

**Experimentelle und theoretische Untersuchungen
zur Adsorption von Inhalationsanästhetika
im Spurenbereich**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften,
Abteilung Maschinenbau und Verfahrenstechnik der

Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades

eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

Dr.-Ing.

genehmigte Dissertation

von

Dirk Bucher
aus
Oberhausen

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. Dieter Batten
Prof. Dr. rer. nat. Dirk Enke

Tag der mündlichen Prüfung: 09.12.2019

I. Danksagung

Diese Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der Universität Duisburg-Essen. Für die Möglichkeit das spannende Thema bearbeiten zu dürfen und das Vertrauen in meine Person danke ich dem Lehrstuhlinhaber Prof. Dr. Dieter Baten. Dabei sei die häufige Evaluation der Ergebnisse durch zahlreiche Doktorandengespräche besonders in den Fokus gerückt.

Den Oberingenieuren Dr. Christoph Pasel und PD Dr. Michael Luckas danke ich für die tiefgehenden fachlichen Gespräche. Insbesondere hat Dr. Christoph Pasel durch das Teilen seiner Expertise großen Anteil am Gelingen meiner Arbeit gehabt.

Den technischen Angestellten Anja Elsner und Guido Schraven danke ich für die Unterstützung im Labor. Besonders möchte ich die Ideen von Guido Schraven bei der Anlagenoptimierung als wichtigen Beitrag zu meiner Arbeit hervorheben. Unserer Sekretärin Iris Di Nisio danke ich für die wunderbare Organisation und die allgemeine Hilfsbereitschaft.

Für die angenehme Kooperation der Universitäten Hamburg, Leipzig und Duisburg-Essen danke ich Herrn Prof. Dr. Michael Fröba und Herrn Prof. Dr. Dirk Enke sowie deren Mitarbeitern Dr. Malina Bilo und Maximilian Münzner.

Meinen Arbeitskollegen Dr. Christoph Cox, Volkmar Chovanietz, Dr. Christian Bläker, Dr. Florian Birkmann, Dr. Frederik Berg, Jan Birkmann, Jonas Moritz Ambrosy, Johanna Muthmann und Sonja Schmittmann danke ich für das außerordentlich kollegiale Umfeld, die fachlichen sowie nicht fachlichen Diskussionen und entstandene Freundschaften.

Für den außerordentlichen Einsatz im Labor, die fachlichen Beiträge und Diskussionen danke ich meinen Abschlussarbeitern Martin Schöneborn, Victor Wagner und Jan Hojek. Ebenso gilt mein Dank der tatkräftigen Unterstützung der studentischen Hilfskräfte Martin Schöneborn, Anja Häßler, Maximilian Schulze-Berndt und Jan Hojek.

Meinem besten Freund Thomas Haftka danke ich für den unerschütterlichen Glauben an meine Fähigkeiten und die zahllosen aufbauenden Gespräche.

Meiner Familie, im Besonderen meinen Eltern Elke und Hartmut Bucher, gilt mein größter Dank für Unterstützung, Rückhalt und Wertschätzung, die mir in meinem Leben und während meiner Ausbildung zuteilwurden.

Für die schier endlose Geduld, den liebevollen Rückhalt, die weitreichende Unterstützung und die bescheidene Rücksichtnahme vor allem in den letzten Monaten des Zusammenschreibens danke ich meiner Freundin Erika Pupšyté.

II. Inhaltsverzeichnis

I.	Danksagung	II
II.	Inhaltsverzeichnis	III
III.	Abkürzungs- und Formelverzeichnis	VI
IV.	Abbildungsverzeichnis	XIII
V.	Tabellenverzeichnis	XVIII
1	Einleitung und Motivation	1
1.1	Inhalationsanästhesie	3
1.2	Stand des Wissens	4
1.2.1	Adsorptive Entfernung von Inhalationsanästhetika	4
1.2.2	Adsorptive Entfernung von nicht halogenierten Ethern	8
1.2.3	Fazit zum Stand des Wissens	10
1.3	Aufgabenstellung	11
2	Theoretischer Hintergrund	12
2.1	Adsorption	12
2.1.1	Begriffsdefinitionen	12
2.1.2	Chemische Grundlagen	13
2.1.3	Intermolekulare Wechselwirkungen	15
2.1.4	Kapillarkondensation	18
2.2	Adsorptionsgleichgewicht	19
2.2.1	Einkomponenten-Adsorptionsisothermen	20
2.2.2	Isothermen für binäre Systeme	22
2.3	Adsorptionskinetik	26
2.3.1	Wärme- und Stofftransport durch den Grenzfilm	28
2.3.2	Stofftransportmechanismen in Poren	28
2.3.3	Viskose Strömung	29
2.3.4	Knudsen-Diffusion	30
2.3.5	Freie Porendiffusion	30

2.3.6	Oberflächendiffusion	30
2.3.7	Interkristalline Diffusion	31
3	Experimentelles	32
3.1	Adsorbentien	32
3.1.1	Zeolithe	32
3.1.2	Aktivkohle	37
3.1.3	Periodisch mesoporöse und mikroporöse Organosilica	39
3.2	Adsorptive	42
3.2.1	Inhalationsanästhetika	42
3.2.2	Referenzmoleküle	44
3.2.3	Wasser	45
3.3	Versuchsanlagen	46
3.3.1	Hauptanlage	46
3.3.2	Screening	52
3.4	Versuchsdurchführung	54
3.4.1	Vorbereitung – Hauptanlage	54
3.4.2	Versuchsablauf – Hauptanlage	55
3.4.3	Auswertung – Hauptanlage	57
3.4.4	Vorbereitung – Screening-Versuche	62
3.4.5	Versuchsablauf – Screening-Versuche	63
3.4.6	Auswertung – Screening-Versuche	63
3.5	Fehlerrechnung	63
3.5.1	Gravimetrie	64
3.5.2	Spektrometrische Messungen	65
3.5.3	Screening-Experimente	67
4	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	68
4.1	Einkomponentensysteme	68
4.1.1	Kommerzielle Adsorbentien	68

4.1.2	Neu synthetisierte Adsorbentien.....	88
4.2	Fluranadsorption aus feuchter Luft – Zweikomponentensystem	98
4.2.1	Wasserdampfadsorption	98
4.2.2	Einfluss der relativen Feuchte auf die Adsorption von Isofluran.....	102
4.2.3	Modellierung der Adsorption von Isofluran in feuchter Atmosphäre	108
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	116
5.1	Zusammenfassung.....	116
5.2	Kritik der eigenen Arbeit	118
5.3	Ausblick.....	119
VI.	Literaturverzeichnis	XIX
	Literatur.....	XIX
VII.	Anhang.....	XXVII

III. Abkürzungs- und Formelverzeichnis

Lateinische Buchstaben

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
2F-...	-	Difluorobenzolfunktionalisiert
2F-BTEVB	-	1,4-Bis-((E)-2-(triethoxysilyl)vinyl)-2,5-Difluorobenzol
A	m^2	Oberfläche
A	$\log(\text{bar})$	Antoine-Parameter
A_{BET}	m^2	BET-Oberfläche
A_i	m^2	Fläche, die durch die Komponente i belegt ist
Al	-	Aluminium
A_p	m^2	Partikeloberfläche des Adsorbenskorns
A_{Pore}	m^2	Fläche der Porenöffnung
$A_{\text{Porenwand}}$	m^2	Oberfläche der Porenwand
A_{spez}	m^2	Spezifische Oberfläche
B	$\log(\text{bar}) \cdot \text{K}$	Antoine-Parameter
$b(T)$		Temperaturabhängige Konstante (Langmuir- / BET- / Sips- Isotherme)
B-...	-	Benzolfunktionalisiert
BBU	-	Basic Bulding Unit
BET	-	Brunauer, Emmet und Teller
BTEB	-	1,4-Bistriethoxysilyl-Benzol
BTEVA	-	1,4-Bbis-((E)-2-(triethoxysilyl)vinyl)-Anilin
BTEVB	-	1,4-Bis-((E)-2-(triethoxysilyl)vinyl)-Benzol
c	ppm	Konzentration
C	-	Kohlenstoff
C	K	Antoine-Parameter
c_A	ppm	Konzentration des Adsorptivs in der Gasphase
c_{Ads}	ppm	Konzentration des Adsorptivs in der Gasphase
$c_{\text{aus},j}$	ppm	Gemittelte Konzentration am Messpunkt j
CBMC	-	Configurational-bias Monte Carlo

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
CBU	-	Composite Building Units
c_{ein}	ppm	Eingangskonzentration
c_{Ein}	ppm	Eingangskonzentration
Cl	-	Chlor
Cl-...	-	Chlorobenzolfunktionalisiert
Cl-BTEVB		1,4-Bis-((E)-2-(triethoxysilyl)vinyl)-2-Chlorobenzol
D	m^2/s	Diffusionskoeffizient
d	m	Gaskinetischer Stoßdurchmesser
D_{frei}	m^2/s	Freier Diffusionskoeffizient
D_{Kn}	m^2/s	Knudsen-Diffusionskoeffizient
d_{krit}	m	Kritischer Durchmesser
D_{lam}	m^2/s	Laminarer Diffusionskoeffizient
D_{O}	m^2/s	Oberflächen-Diffusionskoeffizienten
d_{Pore}	m	Poredurchmesser
DVA-...	-	Divenylanilinfunktionalisiert
DVB-...	-	Divenylbenzolfunktionalisiert
D_z	m^2/s	Diffusionskoeffizient für interkristalline Diffusion
EN	-	Elektronegativität
et al.	-	Et alii
F	-	Fluor
F-...	-	Fluorobenzolfunktionalisiert
F-BTEVB	-	1,4-Bis-((E)-2-(triethoxysilyl)vinyl)-2-Fluorobenzol
G	J	Gibbs-Enthalpie
GC-MS	-	Gaschromatographie-Massenspektrometer
Gew.-	-	Gewichts-
H	-	Wasserstoff
i	-	Laufvariable
IAST	-	Ideal Adsorbed Solution Theory
IUPAC	-	International Union of Pure and Applied Chemistry

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
$k(T) / k_{fi}$	$\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot [\text{c}]^n)$	Freundlich-Konstante (der Komponente i)
k_1		Geschwindigkeitskonstante Adsorption
k_2		Geschwindigkeitskonstante Desorption
k_b	$\text{m}^2 \cdot \text{kg s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	Boltzmann-Konstante
k_{Film}		Stoffübertragungskoeffizient
K_H		Henry-Konstante
Kn	-	Knudsen-Zahl
kPa	-	Kilo Pascal
l	-	Liter
l	m	Mittlere freie Weglänge
m	-	Meter
M	-	Erdalkali- oder Alkalikationen
M	kg/mol	Molare Masse
m	kg	Masse
\dot{m}	kg/s	Massenstrom
M_A	kg/mol	Molare Masse des Adsorptivs
$\dot{m}_{A,Diff}$	kg/s	Massenstrom durch Diffusion in MSW I
m_{ads}	kg	Adsorptmasse
$m_{\text{Ads,fl}}$	kg	Masse des flüssigen Adsorptivs
$m_{\text{Adsorbens,tr}}$	kg	Trockenmasse des Adsorbens
MAK	-	Maximale Arbeitsplatz-Konzentration
m_{Auf}	kg	Masse der Aufhängung
MFC	-	Massflow-Controller / Masseflussregler
$\text{MFI} / \text{ZSM-5}$	-	Zeolite socony mobil-5
\dot{m}_{GS}	kg/s	Massenstrom durch den Grenzfilm
m_{Ko}	kg	Korrekturmasse
MOF	-	Metal Organic Framework
MOS	-	Mikroporöse Organosilica
MSW	-	Magnetschwebewaage

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
m_{sys}	kg	In der Anlage befindliche Adsorptivmasse
$m_{sys,Kal}$	kg	In der Anlage befindliche Adsorptivmasse bei Kalibrationsversuch
MTBE	-	Methyl-tert-Butylether
N	-	Stickstoff
n	-	Laufvariable
$n(T)$	-	Konstante (Freundlich- und Sips-Isotherme)
\dot{n}_A	mol/s	Stoffstrom des Adsorptivs
n_{ges}	Mol	Gesamtstoffmenge
\dot{n}_{H_2O}	mol/s	Wasserstoffstrom
n_i	mol	Stoffmenge der Komponente i
n_i^0	mol	Stoffmenge der Komponente i in der Mischung (IAST) bei p_i^0
NLDFT	-	non-localized density functional theory
\dot{n}_{MFC1}	mol/s	Stickstoffstrom von MFC 1
\dot{n}_{MFC2}	mol/s	Stickstoffstrom von MFC 2
\dot{n}_{MFC3}	mol/s	Stickstoffstrom von MFC 3
$\dot{n}_{MFC1,2,3}$	mol/s	Stickstoffströme der MFC 1, 2 und 3
O	-	Sauerstoff
OR	-	Organische Rest
p	Pa / bar	Druck
p_0	Pa	Sättigungsdampfdruck
p_A	Pa / bar	Partialdruck des Adsorptivs
p_{A0}	Pa / bar	Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs
p_{ges}	Pa	Systemdruck
p_i	Pa	Partialdruck der Komponente i
$p_i^0(\pi)$	Pa	Hypothetischer Dampfdruck der Komponente i
PID	-	Proportional-integral-derivative
PMO	-	Periodisch Mesoporöse Organosilica
p_{norm}	Pa	Druck bei Normbedingungen
ppm	-	Parts per million

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
p_{sat}	Pa	Sattdampfdruck
Q	C	Elektrische Ladung
q	mol/m ²	Spezifische Beladung (normiert auf BET-Oberfläche)
q _{Gew.-%}	Gew.-%	Beladung in Gew.-%
q _{grav}	kg/kg	Gravimetrisch bestimmte Beladung
r	m	Radius
R	J/(mol·K)	Ideale Gaskonstante
r	M	Molekülabstand
RAST	-	Real Adsorbed Solution Theory
S	J/K	Entropie
Si	-	Silicium
T	K / °C	Temperatur
TGA	-	Thermogravimetrische Analyse
t _{MD}	s	Mittlere Segmentdauer einer GC-MS-Messung
T _{MSWII}	°C	Temperatur in MSW II
T _{norm}	°C	Temperatur bei Normbedingungen
TNV	-	Thermische Nachverbrennung
T _s	°C	Siedetemperatur
u _{Ads,fl}	kg	Unsicherheit der Masse des flüssigen Adsorptivs
u _{Ads,tr}	kg	Unsicherheit der Masse des trockenen Adsorbens
u _c	ppm	Unsicherheit der mithilfe des GC-MS bestimmten Konzentration
u _{g,TGA}	kg	Gravimetrische Unsicherheit der TGA
u _{m,MSW}	kg	Mittlere Unsicherheit der durch die MSW bestimmten Massen
u _{m,TGA}	kg	Unsicherheit der Adsorptmasse (TGA)
u _{MFC1,2}	l/min	Unsicherheit der MFC 1 und 2
u _{MSW}	kg	Unsicherheit der Magnetschwebewaagen
UOP	-	Firmenname (Universal Oil Products)
u _{q,grav}	kg	Unsicherheit der gravimetrisch bestimmten Beladung
u _{t,TGA}	kg/s	Durch Drift verursachte Unsicherheit der TGA

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
u_{TGA}	kg	Unsicherheit der TGA
V	J	Mittlere potentielle Energie
V_M	l/mol	Molares Volumen
$\dot{V}_{MFC1,2,3}$	ml/min	Volumenstrom der MFC 1, 2 und 3
\dot{V}_{N_2,MFC_1}	ml/min	Volumenstrom des MFC 1
\dot{V}_{N_2,MFC_2}	ml/min	Volumenstrom des MFC 2
VOC	-	Volatile Organic Compounds
Vol.	-	Volumen
W	m	Porenweite
x	-	Natürliche Variable
$X(T)$	mol/kg	Temperaturabhängige Beladung
x_{H_2O}	-	Molenbruch des Wassers in der Adsorbatphase
x_i	-	Stoffmengenanteil der Komponente i in Adsorbatphase
X_{mon}	mol/kg	Beladung durch monomolekulare Schicht
y	-	Natürliche Variable
y_{H_2O}	-	Molenbruch des Wassers im Schlangenkühler
y_i	-	Stoffmengenanteil in der Gasphase
z	-	Natürliche Variable

Griechische Buchstaben

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
α	$C \cdot m^2 \cdot V^{-1}$	Polarisierbarkeit
γ_i	mol/l	Aktivitätskoeffizient der Komponente i
$\delta^{-/+}$	-	Negative oder positive Teilladung
Δh_{ads}	J	Adsorptionsenthalpie
ΔY	-	Beladungs- oder Druckdifferenz
ϵ_0	$(A \cdot s)/(V \cdot m)$	Elektrische Feldkonstante
μ	D	Dipolmoment

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
μ_i	J/mol	Chemisches Potential der Komponente i
$\mu_{i,Ads}$	J/mol	Chemisches Potenzial der Adsorbatphase
$\mu_i^0(T)$	J/mol	Chemisches Potential der Komponente i, die als perfektes Gas vorliegt
$\mu_i^0(T,\pi)$	J/mol	Chemisches Potential der Komponente i, wenn diese als Reinstoff in der Adsorbatphase vorliegt
π	Pa	Spreitungsdruck
π	-	Kreiszahl
ρ_A	Kg/m ³	Dichte des Adsorptivs
ρ_{mol}	mol/l	Molare Dichte
σ_{gl}	kg/s ²	Oberflächenspannung
φ	-	Relative Feuchte

IV. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Begriffe der Adsorption nach [56, 58].....	12
Abbildung 2-2: Dipolmomente als Resultat räumlicher Anordnung von Ozon [67] und Kohlendioxid [65].....	15
Abbildung 2-3: Schematische Darstellung einer Wechselwirkung des Typs Dipol – induzierter Dipol.....	16
Abbildung 2-4: Wasserstoffbrückenbindungen bei Fluorwasserstoff [72]	17
Abbildung 2-5: Darstellung von Isotherme, Isostere und Isobare nach [56]	19
Abbildung 2-6: Energie- und Stofftransport des Adsorptionsprozesses nach [56]	27
Abbildung 3-1: Primärbaustein eines Zeolithen [87].....	32
Abbildung 3-2: Composite Building Units [90]	33
Abbildung 3-3: Darstellung der tertiären Struktur eines Faujasit Zeolithen mit Kationenplätzen [86]	34
Abbildung 3-4: Parendurchmesserverteilung des 13X-APG	35
Abbildung 3-5: Kanalstruktur eines MFI-Zeolithen [90]	35
Abbildung 3-6: Porenradienverteilung der MFI-Zeolithe HCZP200E und HCZP800E	36
Abbildung 3-7: Auswahl funktionaler Gruppen auf Aktivkohleoberflächen [86].....	38
Abbildung 3-8: Porenweitenverteilung der Aktivkohlen D47 und C40	38
Abbildung 3-9: Skizzierte Syntheseweg eines PMO / MOS [98]	39
Abbildung 3-10: Präkursoren für PMO- und MOS-Synthesen [98]	40
Abbildung 3-11: Dreidimensionale Darstellung der Molekülstruktur von Desfluran, Isofluran und Sevofluran; gelb – Fluor, grau – Kohlenstoff, weiß – Wasserstoff, rot – Sauerstoff und grün – Chlor	42
Abbildung 3-12: Dreidimensionale Darstellung der Molekülstruktur von Diethylether, Methylpropylether und Methyl-tert-Butylether; grau – Kohlenstoff, weiß – Wasserstoff und rot – Sauerstoff.....	44
Abbildung 3-13: Struktur und Dipolcharakter des Wassermoleküls [112]	45
Abbildung 3-14: Vereinfachtes Verfahrensfließbild der Hauptanlage	47
Abbildung 3-15: Prinzipskizze einer Magnetschwebwaage mit vereinfachtem Regelkreis [115]	48

Abbildung 3-16: Foto eines Diffusionsröhrechens in MSW I	48
Abbildung 3-17: Foto eines Probenträgers in MSW II	49
Abbildung 3-18: Schematische Darstellung des Kondensations-Bubblers	50
Abbildung 3-19: Aufbau des Massenspektrometers [118].....	51
Abbildung 3-20: Foto der Versuchsanlage.....	52
Abbildung 3-21: Schnittansicht der TGA [121]	53
Abbildung 3-22: Vereinfachtes Verfahrensfließbild der Screening-Anlage mit skizzierter Schnittdarstellung der Diffusionskammer.....	54
Abbildung 3-23: Typischer Versuchsablauf in der trockenen Atmosphäre, bestehend aus Konditionierung (A), kumulativer Adsorption (B) und Desorption (C)	55
Abbildung 3-24: Schematischer Versuchsablauf bei einer Messung in feuchter Atmosphäre mit Konditionierung (A), Vorbeladung mit Wasser (B) und der kumulativen Adsorption (C) ..	57
Abbildung 3-25: Kalibrationsgerade des GC-MS einer Isofluran-Messung im Konzentrationsbereich von 500 – 1000 ppm.....	60
Abbildung 3-26: Typischer Verlauf einer Durchbruchskurve	60
Abbildung 3-27: Schematische Darstellung der Ermittlung eines Konzentrationsgleichgewichtes der GC-MS-Daten: (a) Rohdaten mit Drift; (b) Ermittlung der Steigung der Konzentration eines Bereiches; (c) Erfüllung des Gleichgewichtskriteriums; (d) Annahme der Fixierung des Gleichgewichtes	61
Abbildung 3-28: Skizze zum Vergleich der Integration eines GC-MS-Konzentrationsverlaufs. Links: Integration der Rohdaten. Rechts: Integration der gemittelten Daten	62
Abbildung 3-29: Reproduktionsmessungen der Adsorption von Isofluran am 13X-APG unter Angabe des relativen Fehlers von 5 %	65
Abbildung 3-30: Reproduktion einer Kalibrationsmessung mit Isofluran über spektrometrisch bestimmte Massen unter Angabe des relativen Fehlers von 8 %.....	67
Abbildung 4-1: Adsorptionsisothermen von Desfluran, Isofluran und Sevofluran an den Aktivkohlen D47 und C40 bei 25 °C und 1 bar.....	69
Abbildung 4-2: Spezifische Beladung der Aktivkohlen D47 und C40 mit Desfluran, Isofluran und Sevofluran nach Adsorption bei 1000 ppm und Desorption bei Temperaturen von 25 – 150 °C und 1 bar	70
Abbildung 4-3: Adsorptionsisothermen von Diethylether und Methylpropylether an den Aktivkohlen D47 und C40 bei 25 °C und 1 bar.....	72

Abbildung 4-4: Spezifische Beladung der Aktivkohlen D47 und C40 mit MTBE, Diethylether und Methylpropylether nach Adsorption bei 1000 ppm und Desorption im Temperaturintervall 25 – 150 °C und 1 bar	73
Abbildung 4-5: Adsorptionsisothermen von Desfluran, Isofluran und Sevofluran am Zeolith 13X-APG bei 25 °C und 1 bar.....	75
Abbildung 4-6: Spezifische Beladung des Zeolithen 13X-APG mit Desfluran, Isofluran und Sevofluran nach Adsorption bei 1000 ppm und Desorption im Temperaturintervall 25 – 150 °C und 1 bar	77
Abbildung 4-7: Adsorptionsisothermen von Diethylether und Methylpropylether und MTBE am Zeolith 13X bei 25 °C und 1 bar.....	78
Abbildung 4-8: Spezifische Beladung des Zeolithen 13X-APG mit Diethylether, Methylpropylether und MTBE nach Adsorption bei 1000 ppm und Desorption im Temperaturintervall 25 – 150 °C und 1 bar.....	79
Abbildung 4-9: Adsorptionsisothermen von Desfluran, Isofluran und Sevofluran an den MFI-Zeolithen HCZP200E und HCZP800E bei 25 °C und 1 bar	81
Abbildung 4-10: Spezifische Beladung der MFI-Zeolithe mit Desfluran, Isofluran und Sevofluran nach Adsorption bei 1000 ppm und Desorption im Temperaturintervall 25 – 150 °C und 1 bar	83
Abbildung 4-11: Adsorptionsisothermen von Diethylether, Methylpropylether und MTBE an den MFI-Zeolithen HCZP200E und HCZP800E bei 25 °C und 1 bar	84
Abbildung 4-12: Spezifische Beladung der MFI-Zeolithe HCZP200E und HCZP800E mit Diethylether, Methylpropylether und MTBE nach Adsorption bei 1000 ppm und Desorption im Temperaturintervall 25 - 150 °C und 1 bar.....	86
Abbildung 4-13: Screening-Ergebnisse mit Isofluran bei 1000 ppm, 1 bar und 25 °C; Schraffur rechts –Divinylanilin, Schraffur zick zack – Divinylbenzol, Schraffur gerade – Benzol	90
Abbildung 4-14: Screening-Ergebnisse mit Isofluran bei 1000 ppm, 1 bar und 25 °C; Schraffur rechts –Divinylanilin, Schraffur zick zack – Divinylbenzol, Schraffur gerade – Benzol	91
Abbildung 4-15: Adsorptionsisothermen von Isofluran an den halogenierten MOS Cl-MOS, F-MOS-II und 2F-MOS-I bei 25 °C und 1 bar	93

Abbildung 4-16 Spezifische Beladung der halogenierten MOS Cl-MOS, F-MOS-I und 2F-MOS-I mit Isofluran nach Adsorption bei 1000 ppm und Desorption im Temperaturintervall 25 – 125 °C und 1 bar	94
Abbildung 4-17: Adsorptionsisothermen von Isofluran an den halogenierten MOS DVB-MOS, B-MOS-I und B-MOS-II sowie DVA-MOS bei 25 °C und 1 bar.....	95
Abbildung 4-18: Spezifische Beladung von DVB-MOS, B-MOS-I, B-MOS-II und DVA-MOS mit Isofluran nach Adsorption bei 1000 ppm und Desorption im Temperaturintervall 25 – 125 °C und 1 bar	97
Abbildung 4-19: Wasserdampfisotherme an 13X-APG im Bereich von 10 % bis 80 % relativer Feuchte bei 25 °C und 1 bar.....	99
Abbildung 4-20: Wasserdampfisotherme an HCZP800E im Bereich von 10 % bis 80 % relativer Feuchte bei 25 °C und 1 bar	100
Abbildung 4-21: Wasserdampfisotherme an D47 im Bereich von 10 % bis 80 % relativer Feuchte bei 25 °C und 1 bar.....	101
Abbildung 4-22: Wasserdampfisotherme an C40 im Bereich von 10 % bis 80 % relativer Feuchte bei 25 °C und 1 bar.....	101
Abbildung 4-23: Adsorptionsisothermen von Isofluran an den Zeolithen 13X-APG und HCZP800E bei trockener Atmosphäre sowie 50 % und 60 % relativer Feuchte bei 25 °C und 1 bar	103
Abbildung 4-24: Adsorptionsisothermen von Isofluran an der Aktivkohle D47 bei trockener Atmosphäre sowie 50 % und 60 % relativer Feuchte bei 25 °C und 1 bar	105
Abbildung 4-25: Adsorptionsisothermen von Isofluran an der Aktivkohle C40 bei trockener Atmosphäre sowie 50 % und 60 % relativer Feuchte bei 25 °C und 1 bar	106
Abbildung 4-26: Adsorptionsisothermen von Isofluran an HCZP800E bei trockener Atmosphäre, 50 % und 60 % relativer Feuchte sowie IAST-Vorhersagen bei 25 °C und 1 bar	109
Abbildung 4-27: Wasserbeladung des Zeolithen HCZP800E bei Wasserdampfisotherme, Gemischisotherme bei 50 % relativer Feuchte und IAST-Anpassung bei 25 °C und 1 bar..	110
Abbildung 4-28: Adsorptionsisothermen von Isofluran an der Aktivkohle C40 bei trockener Atmosphäre, 50 % und 60 % relativer Feuchte sowie IAST-Vorhersagen für 50 % und 60 % relativer Feuchte bei 25 °C und 1 bar	111

Abbildung 4-29: Wasserbeladung der Aktivkohle C40 bei Wasserdampfisotherme, Gemischisotherme bei 50 % relativer Feuchte und IAST-Anpassungen bei 25 °C und 1 bar	112
Abbildung 4-30: Adsorptionsisothermen von Isofluran an der Aktivkohle D47 bei trockener Atmosphäre, 50 % und 60 % relativer Feuchte sowie IAST-Vorhersagen für 50 % und 60 % relativer Feuchte bei 25 °C und 1 bar	112
Abbildung 4-31: Wasserdampfisotherme an der Aktivkohle C40 mit angepasster Sips-Isotherme im Bereich von 10 % bis 80 % relativer Feuchte bei 25 °C und 1 bar.....	113
Abbildung 4-32: Wasserdampfisotherme an der Aktivkohle D47 mit angepasster Sips-Gleichung im Bereich von 10 % bis 80 % relativer Feuchte bei 25 °C und 1 bar	114
Abbildung VII-1: Porengrößenverteilung F-PMO und F-MOS	XXVII
Abbildung VII-2: Porengrößenverteilung 2F-PMO und 2F-MOS	XXVII
Abbildung VII-3: Porengrößenverteilung Cl-MOS	XXVIII
Abbildung VII-4: Porengrößenverteilung DVA-MOS	XXVIII
Abbildung VII-5: Porengrößenverteilung DVB-PMO und DVB-MOS	XXVIII
Abbildung VII-6: Porengrößenverteilung B-PMO und B-MOS	XXIX
Abbildung VII-7: Ausschnitt der Wasserdampfisotherme an der Aktivkohle D47 mit Anpassung der von Do [76] vorgestellten Fehlerfunktion.....	XXIX

V. Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Elektronegativität ausgewählter Elemente nach Pauling [63]	14
Tabelle 2-2: Mittlere potenzielle Energien ausgewählter Wechselwirkungen nach [70].....	18
Tabelle 3-1: Ausgewählte Eigenschaften der verwendeten Zeolithe 13X-APG, HCZP200E und HCZP800E	36
Tabelle 3-2: Ausgewählte Eigenschaften der verwendeten Aktivkohlen D47 und C40.....	39
Tabelle 3-3: Synthesebausteine verwendeter PMO und MOS sowie BET-Oberfläche und Mikroporenvolumen der MOS.....	41
Tabelle 3-4: Molekulare und physikalische Stoffdaten der Adsorptive [103–108] (*bei 20 °C; **bei 15 °C)	43
Tabelle 3-5: Molekulare und physikalische Stoffdaten der Adsorptive [68, 109–111] (*bei 20 °C).....	44
Tabelle 3-6: Ausgewählte Stoffdaten von Wasser [68, 113, 114].....	46
Tabelle 3-7: Unsicherheiten der verwendeten Messgeräte [115, 122, 123].....	63
Tabelle 4-1: Isothermenparameter und Regressionskoeffizienten der Adsorption von Desfluran, Isofluran und Sevofluran an den Aktivkohlen D 47 und C 40 bei 25 °C und 1 bar	71
Tabelle 4-2: Isothermenparameter und Regressionskoeffizienten der Adsorption von Diethylether, Methylpropylether und MTBE an den Aktivkohlen D47 und C40 bei 25 °C und 1 bar.....	72
Tabelle 4-3: Isothermenparameter und Regressionskoeffizienten der Adsorption von Desfluran, Isofluran und Sevofluran am Zeolith 13X-APG bei 25 °C und 1 bar.....	76
Tabelle 4-4: Isothermenparameter und Regressionskoeffizienten der Adsorption von Diethylether, Methylpropylether und MTBE am Zeolith 13X-APG bei 25 °C und 1 bar.....	78
Tabelle 4-5: Isothermenparameter und Regressionskoeffizienten der Adsorption von Desfluran, Isofluran und Sevofluran an den MFI-Zeolithen HCZP200E und HCZP800E bei 25 °C und 1 bar	82
Tabelle 4-6: Isothermenparameter und Regressionskoeffizienten der Adsorption von Diethylether, Methylpropylether und MTBE an den MFI-Zeolithen HCZP200E und HCZP800E bei 25 °C und 1 bar.....	85
Tabelle 4-7: Isothermenparameter und Regressionskoeffizienten der Adsorption von Isofluran an den halogenierten MOS Cl-MOS, F-MOS-I und 2F-MOS-I bei 25 °C und 1 bar	93

Tabelle 4-8: Isothermenparameter und Regressionskoeffizienten der Adsorption von Isofluran an DVB-MOS, B-MOS-I und –II sowie DVA-MOS bei 25 °C und 1 bar.....	96
Tabelle 4-9: Isothermenparameter und Regressionskoeffizienten der Adsorption von Isofluran an HCZP800E bei relativen Feuchten von 50 % und 60 % bei 25 °C und 1 bar...	102
Tabelle 4-10: Isothermenparameter und Regressionskoeffizienten der Adsorption von Isofluran an D47 bei relativen Feuchten von 50 % und 60 % bei 25 °C und 1 bar	105
Tabelle 4-11: Isothermenparameter und Regressionskoeffizienten der Adsorption von Isofluran an C40 bei relativen Feuchten von 50 % und 60 % bei 25 °C und 1 bar	107
Tabelle 4-12: Isothermenparameter und Regressionskoeffizienten der Adsorption von Wasserdampf an HCZP800E bei relativen Feuchten von 10 % - 80 % bei 25 °C und 1 bar	109
Tabelle 4-13: Isothermenparameter und Regressionskoeffizienten der Adsorption von Wasserdampf an C40 bei relativen Feuchten von 10 % - 80 % bei 25 °C und 1 bar.....	111
Tabelle 4-14: Isothermenparameter der Adsorption von Wasserdampf und Isofluran an C40 und D47 bei 25 °C und 1 bar	114

1 Einleitung und Motivation

Die Inhalationsanästhesie ist sowohl in der Human- als auch in der Veterinärmedizin eine weitverbreitete Methode [1–5]. Erwünschte Wirkungen einer Narkose sind zeitlich steuerbare Analgesie, Bewusstlosigkeit, Amnesie, Reflexdämpfung und Immobilisierung des Patienten [6]. Nach der deutschen S3-Leitlinie für Analgesie, Sedierung und Delir sind volatile Anästhetika aufgrund ihrer pharmakokinetischen Eigenschaften gegenüber intravenös verabreichten Substanzen zu bevorzugen [7]. Somit steigt der jährliche Verbrauch der Substanzen seit der Einführung stetig an [8].

Die modernen Inhalationsanästhetika Desfluran, Isofluran und Sevofluran sind halogenierte Ether und potente Treibhausgase, welche durch die verbreitete Nutzung und eine geringe Metabolisierung annähernd vollständig in die Atmosphäre emittiert werden [9–14]. Für das Jahr 2014 wurde ein CO₂-Äquivalent volatiler Anästhetika von 3,1 Millionen t CO₂ bei steigender Tendenz ermittelt [14]. Bei der klinischen Anwendung kommt es durch Leckagen und unkontrollierte Exspiration der Patienten zu unerwünschten Spurenkonzentrationen in der Raumluft von Operationssälen und Aufwachräumen [2]. Dies führt zu Langzeitexpositionen des medizinischen Personals, die im Verdacht stehen, Störungen in verschiedenen Regionen des Gehirns zu verursachen, wodurch unter anderem Demenz gefördert wird [1]. Aus diesen Gründen ist eine Abtrennung von Inhalationsanästhetika aus der Raumluft erforderlich.

Bei der Entfernung von Spurenkonzentrationen stellen adsorptive Verfahren oft die ökonomisch sinnvollste Technologie dar. Zudem bieten sie sich im speziellen Anwendungsfall aufgrund der Integrationsmöglichkeiten in bestehende Belüftungskonzepte und noch zu konstruierende mobile Lösungen an. Zu Beginn dieser Forschungsarbeiten lagen im relevanten Konzentrationsbereich (< 1000 ppm) keine Daten zur Adsorption der halogenierten Ether vor. Um diese Lücke zu schließen, wird im Rahmen der vorliegenden Abhandlung eine systematische Untersuchung der Adsorption von Inhalationsanästhetika aus trockener und feuchter Atmosphäre beschrieben und diskutiert. Dabei werden in der trockenen Atmosphäre mehrere kommerziell erhältliche und durch Kooperationspartner neu synthetisierte Adsorbentien untersucht und mit einem Fokus auf die vorherrschenden Wechselwirkungsmechanismen analysiert. Dies geschieht über die Messung von Adsorptionsisothermen und Desorptionsdaten. Um den Einfluss der Halogenierung auf die Adsorption zu bestimmen, werden in gleicher Weise nicht halogenierte Ether untersucht. In einem zweiten Schritt werden die Einflüsse der Luftfeuchtigkeit auf die Kapazität der Adsorbentien erfasst, um anwendungsnahe Bedingungen abzubilden. Die Ergebnisse der

Messungen in feuchter Atmosphäre werden mit modellierten Gemischisothermen, die auf der Grundlage von Reinstoffisothermen berechnet wurden, verglichen.

1.1 Inhalationsanästhesie

Im Folgenden wird eine kurze Einführung in die Inhalationsanästhesie gegeben, um die Hintergründe der vorliegenden Arbeit und somit die Notwendigkeit der Forschungsarbeit darzulegen. Für tiefer gehende Betrachtungen wird auf [1–4] verwiesen.

Inhalationsanästhesie wird seit Mitte des 19. Jahrhunderts am Menschen eingesetzt. Zunächst wurde Diethylether im Gemisch mit Lachgas verwendet. Diethylether ist jedoch leicht entzündlich, wirkt langsam und hat schwerwiegende Nebenwirkungen wie postoperative Übelkeit und Erbrechen. Erst Mitte des 20. Jahrhunderts wurden nicht entzündliche halogenierte Ether eingeführt. Bis heute werden in der klinischen Anästhesie die halogenierten Ether Desfluran, Isofluran und Sevofluran als Inhalationsanästhetika verwendet [3–5].

Bei der Anwendung werden die Anästhetika über einen Vaporisator mit einem Trägergasstrom aus Luft, Sauerstoff und / oder Lachgas vermischt. Dabei werden Konzentrationen im Bereich von 0,5 – 6 Vol.-% erreicht. Das Gemisch wird dem Patienten durch eine Maske oder einen Tubus zugeführt. Im Organismus des Patienten wird nur ein geringer Anteil der aufgenommen Substanz metabolisiert (< 0,1 % bei Desfluran, < 1 % bei Isofluran und 3 - 5 % bei Sevofluran) [2, 3, 5]. Der Großteil der Anästhetika wird also exspiriert. Die Exspirationsluft des Patienten wird durch angeschlossene adsorptive Reinigungssysteme gesäubert. Aktuell vertreibt die kanadischen Firma Bluezone die in die den Abluftstrang herkömmlicher Inhalationsanästhesiegeräte integrierbaren Deltasorb®-Kanister. Die Kanister enthalten Deltazite®, einen hydrophoben Zeoliten. Die Kanister können unter Laborbedingungen bis zu 8 Stunden lang 1 % Isofluran aus der CO₂-enthaltenden Exspirationsluft entfernen und in der Praxis etwa 2 Flaschen Anästhetika zurückhalten. Die Kanister werden regelmäßig vom Hersteller ausgetauscht und einem Recycling-Prozess zugeführt [9, 15–17]. Dennoch gelangen Flurane durch Leckagen und unkontrollierte Expiration, wie etwa im Aufwachraum, in die Raumluft. Dort werden Spurenkonzentrationen erreicht, die bei dauerhafter Exposition gesundheitliche Folgen für das Personal haben können [18–21].

Die Entfernung der unvermeidlichen Spurenkonzentrationen der Inhalationsanästhetika aus der Raumluft kann durch die Integration von Adsorptionsstufen in bestehende Lüftungssysteme und / oder durch mobile aktive Aufbereitungssysteme mit hoch selektiven Adsorbentien umgesetzt werden. Dies bedarf jedoch des nachhaltigen Verständnisses der zugrundeliegenden Adsorptionsmechanismen, welches durch die vorliegende Arbeit vervollständigt werden soll. So wird ein Fundament gelegt, die gesetzlich vorgegebenen

maximalen Arbeitsplatz-Konzentrationen (MAK-Werte) im Bereich von 10 - 50 ppm (Isofluran) und 10 - 20 ppm (Desfluran und Sevofluran) ökonomischer einzuhalten [22–25].

1.2 Stand des Wissens

Nachstehend werden Forschungsarbeiten vorgestellt, die sich mit der Adsorption der drei Inhalationsanästhetika Desfluran, Isofluran, und Sevofluran befassen. Anschließend wird ein Überblick über die Entfernung von nicht halogenierten Ethern gegeben, die in dieser Arbeit als Referenzsubstanzen untersucht werden.

1.2.1 Adsorptive Entfernung von Inhalationsanästhetika

Kim und Sircar [26] untersuchten die Adsorption von Halothan, Methoxyfluran, Enfluran, Isofluran und Trichloroethylen in mit Aktivkohle befüllten Kanistern. Die Autoren empfehlen die Nutzung solcher Kanister, solange die Anästhetika dem Patienten mit Sauerstoff zugeführt werden. Die Methode eignet sich allerdings nicht, wenn die Sedierung neben Isofluran auch durch Beimischen hoher Konzentrationen von Lachgas oder Cyclopropan herbeigeführt wird. Diese Gase werden von der Aktivkohle nicht ausreichend zurückgehalten.

Marx et al. [27] untersuchten die Rückgewinnung von Isofluran, Enfluran und Halothan durch Adsorption an Aktivkohle. Nach der Adsorption wurden die Anästhetika von den Aktivkohlefiltern in einer Wärmekammer desorbiert und anschließend durch Temperatursenkung kondensiert. Dabei konnte nahezu reines Iso- und Enfluran gewonnen werden, Halothan wurde jedoch durch Metabolite verunreinigt. Durch die Filter konnten 50 - 60 % des eingesetzten Anästhetikums zurückgewonnen werden.

Jänen et al. [28] veröffentlichten die Ergebnisse ihrer Versuche zur Rückgewinnung von Isofluran aus den Überschussgasen von humanmedizinischen Inhalationsanästhesien. Mit Hilfe eines Glasadsorbers, der in die Ableitung des Restgases der Anästhesie vor die Absauganlage geschaltet wurde, konnte der Gasstrom während jeder Operation vollständig von Isofluran befreit werden. Der Adsorber wurde bei insgesamt 14 Patienten unterschiedlichen Geschlechts und Alters eingesetzt. Die Dauer der einzelnen Operationen lag innerhalb des Intervalls von 60 - 202 Minuten. Aufgrund der Verschiedenheit der Patienten variierte auch die in den Adsorber geleitete exspiratorische Isoflurankonzentration zwischen 0,5 und 0,7 Vol.-%. Es wurde festgestellt, dass durchschnittlich 60 % des eingesetzten Isoflurans adsorbiert wurde. Die Autoren konstatierten, dass ca. 25 % des Isoflurans im Patienten verbleibt. Die übrigen 15 % werden durch Verluste aufgrund von Undichtigkeiten des Systems und Adsorption am polymeren Leitungssystem erklärt. Im Anschluss an die Operationen führten Jänen et al. den Adsorber zu Analysezwecken

einem Desorptionsprozess zu. Im Vakuum (10 mbar) bei Temperaturen zwischen 100 und 160 °C wurde das Isofluran vollständig desorbiert. Die Reinheit des Desorbats wurde durch Messungen mit einem GC-MS (Gaschromatograph mit einem Massenspektrometer) überwacht und lag immer über 98,9 %.

Aufbauend auf den Ergebnissen zur Isofluran-Adsorption untersuchten Jänen et al. [29] die Adsorption von Desfluran ($c = 6$ Vol.-% in der Exspirationsluft) ebenfalls an Patienten. Dabei wurden 62 – 86 % des Desflurans durch Desorption bei Unterdruck und Temperaturen von 90 – 130 °C mit einer Reinheit von 97 - 100 % zurückgewonnen. Als Adsorbens nutzten die Autoren einen dealuminierten Zeolithen. Am Ausgang des Adsorbers wurden Konzentrationen von 0,02 bis 0,5 Vol.-% gemessen.

Doyle et al. [15] publizierten die Ergebnisse einer Versuchsreihe zur Adsorption von Isofluran an hydrophoben Zeolithen. Ein Gasgemisch aus Sauerstoff und Lachgas (Verhältnis von 1:1), Isofluran (1 %), Wasser sowie Kohlenstoffdioxid wurde mit Hilfe eines exspirationssimulierenden Dummys erstellt. Das Gasgemisch wurde 6,5 Stunden durch eine 750 g Adsorbens fassende Kartusche geleitet, um das Isofluran abzutrennen. Im zweiten Teil des Versuches wurde die Puppe durch eine Testlunge ersetzt und die Kartusche bis zum Durchbruch des Isoflurans begast. Als Durchbruchspunkt wurde der Zeitpunkt, an dem mehr als 0,02 % Isofluran hinter dem Adsorber nachgewiesen werden konnten, definiert. Während des ersten Teilversuchs war Isofluran zu keinem Zeitpunkt hinter dem Adsorber nachzuweisen. Der Durchbruch erfolgte bei den drei Versuchen nach 8, 8,8 beziehungsweise 9 Stunden. Doyle et al. [15] kamen zu dem Schluss, dass Isofluran im normalen Operationsbetrieb vollständig durch das getestete Produkt aus der Exspirationsluft zu entfernen ist. Der ermittelte Verlust von 26 Gew.-% des Isoflurans wird durch Undichtigkeiten des Systems erklärt.

Smith und Bolon [30] veröffentlichten die Ergebnisse ihrer Untersuchungen zum Vergleich unterschiedlicher, kommerziell vertriebener Aktivkohlekanister, die zur Reinigung von mit Isofluran kontaminierte Luft dienen. Die willkürlich ausgewählten Aktivkohlekanister wurden während des normalen Betriebs bei der Betäubung von Nagetieren eingesetzt, um ihre Abscheidewirkung zu untersuchen. Dabei verglichen sie die mit einem Infrarotspektrometer detektierten Konzentrationen des Anästhetikums in der Raumluft. Die Messwerte wurden stündlich aufgezeichnet und im Abstand von zwei Zentimetern zum Ausgang des Kanisters erfasst. Die Kanister wurden entsprechend der Herstellerangaben jede Stunde gravimetrisch auf ihren Beladungszustand hin geprüft. Keines der getesteten Produkte konnte unter den Testbedingungen die Laboranten vor der Exposition durch Isofluran schützen. Für den Betrieb wird empfohlen, die passive Abgasreinigung durch eine aktive Abluftführung zu ergänzen.

Birgenheier et al. [31] untersuchten die Adsorption der Inhalationsanästhetika Desfluran, Isofluran und Sevofluran durch Aktivkohlefilter, um durch deren Nutzung die Spülzeiten kontaminierten Anästhesiegeräte zu reduzieren. Die Autoren kommen zu dem Schluss, dass die Filter eine Alternative zum klassischen Spülen darstellen, da die Spülzeiten von bis zu 104 auf unter 70 Minuten gesenkt werden konnten.

Pickworth et al. [17] überprüfte die Funktion des Deltasorb® Kanisters, der als adsorptive Reinigungsstufe in Beatmungsanlagen integriert werden kann. Mit einem Infrarotspektrometer bestimmten die Autoren die Konzentrationen von Iso- und Sevofluran an vier Messpunkten vor und nach den Kanistern, in der Raumluft nahe dem Patienten sowie am Exspirationsanschluss des Beatmungsgeräts. Dabei lagen alle gemessenen Werte unterhalb westlicher Grenzwerte. Jedoch merken die Autoren selbst an, dass sie nur in der Aufwachphase untersuchten, in der die Konzentration, die dem Patienten zugeführt wird, bis zu 20 mal niedriger ist als während der Sedierung.

Gargiulo et al. [32] untersuchten die Adsorption von Sevofluran an einem chrombasierten MOF (Metal Organic Framework) und einem Referenzmaterial Deltazite®. Dazu nutzten sie eine gravimetrische Messmethodik, die auf einer McBain Waage mit Quartzfeder von Ruska Instrument aufbaut. Es wurden Isothermen von Sevofluran am MOF und am Referenzmaterial bei 298 K bei 1 – 13 kPa aufgenommen. Das MOF zeigt eine deutlich höhere Beladung als das Referenzmaterial, was durch die BET-Oberfläche von 3000 m²/g zu begründen ist.

Song, Lim und Ryu [33] untersuchten die Adsorption von Desfluran an Trocknungsfiltern, um festzustellen, ob die Implementierung in Beatmungsgeräte eine Senkung der dem Patienten zugeführten Desfluranmenge zur Folge hat. Die Filter werden zur Regulation der Feuchtigkeit der Beatmungsluft eingesetzt. Als Adsorbens wird ein Silicagel mit einer BET-Oberfläche von 700 – 800 m² verwendet. Die Adsorption von Desfluran am Silicagel wurde gravimetrisch detektiert. Anhand der Versuche stellten die Autoren fest, dass die Einstellung der jeweils gewünschten Anästhetikakonzentration durch das Adsorbens deutlich verzögert wurde.

Chen et al. [34] publizierten die Ergebnisse ihrer Arbeit zur Untersuchung des Adsorptionsverhalten von En-, Iso-, Sev-, Methoxyfluran und Halothan. Als Adsorbens diente Compound 6, ein fluoriertes Trispyrazol-basiertes MOF, das eine Tunnelstruktur mit einem Durchmesser von 1,6 nm ausbildet. Die experimentellen Daten wurden mit einer Thermogravimetrischen Analyse (TGA) gewonnen, der die Anästhetika über eine Bubblereinheit in Stickstoff zugeführt wurden. Bei den Untersuchungen wurden Beladungen zwischen 59 und 73,6 Gew.-% gemessen. Eine vollständige Desorption konnte erst durch

Erhitzen oberhalb der Siedetemperatur herbeigeführt werden, was die Autoren mit starken Wechselwirkungen zwischen den Fluorspezies erklären.

Die Arbeitsgruppe, in der die vorliegende Arbeit entstanden ist, untersuchte die Ad- und Desorption von Isofluran an Aktivkohlen, Zeolithen, und kohlenstoffhaltigen Adsorbentien (Ortmann et al. [35]). Es wurden Isothermen und Desorptionsdaten bei 25 °C und 1 bar aus trockenem Stickstoff bestimmt. Dabei konnte festgestellt werden, dass Isofluran vorwiegend in Mikroporen unterhalb von 1,1 nm adsorbiert und bei Zeolithen ein niedriges Modul die Adsorption begünstigt.

Hua et al. [36, 37] untersuchten die Adsorption von Sevofluran bei Konzentrationen von etwa 1 Vol.-% und einer relativen Feuchte von 50 % an einem MOF und einem Referenzmaterial, bei dem es sich um einen im Deltasorb® eingesetzten Deltazite® handelt. Es zeigte sich, dass die adsorptive Reinigung mit beiden Materialien möglich ist, das MOF in der feuchten Atmosphäre jedoch Vorteile gegenüber dem Referenzmaterial aufweist. Die Autoren gehen davon aus, dass sich Desfluran und Isofluran ähnlich verhalten wie Sevofluran.

Mehrata et al. [38] untersuchten 2016 die Adsorption von Desfluran, Isofluran und Sevofluran an verschiedenen Aktivkohlen, Zeolithen und einem Silicagel. Bei 22 °C und 23,1 %_{rF} gaben sie die flüssigen Anästhetika in einen Glaskolben mit dem Adsorbens. Die leicht flüchtigen Substanzen verdampften schnell. Die Menge wurde so gewählt, dass sich nach dem Verdampfen Konzentrationen von 5 - 6 % einstellten. Die Autoren untersuchten die Zusammensetzung der Gasphase, um Rückschlüsse auf die Beladung des Adsorbens zu ziehen.

Abrahams et al. [39] veröffentlichten 2017 ihre Ergebnisse zur Adsorption von Inhalationsanästhetika an zinkbasierten MOFs. Die rechtwinkligen Poren von 0,6 x 0,6 nm bis 1 x 1 nm wurden bei Umgebungsbedingungen bis zur Sättigung mit Isofluran beladen. Mit einer TGA von Hiden Analytical Ltd. wurde der Adsorptionsprozess überwacht. Nach einer atmosphärischen Desorption von einer Stunde wurde eine Restbeladung des Adsorbens von 10 Gew.-% gemessen. Die Autoren sehen eine mögliche Anwendung der MOFs im Recycling der Anästhetika. Allerdings sind die MOFs wasser- und kohlenstoffdioxidaffin, sodass in der Praxis eine Aufbereitung der Exspirationsluft nötig wäre.

Ang et al. [16] veröffentlichten 2019 einen Übersichtsartikel zur Abtrennung von Inhalationsanästhetika. Es wird ein deutlicher Forschungs- und Entwicklungsbedarf auf dem Gebiet festgestellt. Die Autoren diskutieren zunächst den Umwelteinfluss, stellen bereits publizierte Arbeiten [15, 26, 29, 31, 32, 34–40] zur Adsorption vor und berichten von einer Feldstudie mit dem bisher einzig kommerziell vertriebenen Emissionsschutz Deltasorb®. Die Autoren sehen großes Entwicklungspotenzial in der Wartungsfrequenz durch den Einsatz

von Adsorbentien höherer Kapazität und bemängeln die Kapazitätssenkung bei relativer Feuchte von 50 %. Ang et al. [16] halten fest, dass die Anästhetika vorerst nicht ersetzt werden können und somit ein Recycling-Prozess sinnvoll ist.

1.2.2 Adsorptive Entfernung von nicht halogenierten Ethern

Diethylether

Pope [41] untersuchte die Adsorption von Diethylether, Methanol, Dimethylether und Essigsäure auf einem Zeolithen (H-ZSM-5) und einem Siliciumoxid. Zusätzlich wurden die Adsorptionsenthalpien und -entropien bestimmt. Für Diethylether wurden starke Wechselwirkungen mit den brønstedsauren Bereichen des H-ZSM-5 festgestellt. Es wurde im untersuchten Temperaturbereich bis 430 K keine katalytische Zersetzung des Ethers festgestellt.

Yurchenko et al. [42] untersuchten die Adsorption von Diethylether, n-Pantan, Triethylamin, Chloroform und Acetonitril an pyrogenem Aluminiumoxid. Es wurden Isothermen im Bereich von 273 bis 303 K vermessen und die isostere Adsorptionsenthalpie bestimmt. Diethylether bindet stark nach Ansicht der Autoren an den brønstedsauren Bereichen des Adsorbens und ist vollständig reversibel gebunden.

Salame und Bandosz [43] berichteten über die Adsorption von Diethylether aus Helium an zwei unterschiedlich mit Phosphorsäure aktivierte Aktivkohlen aus dem gleichen Ausgangsmaterial. Infolge der unterschiedlichen Aktivierung unterscheiden sich die Materialien in ihrer Porenstruktur. Die Autoren veröffentlichten Isothermen, die mit Hilfe inverser Gaschromatographie erstellt wurden. Die Autoren vermuten, dass die Porengröße der Mikroporen für den Prozess wichtiger ist als die Anzahl aktiver Gruppen auf Kohlenoberfläche, da bei der Adsorption des Diethylethers Dispersionswechselwirkungen der Ethylgruppen mit der Aktivkohleoberfläche dominieren.

Roshchina et al. [44] untersuchten die Adsorption von Diethylether und verschiedenen anderen organischen Substanzen an Alkyl- und Methylsiloxy-Silicaten. Es werden die Adsorptionsenthalpien an den neu synthetisierten Substanzen angegeben.

Gun'ko und Bandosz [45] veröffentlichten Ergebnisse zur Adsorption von Diethylether, Wasser und Methanol an Aktivkohlen. Die kommerziellen Kohlen wurden mit Salpetersäure modifiziert. Der betrachtete Temperaturbereich liegt zwischen 393 und 433 K. Wie bei Salame und Bandosz [43] wurden Isothermen mit der inversen Gaschromatographie gemessen und der dominierende Einfluss der Porenstruktur gegenüber der Oberflächenchemie herausgestellt [45]. In einer weiteren Studie stellten die Autoren fest,

dass die Dispersionswechselwirkungen stärker sind als die Wasserstoffbrückenbindungen, die Diethylether eingehen kann [46].

Roshchina et al. [47] untersuchten die Adsorption von Diethylether, Wasser und Acetonitril auf chemisch modifizierten Siliciumoxiden. Dabei wurde herausgestellt, dass die hydrophoben Modifikationen der Oberflächen gleichzeitig eine Senkung der Kapazität für Diethylether in gleicher Größenordnung wie für Wasser nach sich ziehen.

Raso et al. [48] publizierten die Ergebnisse ihrer Forschungsarbeit zur Adsorption und Desorption von Diethylether und verschiedenen anderen VOCs (Volatile Organic Compounds) an Aktivkohle. Darüber hinaus stellten sie eine integrierte katalytische Zersetzung an Titanoxiden vor. Die Zersetzung wird durch ein Massenspektrometer detektiert und mit Hilfe der spezifischen Masse-Ladungszahlen von Wasser und Kohlendioxid der Verbrennungsprozess erfasst.

Lanin et al. [49] publizierten die Ergebnisse ihrer Untersuchung zur Adsorption von Dämpfen von Diethylether und mehrerer anderer organischer Verbindungen an Aluminiumoxiden, die mit Kobalt und Kobaltoxid modifiziert wurden. Durch die Eigenschaft als Protonendonator nach Brønsted erzielte der Ether die höchsten isosteren Adsorptionsenthalpien, die über Isothermen bei 100, 110, und 120 °C bestimmt wurden.

Methyl-tert-Butylether

Gironi et al. [50] untersuchten die Adsorption von Methyl-tert-Butylether (MTBE) und 1-Methylbutan an Aktivkohle. Die Adsorptive wurden verdampft und mit Luft gemischt einer Adsorbensschüttung zugeführt. Der austretende Abgasstrom wurde mit einem Gaschromatographen analysiert. Es wurden Einzelkomponenten- und Gemisch-Durchbruchskurven sowie -Isothermen im Spurenkonzentrationsbereich (< 250 mg/l) bestimmt. Die MTBE-Kapazität der Aktivkohle wurde signifikant durch 1-Methylbutan gesenkt. Aus den Einzelkomponenten-Messungen wurden Massentransferkoeffizienten bestimmt.

In einer folgenden Veröffentlichung publizierten Gironi und Piemonte [51] Ergebnisse zur Adsorption von MTBE und Cyclohexan aus Luft und verglichen die experimentellen Gemisch-Isothermen mit den mit Hilfe der IAST kalkulierten.

Sacchetto et al. [52] untersuchten die Adsorption von MTBE an drei verschiedenen Zeolithen niedrigen Aluminiumgehalts, einem Mordenit (MOR), einem Y-Zeolithen und einem ZSM-5-Zeolithen. Die Autoren zeigen gravimetrisch erstellte Isothermen bei 35 °C im Druckbereich von 0 - 30 mbar. Der Y-Zeolith hat eine höhere Kapazität als der MOR-Zeolith und der ZSM-5-Zeolith. Diese Reihenfolge wird durch die unterschiedlichen

Wechselwirkungen erklärt. So kann das MTBE im Y-Zeolith mit der Oberfläche wechselwirken und laterale Wechselwirkungen zwischen den Molekülen treten auf. Am MOR wechselwirkt MTBE mit den Silanolgruppen und am ZSM-5 nur durch van der Waals-Kräfte.

Martucci et al. [53] veröffentlichten die Ergebnisse ihrer Untersuchungen zur Adsorption von MTBE an Zeolithen. Dabei untersuchten sie den MFI-Zeolith und den Y-Zeolith in der Flüssigphase sowie in der Gasphase mit und ohne relative Feuchte. Sie stellten fest, dass Wasser auch in der Gasphasenadsorption eine wichtige Rolle für die MTBE-Adsorption spielt und Cluster mit dem MTBE bildet. Im Porensystem des Y-Zeolithen kommt es bei hohen Partialdrücken zu Kondensationserscheinungen. In niedrigeren Partialdruckbereichen sind die Wechselwirkungen am Zeolith MFI größer.

Pongkua et al. [54] untersuchten die Adsorption von MTBE an verschiedenen aus Agrarabfällen hergestellten Aktivkohlen. Sie stellten einen Zusammenhang zwischen hoher Adsorptionskapazität, niedrigen Aschegehalten und aktiven Oberflächengruppen (Ester- und Carbonylgruppen) her. Aktivkohlen mit hohem Aschegehalt und einer Vielzahl an Phosphat- oder Ethergruppen auf der Oberfläche zeigten hingegen niedrigere Kapazitäten.

Methylpropylether

Auch nach eingängiger Recherche konnten keine relevanten Untersuchungen der Adsorption von Methylpropylether aus der Gasphase gefunden werden.

1.2.3 Fazit zum Stand des Wissens

Die vorgestellte Literatur zeigt, dass die meisten Arbeiten auf die Entfernung der Flurane aus dem Beatmungskreislauf in den dort vorherrschenden Konzentrationsbereichen zielen. Der Bereich der Spurenadsorption unterhalb von 1000 ppm wird – abgesehen von der aus dieser Arbeitsgruppe stammenden [35] Publikation – gänzlich vernachlässigt. Zudem wird die Adsorption meist nicht mechanistisch betrachtet. Es fehlt oftmals eine tiefgehende Diskussion der Wechselwirkungsmechanismen. Nur wenige der Artikel begutachten die Koadsorption von Wasser aus der Luftfeuchtigkeit.

Die Literaturrecherche zur Gasphasenadsorption der gewählten Referenzmoleküle zeigt, dass sich mehrere Arbeiten mit der Entfernung von Diethylether und Methyl-tert-Butylether beschäftigen. Dabei fokussieren sich die Untersuchungen auch hier häufig auf hohe Konzentrationen und Temperaturen. Ein adsorptionsmechanistischer Vergleich zwischen halogenierten und nicht halogenierten Ethern ist nicht publiziert worden.

1.3 Aufgabenstellung

Im Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit soll eine systematische Untersuchung der Adsorption von Inhalationsanästhetika im Spurenbereich ($< 1000 \text{ ppm}$) erfolgen, um die existierende Datenlücke (siehe Abschnitt 1.2) zu schließen. Die erhobenen Daten werden in einem zweiten Schritt genutzt, um in Kooperation mit den Universitäten Hamburg und Leipzig für die Adsorption von Inhalationsanästhetika maßgeschneiderte Adsorbentien zu entwickeln, die ebenfalls hinsichtlich ihrer adsorptiven Eigenschaften analysiert werden. Diese Adsorbentien könnten bei ausreichender Selektivität und Beständigkeit die Basis einer Abluftreinigungsstufe für human- und veterinärmedizinische Einrichtungen stellen.

Den Hauptbestandteil der Arbeit bildet die systematische Aufnahme, Auswertung und Diskussion von Gleichgewichtsdaten der Adsorption sowie zeitbasierter Desorptionsdaten von mehreren Inhalationsanästhetika und Vergleichsmolekülen. Dabei wird eine durch Vorversuche festgelegte Auswahl kommerziell erhältlicher Adsorbentien analysiert. Die Untersuchungen in der trockenen Atmosphäre sollen der Schließung der bestehenden Datenlücke insbesondere im bisher nicht untersuchten Spurenbereich sowie dem Verständnis mechanistischer Grundlagen dienen. In feuchter Atmosphäre soll dann anwendungsnahe der Einfluss der Koadsorption von Wasser auf die Adsorption analysiert werden. Mit Hilfe von Modellrechnungen wird versucht, die Kapazität im Falle einer konkurrierenden Adsorption von Fluran und Wasser vorherzusagen. Dazu werden die Isothermen für die Adsorption der reinen Stoffe Fluran und Wasser benötigt.

2 Theoretischer Hintergrund

Im Folgenden werden die theoretischen Grundlagen, die für das Verständnis der Arbeit notwendig sind, vorgestellt. Zunächst werden die nötigen Fachtermini definiert. Darauf aufbauend werden zugrundeliegende chemische und thermodynamische Zusammenhänge erklärt. Insbesondere die thermodynamische Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichts in Ein- und Mehrkomponentensystemen steht im Fokus.

2.1 Adsorption

2.1.1 Begriffsdefinitionen

Unter dem Begriff Adsorption wird das Anlagern von Atomen oder Molekülen aus der fluiden Phase an einem Feststoff bezeichnet [55, 56]. Dabei kann es sich bei dem Fluid sowohl um Gase als auch Flüssigkeiten handeln [57]. Da in der vorliegenden Arbeit ausschließlich die Sorptionsprozesse von mehratomigen Stoffen aus der Gasphase Betrachtung finden, werden auch die theoretischen Ausführungen auf diese Prozesse fokussiert. Im Verlauf der Arbeit werden Fachtermini verwendet, zu deren Erläuterung Abbildung 2-1 dient.

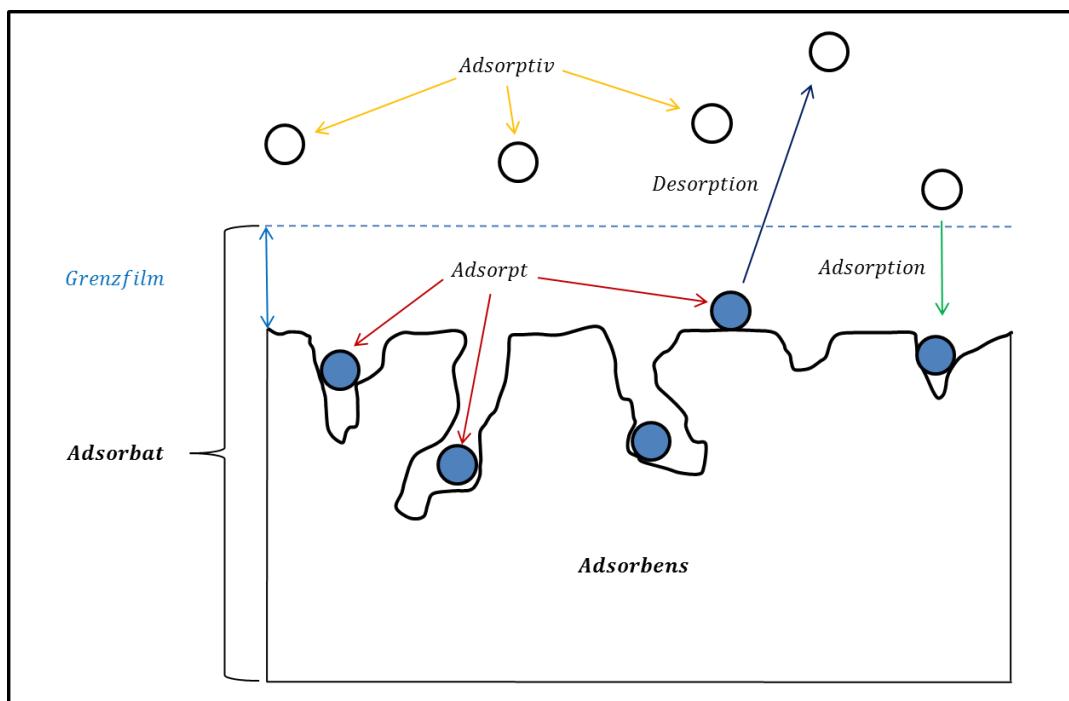


Abbildung 2-1: Begriffe der Adsorption nach [56, 58]

Das Molekül, das sich an der Adsorbensoberfläche anlagert, wird – solange es nicht gebunden ist – als Adsorptiv bezeichnet. Sobald ein Molekül adsorbiert ist, wird es als Adsorpt bezeichnet. Der poröse Feststoff selbst wird Adsorbens genannt. Die Umkehrung der Adsorption, also der Übergang eines Adsorpts zum Adsorptiv, wird als Desorption

bezeichnet. Im Gegensatz zur exothermen Adsorption ist die Desorption ein endothermer Prozess [56, 59].

Die Adsorption wird durch ein von außen aufgezwungenes Ungleichgewicht induziert [56]. Wird das Adsorbens einer adsorptivhaltigen Atmosphäre ausgesetzt, so strebt das System nach einem thermodynamischen Gleichgewicht. Die Adsorption kann dabei durch eine Chemisorption, Physisorption stattfinden. Zudem können im Adsorbens Kondensationseffekte auftreten. Die Chemisorption, also eine chemische Reaktion der aus der fluiden Phase stammenden Moleküle und des porösen Feststoffs, ist für die in dieser Arbeit betrachtete Analyse nicht von Relevanz. Physisorptiv gebundene Moleküle werden durch Wechselwirkungen (siehe Abschnitt 2.1.3) an der Adsorbensoberfläche gehalten. Diese Art der Bindung ist stets reversibel [58]. Bei einer Kapillarkondensation kommt es zu einer schlagartigen Kondensation aufgrund der Kapillarkräfte in den Poren.

2.1.2 Chemische Grundlagen

Für das Verständnis der Wechselwirkungen bei der Adsorption (siehe Abschnitt 2.1.3) sollen zunächst grundlegende chemische Zusammenhänge vorgestellt werden.

Elektronegativität

Die Elektronegativität beschreibt das Bestreben eines Elements, die Elektronendichte einer kovalenten Bindung vom Mittelpunkt näher an sich zu ziehen. Heteropolare Bindungen mit einer Differenz der Elektronegativitäten von $\Delta EN \approx 1,7$ sind Ionenbindungen. Diese zeichnen sich im theoretischen Grenzfall durch eine vollständige Übernahme bzw. Übergabe der Valenzelektronen aus [60]. In Tabelle 2-1 sind die Elektronegativitäten einiger Elemente gelistet. Allgemein lässt sich festhalten, dass die Elektronegativität im Periodensystem der Elemente mit steigender Kernladung von links nach rechts innerhalb einer Periode und mit geringerem Abstand der Elektronen zum Kern von unten nach oben innerhalb einer Gruppe zunimmt [61, 62].

Tabelle 2-1: Elektronegativität ausgewählter Elemente nach Pauling [63]

Element	Elektronegativität
Al	1,61
C	2,55
Cl	3,16
F	3,98
H	2,20
N	3,04
O	3,44
Si	1,90

Dipole

Von einem Multipol wird gesprochen, wenn eine asymmetrisch über das Molekül verteilte Elektronendichte vorliegt. Bei einer einachsigen Asymmetrie handelt es sich um einen Dipol. Elektronegativere Atome sind innerhalb eines neutralen Moleküls partiell negativ geladen und werden mit δ^- gekennzeichnet. Partiell positive Atome werden entsprechend mit δ^+ markiert [62, 64]. Eine Verbindung dieser Atome erzeugt einen lokalen Dipol. Die Stärke eines Dipols wird durch das Dipolmoment μ in Debye [D] ausgedrückt. In symmetrischen Molekülen aus Elementen unterschiedlicher Elektronegativitäten können sich die lokalen Dipolmomente vektoriell über das Molekül zu Null addieren (siehe Kohlendioxid in Abbildung 2-2 b)). Dann findet unter der Einwirkung eines elektromagnetischen Feldes keine bevorzugte Orientierung des Moleküls statt. Dennoch kann es durch lokale Dipole zu intermolekularen Wechselwirkungen von Molekülen kommen [65, 66]. Das Ozon-Molekül – O_3 verfügt zwar ausschließlich über Sauerstoffatome, doch diese sind nicht gleich konfiguriert. Wie in Abbildung 2-2 a) zu sehen, verfügen die zwei äußeren Atome nur über einen Bindungspartner, das mittlere Atom jedoch über zwei. Aus dem eingeschlossenen Winkel resultiert ein molekulares Dipolmoment.

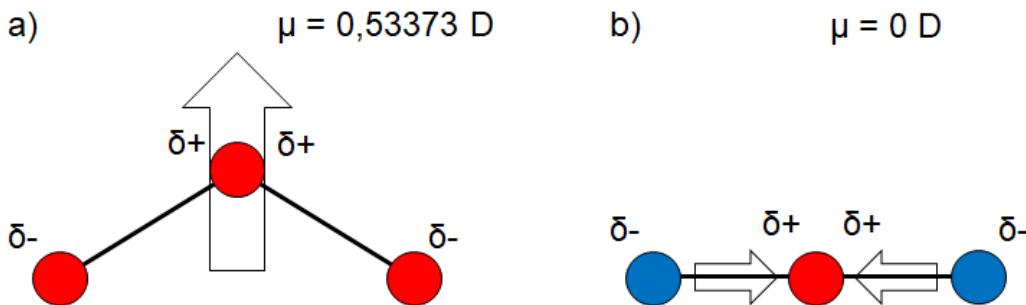


Abbildung 2-2: Dipolmomente als Resultat räumlicher Anordnung von Ozon [67] und Kohlendioxid [65]

Polarisierbarkeit

Die Polarisierbarkeit beschreibt die Neigung eines Moleküls oder Atoms, von einem von außen angelegten elektrischen Feld in seiner eigenen Ladungsverteilung beeinflusst zu werden. Wird ein unpolares Molekül einem äußeren elektrischen Feld ausgesetzt, kann es zu einer Ladungsverschiebung kommen, sodass sich ein Dipolmoment ausbildet und ein induzierter Dipol entsteht. Ein induzierter Dipol tritt nur auf, solange das elektrische Feld angelegt ist. Das äußere elektrische Feld verzerrt demnach die Verteilung von Atomkernen und Elektronen des Moleküls, egal ob dieses bereits ein Dipolmoment aufweist oder nicht. Das induzierte Dipolmoment ist proportional zu der Stärke des angelegten elektrischen Feldes. Die Polarisierbarkeit vieler Moleküle und Atome ist tabelliert [62, 65, 68].

2.1.3 Intermolekulare Wechselwirkungen

Die Physisorption ist ein auf physikalischen Wechselwirkungen beruhender Mechanismus. Es gibt unspezifische Wechselwirkungen, die auf schwachen elektrostatischen Mechanismen beruhen, wie Dispersionswechselwirkungen und induktive Wechselwirkungen. Daneben existieren stärkere unspezifische Wechselwirkungen wie die Ion-Dipol oder Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Es können abhängig vom System auch spezifische Wechselwirkungen wie die Wasserstoffbrückenbindung auftreten. Die Adsorptivmoleküle interagieren nicht ausschließlich mit der Oberfläche des Adsorbens, sondern es kann auch zu Wechselwirkungen der Adsorptivmoleküle untereinander kommen. Die möglichen Wechselwirkungsmechanismen werden im Folgenden erörtert.

Dispersionswechselwirkungen

Eine spontane Fluktuation innerhalb der Elektronendichtheverteilung eines Moleküls führt auch bei einem unpolaren Molekül zu einem temporären Dipolmoment, das wiederum einen Dipol in einem benachbarten Molekül induzieren kann. Die so entstandenen Dipole ziehen einander an [61, 65]. Dieser Bindungsmechanismus wird als Londonsche oder Dispersionswechselwirkung bezeichnet und ist eine Funktion der Polarisierbarkeit der Moleküle [69]. Bei großen Molekülen mit ausgedehnten, leicht polarisierbaren

Elektronenwolken treten die stärksten Dispersionswechselwirkungen auf [61]. Auch polare Moleküle verfügen über diese fluktuierenden Dipolmomente. In dem Fall überlagern sich die durch permanent verschobene Ladungsschwerpunkte und spontane Ladungsverschiebungen hervorgerufenen Wechselwirkungsmechanismen [65].

Abhängig vom Abstand der Moleküle können Dispersionswechselwirkungen auch repulsiv sein. Kommen sich die Moleküle zu nah, kommt es zur Abstoßung. Diese ist unabhängig von der Polarität eines Moleküls [65, 70]. Die potenziellen mittleren Energien von Dispersionswechselwirkungen sind Tabelle 2-2 zu entnehmen.

Induzierte Wechselwirkungen

Ausgehend von einem permanenten Dipol oder einem Ion kann eine Ladungsverschiebung in einem benachbarten Molekül herbeigeführt werden, wenn dieses in den Wirkungsbereich des elektrischen Feldes gelangt. Durch die Ladungsverschiebung bildet das benachbarte Molekül partiell negativ geladene und partiell positiv geladene Bereiche aus und weist dadurch ein induziertes Dipolmoment auf [70, 71]. Abbildung 2-3 skizziert den Prozess. Die daraus resultierenden Wechselwirkungen sind jedoch im Gegensatz zu den Wechselwirkungen unter permanenten Dipolen keine Funktion der Temperatur, da die Bewegung der Moleküle keinen Einfluss auf diese Wechselwirkungen hat [65]. Die potenzielle Wechselwirkungsenergie der elektrostatischen Bindungen lässt sich Tabelle 2-2 entnehmen.

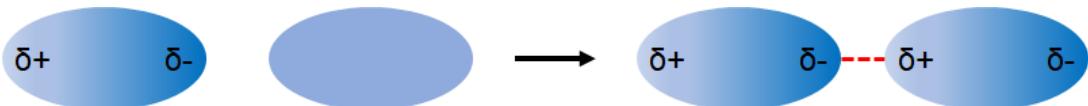


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung einer Wechselwirkung des Typs Dipol – induzierter Dipol

Ion-Dipol-Wechselwirkung

Trifft ein Dipol auf das elektrische Feld eines Ions, wird das polare Molekül sich entsprechend den Feldlinien des Ions ausrichten und von diesem angezogen werden. Es handelt sich hierbei um weitreichende elektrostatische Wechselwirkungen. Das Ausbilden einer Hydrathülle eines Ions in wässriger Lösung ist eine Konsequenz hieraus [71]. Die potenzielle Wechselwirkungsenergie ist Tabelle 2-2 zu entnehmen.

Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Dipole können untereinander Dipol-Dipol-Wechselwirkungen eingehen. Die Moleküle ordnen sich entsprechend ihrer Ladungsschwerpunkte entgegengesetzt zueinander so an, dass anziehende Kräfte gegenüber abstoßenden Kräften überwiegen [64]. Die potenzielle

Wechselwirkungsenergie dieser elektrostatischen Wechselwirkung lässt sich Tabelle 2-2 entnehmen.

Wasserstoffbrückenbindung

Voraussetzung für die Wasserstoffbrückenbindung ist eine kovalente Bindung von Wasserstoff an ein deutlich elektronegativeres Atom wie Fluor, Sauerstoff oder Stickstoff. Durch deren höhere Elektronegativität werden die bindenden Elektronen stärker angezogen, sodass der Wasserstoff eine positive Partialladung trägt. Diese positive Partialladung interagiert mit freien Valenzelektronen von Atomen mit negativer Partialladung in benachbarten Molekülen. Abbildung 2-4 zeigt eine schematische Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen von Fluorwasserstoff [72]. Die Wasserstoffbrückenbindung kann auch als Überlagerung der beteiligten Atomorbitale unter Bildung eines Molekülorbitals verstanden werden. Wasserstoffbrückenbindungen sind daher kurzreichweitige und relativ starke Wechselwirkungen, die hohe Bindungsenergien von bis zu 50 kJ/mol aufweisen können [65, 70].

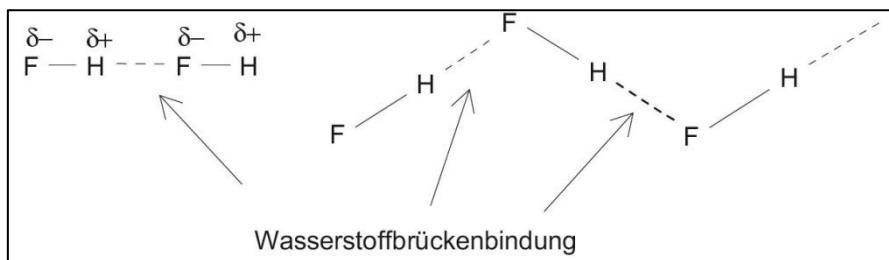


Abbildung 2-4: Wasserstoffbrückenbindungen bei Fluorwasserstoff [72]

Potenzielle Wechselwirkungsenergie

In nachstehender Tabelle 2-2 sind die Formeln zur Berechnung der potenziellen Wechselwirkungsenergien der zuvor vorgestellten Wechselwirkungen aufgelistet. Dabei ist Q die elektrische Ladung, μ das Dipolmoment, α die Polarisierbarkeit, T die absolute Temperatur, r der Molekülabstand, k_b die Boltzmann-Konstante, V die mittlere potentielle Energie und ϵ_0 die elektrische Feldkonstante.

Tabelle 2-2: Mittlere potenzielle Energien ausgewählter Wechselwirkungen nach [70]

Wechselwirkungsmechanismus	Mittlere potenzielle Energie
Ion-Ion	$V = -\frac{Q_1 \cdot Q_2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r}$
Ion-Dipol	$V = -\frac{1}{3 \cdot k_b \cdot T} \cdot \left(\frac{Q \cdot \mu}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r^2} \right)^2$
Dipol-Dipol	$V = -\frac{1}{3 \cdot k_b \cdot T} \cdot \left(\frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r^3} \right)^2$
Ion – induzierter Dipol	$V = -\frac{\alpha \cdot Q^2}{8 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r^4}$
Dipol – induzierter Dipol	$V = -\frac{\alpha \cdot \mu^2}{5 \cdot \pi \cdot \epsilon_0}$
Dispersion	Anziehend ($\sim r^{-6}$) Repulsiv ($\sim r^{-12}$) $V = V_0 \cdot \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \cdot \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$

2.1.4 Kapillarkondensation

Verfügt das Adsorbens über Poren, deren Durchmesser deutlich größer als der des Adsorptiv-Moleküls ist, können nach Ausbildung einer Monoschicht weitere Moleküle adsorbieren und übereinander liegende Adsorptschichten ausbilden. Kommt es durch diese Mehrschichtadsorption in Mesoporen zu einem Zusammenschluss der Lagen von gegenüberliegenden Porenwänden, bildet sich ein konkaver Flüssigkeitsmeniskus aus. Durch die konkave Krümmung der Flüssigkeitsmenisken ist der Dampfdruck niedriger als über einer planaren Flüssigkeitsoberfläche und das Adsorptiv kondensiert bereits unterhalb des normalen Sättigungsdampfdrucks. Dieser Kondensationseffekt tritt schlagartig auf. Die nachstehende Formel 2-1 wird als Kelvin-Gleichung bezeichnet und beschreibt die Abhängigkeit des Dampfdruckes vom Porenradius.

$$\ln \left(\frac{p_A(r)}{p_{A0}} \right) = -\frac{2 \cdot \sigma_{gl} \cdot M_A}{R \cdot T \cdot \rho_A \cdot r} \quad 2-1$$

Dabei ist $p_A(r)$ der Partialdruck des Adsorptivs in Abhängigkeit des Radius r , p_{A0} der Sättigungsdampfdruck über einer glatten Oberfläche, σ_{gl} die Oberflächenspannung, M_A die molare Masse des Adsorptivs, R die allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur und ρ_A die Dichte des flüssigen Adsorptivs. Somit kann es zu einer Adsorptions-Desorptionshysterese kommen. Dabei weist das Adsorbens bei einem Partialdruck der Adsorption niedrigere Gleichgewichtsbeladungen auf als in einer angeschlossenen Desorption [56, 57, 73, 74].

2.2 Adsorptionsgleichgewicht

Wärme und Stofftransportprozesse, die in einem abgeschlossenen System stattfinden, werden Ausgleichsprozesse genannt. Der Gleichgewichtszustand ist der energetisch günstigste Endzustand des Ausgleiches [75]. Wird dem System von außen ein Ungleichgewicht aufgeprägt, so verändern sich die Zustandsgrößen, um das energetische Optimum wieder zu erreichen. Bei der Adsorption wird mit einer vorgegebenen Adsorptivkonzentration, bei konstantem Druck und konstanter Temperatur eine definierte Beladung des Adsorbens nicht überschritten. Ist diese Gleichgewichtsbeladung erreicht, adsorbieren und desorbieren gleich viele Teilchen während eines Zeitintervalls. Die Lage eines solchen Gleichgewichtes wird mit Hilfe der Thermodynamik beschrieben [56]. Es sind drei Arten der Beschreibung möglich, welche bei jeweils einem konstanten Parameter eine zweidimensionale Darstellung erlauben (Abbildung 2-5).

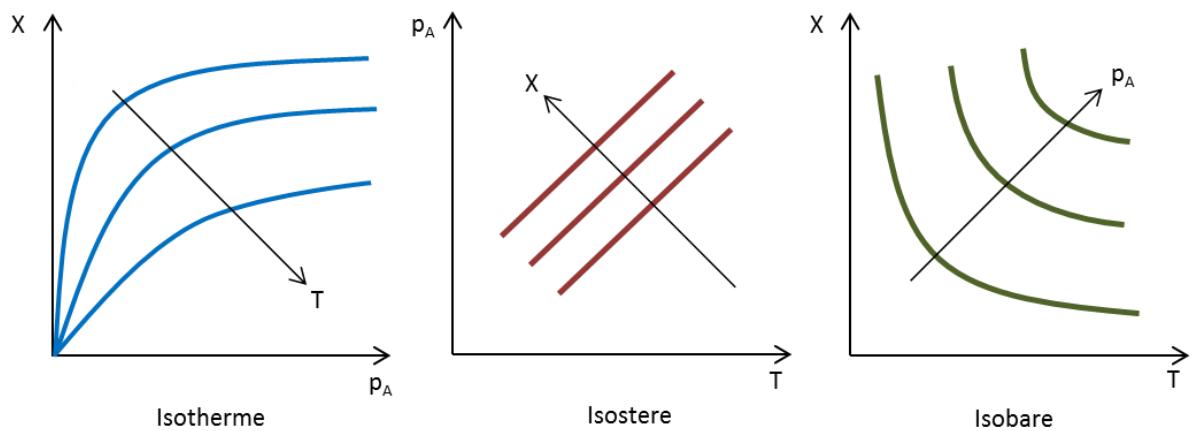


Abbildung 2-5: Darstellung von Isotherme, Isostere und Isobare nach [56]

Adsorptionsisothermen, Adsorptionsisosteren und Adsorptionsisobaren liefern gleichermaßen Beschreibungsansätze. In der Praxis wird meist die Isotherme benutzt. Sie beschreibt den Zusammenhang zwischen der Beladung des Adsorbens und dem Partialdruck oder der Konzentration des Adsorptivs im umgebenden Medium bei konstanter Temperatur. Adsorptionsisosteren sind die einer Beladung zuzuordnende Linie, die sich aus der Auftragung des Partialdrucks über der Temperatur ergibt. Aus der Steigung von Isosteren lassen sich mit der Isosterenmethode isostere Adsorptionsenthalpien bestimmen. Adsorptionsisobaren stellen die Änderung der Beladung über der Temperatur bei gleichbleibendem Partialdruck dar [56]. Die vorliegende Arbeit nutzt ausschließlich die Adsorptionsisotherme zur Darstellung der experimentellen Ergebnisse, sodass diese im Folgenden genauer beschrieben wird. Zur Studie der anderen Darstellungsvarianten sei an dieser Stelle auf einschlägige Fachliteratur [57, 58, 74, 76] verwiesen.

2.2.1 Einkomponenten-Adsorptionsisothermen

Für die Beschreibung von Reinstoffisothermen gibt es eine Reihe von Modellen, die im Folgenden erörtert werden. Dabei werden nur die wichtigsten und für diese Arbeit verwendeten beschrieben, weiterführend sei hier auf die Literatur [56–58, 76] verwiesen.

Henry-Gleichung

Die einparametrische Henry-Gleichung ist die simpelste Form einer Isothermengleichung – eine Geradengleichung. Der lineare Zusammenhang zwischen Partialdruck des Adsorptivs und der Beladung lässt sich durch Formel 2-2 beschreiben. Dazu wird davon ausgegangen, dass alle Adsorptionsplätze energetisch gleichwertig sind, besetzt werden können und die Adsorptmoleküle untereinander nicht wechselwirken.

$$X(T) = K_H(T) \cdot p_A \quad 2-2$$

Hierbei stellt $X(T)$ die temperaturabhängige Beladung, $K_H(T)$ die temperaturabhängige Henry-Konstante und p_A den Partialdruck des Adsorptivs in der Bulkphase dar. Die Henry-Gleichung beruht auf thermodynamischen Annahmen, ist jedoch nicht thermodynamisch konsistent herzuleiten. Trotz dieses Umstandes wird sie für geringe Konzentrationsbereiche aus Gründen der Vereinfachung verwendet [56].

Langmuir-Gleichung

Langmuir postulierte 1918 die nach ihm benannte Zwei-Parameter-Gleichung, die sich thermodynamisch herleiten lässt [77]. Er geht bei seinen Betrachtungen davon aus, dass ein dynamisches Gleichgewicht zwischen adsorbierender und desorbierender Stoffmenge vorliegt. Darüber hinaus werden zusätzlich zu den bereits für die Henry-Gleichung geltenden Einschränkungen die Annahmen getroffen, dass für die fluide Phase das ideale Gasgesetz gilt und es nur zu einer monomolekularen Bedeckung kommt [56, 57]. Die Langmuir-Isotherme wird mit Formel 2-3 beschrieben:

$$X(T) = X_{mon}(T) \cdot \frac{b(T) \cdot p_A}{1 + b(T) \cdot p_A} \quad 2-3$$

Dabei ist $X_{mon}(T)$ die temperaturabhängige theoretisch mögliche Beladung einer monomolekularen Schicht. Die Konstante $b(T)$ ist durch Formel 2-4 gegeben:

$$b(T) = \frac{k_1}{k_2 \cdot p_A \cdot e^{\left(\frac{-\Delta h_{ads}}{R \cdot T} \right)}} \quad 2-4$$

Hier sind k_1 die Geschwindigkeitskonstante der Adsorption, k_2 die Geschwindigkeitskonstante der Desorption und Δh_{ads} die Adsorptionsenthalpie. Die

Langmuir-Isotherme findet gerade in niedrigeren Konzentrationsbereichen bei $p_A/p_{0A} < 0,1$ (p_{0A} = Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs) mit guten Ergebnissen Anwendung [56, 57].

BET-Gleichung

BET ist die Abkürzung der Namen der Entwickler des Modells Brunauer, Emmet und Teller. Diese schlugen eine Erweiterung der Langmuir-Gleichung vor. Das bereits beschriebene Konzept von Langmuir wurde um die Möglichkeit, Mehrschichtadsorption abzubilden, erweitert. Es gilt die Annahme, dass sich die Adsorptionsenthalpie der monomolekularen Schicht aus Bindungsenthalpie und Verdampfungsenthalpie zusammensetzt. Bei multimolekularen Schichten wird die Adsorptionsenthalpie maximal durch den Wert der Verdampfungsenthalpie gestellt. Die Adsorption kommt dann einer Kondensation gleich. Formel 2-5 zeigt die BET-Gleichung.

$$X(T) = X_{mon}(T) \cdot \frac{\frac{p_A}{p_{0A}}}{1 - \frac{p_A}{p_{0A}}} \cdot \frac{b(T)}{1 + (b(T) - 1) \cdot \frac{p_A}{p_{0A}}} \quad 2-5$$

Dabei lassen sich die temperaturabhängigen Konstanten $X_{mon}(T)$ und $b(T)$ durch Linearisierung aus der Steigung errechnen, p_{0A} ist der Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs. Die BET-Isotherme kann durch weitere Modifikation auch die Kapillarkondensation beschreiben [57, 76].

Freundlich-Isotherme

Die Freundlich-Isotherme ist eine Zwei-Parameter-Gleichung empirischen Ursprungs, die jedoch nachträglich mit Hilfe der statistischen Thermodynamik aus einem Ansatz zur Beschreibung der Potenzialdichte bei der Adsorption hergeleitet worden ist [76]. Die Beladung wird nach Freundlich durch die nachstehende Formel 2-6 berechnet.

$$X(T) = k(T) \cdot p_A^{n(T)} \quad 2-6$$

Hier sind $k(T)$ und $n(T)$ temperaturabhängige Konstanten. Die Freundlich-Isotherme kann sowohl konvex ($n > 1$), gerade ($n = 1$) als auch konkav ($n < 1$) sein. Dabei ist n ein Maß für die Heterogenität der Oberfläche. Da oft unterschiedlich wertige Adsorptionsplätze vorhanden sind, liegt die Heterogenitätskonstante häufig zwischen 0,2 – 1. Für den Fall $n > 1$ sind nur Adsorptionsplätze von geringer energetischer Wertigkeit vorhanden und die lateralen Wechselwirkungen zwischen den Adsorptmolekülen ausschlaggebend für die Adsorption.

Sips-Isotherme

Die Sips-Isotherme stellt eine Verbindung der Freundlich- und Langmuir-Isotherme dar. Durch die Kopplung beschreibt sie sowohl heterogene Systeme als auch eine Sättigung. Wenn der Exponent n zu 1 wird, geht die Sips-Isotherme (Formel 2-7) in die Langmuir Isotherme über. Sie ist nicht thermodynamisch herzuleiten.

$$X_{Gl}(T) = X_{mon}(T) \cdot \frac{b(T) \cdot p_A^{n(T)}}{1 + (b(T) \cdot p_A)^{n(T)}} \quad 2-7$$

Hierbei sind $b(T)$ und $n(T)$ temperaturabhängige Konstanten [76].

2.2.2 Isothermen für binäre Systeme

Die Adsorption von Mehrkomponentensystemen ist von großem industriellem Interesse, da in der praktischen Anwendung der Adsorption zumeist Gemische vorliegen. Zur Beschreibung von Gemischisothermen werden in der Literatur eine Vielzahl von Modellen vorgestellt. Diese haben zum großen Teil nur wissenschaftliche Relevanz, in der Praxis wird häufig nur die Theorie zur ideal adsorbierenden Lösung verwendet [56, 74, 76, 78].

Ideal Adsorbed Solution Theory

Myers und Prausnitz [78] beschrieben ihre Theorie zur ideal adsorbierenden Lösung (Englisch: Ideal Adsorbed Solution Theory: IAST) bereits 1965. Ihre Arbeit erlaubt es, die Adsorption der Komponenten in Mischungen anhand von Reinstoffdaten, die in der Regel einfacher zu gewinnen sind, zu modellieren. Im Folgenden werden die zugrundeliegenden Schritte beschrieben.

Die freie Gibbs-Enthalpie G der Adsorbatphase ist eine Funktion der Temperatur, des Spreitungsdrucks π und der Zusammensetzung des Adsorbats (Formel 2-8).

$$G = f(T, \pi, n_i) \quad 2-8$$

Der Spreitungsdruck ist als negative Grenzflächenspannung zu verstehen und ist auch bei einer Multilagenadsorption positiv. Genau wie die Oberflächenspannung eines Fluids ist der Spreitungsdruck nicht direkt messbar, kann aber unabhängig vom zugrundeliegenden Adsorptionsmodell aus den Isothermdaten errechnet werden. Unter Berücksichtigung der Entropie S , der spezifischen Oberfläche A und des chemischen Potenzials μ_i der Adsorbatphase lässt sich das totale Differential der freien Enthalpie durch Formel 2-9 beschreiben.

$$dG = -S \cdot dT + A \cdot d\pi + \sum \mu_i \cdot dn_i \quad 2-9$$

Nach Integration und Ableitung nach der Produktregel folgt Formel 2-10.

$$dG = \sum \mu_i \cdot dn_i + \sum n_i \cdot d\mu_i \quad 2-10$$

Nach Einsetzen von 2-10 in 2-9 ergibt sich die Gibbs-Duhem-Gleichung (Formel 2-11) [57].

$$0 = S \cdot dt - A \cdot d\pi + \sum n_i \cdot d\mu_i \quad 2-11$$

Ein thermodynamisches Gleichgewicht herrscht, sobald die chemischen Potenziale aller Komponenten der Mischung gleich sind. Handelt es sich bei der fluiden Phase um ein Gas, so wird das chemische Potenzial über das ideale Gasgesetz durch Formel 2-12 in der fluiden beziehungsweise Formel 2-13 in der adsorbierten Phase ausgedrückt.

$$\mu_{i,Fluid} = \mu_i^0(T) + R \cdot T \cdot \ln(y_i p) \quad 2-12$$

Dabei ist $\mu_i^0(T)$ das chemische Potenzial der Komponente i , die als perfektes Gas bei Normaldruck vorliegt, und y_i der Stoffmengenanteil in der Gasphase.

$$\mu_{i,Ads} = \mu_i^0(T, \pi) + R \cdot T \cdot \ln(\gamma_i x_i) \quad 2-13$$

Hierbei ist $\mu_i^0(T, \pi)$ das chemische Potenzial der Komponente, wenn diese als Reinstoff in der Adsorbatphase vorliegen würde. Der Aktivitätskoeffizient γ_i beschreibt die Abweichungen vom idealen Verhalten, x_i den Stoffmengenanteil der Komponente i in der Adsorbatphase. Formel 2-14 beschreibt dieses chemische Potenzial bei einem hypothetischen Gleichgewichtsdampfdruck $p_i^0(\pi)$. Dieser würde sich bei einer Reinstoffadsorption einstellen, um den gleichen Spreitungsdruck π in der Adsorbatphase herbeizuführen [79].

$$\mu_i^0(T, \pi) = \mu_i^0(T) + R \cdot T \cdot \ln(p_i^0(\pi)) \quad 2-14$$

Da die IAST ein ideales Verhalten beschreibt, ist der Aktivitätskoeffizient eins [78]. So lässt sich durch Kombination von Formel 2-13 und Formel 2-14 ein Ausdruck für das chemische Potenzial der Adsorbatphase in Abhängigkeit von Temperatur, Spreitungsdruck und Konzentration formulieren (Formel 2-15).

$$\mu_{i,Ads} = \mu_i^0(T) + R \cdot T \cdot \left(\ln(x_i) + \ln(p_i^0(\pi)) \right) \quad 2-15$$

Werden nun Formel 2-12 und 2-15 gleich gesetzt, so wird im idealen System ein Ausdruck erhalten, der dem Raoult'schen Gesetz ähnelt (Formel 2-16).

$$y_i \cdot p = x_i \cdot p_i^0(\pi) \quad 2-16$$

Mit Hilfe des Gibbs-Duhem-Theorems (Formel 2-11) und Formel 2-14 lässt sich Formel 2-17 formulieren, die den hypothetischen Gleichgewichtsdampfdruck und den Spreitungsdruck kombiniert.

$$A \cdot d\pi = n_i^0 R \cdot T \cdot \ln(p_i^0(\pi)) \quad 2-17$$

Da bei der ideal adsorbierten Lösung die Spreitungsdrücke der Einzelkomponenten in der Mischung gleich denen der reinen adsorbierten Komponenten sind und diese auch mit denen der Mischung übereinstimmen, ist der Spreitungsdruck konstant und es folgt Formel 2-18 [78].

$$\frac{A \cdot d\pi}{R \cdot T} = \int_0^{p_i^0} \frac{n_i^0}{p_i^0} \cdot dp_i \quad 2-18$$

Für ein Gemisch aus zwei Komponenten folgt Formel 2-19.

$$\frac{A \cdot d\pi}{R \cdot T} = \int_0^{p_1^0} \frac{n_1^0}{p_1^0} \cdot dp_1 = \int_0^{p_2^0} \frac{n_2^0}{p_2^0} \cdot dp_2 \quad 2-19$$

Die Stoffmengen n_1^0 und n_2^0 können durch die einfach zu vermessenen Reinstoffisothermenparameter beschrieben werden. Ferner gilt stets, dass die Summe aller Molenbrüche in fluider und adsorbiertener Phase eins sein muss (Formel 2-20).

$$\sum_{i=1}^N x_i = \sum_{i=1}^N y_i = 1 \quad 2-20$$

Entspricht das Verhältnis der durch eine Komponente benetzten Oberflächen bei gleichem Spreitungsdruck und gleicher Temperatur gerade dem Stoffmengenverhältnis (Formel 2-21), so lässt sich die Lewis-Regel (Lewis et al. [80], Formel 2-22) anwenden.

$$\frac{n_i}{n_i^0} = \frac{A_i}{A_i^0} \quad 2-21$$

$$\sum_{i=1}^N \frac{n_i}{n_i^0} = 1 \quad 2-22$$

Daraus ergibt sich im Zwei-Komponentensystem durch eine Division durch die gesamte adsorbierte Stoffmenge nachstehender Ausdruck (Formel 2-23). Über diesen ist nun das System lösbar.

$$\frac{x_1}{n_1^0} + \frac{x_2}{n_2^0} = \frac{1}{n_{ges}} \quad 2-23$$

Für einige Isothermenmodelle wie die Henry-, Freundlich-, Langmuir- und Sips-Isotherme ist die IAST analytisch lösbar. Da in dieser Arbeit nur mit Freundlich-, Langmuir- und Sips-Isothermen gearbeitet wurde, wird auf die Beschreibung für die Henry-Gleichung verzichtet.

Die hypothetischen Dampfdrücke sind nicht direkt zugänglich. Durch Kombination von Formel 2-16 und 2-20 ergibt sich die erste benötigte Formel 2-24.

$$\frac{p_1}{p_1^0} + \frac{p_2}{p_2^0} = 1 \quad 2-24$$

Beide hypothetischen Dampfdrücke sind unbekannt. Aus Formel 2-19 folgt für die Freundlich-Isotherme nachstehender Ausdruck (Formel 2-25).

$$\int_0^{p_1^0} k_{f1} \cdot p_1^{n_1} \cdot \frac{dp_1}{p_1^0} = \int_0^{p_1^0} k_{f2} \cdot p_2^{n_2} \cdot \frac{dp_2}{p_2^0} \quad 2-25$$

Durch Integration und Umstellen nach p_2^0 ergibt sich Formel 2-26.

$$p_2^0 = \sqrt[n_2]{\frac{n_2}{n_1} \cdot \frac{k_{f1}}{k_{f2}} \cdot p_1^{0n_1}} \quad 2-26$$

Durch Einsetzen von Formel 2-26 in 2-24 und Umstellen nach p_1^0 ergibt sich ein iterativ lösbarer Zusammenhang (Formel 2-27).

$$p_1^0 = p_1 + \frac{p_2 \cdot p_1^0}{\sqrt[n_2]{\frac{n_2}{n_1} \cdot \frac{k_{f1}}{k_{f2}} \cdot p_1^{0n_1}}} \quad 2-27$$

Analog lässt sich der Ausdruck für die Langmuir-Isotherme (Formel 2-28) finden.

$$p_1^0 = p_1 + \frac{p_2 \cdot p_1^0 \cdot b_2}{(1 + b_1 \cdot p_1^0)^{n_{mon,2}} - 1} \quad 2-28$$

Für die Sips-Isotherme wird der Ausdruck auf mehrere Gleichungen aufgeteilt, um die Übersichtlichkeit der einzelnen Terme zu gewährleisten. Um mit Hilfe von Formel 2-24 iterativ lösen zu können, wird nachstehende Gleichung (Formel 2-29) benötigt:

$$p_1^0 = \frac{\left(\exp \left(\frac{\ln(C_h)}{n_1 \cdot X_{mon,1}} \right) - 1 \right)^{n_1}}{b_1} \quad 2-29$$

Dabei dient C_h als Hilfsvariable, die wiederum durch Formel 2-30 beschrieben wird.

$$C_h = b_1 \cdot \left(\left(\frac{\left(\exp \left(\frac{X_{mon.2} \cdot b_2 \cdot \ln \left(1 + \sqrt[n_2]{b_2 \cdot p_2^0} \right)}{n_2 \cdot X_{mon.2}} \right) - 1 \right)^{n_2}}{b_2} \right) \cdot (n_1 \cdot X_{mon.1} - 1)^{n_1} \right) \quad 2-30$$

Multikomponenten-Sips-Isotherme

Die Multikomponenten-Sips-Isotherme ist ein empirischer Ansatz zur Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichts einer Komponente in der Mischung durch Nutzen von einfach zu bestimmenden Reinstoffparametern. Vorteil des empirischen Systems gegenüber thermodynamisch konsistenten Formen liegt in der Simplizität. Die gewonnenen Ergebnisse sind jedoch nicht zwangsläufig physikalisch interpretierbar [76]. Die Sips-Isotherme für ein Zweikomponentengemisch wird durch Formel 2-31 beschrieben.

$$X_{mix.1} = X_{mon.1} \cdot \frac{b_1 \cdot p_A^{n_1}}{1 + (b_1 \cdot p_1)^{n_1} + (b_2 \cdot p_2)^{n_2}} \quad 2-31$$

2.3 Adsorptionskinetik

Die Adsorptionskinetik beschreibt die Geschwindigkeit, mit der ein betrachtetes Stoffsystem das Gleichgewicht erreicht, nachdem ein Ungleichgewicht in Form eines Konzentrations-, Druck- oder Temperaturgradienten aufgeprägt wurde. Die Adsorptionskinetik ist eine prozess- und stoffspezifische Größe [57].

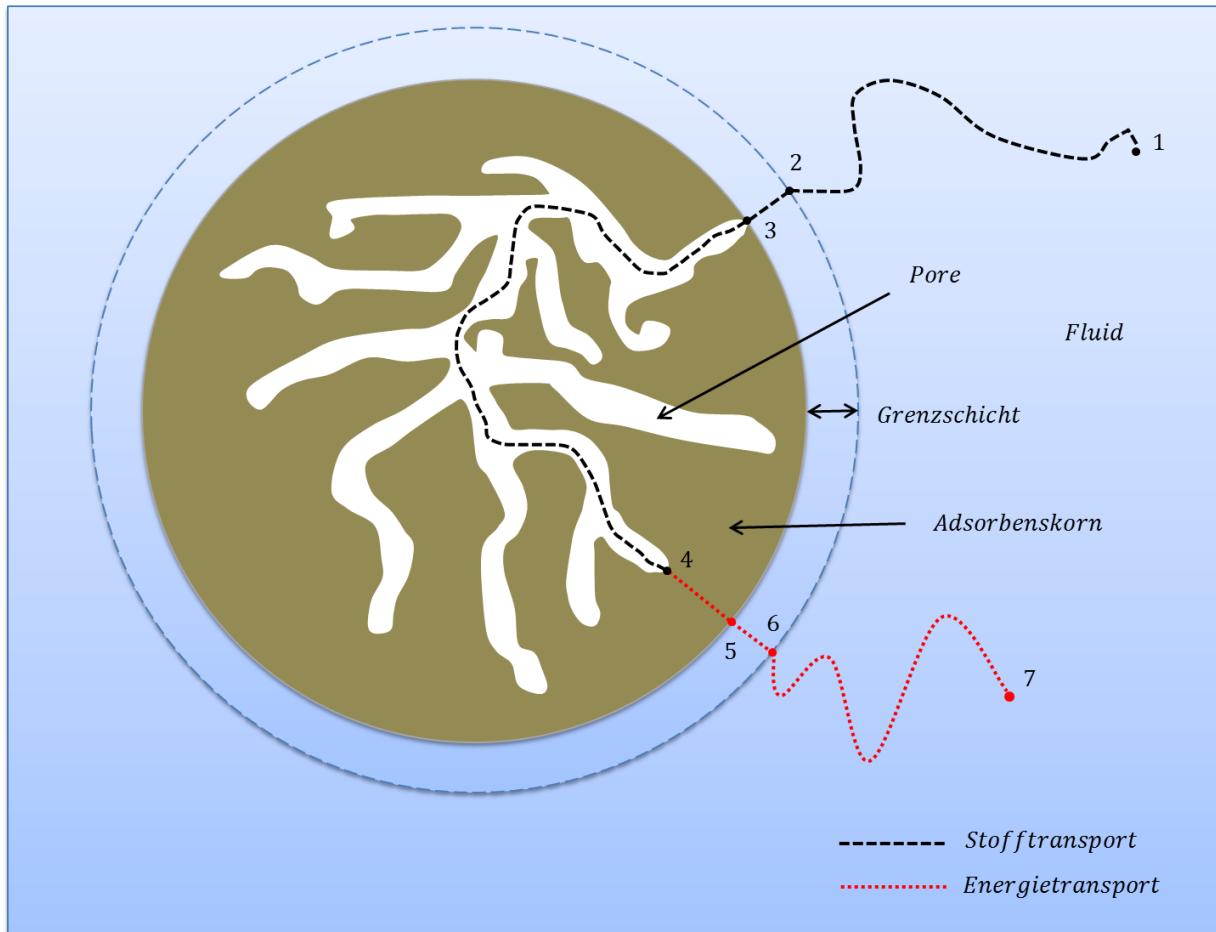


Abbildung 2-6: Energie- und Stofftransport des Adsorptionsprozesses nach [56]

Der Stoff- und Energietransport eines Adsorptionsprozesses lässt sich in sieben Schritte gliedern. In Abbildung 2-6 ist der Verlauf eines Adsorptionsvorgangs skizziert. Der Stofftransport gliedert sich in den konvektiven oder diffusiven Transport in der fluiden Phase ($1 \rightarrow 2$), den Transport durch den Grenzfilm an den Rand des Adsorbenspartikels (Filmdiffusion) ($2 \rightarrow 3$), den Stofftransport innerhalb des Adsorbenspartikels (Korndiffusion) ($3 \rightarrow 4$) und endet mit der Adsorption (4) des Moleküls an der Adsorbensoberfläche. Der erste Schritt ist dabei nicht als Teil der Adsorptionskinetik zu betrachten und wird deshalb an dieser Stelle nicht weiter vertieft. Der zweite und der dritte Teilschritt sind zumeist die geschwindigkeitsbestimmenden Prozessabschnitte einer kinetischen Betrachtung der Adsorption. Der Transport des Adsorptives durch den Grenzfilm sowie innerhalb des Adsorbenskorns erfolgt durch verschiedene Stofftransportvorgänge, die sich zum Teil überlagern [56]. Dabei ist die Filmdiffusion im Gegensatz zur Diffusion innerhalb der Poren über den Prozessparameter der Anströmgeschwindigkeit steuerbar. Je höher die Anströmgeschwindigkeit ist, desto weniger ausgedehnt ist die Grenzschicht und entsprechend die Zeit, die die Adsorptive benötigen, um die Adsorbensoberfläche zu erreichen [55, 81]. Beim dritten Teilschritt der Diffusion innerhalb der Poren kommen

mehrere parallel ablaufende oder aufeinander folgende Stofftransportmechanismen zum Tragen.

Da die Adsorption exotherm ist, wird bei der Anlagerung des Moleküls Energie frei. Diese wird mit Hilfe von Energietransportprozessen aus dem Adsorbens in die fluide Phase abgeführt [56]. Der Energietransport gliedert sich in den Energietransport durch das Adsorbens ($4 \rightarrow 5$), den Energietransport durch die Grenzschicht ($5 \rightarrow 6$) und den Energietransport von der Grenzschicht in die fluide Phase ($6 \rightarrow 7$). Besonders der dritte Schritt ist bei der Gasphasenadsorption wichtig, da Gase niedrige Wärmekapazitäten aufweisen. Durch die Adsorption wird Energie eingebracht, welche mitunter nicht mit ausreichend hoher Geschwindigkeit abgeführt werden kann. Dadurch entsteht ein Wärmestau innerhalb der Adsorbensschüttung, der zu einer Temperaturerhöhung und geringerer Gleichgewichtsbeladung führt. Im ungünstigsten Fall kann eine mangelhafte Wärmeabfuhr im Verbund mit strömungsstörenden Effekten auch zu Adsorberbränden führen [82]. Diese Folgen sind bei den für die vorliegende Arbeit genutzten Untersuchungen nicht von Relevanz, da nur der Spurenbereich untersucht wird.

2.3.1 Wärme- und Stofftransport durch den Grenzfilm

Bei der Filmdiffusion wird von einem linearen Konzentrationsgradienten ausgegangen. Es wird angenommen, dass die Adsorptivkonzentration an der Adsorbensoberfläche durch den Adsorptionsprozess niedriger ist als am äußeren Rand der Grenzschicht. Mathematisch lässt sich der Stoffübergang durch die Grenzschicht analog zum Fickschen Gesetz durch Formel 2-32 beschreiben:

$$\dot{m}_{GS} = k_{Film} \cdot A_P \cdot (p_A - p_{A_0}) \quad 2-32$$

Der zur Berechnung benötigte Stoffübergangskoeffizient k_{Film} wird empirisch ermittelt oder aus Kennzahlenbeziehungen (Sherwood-Korrelation) gewonnen. Bezogen wird der Massenstrom auf die Partikeloberfläche des Adsorbenskorns A_P . Die Indizes der Partialdrücke stehen für die Adsorptivkonzentration am äußeren Rand der Grenzschicht A und an der Adsorbensoberfläche A_0 [56, 57].

2.3.2 Stofftransportmechanismen in Poren

Bei den Adsorptionsvorgängen aus der Gasphase lassen sich die viskose Strömung, Knudsen-Diffusion, freie Porendiffusion, Oberflächendiffusion und die interkristalline Diffusion unterscheiden. Die Mechanismen werden mathematisch durch Gleichungen beschrieben, die aus dem Fickschen Gesetz (Formel 2-33) abgeleitet werden [56].

$$\dot{m} = -D \cdot A_{spez} \cdot \frac{\partial Y}{\partial r} \quad 2-33$$

In dieser allgemeinen Form des Fickschen Ansatzes wird der Massenstrom als Produkt eines Diffusionskoeffizienten D , der spezifischen Oberfläche A_{spez} und des Gradienten $\partial Y / \partial r$ als Triebkraft ausgedrückt. Der Diffusionskoeffizient ist eine stoffspezifische Größe und eine Funktion der Temperatur sowie des Tortuositätsfaktors. Letztgenannter beschreibt die Wegstreckenverlängerung, die ein Molekül erfährt, wenn es sich durch ein Poresystem zu einem Adsorptionsplatz bewegt. Die spezifische Oberfläche kann ein Porenquerschnitt oder die Porenoberfläche sein. Die Potenzialgröße Y ist bei Betrachtung einer Adsorption aus der Gasphase die Beladungs- oder Partialdruckdifferenz [56].

Ein Anhaltspunkt für die Unterscheidung der in den folgenden Abschnitten beschriebenen Stofftransportmechanismen ist die Knudsen-Zahl Kn (Formel 2-34), das Verhältnis der mittleren freien Weglänge l und des Poredurchmessers d_{Pore} . Abhängig vom Zahlenwert der Knudsenzahl dominieren unterschiedliche Mechanismen den Stofftransport (siehe unten).

$$Kn = \frac{l}{d_{Pore}} \quad 2-34$$

Die mittlere freie Weglänge ist für viele Gase tabelliert oder kann mit nachstehender Formel 2-35 berechnet werden [68]:

$$l = \frac{k_b \cdot T}{\pi \cdot \sqrt{2} \cdot p \cdot d^2} \quad 2-35$$

Dabei ist k_b die Boltzmann-Konstante und d der gaskinetische Stoßdurchmesser des Gasmoleküls.

2.3.3 Viskose Strömung

Die viskose Strömung wird durch eine Druckdifferenz zwischen dem Porenvolumen und dem, das Adsorbens umgebenden, Fluid hervorgerufen. Ist der Poredurchmesser um mehr als Faktor zehn größer als die mittlere freie Weglänge eines Moleküls ($Kn < 0,1$), so entsteht eine laminare Strömung innerhalb der Poren längs zu deren Wand [56, 57].

$$\dot{m} = -D_{lam} \cdot A_{Pore} \cdot \frac{\partial p}{\partial r} \quad 2-36$$

Wobei in Formel 2-36 die Indizierung lam auf den laminaren Koeffizienten verweist, der zwischen $10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ und $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ liegt [56].

2.3.4 Knudsen-Diffusion

Im Gegensatz zur viskosen Strömung tritt die Knudsen-Diffusion in Porengrößen auf, die deutlich kleiner als die mittlere freie Weglänge eines Moleküls sind ($Kn > 10$). Dabei sind die Stöße zwischen der Porenwand und dem frei beweglichen Molekül ausschlaggebend für die Diffusionsbewegung des Adsorptivs. Mathematisch wird dieser Mechanismus durch Formel 2-37 beschrieben.

$$\dot{m} = -D_{Kn} \cdot A_{Pore} \cdot \frac{\partial p_A}{\partial r} \quad 2-37$$

Hier ist die Partialdruckdifferenz in Abhängigkeit des Radius $\partial p_A / \partial r$ entscheidende Triebkraft. Es wird der Knudsen-Diffusionskoeffizient D_{Kn} verwendet, der in Bereichen von $10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ und $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ liegt [56].

2.3.5 Freie Porendiffusion

Die freie Porendiffusion tritt auf, wenn die freie Weglänge eines Moleküls deutlich kleiner ist als der Durchmesser der Pore ($Kn < 0,1$). So sind die Stöße zwischen den einzelnen Molekülen maßgeblich für die Diffusion. Treibend ist, analog zur Diffusion in der Grenzschicht, ein Konzentrationsgefälle innerhalb des Fluids in der Pore. Direkt an der Oberfläche der Pore werden die Adsorptivmoleküle durch die Adsorption aus der fluiden Phase entnommen, was den Partialdruck an dieser Stelle reduziert. Mathematisch wird der Stofftransport wie folgt (Formel 2-38) beschrieben.

$$\dot{m} = -D_{frei} \cdot A_{Pore} \cdot \frac{\partial p_A}{\partial r} \quad 2-38$$

Der freie Diffusionskoeffizient D_{frei} liegt im Bereich von $10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ bis $10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$. Werte für binäre freie Diffusionskoeffizienten sind für ausgewählte Stoffsysteme tabelliert. Darüber hinaus können auch Berechnungsmodelle herangezogen werden. Diese sind nur bedingt übertragbar, da sie für definierte Stoffsysteme entwickelt wurden [56, 83].

2.3.6 Oberflächendiffusion

Bei der Oberflächendiffusion bewegt sich ein Adsorpt-Molekül entlang der Porenoberfläche direkt an der Porenwand. Diese Bewegung ist ein energetisch aktiver Prozess. Die benötigte Aktivierungsenergie ist dabei eine Funktion des Bedeckungsgrads, wobei sie bei größeren Bedeckungsgraden abnimmt. Damit der Mechanismus stattfindet, muss die zu überwindende Aktivierungsenergie kleiner sein als die zur Desorption benötigte Energie [57, 74, 76]. Die folgende Formel 2-39 beschreibt den Vorgang.

$$\dot{m} = -D_0 \cdot A_{Porenwand} \cdot \frac{\partial q}{\partial r} \quad 2-39$$

Ein typischer Wertebereich der Diffusionskoeffizienten für Oberflächendiffusion D_0 liegt zwischen $10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ und $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Als treibende Kraft wirkt, im Gegensatz zur freien Diffusion, eine Beladungsdifferenz $\partial q/\partial r$ [56].

2.3.7 Interkristalline Diffusion

Die interkristalline Diffusion oder auch aktivierte Spaltdiffusion ist ein von der zuvor beschriebenen Oberflächendiffusion kaum zu trennender Diffusionsprozess. Sie findet in Poren statt, deren Durchmesser in der Größenordnung des Moleküldurchmessers des Adsorptivs liegt [56, 57]. Mathematisch folgt ähnlich der Oberflächendiffusion Formel 2-40.

$$\dot{m} = -D_Z \cdot A_{Porenwand} \cdot \frac{\partial q}{\partial r} \quad 2-40$$

Typische Werte für D_Z liegen in Bereichen von $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ und $10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ [56].

3 Experimentelles

In diesem Kapitel werden die verwendeten Stoffsysteme und die Versuchsanlagen vorgestellt. Darauf aufbauend wird die Mess- und Auswertungsmethodik erklärt. Abschließend wird eine Betrachtung der auftretenden Fehler durchgeführt.

3.1 Adsorbentien

Adsorbentien sind poröse Feststoffe, die zumeist große innere Oberflächen aufweisen. Die Poren werden von der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) in Mikro-, Meso- und Makroporen eingeteilt. Mikroporen haben einen Durchmesser kleiner 2 nm, Mesoporen von 2 – 50 nm und Makroporen sind größer als 50 nm [76, 84]. Für den experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Adsorbentien untersucht, die sich in Aufbau, Struktur sowie oberflächenchemischen Eigenschaften unterscheiden.

3.1.1 Zeolithe

Zeolithe sind Aluminiumsilicate, die sowohl natürlich vorkommen als auch synthetisiert werden können. Sie enthalten Erdalkali- oder Alkalikationen. Die allgemeine Summenformel für Zeolithe wird durch Formel 3-1 beschrieben.

$$M_{x/n}[(Al_2O_2)_x(SiO_2)_y] \cdot zH_2O$$

3-1

Dabei gibt n die Ladungszahl der Kationen an, die zum Ladungsausgleich im Gitter eingebunden sind. Die Größen y und x sind ganze Zahlen deren Verhältnis y/x Werte größer 1 annimmt. Der Koeffizient z quantifiziert das im Gitter enthaltene Wasser. Die Basis, sogenannte Primärbausteine oder auch BBUs (Basic Building Units) sind AlO_4^{5-} und SiO_4^{4-} -Tetraeder (TO₄-Tetraeder), welche über Sauerstoffbrücken verbunden sind. Zum Ausgleich der negativen Ladungen der Aluminiumatome innerhalb des Gitters sind Kationen im Kristallgitter des Zeolithen eingebunden (Abbildung 3-1) [85, 86].

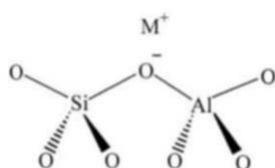


Abbildung 3-1: Primärbaustein eines Zeolithen [87]

Durch Dealuminieren, also das Ersetzen von Aluminiumatomen durch Siliciumatome, Ionenaustausch und Einbringen von Metallkomplexen lassen sich die Eigenschaften von

Zeoliten steuern. Laut der Löwenstein-Regel können jedoch keine Al-O-Al Bindungen entstehen [88]. Das Verhältnis von Silicium- zu Aluminiumatomen – das Modul – kann somit nicht kleiner als eins werden. Nach oben wird das Modul jedoch nicht limitiert. Die CBUs lassen sich zu vielen verschiedenen Sekundärbausteinen, den sogenannten CBUs (Composite Building Units) zusammensetzen. Einige dieser sind in Abbildung 3-2 skizziert, dabei sind die Eckpunkte jeweils ein T-Atom und die Kanten die verbindenden Sauerstoffatome. Bei dieser Darstellung wurde auf die nicht bindenden Sauerstoffatome verzichtet [85, 88, 89].

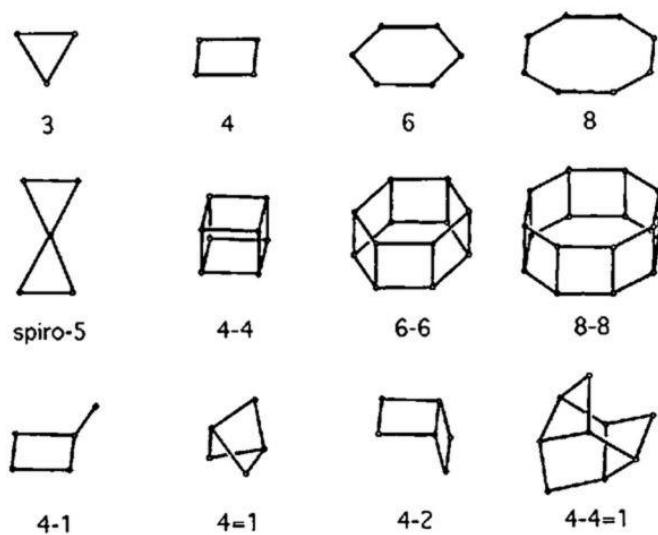


Abbildung 3-2: Composite Building Units [90]

Durch Verbinden der CBUs lassen sich komplexe Polyeder formen, die die tertiären Strukturen von Zeolithen bilden. Durch entsprechende Kombination von CBUs können Strukturen gebildet werden, die kavernen- oder tunnelförmige Poresysteme besitzen. Bei Käfigzeolithen sind die Kavernen über engere Fenster miteinander verbunden. Tunnelzeolithe haben hingegen gleichbleibende Porendurchmesser. Die Größe der Pore wird dabei durch die Anzahl der formenden T-Atome bestimmt. aus 8 T-Atomen entstehen 0,3 - 0,45 nm große Poren, 10 T-Atome bilden 0,45 - 0,6 nm und 12 T-Atome formen Durchmesser von 0,6 - 0,8 nm. Bedingt durch ihre Struktur können Zeolithe als Molekularsiebe wirken, denn nur Moleküle, die einen kleineren kritischen Durchmesser als die Kaverneneingänge haben, können diese Fenster passieren und im Hohlraum adsorbiert werden [85, 88].

13X-Zeolith

Der für diese Arbeit verwendete Zeolith 13X-APG von UOP, bezogen von der Kurt Obermaier GmbH & CO. KG (Bad Berleburg, Germany), ist ein synthetisch hergestellter Faujasit mit einem Verhältnis von Silicium zu Aluminium von etwa 1,5 – 2. Das eingesetzte

Adsorbens ist kugelförmig bei Durchmessern von 1,5 - 2,5 mm. In Abbildung 3-3 ist die Struktur eines Faujasit Zeolithen (Typ X und Y) dargestellt.

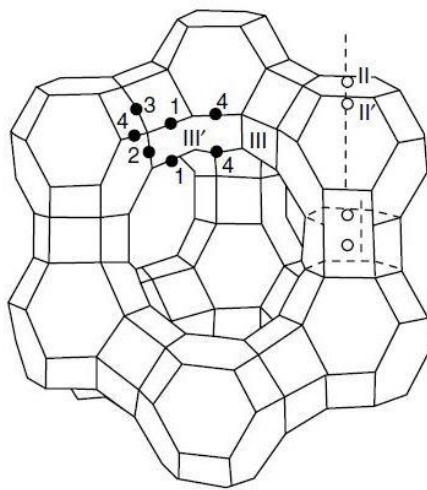


Abbildung 3-3: Darstellung der tertiären Struktur eines Faujasit Zeolithen [86]

Die Kavernen haben einen Innendurchmesser von 12,7 Å und sind über Fenster mit einem Durchmesser von 7,4 Å verbunden. Die zum Ladungsausgleich eingebrachten Natriumkationen können sich an verschiedenen Stellen, den sogenannten Kationenplätzen (16 I, 32 I', 32 II, 32 II', 48 III und 32 III' pro Superkäfig), befinden [85, 86, 91]. Ein Teil dieser Kationen liegt an der Oberfläche des Adsorbens und kann somit mit polaren Adsorptiven starke Kation-Dipol-Wechselwirkungen eingehen. Die negativen Ladungen in den Si-O-Al-Bereichen im Faujasit-Käfig können Anion-Dipol-Wechselwirkungen mit polaren Adsorptivmolekülen eingehen, denen aber für die Adsorption polarer Moleküle wegen der schlechteren Zugänglichkeit und der Delokalisierung der Ladung eine geringere Bedeutung als den Kation-Dipol-Wechselwirkungen zugeschrieben wird [86]. Die relativ großen Kavernen des Zeolithen bieten die Möglichkeit, dass sich Moleküle nicht nur in einer ersten Schicht an der Oberfläche wechselwirken, sondern dass die Adsorptivmoleküle in mehreren Schichten gebunden werden, wobei zunehmend laterale Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen eine Rolle spielen.

Dem mikroporösen Zeolithen ist ein meso- und makroporöses Bindermaterial beigemischt, um eine schnellere Diffusion im Adsorptionsprozess zu ermöglichen. Abbildung 3-4 zeigt die Porenradienverteilung des 13X-APG. Die Daten wurden aus Stickstoff-Adsorptionsisothermen (an einem BELSORB-max bei 77 K vermessen) mit einer NLDFT-Methode (non-localized density functional theory) unter Verwendung des Models der Zylinderporen und der Annahme einer Silica-Oberfläche bestimmt. Die Porenradienverteilung ist durch einen scharfen Peak im Bereich der Mikroporen charakterisiert. Dieser liegt leicht unterhalb der Literaturwerte im Bereich von 11,5 Å.

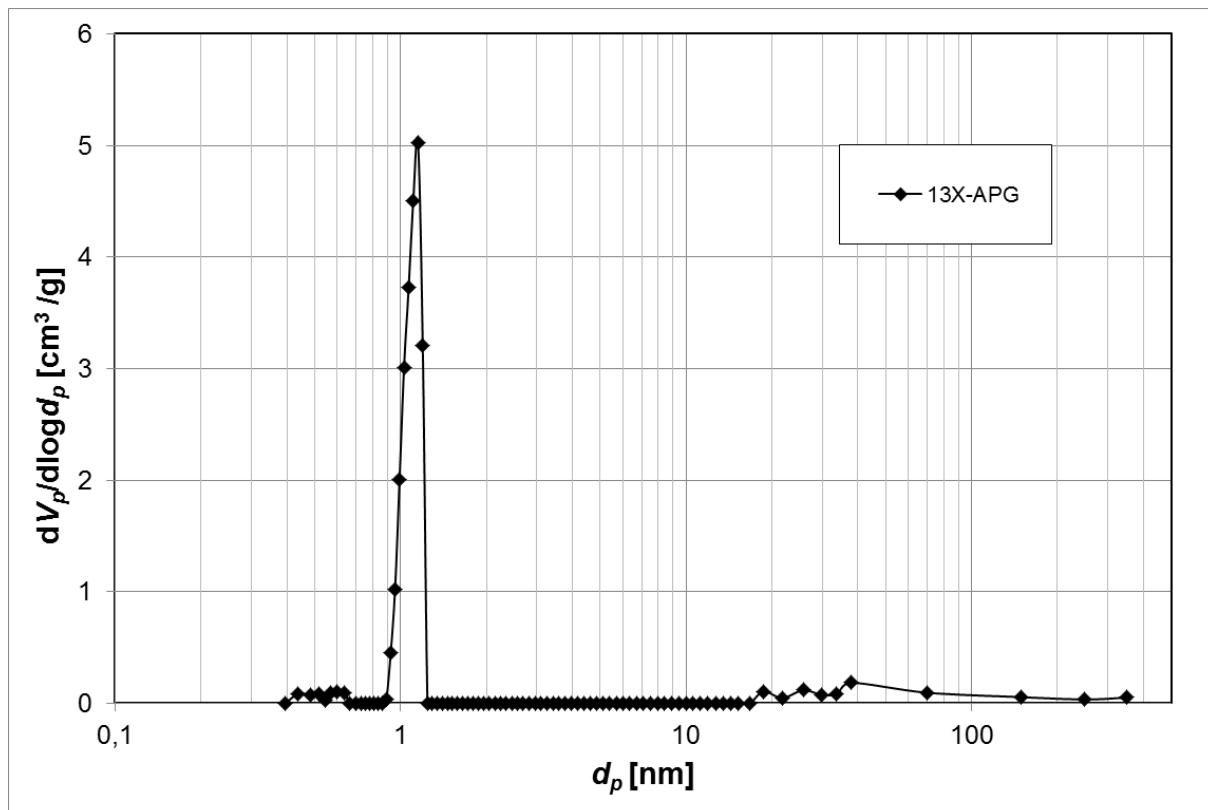


Abbildung 3-4: Porendurchmesserverteilung des 13X-APG

ZSM-5 / MFI-Zeolithe

Die verwendeten ZSM-5 / MFI-Zeolithe (Zeolite Socony Mobil-5) HCZP200E und HCZP800E (Clariant Produkte (Deutschland) GmbH, Bitterfeld-Wolfen, Deutschland) bilden Kanalsysteme aus elliptischen Tunneln mit den Abmaßen von $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$ (sinusoidale Tunnel) beziehungsweise $5,3 \times 5,6 \text{ \AA}$ (gerade Tunnel) aus [85, 91, 92]. Die Struktur ist in Abbildung 3-5 skizziert.

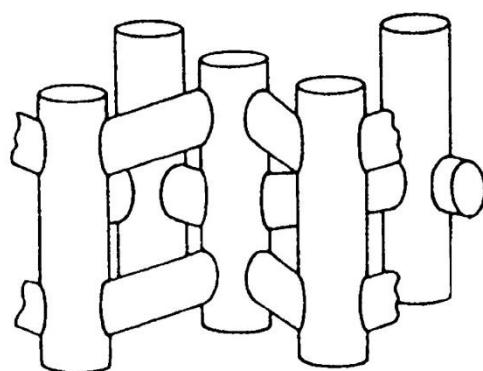


Abbildung 3-5: Kanalstruktur eines MFI-Zeolithen [90]

Es wurden zwei Zeolithe mit unterschiedlichen, sehr geringen Aluminiumgehalten (Tabelle 3-1) verwendet, deren Bindermaterial aus Siliciumoxid besteht. Zur Kompensation

der Ladung der Aluminiumatome wurden Wasserstoffkationen eingebracht. Der geringe Aluminiumgehalt führt zu einer sehr geringen Zahl an polaren Bereichen im Zeolith.

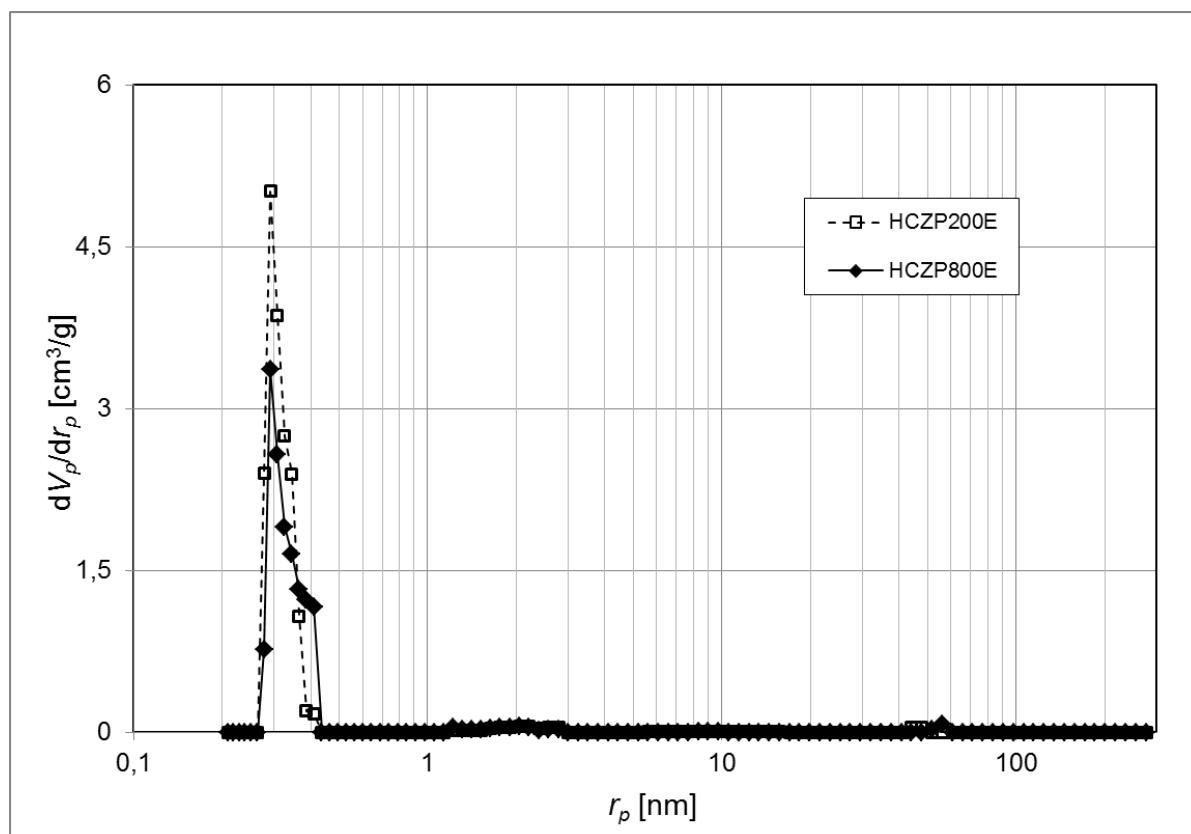


Abbildung 3-6: Porenradienverteilung der MFI-Zeolithe HCZP200E und HCZP800E

Abbildung 3-6 zeigt die Porenradienverteilung der MFI-Zeolithe HCZP200E und HCZP800E. Die Daten wurden aus Stickstoff-Adsorptionsisothermen bei 77 K mit der NLDFT-Methode unter der Annahme zylinderförmiger Poren und einer Silica-Oberfläche bestimmt. Die Maxima der Porenradienverteilungen liegen in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten bei etwa 6 Å. Die Induktion aus polaren Bereichen des Adsorbens auf das Adsorptivmolekül ist aufgrund der geringen Anzahl der polaren Stellen auf der Oberfläche von geringer Bedeutung, sodass die Adsorption vermutlich von Dispersionswechselwirkungen dominiert wird. Im Falle der polaren halogenierten Ether ist zudem eine Induktion vom Adsorptiv zur Oberfläche denkbar.

Tabelle 3-1: Ausgewählte Eigenschaften der verwendeten Zeolithe 13X-APG, HCZP200E und HCZP800E

Adsorbens	BET-Oberfläche [m ² /g]	Porenradius [nm]	Typ	Modul
13X-APG	600	~ 0,35	Faujasit	1,5 - 2
HCZP200E	340	~ 0,3	MFI	230
HCZP800E	310	~ 0,3	MFI	1000

3.1.2 Aktivkohle

Aktivkohlen sind kohlenstoffbasierte Materialien mit einer porösen Struktur. Neben Kohlenstoff haben sie Anteile von Sauerstoff und Wasserstoff. Darüber hinaus können weitere Elemente wie Stickstoff oder Schwefel und Ascheanteile, also mineralische Bestandteile, enthalten sein. In der industriellen Anwendung ist Aktivkohle das am weitesten verbreitete Adsorbens zur Entfernung von Stoffen aus Fluiden. Durch unterschiedliche Aktivierungsparameter können innere Oberfläche, Porenvolumen sowie Oberflächenchemie beeinflusst werden [93, 94].

Aktivkohlen werden aus unterschiedlichen auf Kohlenstoff basierenden Materialien wie Holz, verholzte Biomasse, wie Kokosnusschalen oder Obstkerne, oder Kohle hergestellt. Durch Temperatureinwirkung werden die Stoffe unter Massenverlust verkohlt und aktiviert. Es wird zwischen thermischer und chemischer Aktivierung unterschieden. Bei der thermischen Aktivierung wird der Rohstoff zunächst verkohlt, dabei werden volatile Bestandteile wie Aromaten ausgetrieben. Anschließend wird das verkohlte Material in einer kontrollierten oxidativen Atmosphäre, häufig Wasserdampf oder Kohlenstoffdioxid, erhitzt und aktiviert. Bei der chemischen Aktivierung wird das unbehandelte Rohmaterial mit einem chemischen Reagenz (meist Phosphorsäure oder Zinkchlorid) versetzt und erhitzt. Die so entstandene Aktivkohle muss vom Reagenz gereinigt werden. In weiteren Schritten kann das Porenvolumen durch thermische Aktivierung weiter vergrößert werden [84].

Die Oberfläche von Aktivkohlen besteht vorwiegend aus ungeordneten, unpolaren graphitähnlichen Bereichen und einigen polaren funktionalen Gruppen (Abbildung 3-7). Durch diese kann die Selektivität und Adsorptionskapazität nachhaltig beeinflusst werden. Carboxylgruppen, Chinone, Hydroxyl-, Carbonylgruppen, Anhydride und Lactone machen die Kohlenoberfläche auch für polare Adsorptive attraktiver. Ansonsten überwiegen bei der Adsorption an Aktivkohlen Dispersionswechselwirkungen gegenüber Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, da Kohlen weitgehend unpolär sind.

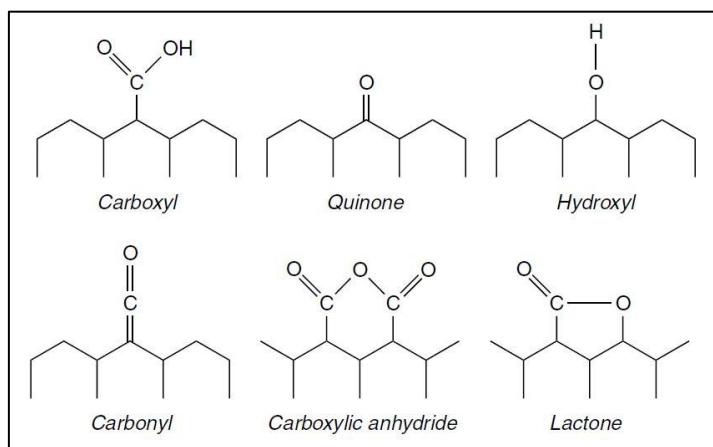


Abbildung 3-7: Auswahl funktionaler Gruppen auf Aktivkohleoberflächen [86]

D47/3 Extra und C40/4 Extra

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Aktivkohlen D47/3 Extra (D47) und C40/4 Extra (C40) der Carbotech GmbH (Essen, Deutschland) handelt es sich um wasserdampfaktivierte Aktivkohlen auf Steinkohlebasis. Der Aschegehalt beider Aktivkohlen liegt bei etwa 10 %. Die Aktivkohlen wurden als Formling mit einem Durchmesser von 3 mm (D47) beziehungsweise 4 mm (C40) geliefert. Die Proben wurden mehrfach geteilt und gemahlen, um den Einfluss der Inhomogenität der Materialien zu minimieren.

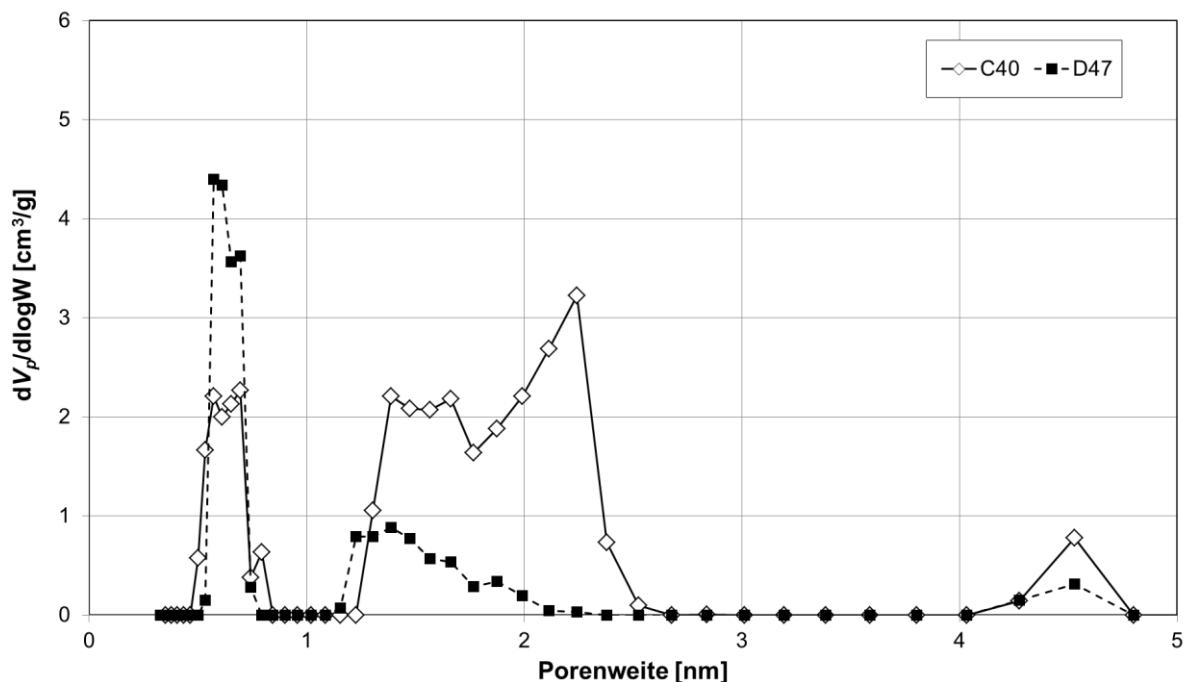


Abbildung 3-8: Porenweitenverteilung der Aktivkohlen D47 und C40

Mit den verwendeten Adsorptiven sind sowohl Dispersionswechselwirkungen als auch Wechselwirkungen mit dem π -Elektronensystem der graphitähnlichen Oberflächenbereiche

denkbar. Ferner können Wechselwirkungen vom Typ Dipol – induzierter Dipol auftreten. Abbildung 3-8 zeigt die Porenradienverteilungen der beiden Aktivkohlen. Die Daten wurden durch Auswertung der Adsorptionsisotherme von Stickstoff bei 77 K mit Hilfe einer NLDFT-Methode unter Verwendung des Schlitzporenmodells bestimmt. Die Aktivkohle D47 hat ein höheres Mikroporenvolumen im Bereich unterhalb von 1 nm, während die Aktivkohle C40 mehr Mesoporen aufweist. Generell können Mikroporen im Bereich des kritischen Moleküldurchmessers einen großen Beitrag zur Adsorption liefern, da dort im Gegensatz zu größeren Poren Wechselwirkungen in mehrere Raumrichtungen möglich sind, die die adsorptive Bindung deutlich verstärken. Tabelle 3-2 listet ausgewählte Eigenschaften der beiden Aktivkohlen.

Tabelle 3-2: Ausgewählte Eigenschaften der verwendeten Aktivkohlen D47 und C40

Adsorbens	BET-Oberfläche [m ² /g]	Porenmodell	Ausgangsmaterial	Aktivierung
D47	1000	Schlitzpore	Steinkohle	Wasserdampf
C40	1200	Schlitzpore	Steinkohle	Wasserdampf

3.1.3 Periodisch mesoporöse und mikroporöse Organosilica

Periodisch mesoporöse Organosilica (PMO) und mikroporöse Organosilica (MOS) sind Hybridmaterialien aus anorganischen und organischen Bausteinen, die sich durch eine große Oberfläche und Poredurchmesser von 2 - 15 nm beziehungsweise 1 – 15 nm auszeichnen. Die synthetischen Materialien bieten viele Möglichkeiten zur Funktionalisierung. Durch die Verbindung von verschiedenen organischen Brückenmolekülen und der Siliziumoxidstruktur entstehen viele Einsatzgebiete. Das Silicagerüst ist dabei maßgeblich für die Molekularstruktur, jedoch nicht für die Adsorptionseigenschaften des Adsorbens verantwortlich. Diese werden durch die organischen Reste bestimmt [95–97].

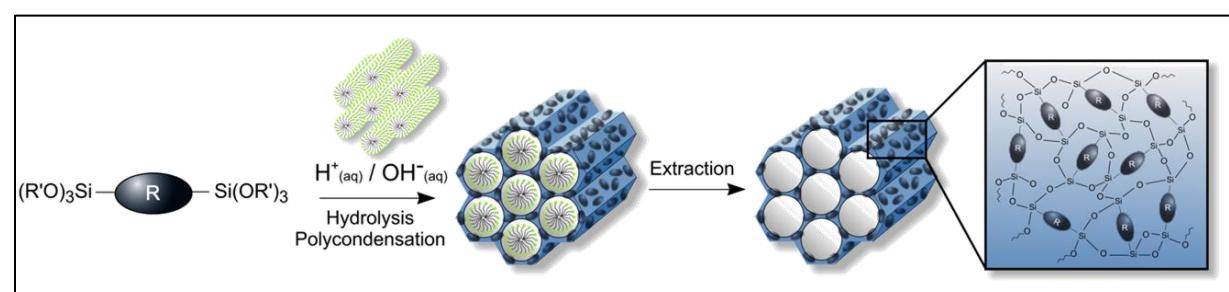


Abbildung 3-9: Skizzierte Syntheseweg eines PMO / MOS [98]

In Abbildung 3-9 ist der Syntheseweg eines PMO / MOS skizziert. Präkursor genannte bisilanisierte organische Verbindungen werden in einer basischen oder sauren Lösung mit Tensiden hydrolysiert. Durch Dispersionswechselwirkungen orientieren sich die Restgruppen der Tenside zueinander, sodass zylindrisch angeordnete Mizellen entstehen. Die anorganischen Teile der Präkursoren ordnen sich an den Kopfgruppen der Tenside an, wodurch eine gleichmäßige Gitterstruktur entsteht. Durch entsprechende Wahl der Tenside kann der Porendurchmesser beeinflusst werden. Nach der Extraktion der Tenside verbleibt eine sehr gleichmäßige, mesoporöse (PMO) beziehungsweise mikroporöse (MOS) Tunnelstruktur. Mittels Ppropfung oder Co-Kondensation lässt sich das PMO / MOS nach der Synthese noch zusätzlich mit organischen Restgruppen funktionalisieren [96, 97, 99].

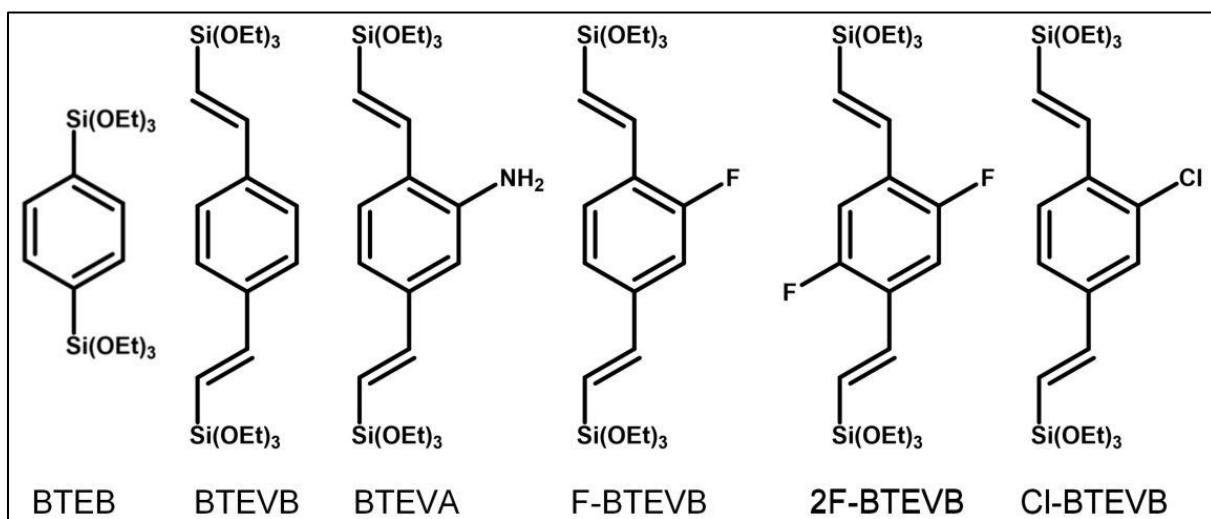


Abbildung 3-10: Präkursoren für PMO- und MOS-Synthesen [98]

Im Rahmen der Kooperation wurden die für diese Arbeit genutzten Organosilica vom Institut für anorganische Chemie der Universität Hamburg synthetisiert und bereitgestellt. Tabelle 3-3 zeigt die Bestandteile der jeweiligen Synthesegemische. Bei der gesamten Synthese (außer F-MOS-II und 2F-MOS-II) wurde das Tensid in wässriger Natronlauge oder Salzsäure gelöst, bevor der Präkursor zugegeben wurde. Die Dispersionen wurden in einer Glasflasche mit Schraubverschluss oder in einem Rundkolben für 16 Stunden gerührt, gefolgt von einer hydrothermalen Behandlung über 24 Stunden bei 100 °C. Lediglich DVB-PMO wurde nur drei Stunden lang erhitzt. Die erhaltenen Materialien wurden mit Wasser und Ethanol gewaschen. Das Tensid wurde durch Soxhlet-Extraktion mit Ethanol entfernt und die Organosilica wurden bei 80 °C getrocknet.

Tabelle 3-3: Synthesebausteine verwendeteter PMO und MOS sowie BET-Oberfläche und Mikroporenvolumen der MOS

	Präkursor	Tensid	Base / Säure	A_{BET} [m ² /g]	V_{Mikro} (MOS) [cm ³ /g]
B-MOS-I	BTEB	C ₁₀ TAB	NaOH	1570	0,188
B-MOS-II	BTEB	C ₁₀ TAB	HCl	820	0,131
B-PMO-I	BTEB	C ₁₈ TAC	NaOH	847	-
B-PMO-II	BTEB	C ₁₆ TAB	HCl	2000	-
DVB-MOS	BTEVB	C ₁₀ TAB	NaOH	680	0,108
DVB-PMO	BTEVB	C ₁₆ TAB	NaOH	1180	-
DVA-MOS	BTEVA	C ₁₀ TAB	NaOH	470	0,117
F-PMO	F-BTEVB	C ₁₈ TAB	NaOH	780	-
F-MOS-I	F-BTEVB	C ₁₀ TAB	NaOH	1355	0,159
F-MOS-II	F-BTEVB	-	NaOH	540	0,080
2F-PMO	2F-BTEVB	C ₁₈ TAB	NaOH	670	-
2F-MOS-I	2F-BTEVB	C ₁₀ TAB	NaOH	500	0,100
2F-MOS-II	2F-BTEVB	-	NaOH	1210	0,200
Cl-MOS	Cl-BTEVB	C ₁₀ TAB	NaOH	540	0,058

F-MOS-II und 2F-MOS-II wurden mit BTEVB und 2F-BTEVB ohne Zugabe eines Tensids synthetisiert. Dazu wurden die Präkursoren in einer Mischung aus Ethanol und wässriger Natronlauge dispergiert und in einem Ultraschallbad in einem geschlossenen Behälter 24 Stunden lang auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurde, äquivalent zu den anderen Proben, mit Wasser und Ethanol gewaschen und bei 80 °C getrocknet.

Vor der Stickstoffsorption wurden alle Proben 16 Stunden lang auf einem Quantachrome Degasser MasterPrep unter Vakuum bei 80 °C ausgegast. Stickstoffsorptionsdaten wurden bei 77 K mit einem Quantachrom Quadrasorb-SI-MP oder Quadrasorb evo aufgenommen. Die spezifische Oberfläche wurde mit der BET-Methode berechnet, die den Bereich des Relativdrucks nach der neuesten IUPAC-Empfehlung bestimmt [100]. Die Porendurchmesserverteilungen der MOS und PMO (NLDFT-Kernel für Silica mit zylindrischen Poren) sind dem Anhang zu entnehmen (Abbildung VII-1 bis Abbildung VII-6). Die Porenvolumina wurden durch Interpretation des Adsorptionszweigs der jeweiligen Isothermen mit dem gleichen NLDFT-Kernel bestimmt.

3.2 Adsorptive

In der vorliegenden Arbeit wurden die Inhalationsanästhetika Desfluran, Isofluran und Sevofluran, bei denen es sich um halogenierte Ether handelt, als Adsorptive ausgewählt. Dazu wurden die nicht halogenierten Ether Diethylether, Methylpropylether und Methyl-tert-Butylether als Referenzmoleküle gewählt. Um den klinischen Anwendungsfall möglichst präzise zu beschreiben, wurde der Einfluss von Wasser berücksichtigt, das durch Luftfeuchtigkeit in der Praxis präsent ist. Mit der systematischen Untersuchung dieser Adsorptive konnte der Einfluss von Halogenierung, Molekülgeometrie, Wechselwirkungsmechanismen und Koadsorption des Wassers analysiert werden.

3.2.1 Inhalationsanästhetika

Das für die Untersuchungen verwendete Desfluran (2-Difluormethoxy-1,1,1,2-tetrafluorethan, $C_3H_2F_6O$) wurde von Baxter Deutschland GmbH (Unterschleißheim, Deutschland), das Isofluran (1-Chloro-2,2,2-trifluorethyl-difluormethylether, $C_3H_2ClF_5O$) von Abbott GmbH & Co. KG (Wiesbaden, Deutschland) und das Sevofluran (Fluoromethyl-2,2,2,-trifluoro-1-trifluoromethyl-ethylether, $C_4H_3F_7O$) von AbbVie Deutschland GmbH & CO. KG (Ludwigshafen, Deutschland) bezogen. Abbildung 3-11 zeigt die Molekülstruktur der halogenierten Ether. Die drei Inhalationsanästhetika unterscheiden sich in der Art der Halogenierung und der Molekülgröße. Isofluran verfügt über ein Chloratom, während Desfluran ausschließlich fluorsubstituiert ist. Sevofluran ist ebenfalls rein fluorsubstituiert und wegen einer weiteren CF_3 -Gruppe größer und sperriger als die beiden anderen Flurane. Die leicht flüchtigen Substanzen sind alle kaum in Wasser löslich [101].

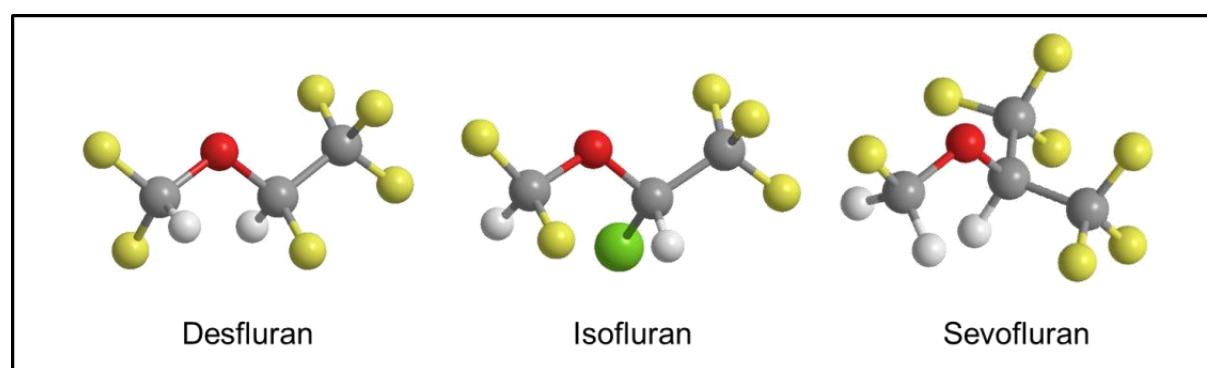


Abbildung 3-11: Dreidimensionale Darstellung der Molekülstruktur von Desfluran, Isofluran und Sevofluran; gelb – Fluor, grau – Kohlenstoff, weiß – Wasserstoff und rot – Sauerstoff und grün – Chlor

Tabelle 3-4 gibt einen Überblick über physikalische und molekulare Eigenschaften der Adsorptive. Die gezeigten kritischen Moleküldurchmesser d_{krit} wurden mit Hilfe einer quantenmechanischen Berechnung der energetisch optimalen Molekülgeometrie abgeschätzt [102]. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Daten nicht die durch äußere Einflüsse, wie Wechselwirkungen und Verwindung, veränderliche Größe des Moleküls

beschreiben, sondern nur als Anhaltspunkt dienen sollen. Die Durchmesser liegen im Bereich der Porenradien der mikroporösen Adsorbentien (3.1). Die unterschiedlich großen Adsorptive unterliegen damit einem sterischen Ausschluss. Den kleineren Molekülen Desfluran und Isofluran stehen mehr Adsorptionsplätze zur Verfügung, was eine höhere Kapazität erwarten lässt. Damit einher geht ein geringerer Platzbedarf, der bei Annäherung an die Sättigung ebenfalls zu einer höheren molaren Kapazität führen kann.

Bei der Adsorption können die Moleküle auf unterschiedliche Weise mit der Oberfläche des Adsorbens wechselwirken. Alle Adsorptive werden mit der Adsorbensoberfläche Dispersionswechselwirkungen eingehen. Aufgrund der hohen Molekülsymmetrie sind die molekularen Dipolmomente trotz der hohen Elektronegativitätsdifferenzen zwischen den Kohlenstoffatomen und den Halogenatomen nur moderat (Tabelle 3-4). Dennoch können die Flurane mit polaren Gruppen auf der Oberfläche eines Adsorbens Dipol-Dipol-Wechselwirkungen eingehen. Darüber hinaus kann der Dipol des Adsorptivs eine Ladungsverschiebung auf der Adsorbensoberfläche induzieren. In umgekehrter Weise kann eine Induktion von polaren Gruppen der Adsorbensoberfläche ausgehen und zu einer Ladungsverschiebung auf dem Adsorptivmolekül führen. Damit kommt es zwischen Adsorptiv und Oberfläche zu Wechselwirkungen vom Typ Dipol – induzierter Dipol.

Wenig bekannt ist über das Verhalten der sehr elektronegativen Halogenatome bei der Adsorption. In adsorptiven Systemen mit dominierenden Dispersionswechselwirkungen könnte das größere Chlor aufgrund der etwas größeren Polarisierbarkeit eine stärkere Wechselwirkung ausbilden als das kleinere Fluor [68, 69]. Gleichzeitig könnte es zu einer elektrostatischen Abstoßung zwischen den negativ polarisierten Halogenatomen benachbarter Adsorbatmoleküle kommen, die zu einer geringeren Dichte der Adsorbatphase führt, als dies bei den Kohlenwasserstoffethern der Fall ist. Tabelle 3-4 und Tabelle 3-5 zeigen die molaren Dichten in der reinen flüssigen Phase, die diese Vermutung untermauern.

Tabelle 3-4: Molekulare und physikalische Stoffdaten der Adsorptive [103–108] (*bei 20 °C; **bei 15 °C)

Name	M [g/mol]	d _{krit} [Å]	μ [D]	p ₀ (25 °C) [hPa]	T _s (1,013 bar) [°C]	ρ _{mol} (20 °C) [mol·l ⁻¹]	Reinheit [%]
Desfluran	168,04	5,3	1,74	885*	22,3	8,720**	100
Isofluran	184,49	5,4	1,67	440	48,5	7,860	100
Sevofluran	200,05	7,1	2,33	262,6	58,5	7,596	100

3.2.2 Referenzmoleküle

Diethylether und Methylpropylether wurden von SIGMA-Aldrich Chemie GmbH (Steinheim, Deutschland), Methyl-tert-Butylether (MTBE) von Merck KGaA (Darmstadt, Deutschland) bezogen. Abbildung 3-12 zeigt die molekulare Struktur der Referenzmoleküle. Diethyl- und Methylpropylether sind reine Kohlenwasserstoffether und unterscheiden sich nur durch die Lage der Ethergruppe. Methylpropylether verfügt über einen längeren unpolaren aliphatischen Teil als Diethylether. MTBE besitzt ähnlich wie das halogenierte Sevofluran Verzweigungen durch Methylgruppen. Es kann also am ehesten einen sterischen Ausschluss innerhalb von Mikroporen erfahren.

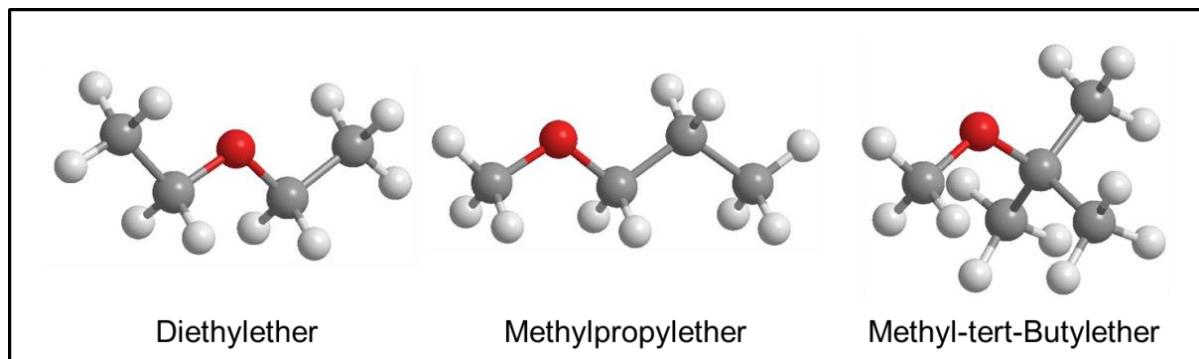


Abbildung 3-12: Dreidimensionale Darstellung der Molekülstruktur von Diethylether, Methylpropylether und Methyl-tert-Butylether; grau – Kohlenstoff, weiß – Wasserstoff und rot – Sauerstoff

Tabelle 3-5 zeigt, dass die nicht halogenierten Ether einen geringeren Moleküldurchmesser als die halogenierten Ether haben, was aufgrund des geringeren Platzbedarfs eine höhere Kapazität erwarten lässt. Die Dipolmomente der nicht halogenierten Ether sind niedriger als die der Flurane. Folglich ist davon auszugehen, dass die Wechselwirkungen des Typs Dipol-Dipol oder Ion-Dipol geringere Auswirkungen haben. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Wasserstoffatome in den Alkylgruppen der nicht halogenierten Ether leichter zu polarisieren sind, als die Fluoratome in den Fluoroalkylgruppen der Flurane [68, 69]. Somit können die Moleküle vermutlich einfacher von polaren Oberflächen polarisiert werden.

Tabelle 3-5: Molekulare und physikalische Stoffdaten der Adsorptive [68, 109–111] (*bei 20 °C)

Name	M [g/mol]	d _{krit} [Å]	μ [D]	P ₀ (25 °C) [hPa]	T _s (1,013 bar) [°C]	ρ _{mol} (20 °C) [mol·l ⁻¹]	Reinheit [%]
Diethylether	5,2	5,2	1,098	586*	35	9,579	99,5
Methylpropylether	5,2	5,2	1,107	547*	39	9,957	97
MTBE	88,15	6,5	1,23	333,3	55	8,395	99,5

3.2.3 Wasser

Abbildung 3-13 zeigt die molekulare Struktur von Wasser (H_2O) sowie die Verteilung der partiellen Ladungen im Molekül. Durch die große Differenz der Elektronegativitäten von Sauerstoff und Wasserstoff ist Wasser ein Dipol [68]. Es kann durch Assoziation in größeren Molekülverbänden zusammenlagern, dabei orientieren sich die positiven Ladungsschwerpunkte im Molekül zu den negativen Ladungsschwerpunkten im benachbarten Molekül. Darüber hinaus ist das H_2O -Molekül in der Lage, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, was die Neigung zu großen Molekülverbänden stärkt. Diese beiden Mechanismen führen zu dem für die Molekülgröße hohen Schmelzpunkt von 0 °C und dem hohen Siedepunkt von 100 °C.

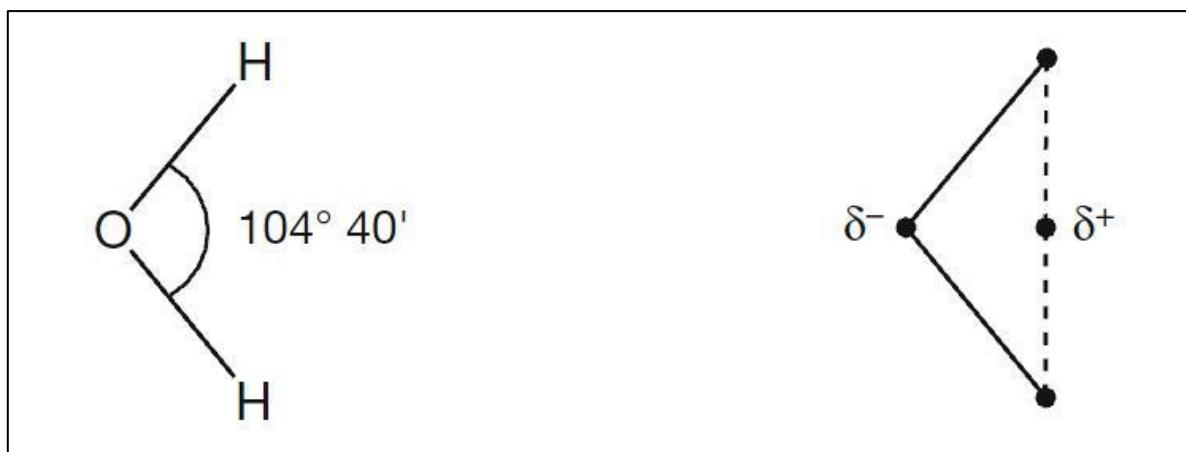


Abbildung 3-13: Struktur und Dipolcharakter des Wassermoleküls [112]

Wasser ist deutlich kleiner (Tabelle 3-6) als die halogenierten und nicht halogenierten Ether. Es ist somit in der Lage, in deutlich kleinere Poren einzudringen und kann auch Sodalith-Käfige eines Zeolithen 13X infiltrieren.

An Adsorbentien mit polaren Oberflächen ist damit zu rechnen, dass der Dipol Wasser starke Wechselwirkungen ausbildet. Zudem können sich an attraktiven Bindungsstellen, wie beispielsweise den Ionen, innerhalb eines Zeolithen Cluster bilden, da die Wassermoleküle untereinander starke laterale Wechselwirkungen ausbilden. Durch die geringe Molekülgröße ist zudem eine sehr hohe molare Beladung in Bereichen der Sättigung zu erwarten. Das für die Experimente verwendete Reinstwasser (Leitfähigkeit von 18,2 MΩcm) wurde vor einem Versuch mindestens 4 Stunden mit Stickstoff begast, um Kohlendioxid auszutreiben.

Tabelle 3-6: Ausgewählte Stoffdaten von Wasser [68, 113, 114]

Eigenschaft	Wert
Kritischer Durchmesser [\AA]	2,6
Molare Masse [g/mol]	18,015
Molare Dichte bei 25 °C [mol/cm ³]	55,343
Schmelzpunkt [K]	273,15
Siedepunkt [K]	373,15
Dipolmoment [D]	1,8546
Antoine-Parameter für den Geltungsbereich: 0 °C - 30 °C	A = 5,40221 [log(bar)] B = 1838,675 [log(bar)K] C = -31,737 [K]

3.3 Versuchsanlagen

Für die experimentellen Untersuchungen, die dieser Arbeit zu Grunde liegen, sind zwei Versuchsanlagen verwendet worden. Als Ergänzung zu einer bestehenden Großanlage zur systematischen Bestimmung von Ad- und Desorptionsdaten bei wechselnden Konzentrationen in der Gasphase wurde ein Versuchsstand für Screening-Messungen bei einer einzigen Konzentration entwickelt und aufgebaut. Beide Anlagen sowie Erweiterungen der Großanlage mit dem Ziel, Messungen in feuchter Atmosphäre durchführen zu können, werden nachstehend beschrieben.

3.3.1 Hauptanlage

Die Großanlage bietet die Möglichkeit, Ad- und Desorptionsprozesse sowohl gravimetrisch mit zwei Magnetschwebwaagen (MSW) als auch spektrometrisch mit einem Gaschromatographie-Massenspektrometer (GC-MS) zu untersuchen. Die gesamte vakuumdichte Anlage, inklusive der Gasdosierung und thermischen Nachverbrennung, befindet sich innerhalb einer Glovebox, um eine Exposition des Labors bei der Beschickung oder durch Leckagen zu vermeiden (Abbildung 3-14). Die einzelnen Anlagenbestandteile werden im Folgenden erklärt.

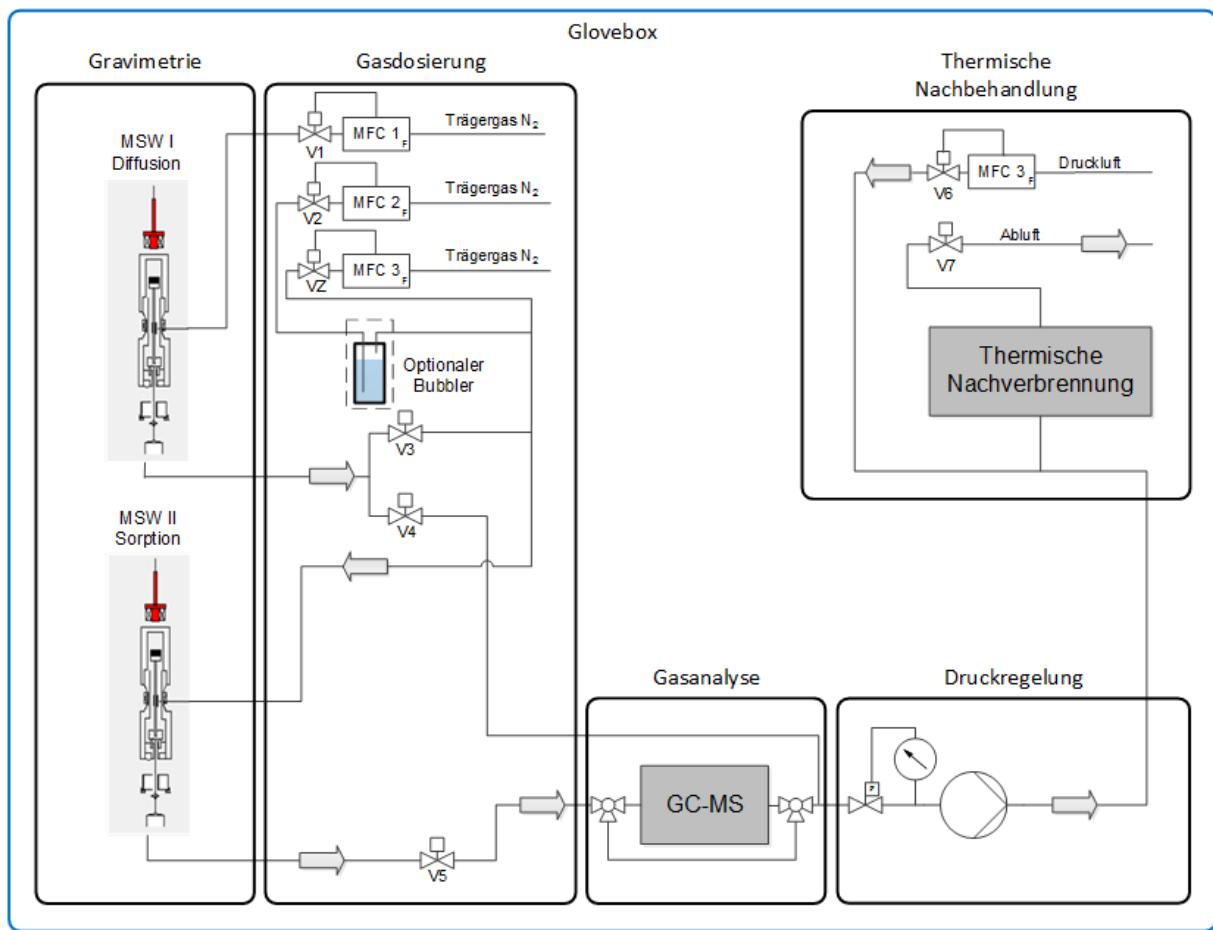


Abbildung 3-14: Vereinfachtes Verfahrensfließbild der Hauptanlage

Magnetschwebwaagen

Die Auflösung beider Waagen liegt bei $1 \mu\text{g}$. Die Messzellen können mit einer elektrischen Heizung auf bis zu 400°C aufgeheizt werden. Zusätzlich wird mit externen Thermostaten der Firma Julabo (F50 und F25) die Temperatur der Messzelle geregelt. Der Temperaturbereich der MSW wird nach unten durch die Kühlflüssigkeiten und Thermostatleistungen auf -20°C limitiert. Ein mit der Waage direkt gekoppelter Elektromagnet hebt durch Induzieren eines Magnetfeldes den in der räumlich getrennten Messkammer befindlichen Permanentmagneten an. Die Position der Probenaufhängung in der Messkammer wird fortlaufend durch eine Sensoreinheit erfasst. Mit einem PID-Regler wird die Spannung des Elektromagneten gesteuert, um eine konstante Position zu halten. Eine Messlastabkopplung ermöglicht eine Nullpunktikalibration während der Messung durch die Ablage des Probenträgers. Ein weiterer Vorteil der Trennung von Probenkammer und Waage liegt darin, dass in der Kammer aggressive Medien verwendet und für die Waage nicht geeignete extreme Bedingungen (Druck und Temperaturen) eingestellt werden können (Abbildung 3-15).

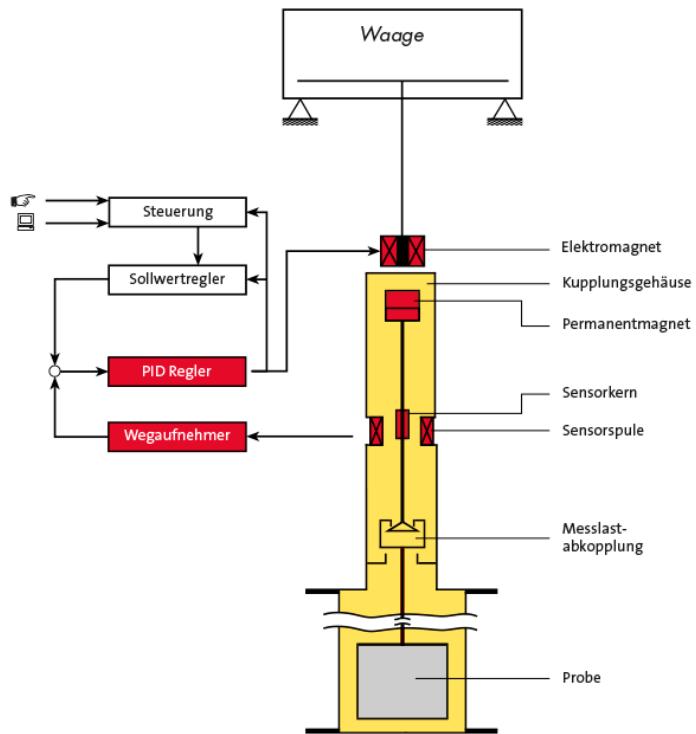


Abbildung 3-15: Prinzipskizze einer Magnetschwebewaage mit vereinfachtem Regelkreis [115]

MSW I dient der temperaturgesteuerten Diffusion des Adsorptivs in einen trockenen Stickstoffstrom, der über einen Massflow-Controller (MFC) in die Waage geleitet wird (Diffusionskammer). Als Vorlagebehälter für die flüssigen Adsorptive wird ein Diffusionsrörchen verwendet (Abbildung 3-16). Durch dessen Geometrie mit Vorratstank und Diffusionskapillare wird ein konstanter Stoffstrom des Adsorptivs gewährleistet. Der Massenverlust des Diffusionsrörchens wird fortwährend erfasst. Mit Hilfe der Zumischung von trockenem Stickstoff über die Massflow-Controller MFC 1 und MFC 2 wird die Adsorptivkonzentration eingestellt.

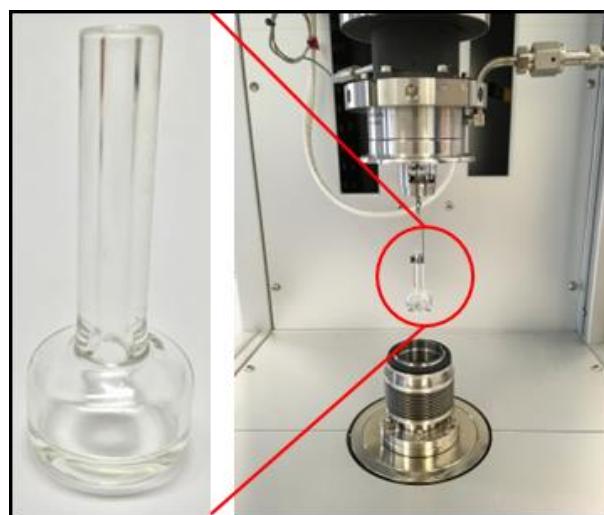


Abbildung 3-16: Foto eines Diffusionsrörchens in MSW I

In MSW II erfolgt die gravimetrische Messung der Adsorption und Desorption (Sorptionskammer). Die Adsorbensprobe ruht im Gasstrom bei isothermen und isobaren Bedingungen auf einem Metallprobenträger (Abbildung 3-17). Über die Messlastkopplung (Abbildung 3-15) kann der Probenträger mit Adsorbens während der Messung regelmäßig tariert werden, sodass keinerlei Drift der Waage die Messung beeinflusst.



Abbildung 3-17: Foto eines Probenträgers in MSW II

Gasdosierung und Kondensations-Bubbler

Für die Dosierung des Trägergases stehen prinzipiell drei MFC zur Verfügung, zwei fest in die Anlagensteuerung integrierte Brooks SLA5850SH1B2A1G3N1AA und ein Bronkhorst F-201CV-200-RBD-33-V, der nur bei Messungen in feuchter Atmosphäre integriert wird. Die Verschaltung der einzelnen Gasströme erfolgt über Rohrleitungen und mehrere pneumatische Ventile.

Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine zuverlässige Feuchteinbringung in die Gasphase benötigt wird, eine klassische Bubbler-Einheit jedoch keine zufriedenstellenden Ergebnisse lieferte (schwankende relative Feuchten in Abhängigkeit der eingebrachten Volumenströme), wurde ein Kondensations-Bubbler konstruiert. Dieser setzt sich aus einer beheizten Gaswaschflasche und einem Schlangenkühler zusammen (Abbildung 3-18). Die Gaswaschflasche, in der das Trägergas durch eine feine Fritte in Wasser dispergiert wird, wird in einem Ölbad temperiert. Beheizung und Dispergierung erhöhen den Stoffaustausch zwischen Flüssig- und Gasphase. Der direkt angeschlossene Kühler wird durch einen Julabo (F32) Umwälzthermostaten mit 11 l/min Kühlwasser durchflossen. Die Kopplung ermöglicht es, eine austretende Gasphase zu erzeugen, die auch bei variablen Durchflussmengen eine relative Feuchte von 100 % (bei Kühlertemperatur) aufweist.

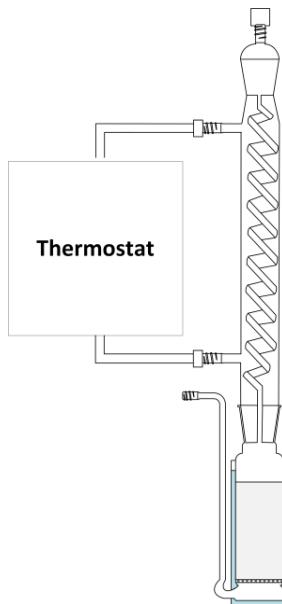


Abbildung 3-18: Schematische Darstellung des Kondensations-Bubblers

Im Anschluss wird der Gasstrom direkt mit trockenem und / oder mit Adsorptiv angereichertem Stickstoff vermischt. Um trotz der Mischung eine ungewollte Kondensation zu vermeiden, wird die Labortemperatur deutlich oberhalb der Kühlertemperatur und oberhalb der Messtemperatur gehalten.

Gaschromatographie-Massenspektrometer

Neben der Gravimetrie ist ein Gaschromatographie-Massenspektrometer (GC-MS) der Firma Shimadzu (GCMS-QP2010 Ultra) Teil der Anlage. Es eignet sich zur qualitativen und quantitativen Analyse bekannter und unbekannter Stoffe im Spurenbereich. Durch die automatische Betriebssteuerung wird über den Injektor automatisch ein konstantes Probengasvolumen in den GC eingebracht. Mit Helium als Trägergas wird die Probe durch eine in einem Ofen befindliche Silicakapillare geleitet. Die Quarzglaskapillare ist zur Verstärkung gegen Bruch äußerlich mit Polyamid-Harz bestrichen. Die verbaute Kapillare trägt keine stationäre Phase, sondern dient als Verbindung zum MS und zur Temperierung des Probengases, bevor dieses in den MS überführt wird. Hierbei entfällt eine chromatographie-typische Auftrennung der Gasbestandteile, stattdessen treten alle Komponenten mit derselben Retentionszeit in die Detektoreinheit ein [116–118].

GC und MS sind über das Interface miteinander verbunden. In der Ionenquellenbox befinden sich die Ionenquelle und der Linsenapparat. Als Elektronenquelle dient ein elektrisch beheiztes Rhenium-Filament, das über den Heizstrom hinaus mit Strom versorgt wird. So kommt es zu einer thermischen Freisetzung von Elektronen. Der entstehende Emissionsstrom wird elektronisch auf einen konstanten Wert geregelt, sodass stetig eine konstante Anzahl Elektronen freigesetzt wird. Die Elektronen werden mit 70 eV [118] in

Richtung einer Ionenfalle beschleunigt. Diesen Elektronenstrom kreuzt der Probengasstrom, wodurch die enthaltenen Gasmoleküle ionisiert werden (Elektronenstoßionisation).

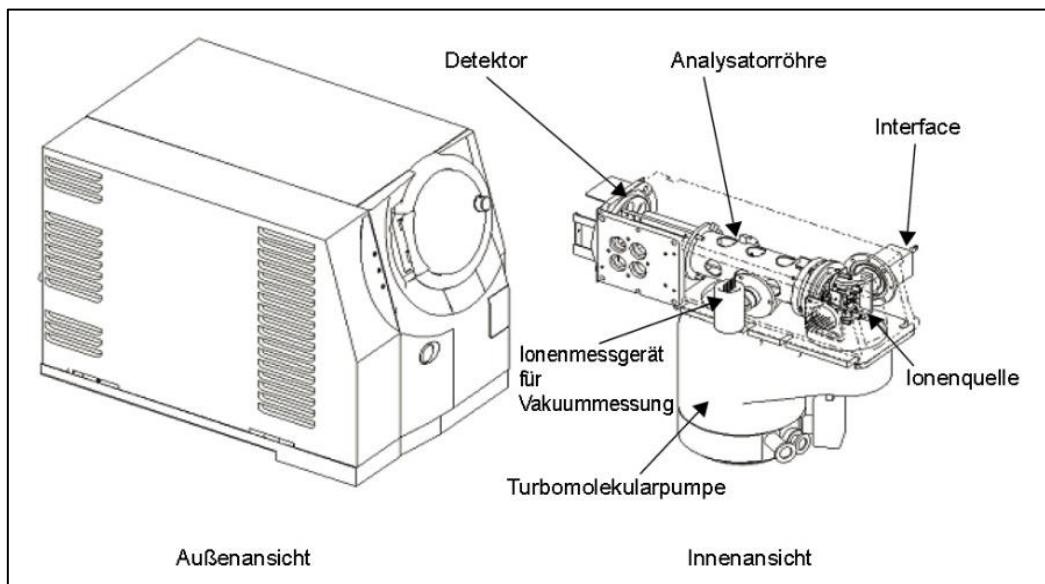


Abbildung 3-19: Aufbau des Massenspektrometers [118]

Das Linsensystem der Ionenquellenbox bündelt den Ionenstrom und lenkt ihn in Richtung der Quadrupol-Stäbe. Bei den Quadrupol-Stäben handelt es sich um einen Masseabscheider, der mit einer hochfrequenten Gleichspannung ein hyperbolisches elektrisches Feld erzeugt. Durch dieses wird ein selektives Ablenken von bestimmten Ionen aus ihrer Flugbahn ermöglicht, sodass die Detektoreinheit hinter den Quadrupol-Stäben nur mit Ionen einer definierten Masse-Ladungs-Zahl beaufschlagt wird. GCMS-QP2010 Ultra verwendet einen Elektronenmultiplier mit einer Konversionsdynode (Sekundärelektronenvervielfacher), der durch die aufschlagenden Ionen gezielt Elektronen freisetzt. Diese werden schließlich von dem Detektor erfasst und in ein Massenspektrum übersetzt [116–118].

Damit bei einer Messung ausschließlich das durch den GC zugeführte Probengas vermessen wird, befindet sich das gesamte MS in einer Vakuumkammer. Das Vakuum ermöglicht die Produktion freier Ionen und Elektronen, ohne dass diese mit Ionen anderer Moleküle kollidieren. So können Massenspektren mit hoher Auflösung erstellt werden [119, 120]. Darüber hinaus wird die Lebensdauer der Ionenquelle und des Detektors durch die Vermeidung von Kondensation und Korrosion verlängert. Das Vakuum wird mit Hilfe eines dualen Pumpensystems erzeugt. Eine Drehschieber-Vakumpumpe erzeugt ein Vorpunkt. Anschließend wird durch eine Turbomolekularpumpe ein Hochvakuum geschaffen [116–118].

Der verwendete Aufbau ermöglicht Messungen im Abstand von ca. 4,5 Minuten. Die Auswertung und genaue Methode der Messung sind in Abschnitt 3.4 beschrieben.

Glovebox

Die Versuchsanlage ist vollständig von einer Unterdruckkammer (Abbildung 3-20) umschlossen. Die Bedienung kann durch mehrere installierte Handschuhe erfolgen. Die Einbringung und Entnahme von Proben wird dabei über Schleusen vorgenommen. Die in der Glovebox befindliche Luft wird stark umgewälzt und über einen Aktivkohlepolizeifilter dem Abluftsystem der Universität zugeführt.



Abbildung 3-20: Foto der Versuchsanlage

Thermische Nachverbrennung

Die Thermische Nachverbrennung (TNV) ist ein elektrisch beheizter Reaktor, in dem die Abgase der Anlage mit Luftsauerstoff bei Temperaturen jenseits von 900 °C oxidiert werden, bevor sie in das universitätseigene Abgassystem eintreten. Fällt die Temperatur unter 900 °C, so wird die Anlage automatisch abgeschaltet, um eine Emission nicht vollständig oxidierte Adsorptive zu verhindern.

3.3.2 Screening

Bei der Synthese der neuartigen Adsorbentien durch die Projektpartner wurde eine Vielzahl von Materialproben mit unterschiedlichen Adsorptionseigenschaften erzeugt, die zunächst mit einem Adsorptionsscreening untersucht werden mussten, um aussichtsreiche Materialien zu identifizieren. Da die Messungen in der Hauptanlage sehr zeitintensiv sind (siehe Abschnitt 3.4.2), wurde für das Screening eine eigene Apparatur aufgebaut, mit der schnellere Messungen möglich waren. Eine selbst konstruierte Diffusionskammer wurde mit einer thermogravimetrischen Analyseeinheit (kurz: TGA) der Firma NETZSCH (STA 449 F3

Jupiter) gekoppelt (Abbildung 3-21). Die Waage der TGA hat eine Genauigkeit von 1 µg über den gesamten Messbereich. Der Probenraum kann auf maximal 1600 °C geheizt werden [121, 122].

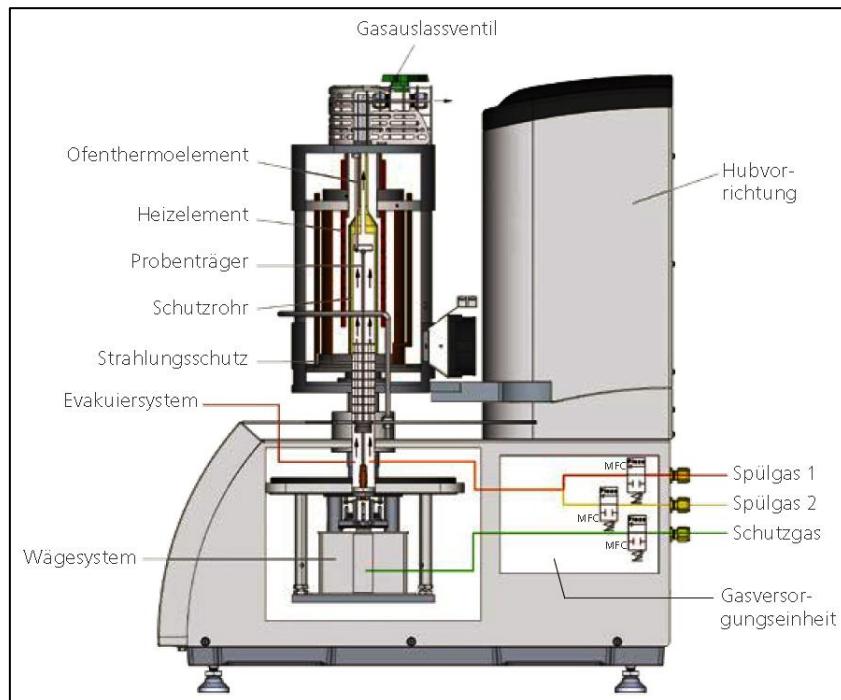


Abbildung 3-21: Schnittansicht der TGA [121]

Abbildung 3-22 zeigt ein schematisiertes Fließbild der Anlage mit einer Schnittansicht der Diffusionskammer. Diese wird im Bad eines Kälteumwälzthermostaten der Firma Julabo (F32) platziert und vollständig umspült. In der Rohrwendel wird das Trägergas Stickstoff vortemperiert. Mithilfe eines Diffusionsröhrrchens wird der Stickstoffstrom mit Adsorptiv angereichert. Durch Mischung mit trockenem Stickstoff kann eine gewünschte Konzentration eingestellt werden. Der für die Konzentrationsberechnung benötigte Diffusionsstrom des Adsorptivs aus dem Diffusionsröhrrchen wurde in Vorversuchen in der Hauptanlage bestimmt.

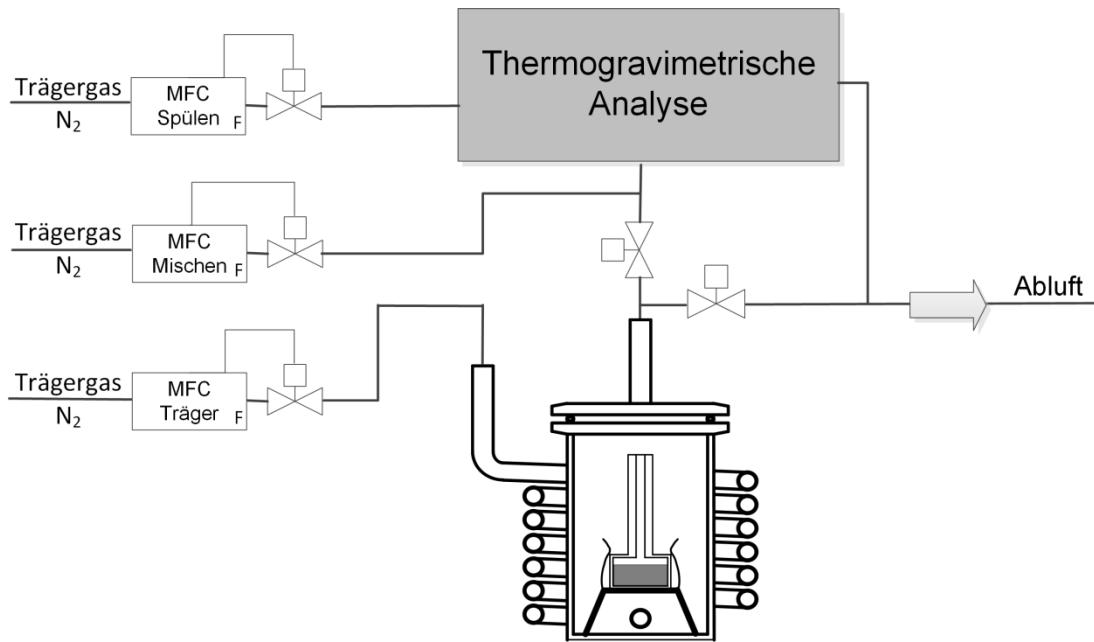


Abbildung 3-22: Vereinfachtes Verfahrensfließbild der Screening-Anlage mit skizzierter Schnittdarstellung der Diffusionskammer

3.4 Versuchsdurchführung

Grundlage der vorliegenden Arbeit sind verschiedene Versuche, die mit den in Abschnitt 3.3 vorgestellten Anlagen durchgeführt wurden. Die Hauptanlage wurde in zwei verschiedenen Verschaltungsvarianten für die Messung in trockener und feuchter Atmosphäre verwendet. Zudem wurden Messungen an der Screening-Anlage ausgeführt. Dementsprechend werden im Anschluss die nötigen Schritte für die Messung von Ad- und Desorptionsdaten einzelner Adsorptive im Trägergasverfahren, die Untersuchung der Adsorption aus feuchter Atmosphäre sowie Messung von Screening-Punkten erläutert. Hierbei wird zwischen der Vorbereitung zu den Versuchen, dem eigentlichen Versuchsablauf und dem Umgang mit den Daten unterschieden.

3.4.1 Vorbereitung – Hauptanlage

Mit der Hauptanlage ist es möglich, die Ad- und Desorption verschiedener Adsorptive (siehe Abschnitt 3.2) im Trägergasverfahren zu analysieren. Hierzu wird zunächst das flüssige Adsorptiv in ein Diffusionsröhrchen eingewogen. Bei den Anästhetika wird die Einwaage dokumentiert. Anschließend wird die Waage verschlossen und mit Stickstoff gespült. MSW II wird mit 25 mg ($\pm 0,3$ mg) Adsorbens beschickt, ebenfalls geschlossen und mit Stickstoff gespült.

Bei Versuchen mit feuchter Atmosphäre wird im Vorfeld des Versuchs der Kondensations-Bubbler mit Reinstwasser (siehe Abschnitt 3.2.3) befüllt sowie Füllstand und Temperatur des Ölbad und des Kühlkreislaufs geprüft.

3.4.2 Versuchsablauf – Hauptanlage

Trockene Atmosphäre

Abbildung 3-23 zeigt einen typischen zeitlichen Verlauf eines gekoppelten Ad- und Desorptionsversuchs in trockener Atmosphäre. Dabei ist das auf die Trockenmasse normierte Messsignal von MSW II in Gew.-% über der Versuchsdauer aufgetragen. Zu Beginn eines Versuchs wird das Adsorbens zunächst innerhalb der Messzelle thermisch vorbehandelt. Während die Messzelle von MSW II kontinuierlich mit Stickstoff gespült wird, wird den Herstellerangaben entsprechend eine Temperatur zwischen 100 und 300 °C aufrechterhalten, bis die Adsorbensmasse konstant ist. Im Anschluss an das Ausheizen wird die Sorptionszelle über mehrere Stunden hinweg auf die Adsorptionstemperatur von 25 °C abgekühlt. Während der Konditionierung sind MSW I und II voneinander getrennt. Auch MSW I wird mit Stickstoff gespült und in Abhängigkeit vom jeweils verwendeten Adsorptiv temperiert, um einen konstanten Diffusionsstrom einzustellen.

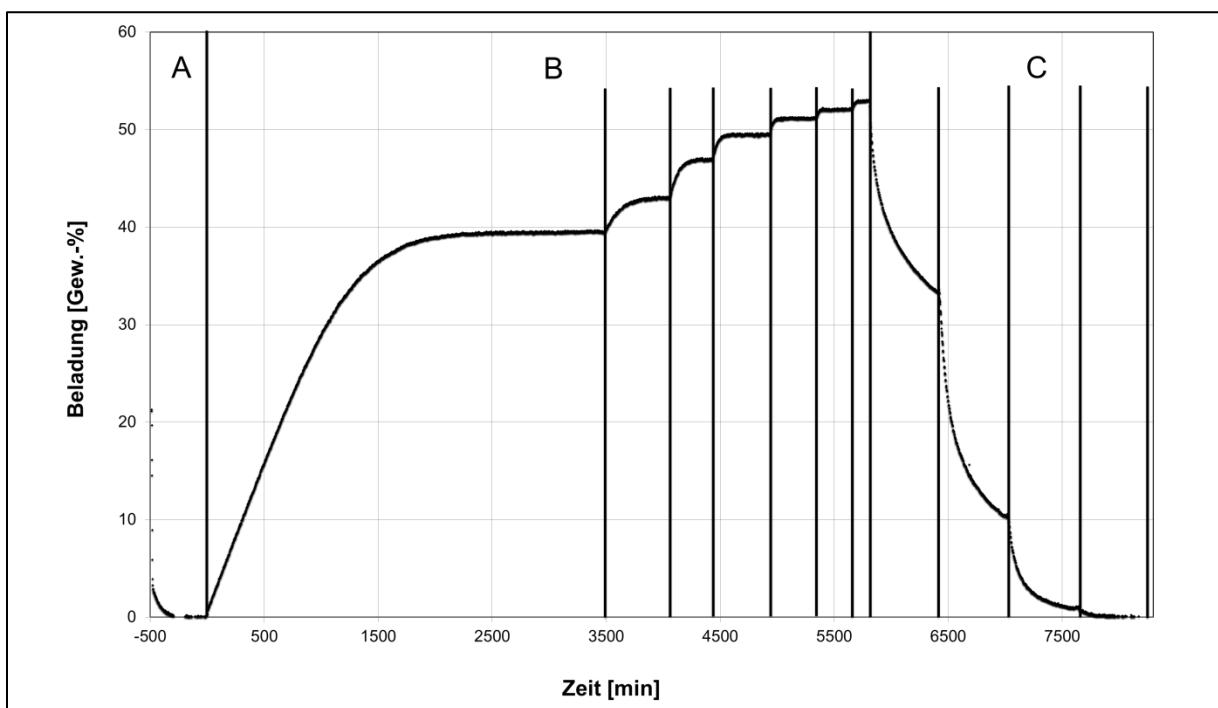


Abbildung 3-23: Typischer Versuchsablauf in der trockenen Atmosphäre, bestehend aus Konditionierung (A), kumulativer Adsorption (B) und Desorption (C)

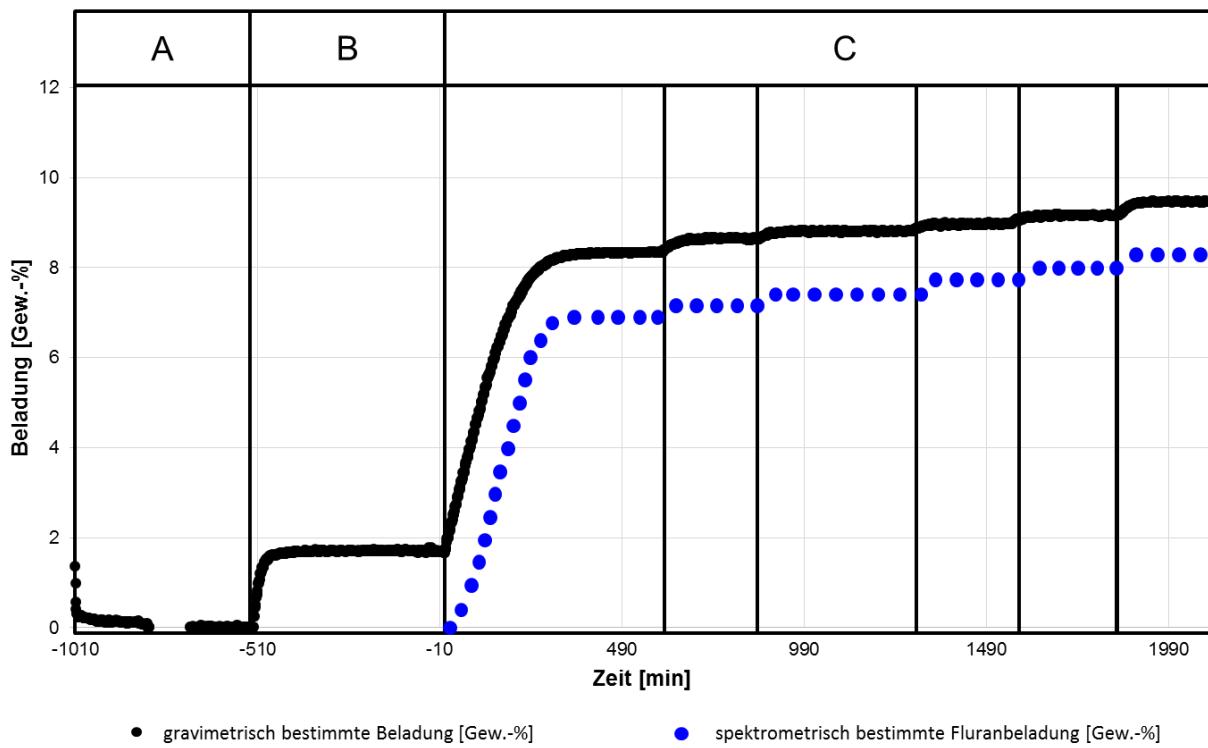
Im Anschluss an die Konditionierung werden die Diffusionskammer und die Sorptionskammer miteinander verbunden. Dabei wird durch Beimischung von trockenem Stickstoff der aus der MSW I stammende mit Adsorptiv angereicherte Stoffstrom auf Konzentrationen zwischen 50 – 1200 ppm verdünnt und MSW II zugeführt. Das thermodynamische Gleichgewicht ist erreicht, sobald das gravimetrische Signal von MSW II konstant ist. Da bei der Spurenadsorption häufig ein sehr langsamer Übergang ins

Gleichgewicht stattfindet, ist ein Kriterium erforderlich, das die Gleichgewichtseinstellung anzeigen. Ein Gleichgewicht wird angenommen, sobald die Änderung des über 20 Minuten gemittelten Messsignals zu einem nach 90 Minuten auf gleiche Weise ermittelten Signal geringer ist als 0,1 Vol.-% des ersten Werts. Durch Reduzieren des beigemischten Stickstoffs wird dann die nächsthöhere Konzentration eingestellt und die zugehörige Beladung gemessen.

Für die Untersuchung der Desorption wird der Gasstrom aus MSW I erneut über den Bypass abgeführt und die Sorptionszelle wird mit trockenem Stickstoff gespült. Dabei wird die Temperatur in je 10 Stunden dauernden Segmenten schrittweise von 25 auf bis zu 300 °C (adsorbensspezifisch) erhöht.

Feuchte Atmosphäre

In Abbildung 3-24 wird ein typischer zeitlicher Verlauf eines Adsorptionsversuchs eines Adsorptivs (z.B. Fluran) in feuchter Atmosphäre verdeutlicht. Hierbei ist das gravimetrische Signal mit der Trockenmasse als Nullpunkt abgebildet. Der spektrometrisch bestimmte Verlauf der Masse des Flurans ist ein berechnetes Signal. Analog zu den Messungen in trockener Atmosphäre werden das Adsorbens und das Adsorptiv in die Versuchsanlage eingebracht und ein Konditionierungssegment gefahren. Im Anschluss wird das Adsorbens mit Wasser bei gewählter relativer Feuchte vorbeladen (Abbildung 3-24 (B)). Im Anschluss an die Vorbeladung wird die Adsorption des Flurans eingeleitet. Hierzu werden die beiden MSW miteinander verbunden. Während die Konzentration des Flurans nach jedem Gleichgewichtsschritt erhöht wird, wird die relative Feuchte durch entsprechende Volumenstromvariationen konstant gehalten. Für die Feststellung des Gleichgewichts wird das bereits beschriebene Gleichgewichtskriterium für das gravimetrische Signal angewendet. Da das GC-MS-Signal je nach Volumenstrom eine Totzeit von 20 – 40 min gegenüber dem Massensignal der MSW II aufweist, wird ein Sicherheitsintervall von 200 min abgewartet, bevor das nächste Segment angefahren wird. Das MSW II verlassende Gas wird fortwährend mit dem GC-MS analysiert, bevor es in die TNV eingeleitet wird. So wird die Konzentration des Flurans in der Gasphase bestimmt.



3.4.3 Auswertung – Hauptanlage

Die nachstehenden Abschnitte geben einen Einblick in die mathematische und methodische Auswertung der mit den Versuchsanlagen gewonnenen Daten. Dabei werden zugrundeliegende Rechnungen und Vereinfachungen gleichermaßen dargelegt.

Auswerten der Stoffströme

Neben den Massesignalen der beiden MSW werden auch der Druck, die Temperaturen in den Messkammern und die Volumenströme der MFC 1 und 2 aufgezeichnet. Die Eingangskonzentration und relative Feuchte in MSW II wird nach Formel 3-2 berechnet.

$$c_{Ein} = \frac{\dot{n}_A}{\dot{n}_A + \dot{n}_{MFC1} + \dot{n}_{MFC2} + \dot{n}_{MFC3} + \dot{n}_{H_2O}} * 10^6 \quad 3-2$$

Die Eingangskonzentration c_{Ein} in ppm errechnet sich aus den Stoffströmen des Adsorptivs \dot{n}_A , des Trägergases über die MFC \dot{n}_{MFC1} , \dot{n}_{MFC2} und \dot{n}_{MFC3} (\dot{n}_{MFCges}) sowie des bei feuchter Atmosphäre enthaltenen Wassers \dot{n}_{H_2O} in mol/min. Der Stoffstrom des Adsorptivs \dot{n}_A wird durch die Masseabnahme in der Messzelle von MSW I $\dot{m}_{A,Diff}$ in g/min und die molare Masse des Adsorptivs M_A in g/mol errechnet (Formel 3-3).

$$\dot{n}_A = \frac{\dot{m}_{A,Diff}}{M_A} \quad 3-3$$

Der Stoffstrom des Trägergases wird über das ideale Gasgesetz aus dem Volumenstrom der MFC \dot{V}_{MFC1} , \dot{V}_{MFC2} und \dot{V}_{MFC3} (\dot{V}_{MFCges}) in ml/min errechnet (Formel 3-4). Diese beziehen sich auf den Normzustand ($T_{norm} = 0$ °C, $p_{norm} = 101,325$ kPa).

$$\dot{n}_{MFCges} = \frac{\dot{V}_{MFCges} \cdot p_{norm}}{R \cdot T_{norm}} \quad 3-4$$

Der Stoffstrom des Wassers \dot{n}_{H_2O} wird über den Stoffstrom des Trägergases \dot{n}_{MFC2} und den Molenbruch des Wassers y_{H_2O} im Sättigungszustand im Schlangenkühler errechnet (Formel 3-5).

$$\dot{n}_{H_2O} = \frac{\dot{n}_{MFC2} \cdot y_{H_2O}}{1 - y_{H_2O}} \quad 3-5$$

Der Molenbruch des Wassers y_{H_2O} wiederum wird aus dem Partialdruck $p_i(T)$ des Wassers bei gegebener Temperatur bestimmt (Formel 3-6).

$$\frac{p_i(T)}{p_{ges}} = \frac{n_i}{n_{ges}} \quad 3-6$$

Der Partialdruck des Wassers $p_i(T)$ und somit die ins System eingebrachte Stoffmenge lassen sich durch Berechnung des Satteldampfdrucks $p_{sat}(T)$ am Ausgang des Kondensators mit der Antoine-Gleichung für Wasser im relevanten Temperaturbereich von 272 - 303 K in bar ermitteln (Formel 3-7).

$$p_{sat}(T) = 10^{(A - \frac{B}{T+C})} \quad 3-7$$

A , B und C sind die durch Bridgeman und Aldrich [114] bestimmten Antoine Parameter (siehe Abschnitt 3.2.3). Der Partialdruck $p_i(T_{MSWII})$ des Wassers in MSW II kann bei gegebenen Stoffströmen durch die nachstehende Formel 3-8 bestimmt werden:

$$p_i(T_{MSWII}) = \frac{\dot{n}_{H_2O}}{\dot{n}_{Ads} + \dot{n}_{MFC1} + \dot{n}_{MFC2} + \dot{n}_{MFC3} + \dot{n}_{H_2O}} \cdot p_{ges} \quad 3-8$$

Der Quotient aus Partialdruck $p_i(T_{MSWII})$ und Satteldampfdruck $p_{sat}(T_{MSWII})$ des Wassers bei der Temperatur der Messkammer II ergibt die relative Feuchte φ (Formel 3-9).

$$\varphi = \frac{p_i(T_{MSWII})}{p_{sat}(T_{MSWII})} \quad 3-9$$

Auswertung der gravimetrischen Daten der Magnetschwebewaage

Zur Ermittlung der adsorbierten Masse im Gleichgewicht wird das Signal der Waage über Zeiträume von 20 min gemittelt. Für den Vergleich verschiedener Adsorbentien wird die absolute Beladung auf die eingewogene Adsorbensmasse bezogen (Formel 3-10). Die Beladung bezogen auf die Trockenmasse $q_{Gew.-\%}$ ist der Quotient aus der Adsorptmasse m_{ads} zur Masse des trockenen Adsorbens $m_{Adsorbens,tr}$.

$$q_{Gew.-\%} = \frac{m_{ads}}{m_{Adsorbens,tr}} \quad 3-10$$

Die Umrechnung in mmol Adsorptmoleküle pro Gramm trockener Adsorbensmasse erfolgt mit dem Molenbruch des adsorbierten PrimäradSORptivs (z.B. Fluran) x_A und der molaren Masse des PrimäradSORptivs M_A und des Wassers M_{H_2O} . Die Zahlen dienen zur Umrechnung der Einheiten (Formel 3-11). Sobald Wasser im System ist, muss die Zusammensetzung der Adsorbatphase über die Auswertung der GC-MS-Daten bestimmt werden.

$$q_{[mmol/g]} = \frac{q_{[Gew.-\%]} \cdot 1000}{100} \cdot \left(\frac{x_A}{M_A} + \frac{1 - x_A}{M_{H_2O}} \right) \quad 3-11$$

Durch Division durch die BET-Oberfläche des Adsorbens A_{BET} ergibt sich die Beladung pro Oberfläche $q_{[\mu mol/m^2]}$ (Formel 3-12).

$$q_{[\mu mol/m^2]} = \frac{q_{[mmol/g]}}{1000 \cdot A_{BET}} \quad 3-12$$

Auswertung der GC-MS-Daten

Der GC-MS gibt Intensitäten der vermessenen Masseladungszahlen aus, denen zunächst die entsprechenden Konzentrationen zugewiesen werden müssen. Die entstehende Kalibrationsgerade weist in der Regel eine Regression von etwa 0,997 ($\pm 0,002$) auf (Abbildung 3-25).

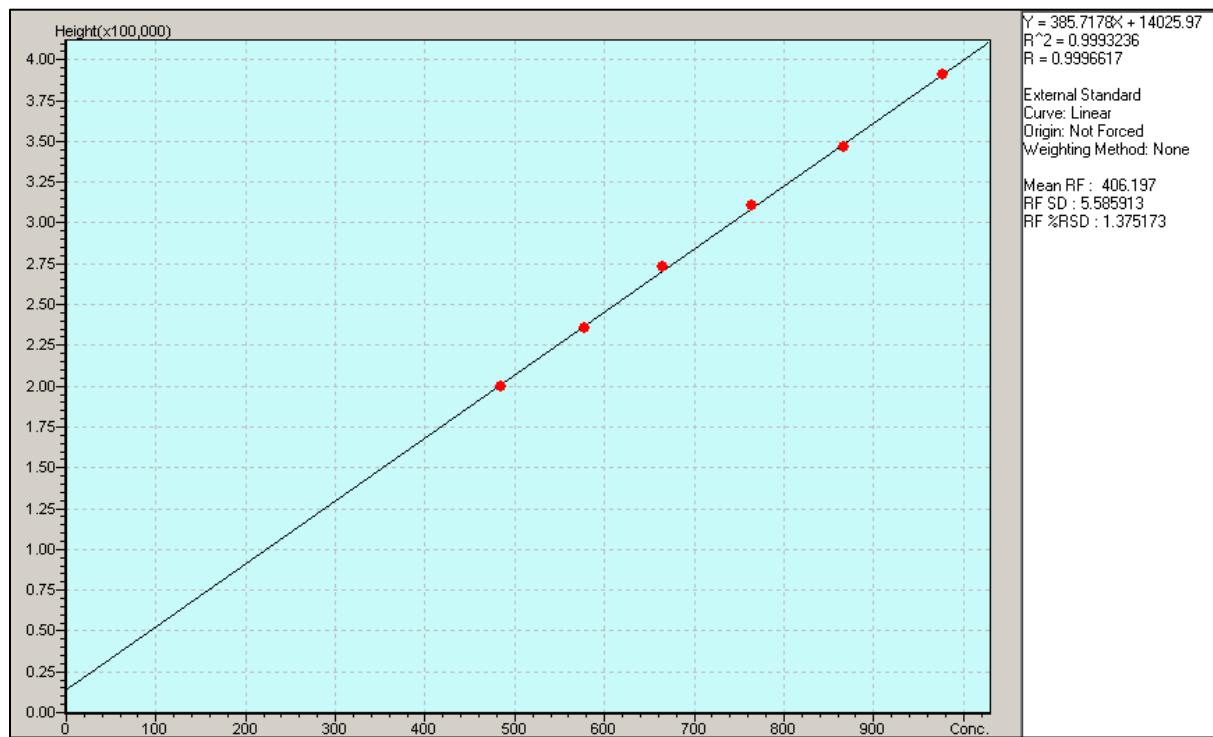


Abbildung 3-25: Kalibrationsgerade des GC-MS einer Isofluran-Messung im Konzentrationsbereich von 500 – 1000 ppm

Nach Auswertung der Messdaten wird ein Konzentrationsverlauf abgebildet, in dem die einzelnen Segmente deutlich erkennbar sind (Abbildung 3-26). Die Integration dieser Durchbruchskurve liefert die im System verbliebene Menge der detektierten Komponente (z.B. Fluran).

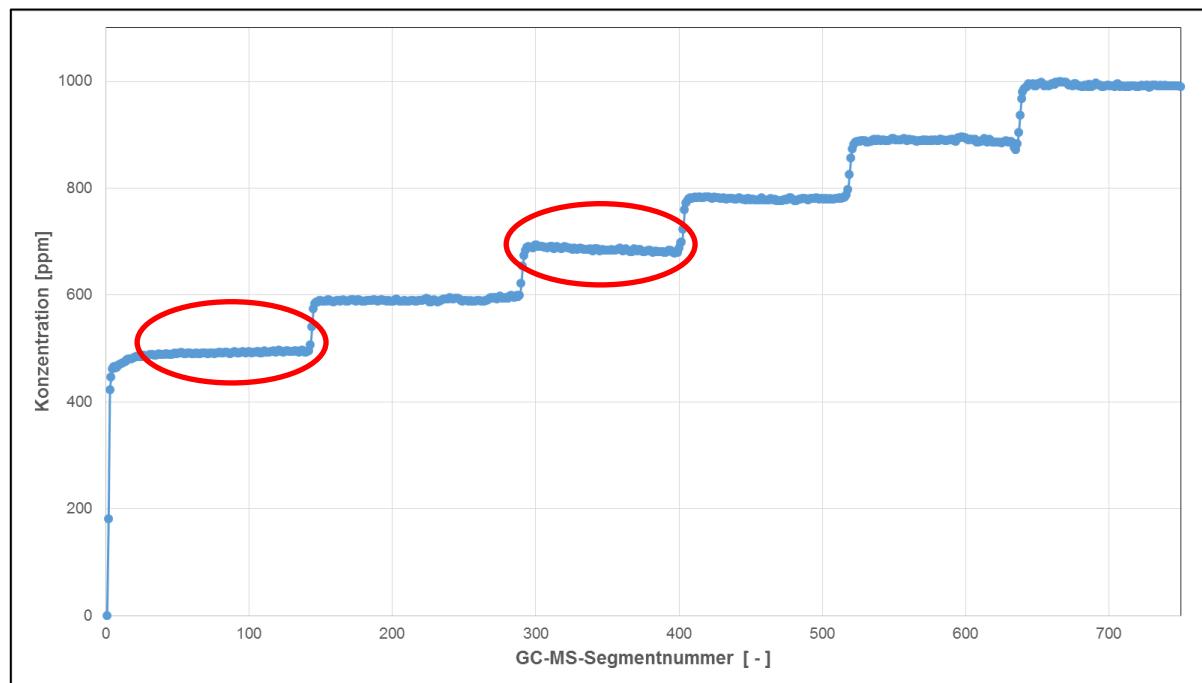


Abbildung 3-26: Typischer Verlauf einer Durchbruchskurve

Da die Signale des GC-MS einer Drift unterliegen, die sowohl positiv als auch negativ sein kann (Markierungen in Abbildung 3-26), wird zur Auswertung die Konzentration bei Erreichen des nachstehend erläuterten Gleichgewichtskriteriums verwendet („Fixierung des Gleichgewichts“). Abbildung 3-28 zeigt die Vorgehensweise zum Ausgleich der Drift des GC-MS. Es wird die Steigung von 30 Messpunkten eines fortlaufenden Bereiches ermittelt. Liegt die Steigung über die 30 Messpunkte unter 0,005 ppm pro Messpunkt (siehe Abbildung 3-27 grüne Linie), so wird die Abweichung der Messwerte vom Mittelwert des Bereichs (grüne Punkte) ermittelt. Der erste Messpunkt mit einer geringeren Abweichung als 0,3 ppm (schwarzer Punkt in (c)) erfüllt das Gleichgewichtskriterium. Den nachfolgenden Punkten in (d) wird die gemittelte Gleichgewichtskonzentration des grünen Bereiches in (c) zugewiesen. Somit wird der Einfluss der Drift minimiert.

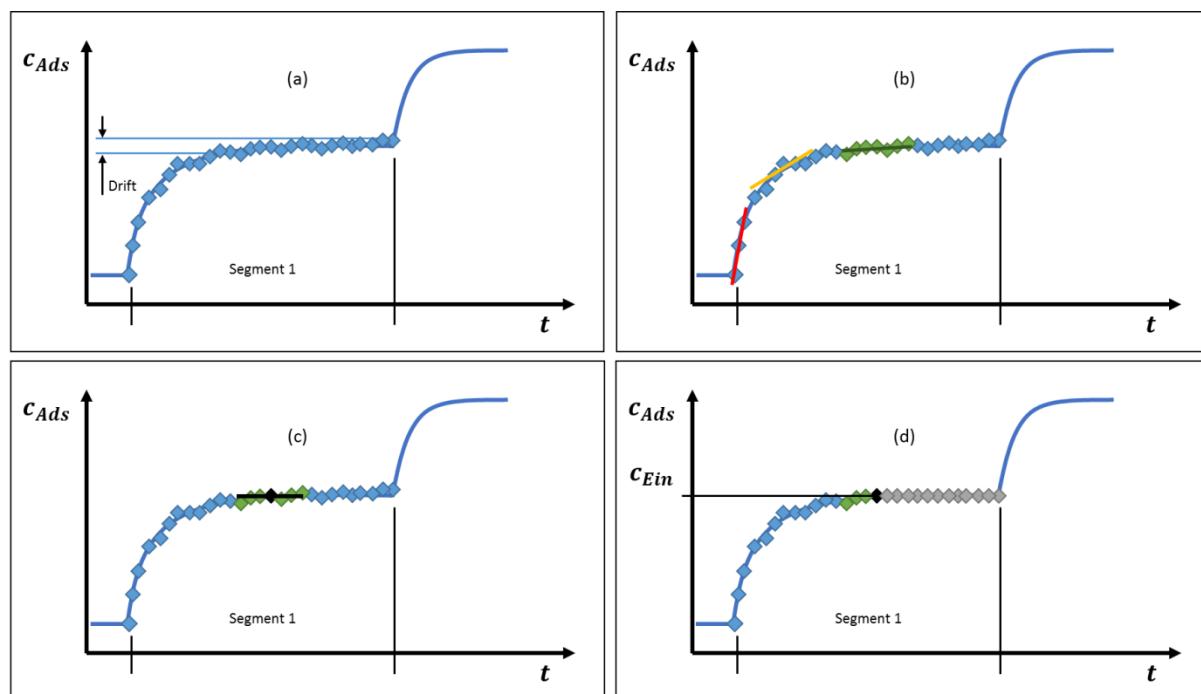


Abbildung 3-27: Schematische Darstellung der Ermittlung eines Konzentrationsgleichgewichtes der GC-MS-Daten: (a) Rohdaten mit Drift; (b) Ermittlung der Steigung der Konzentration eines Bereiches; (c) Erfüllung des Gleichgewichtskriteriums; (d) Annahme der Fixierung des Gleichgewichtes

Infolge der niedrigen Abtastrate muss das Integral der Konzentrationsdaten des GC-MS zwischen der Eingangskonzentration und der jeweiligen gemessenen Ausgangskonzentration durch eine Summation der Konzentrationsdifferenzen angenähert werden. Zu Beginn eines Segments ist der Konzentrationssprung zwischen den Punkten am größten. Wird nun bei der numerischen Integration, wie in Abbildung 3-28 links skizziert, zur Bildung eines Flächeninkrements die Konzentration eines Messpunkts herangezogen, so kommt es zu einer deutlichen Überschätzung des Integrals. Wenn stattdessen zur Bildung eines Flächeninkrements der Mittelwert zweier aufeinander folgender Messpunkte verwendet wird (graue Punkte Abbildung 3-28 rechts), wird eine wesentlich bessere Näherung erreicht.

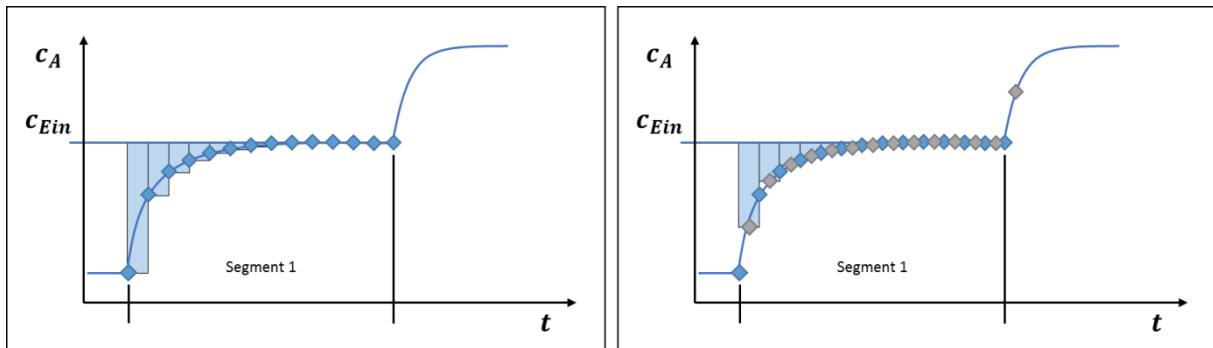


Abbildung 3-28: Skizze zum Vergleich der Integration eines GC-MS-Konzentrationsverlaufs. Links: Integration der Rohdaten. Rechts: Integration der gemittelten Daten

Im Gegensatz zum Signal der Magnetschwebewaage MSW II liefert das GC-MS-Signal keine direkte Messung der Beladung. Mit dem GC-MS wird die Konzentration des Adsorptivs im austretenden Gasstrom gemessen. Nach der Integration wird die Stoffmenge oder Masse des Adsorptivs m_{Sys} bestimmt, die in der Anlage verblieben ist (Formel 3-13). Diese umfasst neben der adsorbierten Stoffmenge auch die Stoffmenge im in der Messzelle und der Rohrleitungen enthaltenen Gas.

$$m_{Sys} = \sum_{j=1}^n t_{MD} \cdot (c_{ein} - c_{aus,j}) \cdot (\dot{n}_{ges}) \cdot M_A \quad 3-13$$

Dabei ist c_{Ein} die Eingangskonzentration der detektierten Komponente im Segment, $c_{aus,j}$ die Konzentration des gemittelten Messpunkts, j und M_A die molare Masse der Komponente. Die im Gasraum befindliche Stoffmenge muss in einer Kalibrationsmessung (Index Sys,Kal) ohne Adsorbens ermittelt und anschließend subtrahiert werden. So lässt sich die Adsorptmasse mit Formel 3-14 bestimmen.

$$m_{ads} = m_{Sys} - m_{Sys,Kal} \quad 3-14$$

Die Beladung des Adsorbens wird durch Formel 3-10 beschrieben. Da mit dem GC-MS nur das PrimäradSORPTIV (z.B. Fluran) gemessen wird, lässt sich Formel 3-11 zu Formel 3-15 vereinfachen.

$$q_{[mmol/g]} = \frac{q_{[Gew.-\%]} \cdot 1000}{100 \cdot M_A} \quad 3-15$$

3.4.4 Vorbereitung – Screening-Versuche

Für die Screening-Versuche wird ein Diffusionsröhren mit dem flüssigen Adsorptiv in die in Abschnitt 3.3.2 vorgestellte Diffusionskammer platziert. Diese wird im Bad des Umwälzthermostaten versenkt, sodass eine komplette Umspülung gewährleistet ist. Die Kammer wird sofort mit Stickstoff gespült.

3.4.5 Versuchsablauf – Screening-Versuche

Für einen Screening-Versuch wird zunächst der mit Adsorptiv beladene Stickstoffstrom über einen Bypass direkt dem Abgas zugeführt. So stellt sich ein stationärer Zustand ein. Währenddessen wird in der TGA das Adsorbens nach Herstellerangaben unter Stickstoffatmosphäre thermisch behandelt. Im Anschluss an das Ausheizen wird die in der TGA befindliche Adsorbensprobe auf die Versuchstemperatur von 25 °C gekühlt. Im Anschluss an die Konditionierung wird das Adsorptiv bei 25 °C auf die Probe geleitet und die Adsorption gravimetrisch detektiert. Zur Bestimmung des Gleichgewichtszustandes wird dasselbe Gleichgewichtskriterium wie bei den Hauptversuchen angewendet.

3.4.6 Auswertung – Screening-Versuche

Die Messdaten des Screenings können analog zu den Messwerten der MSW II ausgewertet werden (siehe 3.4.3). Einziger Unterschied besteht darin, dass die Messungen ausschließlich in trockener Atmosphäre stattfinden.

3.5 Fehlerrechnung

Die in dieser Arbeit gewonnenen Messwerte unterliegen statistischen und systematischen Unsicherheiten. Somit sind auch die daraus resultierenden Messergebnisse fehlerbehaftet. Im Folgenden werden die statistischen Unsicherheiten der Versuchsergebnisse mathematisch durch eine Gaußsche Fehlerfortpflanzung beschrieben. In Tabelle 3-7 sind die von den Herstellern angegebenen Unsicherheiten der relevanten Anlagenbauteile gelistet. Systematische Abweichungen, die beispielsweise durch eine falsche Kalibrierung der Metrik auftreten, sind kaum zu quantifizieren. Um die berechneten Werte besser einschätzen zu können, werden die Unsicherheiten auch mithilfe von Reproduzierbarkeitsversuchen untersucht.

Tabelle 3-7: Unsicherheiten der verwendeten Messgeräte [115, 122, 123]

Messgerät	Messgröße	Einheit	Unsicherheit
MSW	m	[mg]	$u_{MSW} = \pm 0,004$
MFC (Brooks SLA5850)	$\dot{V}_{MFC_{1,2}}$	[l/min]	$u_{MFC_{1,2}} = \pm 0,009 \cdot \dot{V}_{MFC_{1,2}} \pm 0,00036$
GC-MS	c	[ppm]	$u_c = \pm 0,05 \cdot c$
TGA	u_{TGA}	[mg]	$u_{TGA} = u_{g,TGA} + u_{t,TGA}$ $u_{g,TGA} = \pm 0,0001$

$$u_{t,TGA} = \pm 0,005 \cdot t$$

Mit der Gaußschen Fehlerfortpflanzung (Formel 3-16) wurden die Unsicherheiten der unterschiedlichen Messmethoden bestimmt [124].

$$u_y = \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial x_i} * u_i\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial x_{i+1}} * u_{i+1}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial x_n} * u_n\right)^2} \quad i \in \mathbb{N} \quad 3-16$$

3.5.1 Gravimetrie

Die Masse des unbeladenen Adsorbens wird aus der Differenz der von der Magnetschwebwaage aufgezeichneten Masse m_{MSW} , der Masse der Aufhängung m_{Auf} sowie der Korrekturmasse m_{Ko} gebildet (Formel 3-17).

$$m_{Ads,tr} = m_{MSW} - m_{Auf} - m_{Ko} \quad 3-17$$

Analog wird die Masse des flüssigen Adsorptivs in der Vorlage $m_{Ads,fl}$ durch Subtraktion (Formel 3-18) bestimmt.

$$m_{Ads,fl} = m_{MSW} - m_{Auf} - m_{Ko} \quad 3-18$$

Da die Einflüsse auf beide Terme einzig in den für beide MSW identischen Unsicherheiten der Waagen liegen, lässt sich eine einheitliche Unsicherheit für beide MSW formulieren (Formel 3-19 und Formel 3-20).

$$u_{Ads,fl} = u_{Ads,tr} = u_{m,MSW} \quad 3-19$$

$$u_{m,MSW} = \sqrt{3 \cdot (u_{MSW})^2} \quad 3-20$$

Die gravimetrisch bestimmte Beladung q_{grav} (Formel 3-10) ist unter Berücksichtigung von Formel 3-17 durch Formel 3-21 zu beschreiben.

$$q_{grav} = \frac{m_{MSW} - m_{Auf} - m_{Ko} - m_{Ads,tr}}{m_{Ads,tr}} \quad 3-21$$

Folglich ist die Unsicherheit einer gravimetrisch gemessenen Beladung $u_{q,grav}$ mit Gaußscher Fehlerfortpflanzung durch Formel 3-22 zu bestimmen.

$$u_{q,grav} = \sqrt{3 \cdot \left(\frac{u_{MSW}}{m_{Ads,tr}}\right)^2 + \left(\frac{(-1 - q_{grav}) \cdot u_{m,MSW}}{m_{Ads,tr}}\right)^2} \quad 3-22$$

Die relativen Fehler der gravimetrisch bestimmten Beladungen liegen in Bereichen unter 1 % bei durchschnittlichen Beladungen (Zeolithe und Aktivkohlen). Einzig bei sehr niedrigen Kapazitäten, wie sie vereinzelt bei sehr mesoporösen PMO auftraten, liegt die Ungenauigkeit mit maximal 3 % höher.

Für den Großteil der Messungen liegt der berechnete relative Fehler unter 1 %. Jedoch haben auch weitere Faktoren, wie die Inhomogenität der Adsorbentien durch Schwankungen der inneren Oberfläche oder Zusammensetzung, Einfluss auf die Kapazitäten. Ferner kann die Auswirkungen von Schwankungen der Umgebungsbedingungen, wie Druck und Temperatur, auf die Messgeräte und deren Unsicherheiten nicht quantifiziert werden, da keine Angaben vorliegen, bei welchen Bedingungen die Unsicherheiten durch die Hersteller bestimmt wurden. In Reproduktionsexperimenten konnte festgestellt werden, dass ein relativer Fehler von 5 % diese weiteren Faktoren ausreichend berücksichtigt [35, 40, 125, 126].

Abbildung 3-29 zeigt das Ergebnis einer Reproduktionsmessung der Adsorption von Isofluran am Zeolith 13X unter Angabe des relativen Fehlers von 5 %. Die tatsächlichen Abweichungen liegen bei etwa 1,6 % und somit deutlich unterhalb des Vertrauensbereichs.

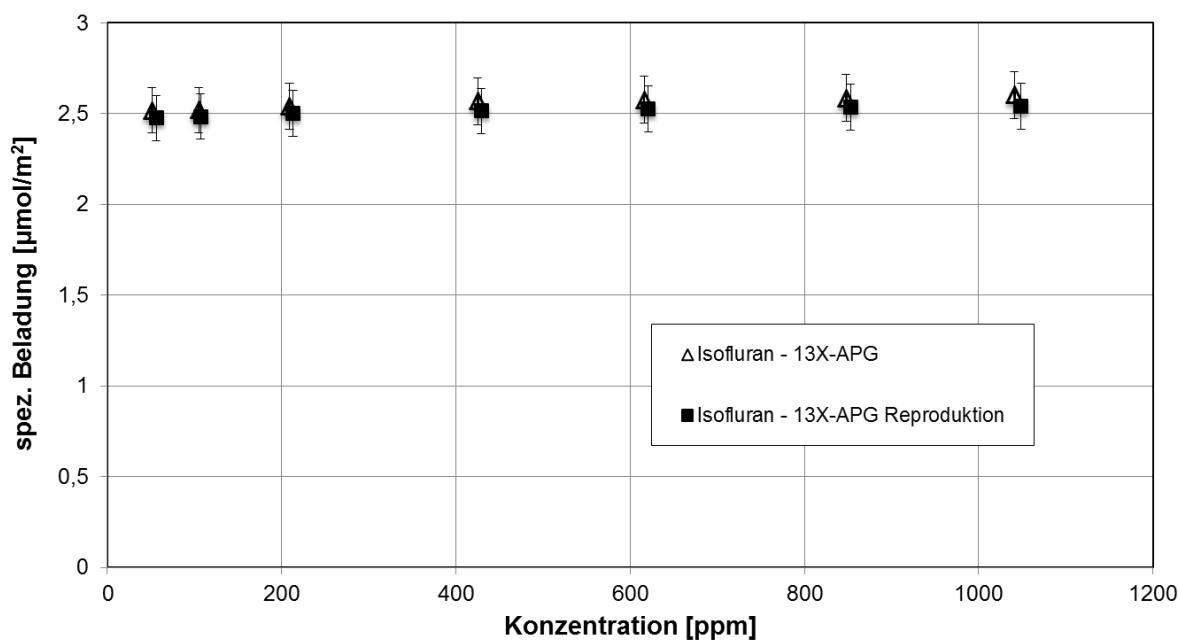


Abbildung 3-29: Reproduktionsmessungen der Adsorption von Isofluran am 13X-APG unter Angabe des relativen Fehlers von 5 %

3.5.2 Spektrometrische Messungen

Die mithilfe des GC-MS spektrometrisch bestimmte Beladungsdifferenz wird mit Formel 3-23 beschrieben.

$$\Delta q_i = \sum_{j=1}^n t_{MD} \cdot (c_{ein} - c_{aus,j}) \cdot \frac{\dot{m}_A + \left(\frac{\dot{V}_{N_2,MFC_1} + \dot{V}_{N_2,MFC_2}}{V_M} + \frac{\dot{V}_{N_2,MFC_2} \cdot x_{H_2O}}{V_M \cdot (1 - x_{H_2O})} \right) \cdot M_A}{m_{Ads,tr}} \quad 3-23$$

Nach Gauß folgt Formel 3-24 für die Berechnung der Unsicherheit einer Beladungsdifferenz.

$$u_{\Delta q_i} = \sqrt{\left(-n \cdot t_{MD} \cdot \frac{\dot{m}_A + \left(\frac{\dot{V}_{N_2,MFC_1} + \dot{V}_{N_2,MFC_2}}{V_M} + \frac{\dot{V}_{N_2,MFC_2} \cdot x_{H_2O}}{V_M \cdot (1 - x_{H_2O})} \right) \cdot M_A}{m_{Ads,tr}} \cdot u_{GCMS} \right)^2 + \left(\sum_{j=1}^n t_{MD} \cdot (c_{ein} - c_{aus,j}) \cdot \frac{1}{m_{Ads,tr}} \cdot u_{m,MSW} \right)^2 + \left(\sum_{j=1}^n t_{MD} \cdot (c_{ein} - c_{aus,j}) \cdot \frac{M_A}{V_M} \cdot u_{MFC} \right)^2 + \left(\sum_{j=1}^n t_{MD} \cdot (c_{ein} - c_{aus,j}) \cdot \frac{\left(\frac{1}{V_M} + \frac{x_{H_2O}}{V_M \cdot (1 - x_{H_2O})} \right) \cdot M_A}{m_{Ads,tr}} \cdot u_{MFC} \right)^2 + \left(\sum_{j=1}^n t_{MD} \cdot (c_{ein} - c_{aus,j}) \cdot \frac{\left(\dot{m}_A + \left(\frac{\dot{V}_{N_2,MFC_1} + \dot{V}_{N_2,MFC_2}}{V_M} + \frac{\dot{V}_{N_2,MFC_2} \cdot x_{H_2O}}{V_M \cdot (1 - x_{H_2O})} \right) \cdot M_A \right)}{m_{Ads,tr}^2} \cdot u_{m,MSW} \right)^2} \quad 3-24$$

Die Unsicherheit der Beladungsdifferenz liegt im Bereich von 2 – 8 %. Die Beladung des Adsorbens, welche durch Auswertung der GC-MS Daten gewonnen wurde, wird jedoch stets aus der Subtraktion der Adsorptions- und der Kalibrationsmessung bestimmt. Somit muss der relative Fehler formal verdoppelt werden, da bei der Betrachtung statistischer Fehler keine Richtung bekannt ist.

Wie zuvor beschrieben, berücksichtigen die berechneten Unsicherheiten nicht die weiteren Einflüsse auf die Messdaten. Reproduktionsmessungen der Kalibrationsmessungen weisen Abweichungen von 1 – 2 % auf. Reproduktionen mit Adsorbens weisen eine maximale Abweichung von 8 % auf [127].

Abbildung 3-30 zeigt eine Kalibration und deren Reproduktion. Die eingezeichneten relativen Abweichungen von 8 % werden deutlich unterschritten. Im Versuch liegt die größte Abweichung bei 1,8 %.

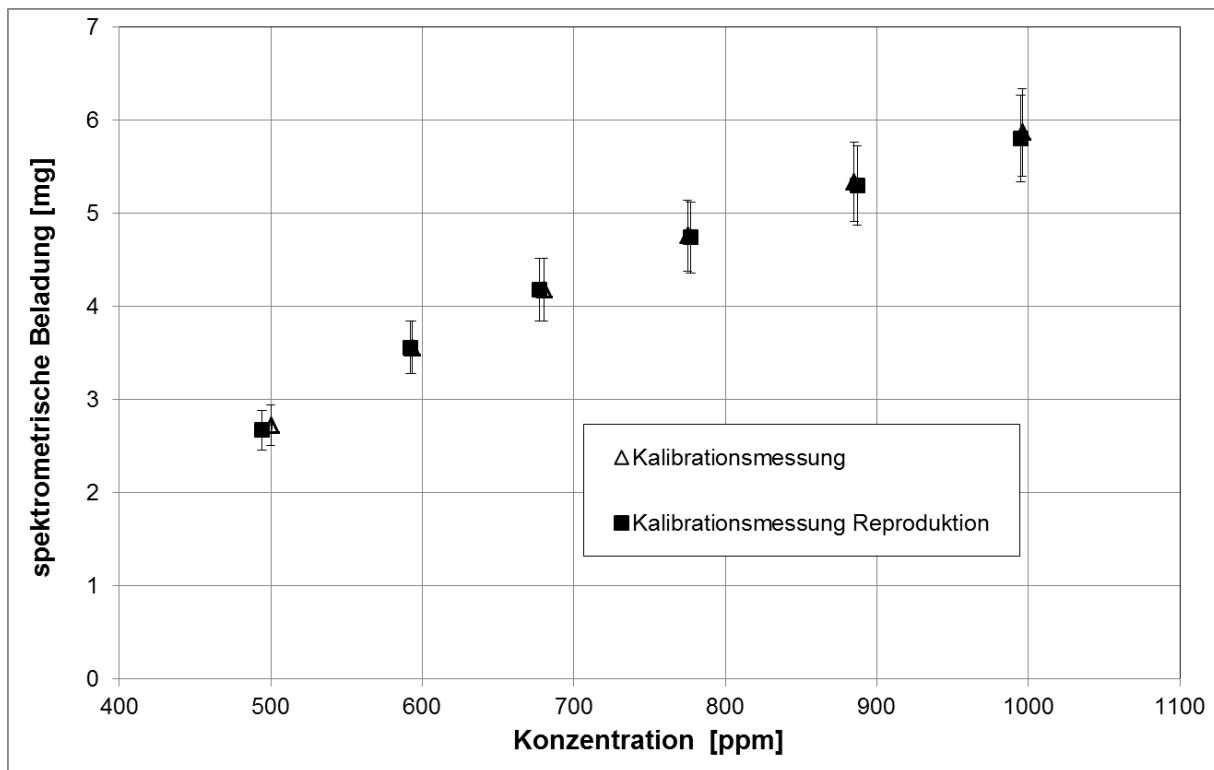


Abbildung 3-30: Reproduktion einer Kalibrationsmessung mit Isofluran über spektrometrisch bestimmte Massen unter Angabe des relativen Fehlers von 8 %

3.5.3 Screening-Experimente

Die Unsicherheit der mit der TGA bestimmten Beladung $u_{q,TGA}$ wird durch Formel 3-25 bestimmt. Sie setzt sich aus der Unsicherheit der Waage und einer durch den Hersteller der angegebenen festen zeitlichen Abweichung zusammen. Die Unsicherheit bei der Bestimmung der Adsorptmasse $u_{m,TGA}$ wurde wie die Unsicherheit der MSW $u_{m,MSW}$, unter Nutzung der Gaußschen Fehlerfortpflanzung bestimmt. Die durch die Drift hervorgerufene Unsicherheit $u_{t,TGA}$ wird im zweiten Term unter der Wurzel von berücksichtigt.

$$u_{q,TGA} = \sqrt{\left(\frac{(-1 - q)}{m_{Adsorbens,tr}} \cdot u_{m,TGA} \right)^2 + \left(\frac{t}{m_{Adsorbens,tr}} \cdot u_{t,TGA} \right)^2} \quad 3-25$$

Die relativen Fehler der mit der TGA gewonnenen Daten liegen zwischen 1 und 7 %, abhängig von der Beladung und im Besonderen der Messzeit. Bei Reproduktionen mit kommerziell erhältlichen Adsorbentien wurden relative Abweichungen von weniger als 2 % festgestellt.

4 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit vorgestellt und diskutiert. Dabei werden zunächst die Erkenntnisse aus der Studie des Adsorptions- und Desorptionsverhaltens der halogenierten und nicht halogenierten Ether aus der trockenen Atmosphäre beschrieben und diskutiert. Im Anschluss folgt die Analyse der Sorptionsdaten der in Kooperation mit den Universitäten Hamburg und Leipzig synthetisierten Adsorbentien. Ferner wird der Einfluss von Luftfeuchtigkeit auf die Adsorption von Inhalationsanästhetika am Beispiel von Isofluran bei den für den Anwendungsfall relevanten relativen Feuchten dargelegt.

4.1 Einkomponentensysteme

Die Messungen der Einkomponentenadsorption aus trockenem Stickstoff dienen dazu, die Wechselwirkungsmechanismen der verschiedenen Stoffsysteme zu verstehen, und bilden somit die Grundlage der Adsorbentienentwicklung. Dabei wird in dieser Arbeit erstmals die Adsorption im Bereich von Spurenkonzentrationen der Inhalationsanästhetika (halogenierte Ether / Flurane) systematisch beschrieben. Um die Auswirkungen der Halogenierung auf den Adsorptionsprozess darlegen zu können, werden zudem strukturell ähnliche Referenzmoleküle (nicht halogenierte Ether) untersucht.

4.1.1 Kommerzielle Adsorbentien

Um die vorhandene Verständnislücke in der Spurenadsorption der Inhalationsanästhetika Desfluran, Isofluran und Sevofluran zu schließen, wurde eine Auswahl an kommerziell erhältlichen Adsorbentien (siehe Abschnitt 3.1.1 und 3.1.2) durch Untersuchung der Gleichgewichtsbeladungen und des Desorptionsverhaltens analysiert.

Adsorption der Inhalationsanästhetika an Aktivkohlen

Abbildung 4-1 zeigt die Adsorptionsisothermen von Desfluran, Isofluran und Sevofluran an den Aktivkohlen D47 und C40. Die an die Messwerte angepassten Isothermenparameter der Freundlich-Fits sind Tabelle 4-1 zu entnehmen. Die Aktivkohle D47 mit dem höheren Mikroporenvolumen (siehe Abschnitt 3.1.2) hat für alle Adsorptive eine höhere Kapazität als die Aktivkohle C40.

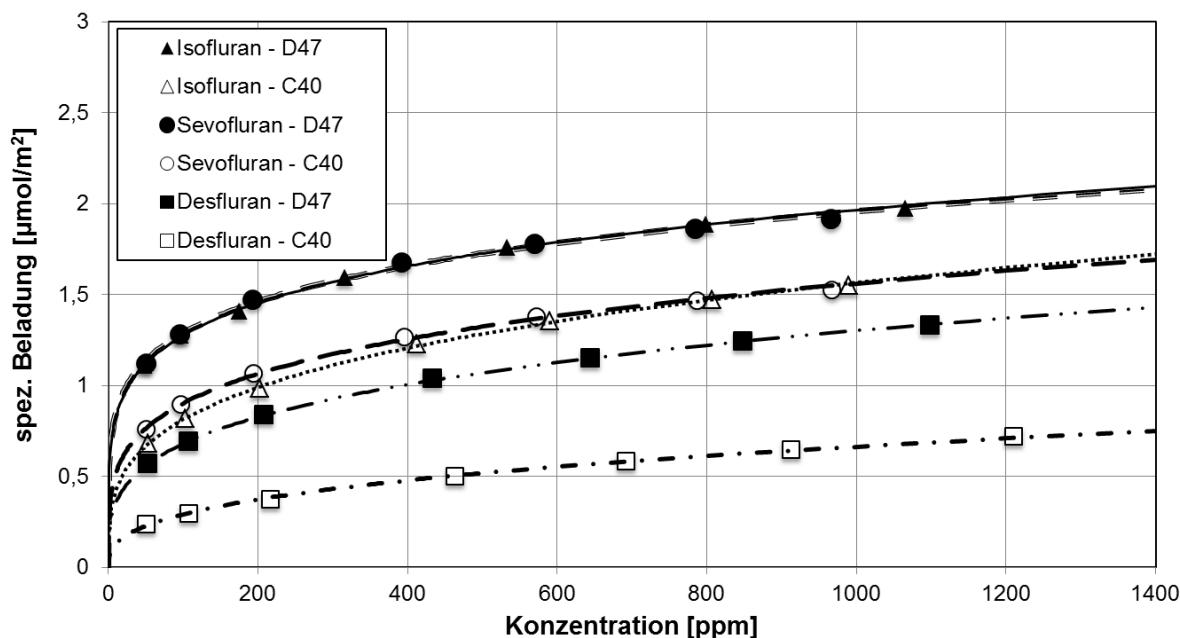


Abbildung 4-1: Adsorptionsisothermen von Desfluran, Isofluran und Sevofluran an den Aktivkohlen D47 und C40 bei 25 °C und 1 bar

Das chlorhaltige Isofluran und das verzweigte Sevofluran zeigen gleiche Beladungen an beiden Aktivkohlen. Desfluran hingegen hat niedrigere Beladungswerte in den Schlitzporen der Aktivkohlen, was auf schwächere Wechselwirkungen hinweist. Das Molekül besitzt weder ein Chloratom, noch weist es Verzweigungen auf wie das Sevofluran. Die moderat polaren Adsorptive werden vermutlich überwiegend über Dispersionswechselwirkungen gebunden. Somit begünstigen sowohl das leicht zu polarisierende Chloratom des Isoflurans als auch die zusätzliche Fluoromethyl-Gruppe des Sevoflurans den Bindungsprozess. Daneben sind prinzipiell Wechselwirkungen vom Typ Dipol - induzierter Dipol sowie der Dipole mit dem π -Elektronensystem der Aktivkohleoberfläche möglich, welche von allen Molekülen gleichermaßen ausgehen können. Die im Vergleich deutlich niedrigere Beladung des Desflurans ist jedoch ein Indikator, dass derartige Wechselwirkungsmechanismen nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Desorption der Inhalationsanästhetika an Aktivkohlen

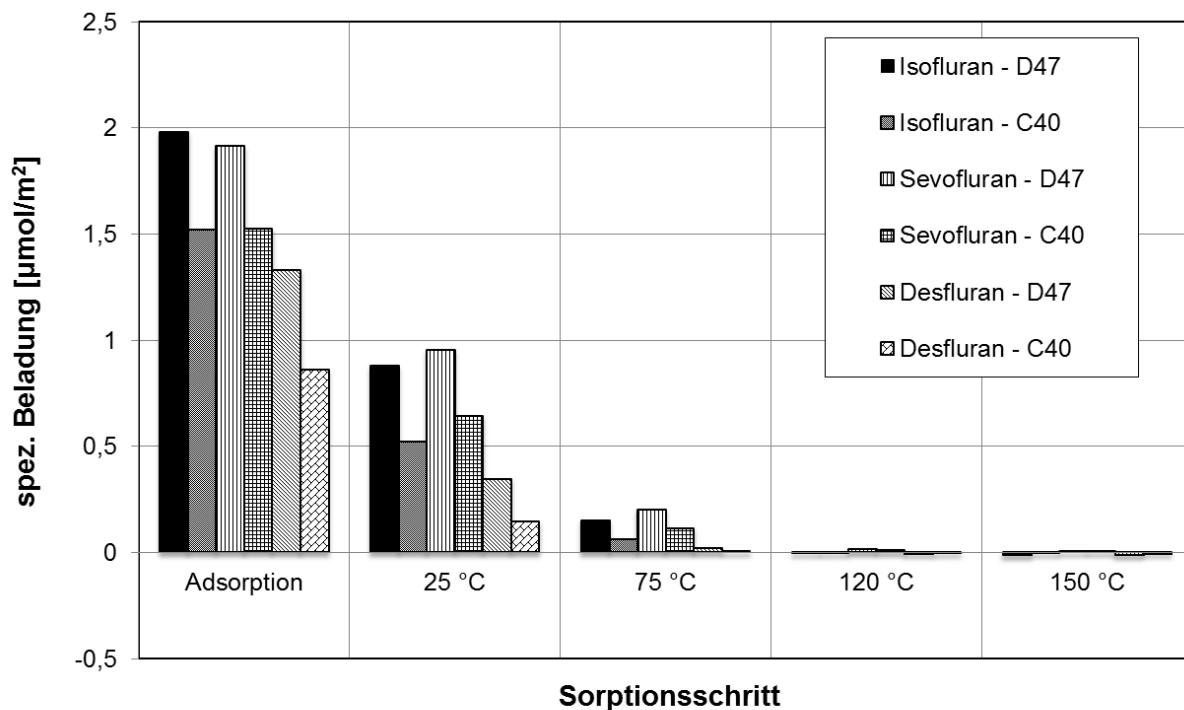


Abbildung 4-2: Spezifische Beladung der Aktivkohlen D47 und C40 mit Desfluran, Isofluran und Sevofluran nach Adsorption bei 1000 ppm und Desorption bei Temperaturen von 25 – 150 °C und 1 bar

Abbildung 4-2 zeigt das Ergebnis der Desorptionsuntersuchungen der Anästhetika von den Aktivkohlen C40 und D47. Bereits nach dem Segment bei 25 °C ist ein signifikanter Beladungsrückgang bei allen Adsorptiven zu erkennen. In diesem Segment ist der prozentuale Rückgang an der mikroporösen Aktivkohle D47 bei allen drei Adsorptiven etwa 10 % geringer als bei der weniger mikroporösen Aktivkohle C40. Zum einen ist in Mikroporen der Stofftransport langsamer, zum anderen führt die Möglichkeit, Wechselwirkungen in mehrere Raumrichtungen auszubilden, zu einer höheren Wechselwirkungsenergie und somit zu einer langsameren Ablösung adsorbiert Moleküle.

Die Beladung mit Sevofluran liegt nach dem Segment mit 25 °C bei etwa 50 % (D47) und 42 % (C40) der Ausgangsbeladung. Bei Isofluran reduziert sich diese auf 44 % (D47) und 34 % (C40). Die Beladungswerte von Desfluran fallen auf 26 % (D47) und 17 % (C40) des Adsorptionssegments. Die schnelle Desorption aller Moleküle ist ein weiteres Indiz dafür, dass tatsächlich relativ schwache Dispersionswechselwirkungen die Adsorption der Inhalationsanästhetika an den Aktivkohlen bestimmen.

Die besonders schnelle Desorption des Desflurans bestätigt die Annahme, dass die Wechselwirkungen des Moleküls auf der Aktivkohleoberfläche in Relation zu den anderen Molekülen schwächer sind. Dies deutet abermals darauf hin, dass das größere Chloratom im

Isofluran aufgrund seiner größeren Polarisierbarkeit stärkere Wechselwirkungen mit der Oberfläche der Aktivkohlen eingeht als das rein fluorsubstituierte Desfluran. Sevofluran weist die langsamste Desorptionsgeschwindigkeit auf. Dies ist auf den langsamen Stofftransport im Poresystem aufgrund der Sperrigkeit des Moleküls und auf die stärkere Bindung infolge der Molekülgröße zurückzuführen. Durch die Verzweigungen hat das Molekül mehr Fläche, um Dispersionswechselwirkungen auszubilden als Iso- und Desfluran.

Tabelle 4-1: Isothermenparameter und Regressionskoeffizienten der Adsorption von Desfluran, Isofluran und Sevofluran an den Aktivkohlen D 47 und C 40 bei 25 °C und 1 bar

Isothermenmodell	Adsorptiv	Adsorbens	k [$\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{ppm}^n)$]	n [-]	R^2
Freundlich	Desfluran	C40	0,056	0,358	0,998
		D47	0,186	0,282	0,999
Freundlich	Isofluran	C40	0,220	0,284	0,999
		D47	0,539	0,187	0,998
Freundlich	Sevofluran	C40	0,304	0,237	0,997
		D47	0,559	0,181	0,995

Adsorption der Referenzmoleküle an Aktivkohlen

Abbildung 4-3 zeigt die Adsorptionsisothermen von Diethylether, Methylpropylether und MTBE an D47 und C40. Die Messdaten werden mit Freundlich-Isothermen in guter Näherung beschrieben. Die dabei verwendeten Isothermenparameter sind Tabelle 4-2 zu entnehmen. Die Kapazität der Aktivkohle D47 ist für alle drei Adsorptive höher als die Kapazität der Aktivkohle C40. Die nicht verzweigten Ether Diethylether und Methylpropylether zeigen vergleichbar hohe Beladungen. Dabei ist die Beladung von Methylpropylether an beiden Adsorbentien leicht höher. Dies weist darauf hin, dass die längere CH-Kette des Moleküls mehr Ausgangspunkte für Wechselwirkungen mit der Aktivkohleoberfläche bereitstellt und somit diese in Summe stärker sind. Dies verhält sich analog zu Beobachtungen, die bei der Adsorption homologer Reihen, wie beispielsweise bei Alkanen, gemacht werden [128].

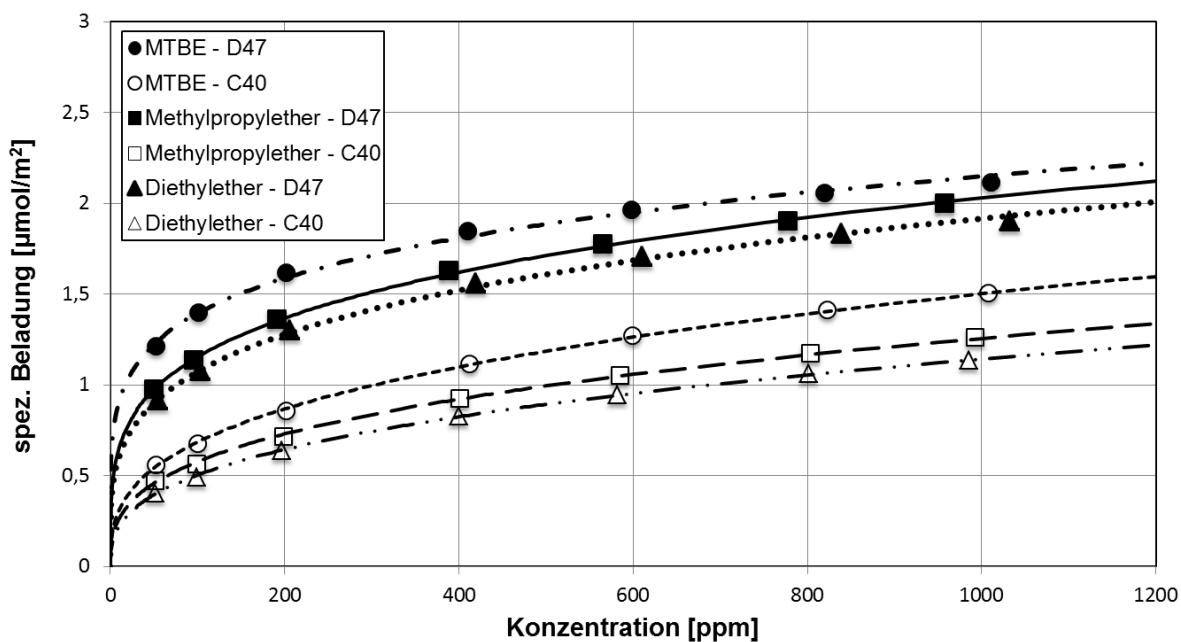


Abbildung 4-3: Adsorptionsisothermen von Diethylether und Methylpropylether an den Aktivkohlen D47 und C40 bei 25 °C und 1 bar

Die Kapazität für MTBE ist im Falle beider Aktivkohlen höher als für die anderen nicht halogenierten Ether. Die Verzweigung des Moleküls bietet zusätzliche Stellen für die Ausbildung von Dispersionswechselwirkungen. An der mesoporöseren C40 ist der Einfluss deutlicher zu erkennen, da eine geringere Zahl energetisch hochwertige Adsorptionsplätze in den Mikroporen vorhanden ist. Die drei Adsorptive werden physisorptiv überwiegend durch Dispersionswechselwirkungen an der Adsorbensoberfläche gebunden. Wegen der geringen Polarität der Ether sind andere Wechselwirkungen vermutlich von untergeordneter Bedeutung.

Tabelle 4-2: Isothermenparameter und Regressionskoeffizienten der Adsorption von Diethylether, Methylpropylether und MTBE an den Aktivkohlen D47 und C40 bei 25 °C und 1 bar

Isothermenmodell	Adsorptiv	Adsorbens	K [μmol/(m²·ppm ⁿ)]	n [-]	R ²
Freundlich	Diethylether	C40	0,098	0,355	0,999
		D47	0,336	0,252	0,999
Freundlich	Methylpropylether	C40	0,123	0,338	0,998
		D47	0,374	0,245	0,999
Freundlich	MTBE	C40	0,143	0,341	0,999
		D47	0,587	0,188	0,995

Desorption der Referenzmoleküle an Aktivkohlen

Abbildung 4-4 zeigt die Daten der Desorption der nicht halogenierten Ether von den Aktivkohlen C40 und D47. Bereits im Segment bei 25 °C sind deutliche Beladungsrückgänge zu erkennen. Dabei ist die Beladungsreduktion an der mesoporöseren Aktivkohle C40 bei allen drei Stoffen deutlicher als an der D47. Die Beladung mit MTBE sinkt auf 46 % (D47) und 27 % (C40) des Wertes der Adsorption. Bei Methylpropylether bleiben am Ende des Segments bei 25 °C 36 % (D47) und 23 % (C40) der Beladung auf dem Adsorbens. Diethylether behält nach dem ersten Desorptionssegment 36 % (D47) und 32 % (C40) der Beladung der Adsorptionsuntersuchungen. Die deutlich größere Restbeladung der Aktivkohle mit höherem Mikroporenvolumen D47 nach dem ersten Desorptionssegment bestätigt den maßgeblichen Einfluss der Mikroporen auf die Sorption der Ether. Dieser führt hier zu einer wesentlich langsameren Desorptionskinetik.

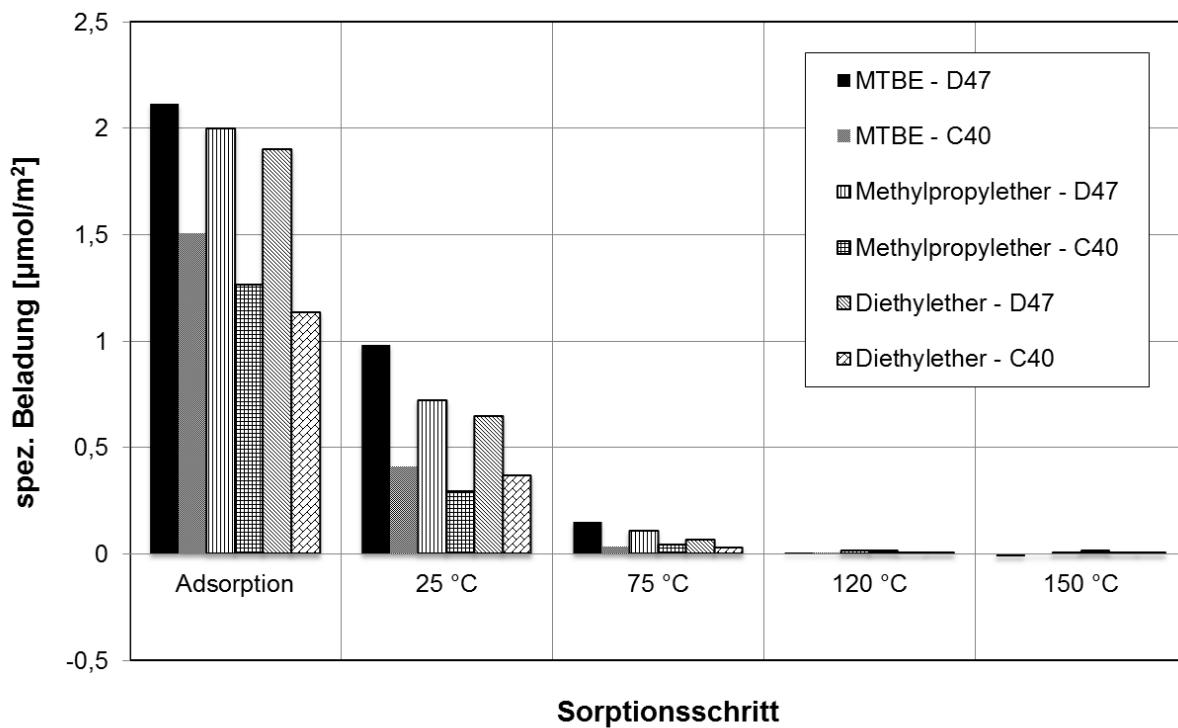


Abbildung 4-4: Spezifische Beladung der Aktivkohlen D47 und C40 mit MTBE, Diethylether und Methylpropylether nach Adsorption bei 1000 ppm und Desorption im Temperaturintervall 25 – 150 °C und 1 bar

Vergleich der Adsorptivklassen an Aktivkohlen

Bei der Adsorption von Isofluran, Sevofluran, MTBE, Methylpropylether und Diethylether haben beide Aktivkohlen jeweils vergleichbare Kapazitäten. Einzig für Desfluran zeigen die beiden Adsorbentien eine deutlich niedrigere Beladung. Wenn die halogenierten und nicht halogenierten Adsorptive miteinander verglichen werden, ist kein signifikanter Einfluss der Polarität sowie der Molekülgröße feststellbar. Das untermauert weiter die These, dass

Dispersionswechselwirkungen die Anlagerung beider Molekülklassen dominieren und die anderen möglichen Bindungsmechanismen von geringerer Bedeutung sind.

Der positive Einfluss der Verzweigung der Moleküle ist in beiden Stoffklassen zu beobachten. Bei den halogenierten Ethern konnte zudem eine signifikanter Einfluss des größeren und damit besser polarisierbaren Chloratoms am Isofluran ausgemacht werden.

Bei der Desorption ist der Beladungsverlust des Sevoflurans und Isoflurans langsamer als der des Desflurans und der nicht halogenierten Ether Diethylether und Methylpropylether. Die langsamere Kinetik kann im Falle des Sevoflurans durch die Sperrigkeit des Moleküls bedingt sein. Dies lässt sich auch am Beispiel der langsameren Desorption von MTBE im Vergleich zu den anderen nicht halogenierten Ethern beobachten. Isofluran unterscheidet sich durch das Chloratom von allen anderen Adsorptiven. Es ist deshalb schwerer und hat einen geringeren Dampfdruck als Desfluran und die Kohlenwasserstoffether. Zudem ist der vorwiegend auftretende Wechselwirkungsmechanismus – die Dispersionswechselwirkung – eine Funktion der Polarisierbarkeit der beteiligten Stoffe. In engen Mikroporen, die entscheidend für die Adsorption an den Aktivkohlen sind, ist weniger die Polarisierbarkeit des Moleküls als Ganzes als die Polarisierbarkeit der außenliegenden Atome entscheidend, weil sich nur diese in direkter Nähe zu den Bindungsstellen an den Wänden befinden. Die Polarisierbarkeit von Chlor ist um den Faktor 3,2 gegenüber Wasserstoff und 3,9 gegenüber Fluor größer [69]. Die schnelle Desorption des Desflurans korreliert mit der geringen Molekülgröße und mit dem hohen Dampfdruck der reinen Flüssigkeit. Diethylether und Methylpropylether weisen die geringsten kritischen Durchmesser auf und desorbieren sehr schnell.

Adsorption der Inhalationsanästhetika am Zeolith 13X-APG

Abbildung 4-5 zeigt die Adsorptionsisothermen von Desfluran, Isofluran und Sevofluran am Zeolith 13X-APG. Alle drei Adsorptive zeigen typische Langmuir-Isothermen, die bereits bei niedrigen Konzentrationen sehr hohe Beladungen aufweisen und bei steigender Konzentration in ein Beladungsplateau übergehen. Die an die Messwerte angepassten Isothermenparameter sind in Tabelle 4-3 gelistet. Es ist davon auszugehen, dass die Käfige des Zeolithen im Bereich des Plateaus nahezu vollständig mit Adsorptiv gefüllt sind. Die Unterschiede zwischen den Adsorptiven sind im Bereich der Sättigung daher mit Unterschieden in der molaren Adsorbatdichte zu erklären. Einen Anhaltspunkt für diese Dichte liefern die molaren Dichten der Flüssigkeit (siehe Abschnitt 3.2.1).

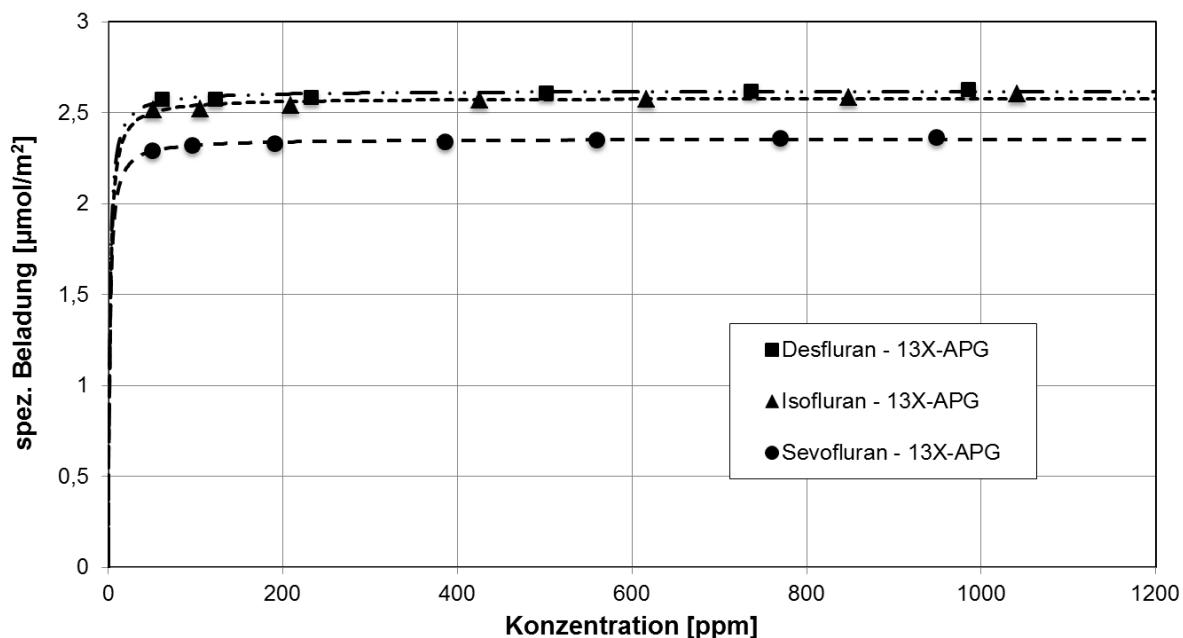


Abbildung 4-5: Adsorptionsisothermen von Desfluran, Isofluran und Sevofluran am Zeolith 13X-APG bei 25 °C und 1 bar

Sevofluran hat in der reinen Flüssigkeit die geringste Dichte und weist die niedrigste Adsorptionskapazität auf. Die Flüssigkeitsdichte von Desfluran bei 15 °C ist deutlich höher als die Flüssigkeitsdichte des Isoflurans, die bei 20 °C vorliegt. Desfluran hat den niedrigsten Siedepunkt aller Adsorptiven (siehe Abschnitt 3.2.1). Beim Druck von 1 bar und einer Temperatur von 25 °C, wie im Experiment, ist Desfluran mit einer Siedetemperatur von 22,3 °C bereits gasförmig. Dies lässt darauf schließen, dass bei Desfluran laterale Wechselwirkungen deutlich schwächer sind als zwischen den anderen Fluranmolekülen und somit auch die Dichte der Adsorbatphase bei 25 °C niedriger ist, als es der Wert bei 15 °C vermuten lässt. Dies führt dazu, dass Desfluran und Isofluran eine sehr ähnliche Adsorptionskapazität haben.

Im Zeolith 13X-APG sind, wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben, durch die eingelagerten Natriumkationen energetisch hochwertige Adsorptionsplätze vorhanden. Bei allen drei Adsorptiven dominieren vermutlich Kation-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Natriumionen des Zeolithen und den Adsorptivmolekülen den Adsorptionsmechanismus.

Tabelle 4-3: Isothermenparameter und Regressionskoeffizienten der Adsorption von Desfluran, Isofluran und Sevofluran am Zeolith 13X-APG bei 25 °C und 1 bar

Isothermenmodell	Adsorptiv	Adsorbens	Q_{mon} [$\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{ppm}^n)$]	b [1/ppm]	R^2
Langmuir	Desfluran	13X-APG	2,622	0,703	0,653
Langmuir	Isofluran	13X-APG	2,582	0,622	0,711
Langmuir	Sevofluran	13X-APG	2,357	0,662	0,921

Desorption der Inhalationsanästhetika am Zeolith 13X-APG

Die Ergebnisse der Desorptionsuntersuchungen, die in Abbildung 4-6 zu sehen sind, zeigen im Vergleich zu den Ergebnissen an den Aktivkohlen eine langsamere Desorption bei allen drei Adsorptiven. Dies deutet auf starke Kation-Dipol-Wechselwirkungen hin, die zu einer langsamen Ablösung von der Oberfläche führen. Ferner ist die Zeolithstruktur durch die Aneinanderreihung von Käfigen, die über die engeren Fenster verbunden sind, verantwortlich für eine langsame Diffusionsgeschwindigkeit.

Im ersten Segment der Desorption nimmt die Beladung des Desflurans auf 87 %, die Beladung des Isoflurans auf 92 % und die Beladung des Sevoflurans auf 91 % des jeweiligen Endwertes der Adsorptionsuntersuchungen ab. Ähnlich wie an den Aktivkohlen ist die Desorptionsrate bei Desfluran höher, liegt jedoch in gleicher Größenordnung wie die der anderen beiden Adsorptive.

Bei Isofluran ist im Segment bei 120 °C und bei Desfluran im Segment bei 150 °C ein abrupter Beladungssprung zu beobachten. Das zu Grunde liegende Phänomen ist reproduzierbar aber nicht vollständig verstanden. Eine Erklärung wäre eine katalytische Zersetzung des Adsorptivs am Zeolith bei den erhöhten Temperaturen der Desorption. Ein Nachweis etwaiger Zerfallsprodukte über den GC-MS konnte im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht erbracht werden. Gegen die These spricht, dass sich Sevofluran reproduzierbar gänzlich anders verhält und bis zu einer Desorptionstemperatur von 275 °C keinen abrupten Beladungsabfall zeigt. Zudem schwächt die nahezu vollständige Halogenierung die Reaktivität eines Moleküls erheblich.

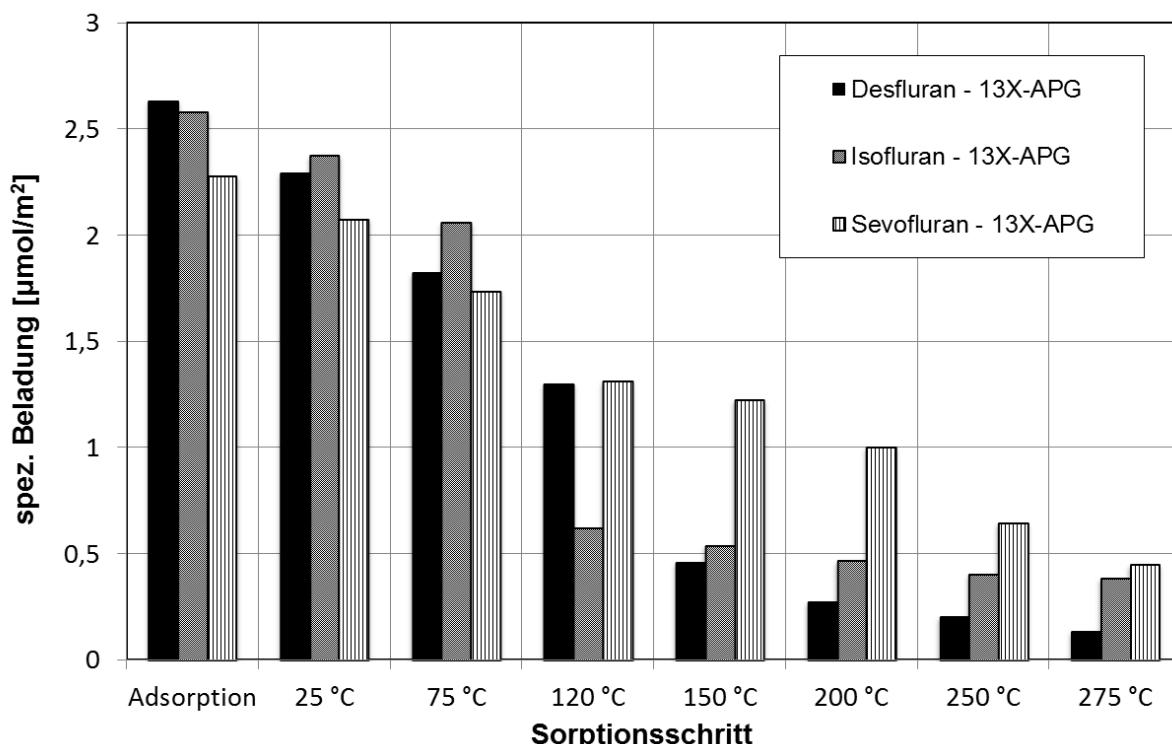


Abbildung 4-6: Spezifische Beladung des Zeolithen 13X-APG mit Desfluran, Isoflurane und Sevofluran nach Adsorption bei 1000 ppm und Desorption im Temperaturintervall 25 – 150 °C und 1 bar

Eine weitere Erklärung für das Phänomen wäre eine Blockierung der Käfigeingänge durch adsorbierte Moleküle, die bei einer bestimmten Desorptionstemperatur gelöst wird. Die Blockierung könnte durch die auch in den Kaverneneingängen platzierten Kationen (siehe Abschnitt 3.1.1) gefördert werden, in deren Umgebung eine bevorzugte Adsorption stattfindet. An solchen Stellen können auch bereits von der Oberfläche abgelöste Moleküle sterisch an der Diffusion gehindert werden. Wenn die Blockierung bei höherer Temperatur gelöst wird, könnte es zu einer raschen Desorption vieler Moleküle kommen. Sevofluran hat einen kritischen Moleküldurchmesser, der im Bereich der Größe der Käfigeingänge liegt. Es wird daher davon ausgegangen, dass immer nur ein Molekül adsorbieren kann und sich somit keine stabilen Aggregate am Zugang bilden können, die zu einer Blockierung führen. In dem Fall würde eine kontinuierliche, langsame Desorption auftreten, sodass keine sprunghafte Veränderung beobachtet wird.

Adsorption der Referenzmoleküle am Zeolith 13X-APG

Abbildung 4-7 zeigt die Adsorptionsisothermen der nicht halogenierten Ether am Zeolith 13X-APG. Die Isothermen von Diethylether und MTBE lassen sich sehr gut durch einen Langmuir-Fit wiedergeben. Die Isotherme von Methylpropylether wird durch die Freundlich-Gleichung beschrieben, da das erkennbare Beladungsplateau nicht so ausgeprägt ist, dass die Beschreibung mit der Langmuir-Isotherme eine zufriedenstellende

Genauigkeit der Approximation liefert. Die für die Anpassung der Isothermdaten genutzten Parameter sind Tabelle 4-4 zu entnehmen.

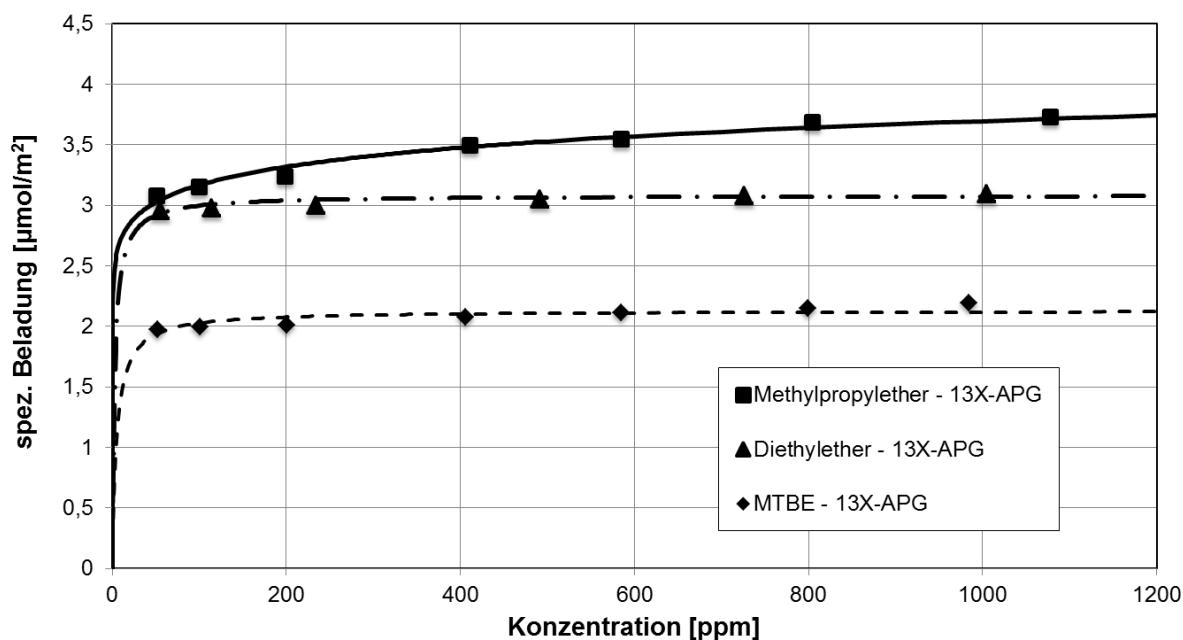


Abbildung 4-7: Adsorptionsisothermen von Diethylether und Methylpropylether und MTBE am Zeolith 13X bei 25 °C und 1 bar

Tabelle 4-4: Isothermenparameter und Regressionskoeffizienten der Adsorption von Diethylether, Methylpropylether und MTBE am Zeolith 13X-APG bei 25 °C und 1 bar

Isothermenmodell	Adsorptiv	Adsorbens	X_{mon} [$\mu\text{mol}/\text{m}^2$]	b [$\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{ppm}^{-1})$]	R^2
Langmuir	Diethylether	13X-APG	3,083	0,356	0,722
Langmuir	MTBE	13X-APG	2,129	0,199	0,674
Isothermenmodell	Adsorptiv	Adsorbens	K [$\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{ppm}^n)$]	n [-]	R^2
Freundlich	Methylpropylether	13X-APG	2,330	0,067	0,968

Der Zeolith hat für Methylpropylether und Diethylether eine sehr hohe Kapazität. Dabei korreliert die höhere Kapazität von Methylpropylether mit der höheren molaren Dichte der Flüssigkeit. Für MTBE zeigt der Zeolith im direkten Vergleich eine auffallend niedrige Beladung. Es ist denkbar, dass die durch die Verzweigung sperrigen Moleküle Teile des Poresystems verblocken. So wären Teile des Zeolithen nicht zugänglich, die von den

weniger sperrigen Diethylether und Methylpropylether erreicht werden. Analog zu den Betrachtungen bei den Fluranen sind vermutlich Wechselwirkungen vom Typ Kation - Dipol entscheidend für die Adsorption der nicht halogenierten Ether.

Desorption der Referenzmoleküle am Zeolith 13X-APG

Abbildung 4-8 zeigt die Ergebnisse der Desorptionsversuche der nicht halogenierten Ether. Die drei Ether desorbieren im Vergleich zur Desorption von der Aktivkohle langsam. Dies belegt die Vermutung, dass es auch hier zu einer stärkeren Wechselwirkung als bei der Aktivkohle kommt und das Poresystem weniger schnelle Diffusionsvorgänge erlaubt.

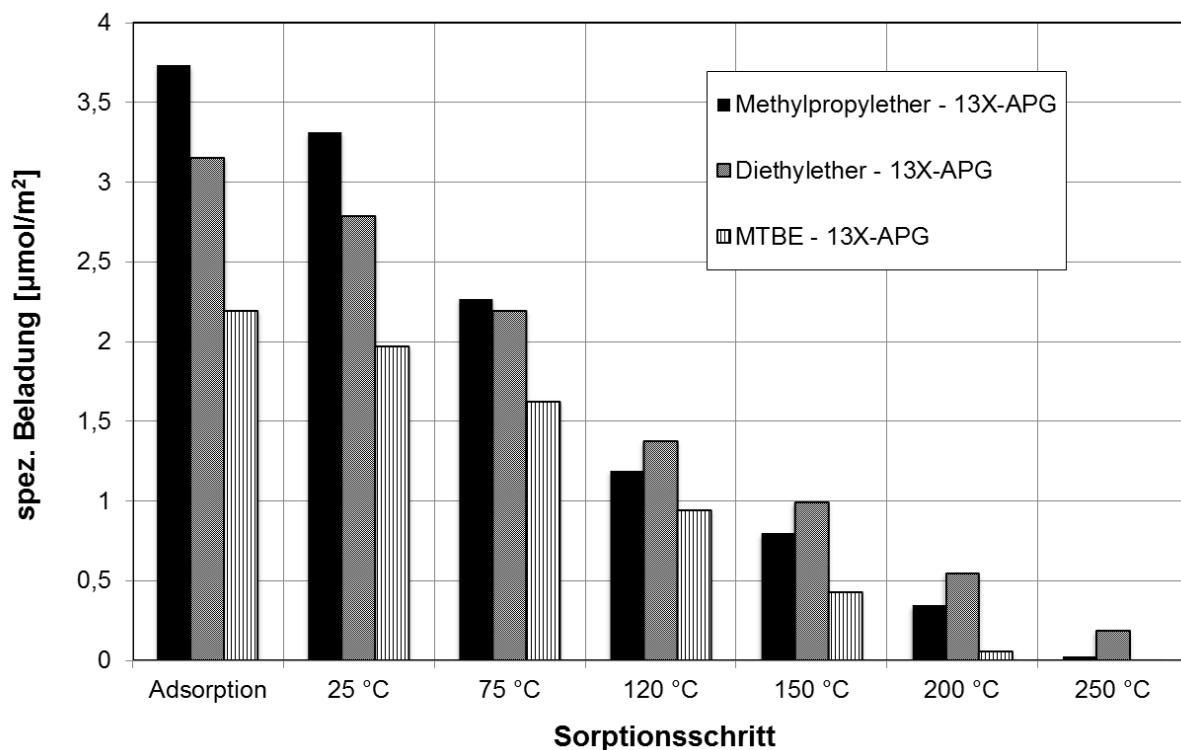


Abbildung 4-8: Spezifische Beladung des Zeolithen 13X-APG mit Diethylether, Methylpropylether und MTBE nach Adsorption bei 1000 ppm und Desorption im Temperaturintervall 25 – 150 °C und 1 bar

Die Beladung im ersten Desorptionssegment bei 25 °C sinkt bei Methylpropylether auf 89 %, bei Diethylether auf 88 % und bei MTBE auf 89 % des Wertes nach der Adsorption. Damit liegen die Werte in gleicher Größenordnung wie bei den Inhalationsanästhetika. Sowohl Methylpropylether als auch MTBE sind am Ende des 250 °C-Segments vollständig desorbiert, Diethylether weist nur noch eine marginale Restbeladung auf. Die langsame Desorption stützt die Vermutung, dass die Adsorption von starken Kation - Dipolwechselwirkungen dominiert wird.

Vergleich der Adsorptive am Zeolith 13X-APG

Der Zeolith 13X-APG zeigt eine höhere Kapazität für die nicht halogenierten Ether als für die Inhalationsanästhetika. Dies ist maßgeblich abhängig von der Molekülgröße und korreliert mit der in der Flüssigkeit messbaren molaren Dichte. Bei der Desorption sind Methylpropylether, Diethylether und MTBE schneller als die halogenierten Ether. Die schlankeren Moleküle können besser durch das Poresystem diffundieren. Zudem sind die Wechselwirkungen der polareren halogenierten Moleküle mit den Natriumionen des Zeolithen stärker. Die auffälligen abrupten Beladungsreduktionen von Desfluran und Isofluran können bei den nicht halogenierten Ethern nicht beobachtet werden. Dies legt die Vermutung nahe, dass die nicht halogenierten Ether keine ausreichend starken Wechselwirkungen für die Verblockung eingehen oder das Phänomen wegen der schlankeren Molekülstruktur nicht auftritt.

Adsorption der Inhalationsanästhetika an MFI-Zeolithen

Abbildung 4-9 zeigt die Adsorptionsisothermen der Inhalationsanästhetika an den Zeolithen HCZP200E und HCZP800E. Hier zeigt Desfluran die mit Abstand höchste Kapazität bei hohen Konzentrationen. Die Isothermen von Desfluran sind an beiden Adsorbentien nahezu deckungsgleich und zeigen im untersuchten Konzentrationsbereich ein Freundlich-Verhalten. Die Parameter der Isothermen-Fits sind Tabelle 4-5 zu entnehmen. Für Isofluran sind an beiden Adsorbentien Langmuir-Isothermen zu erkennen. Dabei ist die Kapazität an HCZP200E, der im Vergleich zum HCZP800E ein etwas höheres Mikroporenvolumen hat (siehe Abschnitt 3.1.1), etwas höher. Im Bereich des Plateaus werden die Poren sehr langsam gefüllt. Ein solch langsamer Anstieg der Kapazität ist mit der Langmuir-Gleichung nicht gut zu beschreiben. Daher wird eine formal bessere Beschreibung mit der Freundlich-Gleichung genutzt, um die Messwerte wiederzugeben. Die resultierenden Freundlich-Exponenten liegen jedoch weit außerhalb der üblichen Größenordnungen, da die Freundlich-Gleichung auf der Annahme beruht, dass unendlich viele Adsorptionsplätze zur Verfügung stehen, und somit zur physikalischen Beschreibung einer Sättigung ungeeignet ist.

Sevofluran zeigt sehr niedrige Beladungen. Der Moleküldurchmesser des Sevoflurans beträgt 7.1 Å (siehe Abschnitt 3.1.1) und liegt damit oberhalb der Poredurchmesser der beiden Zeolithe im Bereich von 5 – 6 Å. Es ist daher möglich, dass Sevofluranmoleküle sterisch ausgeschlossen sind und die beobachtete Adsorption ausschließlich auf dem Bindermaterial stattfindet. Zudem könnten vereinzelt Moleküle durch Verwindung in Teile des Poresystems eindringen. Dies würde jedoch eine Verblockung für weitere Moleküle nach sich ziehen.

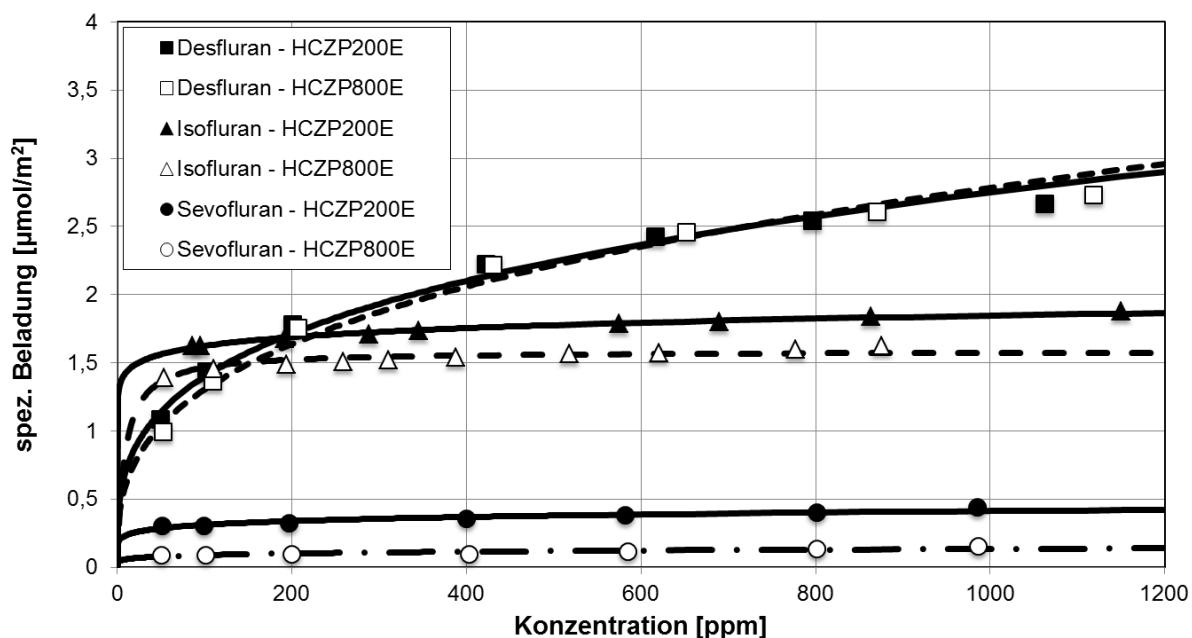


Abbildung 4-9: Adsorptionsisothermen von Desfluran, Isofluran und Sevofluran an den MFI-Zeolithen HCZP200E und HCZP800E bei 25 °C und 1 bar

Desfluran hat bei höheren Konzentrationen die größte Kapazität der Flurane, obwohl es entsprechend den Abschätzungen der Moleküldurchmesser etwa genauso groß wie Isofluran ist (siehe Abschnitt 3.2.1). Somit ist der große Unterschied der Kapazität überraschend. Allerdings ist zu erwarten, dass für die Adsorption vor allem in den engen sinusoidalen Poren der MFI-Zeolithe auch die Flexibilität des Moleküls eine Rolle spielt. Das Chloratom des Isoflurans könnte dafür sorgen, dass sich Isofluran im Poresystem starrer verhält als Desfluran und daher nicht in gleicher Weise Zugang zu sinusoidalen Poren findet. Somit steht Desfluran ein deutlich höheres Volumen der für die Adsorption wichtigen Mikroporen des Zeolithen zur Verfügung.

Bei niedrigen Konzentrationen reichen die Dispersionswechselwirkungen der Fluoratome des Desflurans mit der Zeolithoberfläche offenbar nicht aus, um die Tunnel vollständig zu füllen. Bei Isofluran hingegen sind die zugänglichen Plätze bereits bei geringen Konzentrationen gefüllt. Es ist wie im Falle der Adsorption an Aktivkohlen davon auszugehen, dass durch das Chloratom im Isofluran das Molekül eine stärkere Dispersionswechselwirkung mit der Oberfläche eingehen kann als die Fluoratome des Desflurans.

Insgesamt wird die Adsorption der Flurane an MFI-Zeolithen vermutlich durch Dispersionswechselwirkungen zwischen den Fluoratomen und der Oberfläche geprägt. Wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben, verfügen beide Zeolithe über sehr wenig Aluminium im Kristallgitter. Daher gibt es auch bei beiden relativ wenige polare Stellen, die durch eingelagerte Wasserstoffionen besondere Wechselwirkungen ermöglichen. Zudem ist die

Orientierung der Moleküle in den Tunneln durch die einzige mögliche „end-to-end-configuration“ [129] festgelegt. Das Molekül kann sich also nicht in freien Winkeln anordnen und somit ist der Einfluss des molekularen Dipolmoments begrenzt. Sehr wohl ist jedoch ein Einfluss örtlicher Polaritäten der Moleküle, wie sie primär an den Fluor- und Chloratomen auftreten, auf die Adsorbensoberfläche durch Induzieren einer Ladungsverschiebung denkbar.

Tabelle 4-5: Isothermenparameter und Regressionskoeffizienten der Adsorption von Desfluran, Isofluran und Sevofluran an den MFI-Zeolithen HCZP200E und HCZP800E bei 25 °C und 1 bar

Isothermenmodell	Adsorptiv	Adsorbens	K [$\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{ppm}^n)$]	n [-]	R ²
Freundlich	Desfluran	HCZP200E	0,363	0,293	0,988
		HCZP800E	0,286	0,329	0,985
Freundlich	Isofluran	HCZP200E	1,257	0,056	0,987
		HCZP800E	1,132	0,052	0,990
Freundlich	Sevofluran	HCZP200E	0,177	0,122	0,897
		HCZP800E	0,039	0,18	0,777
Isothermenmodell	Adsorptiv	Adsorbens	X _{mon} [$\mu\text{mol}/\text{m}^2$]	b [$\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{ppm}^{-1})$]	R ²
Langmuir	Isofluran	HCZP800E	1,583	0,122	0,835

Desorption der Inhalationsanästhetika an MFI-Zeolithen

Abbildung 4-10 zeigt die Desorption der Inhalationsanästhetika von den MFI-Zeolithen. Bereits in den Segmenten bei 25 °C kommt es zu einem signifikanten Beladungsrückgang beim Desfluran auf knapp 30 % des Ausgangswertes bei beiden Adsorbentien. Dies stützt die Vermutung schwacher Wechselwirkungen. Die Beladung mit Isofluran sinkt nach dem Segment bei 25 °C lediglich auf 64 % (HCZP800E) und 68 % (HCZP200E) des Ausgangswertes. Dies liegt vermutlich daran, dass die Diffusion aus den Tunneln für das sperrigere Molekül länger dauert. Außerdem besteht durch das Chloratom eine stärkere Bindung zur Oberfläche als beim nicht chlorierten Desfluran. Die für Isofluran etwas langsamere Desorption vom HCZP200E gegenüber HCZP800E kann auf das geringfügig größere Mikroporenvolumen zurückzuführen sein. Einen ähnlichen Einfluss hätten jedoch auch stärkere Wechselwirkungen mit den eingelagerten Wasserstoffionen, die die Diffusion

der bereits gelösten Moleküle behindern könnten, da die Moleküle in den engen Tunneln einander nicht passieren können (siehe Abschnitt 3.1.1).

Das sterisch gehemmte Sevofluran desorbiert sehr langsam. Dies ist mit der Sperrigkeit des Moleküls zu begründen. Die wenigen Moleküle, die durch Verwindung in eine Pore diffundierten, brauchen eine höhere Energie, um wieder gelöst zu werden als die schlankeren Moleküle des Desflurans und Isoflurans. Bei 75 °C ist die Desorption aller Flurane nahezu abgeschlossen. Insgesamt gleicht die Kinetik der Desorption bei den MFI-Zeolithen damit der Kinetik bei den Aktivkohlen. Dies bestätigt die Vermutung, dass bei den MFI-Zeolithen wie bei den Aktivkohlen Dispersionswechselwirkungen die Adsorption bestimmen.

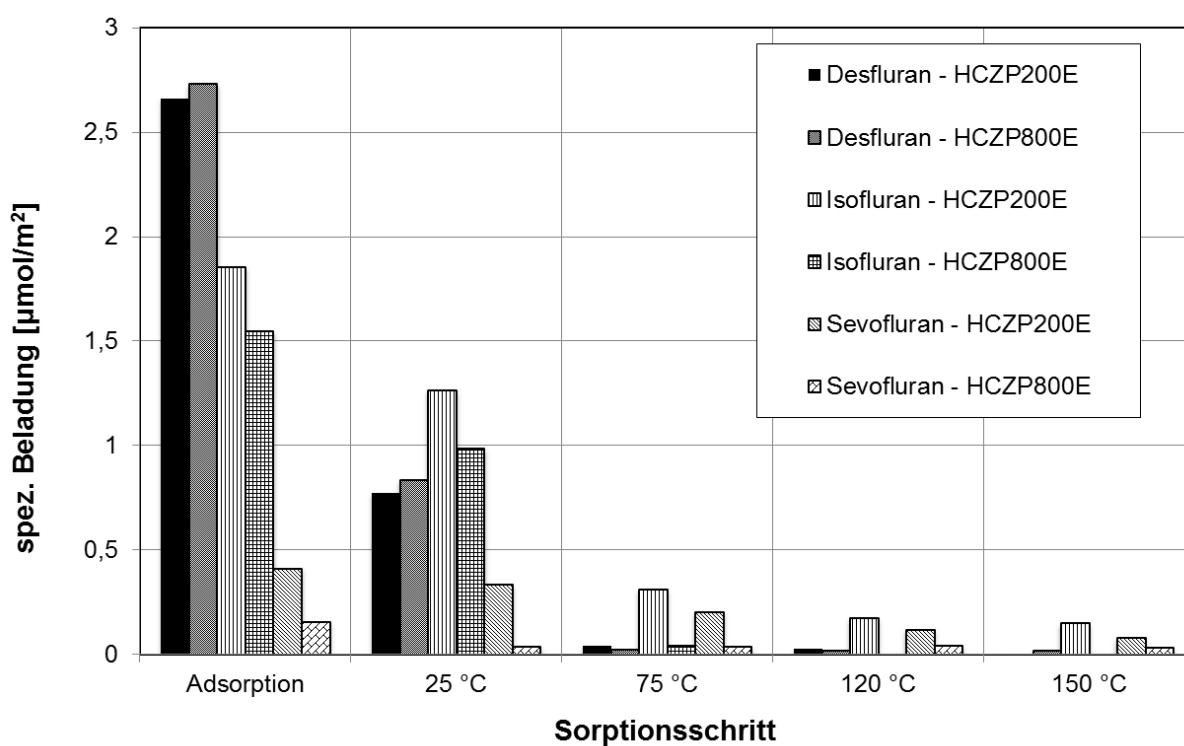


Abbildung 4-10: Spezifische Beladung der MFI-Zeolithe mit Desfluran, Isofluran und Sevofluran nach Adsorption bei 1000 ppm und Desorption im Temperaturintervall 25 – 150 °C und 1 bar

Adsorption der Referenzmoleküle an MFI-Zeolithen

Abbildung 4-11 zeigt die Adsorptionsisothermen von Methylpropylether, Diethylether und MTBE an den MFI-Zeolithen HCZP200E und HCZP800E. Die Messungen mit Methylpropylether ergeben nahezu identische Isothermen an beiden Adsorbentien. Auch die für Diethylether bestimmten Kapazitäten liegen in einem ähnlichen Bereich. Die Messpunkte der Isothermen sind in guter Näherung mit der Langmuir-Gleichung zu beschreiben. Die zugehörigen Parameter sind in Tabelle 4-6 gelistet. Die beiden nicht verzweigten Ether können auf ähnliche Weise innerhalb des Tunnels mit der Adsorbensoberfläche

wechselwirken. Die Tunneldurchmesser beider MFI-Zeolithe liegen in der Größenordnung der zwei schlanken Ether (siehe Abschnitt 3.1.1 und 3.2.2). Somit können diese beide Tunnel infiltrieren und in mehrere Raumrichtungen Wechselwirkungen ausbilden. Da die Oberfläche der Zeolithe größtenteils unpolär ist und ähnlich wie bei den Fluranen eine durch den Tunnel eingeschränkte Anordnung der Moleküle im Tunnelsystem vorliegt, wird der dominierende Wechselwirkungsmechanismus die Dispersionswechselwirkung sein und das molekulare Dipolmoment analog zu den Fluranen aufgrund der eingeschränkten Winkel zur Oberfläche eine untergeordnete Rolle spielen. Jedoch ist ein Einfluss örtlicher Polaritäten der Moleküle auf die Adsorbensoberfläche durch Induzieren einer Ladungsverschiebung denkbar.

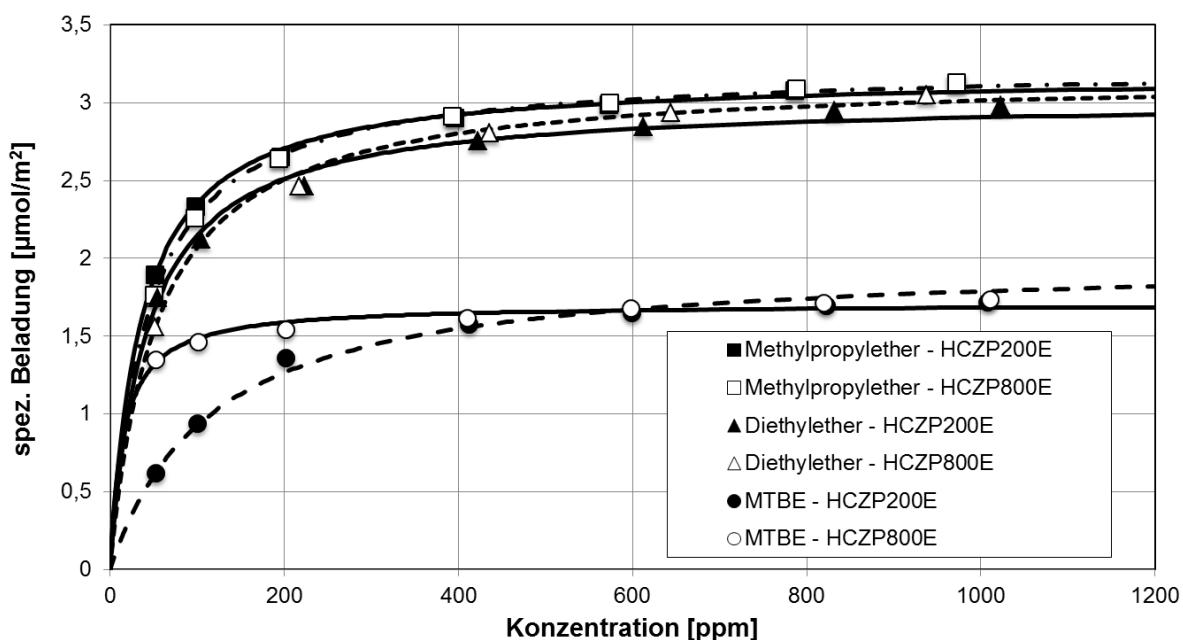


Abbildung 4-11: Adsorptionsisothermen von Diethylether, Methylpropylether und MTBE an den MFI-Zeolithen HCZP200E und HCZP800E bei 25 °C und 1 bar

Die Kapazität für MTBE liegt bei höheren Konzentrationen bei beiden Adsorbentien auf dem gleichen Niveau. Dieses ist etwa halb so hoch wie bei den nicht verzweigten Ethern. Es liegt also nahe, dass MTBE aufgrund der Verzweigung nicht das gesamte Tunnelsystem infiltrieren kann. Auffallend ist jedoch, dass sich die beiden MTBE-Isothermen gerade bei niedrigen Beladungen deutlich unterscheiden. Die Beladungswerte des HCZP200E liegen signifikant unter denen des HCZP800E.

Auch die Kinetik der beiden Messungen unterscheidet sich deutlich. Die Gleichgewichtszustände des HCZP200E werden deutlich schneller erreicht. Die Poresysteme des Zeolithen mit geringerem Aluminiumanteil sind durch die fehlenden Aluminiumatome und Wasserstoffionen geringfügig weiter als die des Zeolithen mit dem

kleineren Modul (siehe Abbildung 3-6 in Abschnitt 3.1.1). Das MTBE-Molekül ist durch seine Größe etwas oberhalb der Tunneldurchmesser ein Grenzfall. Es kann die Poren nur durch Verwindung befüllen. Offenbar ist dies im Falle der etwas größeren Poren, die weniger Engstellen haben (HCZP800E), gerade noch möglich. Beim HCZP200E kommt es jedoch bei niedrigen Konzentrationen zu Verblockungen, sodass die Kapazität niedriger ist. Bei höheren Konzentrationen kommen nun zwei Effekte zum Tragen. Zum einen steigt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül von anderen Molekülen Stöße erfährt und so eine Engstelle überwinden kann. Zum anderen ist es denkbar, dass die bei der Adsorption frei werdende Adsorptionsenthalpie nicht ausschließlich in die Umgebung abgegeben wird, sondern zum Teil eine kurzfristig einfachere Verformung der MTBE-Moleküle ermöglicht. Dieser Effekt kann ebenfalls das Passieren der Engstellen erleichtern.

Tabelle 4-6: Isothermenparameter und Regressionskoeffizienten der Adsorption von Diethylether, Methylpropylether und MTBE an den MFI-Zeolithen HCZP200E und HCZP800E bei 25 °C und 1 bar

Isothermenmodell	Adsorptiv	Adsorbens	X_{mon} [$\mu\text{mol}/\text{m}^2$]	b [$\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{ppm}^{-1})$]	R^2
Langmuir	Diethylether	HCZP200E	3,024	0,025	0,989
		HCZP800E	3,211	0,02	0,955
Langmuir	Methylpropylether	HCZP200E	3,179	0,029	0,997
		HCZP800E	3,234	0,024	0,999
Langmuir	MTBE	HCZP200E	1,992	0,009	0,995
		HCZP800E	1,707	0,067	0,940

Desorption der Referenzmoleküle an MFI-Zeolithen

Abbildung 4-12 zeigt die Ergebnisse der Desorption der nicht halogenierten Ether an HCZP200E und HCZP800E. Methylpropylether hat nach dem Segment bei 25 °C noch 54 % des anfänglichen Beladungswertes an HCZP200E und noch 39 % an HCZP800E. Bei Diethylether liegen die Restbeladungen an HCZP200E bei 45 % und an HCZP800E bei lediglich 35 % des Ausgangswertes am Ende des Segments bei 25 °C. Die langsamere Desorption vom HCZP200E gegenüber HCZP800E kann auf das geringfügig größere Mikroporenvolumen zurückzuführen sein. Einen ähnlichen Einfluss hätten jedoch auch stärkere Wechselwirkungen mit eingelagerten Wasserstoffionen, die die Diffusion der bereits gelösten Moleküle behindern könnten. Die schnellere Desorption des Diethylethers im Vergleich zu Methylpropylether lässt den Schluss zu, dass die Wechselwirkungen des Methylpropylethers stärker sind. Ursächlich kann hier die leicht höhere Polarität sein (siehe

Tabelle 3-5 in Abschnitt 3.2.2). Die insgesamt schnell abgeschlossene Desorption bestätigt die Vermutung, dass Dispersionswechselwirkungen die Anlagerung der Moleküle dominieren.

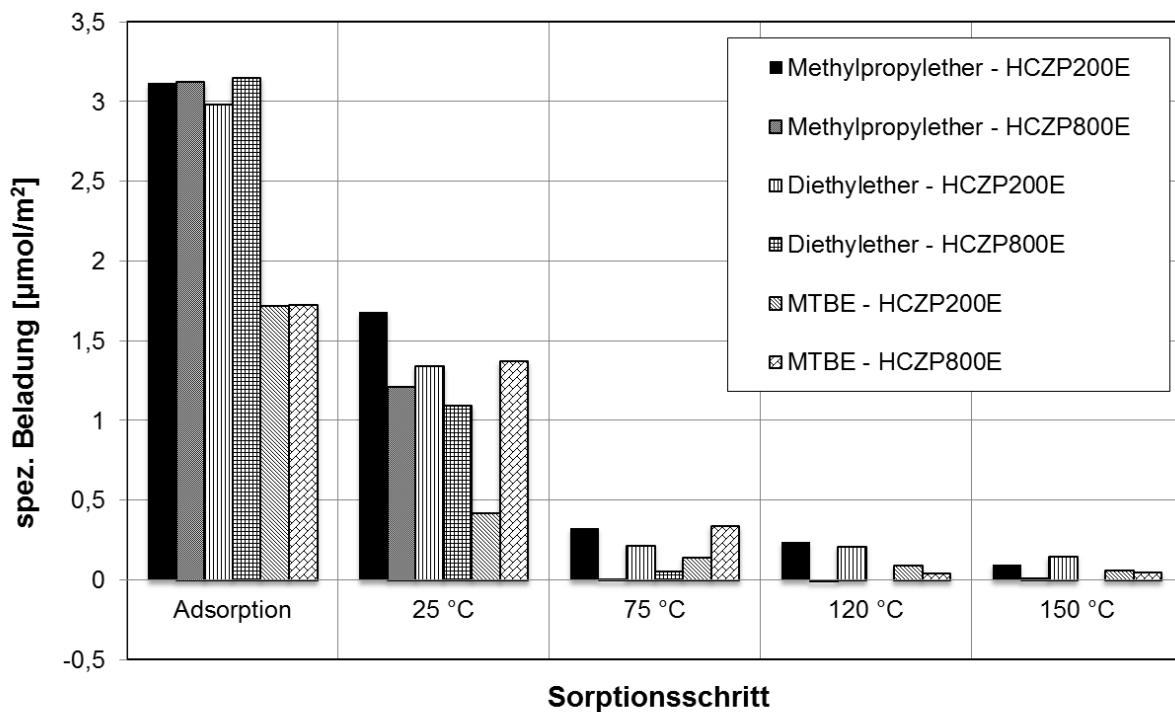


Abbildung 4-12: Spezifische Beladung der MFI-Zeolithe HCZP200E und HCZP800E mit Diethylether, Methylpropylether und MTBE nach Adsorption bei 1000 ppm und Desorption im Temperaturintervall 25 - 150 °C und 1 bar

Bei Betrachtung der Desorptionsdaten von MTBE fällt wie auch bei der Adsorption auf, dass die Beladungsänderung am Zeolith HCZP200E mit höherem Aluminiumanteil deutlich schneller vollzogen wird als am HCZP800E. Im 25 °C-Segment sinkt die Beladung auf 25 % des Ausgangswerts nach der Adsorption. Die Beladung am HCZP800E sinkt hingegen nur auf 80 % der Beladung nach dem Adsorptionssegment. Dies bestätigt die Beobachtungen aus der Adsorption. Es scheint Bereiche am HCZP200E zu geben, in denen Moleküle an der Desorption gehindert werden, während in weiten Teilen des Systems schnell desorbiert wird. Am HCZP800E ist wie schon bei der Adsorption eine sehr langsame Diffusion zu beobachten. In den Segmenten höherer Temperaturen fällt der Beladungswert dann an beiden Zeolithen deutlich. Die Energie im System reicht hier aus, um sowohl die Engstellen zu überwinden als auch die Diffusion in den Tunneln generell zu beschleunigen, da die Moleküle beweglicher sind.

Vergleich der Adsorptive an MFI-Zeolithen

Die MFI-Zeolithe zeigen für die nicht halogenierten Ether ohne Verzweigungen – Methylpropylether und Diethylether – deutlich höhere Kapazitäten als für Isofluran und das

sterisch gehinderte Sevofluran. Einzig Desfluran wird bei höheren Konzentrationen in ähnlicher Menge im Adsorbens gebunden. MTBE ist nur bei geringen Konzentrationen am HCZP200E einer sterischen Hemmung unterworfen und die Kinetik des soeben noch in die Poren passenden Adsorbens unterscheidet sich maßgeblich für beide Zeolithe. Sowohl die nicht verzweigten, nicht halogenierten Ether als auch Desfluran können also große Teile des Tunnelsystems belegen, während Isofluran und auch MTBE Teile davon nicht erreichen. Hierbei ist vermutlich nicht ausschließlich der kritische Durchmesser wie beim MTBE, sondern auch die Steifigkeit der Verbindung ausschlaggebend für das Eindringen in das Poresystem.

Die Untersuchung der Desorption aller Adsorptive, die nach dem Segment mit einer Temperatur von 75 °C nahezu abgeschlossen ist, bestätigt die These der Dominanz vorwiegend schwacher Dispersionswechselwirkungen. Einzig die Desorption des großen MTBE zeigt hier auch Auffälligkeiten, die auf geringste Unterschiede in der Porenstruktur beider Zeolithe hinweisen. Zudem wird deutlich, dass erst eine Erhöhung der Systemtemperatur die MTBE-Moleküle flexibel genug für eine schnelle Desorption macht.

Am Beispiel der Adsorption des Desflurans wird deutlich, dass MFI-Zeolithe aufgrund ihrer engen Porenradienverteilung im Bereich der Mikroporen energetisch wesentlich homogener sind als die Aktivkohlen. Desfluran zeigt an Aktivkohle die geringste Beladung aller Adsorptive, an den MFI-Zeolithen jedoch die höchste Beladung der Flurane und eine nur geringfügig niedrigere Beladung als die nicht halogenierten Ether. In der Aktivkohle liegen offenbar weniger Mikroporen vor, die eng genug sind, um Desfluran im untersuchten Konzentrationsbereich zu binden. Im Gegensatz dazu sind alle Mikroporen der MFI-Zeolithe in der Größenordnung des kritischen Moleküldurchmessers (siehe Abschnitt 3.1.1 und 3.2.1), sodass Desfluran im untersuchten Konzentrationsbereich eine hohe Kapazität erreicht.

Zusammenfassung – kommerzielle Adsorbentien

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Adsorption der Inhalationsanästhetika Desfluran, Isofluran und Sevofluran und der nicht halogenierten Ether Diethylether, Methylpropylether und MTBE an zwei Aktivkohlen, einem Zeolith 13X-APG und zwei MFI-Zeolithen mit gravimetrischen Experimenten untersucht. Der für die Anwendung in der Raumluftaufbereitung in Operationssälen und Aufwachräumen relevante Konzentrationsbereich von 50 – 1000 ppm wurde bei 25 °C und einem Druck von 1 bar analysiert. Zudem wurde die Desorption der beladenen Adsorbentien in reinem Stickstoff bei verschiedenen Temperaturen vermessen.

Es konnte gezeigt werden, dass die Adsorptions- und Desorptionseigenschaften der halogenierten Ether zum Teil deutlich differieren und sich darüber hinaus von den nicht

halogenierten Ethern unterscheiden. Bei allen vermessenen Stoffsystemen haben die Mikroporen im Größenbereich unterhalb von 1 nm und deren Struktur einen maßgeblichen Einfluss auf die Lage des Adsorptionsgleichgewichts und auf die Kinetik des Systems.

Bei der Adsorption an den Aktivkohlen dominieren Dispersionswechselwirkungen. Die Aktivkohlen haben eine breitere Porenradienverteilung und sind damit energetisch heterogener als die Zeolithe. Aufgrund des geringeren Anteils sehr enger Poren ist die Kapazität im untersuchten Konzentrationsbereich niedriger. Eine Ausnahme ist Sevofluran, das eine größere Fläche für Dispersionswechselwirkungen bietet.

Am polaren Zeolith 13X-APG dominieren starke Wechselwirkungen der Adsorptivmoleküle mit den Kationen des Zeolithen. Dies führt zu hohen Adsorptionskapazitäten für alle Adsorptive. Im untersuchten Konzentrationsbereich wird eine Sättigung erreicht, sodass die Größe der Kapazitäten maßgeblich durch die Dichte der Adsorbatphase bestimmt wird. Bei der Adsorption im 13X-Zeolith kommen neben den Wechselwirkungen mit der Adsorbensoberfläche auch laterale Wechselwirkungen unter den Adsorptivmolekülen zum Tragen.

Für Isofluran und Desfluran sowie die nicht halogenierten Diethylether und Methylpropylether weisen die dealuminierten MFI-Zeolithe hohe Kapazitäten auf. Die engen Tunnel bieten die Möglichkeit, mit der Adsorbensoberfläche in mehrere Raumrichtungen Wechselwirkungen auszubilden. Dabei weist die schnelle Desorption darauf hin, dass der primäre Mechanismus die Dispersionswechselwirkung ist. Die Kohlenwasserstoffether und das Desfluran können hierbei mehr Poren besetzen als das mutmaßlich starrere Isofluran und das verzweigte MTBE. Sevofluran ist aufgrund seiner Sperrigkeit sterisch gehindert (siehe Abschnitt 3.1.1 und 3.2.1). Der Einfluss lateraler Wechselwirkungen spielt bei MFI-Zeolithen eine untergeordnete Rolle aufgrund der „end-to-end-configuration“ [129], durch die Wechselwirkungen mit der Adsorbensoberfläche dominanter sind.

4.1.2 Neu synthetisierte Adsorbentien

Die von den Projektpartnern in Hamburg (AG Fröba) und Leipzig (AG Enke) synthetisierten Adsorbentien wurden, um die zeitkritische Nutzung der Hauptanlage zu optimieren und eine einfache Selektion der vielversprechenden Chargen zu ermöglichen, zunächst mit der in Abschnitten 3.3 und 3.4 beschriebenen Screening-Methode untersucht. Erst in einem zweiten Schritt wurden die vielversprechendsten Materialien in der Hauptanlage analog zu den kommerziellen Adsorbentien analysiert. Für die Screening-Versuche wurde Isofluran als Adsorptiv gewählt, da es wegen seiner physikalischen Eigenschaften (siehe Abschnitt 3.2) wie Dampfdruck und Molekülgröße besser als Desfluran oder Sevofluran für die Anwendung in der Screening-Apparatur geeignet war. Die zu Sevofluran relativ geringe Größe gewährt

den Zugang zu mikroporösen Systemen und der moderate Dampfdruck erlaubt den Betrieb ohne extreme Verdampfungstemperaturen, wie sie Desfluran erfordert.

Screening-Messungen neuartiger Adsorbentien

Die Ergebnisse der Screening-Versuche sind in Abbildung 4-13 dargestellt. Da die Adsorbentien sehr unterschiedlich große innere Oberflächen aufweisen (siehe Abschnitt 3.1), wurde zunächst eine Normierung auf die BET-Oberfläche vorgenommen. Diese Darstellung zeigt, dass unabhängig von der Funktionalisierung die klassischen PMO (periodisch mesoporöse Organosilica) geringere Kapazitäten für Isofluran haben als die MOS (mikroporöse Organosilica). Dies spiegelt die Erkenntnisse aus den Betrachtungen in Abschnitt 4.1.1 wieder, dass die Fluranadsorption durch Mikroporen im Bereich des kritischen Moleküldurchmessers begünstigt wird.

Bei Betrachtung der PMO ist zu erkennen, dass die Funktionalisierung mit Fluor eine Oberfläche schafft, die weniger gut für die Wechselwirkungen mit Isofluran geeignet ist als die Funktionalisierung mit Benzol oder Divinylbenzol. Dies stützt die Erkenntnisse, die durch die Untersuchungen der verschiedenen Adsorptive an den kommerziellen Adsorbentien gewonnen worden sind. Das schwer zu polarisierende Fluoratom sorgt für relativ schwache Dispersionswechselwirkungen. Dieser Einfluss ist auch auf die Adsorbensoberfläche übertragbar.

Die in jeder Funktionalisierung vorhandenen Benzolgruppen weisen Quadrupolmomente auf, mit denen das polare Isofluranmolekül Wechselwirkungen des Typs Quadrupol – Dipol ausbilden kann. Dabei kann dieser Wechselwirkungsmechanismus unterschiedlich stark durch die angelagerten Substituenten beeinflusst werden (siehe Abschnitt 3.1.3 Abbildung 3-10). Substituenten, die zu einer Erhöhung der Elektronendichte im Benzolring führen, sollten das Quadrupolmoment und damit die Wechselwirkung mit dem Adsorptiv stärken. Umgekehrt würden Substituenten, die die Elektronendichte reduzieren, zu einer schwächeren Wechselwirkung führen. Die Substituenten Fluor, Chlor und die Aminogruppe üben jeweils einen induktiven und einen mesomeren Effekt aus, der die Elektronendichte der π -Elektronenwolke des Benzolringes und somit auch dessen Quadrupolmoment beeinflussen kann. Dabei haben alle drei Substituenten einen elektronenziehenden induktiven Effekt (-I-Effekt) und einen elektronenschiebenden mesomeren Effekt (+M-Effekt). Somit ist nicht eindeutig zu sagen, in welcher Form die Wechselwirkung von den Substituenten beeinflusst wird. Bei isolierter Betrachtung der Messergebnisse scheint die Fluorfunktionalisierung in Kopplung mit den anderen vorliegenden Mechanismen wie der schwächeren Dispersionswechselwirkung einen negativen Einfluss auszuüben.

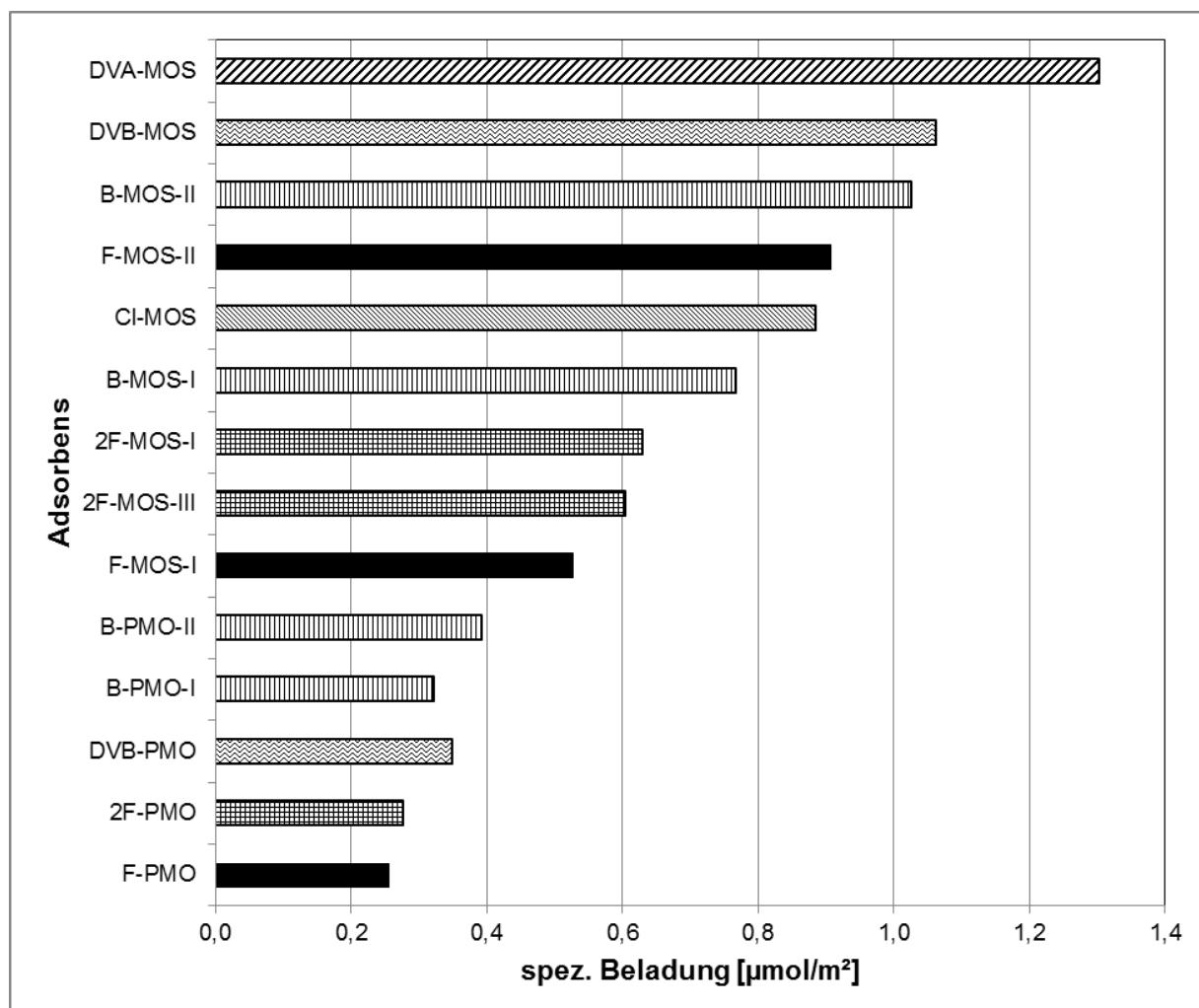


Abbildung 4-13: Screening-Ergebnisse mit Isofluran bei 1000 ppm, 1 bar und 25 °C; Schraffur rechts – Divinylanilin, Schraffur zick zack – Divinylbenzol, Schraffur gerade – Benzol

Bei Betrachtung der MOS zeigt das mit Divinylanilin funktionalisierte DVA-MOS die höchste Kapazität für Isofluran. Dies legt zunächst die Vermutung nah, dass das Anästhetikum eine besonders gute Wechselwirkung mit der NH₂-Gruppe ausbilden kann. Denkbar ist es, dass eine Wasserstoffbrückenbindung mit dem halogenierten Ether entsteht. Es ist, wie zuvor erläutert, nicht klar, in welcher Weise die Quadrupol-Dipol-Wechselwirkung mit den π-Elektronen des Benzolrings durch die Aminogruppe beeinflusst wird. Somit kann dieser Beitrag nicht beurteilt werden.

Die Porengrößenverteilungen der MOS (Abbildung VII-1 bis Abbildung VII-6) zeigen jedoch, dass der Anteil an Mikroporen, die auch bei den kommerziellen Adsorbentien die Adsorption bestimmen, bei den MOS sehr stark variiert. Um den Einfluss der unterschiedlichen Funktionalisierungen bei den MOS zu verdeutlichen, wurden die Messergebnisse der Adsorbentien mit signifikanten Mikroporenanteilen auf das Volumen der Mikroporen normiert. So wird die tatsächlich relevante Oberfläche in den Mikroporen besonders genau betrachtet. Die Ergebnisse dieser Normierung sind Abbildung 4-14 zu entnehmen.

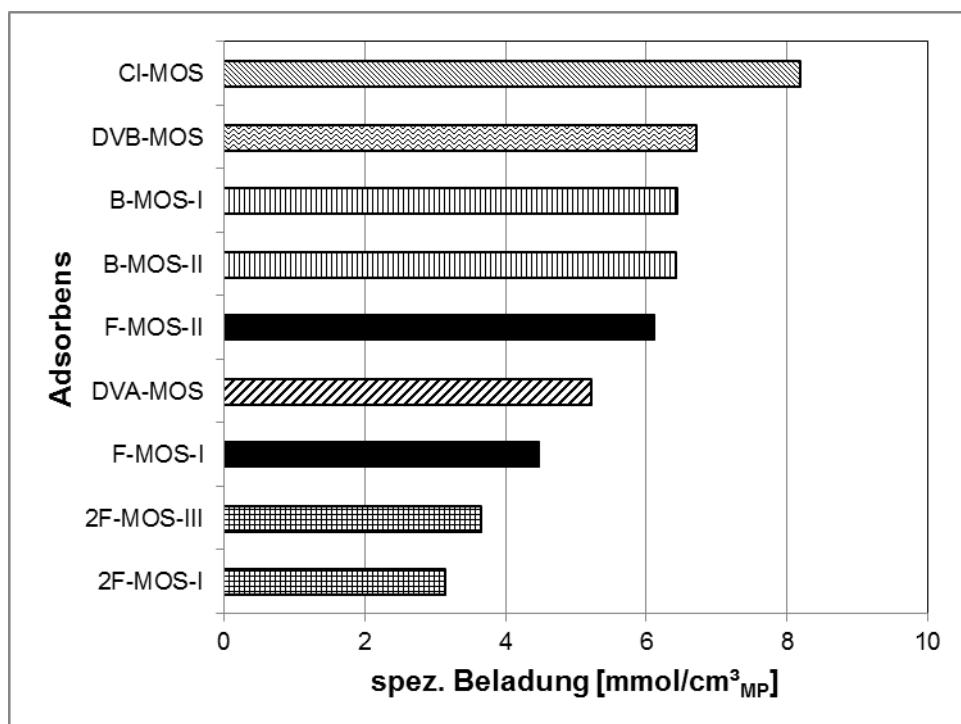


Abbildung 4-14: Screening-Ergebnisse mit Isofluran bei 1000 ppm, 1 bar und 25 °C; Schraffur rechts – Divinylanilin, Schraffur zick zack – Divinylbenzol, Schraffur gerade – Benzol

Die bifluorierten Materialien zeigen im Screening die niedrigste Kapazität für Isofluran. Die hohe Konzentration der schwer polarisierbaren Fluoratome auf der Oberfläche der Adsorbentien lässt nur relativ schwache Dispersionswechselwirkungen zu. Die Funktionalisierung mit Divinylanilin weist eine ähnliche Kapazität auf wie die monofluorierten Adsorbentien. Mit Benzol und Divinylbenzol funktionalisierte MOS zeigen höhere Kapazitäten. Ähnlich wie auf der zumeist unpolaren Oberfläche von Aktivkohlen können im Stoffsystem Isofluran mit B-MOS und DVB-MOS schwache Dispersionswechselwirkungen auftreten (siehe Abschnitt 4.1.1). Hinzu kommen jedoch die Wechselwirkungen des Typs Quadrupol – Dipol, die ohne weitere Funktionalisierungen ungestört ausgebildet werden können. Wie bereits bei den PMO beschrieben ist jedoch die Kombination der Abschwächung der Dispersionswechselwirkungen durch Fluor und die Beeinflussung des π -Elektronensystems in Summe nachteilig für die Fluranadsorption.

Die höchste Kapazität zeigt das chlorierte CI-MOS. Es ist zu vermuten, dass das Isofluran mit dem gut polarisierbaren Chloratom auf der Oberfläche eine stärkere Dispersionswechselwirkung eingeht. Je nach Anordnung ist es so denkbar, dass sowohl das im Adsorptivmolekül befindliche Chloratom als auch die auf der Oberfläche selbst befindlichen Chloratome die Bindung gleichzeitig positiv beeinflussen. Eine gleichzeitig in Bezug auf die Kapazitäten der fluorierten Materialien zu vermutende negative Beeinflussung der Quadrupol-Dipol-Wechselwirkungen mit dem Benzolring scheint kompensiert zu werden.

Untersuchungen der MOS in der Hauptanlage

Mit Hilfe der Screening-Versuche konnte festgestellt werden, dass unabhängig von der chemischen Funktionalisierung der Oberfläche die Adsorption durch die strukturelle Eigenschaft eines großen Anteils an Mikroporen begünstigt wird. Somit wurden für eine Messung vollständiger Isothermen im Konzentrationsbereich von 50 – 1000 ppm ausschließlich mikroporöse MOS ausgewählt.

Adsorptionsuntersuchungen mit Isofluran an halogenierten MOS

Abbildung 4-15 zeigt die Isothermen von Isofluran an den neu synthetisierten halogenierten Cl-MOS, F-MOS-II und 2F-MOS-I. Hier zeigt sich wie im Screening (siehe Abbildung 4-14), dass im betrachteten Konzentrationsbereich das chlorierte Adsorbens die höchste Kapazität für Isofluran aufweist. Die zweithöchste Beladung zeigt das einfach fluorierte F-MOS-I. Das zweifach fluorierte Adsorbens zeigt erwartungsgemäß die niedrigsten Beladungen über den gesamten Messbereich. Diese Ergebnisse untermauern die bei der Untersuchung der kommerziellen Adsorbentien formulierten Beobachtungen zum Einfluss der unterschiedlichen Halogenierung auf die Dispersionswechselwirkungen. Eine Zunahme der Anzahl von Fluoratomen auf der Adsorbensoberfläche bewirkt eine Abschwächung der Wechselwirkung. Chloratome schaffen hingegen die Möglichkeit, stärkere Dispersionswechselwirkungen auszubilden.

Die Beladungen bei 1000 ppm liegen durchgehend in der Größenordnung der Screening-Messungen. Die geringen Abweichungen sind mit der Inhomogenität der Proben zu erklären. Auch bei stichprobenartig durchgeführten Reproduktionsmessungen der Stickstoffisotherme wurden deutliche Unterschiede festgestellt. Im Gegensatz zu den Aktivkohlen konnten die Proben der neu synthetisierten Adsorbentien nicht zur Homogenisierung geteilt und gemahlen werden, da nur wenige Milligramm von jedem Material synthetisiert wurden.

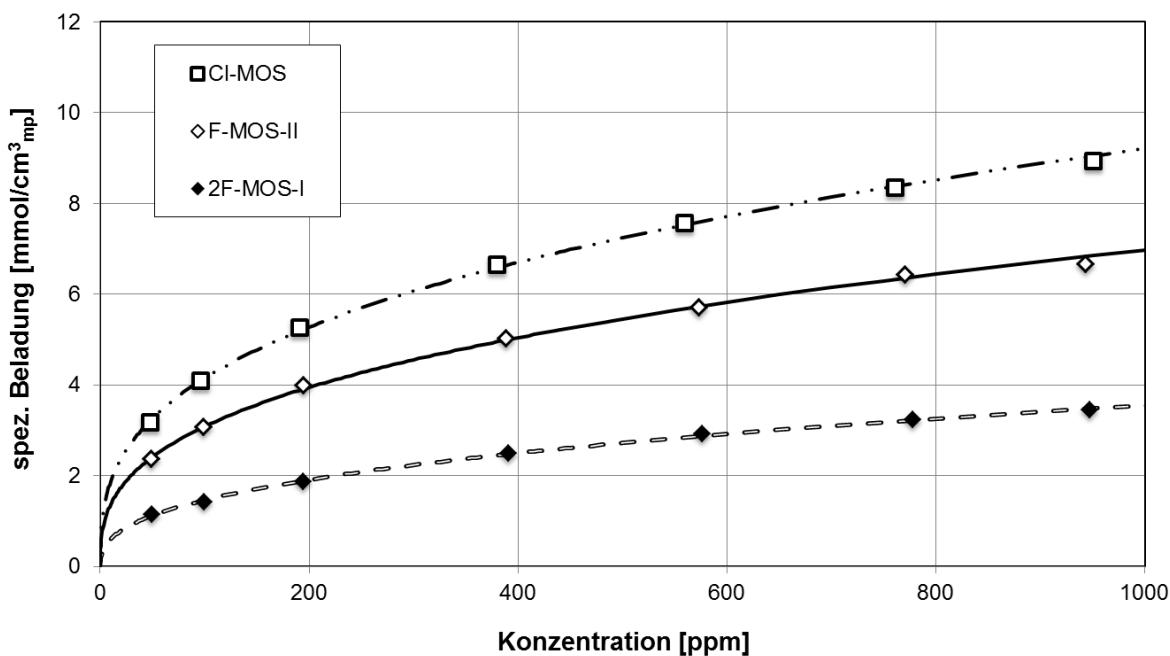


Abbildung 4-15: Adsorptionsisothermen von Isofluran an den halogenierten MOS CI-MOS, F-MOS-II und 2F-MOS-I bei 25 °C und 1 bar

Alle Isothermen lassen sich gut mit der Freundlich-Gleichung beschreiben. Dies spiegelt die breite Verteilung der energetischen Wertigkeit der Adsorptionsplätze aufgrund der breiten Porenradienverteilung auf den MOS. Die jeweils an die Messwerte angepassten Parameter und Regressionskoeffizienten sind in Tabelle 4-7 aufgelistet.

Tabelle 4-7: Isothermenparameter und Regressionskoeffizienten der Adsorption von Isofluran an den halogenierten MOS CI-MOS, F-MOS-I und 2F-MOS-I bei 25 °C und 1 bar

Isothermenmodell	Adsorptiv	Adsorbens	K [mmol/(cm³·ppm ⁿ)]	n [-]	R ²
Freundlich	Isofluran	CI-MOS	0,841	0,346	0,999
		F-MOS-II	0,606	0,354	0,998
		2F-MOS-I	0,248	0,385	0,998

Desorption mit Isofluran an halogenierten MOS

Abbildung 4-16 zeigt das Ergebnis der Desorptionsuntersuchungen des Anästhetikums von den neuartigen CI-MOS, F-MOS-II und 2F-MOS-I. Bereits nach dem Segment bei 25 °C ist ein signifikanter Beladungsrückgang bei allen drei Adsorbentien zu verzeichnen. Im Stickstoffstrom ohne Adsorptiv fällt die Beladung am CI-MOS auf 8 % des Ausgangswerts nach der Adsorption. Am F-MOS-II reduziert sie sich auf etwa 7 % der Kapazität. Beim zweifach fluorierten 2F-MOS-II fällt die Beladung sogar auf lediglich 3 % des Ausgangswerts.

Die schnelle Desorption des Isoflurans von den MOS lässt darauf schließen, dass unabhängig von der Funktionalisierung relativ schwache Dispersionswechselwirkungen die Adsorption bestimmen. Diese sind bei der chlorierten Oberfläche stärker als auf den fluorierten Oberflächen. Neben der niedrigsten Kapazität weist das bifluorierte Adsorbens den prozentual höchsten Masseverlust im ersten Segment auf, was die These abermals stützt. Zudem legt das Phänomen die Vermutung nahe, dass die Substituenten den Einfluss stärkerer Wechselwirkungen zwischen dem Quadrupol des Benzolrings und dem polaren Isofluran schwächen. Im Anschluss an das Segment bei 75 °C ist die Desorption an allen drei Adsorbentien jeweils vollständig abgeschlossen.

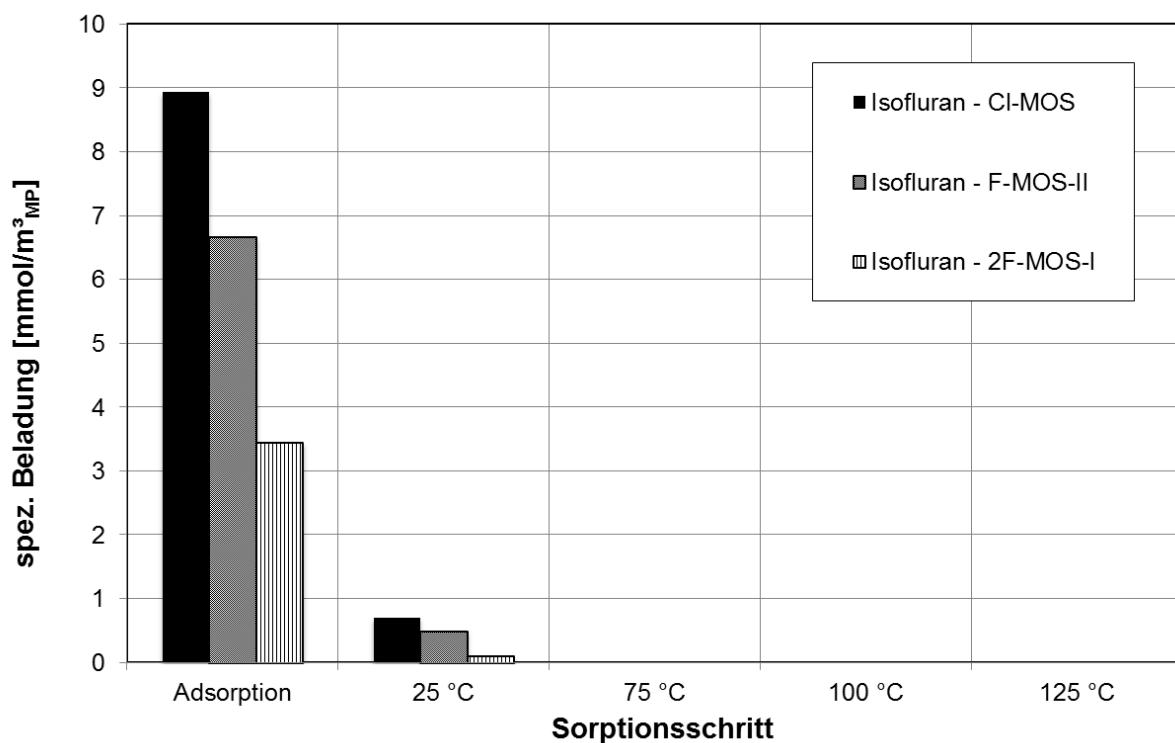


Abbildung 4-16 Spezifische Beladung der halogenierten MOS Cl-MOS, F-MOS-I und 2F-MOS-I mit Isoflurane nach Adsorption bei 1000 ppm und Desorption im Temperaturintervall 25 – 125 °C und 1 bar

Adsorption von Isoflurane an nicht halogenierten MOS

Abbildung 4-17 zeigt die Isothermen der Adsorption von Isoflurane an den nicht halogenfunktionalisierten MOS. Die mit Benzol und Divinylbenzol funktionalisierten Adsorbentien DVB-MOS, B-MOS-I und B-MOS-II haben sehr ähnliche Beladungswerte wie das monofluorierte Adsorbens. Dies steht im Widerspruch zu den bisher gemachten Beobachtungen, wonach die Fluorfunktionalisierung die Möglichkeit der Ausbildung von Wechselwirkungen des Typs Quadrupol – Dipol einschränkt und eine Schwächung der Dispersionswechselwirkungen nach sich ziehen sollte. Eine mögliche Erklärung könnte in einer inhomogenen Qualität der Adsorbentien liegen. Ein deutlich differenzierender Anteil der Mikroporen könnte die negativen Effekte der Fluorierung ausgleichen.

Während bei den niedrigsten Konzentrationen die mit Divinylanilin funktionalisierte Probe DVA-MOS ebenfalls gleiche Kapazitäten aufweist, verläuft die Isotherme später flacher und zeigt eine niedrigere Kapazität bei den höheren vermessenen Konzentrationen. Dieser Effekt ist bislang nicht plausibel zu erklären. Das Zusammenspiel von Dispersionswechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindung und den Auswirkungen des + M-Effekts und des - I-Effekts des Substituenten auf die Wechselwirkungen des Typs Quadrupol – Dipol des Benzolrings mit Isofluran ist hierbei so komplex, dass die resultierende Isothermenform nicht eindeutig zu erklären ist. Hier wiederholen sich bereits im Screening gemachte Beobachtungen. Analog zu den halogenierten MOS zeigen die Adsorbentien bei 1000 ppm ähnliche Kapazitäten, wie sie im Screening bereits festgestellt werden konnten.

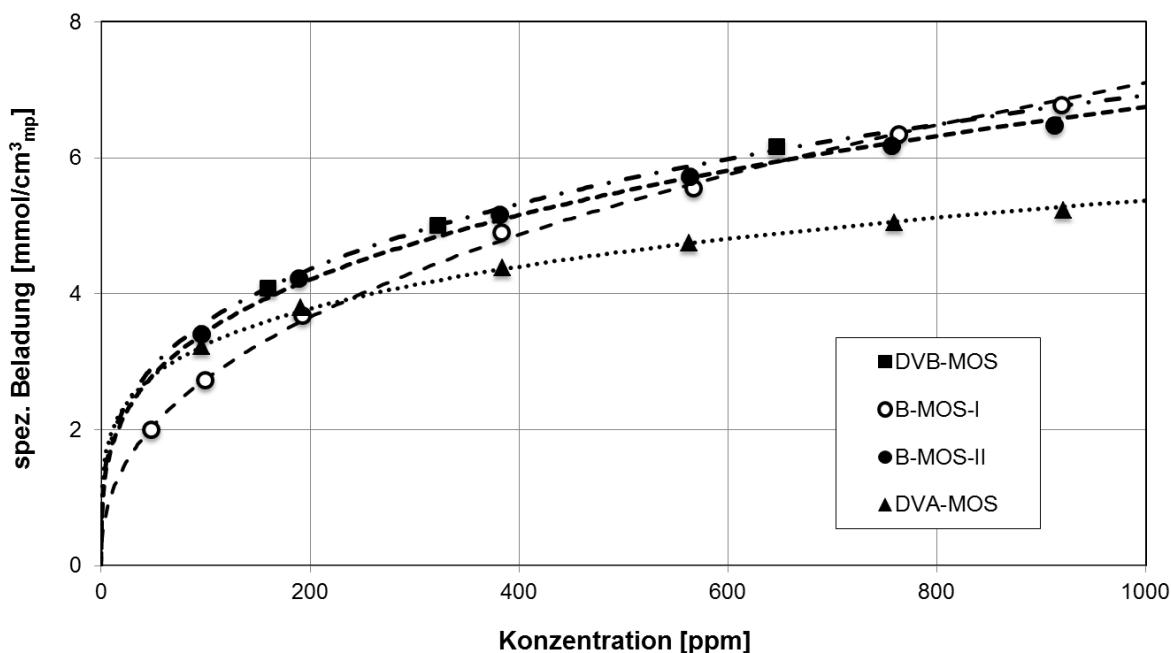


Abbildung 4-17: Adsorptionsisothermen von Isofluran an den halogenierten MOS DVB-MOS, B-MOS-I und B-MOS-II sowie DVA-MOS bei 25 °C und 1 bar

Die Messwerte lassen sich gut durch die Freundlich-Gleichung beschreiben. Die aus Anpassung an die Messdaten gewonnenen Isothermenparameter sind in Tabelle 4-8 zusammen mit den Regressionskoeffizienten gelistet.

Tabelle 4-8: Isothermenparameter und Regressionskoeffizienten der Adsorption von Isofluran an DVB-MOS, B-MOS-I und -II sowie DVA-MOS bei 25 °C und 1 bar

Isothermenmodell	Adsorptiv	Adsorbens	K [mmol/(cm ³ ·ppm ⁿ)]	n [-]	R ²
Freundlich	Isofluran	DVB-MOS	0,956	0,286	0,999
		B-MOS-I	0,410	0,412	0,999
		B-MOS-II	0,891	0,293	0,998
		DVA-MOS	1,189	0,218	0,999

Desorptionsuntersuchungen an nicht halogenierten MOS

Abbildung 4-18 zeigt die Isofluranbeladung der nicht halogenierten MOS nach dem Adsorptionssegment sowie den angeschlossenen Desorptionssegmenten. DVB-MOS, B-MOS-I, B-MOS-II und DVA-MOS weisen alle einen signifikanten Beladungsrückgang auf. Bei DVB-MOS sinkt die Beladung binnen der ersten zehn Stunden im trockenen Stickstoffstrom auf 10 % der nach der Adsorption bei 1000 ppm vorhandenen Beladung. Die Beladung des B-MOS-I fällt auf 14 % des ursprünglichen Werts. B-MOS-II behält nach dem ersten Desorptionssegment 18 % seiner Beladung. DVA-MOS weist den geringsten Beladungsrückgang auf 23 % des Ausgangswerts auf. Die schnelle Desorption von allen Adsorbentien zeigt abermals die dominante Rolle der Dispersionswechselwirkungen auf die Adsorption.

Die Reihenfolge der Desorptionsgeschwindigkeit von Isofluran korreliert nicht mit der Reihenfolge der Kapazitäten der nicht halogenfunktionalisierten MOS. Dies kann auf strukturelle Unterschiede innerhalb des Poresystems hinweisen, durch die die Diffusionsgeschwindigkeiten unterschiedlich ausgeprägt sind. Zudem ist es denkbar, dass die nach dem Segment bei 25 °C noch vorhandenen Isofluranmoleküle auf wenigen, energetisch besonders hochwertigen Plätzen in Mikroporen, die innerhalb der Größenordnung des Isofluranmoleküls liegen, adsorbiert sind. Bei DVB-MOS, B-MOS-I und B-MOS-II gibt es keine Substituenten, die – wie im Falle der halogenierten MOS gefunden wurde – einen negativen Einfluss auf die Wechselwirkungen vom Typ Quadrupol – Dipol zwischen Benzolring und Isofluran ausüben. Dies könnte ein weiterer Grund für die höheren Restbeladungen sein.

Bei dem ebenfalls mit einem Substituenten versehenen DVA-MOS, das die höchste Restbeladung aufweist, ist es möglich, dass ähnlich wie im Falle der durch die Chlorsubstitution entstehende Möglichkeit stärkerer Dispersionswechselwirkungen einzelne

Moleküle stärkere Wasserstoffbrückenbindungen mit den Anilin-Gruppen eingehen und die Beeinflussung der Quadrupol-Dipol-Wechselwirkungen überkompensieren.

Nach dem Segment bei 75 °C ist Isofluran von allen Adsorbentien vollständig desorbiert. Somit wird die These der relativ schwachen Wechselwirkungen weiter gestützt.

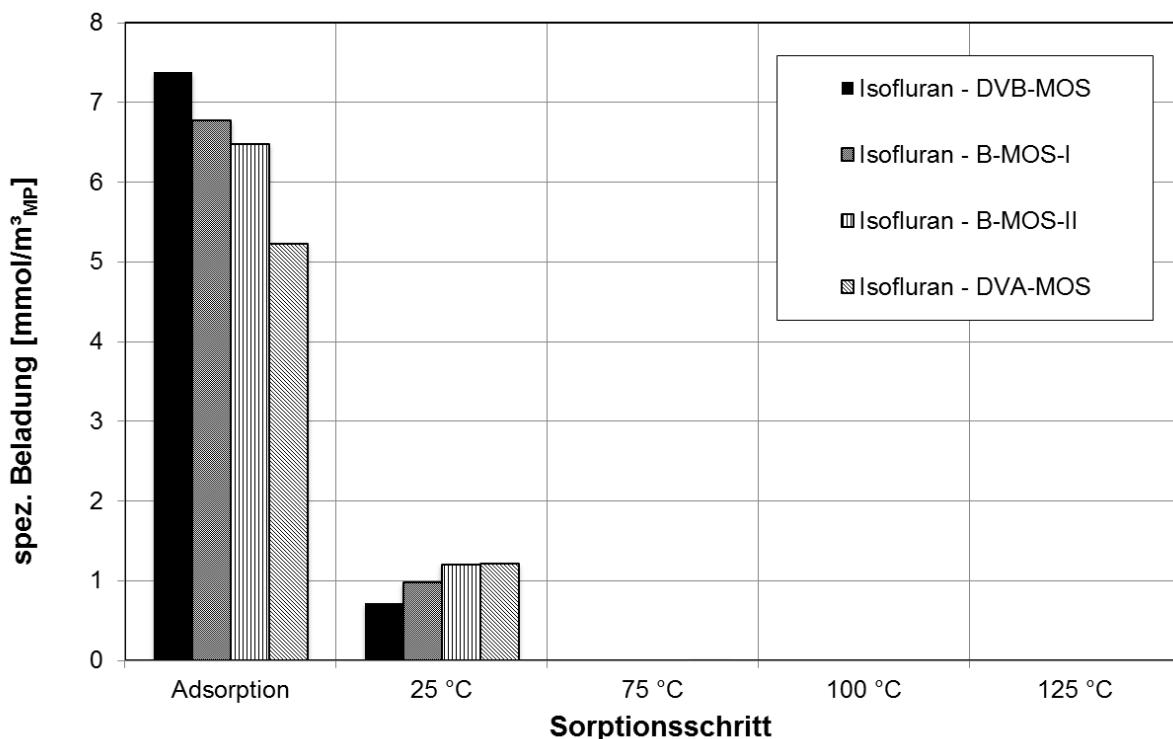


Abbildung 4-18: Spezifische Beladung von DVB-MOS, B-MOS-I, B-MOS-II und DVA-MOS mit Isofluran nach Adsorption bei 1000 ppm und Desorption im Temperaturintervall 25 – 125 °C und 1 bar

Zusammenfassung – neuartige Adsorbentien

Die durch die Projektpartner synthetisierten Adsorbentien zeigen durchweg niedrigere Kapazitäten für Isofluran als die kommerziell erhältlichen Adsorbentien. Dennoch geben die Ergebnisse Aufschluss über Mechanismen bei der Fluranadsorption. So wurde bestätigt, dass Mikroporen ausschlaggebend für die Adsorption des halogenierten Ethers Isofluran sind. Die teilweise mikroporösen MOS zeigten deutlich höhere Beladungen als die exklusiv mesoporösen PMO. Zudem wurde der Einfluss der Oberflächenfunktionalisierung analysiert. Wie bereits im Vergleich der Adsorption von Desfluran und Isofluran an den kommerziellen Adsorbentien festgestellt, verstärken Chloratome die Dispersionswechselwirkungen. Neben Dispersionswechselwirkungen unterschiedlicher Stärke spielen auch Wechselwirkungen des Typs Quadrupol – Dipol zwischen dem Benzolring und dem polaren halogenierten Ether eine Rolle bei der Adsorption an Organosilica. Die Elektronendichte im Ring und damit die Stärke des Quadrupols wird durch elektronenschiebende mesomere und elektronenziehende induktive Effekte der Substituenten beeinflusst. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass die

Beeinflussung insgesamt eine Schwächung der Wechselwirkung nach sich zieht. Aufgrund der hohen Komplexität des Zusammenwirkens mehrerer Wechselwirkungsmechanismen, die wiederum von den strukturellen Eigenschaften der Adsorbentien beeinflusst werden, ist hierzu keine genauere Aussage möglich. Die Auswertungen der Desorptionsversuche attestieren eine dominante Rolle der schwachen Dispersionswechselwirkungen für die Fluransorption.

4.2 Fluranadsorption aus feuchter Luft – Zweikomponentensystem

Für die Reinigung feuchter Umgebungsluft in Operationssälen ist es notwendig, den Einfluss der Wasserkoadsorption auf die Leistung des Adsorbens zu berücksichtigen. Um Keimbildung zu minimieren, wird die Feuchtigkeit von Operationsräumen stets kontrolliert. So darf der Feuchtigkeitsgehalt in einem Operationssaal gemäß der deutschen, schweizerischen und österreichischen Gesellschaft für Krankenhaushygiene 50 % der relativen Luftfeuchtigkeit nicht überschreiten [130]. In anderen europäischen Ländern liegen die maximalen Werte bei 60 % relativer Feuchte [131]. Diese beiden Wassergehalte der Raumluft wurden daher gewählt, um die Adsorption von Isofluran bei feuchter Atmosphäre zu untersuchen.

Für die Untersuchungen wurde der Käfigzeolith 13X-APG, der dealumiinierte Tunnelzeolith HCZP800E, die mikroporöse Aktivkohle D47 sowie die mesoporösere Aktivkohle C40 verwendet. An allen Materialien wurden in einem ersten Schritt Wasserdampfisothermen im Bereich von 10 % bis 80 % relativer Feuchte vermessen. Anschließend wurde die Kapazität der Adsorbentien für Isofluran bei 50 % und 60 % relativer Feuchte untersucht. Abschließend wurde versucht, die Adsorption zu modellieren, um zu prüfen, ob die komplexe Zweikomponentenmessung aus einfacher zu erhaltenden Reinstoffdaten vorhergesagt werden kann.

4.2.1 Wasserdampfadsorption

Abbildung 4-19 zeigt die Wasserdampfisotherme am Zeolith 13X-APG. Diese wurden sowohl adsorptiv als auch desorptiv bestimmt. Ausschließlich thermodynamisch betrachtet, muss die Beladung bei einer Konzentration immer gleich sein, egal ob adsorptiv oder desorptiv bestimmt. Im Poresystem wird das System jedoch durch mechanische Einflüsse erweitert. Durch Kapillarkondensation können die Gleichgewichte durch hervorgerufen durch die Porenstruktur so richtungsabhängig (durch Adsorption oder Desorption gemessen) sein. Diese Richtungsabhängigkeit des Gleichgewichtes äußert sich dann durch eine Hysterese. Bereits bei einer relativen Feuchte von 10 % liegt eine hohe Beladung vor, die mit

zunehmendem Partialdruck nur noch wenig ansteigt. Es ist davon auszugehen, dass das polare Wassermolekül starke Wechselwirkungen vom Typ Kation - Dipol mit den im Zeolith eingelagerten Natriumionen eingeht. Durch die geringe Molekülgröße ist Wasser auch in der Lage, in die Sodalith-Käfige des Zeolithen einzudringen. Im Hohlraum der Kaverne können sich zudem größere Molekülcluster bilden, die einer Flüssigkeit gleich die Kaverne vollständig füllen. Der 13X-APG zeigt nur geringe Unterschiede zwischen der Kapazität bei Adsorption und Desorption.

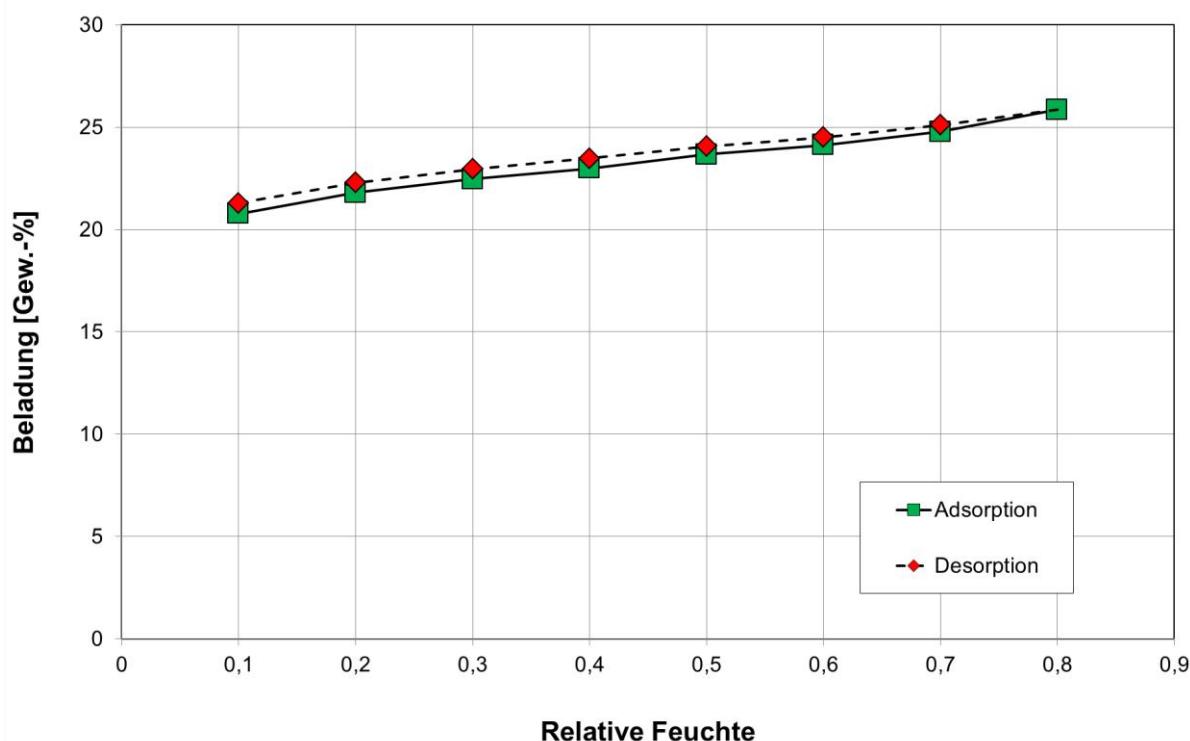


Abbildung 4-19: Wasserdampfisotherme an 13X-APG im Bereich von 10 % bis 80 % relativer Feuchte bei 25 °C und 1 bar

Abbildung 4-20 zeigt die Wasserdampfisotherme des MFI-Zeolithen HCZP800E. Der Zeolith weist die niedrigste Endbeladung bei 80 % relativer Feuchte aller in dieser Arbeit mit Wasserdampf untersuchten Adsorbentien auf. Im Gegensatz zum 13X-APG gibt es nur einen sehr geringen Anteil an Aluminiumatomen im Kristallgitter, deren negative Ladungen durch Wasserstoffionen ausgeglichen werden. Somit stehen nur wenige polare Bindungsstellen für Wasser zur Verfügung. Mit steigender relativer Feuchte nimmt die Kapazität des MFI-Zeolithen zu, bleibt jedoch deutlich unterhalb der Kapazität des Käfigzeolithen 13X-APG. In Regionen jenseits von 60 % relativer Feuchte ist es denkbar, dass der Anstieg der Beladung auf durch Kapillareffekte ausgelöste Kondensationserscheinungen zurückzuführen ist. Diese Annahme wird durch die auftretende Hysterese zwischen Adsorption und Desorption gestützt.

Die zumeist unpolaren Tunnel ermöglichen den Wassermolekülen keine in mehrere Raumrichtungen ausgeprägte Wechselwirkungen, wie es bei der Adsorption der halogenierten und nicht halogenierten Ether beobachtet werden konnte, da das Molekül deutlich kleiner ist.

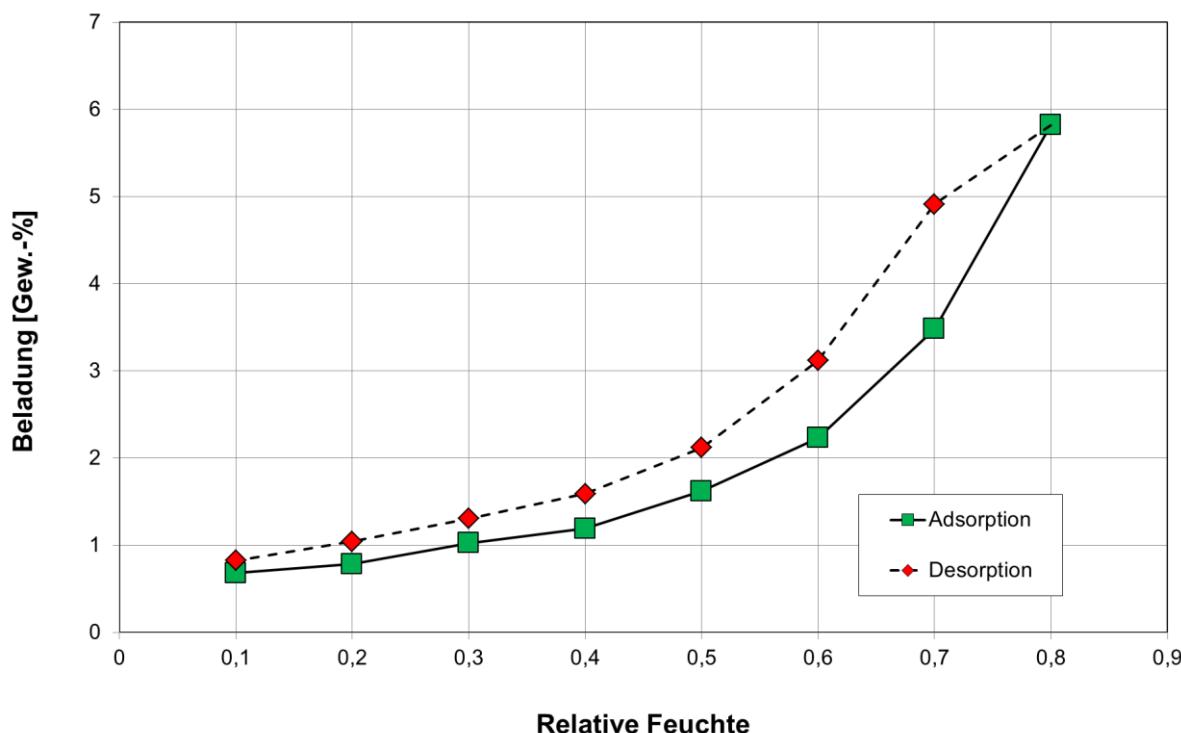


Abbildung 4-20: Wasserdampfisotherme an HCZP800E im Bereich von 10 % bis 80 % relativer Feuchte bei 25 °C und 1 bar

Die Aktivkohle D47 zeigt eine für Kohlen typische Wasserdampfisotherme. Wie in Abbildung 4-21 zu sehen ist, nimmt die Kohle bei niedriger relativer Feuchte kaum Wasser auf. Die vorwiegend unpolare Oberfläche bietet nur wenige Möglichkeiten für das kleine polare Wassermolekül, Wechselwirkungen auszubilden. In höheren Konzentrationsbereichen setzt dann eine für Aktivkohlen typische Kapillarkondensation ein (siehe Abschnitt 0). Die Wasserbeladung der D47 steigt schlagartig an und erreicht sehr hohe Absolutwerte. Das Poresystem ist mit flüssigem Wasser gefüllt. Dies wird auch durch die deutliche Hysterese bestätigt, die zwischen Adsorption und Desorption erkennbar ist.

Die zweite Aktivkohle C40 zeigt ein ähnliches Adsorptionsverhalten für Wasserdampf (Abbildung 4-22). Die Kapillarkondensation setzt bei etwas höherem Wasserpartialdruck ein als bei der mikroporösen D47, ist dann jedoch ausgeprägter. Dies spiegelt den größeren Anteil an Mesoporen in der C40 wieder. Auch die Aktivkohle C40 zeigt eine ausgeprägte Hysterese zwischen Adsorption und Desorption.

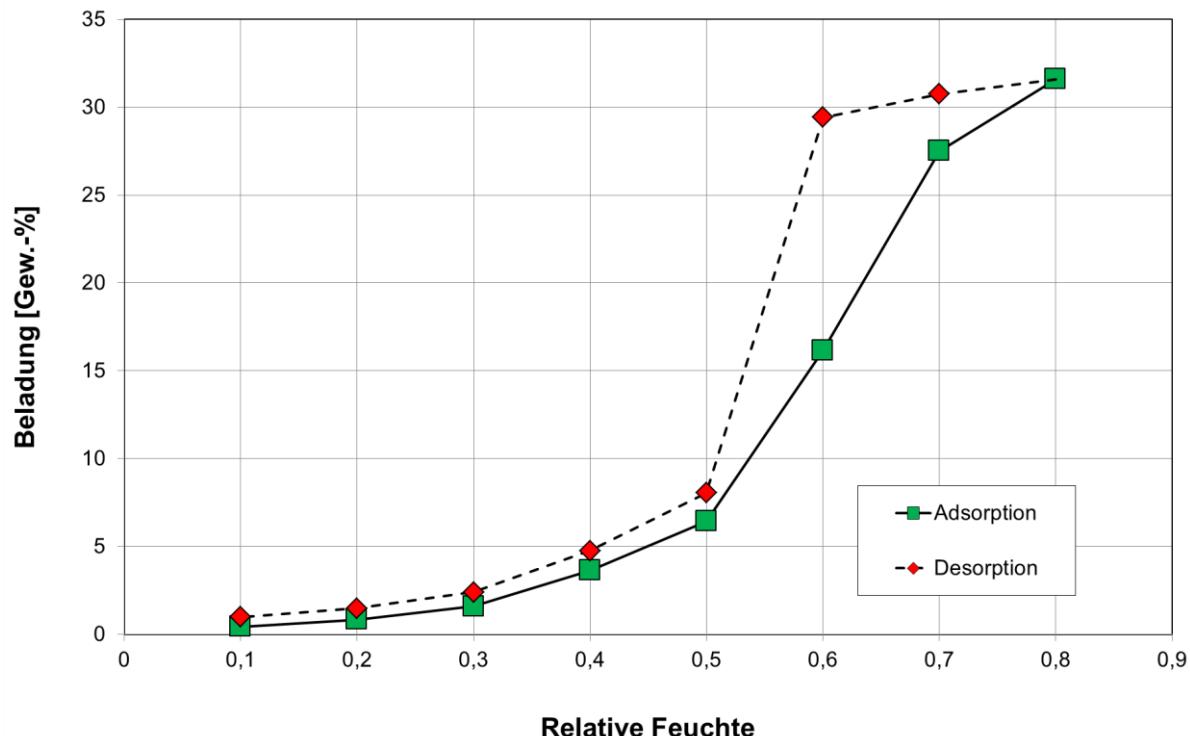


Abbildung 4-21: Wasserdampfisotherme an D47 im Bereich von 10 % bis 80 % relativer Feuchte bei 25 °C und 1 bar

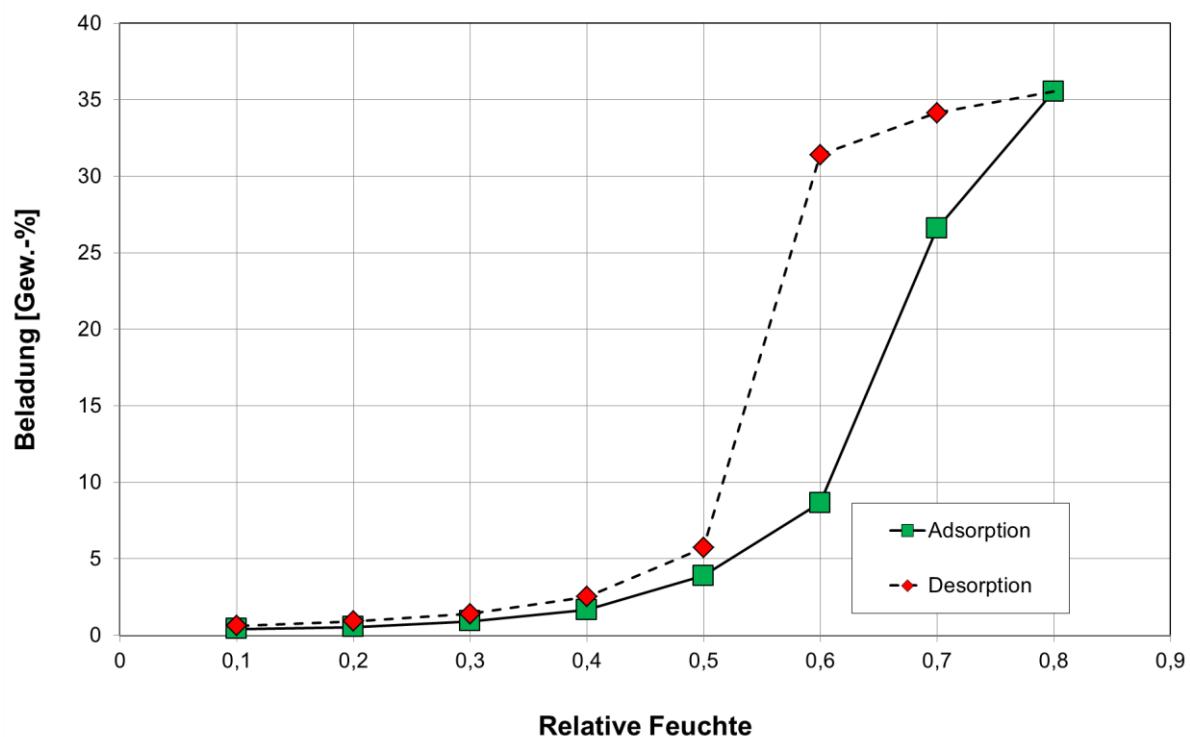


Abbildung 4-22: Wasserdampfisotherme an C40 im Bereich von 10 % bis 80 % relativer Feuchte bei 25 °C und 1 bar

4.2.2 Einfluss der relativen Feuchte auf die Adsorption von Isofluran

Die Reinstoffisothermen von Isofluran auf den Zeolithen 13X-APG und HCZP800E sowie auf den Aktivkohlen C40 und D47 in trockener Atmosphäre sind in Abschnitt 4.1.1 vorgestellt worden (Abbildung 4-1, Abbildung 4-5 und Abbildung 4-9). Im Folgenden werden diese Ergebnisse zum Vergleich der Unterschiede zwischen der Adsorption in trockener und feuchter Atmosphäre nochmals gezeigt.

Adsorption von Isofluran an Zeolithen in feuchter Atmosphäre

Abbildung 4-23 zeigt die Isothermen von Isofluran an den Zeolithen 13X-APG und HCZP800E in trockener und feuchter Atmosphäre bei 50 % und 60 % relativer Feuchte. Die an die Messdaten aus der feuchten Atmosphäre angepassten Isothermenparameter und Regressionskoeffizienten für den Zeolithen HCZP800E sind Tabelle 4-9 zu entnehmen. Da die Messwerte im Bereich des Beladungsplateaus noch etwas steigen, lassen sich die Verläufe besser mit der Freundlich-Gleichung als mit der Langmuir-Gleichung beschreiben. Die resultierenden Freundlich-Exponenten liegen jedoch weit außerhalb der üblichen Größenordnungen, da die Freundlich-Gleichung auf der Annahme beruht, dass unendlich viele Adsorptionsplätze zur Verfügung stehen, und somit zur physikalischen Beschreibung einer Sättigung ungeeignet ist. Hier liefert sie jedoch den mathematisch bessere Fit. Der Zeolith 13X-APG hat eine deutlich höhere Kapazität für das polare Isofluran in der trockenen Atmosphäre als der dealuminierte Zeolith HCZP800E. Das Molekül bildet starke Wechselwirkungen vom Typ Kation-Dipol mit den eingelagerten Natrium Kationen des Zeolithen aus (siehe Abschnitt 4.1.1). In feuchter Atmosphäre hat der 13X-APG nahezu keine Kapazität für Isofluran. Die Poren wurden im Vorbeladungssegment (siehe Abschnitt 3.4.2) mit Wasser gefüllt, dessen Wechselwirkungen im Zeolithen so stark sind, dass es nicht zur Verdrängung durch das Fluran kommt.

Tabelle 4-9: Isothermenparameter und Regressionskoeffizienten der Adsorption von Isofluran an HCZP800E bei relativen Feuchten von 50 % und 60 % bei 25 °C und 1 bar

Isothermenmodell	Adsorptiv / Adsorbens	Relative Feuchte	K [$\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{ppm}^n)$]	n [-]	R^2
Freundlich	Isofluran / HCZP800E	50 %	1,133	0,058	0,642
		60 %	1,068	0,070	0,582

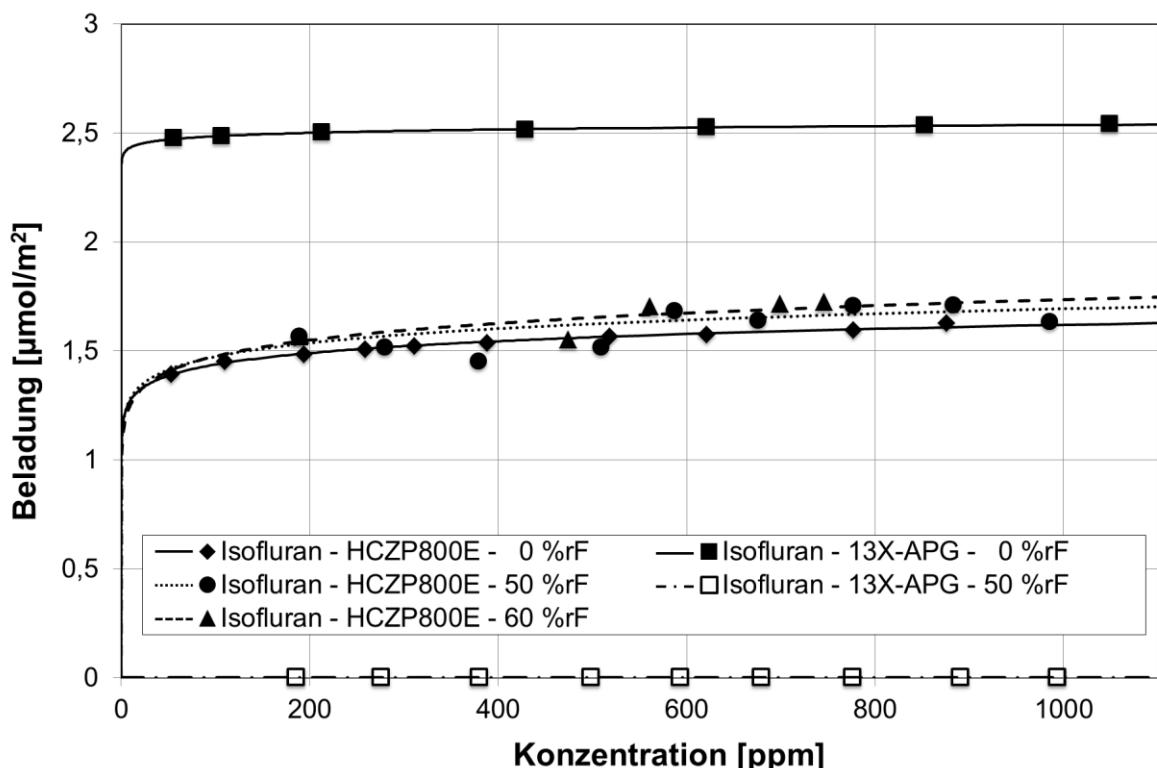


Abbildung 4-23: Adsorptionsisothermen von Isofluran an den Zeolithen 13X-APG und HCZP800E bei trockener Atmosphäre sowie 50 % und 60 % relativer Feuchte bei 25 °C und 1 bar

Im stark dealuminierten, unpolaren MFI-Zeolithen sind Dispersionswechselwirkungen in mehrere Raumrichtungen ausschlaggebend für die Adsorption von Isofluran. Hinzu kommen Wechselwirkungen vom Typ Dipol – induzierter Dipol (siehe Abschnitt 4.1.1). Im vermessenen Konzentrationsbereich beeinflusst Wasser die Adsorption des Isoflurans nicht. Die Kapazität des Zeolithen für Isofluran bleibt bei 50 % und 60 % relativer Feuchte im Vergleich zur trockenen Atmosphäre unverändert. Wasser – als sehr kleines und polares Molekül – kann ebenso wie das Isofluran keine starken Wechselwirkungen mit der unpolaren Zeolithoberfläche eingehen. Es kommt bei den betrachteten relativen Feuchten noch nicht zu einer Kondensation aufgrund von Kapillarkräften in Mesoporen wie etwa bei Aktivkohlen (siehe Abschnitt 4.2.1). Diese würde die Zugangsporen blockieren und die Adsorption des Isoflurans verhindern. Aufgrund der geringeren Molekülgröße wird die Stärke der durch die Wassermoleküle hervorgerufenen Wechselwirkungen mit der Zeolithoberfläche geringer sein als die der Isofluranmoleküle, sodass Wasser die Kapazität des Isoflurans kaum beeinflussen kann.

Wie in Abschnitt 4.1.1 beschrieben kann Isofluran aufgrund der Steifigkeit des Moleküls, die durch das Chloratom verursacht wird, vermutlich nur Adsorptionsplätze in den geraden Tunneln des MFI-Zeolithen belegen, während es in die sinusförmigen Tunnel nicht eindringt. Das kleinere Wassermolekül kann jedoch auch Plätze in den sinusförmigen Tunneln

belegen. Somit liegt eine signifikante Wasserbeladung vor. Es kommt zu einer Koadsorption beider Moleküle, die auf unterschiedlichen Plätzen im Zeolith gebunden werden können.

Adsorption von Isofluran an Aktivkohlen in feuchter Atmosphäre

Abbildung 4-24 zeigt die Isothermen von Isofluran an der mikroporösen Aktivkohle D47 in trockener und feuchter Atmosphäre bei relativer Feuchte von 50 % und 60 %. Die angepassten Isothermenparameter und die zugehörigen Regressionskoeffizienten sind Tabelle 4-10 zu entnehmen.

Die Aktivkohle D47 hat einen höheren Anteil an Mikroporen als die Aktivkohle C40 (siehe Abschnitt 3.1.2). Bei der Adsorption von Isofluran findet man eine deutlich höhere Beladung sowohl in der trockenen Atmosphäre als auch bei einer relativen Feuchte von 50 %. Die Mikroporen sind für die Adsorption des Isoflurans an Aktivkohlen von großer Bedeutung, wie für die trockene Atmosphäre bereits diskutiert wurde (siehe Abschnitt 4.1.1). Bei einer relativen Feuchte von 50 % ist die Beladung des Isoflurans auf der Aktivkohle D47 bei kleinen Konzentrationen etwas niedriger als in der trockenen Atmosphäre. Mit zunehmender Konzentration des Isoflurans findet eine Verdrängung des adsorbierten Wassers durch das Isofluran statt. Am Ende des Messbereichs bei Konzentrationen von etwa 1000 ppm hat die Aktivkohle in etwa die gleiche Kapazität wie in der trockenen Atmosphäre. Das größere Isofluran geht offenbar stärkere Dispersionswechselwirkungen mit der unpolaren Aktivkohleoberfläche ein als das kleinere Wasser. Die Aktivkohle hat viele Mikroporen im Bereich des kritischen Moleküldurchmessers des Isoflurans. In diesen kann Isofluran Wechselwirkungen in mehrere Raumrichtungen ausbilden.

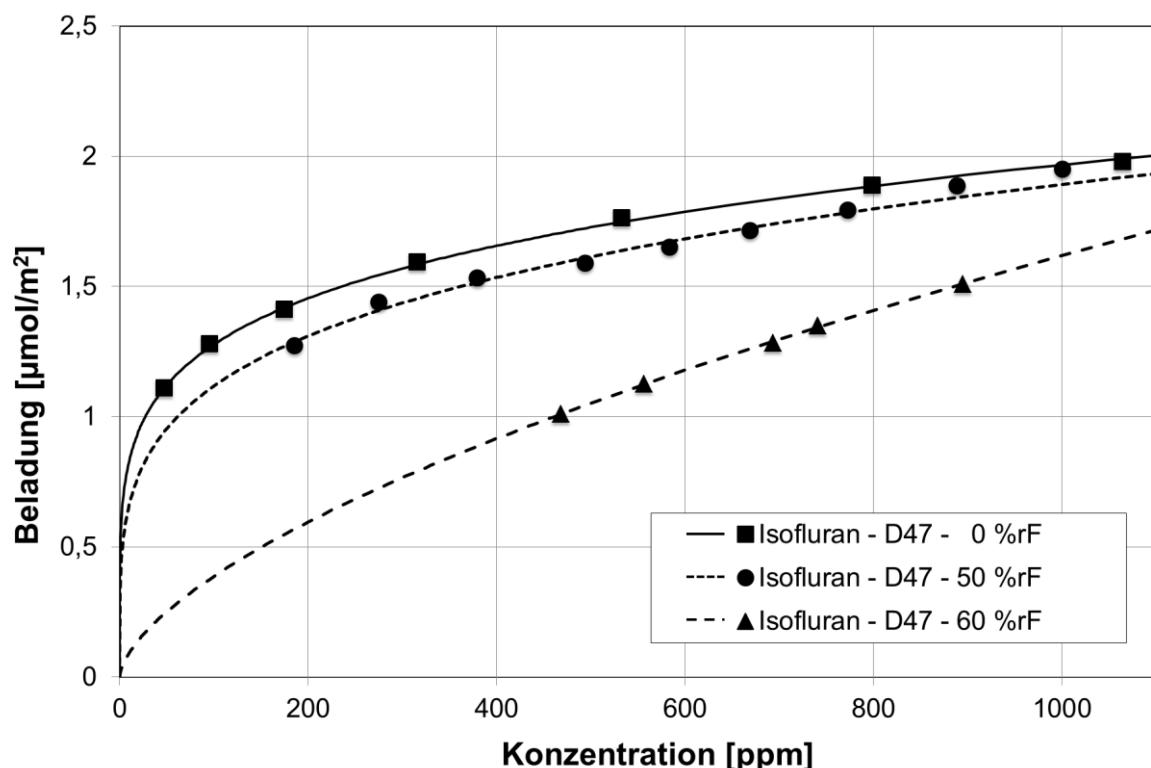


Abbildung 4-24: Adsorptionsisothermen von Isofluran an der Aktivkohle D47 bei trockener Atmosphäre sowie 50 % und 60 % relativer Feuchte bei 25 °C und 1 bar

Bei 60 % relativer Feuchte ist die Kapazität der Aktivkohle D47 deutlich niedriger als in trockener Atmosphäre und bei 50 % relativer Feuchte. Einige der in der trockenen Atmosphäre und bei 50 % relativer Feuchte zugänglichen Mikroporen scheinen bei dieser Feuchte unzugänglich zu sein, sodass sie auch bei steigender Isoflurankonzentration nicht mehr belegt werden können. Dies korreliert mit dem Einsetzen der ausgeprägten Kapillarkondensation im Bereich dieser relativen Feuchte (siehe Abschnitt 4.2.1 Abbildung 4-21). Dennoch findet im betrachteten Konzentrationsbereich eine schrittweise Verdrängung des Wassers statt, sodass der Kapazitätsunterschied im Vergleich mit der im Trockenen aufgenommenen Isotherme mit steigender Konzentration abnimmt.

Tabelle 4-10: Isothermenparameter und Regressionskoeffizienten der Adsorption von Isofluran an D47 bei relativen Feuchten von 50 % und 60 % bei 25 °C und 1 bar

Isothermenmodell	Adsorptiv / Adsorbens	Relative Feuchte	K [$\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{ppm}^n)$]	n [-]	R^2
Freundlich	Isofluran / D47	50 %	0,365	0,239	0,986
		60 %	0,022	0,621	0,999

Die Isothermen von Isofluran an der Aktivkohle C40 mit höherem Anteil an Mesoporen in trockener Atmosphäre und bei relativen Feuchten von 50 % und 60 % sind in Abbildung 4-25 gezeigt. Die bei den Freundlich-Fits an die Messdaten angepassten Isothermenparameter und die zugehörigen Regressionskoeffizienten sind Tabelle 4-11 zu entnehmen. Für die Aktivkohle C40 ist bei einer relativen Feuchte von 50 % über den gesamten Konzentrationsbereich des Isoflurans eine gleichbleibende Abnahme der Kapazität für Isofluran gegenüber der Kapazität in trockener Atmosphäre zu verzeichnen. Einige der vorhandenen Adsorptionsplätze sind also bereits durch Wasser blockiert. Im Gegensatz zur mikroporöseren Aktivkohle D47 wird auch mit steigender Flurankonzentration keine Annäherung an die Kapazität bei trockener Atmosphäre erreicht.

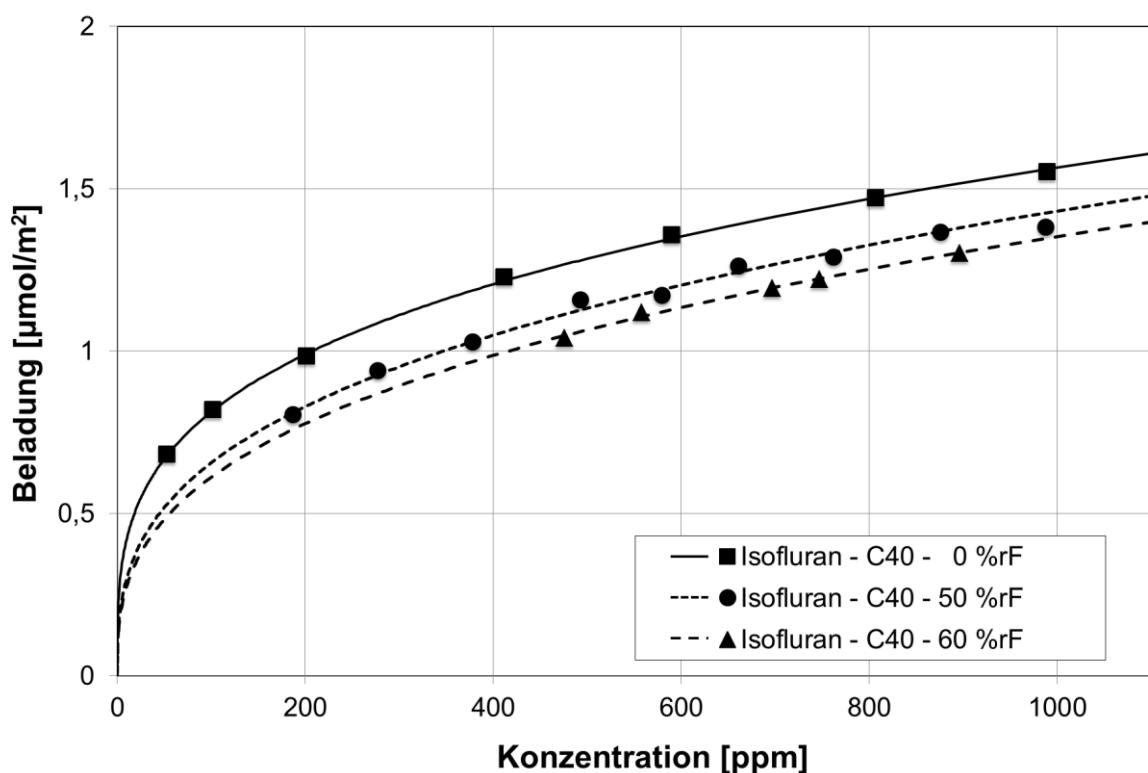


Abbildung 4-25: Adsorptionsisothermen von Isofluran an der Aktivkohle C40 bei trockener Atmosphäre sowie 50 % und 60 % relativer Feuchte bei 25 °C und 1 bar

Bei einer relativen Feuchte von 60 % sinkt die Isoflurankapazität der Aktivkohle C40 gegenüber der trockenen Atmosphäre und der relativen Feuchte von 50 %. Die Reduktion ist dabei weit weniger ausgeprägt als bei der mikroporöseren Aktivkohle D47. Diese Beobachtung spiegelt die Ergebnisse der Wasserdampfisothermen beider Aktivkohlen wider. Wie in Abschnitt 4.2.1 in Abbildung 4-21 und Abbildung 4-22 zu sehen, werden durch die Kapillarkondensation bei der mesoporösen Aktivkohle C40 erst bei relativen Feuchten zwischen 60 % und 70 % große Teile des Poresystems geflutet. Bei der Aktivkohle D47 kommt es bereits früher zu hohen Kapazitäten für das Wasser.

Tabelle 4-11: Isothermenparameter und Regressionskoeffizienten der Adsorption von Isofluran an C40 bei relativen Feuchten von 50 % und 60 % bei 25 °C und 1 bar

Isothermenmodell	Adsorptiv / Adsorbens	Relative Feuchte	K [$\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{ppm}^n)$]	n [-]	R^2
Freundlich	Isofluran / C40	50 %	0,145	0,330	0,991
		60 %	0,125	0,344	0,994

Zusammenfassung – Adsorption von Isofluran an kommerziellen Adsorbentien in feuchter Atmosphäre

Es wurden Gemischisothermen bei relativen Feuchten von 50 % (200 - 1000 ppm Isofluran) und 60 % (500 - 900 ppm Isofluran) aufgenommen, die in der Raumluft der klinischen Anästhesie zu erwarten sind. Damit sollte untersucht werden, inwieweit die Adsorption von Wasserdampf die Beladung des Isoflurans vermindert und die Verwendung der Adsorbentien beeinträchtigt. Die Gemischisothermen wurden mit den Messungen in trockener Atmosphäre verglichen.

Es wurde gezeigt, dass der Einfluss der Koadsorption des Wassers bei den Adsorbentien deutlich unterschiedlich ist. Der Zeolith 13X-APG weist zwar sehr hohe Kapazitäten für Isofluran in trockener Atmosphäre auf, ist jedoch in feuchter Atmosphäre nicht mehr für die Entfernung des Anästhetikums zu verwenden, weil Wasser das Isofluran vollständig verdrängt. Die Aktivkohle D47 mit höherem Mikroporenanteil zeigt bei 60 % relativer Feuchte eine deutliche Verringerung der Beladung infolge von Kapillarkondensation, während die Kapazität der eher mesoporösen Aktivkohle C40 weniger beeinflusst wird. Dennoch sind beide Aktivkohlen im betrachteten Konzentrationsbereich noch verwendbar. Am hochgradig dealuminierten HCZP800E kann kein Einfluss der Feuchtigkeit im untersuchten Bereich festgestellt werden, die Kapazität für Isofluran bleibt konstant.

Für die klinische Anwendung sind stark dealuminierte Zeolithe wie der hier untersuchte HCZP800E zu empfehlen, deren Adsorptionsleistung für Isofluran durch die Feuchtigkeit der Raumluft nicht vermindert wird. Technisch geeignet und vor allem ökonomisch attraktiv sind auch Aktivkohlen, die als technisches Massenprodukt in der VOC-Aufreinigung verwendet werden, solange gewährleistet ist, dass die Luftfeuchtigkeit nicht in Bereiche steigt, in denen die Kapillarkondensation von Wasser das Poresystem blockiert.

4.2.3 Modellierung der Adsorption von Isofluran in feuchter Atmosphäre

Die Theorie der ideal adsorbierten Lösung (Ideal Adsorbed Solution Theory IAST) eignet sich gut für die Vorhersage der Adsorption von Gemischen, deren Komponenten sich ideal verhalten. Dies bedeutet, dass die Moleküle bei der Adsorption des Gemisches Plätze gleicher energetischer Wertigkeit wie bei der Adsorption der Reinstoffe besetzen. Ideales Verhalten bei der Gemischadsorption ist bei einem Gemisch aus Isofluran und Wasser wegen der unterschiedlichen Polarität und Molekülgröße nicht zu erwarten.

Einige Arbeiten nutzen die IAST allerdings mit gutem Erfolg auch für nicht ideale Systeme [132, 133], so dass im Folgenden untersucht wird, unter welchen Voraussetzungen eine Anwendung der IAST für das Gemisch von Isofluran und Wasser sinnvoll ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die IAST unter Verwendung von Langmuir-, Freundlich- sowie Sips-Isothermen genutzt. Für diese Isothermen existieren jeweils analytische Lösungen der IAST, die in Abschnitt 2.2.2 beschrieben sind. Schwierig ist die Anpassung der Wasserdampfisothermen, weil die Adsorption in Mikroporen schwach ist und bei höheren Feuchten eine Kapillarkondensation auftritt, die sich bis auf das Mesoporesystem ausweitet. In diesen Fällen ist eine gute Anpassung über den gesamten Konzentrationsbereich nicht möglich. Da der Bereich niedriger Konzentration nach Do [76] für die Anwendung der IAST von wesentlicher Bedeutung ist, wurde der Konzentrationsbereich bei der Anpassung nach oben begrenzt (Tabelle 4-12 und Tabelle 4-13). Dabei mussten als obere Grenze zum Teil Werte unterhalb der betrachteten relativen Feuchten 50 % und 60 % gewählt werden. Dies führt zu einer hohen Ungenauigkeit der Isothermengleichung im Bereich höherer Konzentrationen.

Abbildung 4-26 zeigt die Ergebnisse der IAST-Berechnungen der Adsorptionsgleichgewichte von Isofluran am MFI-Zeolith HCZP800E für beide untersuchten relativen Feuchten im Vergleich zu den Messergebnissen aus feuchter und trockener Atmosphäre. Dabei wurden die Isofluran- und die Wasserdampfisotherme mit der Freundlich-Gleichung beschrieben. Tabelle 4-12 zeigt die Parameter für die Anpassung der Wasserdampfisotherme. Die Modellierungsrechnungen geben die Messwerte bei beiden Feuchten gut wieder. Das kann daran liegen, dass Wasser die Adsorption von Isofluran nicht beeinflusst.

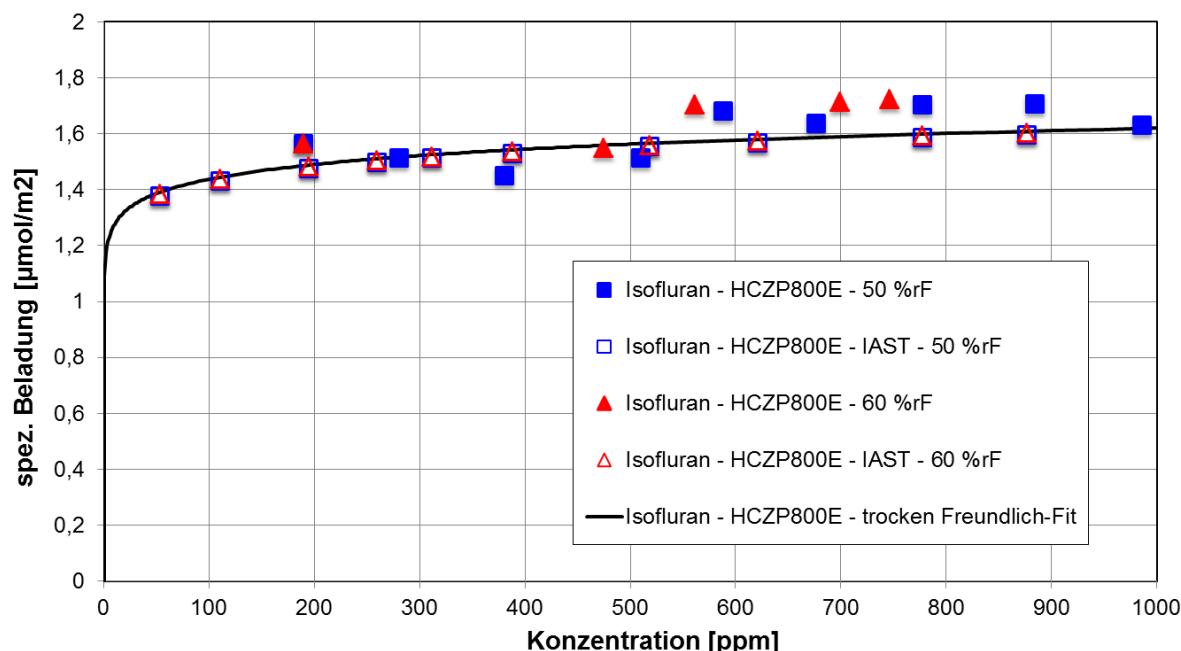


Abbildung 4-26: Adsorptionsisothermen von Isofluran an HCZP800E bei trockener Atmosphäre, 50 % und 60 % relativer Feuchte sowie IAST-Vorhersagen bei 25 °C und 1 bar

Im Widerspruch zu den Messergebnissen steht jedoch die berechnete Wasserbeladung des MFI-Zeolithen. HCZP800E hat bei einer relativen Feuchte von 50 % im Reinstoff eine Kapazität von 4,57 $\mu\text{mol}_{\text{Wasser}}/\text{m}^2$ (Abbildung 4-27). Aus der Messung der Gemischisotherme mit Isofluran bei gleicher H_2O -Konzentration ist eine mittlere Wasserbeladung von 3,48 $\mu\text{mol}_{\text{Wasser}}/\text{m}^2$ zu bestimmen. Die IAST-Berechnungen geben jedoch lediglich eine mittlere Kapazität von 0,20 $\mu\text{mol}_{\text{Wasser}}/\text{m}^2$ an (Abbildung 4-27). Das Modell ist also nicht in der Lage, die Koadsorption von Wasser korrekt zu beschreiben.

Tabelle 4-12: Isothermenparameter und Regressionskoeffizienten der Adsorption von Wasserdampf an HCZP800E bei relativen Feuchten von 10 % - 80 % bei 25 °C und 1 bar

Isothermenmodell	Adsorptiv / Adsorbens	Anpassungsbereich	K [$\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{ppm}^n)$]	n [-]	R^2
Freundlich	Wasser / HCZP800E	10 % _{rF} - 70 % _{rF}	0,047	0,632	0,890

Da die Kapillarkondensation des Wassers durch die Freundlich-Gleichung nicht abgebildet werden kann, verläuft die angepasste Wasserdampfisotherme im Bereich höherer Konzentrationen zu flach. Daraus ergibt sich ein zu niedriger Anteil des Wassers in der Adsorbatphase (siehe Abschnitt 2.2.2 Formel 2-24).

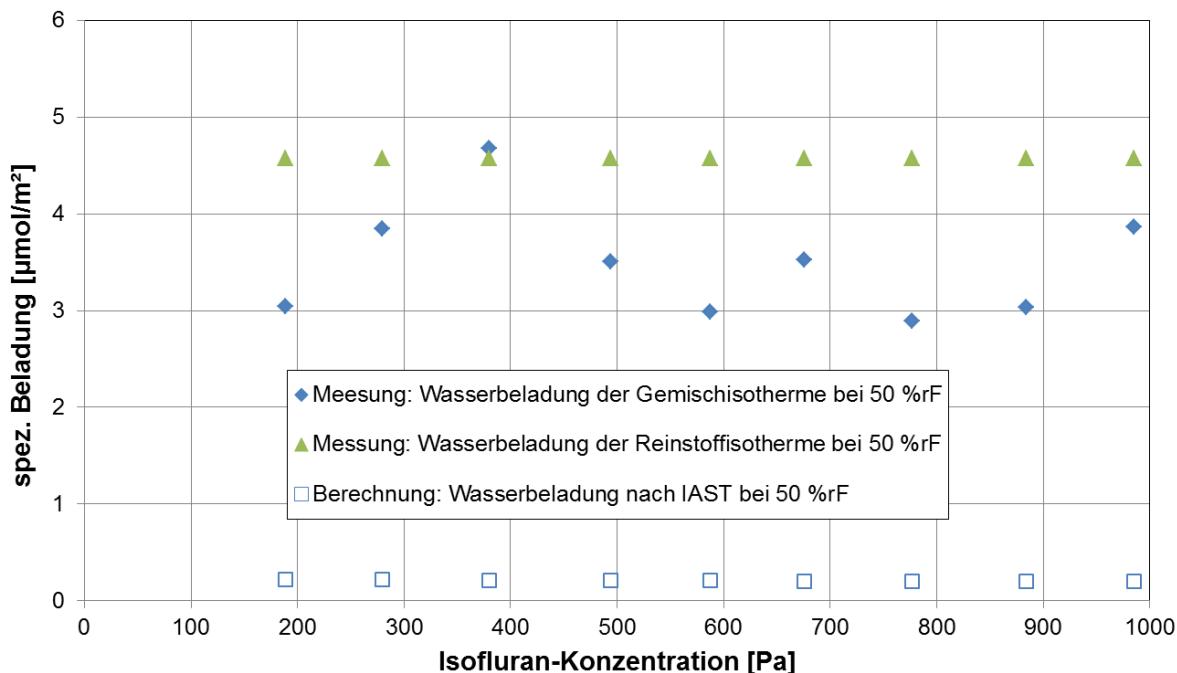


Abbildung 4-27: Wasserbeladung des Zeoliten HCZP800E bei Wasserdampfisotherme, Gemischisotherme bei 50 % relativer Feuchte und IAST-Anpassung bei 25 °C und 1 bar

Die Ergebnisse der IAST-Vorhersagen der Adsorptionsgleichgewichte von Isofluran an der Aktivkohle C40 sind in Abbildung 4-28 dargestellt. Da die Aktivkohle deutliche Kondensationserscheinungen bei der Wasseradsorption zeigt, ist die Beschreibung der Wasserisotherme schwierig. Do [76] stellt eine auf der Fehlerfunktion aufbauende Isotherme für Wasseradsorption an Aktivkohlen vor, welche nicht ohne aufwendige numerische Berechnungen in die IAST eingebunden werden kann. Da jedoch die Genauigkeit der Beschreibung für einen Großteil des für das Modell wesentlichen Bereichs der Isotherme absolut unzureichend ist – bei relativen Feuchten bis 30 % ist die prognostizierte Beladung Null (siehe Anhang Abbildung VII-7) – wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt.

Bei Nutzung der leicht anzupassenden Freundlich-Gleichung ist eine Kapillarkondensation, die bereits ab einer relativen Feuchte von 30 % auftreten kann, nicht abzubilden. Ein formales Einschränken des Fits liefert entsprechend ungenaue Ergebnisse. Die zur Anpassung an die IAST verwendeten Parameter sind Tabelle 4-13 zu entnehmen. Die Anpassungen führen ähnlich wie beim MFI-Zeolith zu einer Überschätzung der Isoflurankapazität im Gemisch, die im Bereich der Reinstoffisotherme liegt, und zu einer Unterschätzung der Wasserkapazität.

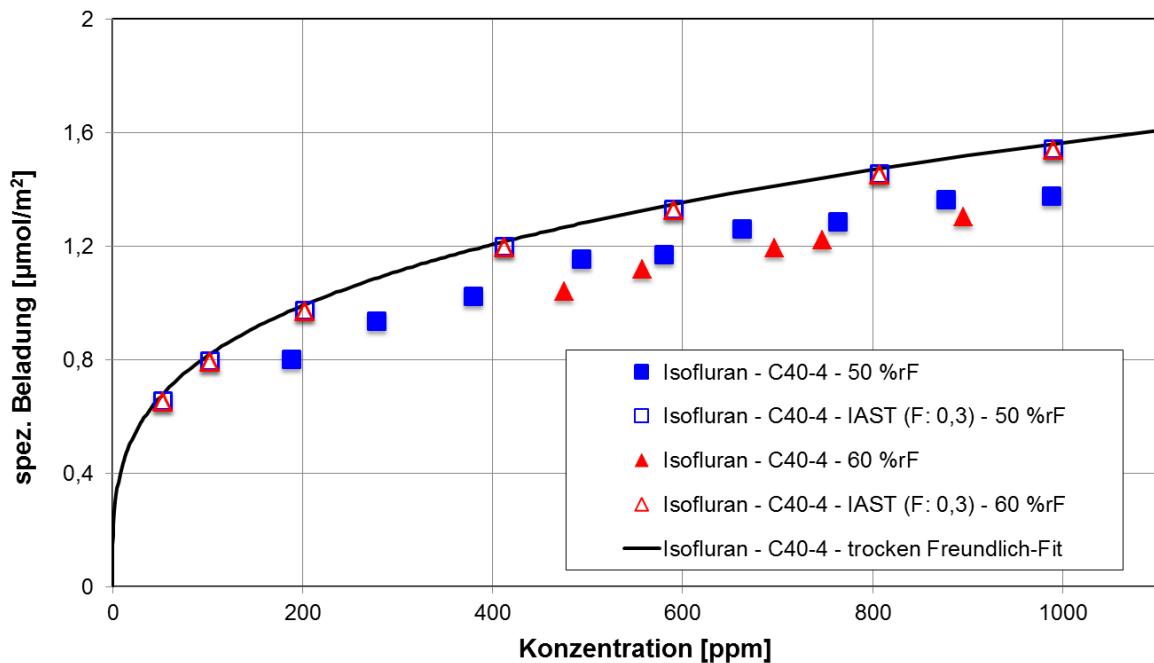


Abbildung 4-28: Adsorptionsisothermen von Isofluran an der Aktivkohle C40 bei trockener Atmosphäre, 50 % und 60 % relativer Feuchte sowie IAST-Vorhersagen für 50 % und 60 % relativer Feuchte bei 25 °C und 1 bar

Abbildung 4-29 zeigt die Abhängigkeit der mit IAST berechneten Wasserbeladung von der Isothermenanpassung der Wasserdampfisotherme (Tabelle 4-13). Hierbei wurde die zur Beschreibung der Wasserdampfisotherme verwendete Freundlich-Gleichung bis zu $\varphi = 0,3$ (Legende: IAST-0,3), $\varphi = 0,4$ (Legende: IAST-0,4) und $\varphi = 0,5$ (Legende: IAST-0,5) an die Messdaten angepasst. Analog zum MFI-Zeolith wird deutlich, dass ein die Kapillarkondensation nicht abbildender flacher Verlauf der Isothermengleichung eine drastische Unterschätzung der Wasserbeladung zur Folge hat. Dieser Effekt nimmt mit flacher werdenden Isothermen zu.

Tabelle 4-13: Isothermenparameter und Regressionskoeffizienten der Adsorption von Wasserdampf an C40 bei relativen Feuchten von 10 % - 80 % bei 25 °C und 1 bar

Isothermenmodell	Adsorptiv / Adsorbens	Anpassungs- bereich	K [µmol/(m²·ppm ⁿ)]	n [-]	R ²
Freundlich	Wasser / C40	10 % _{rF} - 50 % _{rF}	0,00343	0,687	0,886
Freundlich	Wasser / C40	10 % _{rF} - 40 % _{rF}	0,00065	0,960	0,874
Freundlich	Wasser / C40	10 % _{rF} - 30 % _{rF}	7,74·10 ⁻⁵	1,303	0,838

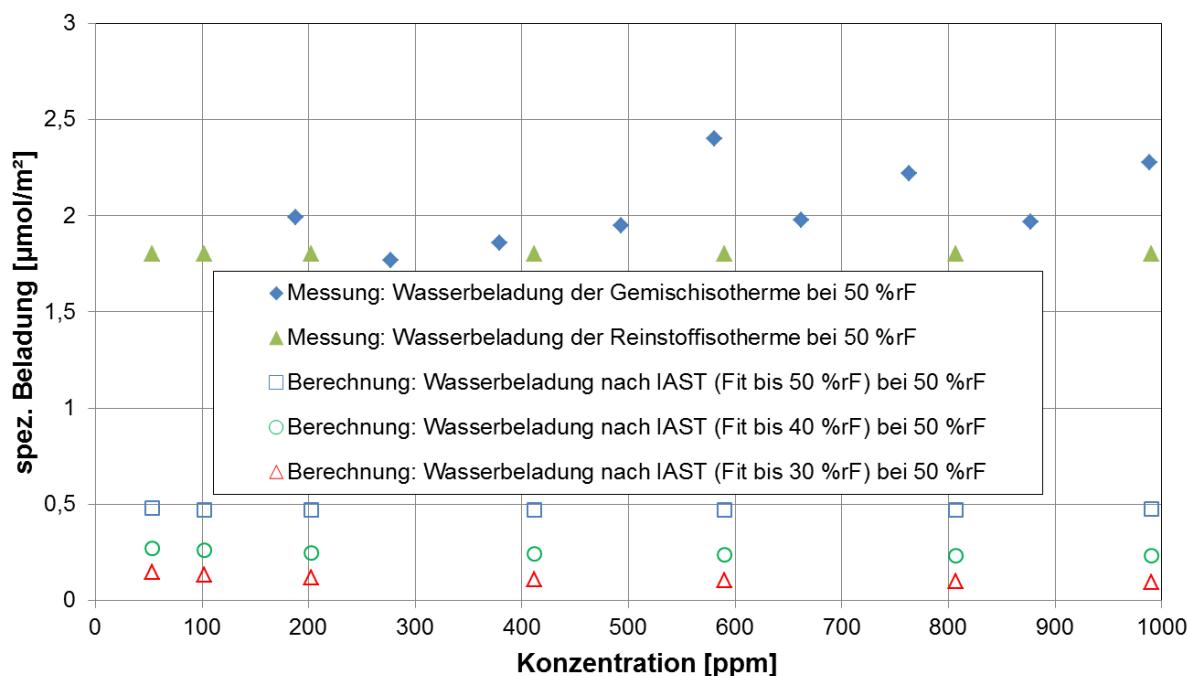


Abbildung 4-29: Wasserbeladung der Aktivkohle C40 bei Wasserdampfisotherme, Gemischisotherme bei 50 % relativer Feuchte und IAST-Anpassungen bei 25 °C und 1 bar

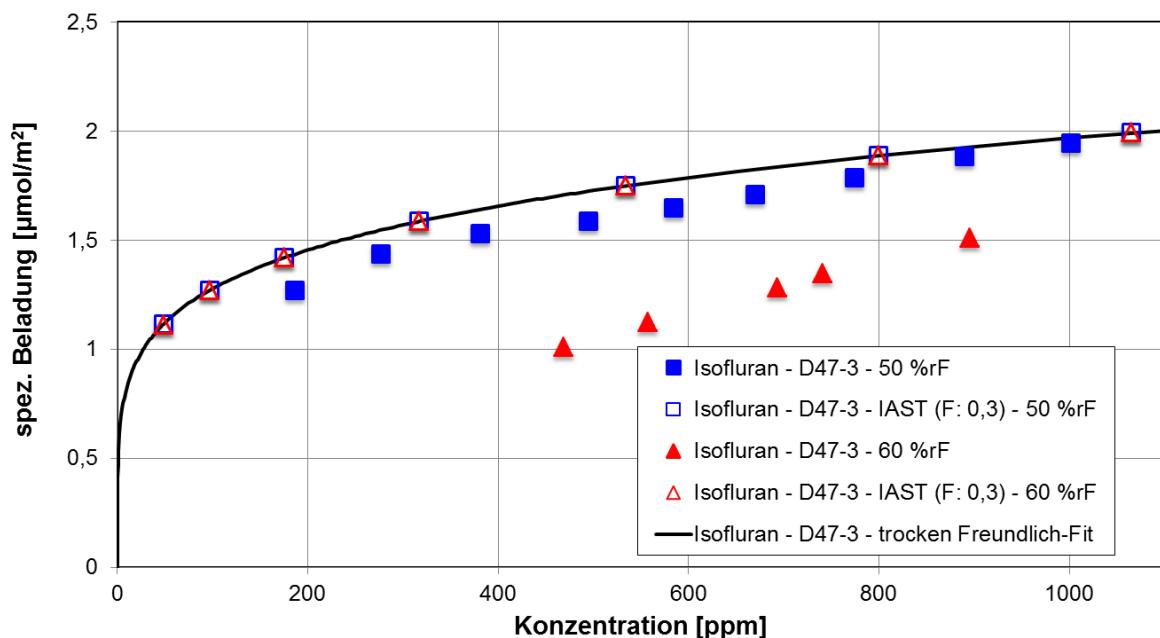


Abbildung 4-30: Adsorptionsisothermen von Isofluran an der Aktivkohle D47 bei trockener Atmosphäre, 50 % und 60 % relativer Feuchte sowie IAST-Vorhersagen für 50 % und 60 % relativer Feuchte bei 25 °C und 1 bar

Bei Betrachtung der Beladungsbestimmungen durch IAST an der mikroporösen D47 zeigt sich ein zur Aktivkohle C40 analoges Ergebnis (Abbildung 4-30). Bei Nutzung der Freundlich-Gleichung ergeben sich für das Isofluran wiederum Beladungen in der

Größenordnung der Messung des reinen Isoflurans. Außerdem werden sehr geringe Wasserbeladungen vorhergesagt.

Die Ursache für die sehr ungenaue Vorhersage liegt in der für die Wasserdampfisotherme verwendeten Anpassung mit der Freundlich-Gleichung, die den steilen Anstieg im Bereich der Kapillarkondensation nicht wiedergeben kann. Eine genauere Anpassung dieses Teils der Isotherme, in dem die Kapillarkondensation auftritt, könnte mit der Sips-Isotherme gelingen, mit der mathematisch ein S-förmiger, steiler werdender Astieg abgebildet werden kann.

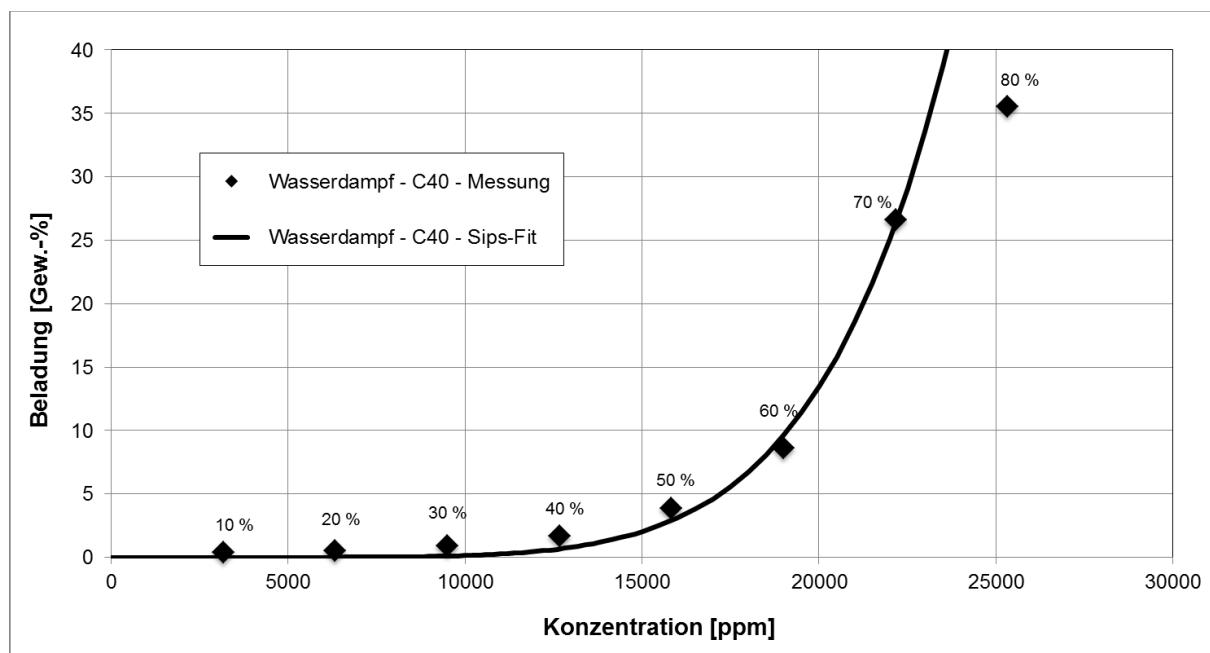


Abbildung 4-31: Wasserdampfisotherme an der Aktivkohle C40 mit angepasster Sips-Isotherme im Bereich von 10 % bis 80 % relativer Feuchte bei 25 °C und 1 bar

Abbildung 4-31 zeigt die an die Wasserdampfisotherme der Aktivkohle C40 angepasste Sips-Gleichung. Die meisten Messpunkte werden in guter Näherung beschrieben. Allerdings werden die Beladungen bei hohen Konzentrationen im Bereich von 25000 ppm und mehr deutlich überschätzt. Gleiches gilt für die Betrachtung des Systems mit der mikroporösen Aktivkohle D47. Abbildung 4-32 zeigt die Anpassung dieser Wasserdampfisotherme nach Sips.

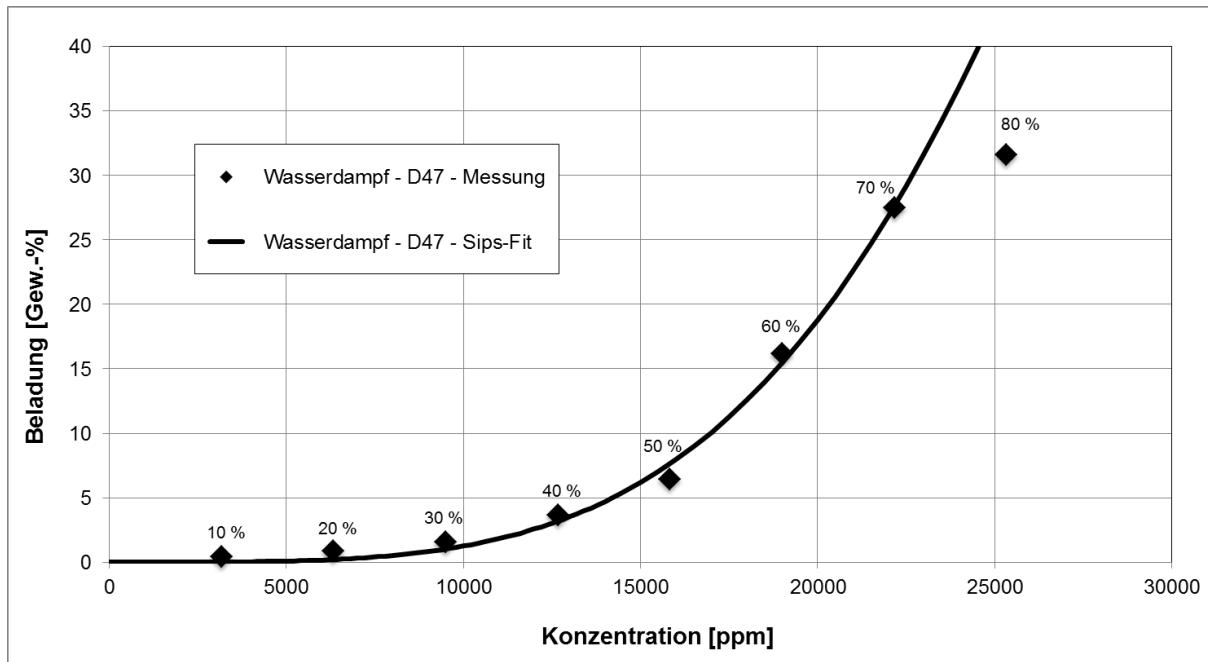


Abbildung 4-32: Wasserdampfisotherme an der Aktivkohle D47 mit angepasster Sips-Gleichung im Bereich von 10 % bis 80 % relativer Feuchte bei 25 °C und 1 bar

Tabelle 4-14: Isothermenparameter der Adsorption von Wasserdampf und Isofluran an C40 und D47 bei 25 °C und 1 bar

Isothermenmodell	Adsorptiv / Adsorbens	Anpassungsbereich	X_{mon} [Gew.-%]	b [-]	n [-]
Sips	Wasser / C40	10 % _{rF} - 70 % _{rF}	1511040	$8,459 \cdot 10^{-6}$	0,886
Sips	Isofluran / C40	53 - 990 ppm	248	$3,02 \cdot 10^{-6}$	0,315
Sips	Wasser / D47	10 % _{rF} - 70 % _{rF}	396	$2,35 \cdot 10^{-5}$	3,979
Sips	Isofluran / D47	48 - 1065 ppm	165	$3,45 \cdot 10^{-6}$	0,225

Allerdings haben dann die Isothermenparameter aus Tabelle 4-14 keine physikalische Bedeutung, sondern genügen lediglich dem mathematischen Fit. Die IAST-Vorhersage führt mit den angegebenen Parametern zu einer viel zu niedrigen Isofluranbeladung und einer viel zu hohen Wasserbeladung. Dies ist vermutlich auf die oben angesprochene Überschätzung der Wasserbeladung bei hohen Wasserkonzentrationen zurückzuführen. Die völlig unterschiedlichen Verläufe der Isofluran- und der Wasserisotherme führen dazu, dass im Modell Wasser als die deutlich stärker adsorbierende Komponente betrachtet wird. Da

Wasser außerdem in viel höherer Konzentration vorliegt als Isofluran, verdrängt es im Modell das Isofluran weitgehend von der Oberfläche.

Die Modellierung der betrachteten Stoffsysteme bedarf also anderer Methoden. Eine Anwendung der RAST (Real Adsorbed Solution Theory) ist bisher nicht möglich, da für Isofluran keine Aktivitätskoeffizienten tabelliert sind und für die Parametrisierung eines Aktivitätskoeffizienten-Ansatzes (z.B. Ansatz von Wilson [76]) eine Vielzahl von Messdaten benötigt wird. Eine Möglichkeit für die Vorhersage der Gemischadsorption an strukturell definierten Zeolithen bieten Configurational-bias Monte Carlo Simulationen (CBMC), wie sie Bai et al [134] bereits erfolgreich für andere Adsorptive an MFI-Zeolithen anwandten. Die Methode erlaubt es, die Verteilung von Molekülen in einem definierten Raum zu simulieren. Dies gelingt unter Verwendung der Wahrscheinlichkeiten energetischer Zustände der Teilchen eines Systems nach Boltzmann. Eine CBMC kann durch die Gibbs-Ensemble-Technik [135] erweitert werden, mit deren Hilfe auch Phasengleichgewichte abgebildet werden können [134–137]. Dies ist insbesondere wichtig im Hinblick auf Kondensationserscheinungen bei der Wasserdampfadsorption.

5 Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Versuchsanlage zur gravimetrischen und spektrometrischen Untersuchung von Adsorptionsprozessen in der Gasphase eingesetzt, um die Adsorption der Inhalationsanästhetika Desfluran, Isofluran und Sevofluran sowie der Referenzmoleküle Diethylether, Methylpropylether und Methyl-tert-Butylether im Spurenbereich an kommerziellen und neuartigen Adsorbentien zu analysieren. Durch systematische Aufnahme von Adsorptions- und Desorptionsversuchen und Auswerten der Daten wurde ein tieferes Verständnis für die zugrundeliegenden Mechanismen geschaffen, das mit den Projektpartnern aus Hamburg und Leipzig geteilt wurde, um die dort durchgeführte Adsorbentiensynthese zu verbessern.

Durch die Erweiterung der bestehenden gravimetrischen Versuchsanlage auf Basis zweier Magnetschwebwaagen mit einer selbst entworfenen Kondensations-Bubbler-Einheit war es erstmals möglich, die Spurenadsorption von Inhalationsanästhetika bei konstanter relativer Feuchte zu betrachten. Für eine einfache Selektion vielversprechender Proben neu synthetisierter Adsorbentien wurde eine Screening-Methode entwickelt. Dabei wurde eine thermogravimetrische Analyseeinheit (Thermowaage) mit einer neu konstruierten Diffusionskammer kombiniert.

Die Adsorption wurde an zwei Aktivkohlen, einem Zeolith 13X und zwei MFI-Zeolithen, untersucht. Angelehnt an die praktische Anwendung in der Aufbereitung von Raumluft in Operationssälen und Aufwachräumen wurde der Konzentrationsbereich von 50 – 1000 ppm bei 25 °C und einem Druck von 1 bar analysiert. Zudem wurde die Desorption der beladenen Adsorbentien in reinem Stickstoff bei verschiedenen Temperaturen vermessen. In einem zweiten Schritt wurden die von den Projektpartnern synthetisierten Adsorbentien in Screening-Versuchen charakterisiert und die interessanten Proben analog zu den kommerziellen Adsorbentien untersucht.

Abschließend wurden Gemischisothermen bei relativen Feuchten von 50 % (200 - 1000 ppm Isofluran) und 60 % (500 - 900 ppm Isofluran), die in der Raumluft der klinischen Anästhesie auftreten, aufgenommen. Damit wurde untersucht, inwieweit die Koadsorption von Wasserdampf die Kapazität des Isoflurans beeinflusst und somit die Verwendung der Adsorbentien beeinträchtigt. Die Gemischisothermen wurden mit den Messungen in trockener Atmosphäre verglichen und es wurde versucht, sie durch Modellierung mit der IAST auf Grundlage der Reinstoffisothermen zu berechnen.

Es wurde gezeigt, dass die Adsorptions- und Desorptionseigenschaften der Flurane zum Teil deutlich differieren und sich darüber hinaus von den nicht halogenierten Ethern unterscheiden. Bei allen Stoffsystmen haben die Mikroporen im Größenbereich der kritischen Moleküldurchmesser sowie die Porenstruktur einen maßgeblichen Einfluss auf die Lage des Adsorptionsgleichgewichts und auf die Kinetik des Systems.

Bei der Adsorption an den Aktivkohlen dominieren Dispersionswechselwirkungen den Anlagerungsmechanismus. Die Aktivkohlen haben eine breite Porenweitenverteilung und sind energetisch heterogener als die verwendeten Zeolithe. Durch den geringeren Anteil sehr enger Poren ist die Kapazität im untersuchten Konzentrationsbereich niedriger. Eine verzweigte Molekülstruktur, wie sie bei Sevofluran und MTBE vorliegt, führt zu einer größeren Fläche für Dispersionswechselwirkungen und begünstigt somit die Adsorption. Zudem wurde ein deutlicher Einfluss der Halogenierung auf die Adsorption festgestellt. Die größere Polarisierbarkeit des Chloratoms begünstigt die Wechselwirkungen mit der zumeist unpolaren Oberfläche der Aktivkohle.

Die Adsorption am polaren Zeolith 13X wird in der trockenen Atmosphäre durch starke Wechselwirkungen der Adsorptivmoleküle mit den im Zeolithen eingelagerten Kationen dominiert. Dies führt zu hohen Adsorptionskapazitäten für alle Adsorptive. Im untersuchten Konzentrationsbereich wird eine Sättigung erreicht, sodass die Größe der Kapazitäten maßgeblich durch die Dichte der Adsorbatphase bestimmt wird.

Die MFI-Zeolithe weisen für alle Adsorptive, außer dem aufgrund seiner verzweigten Molekülstruktur sterisch gehinderten Sevofluran, hohe Kapazitäten auf. Die engen Tunnel bieten die Möglichkeit, mit der Adsorbensoberfläche in mehrere Raumrichtungen Wechselwirkungen auszubilden. Dabei weist die schnelle Desorption darauf hin, dass der dominante Mechanismus die Dispersionswechselwirkung ist. Die Kohlenwasserstoffether und das Desfluran können hierbei mehr Poren besetzen als das mutmaßlich starrere Isofluran und das verzweigte MTBE. Aufgrund der „end-to-end-configuration“ spielt der Einfluss lateraler Wechselwirkungen bei MFI-Zeolithen eine untergeordnete Rolle.

Die durch die Projektpartner synthetisierten Adsorbentien zeigen durchweg niedrigere Kapazitäten für Isofluran als die kommerziell erhältlichen Produkte. Die Untersuchungen bestätigen jedoch, dass Mikroporen ausschlaggebend für die Adsorption des halogenierten Ethers Isofluran sind. Die partiell mikroporösen MOS zeigten deutlich höhere Beladungen als die ausschließlich mesoporösen PMO. Wie an den kommerziellen Adsorbentien, verstärken Chloratome Dispersionswechselwirkungen bei der Adsorption. Neben diesen wird die Anlagerung auch durch Wechselwirkungen des Typs Quadrupol – Dipol zwischen dem Benzolring der funktionellen Gruppen der Organosilica und dem polaren Fluranmolekül

bestimmt. Die Stärke des Quadrupols wird durch elektronenschiebende mesomere und elektronenziehende induktive Effekte der verschiedenen Substituenten beeinflusst. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass die Beeinflussung insgesamt eine Schwächung der Wechselwirkung zur Folge hat. Die Komplexität des Zusammenwirkens mehrerer Wechselwirkungsmechanismen, die wiederum von den strukturellen Eigenschaften der Adsorbentien beeinflusst werden, erlaubt keine genauere Aussage. Die Auswertungen der Desorptionsversuche unterstreichen eine Dominanz schwacher Dispersionswechselwirkungen bei der Isofluranadsorption.

Beide Aktivkohlen haben bei den untersuchten relativen Feuchten von 50 % und 60 % gegenüber der trockenen Atmosphäre niedrigere Kapazitäten für Isofluran. Hierbei ist das Einsetzen der ausgeprägten Kapillarkondensation ausschlaggebend für die Höhe der verbleibenden Isoflurankapazität. Der Zeolith 13X-APG zeigt hingegen keine Kapazität für Isofluran, sondern ist gänzlich mit Wasser gefüllt, dessen Wechselwirkungen so stark sind, dass keine Verdrängung durch das Anästhetikum möglich ist. Der MFI-Zeolith HCZP800E zeigt für beide vermessenen relativen Feuchten Kapazitäten für Isofluran, die in der Größenordnung der Reinstoffisotherme liegen. Eine auf von Isofluran nicht genutzten Adsorptionsplätzen stattfindende Koadsorption von Wasser findet dennoch statt.

Für die klinische Anwendung sind stark dealuminierte Zeolithe, deren Adsorptionsleistung für Isofluran durch die Feuchtigkeit der Raumluft nicht vermindert wird, wie der in dieser Arbeit untersuchte HCZP800E, zu empfehlen. Technisch geeignet und vor allem ökonomisch attraktiv sind auch Aktivkohlen, die als kostengünstiges Massenprodukt in der VOC-Aufreinigung verwendet werden, solange gewährleistet ist, dass die Luftfeuchtigkeit nicht in Bereiche steigt, in denen Kapillarkondensation von Wasser das Poresystem blockiert.

Die Modellierung der untersuchten Stoffsysteme durch Anwendung der IAST führte unter Nutzung unterschiedlicher Isothermengleichungen nicht zu hinreichend genauen Ergebnissen.

5.2 Kritik der eigenen Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Thesen für die Ursache der Konzentrationssprünge bei der Desorption von Isofluran und Desfluran vom Zeolith 13X-APG vorgestellt. Zum einen könnte ein spezifischer Verblockungseffekt, zum anderen ein katalytischer Zerfall Auslöser der Sprünge sein. Da mit den verfügbaren analytischen Methoden kein Nachweis etwaiger Zerfallsprodukte möglich war, beruht die Einschätzung lediglich auf Indizien. Es konnten mit dem GC-MS keine Zerfallsprodukte nachgewiesen werden, die einen verlässlichen Vergleich mit einer Spektrenbibliothek ermöglichen. Für einen solchen qualitativen Nachweis müsste eine passende Trennsäule zur Separation des Gemisches aus den Zerfallsprodukten

eingesetzt und anschließend eine Optimierung der Detektorempfindlichkeit vorgenommen werden.

Bei den Untersuchungen der Adsorption von Isofluran an den neuartigen Adsorbentien konnte nicht abschließend geklärt werden, wieso das fluorierte Material F-MOS-II eine ähnlich hohe Beladung aufwies wie die nichtfluorisierten Materialien DVB-MOS, B-MOS-I und B-MOS-II. Vermutlich waren die Proben strukturell nicht homogen, sodass Unterschiede in der Beladung aufgrund veränderter chemischer Funktionalität in einigen Proben von gleichzeitig auftretenden Einflüssen der veränderten Porenstruktur überlagert wurden. Eine genauere Analyse war jedoch aufgrund der geringen Synthesemengen und schwankender Stabilität der Produkte bei unterschiedlich langer Lagerung nicht möglich.

In dieser Arbeit wurden die Messungen der Gemischisothermen bei relativen Feuchten von 50 % im begrenzten Konzentrationsbereich von 200 - 1000 ppm Isofluran und bei einer relativen Feuchte von 60 % im begrenzten Konzentrationsbereich von 500 - 900 ppm Isofluran durchgeführt. Die Begrenzung gegenüber den Versuchen in trockener Atmosphäre (50 – 1000 ppm) ist auf Einschränkungen beim Betrieb der Versuchsanlage zurückzuführen. Die Konzentration muss von Segment zu Segment variiert werden, während die relative Feuchte konstant gehalten wird. Die in der Anlage integrierten Masseflussregler haben an den Rändern ihrer Messbereiche jedoch eine unverhältnismäßige Zunahme der geräteinternen Ungenauigkeit. Diese Bereiche müssen also gemieden werden. Um den gesamten Konzentrationsbereich abdecken zu können, müsste eine große Zahl verschiedener Masseflussregler in die Anlage integriert werden. Eine solche Erweiterung ist aber nicht mit der programmierten Steuerung der Anlage kompatibel.

5.3 Ausblick

Aufbauend auf den Ergebnissen dieser Arbeit kann die Fluranadsorption auch bei höheren Temperaturen untersucht werden. Diese können zum einen zur Berechnung der isosteren Adsorptionsenthalpie genutzt werden, die weitere Aufschlüsse über die energetische Oberflächenstruktur der Adsorbentien und der Wechselwirkungsmechanismen geben kann. Zum anderen wären die gewonnenen Daten in der Entwicklung von praktischen Aufbereitungslösungen für Länder mit wärmerem Klima von großem Nutzen. Auf Grundlage der bereits gewonnenen Erkenntnisse können indes in einem zweiten Schritt mobile Lösungen für den klinischen Alltag und Erweiterungen für die vorhandenen Lüftungssysteme von Krankenhäusern entworfen werden, um die Anästhetikaemissionen zu reduzieren. Hierzu eignen sich besonders hochgradig dealuminierte Zeolithe und Aktivkohlen, die auch in Kombination verwendet werden könnten.

Die Arbeit hat gezeigt, dass die Funktionalisierung mikroporöser Organosilica mit Chlor einen positiven Effekt auf die Adsorption der halogenierten Ether hat. Zusätzlich dazu sollte die Porenstruktur optimiert werden. Definierte Mikroporen mit Durchmessern im Bereich der kritischen Moleküldurchmesser, auf deren Oberfläche sich die Funktionalisierungen befinden, sollten optimale Sorptionsbedingungen bieten. Eine Erhöhung des Anteils von Mikroporen definierter Größe könnte möglich sein, wenn ein geeignetes Tensid für die Synthese gefunden würde.

Die Arbeit hat gezeigt, dass die Modellierungen mit Hilfe der IAST eine komplexe Gemischisothermenmessung nicht ersetzen können. Hierzu könnten andere Methoden wie beispielsweise die RAST (Real Adsorbed Solution Theory) genutzt werden, die aufgrund fehlender Aktivitätskoeffizienten bisher nicht angewendet werden konnte. Zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten könnte ein etabliertes Modell, wie beispielsweise der Ansatz von Wilson, verwendet werden. Eine weitere Möglichkeit für den Sonderfall der strukturell definierten Zeolithe bieten Configurational-bias Monte Carlo Simulationen, die auf der Boltzmann-Verteilung von Teilchen unterschiedlicher energetischer Zustände beruhen.

VI. Literaturverzeichnis

Literatur

- [1] R. D. Miller, *Miller's Anesthesia: Eighth Edition*, Saunders, Philadelphia **2015**.
- [2] M. Bellgardt, T. Weber, M. Frommer, A. Meiser, *Intensivmed.up2date* **2013**, 09 (03), 185 – 204. DOI: 10.1055/s-0033-1344438.
- [3] G. Brodner, T. Hachenberg, T. Welte, *Anästhesie und Intensivtherapie in der Thoraxchirurgie: 75 Tabellen*, Thieme, Stuttgart [u.a.] **2010**.
- [4] R. Larsen, *Anästhesie*, 10th ed., Urban & Fischer, München **2013**.
- [5] *Klinikleitfaden Anästhesie*, 6th ed., Klinikleitfaden (Eds: R. Schäfer), Elsevier, Urban & Fischer, München **2010**.
- [6] M. Freissmuth, S. Offermanns, S. Böhm, *Pharmakologie und Toxikologie: Von den molekularen Grundlagen zur Pharmakotherapie*, 2nd ed., Springer-Lehrbuch **2016**.
- [7] J. Martin, A. Heymann, K. Bäsell, R. Baron, R. Biniek, H. Bürkle, P. Dall, C. Dictus, V. Eggers, I. Eichler, L. Engelmann, L. Garten, W. Hartl, U. Haase, R. Huth, P. Kessler, S. Kleinschmidt, W. Koppert, F.-J. Kretz, H. Laubenthal, G. Marggraf, A. Meiser, E. Neugebauer, U. Neuhaus, C. Putensen, M. Quintel, A. Reske, B. Roth, J. Scholz, S. Schröder, D. Schreiter, J. Schüttler, G. Schwarzmann, R. Stingele, P. Tonner, P. Tränkle, R. D. Treede, T. Trupkovic, M. Tryba, F. Wappler, C. Waydhas, C. Spies, *German medical science GMS e-journal* **2010**, 8, Doc02. DOI: 10.3205/000091.
- [8] Statistisches Bundesamt, *Fallpauschalenbezogene Krankenhausstatistik (DRG-Statistik) Operationen und Prozeduren der vollstationären Patientinnen und Patienten in Krankenhäusern (4-Steller)*, <https://www.destatis.de/> **2018**.
- [9] M. Bosenberg, *Southern African Journal of Anaesthesia and Analgesia* **2014**, 17 (5), 345 – 348. DOI: 10.1080/22201173.2011.10872803.
- [10] T. Langbein, H. Sonntag, D. Trapp, A. Hoffmann, W. Malms, E. P. Roth, V. Mors, R. Zellner, *British journal of anaesthesia* **1999**, 82 (1), 66 – 73.
- [11] S. M. Ryan, C. J. Nielsen, *Anesthesia and analgesia* **2010**, 111 (1), 92 – 98. DOI: 10.1213/ANE.0b013e3181e058d7.
- [12] M. P. Sulbaek Andersen, S. P. Sander, O. J. Nielsen, D. S. Wagner, T. J. Sanford, JR, T. J. Wallington, *British journal of anaesthesia* **2010**, 105 (6), 760 – 766. DOI: 10.1093/bja/aeq259.
- [13] M. P. Sulbaek Andersen, O. J. Nielsen, T. J. Wallington, B. Karpichev, S. P. Sander, *Anesthesia and analgesia* **2012**, 114 (5), 1081 – 1085. DOI: 10.1213/ANE.0b013e31824d6150.
- [14] M. K. Vollmer, T. S. Rhee, M. Rigby, D. Hofstetter, M. Hill, F. Schoenenberger, S. Reimann, *Geophys. Res. Lett.* **2015**, 42 (5), 1606 – 1611. DOI: 10.1002/2014GL062785.
- [15] D. J. Doyle, R. Byrick, D. Filipovic, F. Cashin, *Canadian journal of anaesthesia = Journal canadien d'anesthésie* **2002**, 49 (8), 799 – 804. DOI: 10.1007/BF03017411.

- [16] T. N. Ang, S. Baroutian, B. R. Young, M. M. Hyland, M. Taylor, R. Burrell, *Separation and Purification Technology* **2019**, *211*, 491 – 503. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.10.012.
- [17] T. Pickworth, A. Jerath, R. DeVine, N. Kherani, M. Wasowicz, *Canadian journal of anaesthesia = Journal canadien d'anesthésie* **2013**, *60* (1), 38 – 43. DOI: 10.1007/s12630-012-9814-5.
- [18] K. Hoerauf, C. Koller, F. Vescia, C. Metz, J. Hobbhahn, *Anästhesiologie, Intensivmedizin, Notfallmedizin, Schmerztherapie AINS* **1995**, *30* (8), 483 – 487. DOI: 10.1055/s-2007-996535.
- [19] L. Musak, Z. Smerhovsky, E. Halasova, O. Osina, L. Letkova, L. Vodickova, V. Polakova, J. Buchancova, K. Hemminki, P. Vodicka, *Scandinavian journal of work, environment & health* **2013**, *39* (6), 618 – 630. DOI: 10.5271/sjweh.3358.
- [20] E. R. d. C. Paes, M. G. Braz, J. T. d. Lima, M. R. G. d. Silva, L. B. d. Sousa, E. S. Lima, M. C. d. Vasconcellos, J. R. C. Braz, *Acta Cir. Bras.* **2014**, *29* (4), 280 – 286. DOI: 10.1590/S0102-86502014000400010.
- [21] G. Wiesner, M. Harth, K. Hoerauf, R. Szulc, W. Jurczyk, P. Sobczynski, J. Hobbhahn, K. Taeger, *Acta Anaesthesiologica Scandinavica* **2000**, *44*. DOI: 10.1034/j.1399-6576.2000.440706.x.
- [22] *The MAK collection for occupational health and safety*, Wiley-VCH Verlag, [Germany] **2002?–**.
- [23] in *The MAK collection for occupational health and safety*, Wiley-VCH Verlag, [Germany] **2002?–**.
- [24] in *The MAK collection for occupational health and safety*, Wiley-VCH Verlag, [Germany] **2002?–**.
- [25] A. T. Saber, K. S. Hougaard, *Isoflurane, sevoflurane and desflurane*, Arbete och hälsa/vetenskaplig skriftserie, Nr. 2009;43:9, Göteborgs universitet, Göteborg **2009**.
- [26] B. M. Kim, S. Sircar, *Anesthesiology* **1977**, *46* (3), 159 – 165.
- [27] T. Marx, F. Gross-Alltag, J. Ermisch, J. Hähnel, L. Weber, W. Friesdorf, *Der Anaesthetist* **1992**, *41* (2), 99 – 102.
- [28] Jänen, Rüdiger, Stach, Ordyniak, Pischa, *Anästhesiologie und Intensivmedizin* **1998**, *39* (6), 301 – 306.
- [29] Jänen, Bruckner, Stach, *Eur J Anaesthesiol* **1998**, *15* (3), 324 – 329. DOI: 10.1046/j.1365-2346.1998.00299.x.
- [30] J. C. Smith, B. Bolon, *Contemporary topics in laboratory animal science* **2003**, *42* (2), 10 – 15.
- [31] N. Birgenheier, R. Stoker, D. Westenskow, J. Orr, *Anesthesia and analgesia* **2011**, *112* (6), 1363 – 1370. DOI: 10.1213/ANE.0b013e318213fad7.
- [32] N. Gargiulo, A. Peluso, P. Aprea, Y. Hua, D. Filipović, D. Caputo, M. Eić, *RSC Adv* **2014**, *4* (90), 49478 – 49484. DOI: 10.1039/c4ra05905k.
- [33] S. Y. Song, B. R. Lim, T. Ryu, *Korean journal of anesthesiology* **2015**, *68* (3), 274 – 280. DOI: 10.4097/kjae.2015.68.3.274.
- [34] T.-H. Chen, W. Kaveevivitchai, A. J. Jacobson, O. S. Miljanic, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2015**, *51* (74), 14096 – 14098. DOI: 10.1039/c5cc04885k.

- [35] R. Ortmann, C. Pasel, M. Luckas, R. Heimböckel, S. Kraas, J. Bentgens, M. Fröba, D. Bathan, *J. Chem. Eng. Data* **2016**, *61* (1), 686 – 692. DOI: 10.1021/acs.jced.5b00844.
- [36] Y. Hua, N. Gargiulo, A. Peluso, P. Aprea, M. Eić, D. Caputo, *Chemie Ingenieur Technik* **2016**, *88* (11), 1730 – 1738. DOI: 10.1002/cite.201600051.
- [37] Y. Hua, N. Gargiulo, A. Peluso, P. Aprea, M. Eić, D. Caputo, *Chemie Ingenieur Technik* **2016**, *88* (11), 1739 – 1745. DOI: 10.1002/cite.201600052.
- [38] M. Mehrata, C. Moralejo, W. A. Anderson, *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering* **2016**, *51* (10), 805 – 809. DOI: 10.1080/10934529.2016.1181438.
- [39] B. F. Abrahams, A. D. Dharma, P. S. Donnelly, T. A. Hudson, C. J. Kepert, R. Robson, P. D. Southon, K. F. White, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2017**, *23* (33), 7871 – 7875. DOI: 10.1002/chem.201700389.
- [40] D. Bucher, C. Pasel, M. Luckas, J. Bentgens, D. Bathan, *J. Chem. Eng. Data* **2017**, *62* (6), 1832 – 1841. DOI: 10.1021/acs.jced.7b00079.
- [41] C. G. Pope, *Faraday Trans.* **1993**, *89* (7), 1139. DOI: 10.1039/FT9938901139.
- [42] G. R. Yurchenko, A. K. Matkovsky, A. P. Shimansky, A. A. Chuiko, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2000**, *62* (2), 469 – 472. DOI: 10.1023/A:1010110819917.
- [43] I. I. Salame, T. J. Bandosz, *Langmuir* **2001**, *17* (16), 4967 – 4972. DOI: 10.1021/la010188f.
- [44] T. M. Roshchin, N. K. Shonia, A. A. Kazmina, K. B. Gurevich, A. Y. Fadeev, *Journal of chromatography. A* **2001**, *931* (1-2), 119 – 127.
- [45] V. Gun'ko, T. J. Bandosz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5* (10), 2096. DOI: 10.1039/b301399p.
- [46] V. Gun'ko, *Adsorption* **2005**, *11* (S1), 97 – 102. DOI: 10.1007/s10450-005-5905-8.
- [47] T. M. Roshchina, N. K. Shoniya, M. S. Lagutova, A. B. Nikol'skaya, V. Y. Borovkov, L. M. Kustov, *Russ. J. Phys. Chem.* **2009**, *83* (2), 290 – 297. DOI: 10.1134/S0036024409020253.
- [48] R. A. Raso, M. Zeltner, W. J. Stark, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53* (49), 19304 – 19312. DOI: 10.1021/ie503851q.
- [49] S. N. Lanin, A. A. Bannykh, E. V. Vlasenko, A. E. Vinogradov, K. S. Lanina, S. M. Levachev, *Prot Met Phys Chem Surf* **2017**, *53* (3), 408 – 415. DOI: 10.1134/S2070205117030145.
- [50] F. Gironi, C. Capparucci, L. Marrelli, *J. Chem. Eng. Data* **2003**, *48* (4), 783 – 788. DOI: 10.1021/je020190o.
- [51] F. Gironi, V. Piemonte, *Chemical Engineering Journal* **2011**, *172* (2-3), 671 – 677. DOI: 10.1016/j.cej.2011.06.034.
- [52] V. Sacchetto, G. Gatti, G. Paul, I. Braschi, G. Berlier, M. Cossi, L. Marchese, R. Bagatin, C. Bisio, *Physical chemistry chemical physics PCCP* **2013**, *15* (32), 13275 – 13287. DOI: 10.1039/c3cp51684a.
- [53] A. Martucci, I. Braschi, C. Bisio, E. Sarti, E. Rodeghero, R. Bagatin, L. Pasti, *RSC Adv* **2015**, *5* (106), 86997 – 87006. DOI: 10.1039/c5ra15201a.

- [54] W. Pongkua, R. Dolphen, P. Thiravetyan, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2018**, 558, 531 – 537. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2018.09.018.
- [55] R. Kümmel, E. Worch, *Adsorption aus wässrigen Lösungen: Mit 23 Tabellen*, 1st ed., Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, Leipzig **1990**.
- [56] D. Bathen, M. Breitbach, *Adsorptionstechnik*, VDI-Buch, Springer, Berlin **2001**.
- [57] W. Kast, *Adsorption aus der Gasphase: Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren*, VCH, Weinheim [u.a.] **1988**.
- [58] J. U. Keller, R. Staudt, *Gas Adsorption Equilibria: Experimental Methods and Adsorptive Isotherms*, Springer Science + Business Media, Inc, Boston, MA **2005**.
- [59] A. Schönbucher, *Thermische Verfahrenstechnik: Grundlagen und Berechnungsmethoden für Ausrüstungen und Prozesse*, Springer, Berlin, Heidelberg **2002**.
- [60] G. Blumenthal, D. Linke, S. Vieth, *Chemie: Grundwissen für Ingenieure*, B.G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden **2006**.
- [61] C. E. Mortimer, U. Müller, J. Beck, *Chemie: Das Basiswissen der Chemie 410 Abbildungen, 545 Formelbilder*, 12th ed. **2015**.
- [62] J. Buddrus, B. Schmidt, *Grundlagen der Organischen Chemie*, 5th ed., De Gruyter Studium, De Gruyter, Berlin **2015**.
- [63] *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*, 85th ed. (Eds: D. R. Lide), CRC Press, Boca Raton **2004**.
- [64] H. Bannwarth, B. P. Kremer, A. Schulz, *Basiswissen Physik, Chemie und Biochemie: Vom Atom bis zur Atmung - für Biologen, Mediziner und Pharmazeuten*, 3rd ed., Bachelor, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2013**.
- [65] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 5th ed., Wiley-VCH, Weinheim **2013**.
- [66] R. Benedix, *Bauchemie für das Bachelor-Studium*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden **2014**.
- [67] *CRC handbook of chemistry and physics* (Eds: W. M. Haynes), CRC Press, Boca Raton **2015**.
- [68] D. R. Lide, W. M. Haynes, *CRC handbook of chemistry and physics a ready-reference book of chemical and physical data* **2009**.
- [69] T. M. Miller, B. Bederson, in *Advances in atomic and molecular physics*, Vol. 13, Advances in atomic, molecular, and optical physics (Eds: D. R. Bates), Academic Press. Boston **1965-1993**.
- [70] P. Kurzweil, *Chemie: Grundlagen, Aufbauwissen, Anwendungen und Experimente*, 10th ed., Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden **2015**.
- [71] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, 3rd ed., Academic Press, Burlington, MA **2011**.
- [72] H. P. Latscha, H. A. Klein, *Anorganische Chemie: Chemie-Basiswissen I*, Springer-Lehrbuch, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2007**.
- [73] P. Stephan, K. Schaber, K. Stephan, F. Mayinger, *Thermodynamik*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2010**.

- [74] D. M. Ruthven, *Principles of adsorption and adsorption processes*, A Wiley Interscience publication, Wiley, New York [u.a.] **1984**.
- [75] H. D. Baehr, S. Kabelac, *Thermodynamik*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2016**.
- [76] D. D. Do, *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Vol. 2, PUBLISHED BY IMPERIAL COLLEGE PRESS AND DISTRIBUTED BY WORLD SCIENTIFIC PUBLISHING CO **1998**.
- [77] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40* (9), 1361 – 1403. DOI: 10.1021/ja02242a004.
- [78] A. L. Myers, J. M. Prausnitz, *AIChE J.* **1965**, *11* (1), 121 – 127. DOI: 10.1002/aic.690110125.
- [79] *Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden*, 2nd ed. (Eds: S. Weiß), VCH-Verl.-Ges, Weinheim **1996**.
- [80] W. K. Lewis, E. R. Gilliland, B. Chertow, W. P. Cadogan, *Ind. Eng. Chem.* **1950**, *42* (7), 1319 – 1326. DOI: 10.1021/ie50487a022.
- [81] B. Ambrożek, J. Nastaj, E. Gabruś, *Drying Technology* **2012**, *30* (10), 1072 – 1080. DOI: 10.1080/07373937.2012.684084.
- [82] R. Goedecke, *Fluidverfahrenstechnik: Grundlagen, Methodik, Technik, Praxis*, 1st ed., Wiley-VCH, Weinheim **2011**.
- [83] E. L. Cussler, *Diffusion: Mass transfer in fluid systems*, 3rd ed., Cambridge Univ. Press, Cambridge [u.a.] **2009**.
- [84] T. J. Bandosz, *Activated carbon surfaces in environmental remediation*, Interface science and technology, v. 7, Elsevier, Amsterdam, London **2006**.
- [85] S. Kulprathipanja, *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany **2010**.
- [86] R. T. Yang, *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, Wiley-Interscience, Hoboken, NJ **2003**.
- [87] M. Adachi, D. J. Lockwood, *Self-Organized Nanoscale Materials*, Springer New York, New York, NY **2006**.
- [88] F. Rouquerol, *Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications*, Elsevier/Academic Press, Amsterrdam **2014**.
- [89] L. Puppe, *Chem. Unserer Zeit* **1986**, *20* (4), 117 – 127. DOI: 10.1002/ciuz.19860200404.
- [90] R. Xu, *Chemistry of zeolites and related porous materials: Synthesis and structure*, Wiley, Hoboken, NJ **2010**.
- [91] C. Baerlocher, L. B. McCusker, D. Olson, W. M. Meier, *Atlas of zeolite framework types*, 6th ed., Published on behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Association by Elsevier, Amsterdam, Boston **2007**.
- [92] G. T. KOKOTAILO, S. L. LAWTON, D. H. OLSON, W. M. Meier, *Nature* **1978**, *272* (5652), 437 – 438. DOI: 10.1038/272437a0.
- [93] R. M. A. Roque-Malherbe, *Adsorption and diffusion in nanoporous materials*, CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton **2018**.

- [94] R. C. Bansal, M. Goyal, *Activated carbon adsorption*, Taylor & Francis / CRC Press, Boca Raton, London, New York **2005**.
- [95] B. Hatton, K. Landskron, W. Whitnall, D. Perovic, G. A. Ozin, *Accounts of chemical research* **2005**, 38 (4), 305 – 312. DOI: 10.1021/ar040164a.
- [96] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem.* **2006**, 118 (20), 3290 – 3328. DOI: 10.1002/ange.200503075.
- [97] A. Walcarius, L. Mercier, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20 (22), 4478. DOI: 10.1039/B924316J.
- [98] M. Bilo, *Basiswissen zur PMO-Synthese, E-Mail*, Hamburg/Duisburg **2017** (15.02.2019).
- [99] C. Li, Y. Liu, *Bridging heterogeneous and homogeneous catalysis: Concepts, strategies, and applications*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany **2014**.
- [100] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S.W. Sing, *Pure and Applied Chemistry* **2015**, 87 (9-10), 160. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.
- [101] T. Seto, T. Mashimo, I. Yoshiya, M. Kanashiro, Y. Taniguchi, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **1992**, 10 (1), 1 – 7. DOI: 10.1016/0731-7085(92)80003-6.
- [102] M. Helmich, M. Luckas, C. Pasel, D. Batten, *Carbon* **2014**, 74, 22 – 31. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.02.077.
- [103] R. G. Eckenhoff, J. Xi, M. Shimaoka, A. Bhattacharji, M. Covarrubias, W. P. Dailey, *ACS chemical neuroscience* **2010**, 1 (2), 139 – 145. DOI: 10.1021/cn900014m.
- [104] A. Pohorille, M. A. Wilson, C. Chipot, in *Amphiphiles at interfaces*, Vol. 103, Progress in Colloid & Polymer Science, v. 103 (Eds: J. Texter), D. Steinkopff; Springer. Darmstadt, [New York] **1997**.
- [105] P. Tang, I. Zubryzcki, Y. Xu, *J. Comput. Chem.* **2001**, 22 (4), 436 – 444. DOI: 10.1002/1096-987X(200103)22:4<436:AID-JCC1014>3.0.CO;2-U.
- [106] P. U. Biedermann, J. R. Cheeseman, M. J. Frisch, V. Schurig, I. Gutman, I. Agranat, *J. Org. Chem.* **1999**, 64 (11), 3878 – 3884. DOI: 10.1021/jo9821325.
- [107] P. K. Mandal, V. Fodale, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2009**, 379 (3), 716 – 720. DOI: 10.1016/j.bbrc.2008.12.092.
- [108] A. Wahab, H. Kvapilová, J. Klíma, J. Michl, J. Ludvík, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2013**, 689, 257 – 261. DOI: 10.1016/j.jelechem.2012.10.002.
- [109] Sigma-Aldrich Chemie GmbH, *Datenblatt - Diethylether*, Steinheim, Deutschland **2015**.
- [110] Sigma-Aldrich Chemie GmbH, *Datenblatt - Methylpropylether*, Steinheim, Deutschland **2016**.
- [111] Merck KGaA, *Datenblatt - Methyl-tert-Butylether*, Darmstadt, Deutschland **2016**.
- [112] A. Hädener, H. Kaufmann, *Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie*, 14th ed., Birkhäuser Basel, Basel **2006**.
- [113] D. Batten, C. Pahl, C. Pasel, M. Luckas, *Chemie Ingenieur Technik* **2010**, 82 (5), 634 – 640. DOI: 10.1002/cite.200900180.

- [114] O. C. Bridgeman, E. W. Aldrich, *J. Heat Transfer* **1964**, *86* (2), 279.
DOI: 10.1115/1.3687121.
- [115] Rubotherm GmbH, *Magnetic Suspension Balance - Manual*, Bochum **2010**.
- [116] Shimadzu Europa GmbH, *Gaschromatograph- Massenspektrometer GCMS-QP2010 Plus Gaschromatograph - Massenspektrometer GCMS-QP2010 Plus Systemhandbuch* **2006**.
- [117] Shimadzu Europa GmbH, *GCMS-QP2010 Series - Operation Guide* **2010**.
- [118] Shimadzu Europa GmbH, *GCMS-QP2010 Ultra - System Users Guide* **2010**.
- [119] J. H. Gross, *Massenspektrometrie*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2013**.
- [120] O. D. Sparkman, Z. E. Penton, F. G. Kitson, *Gas chromatography and mass spectrometry: A practical guide* **2011**.
- [121] NETZSCH-Gerätebau GmbH, *Simultane Thermische Analyse – STA 449 F3 Jupiter*, <https://www.netzschi.com/de/> **2016**.
- [122] NETZSCH-Gerätebau GmbH, *STA 449 F3 Jupiter - Technische Daten* **2016**.
- [123] Brooks Instrument, *Serie SLA5800: Digitale thermische Massedurchflussmesser und -regler mit Elastomerdichtung*.
- [124] R. Barlow, *Statistics: A guide to the use of statistical methods in the physical sciences*, Wiley, Chichester, England **1989**.
- [125] S. Martens, R. Ortmann, F. J. Brieler, C. Pasel, Y. Joo Lee, D. Bathan, M. Fröba, *Z. anorg. allg. Chem.* **2014**, *640* (3-4), 632 – 640. DOI: 10.1002/zaac.201300519.
- [126] Roman Ortmann, *Untersuchungen zur Adsorption und Desorption von Aldehyden und Aminen im Spurenbereich* **2016**.
- [127] D. Bucher, C. Pasel, M. Luckas, D. Bathan, *Chem. Eng. Technol.* **2019**.
DOI: 10.1002/ceat.201900072.
- [128] F. Birkmann, C. Pasel, M. Luckas, D. Bathan, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57* (23), 8023 – 8035. DOI: 10.1021/acs.iecr.8b00678.
- [129] H. Thamm, H. Stach, W. Fiebig, *Zeolites* **1983**, *3* (2), 95 – 97. DOI: 10.1016/0144-2449(83)90192-6.
- [130] HVAC Task Group, *Hygiene und Medizin* **2002**, *27* (3), 114 – 120.
- [131] I. Nastase, C. Croitoru, A. Vartires, L. Tataranu, *Energy Procedia* **2016**, *85*, 375 – 382.
DOI: 10.1016/j.egypro.2015.12.264.
- [132] N. Qi, M. D. LeVan, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44* (10), 3733 – 3741.
DOI: 10.1021/ie049109w.
- [133] K. S. Walton, D. S. Sholl, *AIChE J.* **2015**, *61* (9), 2757 – 2762.
DOI: 10.1002/aic.14878.
- [134] P. Bai, M. Tsapatsis, J. I. Siepmann, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2012**, *28* (44), 15566 – 15576. DOI: 10.1021/la303247c.
- [135] B. Smit, in *Computer Simulation in Chemical Physics*, Vol. 37 (Eds: M. P. Allen, D. J. Tildesley), Springer Netherlands. Dordrecht **1993**.
- [136] G. C. A. M. Mooij, D. Frenkel, *Molecular Simulation* **1996**, *17* (1), 41 – 55.
DOI: 10.1080/08927029608024093.

- [137] J. I. Siepmann, D. Frenkel, *Molecular Physics* **1992**, *75* (1), 59 – 70.
DOI: 10.1080/00268979200100061.

VII. Anhang

Im Folgenden sind die Porengrößenverteilungen der Organosilica gelistet (Abbildung VII-1 bis Abbildung VII-6)

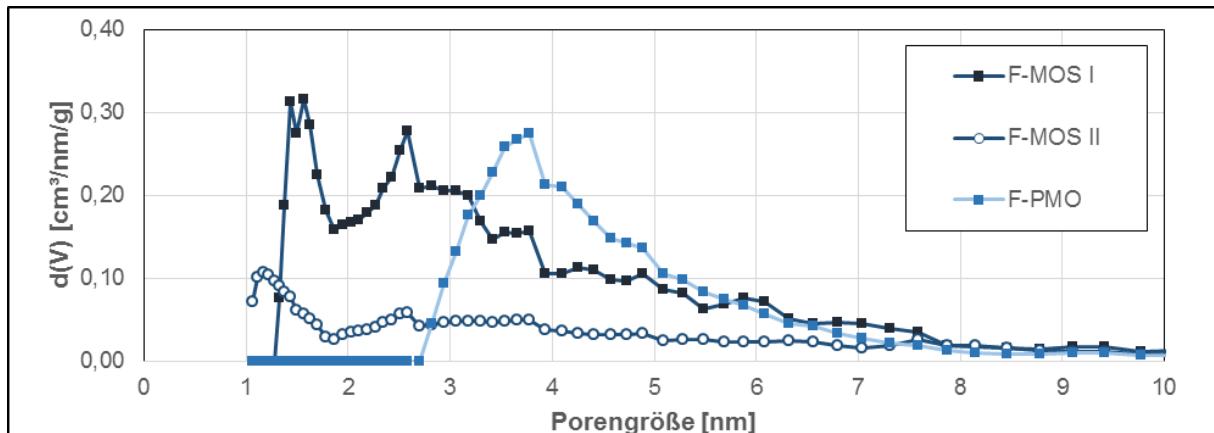


Abbildung VII-1: Porengrößenverteilung F-PMO und F-MOS

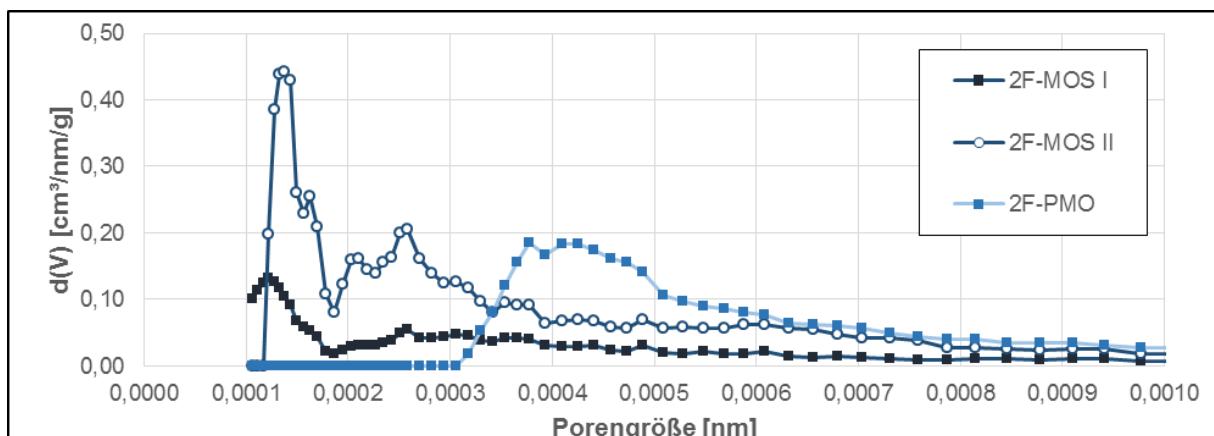


Abbildung VII-2: Porengrößenverteilung 2F-PMO und 2F-MOS

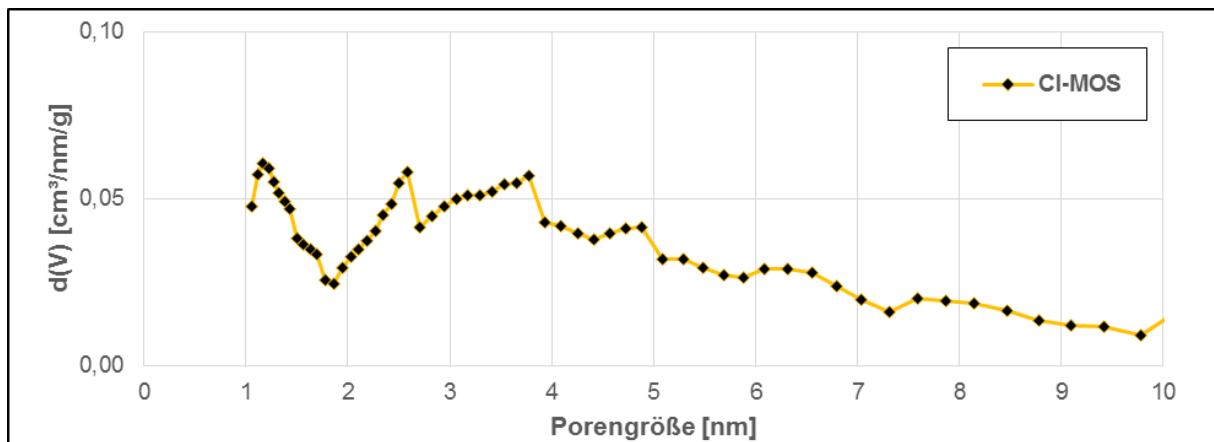


Abbildung VII-3: Porengrößenverteilung CI-MOS

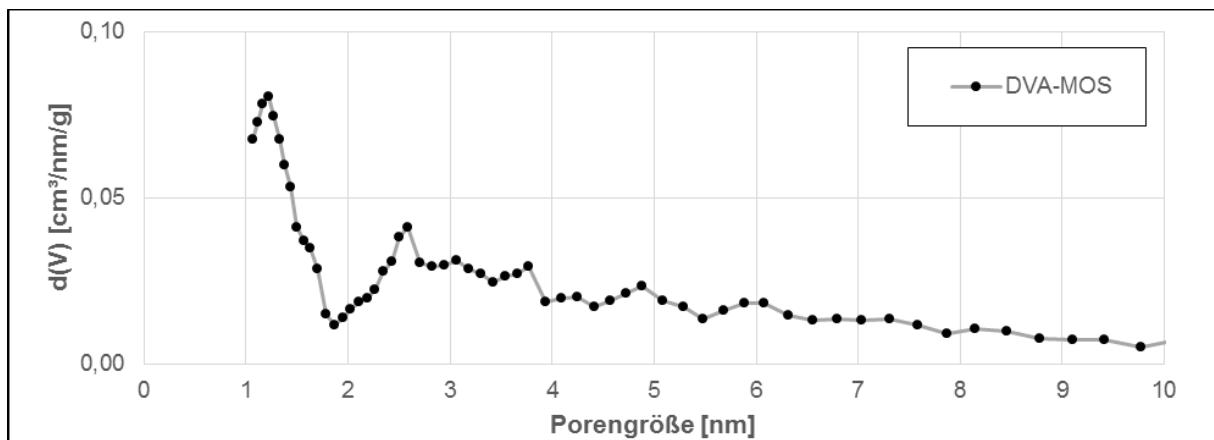


Abbildung VII-4: Porengrößenverteilung DVA-MOS

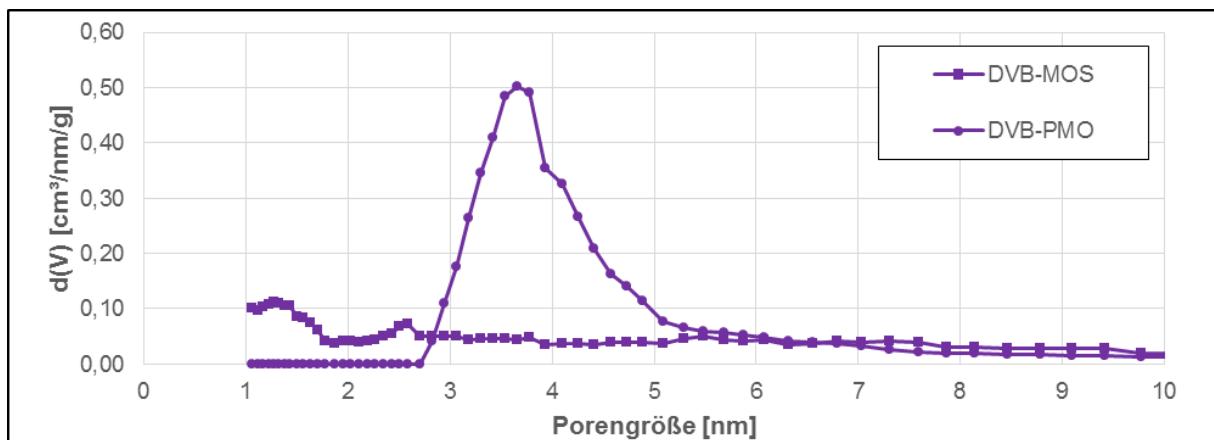


Abbildung VII-5: Porengrößenverteilung DVB-PMO und DVB-MOS

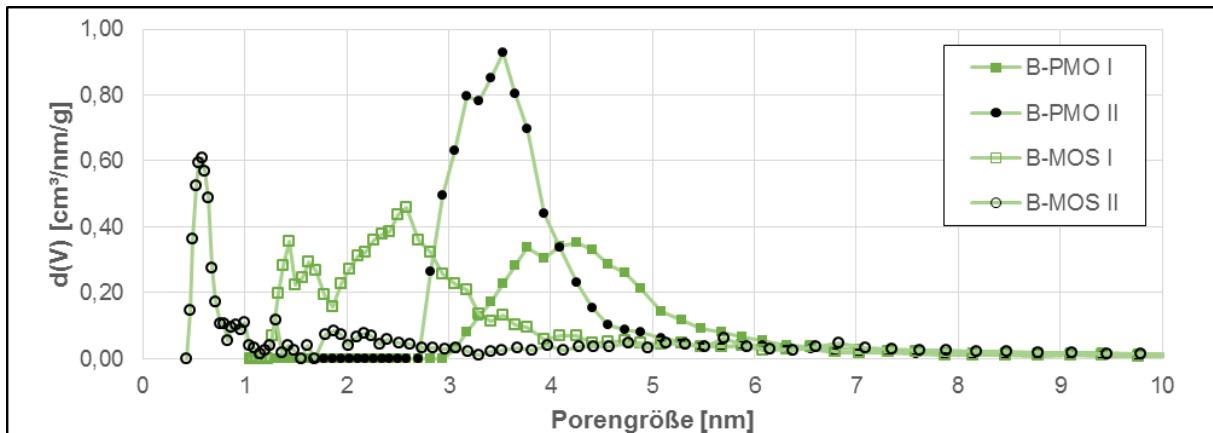


Abbildung VII-6: Porengrößenverteilung B-PMO und B-MOS

Die in Abbildung VII-7 gezeigte Isothermenanpassung wurde nach der von Do [76] vorgestellten, auf der Fehlerfunktion beruhenden Formel VII-1 bestimmt, die zur Beschreibung von Kapillarkondensation ausgesetzter Systeme beruht.

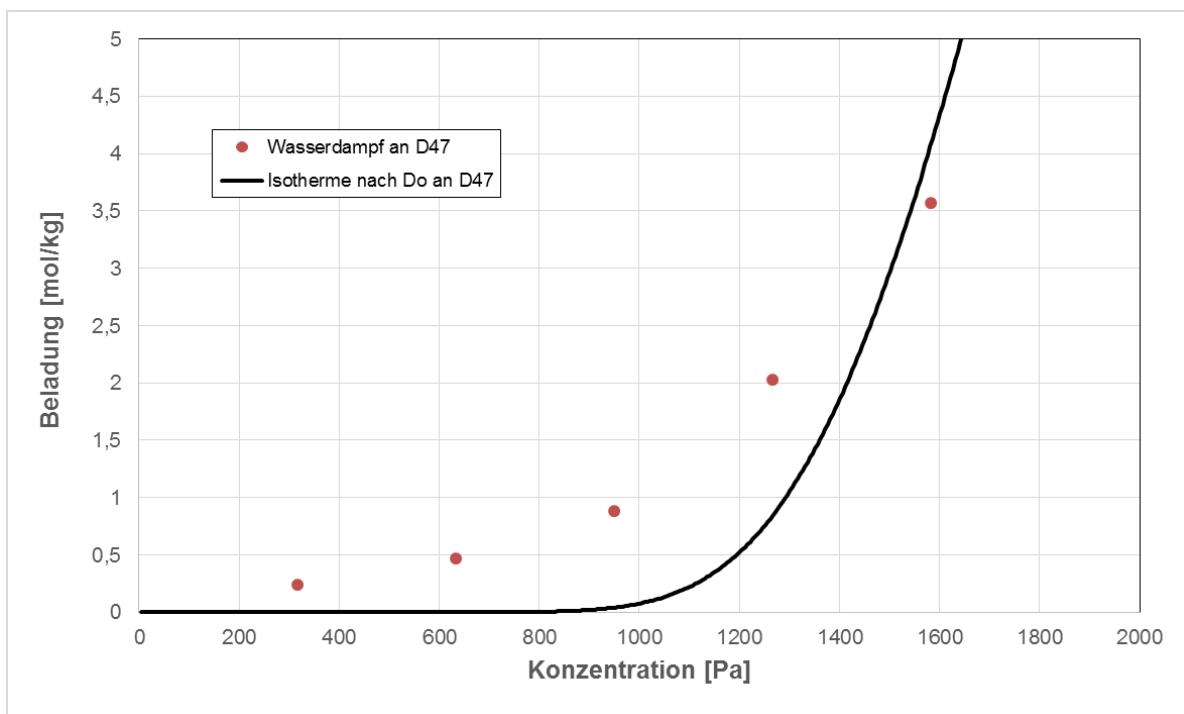


Abbildung VII-7: Ausschnitt der Wasserdampfisotherme an der Aktivkohle D47 mit Anpassung der von Do [76] vorgestellten Fehlerfunktion

$$q = \frac{1 + \operatorname{erf} \left[\sqrt{u} \cdot R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{p}{p_m} \right) \right]}{1 + \operatorname{erf} \left[\sqrt{u} \cdot R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{p_0}{p_m} \right) \right]} \quad \text{VII-1}$$

Hierbei ist u ein Parameter, der die Steigung am Wendepunkt bestimmt, und p_m der Druck bei maximaler Beladung des Poresystems.