	0,5	5	154	0,8	1,65	23,42		4,13
PH50	0,5	6	204	0,72	0,84	28,53		3,67
PH50	1	1	77	0,79	3,38	29,40		4,54
PH50	1	2	74	0,81	4,22	18,68		4,01
PH50	1	3	161	0,68	1,66	21,83		4,00
PH50	1	4	203	0,69	0,83	28,62		4,01
PH50	1	5	178	0,71	1,40	30,00		4,27
PH50	1	6	210	0,69	0,84	27,97		3,34
PH50	1	7	90	0,75	3,28	20,00		3,92
PH50	1,5	2	97		3,79	22,97		4,29
PH50	1,5	3	188	0,64	1,46	23,80		4,42
PH50	1,5	4	230	0,69	0,83	21,83		5,00
PH50	1,5	5	231	0,65	1,13	22,17		3,17
PH50	1,5	6	264	0,7	0,72	23,58		3,18
PH50	2	1	78	0,77	4,32		4,18	
PH50	2	2	80	0,81	4,48		4,22	
PH50	2	3	200	0,7	1,13		3,07	
PH50	2	4	255	0,61	0,74		3,38	
PH50	2	5	224	0,68	1,21		2,63	
PH50	2	6	262	0,69	0,46		3,38	
PH50	2	7	130	0,73	2,97		3,58	
CSC	0	0	460	0,53	0,60	29,03	1,20	1,86
CSC	0	0			0,60	25,50	1,35	1,84
CSC	0,15	2						
CSC	0,15	3	504					
CSC	0,15	4	511					
CSC	0,15	5	506					
CSC	0,15	6	513					
CSC	0,31	2						
CSC	0,31	3	414					
CSC	0,31	4	524					
CSC	0,31	5	423					
CSC	0,31	6	349					
CSC	0,5	2			0,65	28,35		2,24
CSC	0,5	3	514	0,52	0,40	15,37		2,46
CSC	0,5	4	510	0,53	0,14	16,37		2,02
CSC	0,5	5	533	0,5	0,36	18,13		2,10
CSC	0,5	6	524	0,54	0,11	13,80		2,37
CSC	1	1	469	0,5	0,56	21,38		2,45
CSC	1	2	470	0,53	0,66	18,70		2,40
CSC	1	3	477	0,5	0,37	17,62		2,42
CSC	1	4	434	0,5	0,12	16,67		2,28
CSC	1	5	462	0,51	0,33	17,87		2,34
CSC	1	6	442	0,48	0,17	12,32		2,36
CSC	1	7	470	0,5	0,50	20,95		2,20
CSC	1,5	2			0,61	24,79		2,16
CSC	1,5	3		0,48	0,31	21,18		2,57
CSC	1,5	4	434	0,48	0,15	18,32		2,04
CSC	1,5	5	447	0,48	0,35	18,59		2,46
CSC	1,5	6	430	0,49	0,12	19,98		2,65
CSC	2	1	532	0,51	0,56		1,16	
CSC	2	2	534	0,51	0,59		1,27	
CSC	2	3	576	0,52	0,34		1,05	
CSC	2	4	585	0,54	0,10		0,81	
CSC	2	5	573	0,51	0,33		1,63	
CSC	2	6	598	0,5	0,10		1,59	
CSC	2	7	586	0,51	0,41		1,19	



### Oberflächenchemie

- Bei den beiden steinkohlebasierten CGF und DGF bleibt in trockener Atmosphäre unter LB 1 und LB 2 die Oberflächenchemie (Boehm-Titration und Exzess-Isothermen) im ersten Jahr konstant und zeigt im zweiten Jahr eine leichte Zunahme.
- Bei der kokosnussbasierten PH50 wirkt sich die trockene Atmosphäre unter LB 1 und LB 2 reduzierend auf die Oberflächenchemie aus.
- Bei den beiden steinkohlebasierten CGF und DGF sowie der kokosnussbasierten PH50 führt zunehmende Feuchte zu einer Zunahme der sauren Oberflächenoxide (Boehm-Titration) sowie des Anteils an polaren Oberflächengruppen (Exzess-Isothermen). Einen zusätzlichen, aber untergeordneten positiven Nebeneinfluss auf die Oxidation stellt der Luftsauerstoff dar. Die Werte liegen im Mittel etwa 20 % über denjenigen bei gleicher relativer Feuchte in Stickstoff. Eine mathematische Beschreibung der zeitabhängigen Veränderung ist komplex, da die Oxidation mit zunehmender Zeit nicht nur in eine Sättigung geht, sondern zusätzlich vermutlich durch die Lösung von schwer löslichen basischen Bestandteilen (z. B.  $\text{CaCO}_3$ ) mit einer langsamen Lösungskinetik überlagert wird, wodurch bei einer Lagerung ab etwa 1,5 Jahren eine konstante oder leicht abnehmende Anzahl an sauren Oberflächenoxiden beobachtet werden kann. Dieser Effekt ist allerdings nicht bei allen Aktivkohlen und nicht bei allen Lagerungsbedingungen identisch stark ausgeprägt.
- Bei der CSC sind keine Zusammenhänge zwischen den Lagerungsbedingungen oder der Lagerungsdauer und der Anzahl an sauren Oberflächenoxiden erkennbar. Dies ist vermutlich auf die bereits hohe Anzahl an sauren Oberflächenoxiden der Aktivkohle im Neuzustand in Folge der Aktivierung mit Phosphorsäure zurückzuführen. Zudem könnten Säurereste im Porensystem die Analyse verfälschen. Die Exzess-Isothermen aller Proben unterliegen nur sehr geringen Schwankungen, die keine Aussagen bezüglich einer lagerungsabhängigen Veränderung zulassen.
- Die Anzahl saurer Oberflächenoxide (funktionelle Gruppen) nimmt mit der Lagerungsdauer unter Feuchte bei allen Aktivkohlen außer der CSC zu. Bei der CSC ist analog zu den definiert gelagerten Materialien aufgrund der hohen Anzahl an Gruppen beim frischen Material keine Veränderung zu sehen.

Die Ergebnisse der Exzess-Isothermen-Bestimmung und der Boehm-Titration weisen für alle vier Aktivkohlen eine deutliche Korrelation mit Pearson-Koeffizienten kleiner als 0,05 auf. Aus diesem Grund wurde die weitere Ermittlung von Zusammenhängen zwischen Lagerungsbedingungen und Qualitätsmerkmalen zur Oberflächenchemie auf die Anzahl saurer oxidischer Oberflächengruppen als einzigen Parameter beschränkt.

### Sorptionskapazitäten

Wie in 3.5.2.1 dargestellt wurden folgende Zusammenhänge zur Butan-Sorptionskapazität anhand der ermittelten Gleichgewichtsbeladungen festgestellt:

- die Lagerung im Vakuum (E1) und unter Stickstoff (E2) wirkt sich überwiegend positiv auf die Butankapazität aus,
- die undefinierte Lagerung in der Halle führte bei den steinkohlebasierten Aktivkohlen zu einer Zunahme, bei der kokosnussbasierten und der phosphorsäureaktivierten Holzkohle jedoch zu einer Abnahme der Butan-Kapazität
- nach Lagerung in feuchter Atmosphäre nimmt bei allen vier Aktivkohlen die Kapazität für n-Butan ab,

- die Butan-Kapazität wird umso mehr reduziert, je größer die relative Feuchte während der Lagerung ist,
- die Atmosphäre bei der Lagerung in feuchter Umgebung hat keinen signifikanten Einfluss auf den Kapazitätsrückgang,
- die Butan-Kapazität der unter feuchten Bedingungen gelagerten Proben nimmt bereits im ersten halben Jahr signifikant ab und verändert sich mit weiterer Lagerungsdauer kaum, sodass nur ein geringer Einfluss der Lagerungsdauer nachgewiesen werden kann.

Abbildung 64 zeigt die Gleichgewichtsbeladung bei der n-Butan Sorption auf der primären y-Achse und die Anzahl an oxidischen Oberflächengruppen auf der sekundären y-Achse als Funktion der Lagerungsdauer am Beispiel der CGF. Es lässt sich erkennen, dass mit zunehmender Anzahl an oxidischen Oberflächengruppen die Gleichgewichtsbeladung abnimmt. Die Korrelationsanalyse bestätigt diesen Zusammenhang zwischen der Kapazitätsverminderung und der Zunahme der Anzahl an oxidischen Oberflächengruppen der Aktivkohlen. Die Kapazität für n-Butan korreliert bei allen Aktivkohlen invers proportional mit dem Anstieg der oxidischen Oberflächengruppen. Für die Aktivkohlen CGF, DGF und PH50 ist die Korrelation mit Person-Koeffizienten  $< 10^{-7}$  signifikant. Bei der CSC-Aktivkohle ist der Pearson-Koeffizient deutlich größer als 0,05, was darauf zurückgeführt wird, dass die prozentualen Veränderungen bei der Anzahl der oxidischen Gruppen aufgrund des hohen Ausgangswertes bei der Aktivkohle im Neuzustand nur gering sind.

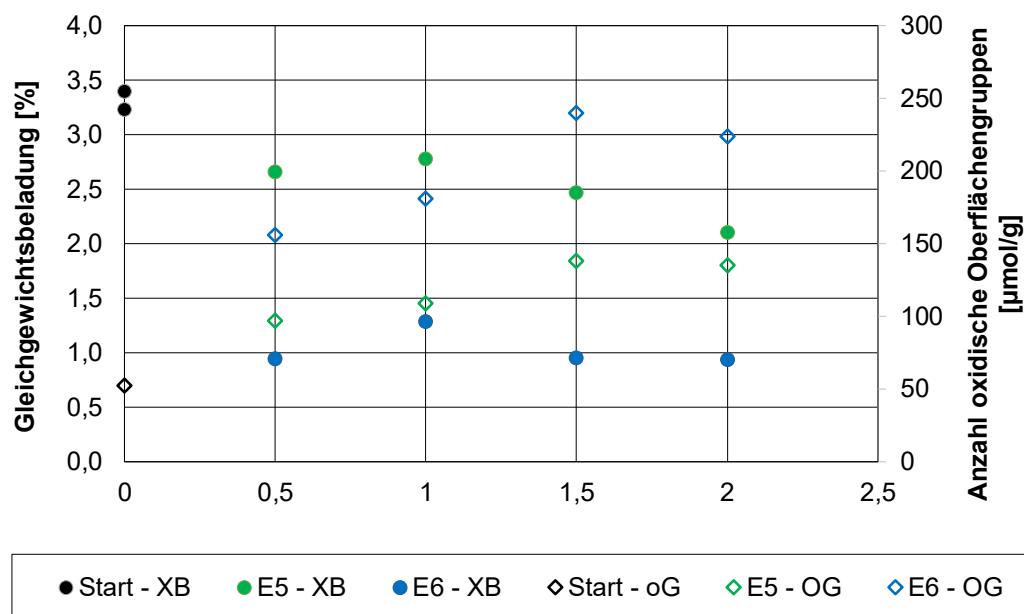


Abbildung 64: Anzahl der oxidischen Oberflächengruppen und der Sorptionskapazitäten von CGF-Proben aus den Exsikkatoren 5 (Luft/55 %r. F.) und 6 (Luft/85 %r. F.) für Butan bei 80 ppm, 23 °C und 50 % r. F.

Die Untersuchungen zur Gleichgewichtskapazität von Toluol mit Durchbruchversuchen bis zu einer Lagerungsdauer von eineinhalb Jahren zeigten keine für alle Aktivkohlen gültigen Abhängigkeiten zwischen der Toluol-Kapazität und den Lagerungsbedingungen. Dieses Ergebnis wurde durch die Korrelationsanalyse ebenfalls bestätigt. Veränderungen bei der Oberflächenchemie der Aktivkohlen führten nicht per se zu übereinstimmenden Änderungen der Sorptionskapazität. Untersuchungen an ausgeheizten 2-Jahres-Proben zeigten jedoch im Gegensatz zu nicht-konditionierten 1,5-Jahres-Proben signifikant höhere Kapazitäten. Dies bedeutet, dass durch das Ausheizen während der Lagerung adsorbiertes Wasser desorbiert und ausgetrieben

werden konnte. Die durch die Lagerung generierten Kapazitätsverluste sind somit maßgeblich auf adsorbiertes Wasser und somit einer Porenfüllung zurückzuführen. Da durch das erneute Ausheizen die lagerungsbedingten Kapazitätsverluste vermindert, allerdings nicht bei allen Proben aufgehoben werden konnten, scheint die Lagerung einen, wenn auch untergeordneten, Einfluss auf die Sorptionskapazität von Toluol zu besitzen. Anhand von Durchbruchversuchen mit 85 % Luftfeuchte im Trägergasstrom sowohl an ausgeheizten als auch an nicht ausgeheizten 2-Jahres-Proben konnte gezeigt werden, dass die Sorptionskapazität im Vergleich zu Durchbruchversuchen mit einem Gasstrom mit geringerer Feuchte signifikant reduziert wurden. Dies verdeutlicht, dass der Effekt der Luftfeuchte bei der Koadsorption ausgeprägter ist.

Für Stickstoffdioxid als Adsorptiv konnte bei der Lagerung über bis zu 1,5 Jahre, wie unter 3.5.2.3 dargestellt, kein einheitlicher Einfluss der Lagerungsbedingungen auf die Abscheideeffizienz festgestellt werden. Folglich wurden die Untersuchungen mit SO<sub>2</sub> nach 1,5 Jahre eingestellt. Insgesamt waren die Veränderungen bei der Abscheidung von NO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> bei den gelagerten Aktivkohlen CGF und DGF mit überwiegend kleiner als 10 % gegenüber der Leistungsfähigkeit der Sorbentien im Neuzustand gering. Durch die Korrelationsanalyse wurde die Abscheidung von Stickstoffdioxid zunächst anhand der NO<sub>x</sub>-Beladung nach einer Versuchsdauer von 120 Minuten bewertet. Allerdings lag keine signifikante Korrelation zwischen der Anzahl der oxidischen Oberflächengruppen und der Abscheideeffizienz vor. Auch die Korrelationsanalyse der bis zu einer Versuchsdauer von 120 Minuten abgeschiedenen NO<sub>2</sub>-Masse mit der Oberflächenchemie führte zu dem gleichen Ergebnis. Weitere Parameter, deren Korrelation mit der Anzahl der oxidischen Oberflächengruppen überprüft wurden, waren die bis zu einer Versuchsdauer von 120 Minuten freigesetzte NO-Masse und die maximal im Reingas detektierte NO-Konzentration. Tabelle 8 zeigt die Korrelationskoeffizienten und Pearson-Koeffizienten der Korrelation dieser beiden Parameter mit der Anzahl der oxidischen Oberflächengruppen für alle vier Aktivkohlen. Mit Einschränkungen ist zu beobachten, dass aktivkohleabhängig die freigesetzte NO-Masse als auch die maximale Reingaskonzentration von NO mit einem Anstieg der oxidischen Oberflächengruppen sinkt. Dieses Verhalten kann auch bei der Koadsorption bei ansteigender relativer Luftfeuchte beobachtet werden [32].

Insgesamt können keine einheitlichen Aussagen zum Einfluss der Lagerung auf die Leistungsfähigkeit der untersuchten Aktivkohlen zur Stickoxidabscheidung abgeleitet werden. Die komplexen und teilweise gegenläufigen chemischen Reaktionen und Umsetzungsvorgänge bei der Stickoxidabscheidung sowie die Überlagerung mit dem während der Lagerung in feuchter Atmosphäre adsorbierten Wasser lassen basierend auf den Testergebnissen keine mechanistischen Zusammenhänge zwischen den Lagerungsbedingungen und der Veränderung der Oberflächenchemie auf der einen und der NO<sub>x</sub>-Abscheidung auf der anderen Seite zu.

*Tabelle 8: Korrelations- und Pearson-Koeffizienten zwischen freigesetzter NO-Masse und maximaler NO-Reingaskonzentration sowie Anzahl der oxidischen Oberflächengruppen*

Vergleichsparameter	freigesetzte Masse NO nach 120 min 30 ppm NO <sub>2</sub> , 23 °C, 50% r. F. - oxidische Gruppen			maximale Reingaskonzentration NO 30 ppm NO <sub>2</sub> , 23 °C, 50% r. F. - oxidische Gruppen		
	Korrelationskoeffizient	p-Wert	Signifikanz	Korrelationskoeffizient	p-Wert	Signifikanz
Aktivkohle						
CGF	-0,665349	0,00491062	ja	-0,5442094	0,02930363	ja
DGF	-0,4608347	0,07241745	nein	-0,5338113	0,03319324	ja
PH50	-0,5205051	0,02678886	ja	-0,3976059	0,10226261	nein
CSC	-0,2204602	0,41194492	nein	-0,2278805	0,39597421	nein

Wie bereits unter 3.5.2.4 dargestellt, konnte auch für das Adsorptiv Schwefeldioxid keine einheitliche Tendenz für eine Abhängigkeit zwischen Lagerungsbedingungen oder -dauer festgestellt werden. Dieses Ergebnis wurde durch die Korrelationsanalyse bestätigt. Der deutlich positive Effekt einer höheren Luftfeuchte bei der Koadsorption von Schwefeldioxid in feuchter Luft auf die  $\text{SO}_2$ -Abscheidung (siehe Abbildung 63) wurde durch die Lagerung in feuchter Atmosphäre nicht erzielt.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass systematische Veränderungen insbesondere anhand der mittels Boehm-Titration ermittelten Oberflächenchemie bei den unter Feuchte gelagerten Aktivkohlen auftreten. Das Ausmaß des Einflusses der Feuchte bei der Lagerung ist abhängig von den Aktivierungsbedingungen bei der Aktivkohleherstellung. Während bei den beiden steinkohlebasierten CGF und DGF selbst in trockener Atmosphäre eine geringfügige Oxidation der Oberfläche auftritt, wirkt die trockene Atmosphäre bei der kokosnussbasierten PH50 reduzierend auf die Oberflächenchemie. Mit zunehmender Feuchte bei der Lagerung kommt es hingegen sowohl bei den steinkohlebasierten CGF und DGF, als auch bei der kokosnussbasierten PH50 zu einer zunehmenden Oxidation der Oberfläche. Die relative Feuchte bei der Lagerung übt somit den Haupteinfluss auf eine lagerungsbedingte Alterung aus. Einen weiteren untergeordneten Einfluss stellt der Luftsauerstoff dar. Bei Anwesenheit von Sauerstoff wird die Oxidation der Oberfläche im Mittel um etwa weitere 20 % verstärkt. Bei der Holzkohle CSC hingegen ist bei keiner Lagerungsvariante eine signifikante Veränderung der Oberflächenchemie zu detektieren. Lediglich am Ende der zweijährigen Lagerung scheint die Anzahl der sauren Oberflächengruppen mit etwa 25-30 % bezogen auf die Aktivkohle im Neuzustand zuzunehmen. Da sich die Auswirkungen der Lagerungsbedingungen in Art und Stärke je nach Aktivkohleart signifikant unterscheiden, war es nicht möglich, ein Gesamtmodell zu entwickeln, was den Einfluss der Aktivierungsbedingungen auf die Aktivkohleeigenschaften unabhängig von der Aktivkohleprobe ausreichend gut beschreibt. Die Modellbildung wurde außerdem durch die Auflösung des Messverfahrens und die zu geringen Unterschiede bei den Antwortparametern beeinträchtigt.

Die Daten der Exzessisothermen stützen die Erkenntnisse der Boehm-Titration, weisen jedoch stärkere Schwankungen auf. Da auch bei den Ergebnissen der Untersuchungen mittels Exzess-Isothermen die Unterschiede für einige Lagerungsbedingungen zu gering waren, um signifikante Veränderungen zu identifizieren, hat sich die Boehm-Titration als beste Charakterisierungsmethode zur Bewertung der lagerungsbedingten Alterung herausgestellt.

Bei den Durchbruchversuchen konnte lediglich bei dem per Physisorption abgeschiedenen n-Butan ein systematischer Zusammenhang zwischen den Sorptionskapazitäten und den Lagerungsbedingungen festgestellt werden, der auch qualitativ beschrieben werden kann. Die Ableitung einer einheitlichen mathematischen Formel zur Berechnung der Auswirkungen einer Lagerung auf die Butan-Adsorption auf der Basis der Ergebnisse ist jedoch auch für dieses Adsorptiv nicht möglich.

### **3.7. Handlungsempfehlungen zur Aktivkohlelagerung**

Die Untersuchungen zu dem Einfluss von Lagerungsbedingungen auf Aktivkohlen führten zwar nicht zu mathematischen Modellen, mit denen die Auswirkungen der Lagerung aktivkohleübergreifend beschrieben werden können, jedoch ermöglichen die Ergebnisse die Ableitung von einigen einfachen Handlungsempfehlungen für die Lagerung von Aktivkohlen. Zu berücksichtigen ist, dass die Aussagen nur für die Lagerung innerhalb der untersuchten Versuchsgrenzen validiert wurden.

Ein maßgebliches Ergebnis ist, dass die Feuchtigkeit in der Atmosphäre bei der Lagerung zu Veränderungen der Anzahl der oxidischen Gruppen auf den Oberflächen der Aktivkohlen führen kann. Das hat insbesondere Auswirkungen, wenn die Aktivkohle nach der Lagerung zur Abscheidung von leicht flüchtigen und unpolaren Gasen wie n-Butan eingesetzt wird.

Deshalb sollte Aktivkohle, wenn sie nicht in luftdicht abgeschlossenen Gefäßen gelagert werden kann, in möglichst trockener Atmosphäre gelagert werden.

Ist die Lagerung in relativ trockener Atmosphäre nicht einzurichten oder sind die Lagerungsbedingungen der Aktivkohle nicht bekannt und nachvollziehbar, sollte die Aktivkohle vor dem Einsatz konditioniert, d. h. getrocknet, werden. So wird in den Poren der Aktivkohle vorliegender Wasserdampf oder adsorbiertes Wasser zumindest wieder teilweise entfernt und die Adsorptionskapazität potentiell gesteigert.

Nur bei besonders hohen Anforderungen an die Aktivkohlen kommt eine Lagerung im Vakuum oder in trockener Stickstoffatmosphäre in Betracht. Da die unter LB 1 in Vakuum und unter LB 2 in trockener Stickstoffatmosphäre gelagerten Proben nahezu identische Resultate zeigten, wird unter Berücksichtigung von Energieaufwand und CO<sub>2</sub>-Emissionen die wirtschaftlich günstigere Lagerung unter trockenem Stickstoff empfohlen.

Bei der Verwendung von Aktivkohlen in Sicherheitssystemen sollte bei der Auslegung der Adsorbereinheit die Feuchtigkeit in der umgebenden Atmosphäre und der Adsorptionsmechanismus, Physisorption oder Chemisorption, berücksichtigt werden.

### 3.8. Gegenüberstellung der Ziele und Ergebnisse des Forschungsvorhabens

In Tabelle 9 sind die Ziele und die Ergebnisse des Forschungsvorhabens einander gegenübergestellt. Das Ziel, den Wissenstand zu dem Einfluss der Lagerungsbedingungen auf die Eigenschaften von gelagerter Aktivkohle zu vergrößern, wurde erreicht.

Tabelle 9: Ziele und Ergebnisse des Forschungsvorhabens

AP	Ziele	Ergebnisdarstellung
1	Auswahl und Beschaffung geeigneter Aktivkohlen sowie Konditionierung	Es wurden vier verschiedene Aktivkohlen beschafft, die ein geeignetes Spektrum unterschiedlicher Eigenschaften hinsichtlich Ausgangsmaterial, Aktivierungsart, Porenradienverteilung aufweisen.  (siehe Abschnitt 3.2)
2	Gezielte Alterung der Aktivkohlen durch Lagerung bei spezifischen Bedingungen	Die Aktivkohlen wurden über 2 Jahre unter 7 verschiedenen, definierten Bedingungen u. a. hinsichtlich umgebender Atmosphäre und Feuchte gelagert. Die Einhaltung der Lagerungsbedingungen wurde sichergestellt, überwacht und dokumentiert. Die Arbeiten zur Sicherstellung der Lagerungsbedingungen erfolgten mindestens einmal pro Woche bei LB 1, zweimal pro Woche bei LB 2-6 und einmal im Monat bei LB 7.  (siehe Abschnitt 3.3)
3	Charakterisierung von neuen und gelagerten Aktivkohlen bezüglich Struktur und Oberflächenchemie	Mit einem umfangreichen Messprogramm wurde die Aktivkohlestruktur mittels N <sub>2</sub> -Sorption bei 77K untersucht und hinsichtlich der BET-Oberfläche und des Porenvolumens bewertet. Die Oberflächenchemie wurde mit Hilfe der Boehm-Titration und der Bestimmung von Exzessisothermen von neuen und gelagerten Aktivkohleproben bestimmt. Anhand der Anzahl saurer Oberflächenoxide konnte die Oberflächenpolarität und über den azeotropen Punkt der Exzessisothermen das Verhältnis der Bindungsstellen analysiert werden. Die Untersuchungen wurden für die frischen Aktivkohlen und nach einer Lagerungsdauer von 8 Wochen, 16 Wochen, einem halben Jahr, einem Jahr, eineinhalb Jahren sowie nach zwei Jahren durchgeführt. Folglich wurden 200 N <sub>2</sub> -Isothermen und mehr als 240 Versuche zur Charakterisierung der Oberflächenchemie durchgeführt.  (siehe Abschnitt 3.4)

AP	Ziele	Ergebnisdarstellung
4	<p>Charakterisierung von neuen und gelagerten Aktivkohlen bezüglich Sorptionskapazität für relevante Schadgase</p>	<p>Mit Durchbruchversuchen wurden die Sorptionskapazitäten der neuen Aktivkohlen für die Substanzen Propan, n-Butan, Toluol, NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> bestimmt. Die Kapazität der gelagerten Aktivkohlen wurde für n-Butan, Toluol, NO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> bestimmt (siehe Tabelle 6 und Tabelle 7). Darüber hinaus wurden ausgeheizte 2-Jahres-Proben mit Toluol getestet und Durchbruchversuche bei unterschiedlicher Luftfeuchte durchgeführt. Insgesamt wurden knapp 350 Durchbruchversuche ausgeführt.</p> <p>(siehe Abschnitt 3.5)</p>
5	<p>Korrelation von Lagerungsbedingungen und –dauer mit den Änderungen der Aktivkohleeigenschaften</p> <p>Ableitung von Empfehlungen zur Aktivkohlelagerung</p>	<p>Es wurden geeignete Qualitätsmerkmale zur Bewertung der Veränderungen in Abhängigkeit von Lagerungsbedingungen und -dauer abgeleitet. Diese wurden zunächst einzeln bewertet. Darüber hinaus wurde eine Korrelationsanalyse durchgeführt, deren Ergebnisse die gefundenen Zusammenhänge bestätigten. Aus den Erkenntnissen wurden abschließend Handlungsempfehlungen für die Lagerung von Aktivkohlen formuliert.</p> <p>(siehe Abschnitt 3.6 und 3.7)</p>

#### **4. Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlichen Nutzen für KMU, innovativer Beitrag und industrielle Anwendungsmöglichkeiten**

In Deutschland gibt es viele, insbesondere mittelständische Firmen, die Aktivkohlen herstellen und/oder vertreiben. Darüber hinaus gibt es zahlreiche Unternehmen wie Filterhersteller und Anlagenbauer, die Aktivkohlen direkt oder indirekt verwenden. Bei den Adsorbensherstellern und auch den Adsorbensnutzern liegt jedoch eher geringfügiges Wissen zum Einfluss der Lagerungsbedingungen auf die Qualität und Alterung von Aktivkohlen vor, das ausschließlich auf eigenen heuristischen Erkenntnissen beruht. Das führt häufig zu Unsicherheit bei der Verwendung von gelagerten Aktivkohlen und der Einschätzung der Restkapazitäten. Für Unternehmen und insbesondere kmU ist es jedoch nicht wirtschaftlich realisierbar, Untersuchungen zur Alterung von nicht durchströmt gelagerten Aktivkohlen selbst durchzuführen, da systematische Untersuchungen wie dargestellt zeitlich sehr aufwändig sind, eine hohe Qualifikation der Mitarbeiter sowie zahlreiche teure Versuchseinrichtungen und Messgeräte erfordern.

Der innovative Anteil der Ergebnisse dieses Forschungsprojektes ist daher, dass erstmals systematisch Zusammenhänge zwischen Lagerungsart und –dauer auf der einen und Porositätsfaktoren, Oberflächenchemie sowie Adsorptionskapazitäten ausgewählter Adsorptive auf der anderen Seite identifiziert oder ausgeschlossen und quantifiziert wurden. Diese Erweiterung des Wissensstandes kann von Adsorbensnutzern und auch den Adsorbensherstellern genutzt werden. Bei der letzten Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses wurde von anwesenden Firmenvertretern betont, dass insbesondere die Zahlenwerte zum Kapazitätsverlust gegenüber n-Butan durch Lagerung in feuchter Atmosphäre bei der Argumentation und Beratung von Kunden hilfreich sind. Der Zugang zu den Ergebnissen und die Verbreitung erfolgt, wie in Abschnitt 7 erläutert wird, über die Veröffentlichung des Abschlussberichtes und der Handlungsempfehlungen zur Aktivkohlelagerung auf den Internetseiten der Forschungseinrichtung 1 sowie über die geplanten Veröffentlichungen in Fachzeitschriften. Die Handlungsempfehlungen für die Lagerung von Aktivkohlen geben die Möglichkeit, Lagerungsbedingungen und -prozesse zu optimieren. Wenn eine gezielte Anpassung der Lagerungsbedingungen nicht möglich ist, so können die Forschungsergebnisse Hersteller und Nutzer von Aktivkohlen unterstützen, die Leistungsfähigkeit von nicht direkt nach dem Erwerb verwendeten Aktivkohlen besser einschätzen zu können. Das kann nicht nur bei den Nutzern, von denen sicherlich ein großer Anteil den kmU angehört, zu Einsparungen und Wettbewerbsvorteilen führen, sondern trägt letztendlich auch zur Ressourceneffizienz bei. Dies gewinnt vor dem Hintergrund des weltweit steigenden Aktivkohlebedarfes sowie der zunehmenden Verknappung geeigneter fossiler und regenerativer Rohmaterialien eine stetig wachsende Bedeutung.

Die Ergebnisse aus dem Forschungsprojekt sind direkt umsetzbar und nutzbar für die industrielle Anwendung. Mit den in 3.6 ermittelten Zusammenhängen zwischen Lagerungsbedingungen und -dauer sowie Oberflächenchemie und Adsorptionskapazität steht dem industriellen Anwender eine Wissensbasis zur Verfügung, mit deren Hilfe die Leistungseinbußen von Aktivkohlen bei der Abscheidung verschiedener Adsorptivtypen nach Lagerung besser eingeschätzt werden können. Darüber hinaus können die gewonnenen Ergebnisse gemäß den Handlungsempfehlungen zur Lagerung von Aktivkohlen genutzt werden, um die Lagerungsbedingungen zu optimieren und damit Leistungseinbußen zu reduzieren.



## **5. Verwendung der Zuwendung**

### **Forschungseinrichtung 1: IUTA**

- wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)  
Es wurden 18 Mannmonate wissenschaftlicher Mitarbeiter und Mitarbeiterinnen (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans) eingesetzt.
- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans)  
Es wurden keine Geräte beschafft.
- Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans)  
Es wurden keine Leistungen Dritter beauftragt.

### **Forschungseinrichtung 2: TVT**

- wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)  
Es wurden 35 Mannmonate wissenschaftlicher Mitarbeiter und Mitarbeiterinnen (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans) eingesetzt.
- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans)  
Es wurden keine Geräte beschafft.
- Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans)  
Es wurden keine Leistungen Dritter beauftragt.

## **6. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit**

Der Umfang der durchgeführten Arbeiten entsprach sowohl an der Forschungseinrichtung 1 als auch an der Forschungseinrichtung 2 den geplanten Ansätzen. Das wissenschaftlich-technische Personal wurde entsprechend der im Antrag vorgesehenen Arbeitsschritte eingesetzt. Der Personaleinsatz war für die Durchführung der geleisteten Arbeiten angemessen und notwendig.

Das am 01.08.2021 gestartete Projekt wurde wegen Verzögerungen aufgrund der Corona-Pandemie im Jahr 2023 um 11 Monate kostenneutral bis zum 31.12.2024 verlängert. Die kostenneutrale Verlängerung ermöglichte den erfolgreichen Abschluss des Projektes.

### **Forschungseinrichtung 1: IUTA**

Die geleistete Arbeit war für die Bearbeitung der Arbeitspakete in vollem Umfang notwendig und angemessen.

### **Forschungseinrichtung 2: TVT**

Die geleistete Arbeit war für die Bearbeitung der Arbeitspakete in vollem Umfang notwendig und angemessen.

## 7. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

### 7.1. Durchgeführte Maßnahmen während des Projektes

Maßnahme	Ziel	Datum/Zeitraum
1. Sitzung des projektbegleitenden Ausschusses	Diskussion des Projektbearbeitungsplanes, Impulse aus der Wirtschaft	11.11.2021
2. Sitzung des projektbegleitenden Ausschusses	Ergebnistransfer zu den beteiligten Unternehmen, Diskussion weitere Projektbearbeitung	08.12.2022
3. Sitzung des projektbegleitenden Ausschusses	Ergebnistransfer zu den beteiligten Unternehmen, Diskussion der Ergebnisse	14.02.2024
Veröffentlichung der Ergebnispräsentationen bei den PA-Sitzungen auf der Webseite der Forschungseinrichtung 1	Ergebnis- und Wissenstransfer an interessierten Personenkreis	während des Projektes fortlaufend
Übernahme Ergebnisse in akademische Lehre	Vorlesungen Universität Duisburg-Essen: „Adsorptionstechnik“ Prof. Dr. D. Bathen	seit WS 2022/23
Beratung von Aktivkohle-, Filter- und Filtermedienherstellern	Wissenstransfer	während des Projektes fortlaufend

**7.2. Geplante Maßnahmen nach Abschluss des Projektes**

<b>Maßnahme</b>	<b>Ziel</b>	<b>Zeitraum</b>
Bericht der Ergebnisse in den Fachgremien	Wissenstransfer zu den Anwendern von Aktivkohlen	nach Abschluss des Vorhabens
Veröffentlichung des Abschlussberichtes auf der Webseite der Mitgliedsvereinigung	Wissenstransfer zu interessierten Personen	nach Abschluss des Vorhabens
Veröffentlichung (englischsprachig, peer reviewed) in int. Fachzeitschrift, z. B. Chem. Bio. Eng. Rev.	Ergebnistransfer zu wissenschaftlich geprägtem Fachpublikum	innerhalb von 12 Monaten nach Abschluss des Vorhabens
Veröffentlichung in anwendungsnaher Fachzeitschrift, z. B. Filtrieren & Separieren	Ergebnistransfer zu interessiertem Fachpublikum	innerhalb von 12 Monaten nach Abschluss des Vorhabens
Workshop mit geladenen Vertretern aus Industrie und Lehre	Information interessierter Personen aus Wissenschaft und Forschung, Diskussion der Ergebnisse	innerhalb von 12 Monaten nach Abschluss des Vorhabens
Beratung interessierter Unternehmen vor Ort und in der Forschungseinrichtung	Wissenstransfer in die Wirtschaft	nach Abschluss des Vorhabens ohne Zeitbegrenzung
Teilnahme der Projektmitarbeiter an Fachausstellungen der Industrie	Unterstützung der Firmen bei der Umsetzung der Ergebnisse	nach Abschluss des Vorhabens ohne Zeitbegrenzung
Übernahme der Ergebnisse in die Lehre	Vorlesungen Universität Duisburg-Essen: „Adsorptionstechnik“ Prof. Bathen	Weiterführung nach Abschluss des Vorhabens
Übernahme der Ergebnisse in technische Regelwerke und Normen	durch den Leiter der FE 2, Prof. Dr. D. Bathen, Obmann der Richtliniengremien für die VDI 3674 „Abgasreinigung durch Adsorption“ und VDI 3928 "Abgasreinigung durch Chemisorption"	bei der nächsten Überarbeitung der VDI-Richtlinien

### **7.3. Einschätzung zur Realisierbarkeit des Transferkonzeptes**

Der Ergebnistransfer während des Projektes war aufgrund des Projektthemas, Untersuchung des Einflusses der Lagerungsdauer auf die Alterung, etwas beschränkt. Da insbesondere die zeitliche Entwicklung der Aktivkohleeigenschaften im Fokus stand, lagen die vollständigen Ergebnisse erst am Ende der Bearbeitungszeit vor. Daher kann der Ergebnistransfer durch Veröffentlichungen in Fachzeitschriften und Vorträge auf Tagungen und Konferenzen auch erst nach dem jetzt erfolgten Abschluss des Forschungsvorhabens stattfinden. Es ist mit außerordentlich hoher Wahrscheinlichkeit davon auszugehen, dass das Transferkonzept wie geplant umsetzbar ist, da das Thema nicht nur wissenschaftliche Relevanz besitzt, sondern auch in der Praxis bei den Anwendern auf großes Interesse stößt. Der Impuls für die Planung des Forschungsvorhabens stammte aus den Kreisen der Anwender von Aktivkohle. Die Fragestellung, inwieweit Aktivkohle bei der nicht durchströmten Lagerung Alterungsprozessen unterliegt, war zuvor nicht systematisch untersucht worden.

## 8. Literatur

- [1] *Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density*, 4th ed., Particle technology series, Vol. 16, Springer, Dordrecht **2006**.
- [2] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60 (2), 309 – 319. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- [3] *DIN ISO 9277:2014-01, Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Festkörpern mittels Gasadsorption\_ - BET-Verfahren (ISO\_9277:2010)*, DIN Media GmbH, Berlin.
- [4] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. Sing, *Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications*, Academic Press, London **1999**.
- [5] J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol, in *Characterization of Porous Solids VII - Proceedings of the 7th International Symposium on the Characterization of Porous Solids (COPS-VII), Aix-en-Provence, France, 26-28 May 2005: Is the bet equation applicable to microporous adsorbents?*, Vol. 160, Studies in Surface Science and Catalysis (Eds: P. Llewellyn, J. Rouquerol), Elsevier **2007**.
- [6] *DIN 66134:1998-02, Bestimmung der Porengrößenverteilung und der spezifischen Oberfläche mesoporöser Feststoffe durch Stickstoffsorption\_ - Verfahren nach Barrett, Joyner und Halenda\_ (BJH)*, DIN Media GmbH, Berlin.
- [7] D. D. Do, *Adsorption analysis: Equilibria and kinetics*, Series on chemical engineering, Vol. 2, Imperial College Press, London **1998**.
- [8] *DIN 66135-3:2001-06, Partikelmesstechnik\_ - Mikroporenanalyse mittels Gasadsorption\_ - Teil\_3: Bestimmung des Mikroporenvolumens nach Dubinin und Radushkevich*, DIN Media GmbH, Berlin.
- [9] M. M. Dubinin, *Chem. Rev.* **1960**, 60 (2), 235 – 241. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr60204a006>
- [10] S. Ozawa, S. Kusumi, Y. Ogino, *Journal of Colloid and Interface Science* **1976**, 56 (1), 83 – 91. DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(76\)90149-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(76)90149-1)
- [11] C. Lastoskie, K. E. Gubbins, N. Quirke, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97 (18), 4786 – 4796. DOI: <https://doi.org/10.1021/j100120a035>
- [12] K. E. Gubbins, Y.-C. Liu, J. D. Moore, J. C. Palmer, *Physical chemistry chemical physics PCCP* **2011**, 13 (1), 58 – 85. DOI: <https://doi.org/10.1039/C0CP01475C>
- [13] N. A. Seaton, J. Walton, N. quirke, *Carbon* **1989**, 27 (6), 853 – 861. DOI: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(89\)90035-3](https://doi.org/10.1016/0008-6223(89)90035-3)
- [14] J. Landers, G. Y. Gor, A. V. Neimark, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2013**, 437, 3 – 32. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.01.007>
- [15] H.-P. Boehm, *Angewandte Chemie* **1966**, 78 (12), 617 – 628. DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.19660781202>
- [16] H. P. Boehm, *Carbon* **1994**, 32 (5), 759 – 769. DOI: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90031-0)
- [17] *Activated carbon surfaces in environmental remediation*, Interface science and technology, v. 7, Elsevier, Amsterdam, London **2006**.
- [18] J. Muthmann, C. Bläker, C. Pasel, M. Luckas, C. Schledorn, D. Bathen, *Microporous and Mesoporous Materials* **2020**, 309, 110549. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110549>
- [19] C. Bläker, J. Muthmann, C. Pasel, D. Bathen, *ChemBioEng Reviews* **2019**, 6 (4), 119 – 138. DOI: <https://doi.org/10.1002/cben.201900008>
- [20] J. Treese, C. Pasel, M. Luckas, D. Bathen, *Chem Eng & Technol* **2016**, 39 (6), 1144 – 1150. DOI: <https://doi.org/10.1002/ceat.201500571>

- [21] T. Gräf, C. Pasel, M. Luckas, D. Bathen, *Adsorption* **2012**, 18 (2), 127 – 141.  
DOI: <https://doi.org/10.1007/s10450-012-9388-0>
- [22] J. Treese, C. Pasel, M. Luckas, D. Bathen, *Chemie Ingenieur Technik* **2015**, 87 (5), 563 – 570. DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.201400085>
- [23] *Adsorption: Theory, modeling, and analysis*, Surfactant science series, Vol. 107 (Eds: J. Tóth), Dekker, New York, Basel **2002**.
- [24] D. H. Everett, *Pure and Applied Chemistry* **1981**, 53 (11), 2181 – 2198.  
DOI: <https://doi.org/10.1351/pac198153112181>
- [25] D. H. Everett, *Pure and Applied Chemistry* **1986**, 58 (7), 967 – 984.  
DOI: <https://doi.org/10.1351/pac198658070967>
- [26] I. Regdon, Z. Kirly, I. Dkny, G. Lagaly, *Colloid Polym Sci* **1994**, 272 (9), 1129 – 1135.  
DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00652382>
- [27] G. Kalies, P. Bräuer, R. Rockmann, *Adsorption Science & Technology* **2007**, 25 (7), 493 – 501. DOI: <https://doi.org/10.1260/0263-6174.25.7.493>
- [28] O. Redlich, A. T. Kister, *Ind. Eng. Chem.* **1948**, 40 (2), 345 – 348.  
DOI: <https://doi.org/10.1021/ie50458a036>
- [29] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. Sing, *Pure and Applied Chemistry* **2015**, 87 (9-10), 1051 – 1069.  
DOI: <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- [30] E. Richter, K. Knoblauch, H. Jüntgen, *Gas Separation & Purification* **1987**, 1 (1), 35 – 43.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/0950-4214\(87\)80007-5](https://doi.org/10.1016/0950-4214(87)80007-5)
- [31] U. Sager, F. Schmidt, *Chem Eng & Technol* **2010**, 33 (7), 1203 – 1207.  
DOI: <https://doi.org/10.1002/ceat.201000086>
- [32] U. Sager, F. Schmidt, *Adsorption Science & Technology* **2009**, 27 (2), 135 – 145.  
DOI: <https://doi.org/10.1260/026361709789625243>
- [33] Ligotski, R., Sager, U., Schmidt, F., *Die Durchführung von Adsorptions-Filtertests gemäß DIN EN ISO 10121 - Teil 1: Adsorptionsversuche an Filtermedien*.