

**Einfluss von strukturellen und chemischen Eigenschaften auf die
Adsorptionsleistung von Aktivkohlen**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften,
Abteilung Maschinenbau und Verfahrenstechnik der

Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades

einer

Doktorin der Ingenieurwissenschaften

Dr.-Ing.

genehmigte Dissertation

von

Johanna Christine Elisabeth Muthmann
aus
Siegburg

Gutachter:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dieter Bathen
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Stefan Panglisch

Tag der mündlichen Prüfung: 15.12.2025

I. Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der Universität Duisburg-Essen.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Dieter Bathen für die Möglichkeit an seinem Lehrstuhl promovieren zu dürfen und für das entgegengebrachte Vertrauen sowie die kontinuierliche Förderung auch über die Anstellung am Lehrstuhl hinaus.

Den akademischen Oberräten Dr. rer. nat. Christoph Pasel, PD Dr.-Ing Michael Luckas und Dr.-Ing. Christian Bläker danke ich für die fachliche Unterstützung. Die zahlreichen Anregungen und Diskussionen, insbesondere mit Christian Bläker, haben wesentlich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen. Den technischen Mitarbeitern des Lehrstuhls, Anja Elsner und Guido Schraven, danke ich für die Unterstützung im Labor. Ich bedanke mich besonders bei Frau Elsner für den fachlichen Austausch sowie ihre wertvolle Mitarbeit beim Aufbau der breiten Datenbasis. Für die organisatorische Unterstützung danke ich Iris Di Nisio.

Bei meinen Arbeitskollegen Florian Birkmann, Frederik Berg, Dirk Bucher, Jan Birkmann, Jonas Moritz Ambrosy, Sonja Schmittmann, Annika Starke, Jan Lucas Hojak, Volker Mauer, Julian Steinhaus und Mats Roehnert bedanke ich mich für die vielen fachlichen Diskussionen und das sehr gute kollegiale Umfeld in der Arbeitsgruppe.

Für die gute Zusammenarbeit und ihren Einsatz im Labor danke ich meinen Abschlussarbeitern und wissenschaftlichen Hilfskräften Ron Senge, Dimitri Androshchuk, Simon Lohwasser, Qi Xuan Chan, Maximilian Schulze-Berndt und Katharina Tegethoff.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich für den Rückhalt in jeglicher Hinsicht während meiner gesamten Ausbildungszeit. Ein besonderer Dank gilt meiner Mutter Christine, die mich bei der Kinderbetreuung mit großem Engagement und Freude unterstützt hat.

Die Dissertation entstand in einem Zeitraum, der durch die Geburt meiner beiden Söhne geprägt war, bei Ihnen entschuldige ich mich für manche stressige Phase. Der größte Dank gilt meinem Mann Daniel. Du hast mir den Rücken freigehalten und mich durch alle Herausforderungen dieser Zeit begleitet. Für dein Vertrauen, deine Ruhe und deine Unterstützung bin ich dir von Herzen dankbar.

II. Inhaltsverzeichnis

I. Danksagung	II
II. Inhaltsverzeichnis	III
II. Formelverzeichnis	VI
III. Abbildungsverzeichnis	XII
IV. Tabellenverzeichnis	XVII
1 Einleitung und Motivation	1
1.1 Stand der Forschung	2
1.1.1 Prüfverfahren zur Ermittlung der chemisch-physikalischen Eigenschaften und des Adsorptionsverhaltens	2
1.1.2 Charakterisierung der strukturellen und oberflächenchemischen Eigenschaften sowie der Adsorptionsleistung	4
1.1.3 Kombination von Methoden zur Charakterisierung von Aktivkohlen	23
1.1.4 Aufgabenstellung	27
2 Theoretischer Hintergrund	28
2.1 Adsorption	28
2.1.1 Wechselwirkungen bei der Adsorption	29
2.2 Aktivkohle	31
2.2.1 Herstellung	32
2.2.2 Kristalline Struktur und Porenstruktur von Aktivkohle	33
2.2.3 Oberflächenchemie von Aktivkohlen	35
2.2.4 Modell einer Aktivkohleoberfläche	37
3 Experimentelles	38
3.1 Verwendete Aktivkohlen	38
3.1.1 Aktivierungsstudie	39
3.1.2 Modifikation von Aktivkohlen	40

3.2	Charakterisierung.....	42
3.2.1	Strukturelle Eigenschaften.....	42
3.2.2	Chemische Eigenschaften.....	43
3.2.3	Adsorptionseigenschaften.....	50
3.3	Simulation von Exzessisothermen.....	75
3.3.1	Die Adsorbate-Solid-Solution-Theorie	76
3.3.2	Das Gleichgewicht der Potentiale	77
3.3.3	Das Wilson-Modell.....	78
3.3.4	Ermittlung der Wechselwirkungsparameter.....	80
4	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	82
4.1	Charakterisierung der Aktivkohlen und Diskussion	82
4.1.1	Aktivierungsstudie	83
4.1.2	Chemische Oxidation und thermische Reduktion einer kokosnusssbasierten Aktivkohle.....	96
4.1.3	Thermische Reduktion von Holzkohlen	102
4.1.4	Aktivkohlen auf Steinkohlebasis.....	111
4.1.5	Aktivkohlen auf Kokosnussschalenbasis	121
4.2	Berechnung der Oberflächengruppen	130
4.2.1	Vollständig selektive Verteilungsregeln	131
4.2.2	Teilselektive Verteilungsregeln	138
4.3	Simulationsergebnisse	143
4.3.1	Gruppierung der Aktivkohlen	144
4.3.2	Simulationen an vier Aktivkohlen.....	145
4.3.3	Übertragbarkeit der Wechselwirkungsparameter	151
4.3.4	Simulation an einer größeren Anzahl an Aktivkohlen	157
5	Zusammenfassung und Ausblick	163
5.1	Zusammenfassung.....	163

5.2	Kritische Diskussion der Arbeit	166
5.3	Ausblick	166
VI.	Literaturverzeichnis	168
6	Anhang	CLXXXII
6.1	Messabweichungen Boehm Titration	CLXXXII
6.1.1	Term A	CLXXXIII
6.1.2	Term B	CLXXXV
6.1.3	Term C	CLXXXVI
6.1.4	Gesamtunsicherheit	CLXXXVI
6.2	Messabweichungen Adsorptionswärme	CLXXXVII
6.2.1	Statistische Messabweichungen relevanter Einflussgrößen	CLXXXVII
6.2.2	Statistischer Messabweichungen der Beladungsänderung	CLXXXVIII
6.2.3	Statistische Messabweichung der Adsorptionswärme	CLXXXIX
6.3	Messabweichungen Exzessisothermen	CLXXXIX
6.5	Einzelwerte der sauren Oberflächengruppen	CXCI
6.7	Redlich-Kister und Bi-Langmuir Parameter mit linearen Bereichen	CXCII
6.8	Gassorptionsisothermen	CXCIV
6.8.1	Aktivierungsstudie	CXCV
6.8.2	Chemische Oxidation und thermische Reduktion einer kokosnusssbasierten Aktivkohle	CXCVI
6.8.3	Thermische Reduktion von zwei Holzkohlen	CXCVII
6.8.4	Aktivkohlen auf Steinkohlebasis	CXCVIII
6.8.5	Aktivkohlen auf Kokosnussschalenbasis	CXCIX
6.9	Simulation	CXCIX
6.9.1	Fehlerquadratsummen	CXCIX
6.9.2	Darstellung simulierter und experimenteller Exzessisothermen	CCI

II. Formelverzeichnis

I. Lateinische Buchstaben

Methoden: A: Allgemein, B: Boehm Titration, Ads: Adsorptionswärmen, E: Exzessisothermen

Variable	Dimension	Erläuterung	Methode
A	mmol	Ausgangsstoffmenge der Reaktionsbase	B
A_{Ads}	Pa s	Fläche unterhalb der Druckdifferenzkurve des n-ten Adsorptionsschrittes	Ads
A_i, A_π, A_p, A_{up}	m ² /mol	Molarer Platzbedarf einer Komponente i, der aromatischen, polaren oder unpolaren Oberflächengruppen	A
A_{GC}	μV min	Peakfläche aus dem Chromatogramm des Gaschromatographen	
a_i	Å ²	Platzbedarf der Komponente i auf der Adsorbensoberfläche	E
a_k	-	Koeffizient des Polynoms zweiten Grades zur Kalibrierung des Gaschromatographen	E
AP_c	-	Berechneter azeotroper Punkt	E
$AP_c^{A+T},$ AP_c^{T+H}, AP_c^{A+H}	-	Berechneter azeotroper Punkt im Stoffsystem Aceton + Toluol, Toluol + n-Heptan oder Aceton + n-Heptan	E
B	mmol	Stoffmenge der im Überschuss zu einem aliquanten Teil der Reaktionslösung gegebenen Salzsäure bezogen auf das Gesamtvolumen der Reaktionslösung	B
b_k	-	Koeffizient des Polynoms zweiten Grades zur Kalibrierung des Gaschromatographen	E
C	mmol	Stoffmenge der zur Rücktitration verwendeten Natronlauge bezogen auf das Gesamtvolumen der Reaktionslösung	B
c_{Base}	mol/L	Konzentration der Reaktionsbase zum Zeitpunkt t=0	B
c_{HCl}	mol/L	Ausgangskonzentration der Salzsäure im Titrand (Überschussäure)	B
C_i	-	Parameter des Redlich-Kister Polynoms	E
c_i^s	mmol/L	Konzentration in der Phase s	E
c_i^α, c_i^β	mmol/L	Konzentration der Komponente i in der Phase α bzw. β	E

c_k	-	Koeffizient des Polynoms zweiten Grades zur Kalibrierung des Gaschromatographen	E
$c_{KHP}, c_{Na_2CO_3}, c_{NaHCO_3}$	mol/L	Konzentration Kaliumhydrogenphthalat-, Natriumcarbonat-, Natriumhydrogencarbonatlösung	B
c_{NaOH}	mol/L	Konzentration der Maßlösung (0,05 M NaOH)	B
$c_{NaOH,0,05,i}, c_{NaOH,0,25,i}$	mol/L	Standardisierte Konzentration der 0,05 M/0,25 M Natronlauge der Titration i	B
$c_{NaOH,0,05}^m, c_{NaOH,0,25}^m$	mol/L	Mittelwert von $c_{NaOH,0,05,i}/c_{NaOH,0,25,i}$	B
d_k	-	Koeffizient des Polynoms zweiten Grades zur Kalibrierung des Gaschromatographen	E
d_{kin}	Å	Kinetischer Moleküldurchmesser	A
h_A, h_B	-	Wahrscheinlichkeit von Adsorptionsplätzen des Typs A bzw. B (Bi-Langmuir)	E
k	-	Parameter des Redlich -Kister Polynoms	E
$k(A_{GC})$	-	Polynom zweiten Grades zur Kalibrierung des Gaschromatographen mit den Koeffizienten a_k und b_k bzw. c_k und d_k	E
K_f	J/(Pa s)	Kalibrierfaktor	Ads
K_l	-	Parameter der Bi-Langmuir Funktion	E
M, M_i, M_j	g/mol	Molare Masse (der Komponente i bzw. j)	A
m_{AC}	g	Masse des Adsorbens	A
$m_{AC,i}$	g	Aktivkohlemasse der Probe i	B
m_b^0	g	Einwaage der Stammlösung zur Aktivkohleprobe (Bulkphase bei t=0)	E
m_i, m_j	g	Einwaage der Komponente i bzw. j für die Erstellung der Stammlösungen	E
$Min-2$	Å	Minimale Molekülabbmessung in zweite Raumrichtung senkrecht zu d_{kin}	A
$Min-3$	Å	Minimale Molekülabbmessung in dritte Raumrichtung senkrecht zu d_{kin} und Min-2	A
$M_{KHP}, M_{Na_2CO_3}, M_{NaHCO_3}$	g/mol	Molare Masse (KHP, Na_2CO_3 , $NaHCO_3$)	B
$m_{KHP,A}, m_{Na_2CO_3,A}, m_{NaHCO_3,A}$	g	Einwaage Kaliumhydrogenphthalat, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat für die Lösung zur Standardisierung	B

m_x	g	Masse einer Lösung x	A
$m_{x,D}$	g	Masse bestimmt durch Bildung der Massendifferenz	B
N, N^b, N^s, N^*	-	Anzahl der Komponenten (in der Phase b, s oder *)	E
n^0	mmol	Ausgangsstoffmenge der binären Flüssigphase	E
N_A	l/mol	Avogadro Konstante	A
n_{Ads}	mol	Adsorbierte Stoffmenge/Gesamtbeladung	A
n_{Base}	mmol	Reaktionsbasenstoffmenge	B
n_{Base}^R	μmol	Reaktionsbasenstoffmenge nach der Reaktion mit der Aktivkohle	B
n_{BW}	μmol	Gemittelter Blindwert der Blindprobe	B
$n_{Carboxyl}$		Massenspezifische Stoffmenge der sauren	
$n_{Lacton/Lactol}$	μmol/g	Oberflächengruppen (Carboxyl, Lacton/Lactol, Phenol, Carbonyl)	B
$n_{Phenol}, n_{Carbonyl}$			
$n_{CSF,x}$	μmol	Stoffmenge der sauren Oberflächenoxide eines aliquanten Teils bestimmt mit Base x	B
$n_{CSF,x,i}^m$	μmol	Gemittelte Stoffmengen der sauren Oberflächenoxide einer Aktivkohleprobe i bestimmt mit der Base x	B
$n_{CSF,x}^m$	μmol/g	Gewichtsspezifische gemittelte Stoffmenge der sauren Stoffmenge der Oberflächenoxide unter Einbeziehung des Blindwertes bestimmt mit Base x	B
n^e, n_i^e	mmol	Exzessstoffmenge (der Komponente i)	E
N^{exp}	-	Anzahl der experimentellen Datenpunkte	E
n^g, n_i^g	mmol	Stoffmenge (der Komponente i) im Gesamtsystem	E
n_{HCl}	mmol	Ausgangsstoffmenge der Salzsäure im Titrand	B
n_i^N	mmol	Reduzierte Exzessstoffmenge	
n_{NaOH}	mmol	Stoffmenge der titrierten Maßlösung (0,05 M NaOH)	B
n_{RK}	-	Anzahl der Parameter C_i im Redlich-Kister-Polynom	E
N^{SG}	-	Anzahl Oberflächengruppen	E
n^a, n_i^a, n^b, n_i^b	mmol	Stoffmenge (der Komponente i) in der Phase α/β	E
p_0	kPa	Dampfdruck (in der Regel bei 25 °C)	A
$p_{D,1}$	kPa	Gleichgewichtsdruck in der Dosierstrecke vor dem Druckausgleich	Ads
$p_{D,2}$	kPa	Gleichgewichtsdrücke in der Dosierstrecke nach dem Druckausgleich	Ads
$p_{PG,GI}(n)$	kPa	Gleichgewichtsdruck im Probengefäß (beim n-ten Schritt)	Ads

R	J/(mol·K)	Ideale Gaskonstante	A
T_b	°C	Siedepunkt	A
$U_{Ai}; U_{Bi}$	mol/J	Adsorptionsenergie der Komponente i auf einem Adsorptionsplatz des Typs A bzw. B (Bi-Langmuir)	E
V_{ali}	L	Volumen des aliquanten Teils der Reaktionslösung	B
V_{Base}	L	Gesamtvolumen der eingesetzten Reaktionsbase	B
V_D	cm ³ /g	Volumen der Dosierstrecke	Ads
V^g	cm ³	Gesamtvolumen der Phasen α und β	E
V_{HCl}	L	Volumen der Salzsäure im Titrand (Überschusssäure)	B
v_{i0}	cm ³ /mol	Spezifisches Reinstoffvolumen der Komponente i bei 20 °C	A
$V_{m,i}$	cm ³ /mol	Molares Volumen der Komponente i	A
$V_{KHP,A,}$		Gesamtvolumen des Ansatzes	
$V_{Na_2CO_3,A,}$	L	Kaliumhydrogenphthalat-/ Natriumcarbonat-/	B
$V_{NaHCO_3,A}$		Natriumhydrogencarbonatlösung	
$V_{KHP,i}$	L	Volumen Kaliumhydrogenphthalatlösung -Titrand der i-ten Probe (Standardisierung)	B
V_m	l/mol	Molares Gasvolumen	A
V_{micro}	cm ³ /g	Mikroporenvolumen nach Dubinin und Radushkevich	A
V_{NaOH}	L	Volumen der titrierten Maßlösung (0,05 M NaOH)	B
$V_{NaOH,0,05,i}^S,$	L	Volumen der titrierten Maßlösung (0,05 M NaOH) zur	B
$V_{NaOH,0,05,i}^{S,0,25}$		Standardisierung des Ansatzes i	
$V_{NaOH,0,25,i}^{S,0,25}$	L	Volumen der 0,25 M Natronlauge vorgelegten (Standardisierung)	B
V_P	cm ³ /g	Gesamtes Porenvolumen (Gurvich)	A
V_{PG}	cm ³	Volumen des Probegefäßes	Ads
V_x	L	Volumen einer Lösung x	A
V^α, V^β	cm ³	Volumen der Phase α/β	E
x_{0i}^*	-	Molenbruch der Komponente i in der Phase* bei Einkomponentenadsorption	E
x_i^*	-	Molenbruch Komponente i in der Phase *	E
x_i^0	-	Molenbruch der Komponente i der Flüssigphase zum Zeitpunkt t=0	E
x_i^b, x_j^b	-	Molenbruch der Komponente i bzw. j der Flüssigphase im Adsorptionsgleichgewicht	E
x_i^{SG}	-	Anteil der Bindungsstellen des Typs i	E

x_i^s		Molenbruch Komponente i in der Phase s	E
X^e	verschieden	Extensive Exzessgröße gemäß der Gibbsschen Exzessgrößenmethode	E
X^g	verschieden	Extensive Zustandsgröße des Gesamtsystems	E
X^α, X^β	verschieden	Extensive Zustandsgröße der Phase α, β	E
x_π, x_{up}, x_p	-	Oberflächenanteile der aromatischen, unpolaren und polaren Gruppen	E
$x_{\pi,n}, x_{up,n}, x_{p,n}$	-	Normierte Oberflächenanteile der aromatischen, unpolaren und polaren Gruppen	E
z_{Base}, z_{HCl}	-	Äquivalentzahlen der jeweiligen Basen/der Salzsäure	B

II. Griechische Buchstaben

Methoden: A: Allgemein, B: Boehm Titration, Ads: Adsorptionswärmen, E: Exzessisothermen

Variable	Dimension	Erläuterung	Methode
α_i	10^{-24} cm^3	Polarisierbarkeit	A
δ	D	Dipolmoment	A
Γ_{0i}^s	mmol/g	Reinstoffbeladung der Komponente i	E
Δh_{Ads}	kJ/mol	Adsorptionseenthalpie	Ads
Δh_v	kJ/mol	Verdampfungsenthalpie	A
Δn_{Ads}	mmol/g	Beladungsänderung innerhalb eines Adsorptionsschrittes	Ads
Δp_0	Pa	Ausgangswert der Druckdifferenz zwischen den Sensorgasvolumina	Ads
Δp_i	Pa	Druckdifferenz zwischen den Sensorgasvolumina	Ads
Δq_{Ads}	kJ/mol	Adsorptionswärme	Ads
$\Delta U_i, \Delta U_1, \Delta U_2$	J/mol	Differenz der Adsorptionsenergien der Adsorptionsplätze A und B für Komponente i	Ads
Δx_Σ	Δx_Σ	Abweichung der Summe von x_p, x_{up} und x_π von 1	E
γ_{0i}^*	-	Aktivitätskoeffizient der Komponente i in der Phase * bei Reinstoffadsorption der Komponente i	E
$\gamma_{GE,i}^*$	-	Konzentrationsabhängiger Teil des Aktivitätskoeffizienten der Komponente i in der Phase *	E
$\Gamma_i, \Gamma_\pi, \Gamma_p, \Gamma_{up}$	mmol/g	Beladung des Adsorbens mit der Komponente i bzw. Oberflächengruppen vom Typ π, p, up	E

γ_i^b, γ_i^*	-	Aktivitätskoeffizient der Komponente i in der Phase b bzw. *	E
Γ_i^e	mmol/g	Oberflächenexzess	E
$\Gamma_{i,exp}^e$	mmol/g	Experimentell bestimmter Oberflächenexzess	E
Γ_i^N	mmol/g	Reduzierter Oberflächenexzess der Komponente	E
Γ_i^s, Γ^s	mmol/g	Beladung des Adsorbens (mit der Komponente i)	E
$\Gamma_{i,exp}^e$	mmol/g	Simulierter Oberflächenexzess	E
Γ_i^*	mmol/g	Beladung der Phase * mit der Komponente i	E
Γ_m^e	mmol/g	Sättigungsgrad der Adsorption (Bi-Langmuir)	E
$\Gamma_{mi,M}^s$	mmol/g	Maximale Reinstoffbeladung mit Komponente i nach dem Multischichtmodell	E
$\Gamma_{mi,P}^s$	mmol/g	Maximale Reinstoffbeladung mit Komponente i nach dem Porenfüllungsmodell	E
Γ_{mon}^s	mmol/g	Monoschichtstoffmenge der Oberflächengruppen pro g Adsorbens	E
$\lambda_{ij}, \lambda_{ji}$	K	Wechselwirkungsparameter im Wilson-Modell	E
$\lambda_{ij,Start}$	K	Startwert der Wechselwirkungsparameter bei der Simulation der Exzessisothermen	E
A_{ij}	-	Wechselwirkungsparameter im Wilson-Modell	E
μ_{0i}^*	J/mol	Referenzzustand des chemischen Potentials der Komponente i in der Phase *	E
μ_i^b, μ_i^*	J/mol	Chemisches Potential der Komponente i in der Phase b bzw. *	E
$\sigma_{Sim,A}^2$	mmol ² g ⁻²	Summe der Fehlerquadrate zwischen experimentellen und simulierten Exzessisothermen einer Aktivkohle	E
$\sigma_{Sim,G}^2$	mmol ² g ⁻²	Summe der Fehlerquadrate zwischen experimentellen und simulierten Exzessisothermen einer Aktivkohlegruppe	E
Θ_i	10 ⁻⁴⁰ cm ²	Quadrupolmoment	A
ρ, ρ_x	g/L	Dichte (einer Lösung x)	A

III. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Begriffsdefinitionen in der Adsorptionstechnik nach [3]	29
Abbildung 2: Stapelanordnung von aromatischen Molekülen am Beispiel von Benzol. Off-centred parallel stacking (a), Edge-to-face stacking (b) und Face-centred stacking (c).....	31
Abbildung 3: Hexagonale Graphitstruktur in Anlehnung an [160,166,167]	34
Abbildung 4: Schematische Zeichnungen von nicht graphitischen Kohlenstoffstrukturen: graphitisierbarer Kohlenstoff (1), nicht-graphitisierbarer Kohlenstoff (2) nach R. Franklin [168] mit a) regelmäßigen graphitartigen-Domänen bestehend aus 2-4 Graphenschichten b) Mikroporen c) verzerrter Graphenbereich zur Bildung einer gekrümmten Vernetzung nach McDonald-Wharry et al. [169]	34
Abbildung 5: Halbschnitt Reaktor	41
Abbildung 6: Kombination der aus den N ₂ - und CO ₂ -Messungen ermittelten Porenweitenverteilungen	42
Abbildung 7: Boehm Basen und zugeordnete saure Oberflächenoxide	44
Abbildung 8: Vergleich von Standardabweichungen der sauren Oberflächenoxide von aliquanten Teilen (links), von verschiedenen Aktivkohleproben (Mitte) und dem Mittelwert aus den verschiedene Aktivkohleproben (rechts) mit den jeweiligen Messabweichungen.....	49
Abbildung 9: Strukturformeln der Probemoleküle	50
Abbildung 10: Sensorgaskalorimeter nach [129].	52
Abbildung 11: Integration der Peakfläche A_{Ads} eines Adsorptionsschrittes	55
Abbildung 12: Zeitabhängige Druckdifferenzkurve (oben), Isotherme (unten links) und beladungsabhängige Adsorptionswärme (unten rechts) von Aceton an der Aktivkohle CMS H2 55/2.....	55
Abbildung 13: Statistische Messabweichung der Beladungsänderung (links) und der Adsorptionswärmen (rechts) unter Verwendung der Gaußschen Fehlerfortpflanzung am Beispiel der Adsorption von Aceton auf der Aktivkohle GAC 830, n-Heptan auf der Aktivkohle GCN 830 + und Toluol auf der Aktivkohle C-Gran 900 bei 25 °C.....	58
Abbildung 14: Sorptionsisothermen (links) und beladungsabhängige Adsorptionswärmen (rechts) von jeweils zwei Wiederholungsmessungen von Aceton auf der	

	Aktivkohle GAC 830, n-Heptan auf der Aktivkohle GCN 830 + und Toluol auf der Aktivkohle C-Gran 900 bei 25 °C	58
Abbildung 15:	Konzentrationsprofil $c_i(z)$ einer Komponente i ohne eindeutige Phasengrenze (a), Vergleichssystem mit Gibbsscher Phasengrenzfläche (b), Unbestimmtheit des Grenzflächenüberschusses (c) in Anlehnung an [194]	60
Abbildung 16:	Links: Unterteilung anhand der Gibbsschen Phasengrenzfläche. Rechts: Unterteilung der Flüssigphase in adsorbierte Phase (Phase s) und Bulkphase (Phase b) Anlehnung an [92,194]	63
Abbildung 17:	Schematische Darstellung der Zusammensetzung der Bulk- und Oberflächenphase einer idealen Exzessadsorption auf einem Adsorbens mit zwei Arten an Bindungsstellen (links). Abbildung der zugehörigen idealen und realen Exzessisothermen einer binären Flüssigkeitsmischung sowie des Molenbruchs in der adsorbierten Phase als Funktion des Molenbruchs der Komponente 1 in der Bulkphase im Gleichgewicht (rechts)	65
Abbildung 18:	Klassifikation von Exzessisothermen nach Schay und Nagy in Anlehnung an [92]	67
Abbildung 19:	Bestimmung des azeotropen Punktes (links) und Bestimmung der Anzahl der adsorbierten Schichten z durch das Multischichtenmodell (rechts) der Aktivkohle C-Gran im Stoffsystem Aceton-Toluol. Linearer Bereich: 0,54 – 0,64	70
Abbildung 20:	Exzessisotherme mit statistischem Messunsicherheiten unter Verwendung der Gaußschen Fehlerfortpflanzung (links) sowie fünf Wiederholungsmessungen (Mitte) und angepasste Bi-Langmuir Funktionen (rechts) für das Stoffsystem Aceton + n-Heptan an der Aktivkohle GCN 830 +	75
Abbildung 21:	Thermodynamische Modelle der Adsorption aus einer binären Flüssigphase (Kreise) (a) klassische Definition, (b) ASST mit „gelösten“ Oberflächengruppen (Vierecke) in veränderter Form übernommen von [92] in Anlehnung an [200]	77
Abbildung 22:	Porenweitenverteilung (links) und kumuliertes Porenvolumen (rechts) der Materialien aus der Aktivierungsstudie	84
Abbildung 23:	Anzahl der sauren Oberflächenoxide bezogen auf die Adsorbensmasse in $\mu\text{mol/g}$ (links) und der sauren Oberflächenoxide bezogen auf die Adsorbensoberfläche $\mu\text{mol/m}^2$ (rechts) der Materialien aus der Aktivierungsstudie	85
Abbildung 24:	Exzessisothermen der Materialien aus der Aktivierungsstudie	87

Abbildung 25: Mögliche Besetzungen der aromatischen Oberflächengruppen im Stoffsystem Aceton + n-Heptan	90
Abbildung 26: Adsorptionswärmen von Toluol (rechts) und n-Heptan (links) der Materialien aus der Aktivierungsstudie	92
Abbildung 27: Adsorptionswärmen von Aceton der Materialien aus der Aktivierungsstudie ...	95
Abbildung 28: Porenweitenverteilung der chemischen und thermischen Modifikation der Aktivkohle GCN 830 +	97
Abbildung 29: Anzahl der sauren Oberflächenoxide bezogen auf die Adsorbensmasse in $\mu\text{mol/g}$ (links) und der sauren Oberflächenoxide bezogen auf die Adsorbensoberfläche $\mu\text{mol/m}^2$ (rechts) der Materialien aus der Aktivierungsstudie	98
Abbildung 30: Exzessisothermen der Materialien der chemischen und thermischen Modifikation GCN 830 +	99
Abbildung 31: Adsorptionswärmen von Toluol und n-Heptan der Materialien der chemischen und thermischen Modifikation der Aktivkohle GCN 830 +	100
Abbildung 32: Adsorptionswärmen von Aceton Materialien der chemischen und thermischen Modifikation der Aktivkohle GCN 830 +	102
Abbildung 33: Anzahl der sauren Oberflächenoxide bezogen auf die Adsorbensmasse in $\mu\text{mol/g}$ (links) und bezogen auf die Adsorbensoberfläche in $\mu\text{mol/m}^2$ (rechts) der Aktivkohlen auf Holzbasis	103
Abbildung 34: Porenweitenverteilung (links) und kumulatives Porenvolumen (rechts) der Basis- holzkohlen und der thermisch reduzierten Materialien	104
Abbildung 35: Exzessisothermen der Basisholzaktivkohlen und der thermisch reduzierten Aktivkohlen	105
Abbildung 36: Adsorptionswärmen von Aceton an den Basisholzaktivkohlen und der thermisch reduzierten Holzkohlen	108
Abbildung 37: Adsorptionswärmen von Toluol und n-Heptan an den Basisholzkohlen und der thermisch reduzierten Holzkohlen	109
Abbildung 38: Anzahl der sauren Oberflächenoxide bezogen auf die Adsorbensmasse in $\mu\text{mol/g}$ (links) und der sauren Oberflächenoxide bezogen auf die Adsorbensoberfläche $\mu\text{mol/m}^2$ (rechts) der steinkohlebasierten Aktivkohlen	112
Abbildung 39: Porenweitenverteilung (links) und kumuliertes Porenvolumen (rechts) der steinkohlebasierten Aktivkohlen	113
Abbildung 40: Exzessisothermen der steinkohlebasierten Aktivkohlen	114

Abbildung 41: Adsorptionswärmen von Aceton an den steinkohlebasierten Aktivkohlen	116
Abbildung 42: Adsorptionswärmen von Toluol und n-Heptan an den steinkohlebasierten Aktivkohlen	117
Abbildung 43: Porenweitenverteilung der kokosnussbasierten Aktivkohlen	122
Abbildung 44: Anzahl der sauren Oberflächenoxide bezogen auf die Adsorbensmasse in $\mu\text{mol/g}$ (links) und der sauren Oberflächenoxide bezogen auf die Adsorbensoberfläche $\mu\text{mol/m}^2$ (rechts) der kokosnussbasierten Aktivkohlen	123
Abbildung 45: Exzessisothermen der kokosnussbasierten Aktivkohlen	123
Abbildung 46: Adsorptionswärmen von Aceton an den kokosnussbasierten Aktivkohlen	126
Abbildung 47: Adsorptionswärmen von Toluol und n-Heptan an den kokosnussbasierten Aktivkohlen	128
Abbildung 48: Exemplarische Darstellung der Simulationsergebnisse der Verteilungsregeln an der Gruppierung KM mit der Aktivkohle GCN 830 + 2 M.	147
Abbildung 49: Simulationsergebnisse der Anpassung an drei Aktivkohlegruppen	150
Abbildung 50: Anwendung von S-Mix AT-TA-BD 125 auf ausgewählte Aktivkohlen	156
Abbildung 51: Experimentelle und mit AK – calc - 50 simulierte Exzessisothermen von ausgewählten Aktivkohlen	161
Abbildung 52: Experimentelle und mit S – calc - 75 simulierte Exzessisothermen von dampfaktivierten AK	162
Abbildung 53: Gassorptionsisothermen von Aceton an Aktivkohlen der Aktivierungsstudie bei 25 °C	CXCV
Abbildung 54: Gassorptionsisothermen von Toluol und n-Heptan an Aktivkohlen der Aktivierungsstudie bei 25 °C	CXCV
Abbildung 55: Gassorptionsisothermen von Aceton bei 25 °C an der Aktivkohle GCN 830 + und ihrer chemisch und thermisch modifizierten Varianten	CXCVI
Abbildung 56: Gassorptionsisothermen von Toluol und n-Heptan bei 25 °C an der Aktivkohle GCN 830 + und ihrer chemisch und thermisch modifizierten Varianten ..	CXCVI
Abbildung 57: Gassorptionsisothermen von Aceton bei 25 °C an den Basisholzaktivkohlen und den thermisch reduzierten holzbasierten Aktivkohlen	CXCVII
Abbildung 58: Gassorptionsisothermen von Toluol und n-Heptan bei 25 °C an den Basisholzaktivkohlen und der thermisch reduzierten holzbasierten Aktivkohlen ...	CXCVII
Abbildung 59: Gassorptionsisothermen von Aceton bei 25 °C an Aktivkohlen auf Steinkohlebasis	CXCVIII

Abbildung 60: Gassorptionsisothermen von Toluol und n-Heptan bei 25 °C an Aktivkohlen auf Steinkohlebasis	CXCVIII
Abbildung 61: Gassorptionsisothermen von Aceton bei 25 °C an Aktivkohlen auf Kokosnussschalenbasis	CXCIX
Abbildung 62: Gassorptionsisothermen von Toluol und n-Heptan bei 25 °C an Aktivkohlen auf Kokosnussschalenbasis	CXCIX
Abbildung 63: Experimentelle und mit S-Mix AT-TH-BD auf simulierte Exzessisothermen von ausgewählten Aktivkohlen	CCII
Abbildung 64: Experimentelle und mit AK – calc - 50 simulierte Exzessisothermen von ausgewählten Aktivkohlen	CCIII
Abbildung 65: Experimentelle und mit S – calc - 75 simulierte Exzessisothermen von steinkohlebasierten Aktivkohlen	CCIV

IV. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: ASTM – Normen für die Charakterisierung von physikalisch-chemischen und mechanischen Eigenschaften von Aktivkohlen [6–17]	2
Tabelle 2: Normen und Leitfäden zur Ermittlung des Adsorptionsverhaltens von Aktivkohlen [18–25]	3
Tabelle 3: Normen zur Bestimmung der strukturellen Eigenschaften von Aktivkohlen anhand von Gassorption [36–40]	6
Tabelle 4: Aufstellung der untersuchten Aktivkohlen. AM: Ausgangsmaterial, S: Steinkohle, K: Kokosnuss, H: Holz, NB: Nachbehandlung, PS: H ₃ PO ₄ -Aktivierung, WD: Wasserdampfaktivierung, SW: Säurewäsche, WW: Wasserwäsche	39
Tabelle 5: Aktivierungsparameter der Aktivkohlen	40
Tabelle 6: Messabweichungen bei der Boehm Titration	48
Tabelle 7: Adsorptiv Eigenschaften (Dichte, Siedepunkt, Dampfdruck und Dipolmoment [183], Verdampfungsenthalpie [183,184], Quadrupolmoment [185,186], kinetische Moleküldurchmesser und Platzbedarf nach [65,187])	51
Tabelle 8: Einzelbeiträge und statistische Messabweichung der Beladung und Adsorptionswärme des vierten Gleichgewichtspunktes von Toluol auf der Aktivkohle C-Gran 900	57
Tabelle 9: Verteilungsregeln für $x_{12}^{SG}=0$ in Anlehnung an [106]	68
Tabelle 10: Beispiel für die Berechnung der Messunsicherheit der Aktivkohle C-Gran im Stoffsystem Aceton + Toluol	74
Tabelle 11: Charakteristische Eigenschaften der Materialien aus der Aktivierungsstudie	83
Tabelle 12: Berechnete azeotrope Punkte und Steigungen der Materialien aus der Aktivierungsstudie	88
Tabelle 13: Eigenschaften der Materialien der chemischen und thermischen Modifikation der Aktivkohle GCN 830 +	98
Tabelle 14: Berechnete azeotrope Punkte und Steigungen der Materialien der chemischen und thermischen Modifikation der Aktivkohle GCN 830 +	99
Tabelle 15: Eigenschaften der Basisholzaktivkohlen und der thermisch reduzierten Materialien.	103

Tabelle 16: Berechnete azeotrope Punkte und Steigungen der holzbasierten Basisaktivkohlen C-Gran und CSC AK 10 sowie der bei 900 °C thermisch reduzierten Aktivkohlen	106
Tabelle 17: Eigenschaften der steinkohlebasierten Aktivkohlen.	112
Tabelle 18: Berechnete azeotrope Punkte und Steigungen der steinkohlebasierten Aktivkohlen	114
Tabelle 19: Eigenschaften der steinkohlebasierten Aktivkohlen	122
Tabelle 20: Berechnete azeotrope Punkte und Steigungen der kokosnussbasierten Aktivkohlen	124
Tabelle 21: Verteilungsregeln für die binären Stoffsysteme	131
Tabelle 22: Berechnung der Oberflächenanteile aus drei Stoffsystemen	132
Tabelle 23: Ermittelte Oberflächenanteile aus drei Stoffsystemen durch Anwendung der vollständig selektiven Verteilungsregeln FDD und FDD_2	133
Tabelle 24: Ermittelte Oberflächenanteile aus drei Stoffsystemen durch Anwendung der vollständig selektiven Verteilungsregeln FDB und BDB	134
Tabelle 25: Berechnung der Oberflächenanteile aus zwei Stoffsystemen	135
Tabelle 26: Ermittelte Oberflächenanteile aus zwei Stoffsystemen durch Anwendung der vollständig selektiven Verteilungsregeln AT-AH-BD und TH-AH-DB	136
Tabelle 27: Ermittelte Oberflächenanteile aus zwei Stoffsystemen durch Anwendung der vollständig selektiven Verteilungsregeln AT-TH-FD und AT-TH-BD	137
Tabelle 28: Gruppierung der Aktivkohlen zur Bestimmung der Wichtungsfaktoren w_x	139
Tabelle 29: Wichtungsfaktoren w_x verschiedener Aktivkohlegruppierungen	140
Tabelle 30: Ermittelte Oberflächenanteile aus drei Stoffsystemen durch Anwendung einer teilselektiven Verteilungsregel (calc).	142
Tabelle 31: Gruppierung der Aktivkohlen für die Simulationen	144
Tabelle 32: Summen der Fehlerquadrate der Simulationsergebnisse an jeweils vier Aktivkohlen. Farbcodierung für das Stoffsystem Aceton + Toluol. Schwarz: alle simulierten Exzessisothermen erfüllen Kriterium, orange: eine simulierte Exzessisotherme erfüllt Kriterium nicht, rot: zwei oder mehr simulierte Isothermen erfüllen Kriterium nicht.	145
Tabelle 33: Beste Ergebnisse der Simulationen mit verschiedenen Startwerten der Verteilungsregeln BDB, AT-TH-BD und calc. Farbcodierung siehe Tabelle 32	148

Tabelle 34: Fehlerquadratsummen zwischen simulierten und experimentellen Daten aller Aktivkohlen bei Anwendung der mit calc an vier Aktivkohlen ermittelten Wechselwirkungsparameter (Tabelle 33). Grün: $\Sigma F^2 < 1,25 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2}$, schwarz: $1,25 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2} < \Sigma F^2 < 5 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2}$, rot: $5 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2} < \Sigma F^2$	154
Tabelle 35: Fehlerquadratsummen zwischen simulierten und experimentellen Daten aller Aktivkohlen bei Anwendung der mit AT-TH-BD an vier Aktivkohlen ermittelten Wechselwirkungsparameter (Tabelle 33). Grün: $\Sigma F^2 < 1,25 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2}$, schwarz: $1,25 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2} < \Sigma F^2 < 5 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2}$, rot: $5 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2} < \Sigma F^2$	155
Tabelle 36: Fehlerquadratsummen zwischen simulierten und experimentellen Daten der Aktivkohlen bei Anwendung der mit AT-TH-BD und calc an S, KS und allen Aktivkohlen ermittelten Wechselwirkungs-parameter. Grün: $\Sigma F^2 < 1,25 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2}$, schwarz: $1,25 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2} < \Sigma F^2 < 5 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2}$, rot: $5 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2} < \Sigma F^2$	158
Tabelle 37: Statistische Abweichungen der relevanten Einflussgrößen bei der Boehm Titration	CLXXXII
Tabelle 38: Statistische Unsicherheiten der relevanten Einflussgrößen übernommen von [110]	CLXXXVIII
Tabelle 39: Statistische Unsicherheiten der relevanten Einflussgrößen	CLXXXIX
Tabelle 40: Saure Oberflächenoxide der Materialien	CXCI
Tabelle 41: Redlich-Kister (RK)/Bi-Langmuir-Parameter (Bi-L), lineare Bereiche, Schichtdicken und aus den linearen Bereichen ermittelte Beladung mit der ersten Komponente im System Toluol + Aceton. Parameter 1-4 entsprechen beim Redlich-Kister Polynom den Parametern C_1 - C_4 , k entspricht dem fünften Parameter. Bei der Bi-Langmuir Funktion entspricht der erste Parameter Γ_m^e , der zweite h_A , Parameter drei und vier entsprechen K_A und K_B	CXCII
Tabelle 42: Redlich-Kister (RK)/Bi-Langmuir-Parameter (Bi-L), lineare Bereiche, Schichtdicken und aus den linearen Bereichen ermittelte Beladung mit der ersten Komponente im System Aceton + n-Heptan. Parameter 1-4 entsprechen beim Redlich-Kister Polynom den Parametern C_1 - C_4 , k entspricht dem fünften Parameter. Bei der Bi-Langmuir Funktion entspricht der erste Parameter Γ_m^e , der zweite h_A , Parameter drei und vier entsprechen K_A und K_B	CXCIII
Tabelle 43: Redlich-Kister (RK)/Bi-Langmuir-Parameter (Bi-L), lineare Bereiche, Schichtdicken und aus den linearen Bereichen ermittelte Beladung mit der ersten Komponente im System Toluol + n-Heptan. Parameter 1-4 entsprechen beim	

Redlich-Kister Polynom den Parametern C_1 - C_4 , k entspricht dem fünften Parameter. Bei der Bi-Langmuir Funktion entspricht der erste Parameter Γ_m^e , der zweite h_A , Parameter drei und vier entsprechen K_A und K_B CXCIV

Tabelle 44: Fehlerquadratsummen zwischen simulierten und experimentellen Daten aller Aktivkohlegruppen bei Anwendung der an den Aktivkohlegruppen ermittelten Wechselwirkungsparameter (Tabelle 33). Grün: $\Sigma F^2 < 5 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2}$, schwarz: $5 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2} < \Sigma F^2 < 8 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2}$, rot: $8 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2} < \Sigma F^2$ CC

Tabelle 45: Fehlerquadratsummen zwischen simulierten und experimentellen Daten aller Aktivkohlen bei Anwendung der mit BDB an vier Aktivkohlen ermittelten Wechselwirkungsparameter (Tabelle 33). Grün: $\Sigma F^2 < 1,25 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2}$, schwarz: $1,25 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2} < \Sigma F^2 < 5 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2}$, rot: $5 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2} < \Sigma F^2$ CCI

1 Einleitung und Motivation

Die Adsorption ist ein wichtiges thermisches Trennverfahren, das in einer Vielzahl von verfahrenstechnischen Prozessen Anwendung findet. Dazu zählen die Wasseraufbereitung, die Entfernung von flüchtigen organischen Bestandteilen aus Prozessabwässern und Ablüften oder die Aufreinigung von pharmazeutischen Produkten [1,2]. Aktivkohlen stellen aufgrund ihres verhältnismäßig günstigen Preises und ihrer guten Adsorptionseigenschaften für organische Moleküle eines der am häufigsten eingesetzten Adsorbentien dar [3].

Basierend auf verschiedenen Ausgangsmaterialien und Aktivierungsprozessen besitzen Aktivkohlen unterschiedliche mechanische, physikalisch-chemische, strukturelle und oberflächenchemische Eigenschaften [4,5]. Um die geeignetste Aktivkohle für einen Prozess auswählen zu können, ist eine umfassende Charakterisierung erforderlich. Insbesondere die strukturellen Eigenschaften und die Oberflächenchemie haben einen großen Einfluss auf das Adsorptionsverhalten [4, 6]. Während zur Analyse der strukturellen Eigenschaften etablierte Methoden zur Verfügung stehen, ist es nach wie vor schwierig, die Oberflächenchemie von Aktivkohlen zu beschreiben. Es existiert eine Vielzahl an Analysemethoden, die entweder quantitative oder qualitative Aussagen über einzelne Aspekte der Oberflächenchemie erlauben. Sie haben alle gemein, dass sie nicht die gesamte Oberflächenchemie erfassen. Das resultierende lückenhafte Bild führt dazu, dass es bis heute schwierig ist, den Einfluss der oberflächenchemischen und strukturellen Eigenschaften getrennt voneinander zu betrachten.

Diese Arbeit soll zu einem tieferen Verständnis des Einflusses der strukturellen Eigenschaften und der Oberflächenchemie auf die Adsorptionsleistung von Aktivkohlen beitragen. Dazu wurden kommerziell erhältliche, selbst hergestellte und modifizierte Aktivkohlen umfassend strukturell durch Gassorptionsmessungen und chemisch mit Boehm Titration und Elementaranalyse charakterisiert. Die Adsorptionsleistung wurde anhand von Exzessisothermen und Adsorptionswärmen ausgewählter Problemoleküle bestimmt. Die breite Charakterisierung soll eine Evaluierung der verschiedenen Methoden und eine Zuordnung des Einflusses der Eigenschaften ermöglichen. Aufbauend hierauf wurde ein Modell weiterentwickelt das eine quantitative Beschreibung der Oberflächenchemie ermöglicht. Dieses bildet die Grundlage für ein thermodynamisches Gleichgewichtsmodell zur Berechnung von Exzessisothermen.

1.1 Stand der Forschung

1.1.1 Prüfverfahren zur Ermittlung der chemisch-physikalischen Eigenschaften und des Adsorptionsverhaltens

Die mechanischen und chemisch-physikalischen Eigenschaften können anhand von etablierten Messmethoden, beispielsweise nach Vorschriften der *American Society for Testing and Materials* (ASTM, Tabelle 1), ermittelt werden. Dabei ist unter anderem relevant, ob es sich um eine Gas- oder Flüssigphasenadsorption handelt, in welcher Form das Adsorbens vorliegt, welche Adsorptive und weitere Stoffe sich in der fluiden Phase befinden oder welcher Adsorbentyp verwendet wird.

Tabelle 1: ASTM– Normen für die Charakterisierung von physikalisch-chemischen und mechanischen Eigenschaften von Aktivkohlen [6–17]

Eigenschaft	ASTM	Limitierung
Partikelgrößenverteilung	D2862-16 D5158-98R19	Granulierte Aktivkohle Pulverförmige Aktivkohle
Schüttdichte	D2854-09R19	
Aschegehalt	D2866-11R18	
Wassergehalt	D2867-17	
Zündtemperatur	D3466-06R18	Granulierte Aktivkohle
Abriebhärte („Ball-Pan“)	D3802-16	
pH-Wert	D3838-05R17	
Wasserlösliche Bestandteile	D5029-98R20	
Staubabrieb	D5159-21	Granulierte Aktivkohle
Gehalt an flüchtigen Bestandteilen	D5832-98R21	
Säurelösliche Bestandteile	D6385-99R17	

Wasser und Asche oder flüchtige und lösliche Bestandteile tragen zu einer Erhöhung des Aktivkohlegewichtes bei und können Adsorptionsplätze besetzen oder blockieren. Zusätzlich kann ihre Freisetzung beispielsweise die Produktreinheit negativ beeinflussen. Die mechanische Stabilität ist in Wirbelschichten oder bewegten Adsorberbetten von großer Bedeutung und wird unter anderem durch den Staubabrieb beschrieben. Bei der Auslegung von Adsorbern werden die Partikelgröße und die Schüttdichte benötigt. Zu den sicherheitsrelevanten Parametern gehört die Zündtemperatur, die insbesondere bei der Gasphasenadsorption relevant ist. Die Kenntnis der für den Prozess wesentlichen Eigenschaften ist notwendig, allerdings besitzen diese nahezu keine Aussage bezüglich der Adsorptionsleistung.

Andere Normen enthalten Leitlinien oder Prüfverfahren, mit denen die Adsorptionseigenschaften einzelner Adsorptive abgebildet oder die Eignung einer Aktivkohle für einen spezifischen Einsatz geprüft werden kann (Tabelle 2). Während zur Abbildung der adsorptiven Eigenschaften bis vor einigen Jahren häufig die Tetrachlormethankapazität verwendet wurde, wird aktuell oft die Butanaktivität oder die Iod-Zahl herangezogen.

Tabelle 2: Normen und Leitfäden zur Ermittlung des Adsorptionsverhaltens von Aktivkohlen [18–25]

Eigenschaft/Prüfverfahren/Leitfaden	ASTM	Limitierung
Tetrachlormethankapazität	D3467-04R20	
Aktivkohlen nuklearer Qualität	D3803-91R14	
Imprägnierte Aktivkohle zur Entfernung von Radiojodverbindungen aus Gasströmen	D4069-95R20	
Iod-Zahl	D4607-14R21	
Gasphasenadsorption	D5160-95R19	
Butanarbeitskapazität	D5228-16	Granulierte Aktivkohle
Butanaktivität	D5742-16	
Adsorptionskapazität von Aktivkohlen für Adsorbate in ppb-Konzentrationen (Flüssigphase)	D5919-96R17	

Die Tetrachlormethankapazität entspricht der Beladung einer Aktivkohle mit Tetrachlormethan (in Gewichtsprozent) bei der die Aktivkohle unter den im Verfahren definierten Bedingungen vollständig gesättigt ist. Sie ist ein Maß für das Porenvolumen und wurde oft zur Ermittlung des Aktivierungsgrades in der Produktion herangezogen. Die Kennzahl wurde aufgrund des Verbots der Nutzung von Tetrachlormethan durch die Butanaktivität ersetzt. Die Tetrachlormethankapazität entspricht dem 2,55-fachen Wert der Butanaktivität.

In der Flüssigphasenadsorption ist die Iod-Zahl eine häufig genutzte Kennzahl, die nach ASTM D4607-14R21, der Menge an adsorbiertem Iod von einem Gramm Aktivkohle aus der Flüssigphase entspricht. Bei den spezifischen Versuchsbedingungen wird davon ausgegangen, dass sich eine monomolekulare Schicht auf der Aktivkohleoberfläche ausbildet. Die Iod-Zahl ist demnach ein Maß für die Größe der Aktivkohleoberfläche. In anderen Quellen wird sie häufig mit dem Mikroporenvolumen oder der Adsorptionskapazität für kleine Moleküle in Verbindung gebracht [26,27]. In Untersuchungen von Möller et al. [28] konnte jedoch kein linearer Zusammenhang zwischen den strukturellen Eigenschaften und der Iod-Zahl gefunden werden, es zeigten sich lediglich Tendenzen. Weiterhin wurde festgestellt, dass unter den Testbedingungen für einige Aktivkohlen die Sättigung nicht erreicht wurde. Für diese muss die Annahme einer monomolekularen Adsorbatschicht kritisch gesehen werden.

Ein weiterer Qualitätstest für die Flüssigphasenadsorption ist der Methylenblauwert, der eine Indikation für die Adsorptionskapazität von Molekülen in der Größenordnung von Methylenblau geben soll. Aufgrund seiner Moleküldimensionen adsorbiert Methylenblau größtenteils in Mesoporen und großen Mikroporen ($> 1,5$ nm). Der Methylenblauwert wird - je nach Vorschrift - angegeben als Volumen einer standardisierten Methylenblaulösung oder die Menge an Methylenblau, die von 0,1 g bzw. 1 g Aktivkohle entfärbt wird [29,30]. In eigenen Untersuchungen konnte jedoch trotz Gruppierung der Kohlen nach Ausgangsmaterial oder

Aktivierungsprozess kein Zusammenhang zwischen Methylenblauwert und der inneren Oberfläche und dem Gesamtporenvolumen nachgewiesen werden [31].

Die genannten Kennzahlen sind, trotz der Tatsache, dass es sich größtenteils um international standardisierte Kennzahlen und Tests handelt, nicht für eine tiefergehende Charakterisierung von Aktivkohlen geeignet. Sie bilden zuverlässig die Performanz einzelner Adsorptive ab, allerdings sind abgeleitete strukturelle Eigenschaften nur bedingt verlässlich und bilden bestenfalls Tendenzen ab. Auf dieser Grundlage ist eine Vorhersage des Adsorptionsverhaltens anderer Adsorptive nur in eingeschränktem Maß möglich.

1.1.2 Charakterisierung der strukturellen und oberflächenchemischen Eigenschaften sowie der Adsorptionsleistung

Strukturelle Eigenschaften

Von den strukturellen Eigenschaften sind für die Adsorption insbesondere die innere Oberfläche, das Porenvolumen, das Mikroporenvolumen und die Porenweitenverteilung von Bedeutung. Während die Porenweite bestimmt, ob ein Molekül in eine Pore diffundieren und dort adsorbieren kann, legt das Gesamtporenvolumen das maximal zur Adsorption zur Verfügung stehende Volumen fest. Zur Charakterisierung werden meist etablierte Methoden, wie die Adsorption von Stickstoff (N_2), Argon (Ar) und Kohlenstoffdioxid (CO_2) in Verbindung mit der Quecksilberporosimetrie (Hg-Porosimetrie) eingesetzt. Teile des Kapitels basieren auf einer bereits veröffentlichten Publikation [31].

Die wohl gebräuchlichsten Methoden zur Charakterisierung der Struktur von Poren im Nanometerbereich ist die Adsorption von Stickstoff bei 77 K und Kohlenstoffdioxid bei 273 K. Neben einer hohen Automatisierung können durch die Kombination von zwei Messungen der Mikro-, Meso- und Makroporenbereich bis 300 nm abgebildet werden. In den letzten Jahren wird zunehmend auch eine Kombination von Argon- (87 K) und Kohlenstoffdioxidisothermen (273 K) verwendet. Gegenüber dem ellipsoiden Stickstoffmolekül hat das kugelförmige Argon den Vorteil, dass es rund ist und sich somit immer gleich zueinander auf einer Oberfläche anordnet. Sein Platzbedarf ist unabhängig von seiner Orientierung. Hinzu kommt, dass Argon im Gegensatz zu Stickstoff kein Quadrupolmoment aufweist und keine spezifischen Wechselwirkungen mit funktionellen Oberflächengruppen oder Ionen ausbildet. Die Adsorption von Argon (87 K) ist daher die empfohlene Methode zur Analyse von mikroporösen Adsorbentien mit polaren Adsorptionsplätzen, insbesondere von Zeolithen und metallorganischen Gerüstverbindungen (metal-organic frameworks, MOFs). Für die

Charakterisierung von Aktivkohlen mit sehr schmalen Mikroporen, die gegenüber Zeolithen und MOFs über eine geringere Oberflächenpolarität verfügen, ist sowohl die Kombination von Kohlenstoffdioxidadsorption mit Argon- als auch mit Stickstoffadsorption der Standard [32,33]. Flüssiges Argon verfügt gegenüber flüssigem Stickstoff jedoch über den Nachteil, dass es eine geringere Verfügbarkeit und höhere Kosten in der Beschaffung besitzt. Als Alternative zu flüssigem Argon werden auch apparative Lösungen, wie Kryostaten, für die Messung bei 87 K verwendet. Diese verursachen jedoch in der Anschaffung zusätzliche Kosten.

Während die volumetrischen Messgeräte zur Aufnahme von Gasadsorptionsisothermen apparativ weitestgehend ausgereift sind, ist die Interpretation der gewonnenen Messdaten Gegenstand aktueller Forschungen. Aus der Isothermenform können qualitative Eigenschaften abgeleitet werden, unter Verwendung von physikalischen Modellen können quantitative Strukturparameter gewonnen werden. Im Folgenden wird auf die in dieser Arbeit verwendete Kombination von Kohlenstoffdioxid- und Stickstoffisothermen eingegangen. Die Interpretation von Argonisothermen erfolgt in den meisten Fällen analog zu Stickstoffisothermen, die meisten physikalischen Modelle wurden auf Argon erweitert.

Aus der Isothermenform von Stickstoffisothermen lassen sich qualitative Aussagen zur Porenstruktur und Porenweitenverteilung ableiten. Die Isothermen und eventuell auftretenden Hystereseschleifen lassen sich nach der *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)* in sechs Typen klassifizieren [34,35]. Die Klassifizierung wurde 2015 um zwei Untertypen erweitert [33]. Die Typen umfassen Isothermen von mikroporösen Adsorbentien (Typ I (a) und I (b)), mesoporösen Adsorbentien (Typ IV (a), IV (b) und V) und von nicht- oder makroporösen Adsorbentien (Typ II, Typ III und Typ VI). Neben der Porosität bestimmen auch die Stärke der Adsorbens-Adsorbat Wechselwirkungen die Isothermenform. Bei den Typen III und V liegen schwache Adsorbens-Adsorbat Wechselwirkungen vor, während bei den Typen I (a), I (b), II, IV, VI stärkere Wechselwirkungen auftreten. Einige Isothermen weisen Hystereseschleifen auf, beispielsweise Isothermen des Typs IV(a), die sich in sechs charakteristische Typen einteilen lassen. Die Typen sind eng verbunden mit bestimmten Poreneigenschaften und dem zugrundeliegenden Adsorptionsmechanismus [33,34]. Aus einem Vergleich der gemessenen Isotherme mit den unterschiedlichen Isothermen- und Hysteresetypen können Rückschlüsse auf das Vorhandensein verschiedener Poren gezogen werden.

Unter Verwendung physikalischer Strukturmodelle können die strukturellen Eigenschaften auch quantitativ beschrieben werden. Bei der Auswertung werden vereinfachende Annahmen

bezüglich der Poren- und Adsorptivgeometrie sowie der Adsorbens-Adsorpt-Wechselwirkungen getroffen. Viele dieser Auswertungsmethoden sind in (inter-)nationalen Normen beispielsweise vom *Deutschen Institut für Normung e.V.* standardisiert (Tabelle 3). Die meisten der Methoden sind auf bestimmte Isothermentypen beschränkt. In der Praxis werden einige auch auf abweichende Isothermentypen angewendet, um Materialien unterschiedlicher struktureller Eigenschaften vergleichen zu können.

Tabelle 3: Normen zur Bestimmung der strukturellen Eigenschaften von Aktivkohlen anhand von Gassorption [36–40]

Methode	Eigenschaft	DIN Standard	Isothermentyp
Gurvich-Regel	Porenvolumen	66134:1998-02	/
BJH Methode	Porengrößenverteilung	66134:1998-02	IV(a)
t-Plot, α_s -Plot	spezifische Oberfläche S_m Mikroporenvolumen $V_{\text{mikro}}^{a/t}$	66135-2:2001-06	I, II, IV
DR-Plot, DA-Plot	Mikroporenvolumen V_{mikro}	66135-3:2001-06	I
HK-Plot	Porengrößenverteilung der Mikroporen	66135-4:2004-09	I
BET-Methode	Spezifische Oberfläche A_{BET}	ISO 9277:2014-01	(I), II, IV

BET-Methode

Mit der von Brunauer, Emmett and Teller entwickelten BET-Methode lässt sich die spezifische Oberfläche A_{BET} eines porösen Feststoffes ermitteln. Die Methode beruht auf der Bestimmung der Adsorbatmenge, die notwendig ist um die innere und äußere Porenoberfläche mit einer Monoschicht zu bedecken. Die Monoschichtkapazität wird unter Verwendung der BET-Gleichung aus der Adsorptionsisotherme eines meist unpolaren Adsorptivs - wie Stickstoff, Argon, Krypton oder auch Kohlenstoffdioxid - bestimmt. Dabei wird angenommen, dass alle Adsorptionsplätze energetisch gleichwertig und erreichbar sind und nur von einem Adsorptivmolekül besetzt werden können. Zusätzlich wird bei der ursprünglichen BET-Methode angenommen, dass keine Limitierung hinsichtlich der Anzahl an Adsorbatschichten vorliegt, was für Mikroporen nicht zutrifft, und keine Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatmolekülen auftreten, was bei der Kapillarkondensation von Mesoporen vorliegt. Um alle Annahmen zu erfüllen, wird zur Auswertung der Relativdruckbereich zwischen 0,05 und 0,35 betrachtet, in dem die linearisierte Isotherme aufgrund der Ausbildung einer Monoschicht einen linearen Anstieg ausbildet [39,41]. Rouquerol et al. erweiterten die Methode auf mikroporöse Adsorbentien, indem der ausgewertete Bereich zu geringeren Relativdrücken verschoben wird [42]. Bei diesen kommt es zu stärkeren Abweichungen von den getroffenen Annahmen, sodass die ermittelte spezifische Oberfläche nicht als tatsächliche Oberfläche anzusehen ist, sondern als Kennzahl oder charakteristische Oberfläche. Trotz dieser Einschränkungen ist die BET Oberfläche eine der häufigsten genutzten Methoden zur Bestimmung der Oberfläche.

Porenvolumen nach Gurvich

Eine Methode zur Bestimmung des Porenvolumens V_p stellt die Gurvich-Regel dar. Diese beruht auf der Annahme, dass nahe dem Sättigungsdampfdruck ($p/p_0 \approx 0,98$) die Poren vollständig mit Adsorptiv gefüllt sind, welches sich in einem flüssigkeitsähnlichen Zustand befindet. Das Porenvolumen wird unter Verwendung der Molaren Masse und der Flüssigdicke des Adsorptivs aus der Beladung berechnet. Da die Dichte der Adsorbatmoleküle in den ersten Adsorbatschichten und in Mikroporen aufgrund von stärkeren Wechselwirkungen mit der Oberfläche höher ist [43], kann die Annahme eines flüssigkeitsähnlichen Zustandes nur als teilweise erfüllt angesehen werden. Dieser Umstand führt zu einer Überschätzung des Porenvolumens, insbesondere bei mikroporösen Adsorbentien [31,44].

Mikroporenvolumen nach Dubinin und Radushkevich

Zur Ermittlung des Mikroporenvolumens wird oft auf eine von Dubinin und Radushkevich entwickelte Methode (DR-Methode) zurückgegriffen. Die DR-Methode beruht auf der Annahme, dass es sich bei der Adsorption in Mikroporen um eine Volumenfüllung handelt. Diese Annahme ist geeignet, wenn der Durchmesser des Adsorptivmoleküls in der Größenordnung des Porendurchmessers liegt und somit ein Modell mit aufeinander folgenden Adsorptionsschichten nicht anwendbar ist. Für Stickstoff ist das Modell somit lediglich für mikroporöse Adsorbentien mit Typ I Isothermen anwendbar [37,45,46].

Neben den beschriebenen Methoden werden weitere Methoden zur Ermittlung von Struktureigenschaften mikroporöser Adsorbentien aus Stickstoffisothermen wie der t-Plot und der α_s -Plot verwendet [40,47]. Obwohl der überwiegende Teil der Methoden limitiert auf bestimmte Isothermentypen ist und die Ergebnisse außerhalb dieser Limitierung bestenfalls charakteristischen Größe darstellen, lassen sich wichtige Eigenschaften ableiten. Der Umstand, dass die jeweiligen Eigenschaften in einer einzigen Zahl zusammengefasst sind ermöglicht zudem einen simplen Vergleich verschiedener Aktivkohlen.

Porenweitenverteilung

Dichtefunktionaltheorie und Großkanonische Monte Carlo Simulation

Eine detaillierte Darstellung der strukturellen Eigenschaften in Form einer Porenweitenverteilung kann durch Anwendung der Dichtefunktionaltheorie (DFT) oder der Großkanonischen Monte Carlo Simulation (GCMC) erhalten werden. Bei den Methoden werden Adsorbens-Adsorpt-Wechselwirkungen sowie Wechselwirkungen zwischen den flüssigen Adsorptivmolekülen in einem idealen Porensystem berücksichtigt [48–50]. Für diese Arbeit

wurde die DFT verwendet, auf die im Folgenden näher eingegangen wird. Unter Verwendung potenzieller Energiefunktionen werden bei der DFT theoretische Isothermen von Porensystemen mit einheitlichem Radius bzw. Durchmesser simuliert. Diese werden als Kernels bezeichnet und sind spezifisch für Adsorbensmaterial, Porengeometrie und Adsorptiv. Durch eine Wichtung der Einzelisothermen wird die gemessene Isotherme mit einer möglichst großen Korrelation nachgebildet und so die Porenweitenverteilung erhalten. Die endliche Anzahl an Messpunkten erlaubt oft mehr als eine Lösung, dies führt insbesondere bei Porenweiten unterhalb von 2 nm zu Ergebnissen, die signifikant von der Wahl der Auswerteparameter abhängen. Es entstehen zum Teil künstliche Simulationsartefakte. Zahlreiche Arbeiten befassen sich mit der Entwicklung eines realistischeren Porenmodells bei dem energetische Inhomogenitäten der Oberfläche berücksichtigt (Quenched Solid DFT, QSDFT) [51] oder endliche, mehrdimensionale Porenmodelle angewandt werden [52,53]. Das am häufigsten zur Charakterisierung verwendete Adsorptiv ist Stickstoff bei 77 K [54,55]. Bei mikroporösen Adsorbentien wird oft die Kohlenstoffdioxidisotherme bei 273 K ergänzt, um mögliche Diffusionsprobleme in schmalen Mikroporen bei niedrigen Temperaturen zu umgehen. Insbesondere bei Porenweiten $< 0,7$ nm kann so eine kinetische Hemmung umgangen werden. Aus der Kombination der beiden Isothermen lassen sich Porenweitenverteilungen von 0,4 bis zu 300 nm ermitteln [54–57].

Neben der DFT und der GCMC gibt es weitere Methoden, mit denen zumindest Teile der Porenweitenverteilung ermittelt werden können. Hierzu gehören der HK-Plot zur Bestimmung der Porengrößenverteilung von schlitzförmigen Mikroporen und die BJH Methode zur Bestimmung der Porengrößenverteilung zylinderförmiger Mesoporen [36,38,58–60].

Quecksilberporosimetrie

Eine weit verbreitete Methode zur Bestimmung der Porenweitenverteilung im Meso- und Makroporenbereich ist die Quecksilberporosimetrie nach DIN 66133 und ISO 15901-1. Dabei wird zuerst das poröse Adsorbens und anschließend flüssiges elementares Quecksilber in ein kalibriertes Probengefäß gefüllt. Es wird der Umstand genutzt, dass es sich bei Quecksilber um eine nicht benetzende Flüssigkeit handelt und sich die Poren nur unter einem von außen aufgeprägten Druck mit dem flüssigen Quecksilber füllen. Mit zunehmendem Druck werden kleinere Poren befüllt. Der lineare Zusammenhang wird durch die Washburn-Gleichung beschrieben [61]. Da mit steigendem Druck die mechanische Belastung der Adsorbentien steigt, infolgedessen es zu einer irreversiblen Zerstörung der Porenstruktur kommen kann, wird die Methode meist bis zu einem maximalen Druck von 400 MPa betrieben. Aus diesem Druck ergibt sich

eine minimale bestimmbare Porenweite von 3,8 nm und somit eine Limitierung der Methode auf den Meso- und Makroporenbereich. Das intrudierte Volumen wird abhängig vom aufgetragten Druck aufgetragen, dies wird als Intrusionskurve bezeichnet. Unter Anwendung der Washburn-Gleichung und der Umrechnung des integralen Volumens in das differentielle Volumen ergibt sich die Porenweitenverteilung [61–63].

Ein anderer Ansatz zur Bestimmung der Porenweitenverteilung ist die Probemolekülmethode. Bei dieser wird die Porenweitenverteilung aus Reinstoffisothermen von Probeadsorptiven mit unterschiedlichen Stoffeigenschaften unter Verwendung der Gurvich-Regel berechnet. Der Detaillierungsgrad der Porenweitenverteilung steigt mit der Anzahl der Adsorptive. Aufgrund des hohen Messaufwands findet diese Methode selten Anwendung [31,64–66].

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass eine Vielzahl an Methoden zur Charakterisierung der strukturellen Eigenschaften zur Verfügung stehen und eine umfassende Beschreibung der strukturellen Eigenschaften von Adsorbentien erlauben. Bei der Bestimmung der Kennzahlen mit unterschiedlichen Methoden können jedoch Differenzen auftreten, die auf unterschiedliche Annahmen zurückzuführen sind.

Oberflächenchemie

Zur Ermittlung der Oberflächenchemie von Aktivkohlen stehen Analysemethoden wie die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), Temperatur-programmierte Desorption (TPD), Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie (FTIR), Kernspinresonanzspektroskopie (NMR), Elementaranalyse und Boehm Titration zur Verfügung [31,67,68]. Mit Hilfe der Methoden können verschiedene Oberflächengruppen oder Gehalte an Elementen qualitativ oder quantitativ nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu den strukturellen Eigenschaften gibt es für diese Methoden oft keine standardisierten Messvorschriften, sodass Ergebnisse zum Teil durch individuelle Messvorschriften beeinflusst werden [69]. In diesem Kapitel wird insbesondere auf die Bestimmung von oxidischen Oberflächengruppen eingegangen, da diese in der Regel den Großteil der Oberflächenfunktionalitäten auf der kohlenstoffbasierten Aktivkohleoberfläche ausmachen.

Elementaranalyse

Mittels Elementaranalyse wird die elementare Zusammensetzung einer Aktivkohle bestimmt. Bei Aktivkohlen wird meistens der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel bestimmt, die Methode wird als CHNS-Analyse bezeichnet. Zur Messung wird die Probe in einem heißen Sauerstoffstrom verbrannt und die Verbrennungsprodukte analysiert und

quantifiziert. Die Analyse der Verbrennungsgase kann beispielsweise durch einen Gaschromatographen (GC) mit nachgeschaltetem Flammenionisationsdetektor oder Wärmeleitfähigkeitsdetektor erfolgen. Bei der CHNS-Methode wird der Sauerstoffgehalt nicht direkt gemessen, sondern berechnet, indem von der Einwaage alle anderen gemessenen Komponenten sowie der Aschegehalt subtrahiert werden. Enthält eine Probe neben C, H, N und S weitere Elemente wird der Sauerstoffgehalt überschätzt. Alternativ kann der enthaltene Sauerstoff auch in einer separaten Analyse zusammen mit dem Stickstoffgehalt ermittelt werden. Hierbei wird die Probe unter Inertgas erhitzt, wodurch die flüchtigen Komponenten mit einer Nickel-Kohlenstoffphase reagieren und Kohlenstoffmonoxid sowie Stickstoff freigesetzt werden. Die Massenanteile der anderen Komponenten werden analog zur CHNS-Analyse ermittelt. Anhand der elementaren Zusammensetzung lassen sich theoretisch die Polarität einer Aktivkohleoberfläche bzw. mögliche funktionelle Gruppen ableiten [31,68]. Kritisch zu sehen ist allerdings, dass es sich bei den Anteilen um den Gesamtanteil eines Elements handelt. Es sind keine Rückschlüsse möglich welcher Anteil in für die Adsorption zugänglichen funktionellen Gruppen auf der Porenoberfläche vorliegt und welcher Anteil sich in der Kohlenstoffstruktur oder in geschlossenen Poren befindet. Auch eine Zuordnung der Elemente zu bestimmten funktionellen Gruppen ist nicht möglich.

Boehm Titration

Eine der am weitesten verbreiteten Methoden zur Bestimmung von oxidischen Oberflächenfunktionalitäten stellt die Boehm Titration dar [68,70]. Die von Boehm entwickelte Methode basiert auf der selektiven Neutralisation von sauren Oberflächenoxiden durch Basen unterschiedlicher Stärke. Die Methode basiert auf den unterschiedlichen Säurestärken der Carboxyl-, Lacton-/Lactol-, Phenol- und Carbonylgruppen die quantitativ bestimmt werden können. Dass die Klassifizierung ausschließlich auf den Säurestärken der Gruppen basiert, ist eine Schwachstelle der Methode, da alle sauren Gruppen als oxidisch gewertet werden. Es können jedoch auch Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphorgruppen neutralisiert werden, die fälschlicherweise als Sauerstoffgruppen identifiziert werden. Sind jedoch nur geringe Anteile dieser Heteroatome (N, S und P) vorhanden, entsprechen die ermittelten Werte für die Oberflächenoxide näherungsweise den real vorhandenen Werten [68,71,72]. Ein weiteres Problem stellen wasserlösliche Aschebestandteile dar. Diese reagieren basisch und führen zu einer Unterschätzung der sauren Oberflächenoxide [31]. Daher kann eine aufwendige Vorbehandlung der Aktivkohlen notwendig sein, um alle Gruppen korrekt zu erfassen. Allerdings kann es dabei auch zu Veränderungen der Aktivkohleeigenschaften kommen.

Neben sauren Oberflächengruppen können mit der Boehm Titration auch basische Oberflächengruppen quantifiziert werden. Dabei handelt es sich um Chromene, pyronartige Strukturen und Graphenebenen, die meist unter Verwendung von Salzsäure bestimmt werden [68,73]. Diese Zuordnung wird jedoch kontrovers diskutiert. Morterra et al. postulieren beispielsweise, dass die basischen Eigenschaften nicht auf die Existenz von Chromenen oder anderen sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen zurückzuführen sind [67,74].

Obwohl es sich bei der Boehm Titration um eine verbreitete Methode handelt, existiert kein durch nationale oder internationale Normen definiertes Verfahren. Sie wird in einer Vielzahl von Varianten unter Bezugnahme auf Boehms Veröffentlichungen durchgeführt, ist kaum automatisierbar und erfordert große experimentelle Sorgfalt. Dies erschwert den Vergleich von Ergebnissen unterschiedlicher Arbeitsgruppen. Goertzen und Oickle et al. lieferten einen ersten Ansatz für die Standardisierung von Versuchsparametern wie der Endpunktbestimmung der Titration und der Kohlenstoffdioxid-Austreibung [69,75]. Die in dieser Arbeit durchgeführte Boehm Titration orientiert sich an dieser Standardisierung.

Temperaturprogrammierte Desorption

Eine weitere Methode zur Analyse von oxidischen Oberflächengruppen stellt die temperaturprogrammierte Desorption (TPD) dar. Die Methode charakterisiert die Oberflächenfunktionalitäten bezüglich ihrer thermischen Stabilität. Dazu wird eine Aktivkohle in einem inerten Gasstrom mit festgelegten Heizrate erhitzt. Dies führt zu einer thermisch induzierten Desorption der Oberflächengruppen. Die Gasphase wird anschließend durch herkömmliche Techniken wie Massen- und Infrarot-Spektroskopie oder Gaschromatographie oder gravimetrische Analysen analysiert. Anhand der thermischen Desorptionsprofile können unter Berücksichtigung der Desorptionstemperatur und des Konzentrationspeaks Informationen über die Art und Stärke der Wechselwirkungen zwischen der gasförmigen Spezies und dem Kohlenstoff abgeleitet werden [68]. Unter Einbeziehung der gasförmigen Verbindungen, die durch das Erhitzen der Aktivkohle in Abhängigkeit der Temperatur freigesetzt werden, erfolgt die Bestimmung der funktionellen Oberflächengruppen.

Oxidische Gruppen, die den Großteil der funktionellen Gruppen ausmachen, zersetzen sich zu Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und Wasser [67,68]. Den einzelnen Gruppen werden in Studien verschiedener Autoren unterschiedliche Desorptionstemperaturen zugeordnet [67,68,76–78]. Die Verschiebung der Desorptionstemperaturen wird auf unterschiedliche Aufheizraten, Schüttungen der Aktivkohle und Unterschiede des experimentellen Aufbau zurückgeführt [68]. Im Allgemeinen werden Kohlenstoffdioxidpeaks Carbonsäuren, Carbonsäure

Anhydriden und Lactonen zugeordnet, Kohlenstoffmonoxidpeaks Phenolen, Ethern, Carbonsäure Anhydriden, Carbonylgruppen und Chinonen. Bei TPD Profilen von Wasser wird der Peak bei tiefen Temperaturen im Allgemeinen der Desorption von physisorbiertem Wasser und bei hohen Temperaturen entweder der Wasserentwicklung H-gebundener Sauerstoffkomplexe, der Kondensation phenolischer Gruppen oder der Dehydratisierungsreaktion benachbarter Carbonsäuregruppen zu Carbonsäure Anhydriden zugeschrieben [31,67,68,78].

Im Allgemeinen liefern TPD Analysen wertvolle Informationen die mit anderen Methoden erzielte Ergebnisse ergänzen [67]. Allerdings ist infolge der überlagerten Zersetzung mehrerer funktioneller Gruppen bei derselben Temperatur eine exakte Zuordnung der Zersetzungsprodukte lediglich qualitativ möglich [31]. Dies wird erschwert, wenn ausschließlich eine gravimetrische Messung ohne nachgeschaltetes Analyse verwendet wird, da sich Kohlenstoffmonoxid-, Kohlenstoffdioxid- und Wasser-Peaks überlagern und eine Unterscheidung zwischen diesen nicht möglich ist. Zusätzlich können sich benachbarte Gruppen gegenseitig beeinflussen und somit in verschiedenen Umgebungen unterschiedlich verhalten. Dies erschwert die Interpretation der Ergebnisse [67]. Puri und Bansal und Bansal et al. konnten jedoch eine gute Übereinstimmung zwischen dem bei der TPD als Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und Wasser freigesetzten Gesamtsauerstoff und dem durch Elementaranalyse ermittelten Sauerstoffgehalt feststellen [67,79,80]. Auch zu Ergebnissen der Boehm Titration konnte durch Rodriguez-Reinoso et al. ein linearer Zusammenhang gefunden werden [81].

Spektroskopische Methoden

Zur Analyse der Oberflächenchemie kommen verschiedene optische Methoden zum Einsatz. Zu den verbreitetsten zählen die Infrarotspektrometrie (IR), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Kernresonanzspektroskopie (NMR). So können z.B. anhand der IR-Spektroskopie Rückschlüsse auf die Existenz verschiedener Oberflächenoxide getroffen werden. Die XPS ermöglicht zusätzlich die Bestimmung der Oberflächenkonzentration des Sauerstoffs. Kritisch zu sehen ist, dass die beiden Methoden auf eine Eindringtiefe von wenigen Molekülschichten beschränkt sind. Angesichts der Heterogenität von Aktivkohle sind die gemessenen Eigenschaften oft nicht repräsentativ für die gesamte Probe.

Infrarotspektroskopie

Die Oberflächenchemie lässt sich mit verschiedenen Methoden der Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) analysieren. Da es sich bei vielen Aktivkohlen um lichtundurchlässige schwarze Absorber handelt, ist bei der Transmissionsspektroskopie eine aufwändige

und fehleranfällige Probenvorbereitung notwendig. Daher haben sich Techniken wie die diffuse Reflexions-FTIR (DRIFTS), abgeschwächte Totalreflexion (ATR-IR) und die photoakustische Spektroskopie (FTIR-PAS) durchgesetzt. Es wird angenommen, dass funktionelle Gruppen der Aktivkohle analog zu denen organischer Moleküle absorbieren und somit die IR-Banden den in der Literatur beschriebenen Wellenzahlen zugeordnet werden können. Die Zuordnung einiger Banden wird jedoch nach wie vor kontrovers diskutiert [68,82]. Daneben kommt es aufgrund der Komplexität und Heterogenität der Aktivkohle zur Überlagerung verschiedener Banden. Weiterhin erschwert der Umstand, dass die Lage der IR-Bande durch die chemische Umgebung der funktionellen Gruppen beeinflusst wird, die Auswertung. Daher eignet sich die IR-Spektroskopie vor allem zur qualitativen Beschreibung der Oberflächenchemie, eine quantitative Auswertung der Daten ist schwierig. In einer Vielzahl von Arbeiten wird die IR-Spektroskopie dazu genutzt, um die schrittweise Veränderung der Oberflächenchemie von Aktivkohlen durch chemische bzw. thermische Modifikation qualitativ nachzuweisen [76,83–87].

Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie bietet die Möglichkeit, Aussagen über Elementarzusammensetzung und Bindungsverhältnisse der äußeren Oberfläche eines Festkörpers zu treffen. Bei der Methode werden Atome zur Emission von Elektronen angeregt, deren kinetische Energie bestimmt wird. Die Energie der Elektronen hängt vom emittierenden Element und seinem Bindungszustand ab. Im resultierenden Spektrum lassen sich charakteristische Peaks den unterschiedlichen Elementen zuordnen. Da die Intensität der Peaks mit der Häufigkeit der Elemente korreliert, ermöglicht die XPS-Spektroskopie eine quantitative Analyse [67,68]. Allerdings stammen laut Papirer et al. 80-90 % der Peakfläche des O_{1s} und C_{1s} Peaks der O und C Atome aus einem Beitrag der Oberflächenatome beziehungsweise der ersten 3,5–4 nm (O_{1s}) bzw. 4-5 nm (C_{1s}) der äußeren Schale [88]. Der so bestimmte Sauerstoffgehalt entspricht nur der Konzentration der äußeren Oberfläche und kann von Ergebnissen der Elementaranalyse oder der TPD abweichen. Moreno-Castilla et al. [83] untersuchten oxidische Gruppen von Aktivkohlen, die mit Salpetersäure (HNO_3), Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und Ammoniumperoxodisulfat ($(NH_4)_2S_2O_8$) oxidiert wurden. Der durch TPD bestimmte Gesamtsauerstoffgehalt O_T wich deutlich von der durch XPS bestimmten äußeren Oberflächenkonzentration O_S ab. Mit Salpetersäure entstanden mehr Sauerstoffgruppen auf der inneren Oberfläche ($O_T > O_S$), während alle anderen Proben mehr Sauerstoffgruppen auf der äußeren Oberfläche besaßen. Da die bestimmten Sauerstoffkonzentrationen in keinem festen Verhältnis zueinander stehen ist eine Ableitung des Gesamtsauerstoffgehalts und der Adsorptionseigenschaften nicht möglich.

Kernresonanzspektroskopie

Die Kernresonanzspektroskopie ist eine leistungsfähige Methode zur Strukturaufklärung. Sie basiert auf dem unterschiedlichen Verhalten magnetisch aktiver Atomkerne (z.B. ^{13}C , ^1H oder ^{129}Xe) unter dem Einfluss eines äußeren starken Magnetfeldes. Die Kerne werden abhängig von der sie umgebenden Elektronendichte unterschiedlich stark abgeschirmt. Durch die NMR-Technik lässt sich so die chemische Umgebung sowie die Bindungsverhältnisse von Atomen untersuchen. Einige Arbeitsgruppen bestimmten das Verhältnis von aromatischem zu aliphatischem Kohlenstoff anhand des ^{13}C -NMR-Spektrums [89,90]. Haghseresht et al. [90] stellten fest, dass sich mit zunehmender Oxidation mit Salpetersäure das Verhältnis von aromatischem zu aliphatischem Kohlenstoff erhöhte. Hu et al. [89] konnten semiquantitative Daten der aliphatischen CH_3 -, CH_2 -, CH -Gruppen sowie des nicht protonierten Kohlenstoffs ableiten. Das ermittelte C/H-Verhältnis war vergleichbar mit Ergebnissen der Elementaranalyse. Für den Sauerstoffgehalt hingegen konnte lediglich ein Wertebereich angegeben werden.

Andere Methoden basieren auf der Analyse adsorbierter Moleküle wie ^{129}Xe . Simonov et al. [91] stellten eine lineare Korrelation zwischen dem ^{129}Xe NMR-Shift und der Oberflächenkonzentration an sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen fest. Trotz der möglichen Rückschlüsse wird NMR nur selten zur Charakterisierung der Oberflächenchemie von Aktivkohlen herangezogen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass verschiedene Methoden zur Charakterisierung unterschiedlicher Aspekte der Oberflächenchemie von Aktivkohlen zur Verfügung stehen. Allerdings sind die Ergebnisse oft nicht oder nur eingeschränkt miteinander vergleichbar. Dies liegt unter anderem daran, dass teilweise unterschiedliche Oberflächengruppen bestimmt werden, die Methoden teils hohe Ungenauigkeiten aufweisen oder nur qualitative Ergebnisse erzielt werden. Hinzu kommt, dass einige optische Methoden lediglich eine Analyse der äußeren Oberfläche ermöglichen. Angesichts der Heterogenität von Aktivkohlen sind die gemessenen Eigenschaften somit oft nicht repräsentativ für die gesamte Probe. Indirekte Methoden, wie die Boehm Titration oder die Elementaranalyse, ermöglichen dagegen die Analyse der inneren Oberfläche und damit der gesamten zur Adsorption zur Verfügung stehenden Oberfläche. Eine Ableitung des Adsorptionsverhaltens anhand von Oberflächenfunktionalitäten ist schwierig, da sie sich auf der graphitischen Oberfläche nicht genauso wie in einfachen organischen Verbindungen verhalten [67]. Es ist zu erwarten, dass sich benachbarte Gruppen beeinflussen und somit auch ihr Adsorptionsverhalten. Die chemische Umgebung der einzelnen Gruppen wird jedoch durch keine der Methoden abgebildet.

Adsorptionsleistung

Ein anderer Ansatz ist die Charakterisierung von Aktivkohlen anhand der Adsorptionseigenschaften ausgewählter Probemoleküle. Diese werden sowohl von den chemischen als auch von den strukturellen Eigenschaften beeinflusst. Die zuvor genannten adsorptiven Methoden (Prüfverfahren zur Bestimmung des Adsorptionsverhaltens und Normen zur Bestimmung der strukturellen Eigenschaften anhand von Gassorption) geben überwiegend Aufschluss über die strukturellen Eigenschaften beziehungsweise die Adsorptionskapazität einzelner Moleküle unter spezifischen Bedingungen. Die in Folgenden vorgestellten Methoden liefern hingegen weitergehende Informationen auch zur Oberflächenchemie.

Charakterisierung von Aktivkohlen mittels Adsorptionsisothermen binärer Flüssigphasen

Eine Möglichkeit zur Charakterisierung der Adsorptionsleistung ist die Messung von Adsorptionsisothermen binärer Flüssigphasen. Die Adsorptive konkurrieren um die Adsorptionsplätze, wobei ihre Adsorption von der Oberflächenchemie beeinflusst wird. Bei geschickter Wahl der Adsorptive lassen sich Rückschlüsse auf die Eigenschaften einer Aktivkohleoberfläche ziehen. Idealerweise besitzen die Probemoleküle ähnliche kinetische Durchmesser, sodass diese in Poren gleicher Größe adsorbieren können und der Einfluss der strukturellen Eigenschaften untergeordnet ist. Dabei gibt es zwei verschiedene Messmethoden:

- Spurenisothermen, bei denen die Adsorption eines Adsorptivs im Spurenbereich aus einem Lösungsmittel betrachtet wird
- Exzessisothermen, bei denen der Molenbruch der Startlösung zwischen null und eins variiert und somit der gesamte Molenbruchbereich untersucht wird

Bei beiden Methoden werden Aktivkohlen mit Lösungen verschiedener Konzentrationen in Kontakt gebracht, nach Einstellung eines Adsorptionsgleichgewichts wird die Konzentration der Flüssigphase ermittelt. Dabei kommen Methoden wie Gas- oder Flüssigchromatographie zum Einsatz. Aus der Konzentrationsveränderung wird die gewichts- oder oberflächen-spezifische Exzessstoffmenge berechnet und als Funktion der Gleichgewichtskonzentration aufgetragen. Bei Spurenisothermen entspricht die adsorbierte Stoffmenge der Spurenkomponente näherungsweise der Exzessstoffmenge. Voraussetzung ist hierbei eine bevorzugte Adsorption der Spurenkomponente gegenüber dem Lösungsmittel und dass die Gleichgewichtskonzentration der Spurenkomponente sehr gering ist [92]. Aus den gewonnenen Daten konnten in einigen Arbeiten Eigenschaften der Aktivkohleoberfläche abgeleitet werden:

Seippel et al. [93] untersuchten die Adsorption von sieben Lösungsmittelgemischen an verschiedenen Aktivkohlen. Gemessen wurden Exzessisothermen von (zyklischen) unpolaren Alkanen und polaren Alkoholen mit unterschiedlicher sterischer Komplexität. Betrachtet wurde die Adsorption in vollständig polaren und unpolaren Stoffsystem aber auch in Stoffsystemen mit einer polaren und einer unpolaren Komponente. In einem Stoffsystem mit zwei konkurrierenden unpolaren Adsorptiven konnten als entscheidende Faktoren für die Adsorptionspräferenz die Wechselwirkungsenergien zwischen Adsorbat und Adsorbens und die Zugänglichkeit des Porensystems identifiziert werden. Dabei war Hexan die bevorzugt adsorbierte Komponente gegenüber Methylcyclohexan und Isooctan, da es kleiner ist, sterisch weniger komplex und höhere Benetzungsenthalpien aufweist. Bei einem polaren und einem unpolaren Adsorptiv kam es zu einer bevorzugten Adsorption der polaren Komponente aufgrund von stärkeren polaren Wechselwirkungen. Die Exzessisothermen wiesen deutlich höhere Maxima auf als bei ausschließlich unpolaren Adsorptiven. Dies wurde insbesondere bei einer Aktivkohle auf Wechselwirkungen der polaren Komponente mit Carboxyl- und Hydroxylgruppen zurückgeführt. Bei Flüssigkeitsgemischen die nur aus polaren oder nur aus unpolaren Adsorptiven bestehen wurden weniger ausgeprägte Maxima des reduzierten Oberflächenexzesses gemessen. Als Grund wurde bei den polaren Adsorptiven ein gemeinsamer Wettbewerb um die gleichen Adsorptionsplätze angeführt. Neben den in der Veröffentlichung genannten Schlussfolgerungen, zeigen die Daten, dass je ähnlicher sich die Adsorptive in ihren Eigenschaften sind, desto geringer ausgeprägt ist das Maximum und die Steigung im mittleren Beladungsbereich.

Goworek et al. und Swiatkowski et al. untersuchten in verschiedenen Arbeiten Aktivkohlen und ihre Modifikation anhand von binären und ternären Exzessisothermen [94–100]. Durch die Sulfonierung [98] von Rußen mit Kohlenstoffdisulfid und Schwefeldioxid wurden Materialien mit unterschiedlicher Oberflächenchemie und einer gegenüber dem Basismaterial erhöhten Polarität hergestellt. Exzessisothermen einer polaren Komponente (Methanol) und einer „nicht-polaren“¹ Komponente (Benzol) zeigten, dass diese wichtige Informationen zur chemischen Beschaffenheit der Oberfläche liefern. Mit der steigenden Polarität ging eine höhere energetische Heterogenität einher. Es wurde postuliert, dass eine Analogie zwischen dem Einfluss von chemisch gebundenem Sauerstoff und Schwefel auf die Adsorption aus der Flüssigphase besteht. In anderen Arbeiten [94,95] wurde die Anzahl der oxidischen Gruppen in einem heißen

¹ In den Arbeiten wird Benzol, trotz seines Quadrupolmoments, als nicht-polare Komponente bezeichnet. Im Vergleich zu Methanol stellt es die weniger polare Komponente dar.

Wasserstoffstrom reduziert oder durch eine Modifikation mit Salpetersäure erhöht. Die Anzahl der oxidischen Gruppen wurde durch Boehm Titration bestimmt. Es zeigte sich, dass die Adsorption von Acetonitril und Benzol mit den Anteilen an polaren und unpolaren Adsorptionsstellen zusammenhängt [95]. Auch die Konkurrenzadsorption von Dioxan + Benzol und Dioxan + n-Heptan [94] zeigte, dass sich die Adsorption der polaren Komponente mit zunehmender Anzahl an oxidischen Oberflächengruppen erhöhte. Abhängig von der chemischen Beschaffenheit und den adsorbierenden Molekülen wurden spezifische beziehungsweise unspezifische Wechselwirkungen angenommen. Für Dioxan wurde unter Ausbildung von spezifischen Wechselwirkungen eine bevorzugte Adsorption auf den polaren Gruppen vermutet. n-Heptan, das mit polaren und nicht polaren Gruppen unspezifisch wechselwirkt, adsorbierte auf nicht polaren Gruppen bevorzugt. Für Benzol wurde eine bevorzugte Adsorption auf nicht polaren Gruppen angenommen. Aufgrund der π -Elektronen des Benzols kann dieses jedoch ebenfalls auf polaren Gruppen adsorbieren, wodurch es in Konkurrenz zum Dioxan steht. Als Konsequenz ergaben sich für die Adsorption von Dioxan bei Anwesenheit von Benzol niedrigere Exzesse als bei n-Heptan. Zusammenfassend zeigte sich, dass polare Gruppen die Adsorption polarer Komponenten verbessern, daher lässt sich ableiten, dass Exzessisothermen einer polaren und einer nicht polaren Komponente Hinweise auf die Oberflächenpolarität von Aktivkohlen geben können.

Anhand von Spurenisothermen aromatischer Verbindungen aus gängigen organischen Lösungsmitteln untersuchten Gräf et al. [101–104] den Einfluss von Polarität, Aromatizität und sterischen Eigenschaften auf die Adsorption. Dabei wurde in einem Teil der Versuche das Lösungsmittel variiert, in anderen Versuchen wurden verschiedene (poly-)cyclische Verbindungen aus demselben Lösungsmittel vermessen. Als Haupteinflussfaktoren für die Adsorption wurden die sterische Komplexität von Lösungsmittel und Adsorptiv, die π -Elektronendichte und die Polarität der Moleküle identifiziert. Laut Gräf hat eine steigende sterische Komplexität einen inhibierenden Effekt auf die Adsorption und unpolare Moleküle adsorbierten besser als polare. Der größte Einfluss auf die Adsorption wurde der π -Elektronendichte zugeschrieben.

Derylo-Marczewska [105] et al. untersuchten den Einfluss von Sauerstoffoberflächengruppen auf die Adsorption von Benzolderivaten aus wässrigen Lösungen. Die chemischen Eigenschaften der Oberfläche wurden durch Boehm Titration, Elementaranalyse und Wasserdampf-Adsorption, mit der der hydrophile/hydrophobe Charakter untersucht werden kann, bestimmt. Die Unterschiede der Adsorptionskapazität der untersuchten Adsorbate wurde zum einen auf ihre unterschiedliche Hydrophilität und zum anderen auf spezifische Wechselwirkungen der

funktionellen Gruppen der Adsorbate mit den aktiven Stellen auf der Kohlenstoffoberfläche zurückgeführt.

Die Ergebnisse griffen Tresse et al. [106] auf und entwickelten ein Konzept zur Charakterisierung der Aktivkohleoberfläche durch Exzessisothermen. Dabei wurden drei Arten von Oberflächengruppen angenommen - aromatische, polare und unpolare -, auf denen von ausgewählten Probemolekülen in einem begrenzten „idealen“ Konzentrationsbereich eine selektive Adsorption erwartet wird. Auf Grundlage von Exzessisothermen dreier binärer Systeme der Probemoleküle Toluol, Aceton und Methylcyclohexan an zehn Aktivkohlen wurden durch Linearisierung der idealen Konzentrationsbereiche Molenbrüche der Bindungsstellen ermittelt. Aus diesen wurden durch Anwendung von Verteilungsregeln Molenbrüche der Oberflächengruppen berechnet. Sie zeigten die Unterschiede in der Oberflächenchemie der untersuchten Aktivkohlen und ergänzten die Ergebnisse der Elementaranalyse. Da diese Methode von verschiedenen Annahmen abhängt, wurde darauf verwiesen, dass auf einer breiteren Datenbasis differenziertere Verteilungsregeln entwickelt werden könnten.

In einer folgenden Dissertation [92] wurde eine thermodynamische Modellierung von Exzessisothermen unter Verwendung der Molenbrüche und mit dem Multischichtmodell oder Porenfüllungsmodell ermittelten Beladungen durchgeführt. Als Gruppenbeitragsmodell wurde die Adsorbate-Solid-Solution-Theory (ASST) verwendet [107,108]. Einige Exzessisothermen konnten in sehr guter Genauigkeit wiedergegeben werden, während andere große Abweichungen zeigten und lediglich in ihrem Verlauf qualitativ richtig beschrieben werden konnten.

Kalorimetrische Messverfahren

Die Messung von Adsorptionswärmen bietet eine Möglichkeit zur energetischen Charakterisierung des exothermen Adsorptionsprozesses. Die Prozessgröße entspricht der über die Grenzschicht des Adsorbens abgeführten Wärme, die aus der Änderung der Enthalpie des Systems infolge der Adsorption resultiert [109]. Die Menge der freigesetzten Adsorptionswärme hängt von der Stärke der bei der Adsorption auftretenden Wechselwirkungen ab und ist spezifisch für ein Adsorbens-Adsorptiv-Paar. Sie hängt von den strukturellen und chemischen Eigenschaften der Aktivkohle und von den Adsorptiveigenschaften, wie Molekülstruktur und Polarität, ab [31,110]. Die entscheidenden Beiträge liefern:

- Wechselwirkungen zwischen Adsorpt und Adsorbens mit der Bindungsenthalpie Δh_B . Der Beitrag ist in der Regel bei geringen Beladungen maximal und nimmt mit zunehmender Beladung ab.

- Laterale Wechselwirkungen zwischen Adsorptmolekülen, die maximal der Verdampfungswärme Δh_V entsprechen. Der energetische Beitrag nimmt mit zunehmender Beladung durch die zunehmende Anzahl an benachbarten Adsorptmolekülen zu und erreicht den maximalen Beitrag bei einsetzender Kapillarkondensation.

Die Adsorptionswärmen lassen sich durch verschiedene mathematische und kalorimetrische Methoden, die sich hinsichtlich ihres Aufwands und ihrer Genauigkeit unterscheiden, bestimmen. Oft werden fälschlicherweise die Begriffe Adsorptionswärme und Adsorptionsenthalpie synonym verwendet. Während es sich bei der Adsorptionswärme um eine messbare Prozessgröße handelt, ist die Adsorptionsenthalpie Δh_{Ads} eine Zustandsgröße, die die Enthalpiedifferenz zwischen den Zuständen des Adsorptivs in der Gasphase und auf der Feststoffoberfläche beschreibt. Durch Adsorption ändert sich die innere Energie des Systems, die Änderung entspricht der Adsorptionswärme. Unter Annahme des idealen Gasgesetzes besteht folgender Zusammenhang zwischen beiden Größen [109]:

$$\Delta h_{Ads} = \Delta q_{Ads} - RT \quad 1-1$$

Im Folgenden wird die in der jeweiligen Veröffentlichung verwendete Begrifflichkeit genutzt. Eine grobe Einschätzung der Adsorptionsenthalpie kann auf Grundlage der Verdampfungsenthalpien der Adsorptive vorgenommen werden. Die von Ruthven et al. [111] und Gemmingen et al. [112] beschriebene Methode definiert die Adsorptionsenthalpie als das 1,2-3 fache der Verdampfungsenthalpie. Allerdings können diese Werte nicht für eine detaillierte Diskussion der adsorptiven Eigenschaften verwendet werden, da die Eigenschaften des Adsorbens nicht berücksichtigt werden und lediglich aus den lateralen Wechselwirkungen der Moleküle hochgerechnet werden.

Ein anderer Ansatz ist die Bestimmung aus thermodynamischen Zusammenhängen. Darunter fallen die Isosterenmethode [113,114], die Anwendung der van't-Hoff-Gleichung [115–117], die Potentialtheorie von Polanyi [118,119] und die Großkanonische Monte Carlo Methode [120,121]. Die gebräuchlichste Methode stellt die Isosterenmethode dar, bei der Isothermen bei verschiedenen Temperaturen mit Gleichgewichtspunkten gleicher Beladung gemessen werden. Die Gleichgewichtspunkte werden im sogenannten Isosterendiagramm aufgetragen ($\log(p)$ gegen $1/T$), die Adsorptionsenthalpie wird unter Verwendung der Clausius-Clapeyron-Gleichung aus der Steigung der Isosteren berechnet. Bei temperaturabhängigen Adsorptionsenthalpien kommt es zu einem gekrümmten Verlauf der Isosteren, was die Auswertung erschwert [110,122,123]. Eine weitere Schwäche der Methode ist, dass insbesondere bei geringen

Beladungen oft große Fehler auftreten, da die Unterschiede zwischen den Isothermen gering und so die relativen Fehler groß sind. Dies erschwert eine detaillierte Diskussion der Adsorbenseigenschaften, da insbesondere bei geringen Beladungen die Adsorpt-Adsorbens Wechselwirkungen dominieren.

Gegenüber den mathematischen Methoden lassen sich durch kalorimetrische Messprinzipien Adsorptionswärmen direkt bestimmen. Gängige Methoden sind die temperaturprogrammierte Desorption, die thermogravimetrische Dynamische-Differenz-Kalorimetrie, das Tian-Calvet-Mikrokalorimeter und verschiedene Sensorgaskalorimeter.

Das in der Literatur am häufigsten verwendete Prinzip ist das von Calvet et al. [124] entwickelte Tian-Calvet-Mikrokalorimeter. Das Mikrokalorimeter besteht aus einer symmetrischen Mess- und Referenzzelle, die in einen Aluminium- oder Edelstahlblock eingefasst sind. Infolge der Adsorption kommt es zu einem Wärmestrom von der Adsorptionszelle in das umgebende Metall. Durch in Reihe geschaltete Widerstandstemperatursensoren, die sich zwischen Metallblock und Adsorptionszelle befinden, wird die Temperaturänderung zeitlich und räumlich gemessen. Die Thermospannung, die über den Gesamtwiderstand abfällt, wird in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Aus der Thermospannung wird die mittlere Temperatur aller Sensoren ermittelt, die sich proportional zum Wärmestrom verhält. Die Temperatur kann abgänglich von Probeninhomogenitäten, Schüttung oder Füllhöhe innerhalb der Probenzelle variieren. Um die mittlere Temperatur möglichst genau zu bestimmen, verwendeten Llewellyn und Maurin [125] etwa 1000 Thermoelemente. Zusätzlich wurde die Adsorptionszelle, zur optimalen Wärmeverteilung, mit einem kontinuierlichen Heliumstrom umspült.

Eine Weiterentwicklung zur Verringerung des apparativen Aufwands stellen Sensorgaskalorimeter dar, bei denen die zeitabhängige Druckdifferenz zweier Gasvolumina gemessen wird. Da der Druck in einem kleinen Volumen überall gleich ist, kann bei der Druckmessung auf eine räumliche Messung an mehreren Stellen verzichtet werden, sodass die Komplexität des Aufbaus verringert werden kann. Zimmermann und Keller [126] entwickelten einen ersten Aufbau, bei dem die Adsorptionszelle von einem Gasvolumen umgeben ist, welches durch einen Differenzdruckmesser mit einem Referenzgasvolumen verbunden ist. Die Volumina werden durch ein umgebendes Wasserbad temperiert. Das Gas wirkt als Sensor, da bei einem Wärmestrom aus der Adsorptionszelle über das Sensorgas zur temperierten Umgebung infolge der Adsorption, nicht nur die Temperatur, sondern auch der Druck des Gases steigt. Im Referenzvolumen bleibt der Druck während der Messung idealerweise konstant, sodass aus der Druckdifferenz die freiwerdende Adsorptionswärme ermittelt werden kann. Als nachteilig erwies sich

die eingeschränkte Symmetrie der beiden Sensorgasvolumina, die unterschiedlich von schwankenden Umgebungsbedingungen beeinflusst wurden. Bläker et al. [127] entwickelten den Messaufbau weiter, indem Sie eine Referenzzelle und Messzelle in Zwillingsanordnung setzten und somit die Symmetrie erhöhten. Bei dem Aufbau sind die inneren Gasvolumina miteinander verbunden, jede Zelle verfügt über ein eigenes Sensorgasvolumen mit Drucksensor. Das komplette Probengefäß wird während einer Messung durch ein Wasserbad temperiert und so nahezu von äußeren Einflüssen entkoppelt. Durch die erhöhte Symmetrie und die Verkleinerung der Sensorgasvolumina konnte das Signal-Rausch-Verhältnis deutlich verbessert werden [31].

Es existiert eine Vielzahl an Studien, die sich mit der Messung von beladungsabhängigen Adsorptionswärmen und -enthalpien an Zeolithen beschäftigt [110,128–132]. Da bei oxidischen Adsorbentien sowohl die kristalline regelmäßige Struktur als auch die Oberflächenchemie weitestgehend bekannt ist, konnten Rückschlüsse auf Adsorptionsmechanismen und den Einfluss der beiden Faktoren gezogen werden.

Im Gegensatz hierzu liegen für Aktivkohlen oft nur einzelne Messungen vor. Zudem ist die Interpretation der Daten aufgrund der ungeordneten Struktur und der oft nicht vollständig bekannten Oberflächenchemie schwierig oder nur eingeschränkt möglich. Einige Arbeiten [131,133–138] verzichteten sogar vollständig auf eine chemische Charakterisierung.

Walton et al. [137], Saha et al. [135] und Zhu et al. [136] untersuchten die Adsorption von Alkanen an je einer Aktivkohle. Alle stellten eine mit steigender Beladung sinkende Adsorptionsenthalpie fest. Zhu et al. und Saha et al. führten dies auf die strukturellen Eigenschaften zurück, da die Adsorption mit zunehmender Beladung in Poren steigender Weite stattfindet. Es zeigt sich bei allen, dass die isostere Adsorptionsenthalpie mit steigender Temperatur abnimmt. Walton et al. stellten für die Adsorptionsenthalpie von Methan, Ethan und Butan fest, dass diese mit der Kettenlänge steigt. Dies konnte Zhu et al. für die Alkane Ethan und Propan und die Alkene Ethen und Propen bestätigen. Die Adsorptionsenthalpien der Alkane lagen über den Adsorptionsenthalpien der korrespondierenden Alkene. Als Grund wurde die höhere Polarisierbarkeit der Alkane und somit stärkeren nicht spezifischen Wechselwirkungen mit der überwiegend unpolaren Adsorbensoberfläche genannt. Lediglich bei geringen Beladungen lag die Adsorptionsenthalpie von Ethen über denen von Ethan. Dies wurde auf Sauerstoffgruppen auf der Aktivkohleoberfläche, die spezifische Wechselwirkungen mit der Doppelbindung im Ethenmolekül hervorrufen, zurückgeführt.

Himeno et al. [133] untersuchten die Hochdruckadsorption von Methan und Kohlenstoffdioxid an fünf mikroporösen Aktivkohlen. Die isosteren Adsorptionsenthalpien der Systeme zeigten

unterschiedliche Verläufe. In einigen Systemen veränderte sie sich kaum. Diese Systeme wurden als homogen bezeichnet. Einige Adsorptionsenthalpien stiegen mit der Beladung, daraus wurde gefolgert, dass die Wechselwirkungen zwischen Adsorptmolekülen mit steigender Beladung an Bedeutung gewinnen. Andere sanken zunächst und steigen dann an. Dies deutete darauf hin, dass die energetische Heterogenität der Aktivkohleoberfläche in diesen Systemen der wichtigste Effekt bei niedriger Bedeckung ist und dass die Wechselwirkung zwischen den Adsorptmolekülen mit zunehmender adsorbierter Menge zu dominieren beginnt.

Wang et al. [134] untersuchten einen mesoporösen Kohlenstoff durch Adsorption von Benzol, Cyclohexan und Hexan. Für die Alkane zeigte sich eine mit zunehmender Beladung sinkende Adsorptionsenthalpie, die mit den heterogenen Eigenschaften der Aktivkohle begründet wurde. Die konträr bis zu mittleren Beladungen steigende Adsorptionsenthalpie von Benzol wurde mit π - π Wechselwirkungen der Adsorptmoleküle begründet.

Bandosz et al. [5] modifizierten drei Aktivkohlen chemisch mit Salpetersäure und reduzierten einen Teil der Proben thermisch. Die Oberflächenchemie wurde anhand der Boehm Titration charakterisiert. Eine direkte strukturelle Analyse erfolgt nicht, aus der freien Standardadsorptionsenergie der CH_2 -Gruppen wurde für zwei Aktivkohlen der Schluss gezogen, dass sich die Mikroporenstruktur durch die Modifikationen nicht wesentlich verändert hat. Die bei unendlicher Verdünnung bestimmten Adsorptionsenthalpien von n-Hexan zeigten bei diesen Aktivkohlen mit zunehmender Anzahl an sauren Oberflächenoxiden einen linear abnehmenden Zusammenhang. Zusätzlich wurde die isostere Adsorptionsenthalpie von n-Hexan und Hexen an einer oxidierten und einer unbehandelten Aktivkohle bestimmt. Durch die Oxidation nahm die Adsorptionsenthalpie für beide Adsorptive über den gesamten Beladungsbereich ab und verlief nahezu parallel zu der unbehandelten Probe. Vermutet wurde, dass die Adsorptionsenergie unspezifischer Wechselwirkungen durch das Vorhandensein chemischer Oberflächengruppen verändert werden kann. Diese Gruppen können die Besetzung der energetisch günstigsten Positionen der adsorbierten Moleküle behindern oder stören. Insgesamt lagen die Adsorptionsenthalpien von Hexan über denen von Hexen. In weiteren Veröffentlichungen wurden ähnliche Beobachtungen gemacht [139,140].

Bläker et al. [110,129] untersuchten die beladungsabhängige Adsorptionswärme von n-Alkanen und 1-Alkenen (C_2 - C_6) sowie zyklischen Alkanen und Alkenen (C_5 und C_6) an Zeolithen und einer Aktivkohle. Eine chemische Analyse der Aktivkohle erfolgte anhand einer Elementaranalyse. Wie in anderen Arbeiten wurde bei der homologen Reihe der Alkane und Alkene eine inkrementell mit der Kettenlänge steigende Adsorptionswärme festgestellt. Konträr dazu wurde

nahezu kein Unterschied in den Adsorptionswärmen zwischen Alkanen und den korrespondierenden Alkenen gefunden. Ein energetischer Beitrag von π - π -Wechselwirkungen der Alken-Doppelbindung und den π -Elektronen der Aktivkohle war nicht erkennbar. Für die untersuchte Aktivkohle, welche über eine multimodale Porenweitenverteilung und heterogene Oberflächenchemie verfügte, nahm die Wechselwirkungen zwischen den Adsorpt-Molekülen und der Oberfläche mit der Beladung ab. Es wurden zunächst die energetisch günstigsten Adsorptionsplätze und mit zunehmender Beladung energetisch weniger günstige Adsorptionsplätze besetzt. Die unterschiedliche energetische Wertigkeit wurde auf unterschiedlichen Porenweiten und Oberflächengruppen zurückgeführt. Die energetische Heterogenität der Oberfläche konnte bei fast allen Adsorptiven nicht durch die mit der Beladung zunehmenden lateralen Wechselwirkungen ausgeglichen werden. Dies führte zu einer mit der Beladung fallenden Adsorptionswärme.

Zusammenfassend zeigt sich, dass sich einige Studien mit der Adsorptionswärme und Adsorptionsenthalpie - insbesondere von Alkanen und Alkenen – an Aktivkohlen beschäftigen. Oft wird die Adsorptionswärme oder Adsorptionsenthalpie lediglich als Charakteristik einer Aktivkohle aufgeführt, wobei eine tiefergehende Diskussion der Adsorptionsmechanismen nur in wenigen Fällen stattfindet. Ein Vergleich der Daten ist schwierig, da die strukturellen Eigenschaften oft nur zum Teil bekannt sind und insbesondere die Oberflächenchemie der Proben nicht oder nur teilweise charakterisiert ist.

1.1.3 Kombination von Methoden zur Charakterisierung von Aktivkohlen

Da die zuvor beschriebenen Methoden jeweils nur Aussagen über einzelne Eigenschaften erlauben und teilweise eine Überlagerung verschiedener Einflussgrößen vorliegt, wird eine umfassende Charakterisierung - und damit eine Untersuchung und Differenzierung der strukturellen und oberflächenchemischen Einflüsse auf die Adsorptionsleistung - erst durch die Kombination mehrerer Methoden möglich [68]. Teile dieses Kapitels basieren auf einer bereits veröffentlichten Publikation [141].

In verschiedenen Veröffentlichungen wurde die Adsorptionsleistung handelsüblicher Aktivkohlen, die sich in ihren strukturellen Eigenschaften unterscheiden, durch Messung von Exzessisothermen, Immersionsenthalpien, Spurenisothermen und Dampfsorption in Kombination mit chemischen und strukturellen Charakterisierungsmethoden untersucht [99,106,141–144]. Da sich die Aktivkohlen auch in der Oberflächenchemie unterscheiden, war es nicht möglich, den Einfluss der Struktur auf die Adsorptionseigenschaften zu quantifizieren.

Der Einfluss der Oberflächenchemie auf die Adsorptionsleistung wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht. Hierzu wurden Aktivkohlen wahlweise thermisch von Oberflächenfunktionalitäten befreit oder chemisch oxidiert, um die Anzahl an Oberflächengruppen zu erhöhen. Ziel beider Modifizierungen ist es, Aktivkohlen mit unterschiedlichen oberflächenchemischen aber ähnlichen strukturellen Eigenschaften zu erhalten.

Wibowo et al. [145] untersuchten eine Basisaktivkohle, eine thermisch reduzierte Aktivkohle und eine chemisch oxidierte Aktivkohle anhand von Spurenisothermen von Toluol und Benzol aus Wasser. Die strukturelle und chemische Charakterisierung erfolgte unter Verwendung von Stickstoffsorption und Boehm Titration. Mit zunehmender Anzahl an sauren Oberflächenoxiden bzw. sinkender Anzahl an basischen Oberflächenoxiden zeigte sich eine Abnahme der Adsorptionskapazität der aromatischen Komponente und eine Zunahme der Kapazität des polaren Wassers.

Biniak et al. [84] führten an einer Basisaktivkohle eine thermische Modifikation unter Vakuum bei 1000 K sowie eine chemische Modifikation mit Salpetersäure bei 353 K durch und behandelten anschließend beide Proben bei 1070 bzw. 1170 K mit gasförmigem Ammoniak. Die Proben wurden durch Stickstoffsorption, Quecksilberporosimetrie, TPD-Versuche, Boehm Titration sowie XPS und FTIR-Spektroskopie charakterisiert. Das Porenvolumen und die innere Oberfläche blieben durch die Behandlung weitgehend unverändert. Die thermische Reduktion führte zu einer Verringerung der Anzahl an sauren Oberflächenoxiden, die chemische Oxidation zu einer Erhöhung. Die anschließende Behandlung mit Ammoniak führte bei beiden Proben zu einer Abnahme der sauren Oberflächenoxide und einer Zunahme der basischen Gruppen. Aufbauend hierauf untersuchten Świątkowski et al. [96] an diesen Proben zusätzlich die Benzol- und Wasserdampfsorption sowie die chemische Zusammensetzung mittels Elementaranalyse. Die chemische Zusammensetzung gab im Wesentlichen die Trends der Boehm Titration wider. Ternäre Exzessisothermen des aromatischen Benzols, des polaren 3-Pentanons und des unpolaren n-Heptans zeigten, dass ein Zuwachs an sauren Oberflächenoxiden zu einer erhöhten Adsorption der polaren Komponente führte, während ein Zuwachs der basischen Gruppen keinen Einfluss hatte. In einer weiteren Veröffentlichung verwendeten Goworek et al. [100] XPS-Analysen anstelle der Elementaranalyse und untersuchten eine Basisaktivkohle, eine thermisch und eine chemisch modifizierte Probe. Die Ergebnisse zeigten eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Boehm Titration. Sie konnten zeigen, dass die hydrophile Adsorption, vom polaren 3-Pentanon, hauptsächlich an sauren Oberflächenoxiden stattfindet und dass Exzessisothermen stark von der Konzentration der sauren Oberflächenoxide auf der Oberfläche beeinflusst werden.

Den Einfluss einer Oxidation auf die energetische Wertigkeit von Oberflächengruppen untersuchten López-Ramon et al. [146] mit einer Kombination aus Stickstoffsorptionsmessungen, Boehm Titration, TPD-Versuchen, Dampfisothermen und Immersionsenthalpien. Als Probenmoleküle wurden Wasser, Benzol, Methanol und Ethanol verwendet. Mit einer zunehmenden Anzahl an sauren Oberflächengruppen wurde eine linear zunehmende Immersionsenthalpie der Alkohole festgestellt während die Immersionsenthalpie von Benzol konstant blieb.

Mauer et al. [147] führten eine systematische Untersuchung der thermischen Reaktivierung von zwei Aktivkohlen aus der Abwasser- und Trinkwasseraufbereitung durch. Es wurde der Einfluss verschiedener Heizraten und Zusammensetzungen der Gasatmosphäre auf den Reaktivierungsprozess untersucht. Die verbrauchten Aktivkohlen zeigten eine deutlich verringerte innere Oberfläche gegenüber den ursprünglichen Aktivkohlen. Es wurden Parameter gefunden, mit denen die Aktivkohlen unter weitestgehender Wiederherstellung der ursprünglichen strukturellen Eigenschaften reaktiviert werden konnten. Diese Aktivkohlen wurden hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften analysiert und mit der ursprünglichen und verbrauchten Aktivkohle verglichen. Mittels Boehm Titration wurde festgestellt, dass an den verbrauchten Aktivkohlen schwache Säuren während der Wasserreinigung adsorbierten, die durch thermische Reaktivierung teilweise desorbiert wurden. Trotz einer ähnlichen Anzahl an sauren Oberflächenoxiden, zeigten die ursprünglichen und reaktivierten Aktivkohlen deutliche Unterschiede bei Exzessisothermen im Stoffsystem Toluol + Aceton. Die Wasserreinigung mit anschließender Reaktivierung veränderte die Oberflächenchemie. Auf einer Aktivkohle bildeten sich durch ihren Einsatz in der Wasserereinigung neue oxidische Gruppen. Bei beiden Aktivkohlen wurden durch die Reaktivierung neue aromatische Bereiche gebildet. Trotz der Veränderung der Oberflächenchemie wurde kein wesentlicher Unterschied in den kalorimetrischen Adsorptionswärmen von Aceton festgestellt.

Die aufgeführten Studien adressieren hauptsächlich die Untersuchung der Einflüsse der Oberflächenchemie auf die Adsorptionseigenschaften. Überlagerte Einflüsse der strukturellen Eigenschaften werden hingegen nur wenig berücksichtigt, sodass die Interpretationen lückenhaft sind. Eine separate Betrachtung des Einflusses der strukturellen Eigenschaften einer Aktivkohle auf das Adsorptionsverhalten ist schwierig, da bei einer Modifikation der strukturellen Eigenschaften stets auch die Oberflächenchemie verändert wird. Ein Lösungsansatz ist die Betrachtung von Aktivierungsstudien, bei denen ein Basismaterial unter Variation eines Aktivierungsparameters, wie der Aktivierungszeit, aktiviert wird.

Es existieren einige Studien, die sich mit der Veränderung der strukturellen und zum Teil auch chemischen Eigenschaften während der Dampfaktivierung von Steinkohle beschäftigen [148–151]. Unter Verwendung volumetrischer Messungen mit Stickstoff (77 K) und Kohlenstoffdioxid (273 K) konnten Linares-Solano et al. [133,134] mit zunehmender Aktivierungszeit eine nahezu lineare Zunahme der spezifischen Oberfläche, des Mikroporenvolumens und eine Zunahme des mittleren Porendurchmessers nachweisen. Teng et al. [135] kamen zum gleichen Ergebnis und weiteten die Untersuchungen auf den Einfluss der Aktivierungstemperatur aus. Die Autoren stellten fest, dass die innere Oberfläche und das Gesamtporenvolumen mit steigender Temperatur zunächst zunimmt und dann abnimmt. Die Maximalwerte wurden bei 750 °C erreicht. Der mittlere Porendurchmesser nahm über den Temperaturbereich von 700 bis 950 °C kontinuierlich zu.

Weitere Veröffentlichungen beschäftigen sich mit der Dampfaktivierung von kohlenstoffbasierten Materialien wie landwirtschaftlichen Abfallprodukten oder Fruchtkernen [152–158]. Während alle Veröffentlichungen die Veränderung der strukturellen Eigenschaften betrachten, wird in einigen wenigen Studien auch eine Charakterisierung der Oberflächenchemie vorgenommen. Molina-Sabio et al. [152,153] aktivierten Olivenkerne mit unterschiedlichen Aktivierungszeiten. Analog zu den vorangegangenen Studien fanden die Autoren eine Zunahme des Gesamtporenvolumens und des Mikroporenvolumens mit zunehmender Aktivierungszeit. Zusätzliche TPD-Experimente zeigten eine höhere Anzahl an oxidischen Oberflächengruppen bei längerer Aktivierungszeit. Selvaraju et al. [154] führten eine Aktivierungsstudie mit Abfällen aus der Obstverarbeitung bei Temperaturen von 550–750 °C und Aktivierungszeiten von 20–50 Minuten durch. Mit zunehmender Aktivierungszeit wurde ein Anstieg der Jodzahl beobachtet, die auf eine höhere Porosität hindeutet. Dagegen führte eine längere Aktivierungszeit zunächst zu einem Anstieg der Jodzahl, bevor sie nach 30 Minuten wieder sank. FTIR-Messungen zeigten, eine Verringerung der OH- und CO-haltigen Oberflächengruppen durch eine Aktivierung bei 750 °C im Vergleich zum Ausgangsmaterial. Darüber hinaus wurden die sauren Oberflächenoxide dieser Aktivkohle mittels Boehm Titration analysiert. Da jedoch weder das Ausgangsmaterial noch weitere Aktivkohlen aus dieser Studie untersucht wurden, können keine Rückschlüsse auf die Veränderung der Oberflächenchemie gezogen werden.

Die Veröffentlichungen konzentrieren sich primär auf den Zusammenhang zwischen den Aktivierungsparametern und den strukturellen Eigenschaften, wobei Aktivkohlen einer Aktivierungsreihe sich systematisch in ihren strukturellen Eigenschaften unterscheiden. Die

Veränderung von Oberflächenchemie und Adsorptionseigenschaften werden hingegen nur sporadisch untersucht.

1.1.4 Aufgabenstellung

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zum mechanistischen Verständnis des Einflusses von strukturellen und chemischen Eigenschaften auf die Adsorptionsleistung von Aktivkohlen leisten. Dafür sollen in einem ersten Schritt kommerziell erhältliche Aktivkohlen mit unterschiedlichen strukturellen und chemischen Eigenschaften ausgewählt werden. Um eine Untersuchung des Einflusses der strukturellen und der chemischen Einflüsse systematisch zu ermöglichen, sollen einige oxidierend oder reduzierend modifiziert werden. Zusätzlich soll eine Aktivierungsstudie mit einer systematischen Variation der Aktivierungsdauer durchgeführt werden.

Alle Aktivkohlen sollen umfassend durch etablierte Methoden charakterisiert werden:

- Strukturell durch Sorptionsmessungen von Stickstoff und Kohlenstoffdioxid unter Verwendung der BET-Methode, der Gurvich-Regel, des DR-Plots und der DFT zur Bestimmung der Porenweitenverteilung
- Chemisch durch Elementaranalyse und Boehm Titration

Zusätzlich sollen die Adsorptionseigenschaften anhand von Exzessisothermen binärer Probenmolekülgemische der Probemoleküle Toluol, n-Heptan und Aceton sowie durch adsorptionskalorimetrische Messungen der beladungsabhängigen Adsorptionswärmen der jeweiligen Reinstoffe untersucht werden.

Die Ergebnisse der Charakterisierungen sollen anschließend kombiniert, diskutiert und interpretiert werden, mit dem Ziel, Zusammenhänge zwischen den strukturellen Eigenschaften sowie der Oberflächenchemie und den Adsorptionseigenschaften zu finden und die dominierende Einflussgröße zu identifizieren.

Ein zweites Ziel der Arbeit stellt die Weiterentwicklung und Evaluation eines Modells zur quantitativen Beschreibung der Oberflächenchemie dar. Exzessisothermen werden auf Basis neu entwickelter Verteilungsregeln der Adsorptive auf die unterschiedlichen Bindungsstellen modelliert. Dieses Modell soll die Grundlage für einen Gruppenbeitragsansatz zur thermodynamischen Modellierung von Exzessisothermen an Aktivkohlen bilden. Neben einer Anpassung des Modells an die gemessene Datenbasis sollen Adsorptionsisothermen vorausberechnet werden. Durch den Vergleich von gemessenen und mit dem Modell vorausberechneten Adsorptionsisothermen soll abschließend die Güte des Modells bewertet werden.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Adsorption

Die Adsorption ist ein thermisches Trennverfahren und beschreibt die Anlagerung von Molekülen aus der fluiden Phase an einer meist hochporösen Festkörperoberfläche dem Adsorbens (Abbildung 1). Da die Moleküle durch die Adsorption in einen energetisch günstigeren Zustand überführt werden, handelt es sich um einen exothermen Vorgang. Die Energiedifferenz wird als Adsorptionswärme freigesetzt. Der umgekehrte endotherme Vorgang – das Lösen der Moleküle von der Feststoffoberfläche – wird als Desorption bezeichnet. Die ungebundenen Moleküle in der fluiden Phase werden als Adsorptive und die an der Adsorbensoberfläche angelagerten Moleküle als Adsorpt bezeichnet. Das Adsorbens und das Adsorpt bilden zusammen das Adsorbat [3].

Wird einem System, bestehend aus Adsorbat und fluiden Phase, ein thermodynamisches Ungleichgewicht durch Konzentrations- bzw. Druckänderung der fluiden Phase oder Temperaturänderung aufgeprägt, strebt dieses eine Wiedereinstellung des energetisch günstigsten Gleichgewichtszustands durch Adsorption oder Desorption an. Je nach Art und Stärke der beteiligten Bindungen wird zwischen Physisorption, Chemisorption und Kapillarkondensation unterschieden.

Die Physisorption beruht auf intermolekularen Wechselwirkungen wie Multipol-, Dispersions- oder Induktionskräften und kann in mehreren Schichten stattfinden. Die Adsorptionsenthalpien können in der Gasphase nach Gemmingen et al. [112] auf das 1,2- bis 3-fache und nach Ruthven et al. [111] auf das 1,5- bis 2-fache der Verdampfungsenthalpie der Adsorptive abgeschätzt werden. Die Physisorption stellt die Regel für technische Anwendungen dar und ermöglicht aufgrund der schwachen Wechselwirkungen zyklisch wechselnde Adsorptions- und Desorptionsprozesse sowie eine Regeneration der eingesetzten Adsorbentien. Im Gegensatz hierzu reagiert bei der Chemisorption das Adsorbens mit dem Adsorpt unter Ausbildung einer chemischen Bindung mit Elektronenübergang. Dementsprechend liegt die Adsorptionsenthalpie in der Größenordnung von Reaktionsenthalpien [159]. Nach Ruthven et al. [111,160] ist sie größer als das 1,5- bis 3-fache der Verdampfungsenthalpie des Adsorptivs. Aufgrund der starken chemischen Bindung ist eine wirtschaftlich sinnvolle Regeneration meist nicht möglich. Folglich findet die Chemisorption beispielsweise Anwendung in sogenannten „Polizeifiltern“ als letzte Stufe in Verbrennungsanlagen [3]. Die Kapillarkondensation kann in Meso- und Makroporen

< 100 nm auftreten, deren Wände nach erfolgter Mehrschichtadsorption vollständig mit Adsorpt benetzt sind. Infolge von konkaven Flüssigkeitsmenisken kommt es zu einer Verringerung des Dampfdruckes an der Phasengrenzfläche, die durch die Kelvin-Gleichung beschrieben wird, und einer spontanen Kondensation. Da bei der Kapillarkondensation infolge der Mehrschichtadsorption die Wechselwirkungen zwischen den Adsorptmolekülen dominieren, liegt die Adsorptionsenthalpie in der Größenordnung der Verdampfungsenthalpie [3].

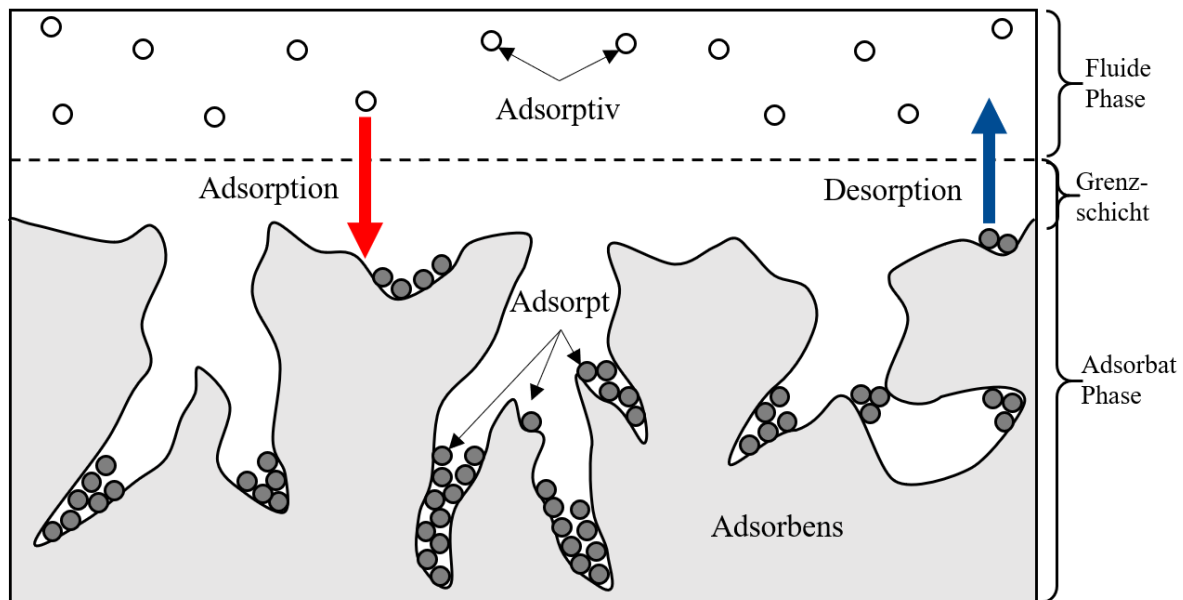


Abbildung 1: Begriffsdefinitionen in der Adsorptionstechnik nach [3]

2.1.1 Wechselwirkungen bei der Adsorption

Bei der Adsorption treten Wechselwirkungen zwischen den Adsorptmolekülen und der Adsorbensoberfläche sowie laterale Wechselwirkungen zwischen den Adsorptmolekülen auf.

Die intermolekulare Bindung der Moleküle beruht auf elektrostatischen Wechselwirkungen, die oft auch als Van-der-Waals-Kräfte bezeichnet werden. Diese lassen sich in schwache elektrostatische Wechselwirkungen (Dispersions-, Induktions- und Repulsionswechselwirkungen) und starke elektrostatische Wechselwirkungen unterteilen. Bei Letzteren handelt es sich um Wechselwirkungen zwischen permanenten Multipolen.

Bei Molekülen mit einem Multipol kann es sich sowohl um geladene als auch nicht geladene Moleküle handeln, in denen es infolge von unterschiedlichen Elektronegativitäten der Atome zu einer Ladungsverschiebung kommt. Diese resultieren in lokalen Multipolmomenten, die das molekulare Multipolmoment bilden. Multipole werden in Abhängigkeit ihrer Anzahl an Punkt-

ladungen unterschieden. So besitzen beispielsweise Monopole eine, Dipole zwei und Quadrupole vier Punktladungen. Beispiele für Multipole sind Ionen (Monopol), Aceton (Dipol) oder Kohlenstoffdioxid (Quadrupol).

Dispersionswechselwirkungen

Dispersionswechselwirkungen können zwischen allen polarisierbaren Molekülen auftreten, unabhängig davon, ob sie unpolar, polar oder aromatisch sind. Infolge von Fluktuationen in der Elektronenhülle kommt es zu Ladungsverschiebungen in Molekülen unter Ausbildung temporärer Multipole. Der kurzzeitige Multipol kann eine Ladungsverschiebung in benachbarten Molekülen induzieren, wodurch es zu einer attraktiven Wechselwirkung zwischen den temporären Multipolen kommt. Die Stärke der Dispersionswechselwirkung hängt von den Polarisierbarkeiten beider Moleküle und ihrem Abstand voneinander ab [161].

Induktionswechselwirkungen

Wechselwirkt ein polares Molekül mit einem unpolaren Molekül, werden diese Wechselwirkungen als Induktionswechselwirkungen bezeichnet. Der Multipol induziert bei einer Annäherung in dem unpolaren Molekül eine temporäre Ladungsverschiebung. Durch die Ladungsverschiebung entstehen attraktive Wechselwirkungen zwischen den beiden Molekülen. Die Stärke der Wechselwirkungen hängt vom Multipolmoment des Moleküls beziehungsweise der Ladung des Ions, dem Abstand der Moleküle sowie der Polarisierbarkeit des unpolaren Moleküls ab, die ein Maß für die Verschiebbarkeit der Elektronen ist. Je leichter sich die Elektronen im unpolaren Molekül verschieben lassen, desto stärker ist der temporäre Multipol und die resultierende Wechselwirkung [3,161].

Multipol-Multipol-Wechselwirkungen

Bei einer attraktiven Wechselwirkung von Multipolen richten sich eine negative und eine positive (Partial-)Ladung zweier benachbarter Moleküle zueinander aus. Zu repulsiven Wechselwirkungen kommt es, wenn sich zwei gleichartige Ladungen zueinander ausrichten. Die Stärke der jeweiligen Wechselwirkung hängt vom Abstand der Moleküle sowie der Art und Stärke des Multipols ab [161].

Eine Sonderform von Multipol-Multipol-Wechselwirkungen bilden Wechselwirkungen mit π -Elektronensystemen. Moleküle mit π -Elektronen verfügen aufgrund der hohen Elektronendichte in den π -Bindungen ober- und unterhalb der σ -Bindungsachse über partial negative Ladungen. Bei den meisten aromatischen Ringen und aromatischen Ringsystemen führt dies dazu, dass ein Quadrupolmoment mit negativer Ladung über beiden aromatischen Flächen und

partiell positiver Ladung an der Außenkante des Ringsystems, an der sich beispielsweise elektropositivere Wasserstoffatome befinden können, erzeugt wird. Durch das Quadrupolmoment kommt es zwischen aromatischen und polaren Molekülen zu Multipol-Wechselwirkungen, während mit unpolaren Molekülen Induktionswechselwirkungen möglich sind. Einen Sonderfall stellen Wechselwirkungen zwischen zwei π -Elektronensystemen dar, die als π - π -Wechselwirkungen bezeichnet werden. Abhängig von der Struktur der beteiligten Moleküle sind unterschiedliche Anordnungen möglich (Abbildung 2). Beim sogenannten „Off-centred parallel stacking“ (a) und dem „Edge-to-face stacking“ (b) bilden die Moleküle attraktive Wechselwirkungen aus, während sich beim „Face-centred stacking“ (c) repulsive Wechselwirkungen ausbilden [162,163].

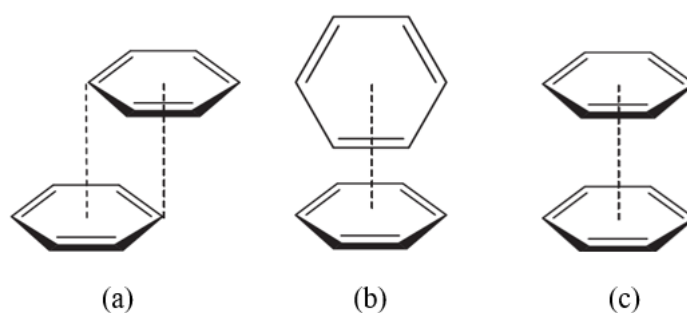


Abbildung 2: Stapelanordnung von aromatischen Molekülen am Beispiel von Benzol. Off-centred parallel stacking (a), Edge-to-face stacking (b) und Face-centred stacking (c)

Repulsive Wechselwirkungen

Neben attraktiven Wechselwirkungen können repulsive Wechselwirkungen auftreten. Mit abnehmendem Abstand von zwei Molekülen nehmen die repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Molekülen zu und überwiegen schließlich die attraktiven Wechselwirkungen. Diese resultieren aus der Abstoßung zwischen gleichen Ladungen (Elektronen/Protonen), der Überlagerung von Atomhüllen und der steigenden kinetischen Energie der Elektronen [161]. Zudem können sich abstoßende Wechselwirkungen zwischen gleichen Ladungen und Partialladungen ausbilden.

2.2 Aktivkohle

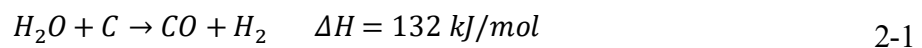
Aktivkohle ist ein kohlenstoffbasiertes hochporöses Adsorbens mit einer großen inneren Oberfläche von bis zu 2500 m²/g [67]. Sie wird in vielen technischen Prozessen wie beispielsweise bei der Reinigung von Wasser und Arzneimitteln, bei der Entfernung von flüchtigen organischen Substanzen aus Prozessabwässern und der Abluft und bei der Entfernung von unerwünschten Farb- und Geruchsstoffen in der Lebensmittelindustrie eingesetzt [1,164].

2.2.1 Herstellung

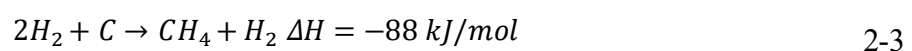
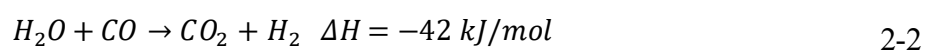
Aktivkohlen können aus einer Vielzahl an Ausgangsmaterialien hergestellt werden. In der Regel werden preisgünstige Rohmaterialien mit einem hohen Anteil an Kohlenstoff und einem geringen Anteil an anorganischen Bestandteilen verwendet. Dazu zählen Braun- und Steinkohle, Holz, Torf und landwirtschaftliche Nebenprodukte wie Kokosnussschalen oder Fruchtschalen. Die Herstellung besteht aus mehreren Schritten, der Vorbereitung, in der das Rohmaterial beispielsweise gewaschen, getrocknet oder gebrochen wird, der Carbonisierung und der Aktivierung. Dabei wird zwischen thermischer und chemischer Aktivierung unterschieden. Sowohl das Rohmaterial als auch die Aktivierungsmethode beeinflussen die Porenstruktur, die Porenweitenverteilung und die Oberflächenchemie einer Aktivkohle. Der Aktivierungsgrad beschreibt den entstandenen Gewichtsverlust und kann als ein Maß für die Porosität herangezogen werden. [3,68,165].

Thermische Aktivierung

Bei der thermischen Aktivierung findet die Carbonisierung bei hohen Temperaturen ($> 700\text{ °C}$) in einer inerten Atmosphäre statt. In diesem Schritt findet durch das Austragen von flüchtigen Bestandteilen (u.a. Wasser, Wasserstoff, leichten Kohlenwasserstoffen, Kohlenstoffdioxid, Methan und Ruß) eine Erhöhung des Kohlenstoffgehalts und der Aromatizität statt. Es verbleiben kurze ungeordnete Graphitkristallite, zwischen denen Leerstellen, die Mikroporen, vorliegen. Diese sind zum Teil nicht zugänglich, da Meso- und Makroporen oft durch Ruß verstopft sind. Das Produkt besitzt eine nur wenig ausgeprägte Porosität. Um ein poröses Adsorbens zu erhalten, muss in einem nachfolgenden Aktivierungsschritt unter Verwendung eines Oxidationsmittels (Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid oder Luft) die Porosität erhöht werden. Am weitesten verbreitet ist die Aktivierung mit Wasserdampf bei Temperaturen zwischen 800 und 1000 °C , die nach folgender endothermen Reaktion abläuft [3,68,164]:



Dabei reagiert ein Teil des Kohlenstoffs, unter Ausbildung eines stark mikroporösen Materials, mit Wasser zu Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff. Die gasförmigen Produkte können nach Gleichung 2-2 und 2-3 weiterreagieren, da diese Reaktionen eine sehr langsame Kinetik besitzen, tritt dies während des Aktivierungsprozesses nur in geringem Umfang auf [68].



Chemische Aktivierung

Bei der chemischen Aktivierung werden wasserentziehende Chemikalien, wie Phosphorsäure (H_3PO_4), Zinkchlorid oder Kaliumhydroxid mit dem Ausgangsmaterial in einer inerten Atmosphäre gemischt. Die entstehende Porenstruktur unterscheidet sich je nach Oxidationsmittel [68]. An dieser Stelle wird nur auf die Aktivierung mit Phosphorsäure eingegangen, da diese am weitesten verbreitet ist.

Bei der Aktivierung mit Phosphorsäure werden meist Holz oder landwirtschaftliche Nebenprodukte als Basismaterialien verwendet, die über einen hohen Anteil an Sauerstoff und flüchtigen Bestandteilen verfügen. Nach einer Vorbehandlung (Trocknung, Zerkleinerung) werden die Basismaterialien mit Phosphorsäure gemischt und bei 100-200 °C eingeweicht. In diesem Stadium greift die Säure die Hemicellulose und das Lignin an, indem sie die glykosidische Bindung unter Bildung von Polysacchariden und Spaltung der Aryletherbindungen des Lignins hydrolysiert [68,166]. Diese Reaktionen sind oft begleitet von Zersetzungs- und Kondensationsreaktionen. Bei einer Temperaturerhöhung kommt es zu Vernetzungsreaktionen zwischen den Zellulosefasern, die durch Phosphatester begünstigt werden. Dies wird begleitet von einer Verlangsamung des Gewichtsverlustes und einer Aufdehnung der Struktur unter Entstehung von Poren. Zunächst entstehen dabei Mikroporen, die sich bei höheren Temperaturen zu Mesoporen aufweiten. Ab 450 °C kommt es zu einer Kontraktion der Partikel, die durch das Brechen von Phosphatvernetzungen ausgelöst wird. Dies geht einher mit einer Verringerung der Porosität und einer Erhöhung der Aromatizität. Die Temperatur im zweiten Prozessschritt beträgt meist 400-500 °C. Verglichen mit thermisch aktivierten Aktivkohlen verfügen mit Phosphorsäure aktivierte Aktivkohlen meist über eine geringere Dichte und eine ausgeprägtere Mesoporosität [68,164].

2.2.2 Kristalline Struktur und Porenstruktur von Aktivkohle

Aktivkohle besteht überwiegend aus dem Element Kohlenstoff. Auf der Atomebene liegt dieser in sp^2 -hybridisierter Form vor und bildet zu drei Nachbaratomen insgesamt drei σ - und eine π -Bindung aus. Daraus resultieren planare Sechsringflächen, die Graphenebenen. Die π -Bindungen liegen nicht lokalisiert vor, sondern bilden ober- und unterhalb der Bindungsachsen ein delokalisiertes π -Elektronensystem. Hieraus resultiert eine hohe elektrische Leitfähigkeit. Die Graphenebenen liegen in der hexagonalen Graphitstruktur parallel versetzt vor (Abbildung 3) und werden durch Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten [67,68].

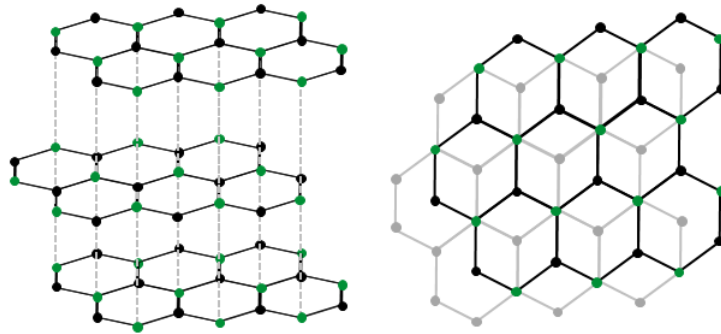


Abbildung 3: Hexagonale Graphitstruktur in Anlehnung an [161,167,168]

Die Ebenen besitzen in die dritte Richtung (C-Richtung) keine messbare kristallographische Ordnung und werden daher als nicht-graphitische Kohlenstoffe eingeordnet. Da sie durch hohe Temperaturen nicht in graphitischen Kohlenstoff umgewandelt werden können, gehören sie zu den nicht-graphitisierbaren Kohlenstoffen. Diese verfügen gegenüber den graphitisierbaren Kohlenstoffen über eine stark ungeordnete Nanostruktur von zufällig orientierten Elementarkristalliten, die über starke Quervernetzungen miteinander verbunden sind (Abbildung 4) [68,169].

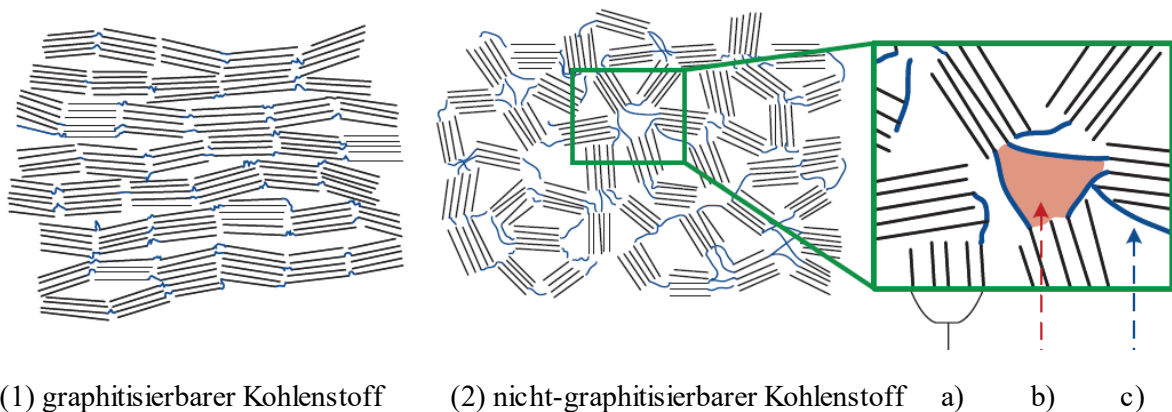


Abbildung 4: Schematische Zeichnungen von nicht-graphitischen Kohlenstoffstrukturen: graphitisierbarer Kohlenstoff (1), nicht-graphitisierbarer Kohlenstoff (2) nach R. Franklin [169] mit a) regelmäßigen graphitartigen-Domänen bestehend aus 2-4 Graphenschichten b) Mikroporen c) verzerrter Graphenbereich zur Bildung einer gekrümmten Vernetzung nach McDonald-Wharry et al. [170]

Die Elementarkristallite verhalten sich ähnlich wie Graphit und große polyaromatische Kohlenwasserstoffe, besitzen eine annähernd planare Geometrie und zeigen die Tendenz mit ähnlichen benachbarten Domänen Stapel zu bilden [170,171]. Im Gegensatz hierzu sind die Quervernetzungen verzerrte Graphenbereiche, mit der Tendenz von einer planaren Geometrie weg gekrümmt zu sein. Gründe dafür sind unter anderem ein unterbrochenes aromatisches Wachstum, ein hoher Anteil an funktionellen Gruppen oder nicht-hexagonale, hauptsächlich penta- und heptagonale, Ringstrukturen. Die Krümmung dieser Bereiche und der Heteroatomgehalt führen

dazu, dass sich keine Fernordnung ausbildet [170]. Die ungeordnete Nanostruktur setzt sich bei Aktivkohlen auf der mikroskopischen Ebene fort [68].

Aktivkohlen verfügen über eine hochporöse Struktur, die während der Carbonisierung von Rohmaterialien entsteht und deren Volumen und Porenweiten sich durch Aktivierung vergrößern. Während der Aktivierung werden die Räume zwischen den Elementarkristalliten von weniger organisiertem Kohlenstoff befreit und ein Teil des Kohlenstoffs aus den kristallinen Bereichen entfernt. Zusammen mit Rissen, die parallel zu den Graphenebenen verlaufen, bilden die Zwischenräume das Porensystem. Die entstehende Porenstruktur sowie die Porenweitenverteilung von Aktivkohlen hängt stark von ihrem Rohmaterial, dem Carbonisierungs- und Aktivierungsprozess ab [67,68].

Nach IUPAC lassen sich die Poren einer Aktivkohle in drei Klassen einteilen. Mikroporen haben Porenweiten < 2 nm, Mesoporen zwischen 2 und 50 nm und Makroporen über 50 nm. Die Porenweiten der Mikroporen liegt damit in der Größenordnung vieler gängiger Adsorptivmoleküle. In den Mikroporen findet die Gasphasenadsorption durch Porenfüllung, das sogenannte „micropore filling“ bei niedrigen Relativdrücken statt. Aufgrund der geringen Porenweite überlappen die Adsorptionspotentiale der Porenwände und es können sich keine eindeutigen, übereinanderliegenden Schichten ausbilden. Infolgedessen liegen die Moleküle weitestgehend ungeordnet vor. Dieser Einfluss ist am größten bei Poren in der Größenordnung von bis zu drei Moleküldurchmessern. In größeren Mikroporen und in den Mesoporen läuft die Adsorption schrittweise ab. Zunächst bildet sich eine Monoschicht von adsorbierten Molekülen aus, die in Kontakt mit der Adsorbensoberfläche ist. Bei der Multischichtadsorption bilden sich auf der Monoschicht weitere übereinanderliegende Adsorptschichten aus. Die adsorbierenden Moleküle sind nicht in direktem Kontakt mit der Adsorbensoberfläche. Abhängig von der Porenstruktur kann diese bei der Gasphasenadsorption in eine Kapillarkondensation übergehen, bei der ein Dampf-Flüssigphasenübergang stattfindet. Die Mesoporen fungieren zusätzlich als Transportporen für die Adsorptivmoleküle in die Mikroporen. Auch Makroporen stellen Transportporen dar. Da ihre spezifische Oberfläche im Vergleich zu den Meso- und Mikroporen vernachlässigbar klein ist, tragen sie nicht nennenswert zur Adsorptionskapazität von Aktivkohlen bei. Bei handelsüblichen Aktivkohlen stellt meist die Mikroporenoberfläche den größten Anteil an der spezifischen Oberfläche, der häufig größer als 95 % ist. [33,34,67,172].

2.2.3 Oberflächenchemie von Aktivkohlen

Für eine gute Leistung in einem Adsorptionsprozess müssen Aktivkohlen neben einer geeigneten Porenweitenverteilung und einer großen spezifischen Oberfläche passende chemische

Eigenschaften aufweisen [5,67,68]. Im vorherigen Abschnitt wurde bereits umfassend auf die Anordnung der Kohlenstoffatome in Aktivkohlen eingegangen. Der Großteil des Kohlenstoffs befindet sich in aromatischen Strukturen, den Elementarkristalliten. Daneben liegt aliphatischer Kohlenstoff in Quervernetzungen und Fehlstellen der Kristallite vor. Der Anteil macht jedoch weniger als 10 % des gesamten Kohlenstoffs aus [173]. Die Fehlstellen resultierten beispielsweise aus unvollkommen oder teilweise verbrannten graphitischen Schichten in den Kristalliten. Sie führen zu Abweichungen in der Anordnung der Elektronenwolken des Kohlenstoffskeletts, zur Bildung von ungepaarten Elektronen und zu unvollständig gesättigten Valenzen [67,68].

Neben Kohlenstoff enthalten Aktivkohlen Heteroatome wie Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Halogene und Mineralien, letztere befinden sich in der Asche. Die Heteroatome stammen entweder aus den Basismaterialien und sind Teil der Struktur in Folge von unvollständiger Carbonisierung oder binden sich chemisch an Fehlstellen, Ecken und Kanten der Graphenebenen. Bereits kleine Anteile an Heteroatomen haben einen signifikanten Einfluss auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Aktivkohleoberfläche. Sie beeinflussen die Polarität von Aktivkohlen und die Adsorptionskapazität insbesondere von polaren Adsorptiven. Das häufigste Heteroatom ist Sauerstoff [3,67,174]. Dieser kann in Gruppen mit saurem, neutralem oder basischem Charakter vorliegen. Zu den sauren Oberflächengruppen gehören Carboxyl-, Lacton-, Lactol-, Carbonyl-, Anhydrid und Hydroxylgruppen. Zu den neutralen Gruppen gehören beispielsweise Ether [67,175]. Die basischen Eigenschaften von Aktivkohlen werden kontrovers diskutiert. Einige nehmen chromen- und pyronartige Strukturen an, während andere betonen, dass die basischen Eigenschaften nicht auf genau definierte Sauerstoffstrukturen zurückgeführt werden können [67,72,74,176].

Die Lage der Oberflächengruppen auf dem polyaromatischen Grundgerüst ermöglicht eine Vielzahl an mesomeren Formen und komplexen Strukturen. Benachbarte funktionelle Gruppen beeinflussen sich gegenseitig und somit auch ihre Wechselwirkung mit den Adsorbatmolekülen [66,67]. Die chemische Umgebung der Oberflächengruppen wird durch keine Methode abgebildet. Aus diesen Gründen lassen sich aus der reinen Anzahl der zahlreichen verschiedenen Gruppen nur eingeschränkte Schlüsse ziehen.

2.2.4 Modell einer Aktivkohleoberfläche

In den vorhergegangenen Abschnitten wurde ausführlich auf die Herstellung sowie die daraus resultierenden strukturellen und sehr komplexen oberflächenchemischen Eigenschaften eingegangen. Zur Interpretation der Adsorptionseigenschaften kann ein vereinfachtes Modell einer Aktivkohleoberfläche herangezogen werden. Die Grundlage bildet die Arbeit von Gräf et al. zur experimentellen Untersuchung der Flüssigphasenadsorption im Spurenbereich [101–104]. In dieser konnten Polarität und Aromazität von Adsorptiven als maßgebliche Einflussfaktoren auf die Adsorption an Aktivkohlen ermittelt werden. So zeigten Moleküle mit einer hohen π -Elektronendichte eine stärkere Adsorption als Adsorptive mit einer geringeren π -Elektronendichte ähnlicher Molarer Masse. In Versuchen wurde zudem ermittelt, dass Alkohole, Ketone und Ester umso besser adsorbieren, je länger die Kettenlänge des unpolaren aliphatischen Rests ist. Aufbauend auf diesen Beobachtungen entwickelten Treese et al. [106] ein vereinfachtes Modell einer Aktivkohleoberfläche, die sich aus polaren (p), unpolaren (up) und aromatischen Oberflächengruppen (π) zusammensetzt. In diesen sind die in Kapitel 2.2.3 genannten Oberflächenfunktionalitäten enthalten. Bei den polaren Oberflächengruppen werden hauptsächlich saure Oberflächenoxide betrachtet. Weitere polare Oberflächengruppen bilden Sauerstoff-, Stickstoff und Schwefelfunktionalitäten. Aliphatischer Kohlenstoff bildet die unpolaren Oberflächengruppen. Die aromatischen Gruppen umfassen den für die Adsorption zu Verfügung stehenden Teil der Graphenebenen [92,106].

3 Experimentelles

3.1 Verwendete Aktivkohlen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 16 Basisaktivkohlen, 6 modifizierte Aktivkohlen sowie ein nicht aktiviertes Basismaterial (BM) untersucht (Tabelle 4). Die Aktivkohlen unterscheiden sich hinsichtlich des Ausgangsmaterials, der Aktivierungsbedingungen und in einigen Fällen einer Nachbehandlung. Als Ausgangsmaterialien wurden Anthrazit, Kokosnussschalen und Holz verwendet. Die Aktivierung erfolgte herstellerseitig entweder thermisch mit Wasserdampf oder chemisch mit Phosphorsäure. Einige Aktivkohlen wurden zudem vom Hersteller oder vor den Versuchen mit einer Säure- bzw. Wasserwäsche nachbehandelt. Durch die Variation von Ausgangsmaterial und Aktivierungsbedingungen sowie durch Modifikationen wurde eine breite Versuchsmatrix aufgespannt. Somit können auf der einen Seite Aktivkohlen die sehr ähnlich in ihren strukturellen oder chemischen Eigenschaften sind und zum anderen Aktivkohlen die sich in diesen Eigenschaften stark unterscheiden, untersucht und der Einfluss dieser Eigenschaften mechanistisch interpretiert werden.

Für die Versuchsmatrix wurden kommerziell erhältliche Aktivkohlen beschafft, die möglichst paarweise das gleiche Ausgangsmaterial und die gleiche Aktivierungsmethode besitzen, sich jedoch in ihrem Aktivierungsgrad unterscheiden. Die Paare bilden die wasserdampfaktivierten anthrazitbasierten Aktivkohlen A 35/4 und C 40/4 sowie die Kohlenstoffmolekularsiebe CMS H2 47/3 und CMS H2 55/2. Zusätzlich wurde die steinkohlebasierte GAC 830 verwendet. Als Aktivkohlen auf Kokosnussschalenbasis wurden die CGK und DGK AR sowie die GCN 830 + ausgewählt, die ebenfalls mit Wasserdampf aktiviert wurden. Um den möglichen Einfluss einer Säurewäsche untersuchen zu können, wurde zusätzlich die Aktivkohle CGK AR mit aufgenommen. Die Aktivkohlen C-Gran und CSC AK 10 basieren auf Holz und wurden mittels Phosphorsäure aktiviert.

Zur detaillierten Untersuchung des Einflusses verschiedener Aktivierungszeiten wurde ein nicht aktiviertes anthrazitbasiertes Basismaterial (BM) gezielt aktiviert. Dafür wurden Aktivierungszeiten von 30 (AC 30), 50 (AC 50), 70 (AC 70) und 90 Minuten (AC 90) gewählt. Um gezielt die Art und Anzahl an funktionellen Sauerstoffgruppen auf Aktivkohlen zu variieren und den Einfluss auf die Oberflächenchemie zu untersuchen, wurde die Aktivkohle GCN 830 + chemisch mit Salpetersäure (2/6/10 M) bei Raumtemperatur und die Aktivkohlen

C-Gran, CSC AK 10 und GCN 830 + thermisch bei 900 °C unter Stickstoffatmosphäre modifiziert.

Um die Ergebnisse zu validieren und eine Übertragbarkeit der Erkenntnisse zu prüfen wurden auch Aktivkohlen verglichen, die sich hinsichtlich der Ausgangsmaterialien, Aktivierungsmethoden, Nachbehandlungen (Säurewäsche) und oder Hersteller unterscheiden. Zudem wurde die ROX 0.8 in die Versuchsmatrix mit aufgenommen, deren Ausgangsmaterial eine Mischung aus Holz, Torf und Kokosnussschalen bildet. Die wichtigsten Eigenschaften der verwendeten Aktivkohlen sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Aufstellung der untersuchten Aktivkohlen. AM: Ausgangsmaterial, S: Steinkohle, K: Kokosnuss, H: Holz, NB: Nachbehandlung, PS: H_3PO_4 -Aktivierung, WD: Wasserdampfsaktivierung, SW: Säurewäsche, WW: Wasserwäsche

Aktivkohle	Hersteller	AM	Aktivierung	NB	Modifikation
BM	CarboTech AC GmbH	S	/	WW	
AC 30/AC 50/ AC 70/AC 90	CarboTech AC GmbH	S	WD	WW	
GCN 830 +	Cabot Corporation	K	WD	SW	
GCN 830 + 2/6/10 M	Cabot Corporation	K	WD	SW	Chemisch (2/6/10 M HNO_3)
GCN 830 + 900	Cabot Corporation	K	WD	SW	Thermisch
C-Gran	Cabot Corporation	H	PS		
C-Gran 900	Cabot Corporation	H	PS		Thermisch
CSC AK 10	Carbon Service & Consulting GmbH & Co. KG	H	PS		
CSC AK 10 900	Carbon Service & Consulting GmbH & Co. KG	H	PS		Thermisch
CMS H2 55/2	CarboTech AC GmbH	S	WD		
CMS H2 47/3	CarboTech AC GmbH	S	WD		
GAC 830	Cabot Corporation	S	WD		
C 40/4	CarboTech AC GmbH	S	WD		
A 35/4	CarboTech AC GmbH	S	WD		
DGK AR	CarboTech AC GmbH	K	WD	SW	
ROX 0.8	Cabot Corporation	H/Torf/K	WD	SW	
CGK	CarboTech AC GmbH	K	WD		
CGK AR	CarboTech AC GmbH	K	WD	SW	

3.1.1 Aktivierungsstudie

In Kooperation mit der Firma *CarboTech AC GmbH* wurde ein wenig poröses, anthrazitbasiertes Basismaterial (BM) systematisch aktiviert. Durch variierende Aktivierungszeiten wurden Aktivkohlen mit unterschiedlichen Aktivierungsgraden hergestellt. Die Aktivierung

erfolgte bei Umgebungsdruck in einer durch einen Stickstoff-Wasserdampf Volumenstrom (3400 Normliter pro Stunde) erzeugten Wirbelschicht, mit einem Wasserdampfanteil von 56 % und einem Stickstoffanteil von 44 %. Das Basismaterial wurde für 30, 50, 70 beziehungsweise 90 Minuten bei einer Temperatur von 850 °C aktiviert. Die Aktivierung erfolgte für jede Aktivierungszeit in jeweils zwei Chargen à 200 g. In Tabelle 5 sind die gemittelten Aktivierungsparameter der Aktivkohlen dargestellt:

Tabelle 5: Aktivierungsparameter der Aktivkohlen

	Aktivierungszeit	Rückwaage
	[min]	[g]
AC 30	30	136
AC 50	50	110
AC 70	70	88
AC 90	90	71

Um wasserlösliche Bestandteile zu entfernen, wurden die Proben mit Reinstwasser gewaschen. Als Abbruchkriterium für den Waschvorgang wurde eine maximale Leitfähigkeit des Waschwassers von 20 µS/cm festgelegt. Anschließend wurden die Proben in einem Trockenschrank bei 110 °C für mindestens 48 Stunden getrocknet [141].

3.1.2 Modifikation von Aktivkohlen

In den folgenden Abschnitten werden die Prozeduren erläutert, mit denen die Aktivkohlen GCN 830 +, CSC AK 10 und C-Gran modifiziert wurden.

Thermische Reduktion

Die drei Basisaktivkohlen wurden in einem zylinderförmigen, stickstoffgespülten Reaktor (Abbildung 5) thermisch modifiziert. In Vorversuchen mit der Aktivkohle GCN 830 +, wurde in Anlehnung an [70,76,145,177], folgende Modifikationsprozedur ermittelt, die eine Änderung der Oberflächenchemie bei gleichzeitig möglichst geringer Änderung der strukturellen Eigenschaften ermöglicht:

Vor der Modifikation wurden die Aktivkohlen im Reaktor für 24 Stunden bei 110 °C in einem Trockenschrank vorgetrocknet. Die thermische Modifikation wurde in einem Muffelofen (*RHF 1400, Carbolite Gero GmbH & Co. KG*) bei einem ein Stickstoffvolumenstrom von 300 mL/min in zwei Schritten durchgeführt. Die Temperatur wurde jeweils, bis zur Zieltemperatur, mit einer Geschwindigkeit von 5 °C/min gesteigert. Im Trocknungsschritt, zur Entfernung der Restfeuchte, betrug die Temperatur 275 °C und wurde für 2 Stunden gehalten. Die an-

schließende thermische Reduktion fand bei 900 °C ebenfalls für 2 Stunden statt. Die Aktivkohlen wurden unter Stickstoff auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend an die Umgebungsluft gebracht.

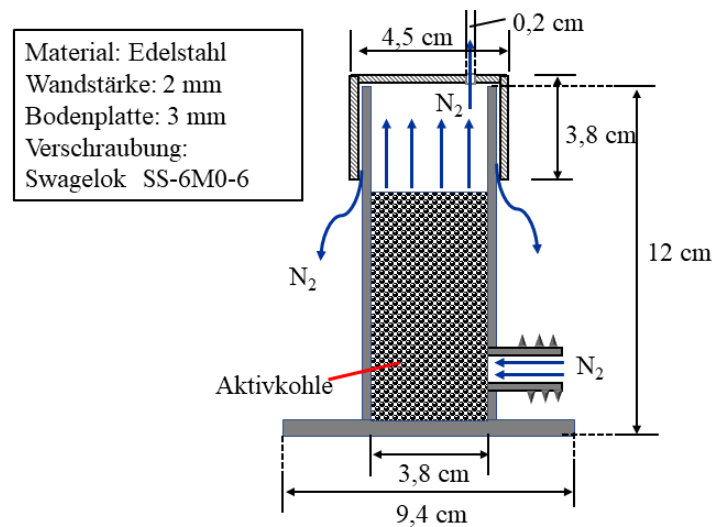


Abbildung 5: Halbschnitt Reaktor

Chemische Oxidation mit Salpetersäure

Um den Einfluss der Oberflächenchemie getrennt von den strukturellen Eigenschaften betrachten zu können, wurde die Basisaktivkohle GCN 830 + in Anlehnung an [145,177,178] modifiziert. Dazu wurde 2 M, 6 M und 10 M Salpetersäure mit einem Verhältnis von 10:1 der Säure zur Aktivkohlemasse eingesetzt. Die Modifikation erfolgte in Chargen a 20 g Aktivkohle. Während der dreistündigen Reaktionszeit wurden die Chargen bei Raumtemperatur in einem Kreisschüttler (*KS 250 Basic Orbital Shaker, IKA-Werke GmbH & Co. KG*) bei 350 rpm geschüttelt. Nach der Oxidation wurde die Salpetersäure dekantiert. Die Aktivkohle wurde mit VE-Wasser gewaschen, bis die Leitfähigkeit des Waschwassers nach 16 Stunden im Kreisschüttler unter 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ lag. Zur Entfernung der in den Poren verbliebenen Salpetersäure wurde die Aktivkohle für 30 min in VE-Wasser gekocht. Anschließend wurde so lange mit heißem und nachfolgend mit kaltem VE-Wasser gewaschen, bis die Leitfähigkeit des Waschwassers nach 16 Stunden schütteln unter 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ blieb. Die Aktivkohle wurde anschließend für mindestens 48 Stunden bei 110 °C getrocknet. Die unterschiedlichen Chargen wurden zusammengeführt.

3.2 Charakterisierung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine umfassende Charakterisierung der Aktivkohlen vorgenommen, die Methoden wurden teilweise bereits in [141] publiziert. Für die Versuche wurden repräsentative Proben mit Hilfe eines Rotationsprobenteilers (PT 100, *Retsch GmbH*) erstellt und unter Stickstoffspülung gelagert, um einer lagerungsbedingten Alterung vorzubeugen.

3.2.1 Strukturelle Eigenschaften

Die strukturellen Eigenschaften wurden mittels Stickstoff- und Kohlenstoffdioxidsorption bei 77,36 bzw. 273,15 K charakterisiert. Vor den Messungen wurden die Aktivkohlen für sechs Stunden bei 175 °C unter Vakuum konditioniert, um mögliche Vorbelastungen zu eliminieren.

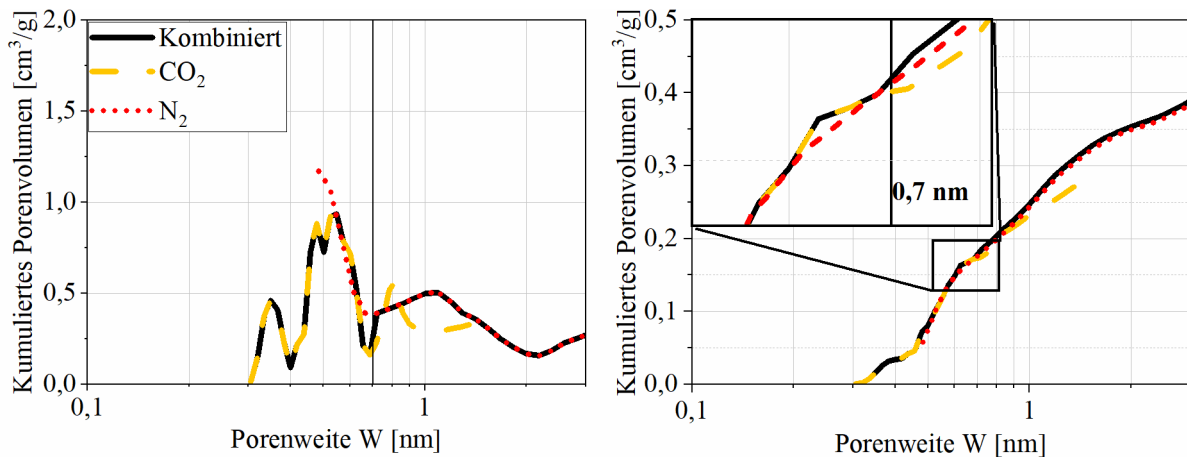


Abbildung 6: Kombination der aus den N₂- und CO₂-Messungen ermittelten Porenweitenverteilungen

Die Stickstoff- und Kohlenstoffdioxidsorptionsisothermen wurden mit einem *BELSORP-max* der Firma *BEL JAPAN Inc.* gemessen. Im Anschluss wurden die experimentellen Daten mit der Software *VersaWin 2.0* der Firma *Quantachrome* ausgewertet. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche A_{BET} aus den Stickstoffisothermen erfolgte anhand von DIN ISO 9277 [39,41,179], das gesamte Porenvolumen V_P wurde nach der Gurvich Regel bestimmt [44]. Das Mikroporenvolumen V_{micro} wurde nach Dubinin und Radushkevich (DIN 66135-3) bestimmt [37,45]. Zur Berechnung der Porenweitenverteilung wurde die QSDFT-Methode (quench solid density functional theory) mit dem „*adsorption model*“ Kernel für Schlitz- und Zylinderporen an kohlenstoffbasierten Adsorbentien ausgewählt. Die Porenweitenverteilung wurde durch Daten aus Kohlenstoffdioxidmessungen ergänzt, mit denen sich Poren < 0,7 nm zuverlässiger bestimmen lassen. Die Auswertung der Kohlenstoffdioxidisothermen erfolgte mit der NLDFT-Methode (non-local density functional theory) unter Verwendung des „*adsorption model*“ Kernels für Schlitzporen und kohlenstoffhaltige Adsorbentien. Die Porenweitenverteilungen

wurden bei der Porenweite zusammengesetzt, an der die kumulativen Porenvolumina gleiche Werte aufweisen (Abbildung 6). Der Schnittpunkt lag bei allen Aktivkohlen zwischen 0,6 und 0,8 nm. Die Porenweitenverteilungen der Aktivierungsstudie wurden durch Daten aus Quecksilberporosimetriemessungen (*Pascal 140/440, POROTEC GmbH*) zur Charakterisierung des Mesoporen- und Makroporenbereichs ergänzt. Die Messungen wurden nach DIN ISO 15901-1 [62] durchgeführt und mit dem „*cylindrical and plate*“-Modell ausgewertet.

3.2.2 Chemische Eigenschaften

Die in Kapitel 2.2 beschriebene Komplexität von Aktivkohlen macht deutlich, dass die Oberflächenchemie nicht mit einer einzigen Methode beschrieben werden kann. Vielmehr kann eine Kombination von Methoden dabei helfen ein möglichst treffendes Bild von der Oberflächenchemie zu erlangen. Dazu wurden in dieser Arbeit mit der Boehm Titration und der Elementaranalyse zwei sich ergänzende Methoden gewählt. Während mit der Boehm Titration quantitativ verschiedene saure Oberflächenoxide bestimmt werden, ermöglicht die Elementaranalyse die Ermittlung der chemischen Zusammensetzung. Mit der Elementaranalyse kann somit der Heteroatomgehalt bestimmt werden. Im Gegensatz zur Boehm Titration werden dabei auch Atome erfasst, die für Adsorptive nicht erreichbar sind und beispielsweise in geschlossenen Poren oder in den Kristalliten vorliegen. Zudem lassen sich bei der Elementaranalyse den Heteroatomen keine spezifischen Oberflächengruppen zuordnen. Durch die Boehm Titration lässt sich hingegen nur eine begrenzte Anzahl an oxidischen Oberflächengruppen bestimmen.

Elementaranalyse

Mittels Elementaranalyse nach DIN EN ISO/IEC 17025:2005-08 wurde der Kohlenstoffgehalt (C) sowie der Anteil der Heteroatome (H, N, S, O) der Aktivkohlen durch das Labor für Mikroanalytik der Universität Duisburg-Essen bestimmt. Die ermittelten Werte beziehen sich auf die Trockenmasse der Proben. Aus den Anteilen der Heteroatome wurde der Ascheanteil abgeschätzt. Dabei wurden auch Anteile berücksichtigt, die in den einzelnen Studien nicht tabellarisch aufgeführt sind (N, S). Ergab die Summe der Anteile aufgrund von Ungenauigkeiten bei der Bestimmung einen Wert > 100 % wurde der Ascheanteil entsprechend reduziert.

Boehm Titration

Messprinzip und Grundlagen

Eine quantitative Analyse von sauren Oberflächenoxiden (Carboxyl-, Lacton-/Lactol-, Phenol- und Carbonylgruppen) ermöglicht die Boehm Titration [175,180]. Bei diesen Gruppen handelt es sich um polare Oberflächenfunktionalitäten auf der ansonsten überwiegend graphitischen

Aktivkohleoberfläche. Da Sauerstoff das am häufigsten auftretende Heteroatom ist, wird die Anzahl der sauren Oberflächenoxide als wichtigster Indikator zur Abschätzung der Polarität einer Aktivkohle gesehen.

Die oxidischen Oberflächengruppen lassen sich basierend auf ihrer Acidität mit Basen unterschiedlicher Basenstärke selektiv neutralisieren. Es werden nur in den Poren zugängliche und auf der Aktivkohleoberfläche befindliche saure Oxide erfasst. Die Gruppe mit der größten Säurestärke stellt die Carboxylgruppe dar und lässt sich mit der schwächsten Base, dem Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3), neutralisieren. Mit ansteigender Basenstärke lassen sich zusätzlich Lacton- und Lactol-Gruppen mit Natriumcarbonat (Na_2CO_3), Phenolgruppen mit Natriumhydroxid (NaOH 0,05 M) und Carbonylgruppen mit konzentriertem Natriumhydroxid (NaOH >0,25 M) neutralisieren (Abbildung 7). Die Anzahl der Carboxylgruppen muss kritisch betrachtet werden, da sie von alkalischen oder sauren Komponenten, die sich in der Aktivkohle befinden, beeinflusst sein kann. Dabei handelt es sich in der Regel um Asche oder Reste von Säure aus Aktivierung oder Säurewäsche. Treten negative Werte auf, ist die Menge der gelösten basischen Bestandteile größer als die Anzahl neutralisierter Gruppen.

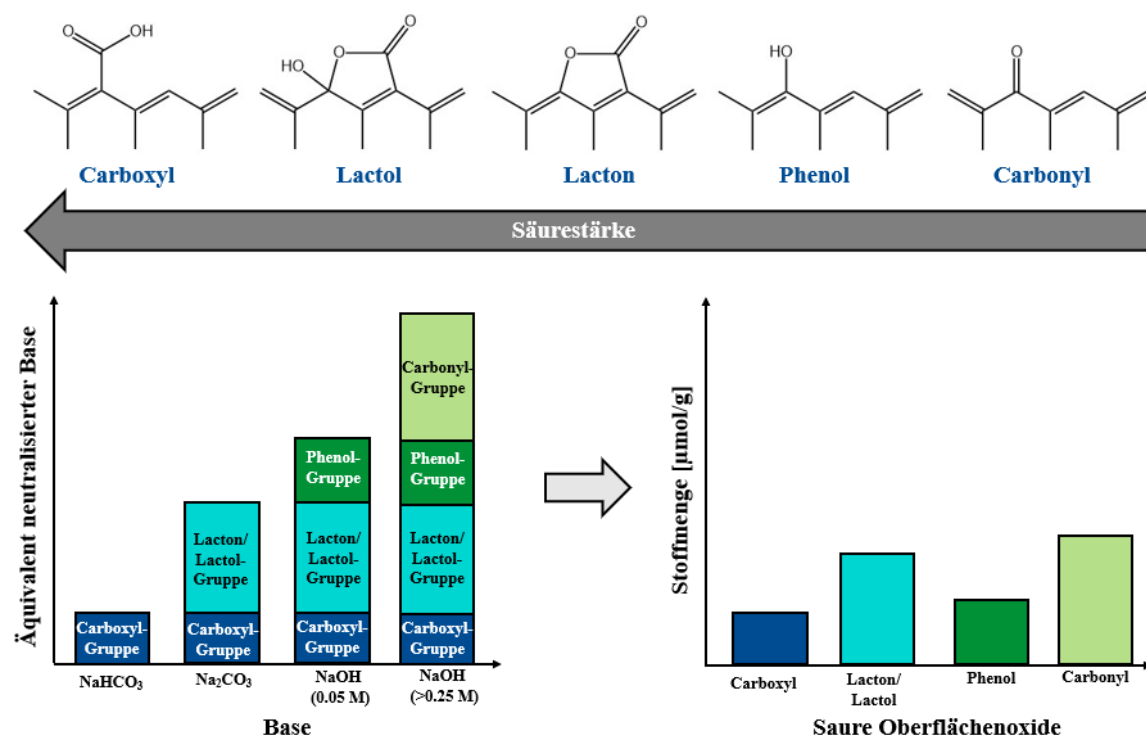


Abbildung 7: Boehm Basen und zugeordnete saure Oberflächenoxide

Versuchsdurchführung

Die Boehm Titration wurde in Anlehnung an Goertzen et al. und Oickle et al. [69,75] durchgeführt und weiterentwickelt. Für die Versuche wurden die Aktivkohleproben zwei Stunden

unter Stickstoff bei 175 °C ausgegast. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden jeweils vier g Aktivkohle mit 100 ml Base versetzt. Abhängig von dem zu bestimmenden Oberflächenoxid wurde als Reaktionsbase 0,05 M Natriumhydrogencarbonat (*Sigma Aldrich* 99,7 %), 0,05 M Natriumcarbonat (*Bernd Kraft* 99,5 %), 0,05 M Natriumhydroxid (1 M NaOH, *Bernd Kraft*) und 0,25 M Natriumhydroxid (1 M NaOH, *Bernd Kraft*) verwendet. Bei der 0,25 M Natronlauge wurde abweichend 2 g Aktivkohle und 50 ml Reaktionsbase eingesetzt, da im späteren Verlauf weniger Reaktionslösung benötigt wurde. Die Proben wurden bei 20 °C bis zur Einstellung des Neutralisationsgleichgewichtes geschüttelt. Während bei der konzentrierten Natronlauge 96 Stunden zum Einstellen des Gleichgewichts benötigt wurde, war bei den anderen verwendeten Basen eine Reaktionszeit von 19 Stunden ausreichend. Nach Erreichen des Gleichgewichts wurden die Suspensionen unter Stickstoff filtriert. 20-30 ml einer 0,05 M Salzsäure (1 M HCl, *Bernd Kraft*) wurden in Erlenmeyerkolben vorgelegt und mit einem aliquanten Teil des Filtrats versetzt. Bei der Verwendung der 0,25 M Natronlauge als Reaktionsbase umfasste der aliquante Teil 1 ml, bei den anderen Reaktionsbasen umfasste er 10 ml. Da gelöstes Kohlenstoffdioxid das Reaktionsgleichgewicht beeinflusst und zu einer Überschätzung der Anzahl an sauren Oberflächenoxiden führen würde, wurden die Lösungen zwei Stunden mit Stickstoff begast, um gelöstes Kohlenstoffdioxid auszutreiben [69]. Anschließend erfolgte eine Rücktitration mit einer 0,05 M Natronlauge, um den zur Neutralisation benötigten Basenverbrauch zu bestimmen. Als pH-Indikator für die Feststellung des Basenverbrauchs diente Phenolphthalein. Die Bestimmung der eingesetzten Säuren- und Basenvolumina erfolgte gravimetrisch.

Um Messfehler zu minimieren, wurden die Oberflächengruppen aus mindestens zwei Aktivkohle-Reaktionsbasenansätzen bestimmt. Aufgrund von größeren Abweichungen wurden die Carbonylgruppen immer aus drei Ansätzen ermittelt. Von jeder Probe wurden nach Filtration der Suspensionen je sechs aliquante Teile entnommen, titriert und je Probe gemittelt. Der Basenverbrauch ergibt sich aus dem Mittelwert der Einzelproben und umfasst bei den Carbonylgruppen die Ergebnisse von 18 Titrationen. Zur Bestimmung des Blindwerts wurde für jede Base eine Blindprobe ohne Aktivkohle erstellt, für 19 h (bzw. 96 h bei 0,25 M NaOH) geschüttelt. Anschließend wurden sechs aliquante Teile entnommen, titriert und der Mittelwert aus den sechs Teilproben gebildet.

Die Standardisierung der Natronlaugen erfolgte mit einer 0,05 M Kaliumhydrogenphthalatlösung (KHP, *Alfa Aesar*, 99,95 %). Diese wurde mit kohlenstoffdioxidfreiem Reinstwasser in einem Messkolben angesetzt. Je nach Konzentration der Natronlauge wurde eine unterschiedliche Vorgehensweise zur Standardisierung gewählt:

- Die Standardisierung der 0,05 M Natronlauge erfolgte über eine direkte Titration von sechs 20 ml Kaliumhydrogenphthalatproben.
- Die 0,25 M Natronlauge wurde aufgrund höherer Abweichungen durch eine Rücktitration von sieben Proben standardisiert. Dazu wurde 1 ml der 0,25 M Natronlauge mit 25 ml Kaliumhydrogenphthalatlösung versetzt und mit 0,05 M Natronlauge zurücktitriert.

Die Standardisierung der Salzsäure erfolgte anhand von sechs Messungen analog zur Standardisierung der 0,05 M Natronlauge, statt Kaliumhydrogenphthalat wurden 20 ml Salzsäure vorgelegt und mit 0,05 M Natronlauge titriert. Während der Standardisierungen wurden die Lösungen mit Stickstoff begast. Die Natriumcarbonat- und Natriumhydrogencarbonatlösungen wurden in Messkolben mit kohlenstoffdioxidfreiem Reinstwasser angesetzt.

Auswertung

Die, mit einer beliebigen Reaktionsbase bestimmte Stoffmenge an sauren Oberflächenoxiden $n_{CSF,x}$ (Formel 3-1) einer Aktivkohleprobe, entspricht der Differenz der eingesetzten Reaktionsbasenstoffmenge n_{Base} und der Reaktionsbasenstoffmenge n_{Base}^R nach der Reaktion mit der Aktivkohle. n_{Base} ergibt sich aus der Multiplikation der Basenkonzentration c_{Base} mit dem eingesetzten Volumen V_{Base} . Die Volumina der Lösungen wurden durch Division der Lösungsmassen durch ihre Dichten bestimmt. Die Äquivalentkonzentrationen der Säuren und Basen werden durch die Äquivalentzahlen z_{Base} und z_{HCl} berücksichtigt. Da es sich um eine Rücktitration der im Überschuss vorgelegten Salzsäure handelt, ergibt sich n_{Base}^R aus der Differenz der Stoffmengen der Salzsäure n_{HCl} und n_{NaOH} , die sich aus den jeweiligen Konzentrationen und Volumina berechnen. Durch den Quotienten von V_{Base} und V_{ali} wird berücksichtigt, dass aliquante Teile der Proben vermessen wurden.

$$n_{CSF,x} = \frac{z_{Base}}{z_{HCl}} (n_{Base} - n_{Base}^R) \quad 3-1$$

$$n_{CSF,x} = \frac{z_{Base}}{z_{HCl}} \cdot n_{Base} - (n_{HCl} - n_{NaOH}) \cdot \frac{V_{Base}}{V_{ali}} \quad 3-2$$

$$n_{CSF,x} = \frac{z_{Base}}{z_{HCl}} \cdot c_{Base} \cdot V_{Base} - (c_{HCl} \cdot V_{HCl} - c_{NaOH} \cdot V_{NaOH}) \cdot \frac{V_{Base}}{V_{ali}} \quad 3-3$$

Die Einzelwerte wurden für jede Aktivkohleprobe und Blindprobe, wie zuvor beschrieben, gemittelt. Ausreißer wurden zuvor eliminiert. Die gemittelten Stoffmengen $n_{CSF,x,i}^m$ der einzelnen Aktivkohleproben wurden mit dem Blindwert n_{BW} verrechnet, auf die eingesetzte Aktivkohlemasse bezogen und ihre Summe durch die Anzahl n der vermessenen Aktivkohleproben geteilt:

$$n_{CSF,x}^m = \sum_{i=1}^n \frac{n_{CSF,x,i}^m - n_{BW}}{m_{AC,i} \cdot n} \quad 3-4$$

Die Stoffmenge an Carboxylgruppen entspricht dem Basenverbrauch an Natriumhydrogencarbonat. Die Stoffmenge der übrigen Oberflächengruppen ergibt sich aus der Differenz des Basenverbrauchs, der zur selektiven Neutralisation eingesetzten korrespondierenden Base und dem Verbrauch der nächst schwächeren Base. Die Stoffmenge an Lacton- und Lactolgruppen beispielsweise lässt sich aus der Differenz des Natriumcarbonat- und des Natriumhydrogencarbonatverbrauchs berechnen.

Die Stoffmengen der sauren Oberflächenoxide ergeben sich folglich nach:

$$n_{Carboxyl} = n_{CSF,NaHCO_3}^m \quad 3-5$$

$$n_{Lacton/Lactol} = n_{CSF,Na_2CO_3}^m - n_{CSF,NaHCO_3}^m \quad 3-6$$

$$n_{Phenol} = n_{CSF,NaOH,0,05}^m - n_{CSF,Na_2CO_3}^m \quad 3-7$$

$$n_{Carbonyl} = n_{CSF,NaOH,0,25}^m - n_{CSF,NaOH,0,05}^m \quad 3-8$$

Wie in Kapitel 2.2.3 geschildert, können Aktivkohlen zusätzlich zu den sauren Oberflächenoxiden auch basisch reagierende Aschebestandteile und weitere sauer reagierende Oberflächengruppen aufweisen. Während basisch reagierende Ascheanteile zu einer Unterschätzung der sauren oxidischen Oberflächengruppen führen, kommt es bei weiteren sauer reagierenden Oberflächengruppen zu einer Überschätzung. Da außer für die Carboxylgruppen die Stoffmengen aus der Differenzbildung zweier Basenverbräuche berechnet werden und der Einfluss von basischen und sauren Bestandteilen bei der Neutralisationsreaktion mit allen Basen vergleichbar ist, ist nur die berechnete Stoffmenge der Carboxylgruppen für diese Fehler anfällig.

Messabweichungen

Die Berechnung der Messabweichungen erfolgte über eine Gauß'sche Fehlerfortpflanzung [181,182]. Die statistischen Abweichungen wurden durch partielle Ableitung der Formeln 3-3 bis 3-8 nach allen unabhängigen Variablen unter Berücksichtigung der Messunsicherheiten berechnet. Die verwendeten Formeln und die Abweichungen der relevanten Einflussgrößen sind im Anhang unter 6.1 aufgeführt.

Die Messabweichung $\sigma_{nCSF,x}$ setzt sich zusammen aus den Abweichungen der Ausgangsstoffmenge der Reaktionsbase (Term A), der Stoffmenge der Überschusssäure (Term B) und der Stoffmenge der titrierten Natronlauge (Term C). Die Unsicherheiten der Volumina resultieren aus den systematischen Abweichungen der Analysewaage und des Dichteschwingers, da sie gravimetrisch unter Verwendung der Dichte bestimmt wurden. Die Lösungen zur Standardisierung und zwei Reaktionsbasen wurden in Messkolben angesetzt, die Abweichungen der Konzentrationen hängen zusätzlich von der Unsicherheit des verwendeten Messkolbens ab.

Tabelle 6: Messabweichungen bei der Boehm Titration

	Na ₂ CO ₃		NaHCO ₃		NaOH, 0,05		NaOH, 0,25	
	σ^2		σ^2		σ^2		σ^2	
	[μmol]	[μmol^2]	[μmol]	[μmol^2]	[μmol]	[μmol^2]	[μmol]	[μmol^2]
A	9972,1	25,2	4974,0	6,3	5019,3	1,6	12329,3	158,7
B	15353,3	2,8	10175,7	1,4	10200,6	1,4	64315,9	126,7
C	5611,3	2,0	5271,7	1,8	5765,6	2,1	52647,8	235,1
n_{CSFi}	230,1	30,0	70,0	9,5	584,2	5,1	661,2	520,5
n_{CSFi}^m	228,1	6,0	67,6	1,6	585,3	0,8	694,2	102,0
n_{CSFi}^{m,bw}	53,8	0,3	18,9	0,1	147,6	0,1	323,8	18,9
$\sigma_{nCSFi}^{m,bw}$	0,6		0,3		0,2		4,3	
	Carboxyl		Lacton/Lactol		Phenol		Carbonyl	
n_x	[μmol]	18,9		35,0		93,7		176,2
$\sigma_{n,x}^2$	[μmol^2]	$9,8 \cdot 10^{-2}$		$4,4 \cdot 10^{-1}$		$3,9 \cdot 10^{-1}$		$1,9 \cdot 10^{-1}$
$\sigma_{n,x}$	[μmol]	0,3		0,7		0,6		4,4
% $\sigma_{n,x}$	[%]	1,7		1,9		0,7		2,5

Die Unsicherheiten von Term B und C (Tabelle 6) liegen für alle Basen - mit Ausnahme der 0,25 M Natronlauge - in der gleichen Größenordnung. Dies ist begründet in den ähnlichen verwendeten Säuren- und Basenvolumina. Bei der 0,25 M Natronlauge führt der deutlich kleinere verwendete aliquante Teil der Reaktionslösung sowie das daraus folgende höhere Volumen der 0,05 M Natronlauge bei der Rücktitration zu höheren Ungenauigkeiten der Terme B und C. Die Messabweichung von Term A hängt primär von der Genauigkeit bei der Bestimmung der Konzentration der jeweiligen Reaktionsbase ab. Die geringsten Messabweichungen weist die durch Titration einer Kaliumhydrogenphthalatlösung bestimmte 0,05 M Natronlauge auf. Die Messabweichung der Natriumhydrogencarbonat-, und Natriumcarbonatlösung sind etwa doppelt so groß. Da die Konzentration der 0,25 M Natronlauge durch eine Rücktitration von lediglich 1 ml Lösung bestimmt wurde, ist die statistische Messabweichung etwa um den Faktor 10 des Absolutwerts und den Faktor 4 des Relativwerts höher als diejenige der 0,05 M Natronlauge. Durch die Messung von mehreren aliquanten Teilen verschiedener Proben konnte die Gesamtabweichung deutlich minimiert werden.

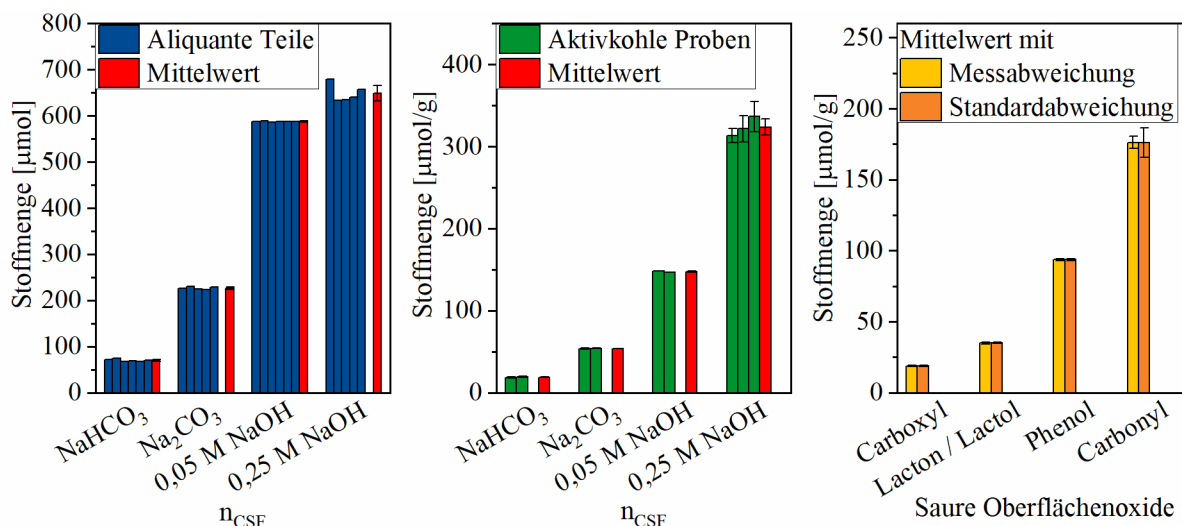


Abbildung 8: Vergleich von Standardabweichungen der sauren Oberflächenoxide von aliquanten Teilen (links), von verschiedenen Aktivkohleproben (Mitte) und dem Mittelwert aus den verschiedenen Aktivkohleproben (rechts) mit den jeweiligen Messabweichungen

Abbildung 8 zeigt die Einzelwerte und Standardabweichungen der aliquanten Teile einer Aktivkohleprobe (links) und der verschiedenen Aktivkohleproben (Mittelwerte der aliquanten Teile, Mitte). Rechts zeigt einen Vergleich der Standardabweichung und der Messabweichung nach Gauß, der aus zwei beziehungsweise drei Aktivkohleproben ermittelten Oberflächengruppen gegeben. Die aliquanten Teile der dargestellten Aktivkohleprobe (links) zeigen eine hohe Übereinstimmung in der bestimmten Stoffmenge an sauren Oberflächenoxiden. Die größten Standardabweichungen wurden mit 29 µmol bei Verwendung der 0,25 M Natronlauge als Reaktionsbase festgestellt. Die Standardabweichungen der anderen Basen liegen mit weniger als 2 µmol deutlich niedriger. Ein ähnliches Bild ergibt sich auch bei einem Vergleich zwischen den drei Wiederholungsproben (Mitte), die in der gewählten Darstellung auf das Probengewicht bezogen und mit dem Blindwert verrechnet sind. Die Standardabweichung des Mittelwerts liegt mit 10 µmol/g für die 0,25 M Natronlauge deutlich über denen der anderen Reaktionsbasen (< 1 µmol/g). Die Messabweichungen nach Gauß zeigen insgesamt eine gute Übereinstimmung mit den Standardabweichungen (rechts), die bei allen sauren Gruppen unter 1 µmol/g liegen. Einzig bei den Carbonylgruppen liegen beide Abweichungen erneut deutlich höher. Die Standardabweichung besitzt einen etwa doppelt so hohen Wert wie die Messabweichung.

Die Unterschiede zwischen den Abweichungen resultieren wahrscheinlich aus Fehlern im Rahmen der manuell durchgeführten Titration. Die kleinste titrierbare Masse entspricht etwa 0,01 g und einer Stoffmenge von 0,5 µmol pro Titration mit 0,05 M Natronlauge. Bei der Titration muss über den Äquivalenzpunkt titriert werden, um einen Farbumschlag hervorzurufen. Infolge einer minimalen Titriermenge und der händischen Durchführung der Titration schwankt das übertitrierte Volumen zwischen den verschiedenen Messungen.

Insgesamt wird jedoch bei der beschriebenen Versuchsdurchführung, mit Standardisierung und Einbeziehung der Blindproben keine Gruppe systematisch über oder unterschätzt. Dennoch führt die in jedem Titrationsschritt mögliche Übertitration zu einer Schwankung der Werte. Bezogen auf die Oberflächengruppen und unter Einbeziehung des Aktivkohlegewichtes entspricht die Unsicherheit auf Grundlage der kleinsten titrierbaren Menge bei den Carbonylgruppen $6,25 \mu\text{mol/g}$ und bei allen anderen Basen $1,25 \mu\text{mol/g}$.

3.2.3 Adsorptionseigenschaften

Probemoleküle

Zur Charakterisierung der Adsorptionseigenschaften wurden aufgrund der vermuteten unpolaren, polaren und aromatischen Oberflächengruppen drei Probemoleküle ausgewählt, welche je eine dieser Eigenschaften besitzen. Die drei Probemoleküle besitzen vergleichbare kinetische Durchmesser, um eine Adsorption in denselben Porenbereichen und vergleichbare sterische Ausschlusseffekte der Adsorptive zu gewährleisten. Unter Berücksichtigung dieser Kriterien wurde als unpolare Komponente n-Heptan (99,9 %, *VWR*), als polare Komponente Aceton (100 %, *VWR*) und als aromatische Komponente Toluol (100 %, *VWR*) (Abbildung 9) ausgewählt.

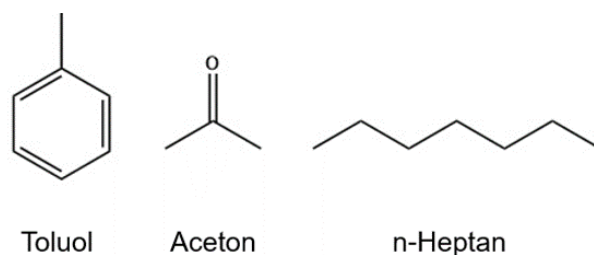


Abbildung 9: Strukturformeln der Probemoleküle

n-Heptan ist ein gesättigter Kohlenwasserstoff aus der Stoffgruppe der Alkane. Aufgrund der schwachen Bindungspolaritäten der C-H-Bindungen (Elektronegativitätsdifferenz 0,35) weist n-Heptan nur kleine Teilladungen auf und kann als annähernd unpolar angesehen werden. Aufgrund dieser Eigenschaften bildet es bei der Adsorption lediglich Dispersions- und Induktionswechselwirkungen aus [110,183].

Im Kontrast hierzu weist das Keton Aceton aufgrund seiner Carbonylgruppe ein permanentes Dipolmoment (2,9 D) auf. Die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff ist mit 1,2 deutlich höher als zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff. Bei der Adsorption von Aceton sind daher überwiegend Wechselwirkungen zwischen permanenten Multipolen und Induktionswechselwirkungen zu erwarten. Da die Polarisierbarkeit von Aceton deutlich

geringer ist als die der anderen Probemoleküle, spielen Dispersionswechselwirkungen im Vergleich zu Toluol und n-Heptan eine geringere Rolle.

Das aromatische Toluol verfügt über drei delokalisierte π -Bindungen, die sich in Elektronenwolken ober- und unterhalb der Ringebene befinden und dort zu einer erhöhten Elektronendichte führen. An den in der Ringebene befindlichen Wasserstoffatomen herrscht eine partial positive Ladung. Aufgrund des hieraus resultierenden Quadrupolmoments werden neben Dispersions- und Induktionswechselwirkungen vor allem Wechselwirkungen zwischen permanenten Multipolen erwartet. Toluol besitzt eine ähnliche Polarisierbarkeit wie n-Heptan, sodass vergleichbare Dispersionswechselwirkungen möglich sind.

Tabelle 7: Adsorptiv Eigenschaften (Dichte, Siedepunkt, Dampfdruck und Dipolmoment [184], Verdampfungsenthalpie [184,185], Quadrupolmoment [186,187], kinetische Moleküldurchmesser und Platzbedarf nach [65,188])

Chemikalie	Toluol	Aceton	n-Heptan
Summenformel	C ₇ H ₈	C ₃ H ₆ O	C ₇ H ₁₆
Molare Masse M [g/mol]	92,14	58,08	100,21
Dichte ρ (20 °C) [g/cm ³]	0,8663	0,7902	0,6837
Kinetischer Moleküldurchmesser d_{kin} [Å]	4,07	4,22	4,22
Min-2 [Å]	6,6	5,3	4,6
Min-3 [Å]	8,1	6,7	11,7
Platzbedarf a_i [Å ²]	53,67	28,29	53,31
Verdampfungsenthalpie Δh_v [kJ/mol]	38,01	29,1	36,57
Siedepunkt T_b [°C]	110,6	56,08	98,38
Sättigungsdampfdruck p_0 (25 °C) [kPa]	3,79	30,08	6,09
Dipolmoment δ [D]	0,4	2,9	-
Quadrupolmoment Θ_i [10 ⁻⁴⁰ cm ²]	33,3±2,1	-	-
Polarisierbarkeit α_i [10 ⁻²⁴ cm ³]	12,3	6,3	13,6

Während Aceton und Toluol vergleichsweise starre Moleküle sind, bei denen nur die Methylgruppen rotieren können, ist n-Heptan ein flexibleres Molekül mit einer Vielzahl an Freiheitsgraden. Die Probemoleküle weisen ähnliche kinetische Moleküldurchmesser d_{kin} auf, unterscheiden sich jedoch in ihren weiteren Molekülabbmessungen (*Min-2* und *Min-3*), die senkrecht zum kinetischen Moleküldurchmesser stehen. Während für die Diffusion in schlitzförmigen Poren hauptsächlich d_{kin} entscheidend ist, nimmt der Einfluss der weiteren Molekülabbmessungen *Min-2* und *Min-3* bei der Diffusion in komplexeren Porengeometrien wie zylinderförmigen Poren oder Dreiecksporen zu. Toluol weist den höchsten *Min-2* auf, n-Heptan den höchsten *Min-3*. Die wichtigsten Adsorptiveigenschaften sind in Tabelle 7 dargestellt.

Adsorptionswärme

Die Messung der beladungsabhängigen Adsorptionswärme stellt eine energetische Charakterisierung dar, auf deren Grundlage Aussagen über die Stärke der auftretenden Wechselwirkungen

bei der Adsorption getroffen werden können. Die verwendete Messmethode und ihr Aufbau ist in einer vorausgegangen, am Lehrstuhl durchgeführten Arbeit von Bläker et al. [110,127], umfassend beschrieben worden. An dieser Stelle wird der Versuchsaufbau und das Messprinzip daher lediglich kurz zusammengefasst.

Versuchsaufbau und Messprinzip

Für die Messungen wurde ein volumetrisches Messgerät (*BELSORP max*, *BEL JAPAN, Inc.*) mit einem Probengefäß bestehend aus einer Mess- und einer Referenzzelle in Zwillingsanordnung (Abbildung 10) verwendet. Die Zellen sind miteinander und mit dem volumetrischen Messgerät über ein Gasvolumen verbunden. In der mit dem Adsorbens befüllten Messzelle findet die Adsorption statt. Für eine möglichst hohe Symmetrie befinden sich in der Referenzzelle inerte Glaskugeln, an denen keine Adsorption stattfindet. Beide Zellen sind jeweils von einem Sensorgasvolumen umschlossen, die Volumina sind vollständig voneinander entkoppelt, mit Luft gefüllt und mit jeweils einem Drucksensor versehen. Um während der Messung eine konstante Messtemperatur zu gewährleisten, befindet sich das Probengefäß in einem auf 25 °C temperierten Wasserbad.

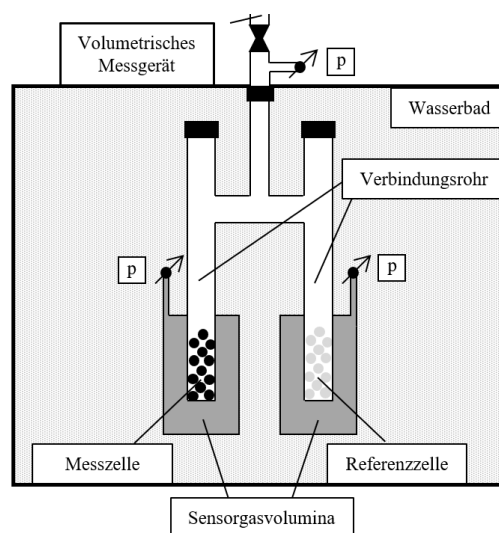


Abbildung 10: Sensorgaskalorimeter nach [129].

Während eines Adsorptionsvorgangs kommt es in der Messzelle zu einer Freisetzung von Wärme. Diese induziert einen Wärmestrom durch das Sensorgasvolumen in das Wasserbad. In der Folge kommt es zu einer zeitabhängigen Änderung von Druck und Temperatur im Sensorgasvolumen. Der Druck im Sensorgasvolumen der Referenzzelle ist während der Messung nahezu konstant. Schwankungen resultieren aus Änderungen der Umgebungsbedingungen (z.B. Temperaturschwankungen). Durch Bildung der zeitabhängigen Druckdifferenz zwischen

den beiden Sensorgasvolumina können äußere Störfaktoren nahezu vollständig eliminiert werden.

Experimentelle Vorgehensweise

Die in dieser Arbeit verwendeten Adsorptive liegen bei Messtemperatur in flüssiger Form vor. Für die Messungen wurden diese in ein Glasgefäß vorgelegt, das über eine *Ultra-Torr*-Verschraubung (*Swagelok*) mit der volumetrischen Messeinheit verbunden wurde. Um die Umgebungsluft über der Flüssigphase und in den Adsorptiven gelöste Gase zu entfernen wurde die „freeze-pump-thaw“-Methode angewendet. Bei dieser wird das verwendete Adsorptiv mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Durch Anlegen eines Vakuums wird die über der gefrorenen Phase befindliche Gasphase entfernt. Anschließend wird das Adsorptiv aufgetaut. Dabei stellt sich ein neues Phasengleichgewicht zwischen Gas- und Flüssigphase ein. Die Methode wird mehrfach wiederholt, mit jedem Zyklus nimmt die Konzentration gelöster Gase ab und die Reinheit des Adsorptivs zu. Die Prozedur wurde so oft wiederholt, bis beim Auftauen keine Gasentwicklung beobachtet werden konnte, mindestens jedoch dreimal. Die volumetrische Messapparatur verfügte über eine Kopftemperatur von 40 °C. Um bei einer Messtemperatur von 25 °C bis zum Sättigungsdampfdruck eine möglichst hohe mögliche Druckdifferenz zwischen Messzelle und Dosierstrecke zu gewährleisten und gleichzeitig ein auskondensieren im Kopf der Apparatur des Adsorptivs zu verhindern, wurde das Adsorptiv auf 38 °C temperiert.

Vor Versuchsbeginn wurden die Aktivkohlen für 6 h bei 175 °C unter Vakuum konditioniert und anschließend in die Messzelle gefüllt. Die Füllhöhe entsprach 2/3 der Messzellenhöhe, die Referenzzelle wurde in der gleichen Höhe mit Glaskugeln befüllt. Die weitere Vorgehensweise kann [110] entnommen werden. Abweichend wurde eine „pre measurement exhaust time“ von 20.000 Sekunden gewählt. Diese gibt die Zeit an, für die das Probengefäß vor der Messung evakuiert wurde, um die Gasphase zu entfernen und gegebenenfalls beim Umfüllen adsorbierte Teilchen zu desorbieren.

Auswertung

Anhand der Gleichgewichtsdrücke der Dosierstrecke vor und nach dem Druckausgleich $p_{D,1}$ und $p_{D,2}$, der Gleichgewichtsdrücke im Probengefäß $p_{PG,Gl}$ im aktuellen und vorherigen Adsorptionsschritt sowie der Volumina der Dosierstrecke V_D und des Probengefäßes V_{PG} wurde unter Verwendung des molaren Gasvolumens V_m , der Messtemperatur T und der Adsorbensmasse m_{AC} die adsorbierte Stoffmenge für jeden Adsorptionsschritt nach Formel 3-9 berechnet.

$$\Delta n_{Ads}(n) = \frac{\left((p_{D,1}(n) - p_{D,2}(n)) \cdot V_D + (p_{PG,G1}(n-1) - p_{PG,G1}(n)) \cdot V_{PG} \right) \cdot 273,15 \text{ K}}{101,3 \text{ kPa} \cdot m_{AC} \cdot V_m \cdot T} \quad 3-9$$

Die kumulative Gesamtbeladung $n_{Ads}(n)$ im n -ten Adsorptionsschritt wurde durch Summierung aller Beladungsänderungen bis zum jeweiligen Schritt berechnet. Die Gleichgewichtsdaten wurden von der Steuerungssoftware ausgegeben. Die Darstellung erfolgte als Isotherme, in der die Beladung in mmol/g als Funktion des Gleichgewichtsdrucks in kPa aufgetragen ist.

Die Berechnung der Adsorptionswärme erfolgte unter Verwendung der Druckdifferenzkurve der Sensorgasvolumina Δp_i . Um das Messrauschen zu minimieren, wurde diese zur Auswertung fortlaufend über 19 Werte gemittelt. Die Druckdifferenz ist eine Funktion des auftretenden Wärmestroms, der durch die Adsorption freigesetzt wird. Der Wärmestrom bildet die zeitliche Ableitung der Adsorptionswärme. Zur Berechnung der beladungsabhängigen Adsorptionswärme eines Adsorptionsschritts wurde die Peakfläche A_{Ads} zwischen der Druckdifferenzkurve und einer Grundlinie der Druckdifferenz Δp_0 nach Formel 3-10 bestimmt. Die Messung der zeitabhängigen Druckdifferenz erfolgte dabei sekundlich:

$$A_{Ads}(n) = \sum_{i=0}^N (\Delta p_i - \Delta p_0) \cdot \Delta t \quad 3-10$$

Als Startpunkt wurde der Punkt genommen, an dem, in Folge der freiwerdenden Adsorptionswärme, die Druckdifferenzkurve beginnt anzusteigen. Da es im Versuchsverlauf zu einem Drift des Grundsignals sowie zu Signalschwankungen kommen kann, wurde für jeden Adsorptionsschritt eine eigene Grundlinie bestimmt. Zur Konstruktion der Grundlinie wurden die Startpunkte des betrachteten und des nachfolgenden Adsorptionsschrittes verwendet. Die Bestimmung der Peakfläche erfolgte wie in Abbildung 11 dargestellt zwischen der Grundlinie und der zeitabhängigen Druckdifferenzkurve.

Zur Bestimmung des Endpunktes der Kalorimetrie wurde ein Streuintervall von $\pm 0,335 \text{ Pa}$ um die Grundlinie gelegt. Lagen nach dem ersten Schnittpunkt der Druckdifferenzkurve mit der Grundlinie 68 von 100 Werten innerhalb des Streuintervalls, wurde ein thermodynamisches Gleichgewicht angenommen. Der fünfzigste Wert wurde als Ende der Kalorimetrie definiert. Griffen die Kriterien nicht, wurden Start- und Endwerte manuell angepasst. Mit den beschriebenen Randbedingungen lässt sich nach Formel 3-11 die Adsorptionswärme $\Delta q_{Ads}(n)$ für den n -ten Adsorptionsschritt berechnen.

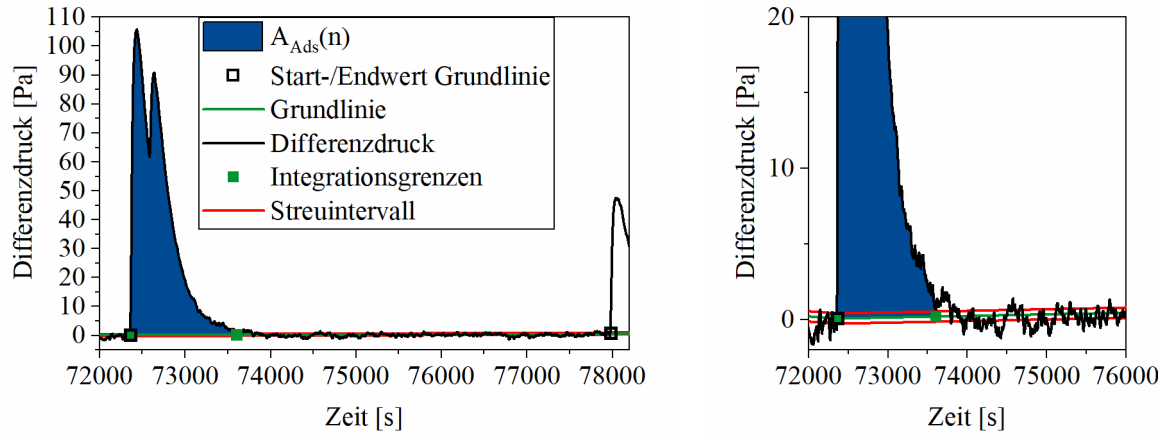


Abbildung 11: Integration der Peakfläche A_{Ads} eines Adsorptionsschrittes

$$\Delta q_{Ads}(n) = \frac{Kf \sum_{i=0}^N (\Delta p_i - \Delta p_0) \cdot \Delta t}{\Delta n_{Ads}(n) \cdot m_{AC}} = \frac{A_{Ads}(n) \cdot Kf}{\Delta n_{Ads}(n) \cdot m_{AC}} \quad 3-11$$

Der Kalibrierfaktor Kf der Probengefäße wurde entsprechend [110] durch eine Mehrpunkt-kalibrierung mit einer elektrischen Heizwendel ermittelt. Die ermittelten Adsorptionswärmen wurden gegen die Beladung aufgetragen. Abbildung 12 zeigt beispielhaft die Druckdifferenzkurve (oben), die Isotherme (unten links) und die beladungsabhängige Adsorptionswärme (unten rechts) von Aceton an der Aktivkohle CMS H2 55/2.

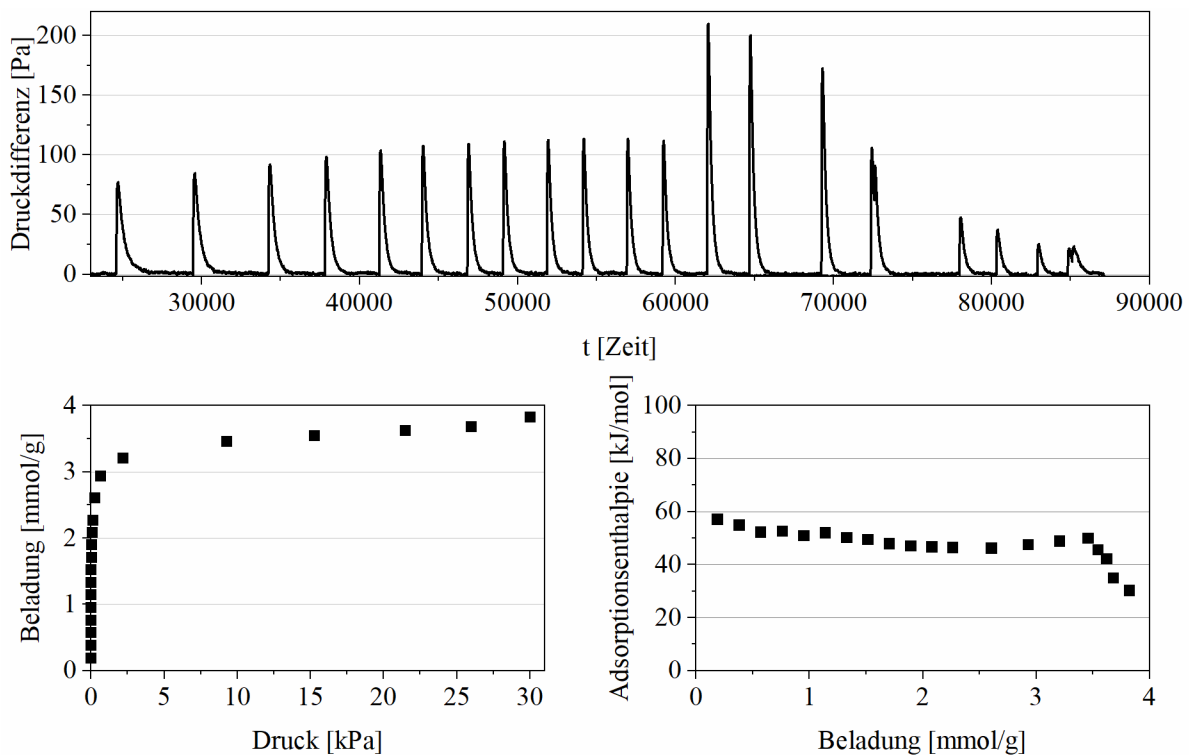


Abbildung 12: Zeitabhängige Druckdifferenzkurve (oben), Isotherme (unten links) und beladungsabhängige Adsorptionswärme (unten rechts) von Aceton an der Aktivkohle CMS H2 55/2

Messabweichungen

Anhand einer Gauß'schen Fehlerfortpflanzung wurden die statistischen Messabweichungen der Beladung und der beladungsabhängigen Adsorptionswärme berechnet [181,182]. Die Formeln wurden von Bläker [110] und Gehrke et al. [189] übernommen und auf die in dieser Arbeit verwendeten Adsorptive und Adsorbentien angewendet. Die Gleichungen und die für die statistischen Messabweichungen relevanten Einflussgrößen sind im Anhang unter 6.2 aufgeführt.

Die statistische Abweichung der Beladungsänderung (Abbildung 13 links) ergibt sich durch partielle Ableitung von Formel 3-9 nach allen unabhängigen Messgrößen. Sie resultiert aus den systematischen Abweichungen der Adsorbensmasse, der Drücke in der Dosierstrecke und dem Probengefäßvolumen sowie der Messtemperatur (Formel 6-30). Die Abweichung des Volumens der Dosierstrecke wurde nicht berücksichtigt, da es diesbezüglich keine Angabe von Hersteller gibt. Da es sich bei der Messung um eine kumulative Messung handelt, nimmt die absolute Abweichung mit einer zunehmenden Anzahl an Adsorptionsschritten zu und entspricht der Summe aller Abweichungen bis zum jeweiligen Gleichgewichtsschritt (Formel 6-31).

Tabelle 8 zeigt, wie sich die einzelnen Terme auf die gesamte Messabweichung auswirken. Aus dem Beispiel geht hervor, dass bei $p_{D,2}$ und $p_{PG,Gl} < 1,33$ kPa, die Abweichung näherungsweise der Abweichung von $p_{D,1}$ entspricht (da $p_{D,1} > 1,33$ kPa). Dies hängt mit den Unsicherheiten der verschiedenen Drucksensoren zusammen. Ab 1,33 kPa ist die Unsicherheit der Drucksensoren auf den Messbereichsendwert bezogen, sodass höhere Unsicherheiten, als in niedrigeren Druckbereichen resultieren. Sind $p_{D,2}$ und $p_{PG,Gl} > 1,33$ kPa, dominiert diese Unsicherheiten die Gesamtabweichung. Die Beiträge von V_{PG} , m_{AC} und T sind bei allen Drücken vernachlässigbar klein. Für die Messungen wurde eine maximale statistische Messabweichung von 6 % ermittelt. Die höchste absolute Abweichung wurde mit 0,37 mmol/g (6 %) bei der Isotherme von Toluol an der Aktivkohle C-Gran 900, aufgrund der höchsten Anzahl an Adsorptionsschritten und höchsten Gesamtbeladung detektiert. In Wiederholungsmessungen (Abbildung 14 links) konnte eine höhere experimentelle Reproduzierbarkeit von etwa 4 % erreicht werden. Dabei ist zu beachten, dass Aktivkohle ein inhomogenes Adsorbens ist. Unterschiede zwischen den Messdaten können auch auf nicht vollständig repräsentative Proben zurückzuführen sein.

Die berechnete statistische Messabweichung hängt maßgeblich von der Druckdifferenz, der Beladungsänderung sowie dem Kalibrierfaktor ab und nimmt mit abnehmender adsorbierter Stoffmenge Δn_{Ads} zu. Bei Adsorbentien, bei denen es innerhalb eines Adsorptionsschritt nur zu geringen Beladungszuwächsen kommt, treten folglich hohe relative Abweichungen auf. Bei mikroporösen Adsorbentien tritt dies häufig im Bereich der Beladungsplateaus oder nahe der

Sättigung auf. Der Beitrag von Δp steigt mit dem Zeitintervall Δt , über den die Druckdifferenzkurve integriert wird. Neben einer langsamen Kinetik führen vor allem Mehrfachdosierungen innerhalb eines Adsorptionsschritts zu einem hohen Zeitintervall. Diese sind ebenfalls besonders oft nahe der Sättigung oder bei Adsorptiven mit einem niedrigen Dampfdruck - wie Toluol - durch den instrumentellen Aufbau notwendig. Die Beiträge von Δn_{Ads} und Kf steigen mit der Fläche unterhalb der Druckdifferenzkurve A_{Ads} . Allerdings korrelieren große Flächen oft mit hohen adsorbierten Stoffmengen, sodass dieser Einfluss meistens kompensiert wird. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass insbesondere große Δt und kleine Δn_{Ads} zu hohen Messabweichungen führen (Abbildung 13 rechts).

Tabelle 8: Einzelbeiträge und statistische Messabweichung der Beladung und Adsorptionswärme des vierten Gleichgewichtspunktes von Toluol auf der Aktivkohle C-Gran 900

Eingabe		Einzelbeiträge der Messabweichungen			
		Beladung		Adsorptionswärme	
		[mmol ² /g ²]		[J ² /mmol ²]	
$p_{D,1}$ [kPa]	5,0	$\left(\frac{\partial \Delta n_{Ads}(n)}{\partial p_{D,i,1}(n)} \sigma_{p_{D_1}}\right)^2$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$\left(\frac{\partial \Delta h_{Ads}(n)}{\partial Kf} \cdot \sigma_{Kf}\right)^2$	$3,8 \cdot 10^{-1}$
$p_{D,1}$ [kPa]	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$\left(\frac{\partial \Delta n_{Ads}(n)}{\partial p_{D,i,2}(n)} \sigma_{p_{D_2}}\right)^2$	$1,3 \cdot 10^{-12}$	$\left(\frac{\partial \Delta h_{Ads}(n)}{\partial m_{AC}} \cdot \sigma_{m_{Ads}}\right)^2$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
$p_{PG,G1}(n)$ [kPa]	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$\left(\frac{\partial \Delta n_{Ads}(n)}{\partial p_{PG,G1}(n)} \sigma_{p_{PG}}\right)^2$	$1,3 \cdot 10^{-14}$	$\left(\frac{\partial \Delta h_{Ads}(n)}{\partial \Delta n_{Ads}(n)} \cdot \sigma_{\Delta n_{Ads}(n)}\right)^2$	4,7
$p_{PG,G1}(n-1)$ [kPa]	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$\left(\frac{\partial \Delta n_{Ads}(n)}{\partial V_{PG}} \sigma_{V_{PG}}\right)^2$	$1,1 \cdot 10^{-16}$	$\left(\frac{\partial \Delta h_{Ads}(n)}{\partial \Delta p} \cdot \sigma_{\Delta p}\right)^2$	4,1
V_{PG} [cm ³]	4,2	$\left(\frac{\partial \Delta n_{Ads}(n)}{\partial m_{AC}} \sigma_{m_{AC}}\right)^2$	$1,6 \cdot 10^{-9}$		
m_{AC} [g]	$4,9 \cdot 10^{-1}$	$\left(\frac{\partial \Delta n_{Ads}(n)}{\partial T} \sigma_T\right)^2$	$1,7 \cdot 10^{-10}$		
T [K]	298,15	Gesamte Messabweichung			
n_{Ads} [mmol/g]	$7,7 \cdot 10^{-1}$	[mmol/g]		[kJ/mol]	
Δn_{Ads} [mmol/g]	$1,9 \cdot 10^{-1}$	$\sigma_{\Delta n_{Ads}}(n)$	$6,7 \cdot 10^{-3}$ (3,5 %)	$\sigma_{\Delta h_{Ads}}(n)$	3,0 (4,9 %)
Δt [s]	2210	$\sigma_{n_{Ads}}(n)$	$5,3 \cdot 10^{-2}$ (3,5 %)		
Δq_{Ads} [kJ/mol]	62,0				

In den vorliegenden Beispielen bewegen sich die Messabweichungen für fast alle niedrigen und mittleren Beladungen bei 1-4 kJ/mol. Dies entspricht einer relativen Abweichung von bis zu 6 %. Bei hohen Beladungen können sowohl die absoluten als auch die relativen statistischen

Abweichungen größer ausfallen. Bei der C-Gran 900 mit Toluol beträgt die maximale Abweichung 9,5 kJ/mol (23 %) und für n-Heptan auf der GCN 830 + bis zu 12,7 kJ/mol (20 %). Die hohen absoluten Unsicherheiten sind nahe der Sättigung maßgeblich darauf zurückzuführen, dass die Adsorptionswärmen ($\approx \Delta h_v$) geringere Werte annehmen, sodass sich relative Unsicherheiten stärker auswirken. Die Wiederholungsmessungen zeigen insbesondere nahe der Maximalbeladung eine geringere Abweichung und eine qualitativ gute Wiedergabe der Verläufe (Abbildung 14 rechts). Im Bereich niedriger Beladungen konnte eine gute Übereinstimmung zwischen den Wiederholungsmessungen gefunden werden. Die Abweichungen sind geringer oder in der gleichen Größenordnung der statistischen Abweichung.

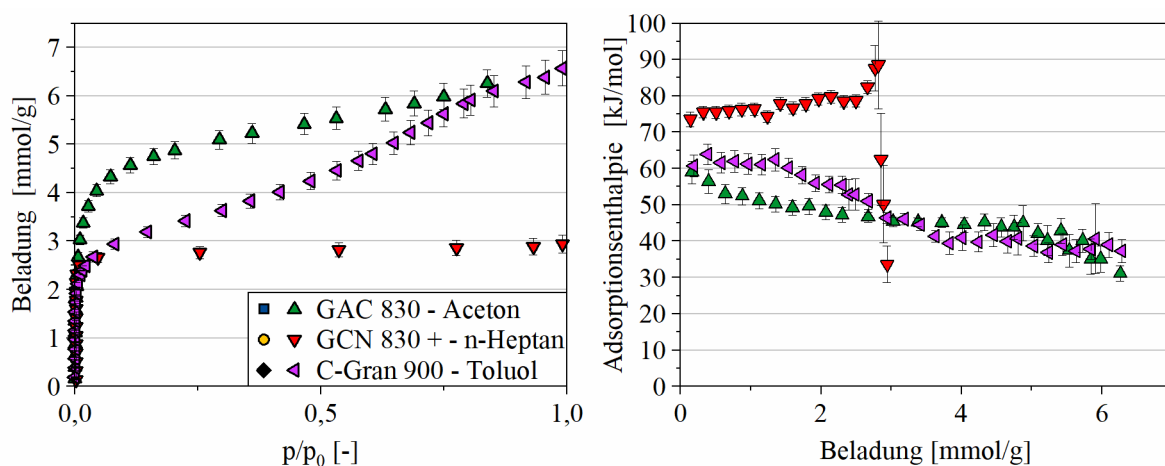


Abbildung 13: Statistische Messabweichung der Beladungsänderung (links) und der Adsorptionswärmen (rechts) unter Verwendung der Gaußschen Fehlerfortpflanzung am Beispiel der Adsorption von Aceton auf der Aktivkohle GAC 830, n-Heptan auf der Aktivkohle GCN 830 + und Toluol auf der Aktivkohle C-Gran 900 bei 25 °C

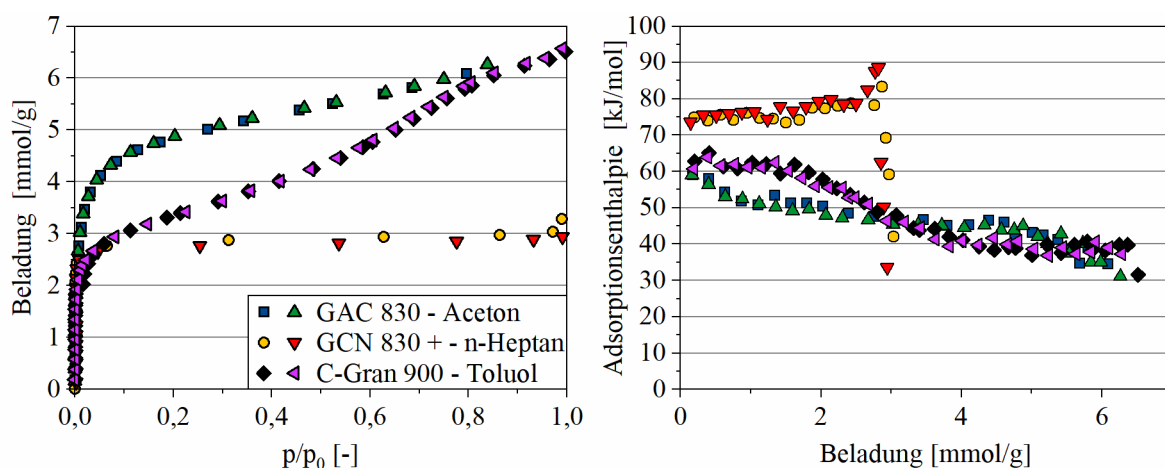


Abbildung 14: Sorptionsisothermen (links) und beladungsabhängige Adsorptionswärmen (rechts) von jeweils zwei Wiederholungsmessungen von Aceton auf der Aktivkohle GAC 830, n-Heptan auf der Aktivkohle GCN 830 + und Toluol auf der Aktivkohle C-Gran 900 bei 25 °C

Exzessisothermen

Grundlagen

Exzessisothermen werden aus binären Gemischen ausgewählter Probenmoleküle in der flüssigen Phase gemessen und spiegeln die Adsorptionspräferenz in einem System aus zwei konkurrierenden Adsorptiven wider.

Im Folgenden wird zunächst das Prinzip der Gibbsschen Phasengrenzfläche erklärt. Hierauf aufbauend wird der Oberflächenexzess hergeleitet und der Zusammenhang zur Gesamtbladung des Adsorbens hergestellt. Zum Verständnis von Exzessisothermen wird das Konzept der idealen Exzessisothermen vorgestellt und auf reale Exzessisothermen übertragen. Abschließend wird auf Verteilungsregeln und Adsorbatphasenmodelle eingegangen, die zur Auswertung und Interpretation der experimentellen Ergebnisse verwendet werden.

Gibbssche Phasengrenzfläche

Im Gegensatz zur Gasphasenadsorption liegt bei der Adsorption aus der Flüssigphase keine klare Phasengrenze zwischen der fluiden und der adsorbierten Phase vor. Der Übergang ist kontinuierlich und nicht messbar [3,190]. Dies macht die Verwendung von Modellen notwendig, die es ermöglichen, das System anhand von messbaren Parametern zu beschreiben. Ein Beispiel ist das Modell der Gibbsschen Phasengrenzfläche [191,192].

Grenzflächen bilden sich in heterogenen Systemen, die aus zwei oder mehr angrenzenden Phasen bestehen. Zwischen den Phasen bildet sich eine Übergangsschicht mit endlicher Schichtdicke, in der die extensive Zustandsgröße X^α der Phase α in die Zustandsgröße X^β der Phase β übergeht [192–194]. Dementsprechend ist die Übergangsschicht inhomogen, wobei eine klare Aufteilung der Phasen nicht möglich ist. Die Eigenschaften der Grenzfläche lassen sich nicht isoliert betrachten, können jedoch durch einen Vergleich von einem hypothetischen System mit einem realen System beschrieben werden. Für beide Systeme werden dabei gleiche Volumina und Stoffmengen angenommen. Im hypothetischen System existiert keine Grenzschicht, die Phasen α und β werden durch eine Gibbssche Trennfläche (engl.: Gibbs Dividing Plane (GDP)) getrennt. Die Konzentrationen c_i^α und c_i^β reichen bis an die Trennfläche, an der ein Konzentrationssprung vorliegt. Die Grenzflächeneffekte werden vernachlässigt, sodass für jede extensive Zustandsgröße des Gesamtsystems X^g der Zusammenhang aus 3-13 gilt [92,192]:

$$X^g = X^\alpha + X^\beta$$

In realen Systemen kommt es zu Abweichungen von dieser Idealität, es treten Grenzflächeneffekte auf, die durch die Exzessgröße X^e berücksichtigt werden. X^g entspricht der Summe von X^e , X^α und X^β , sodass für X^e gilt [192,194]:

$$X^e = X^g - (X^\alpha + X^\beta) \quad 3-13$$

Ein Beispiel für ein reales System wird in Abbildung 15 (a) veranschaulicht. Dargestellt ist das Konzentrationsprofil $c_i(z)$ einer Komponente i entlang einer senkrecht zur Grenzschicht verlaufenden Ortskoordinate. Die Komponente i reichert sich im Beispiel an der Grenzfläche der Phasen α und β an, es entsteht ein Konzentrationsmaximum. In positiver und negativer z -Richtung nähert sich die Konzentration asymptotisch c_i^α und c_i^β an. Die Ausdehnung der Übergangsschicht ist nicht klar ermittelbar. Im Falle der Beteiligung von porösen Festkörpern mit multimodalen Porenverteilungen können sich zusätzlich unterschiedliche Ausdehnungen der Übergangsschicht in Poren unterschiedlicher Weite ergeben. Weiterhin ist die Verwendung von Konzentrationsprofilen für Mikroporen, welche in der Größenordnung der Adsorptive liegen, problematisch [194].

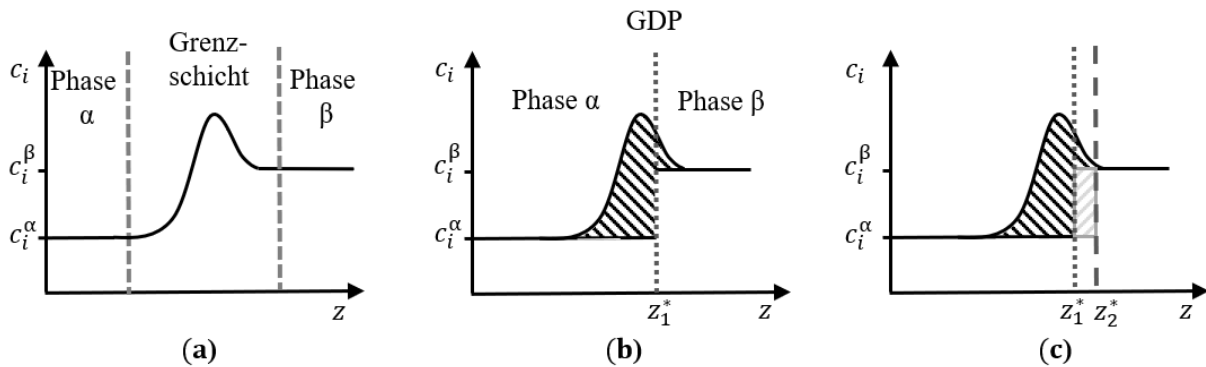


Abbildung 15: Konzentrationsprofil $c_i(z)$ einer Komponente i ohne eindeutige Phasengrenze (a), Vergleichssystem mit Gibbscher Phasengrenzfläche (b), Unbestimmtheit des Grenzflächenüberschusses (c) in Anlehnung an [194]

Hier setzt das Konzept der Gibbschen Trennfläche an und ermöglicht eine eindeutige Trennung der Phasen α und β (Abbildung 15 (b)). Die Konzentrationen c_i^α und c_i^β reichen bis an die Trennfläche heran. Unter der Annahme gleicher Volumina des hypothetischen Vergleichssystems und des realen Systems mit dem Gesamtvolumen $V^g = V^\alpha + V^\beta$ ergibt sich für die Exzessstoffmenge n^e :

$$n^e = n^g - (n^\alpha + n^\beta) = n_i^g - V^\alpha c_i^\alpha - V^\beta c_i^\beta = (c_i^g - c_i^\alpha) \cdot V^\alpha + (c_i^g - c_i^\beta) \cdot V^\beta \quad 3-14$$

Dabei hängt n^e von der gewählten Lage der Trennfläche ab. Ändert sich die Lage der Trennfläche, so ändert sich die Exzessstoffmenge (Abbildung 15 (c)). Aus diesem Grund müssen die

Volumina der Phasen des Vergleichssystems klar definiert sein, um Kenntnis über die exakte Lage der GDP zu erhalten [92].

Der Oberflächenexzess

Da die Gibbssche Phasengrenzfläche innerhalb der Grenzschicht an einer beliebigen Stelle auf der Ortskoordinate z angesetzt werden kann, handelt es sich bei der so konstruierten Exzessstoffmenge der Komponente i n_i^e um keine physikalisch interpretierbare Größe. Um eine physikalisch interpretierbare Größe zu erhalten, die unabhängig von der Lage der Gibbssche Phasengrenzfläche ist, wird eine Linearkombination aus den Gleichungen für die Exzessstoffmenge nach Formel 3-15 und für die Exzessstoffmenge der Komponente i verwendet. Unter der Bedingung, dass $V^g = V^\alpha + V^\beta$ gilt, ergibt sich folgende Beziehungen für die Gesamtexzessstoffmenge n^e eines Systems mit N Komponenten und für die Exzessstoffmenge n_i^e einer Komponente i :

$$n^e = n^g - c^\alpha \cdot V^g + (c^\alpha - c^\beta) \cdot V^\beta \text{ mit } n^e = \sum_{i=1}^N n_i^e \quad 3-15$$

$$n_i^e = n_i^g - c_i^\alpha \cdot V^g + (c_i^\alpha - c_i^\beta) \cdot V^\beta \quad 3-16$$

Durch Umformen nach V^β und Gleichsetzen ergibt sich:

$$n_i^e - n^e \cdot \frac{c_i^\alpha - c_i^\beta}{c^\alpha - c^\beta} = n_i^g - c_i^\alpha \cdot V^g - (n^g - c^\alpha \cdot V^g) \cdot \frac{c_i^\alpha - c_i^\beta}{c^\alpha - c^\beta} \quad 3-17$$

Auf der rechten Seite liegen nur noch eindeutig bestimmbare Größen des realen Systems vor, die unabhängig von der Lage der GDP sind. Folglich ist auch die linke Seite unabhängig von der Lage der GDP. Zur Beschreibung dieses Ausdrucks wird als neue Größe die physikalisch nicht anschauliche reduzierte Exzessstoffmenge der Komponenten i n_i^N eingeführt.

$$n_i^N \equiv n_i^e - n^e \cdot \frac{c_i^\alpha - c_i^\beta}{c^\alpha - c^\beta}$$

Bezieht man nun diesen Ausdruck auf die Fläche A der Grenzfläche oder wie in der Adsorptionstechnik üblich auf die Masse des Adsorbens m_{AC} , wird ein Ausdruck für den reduzierten Oberflächenexzess Γ_i^N einer Komponente i bezüglich aller N Komponente des Gemisches erhalten [194,195]:

$$\Gamma_i^N \equiv \Gamma_i^e - \Gamma^e \cdot \frac{c_i^\alpha - c_i^\beta}{c^\alpha - c^\beta} = \frac{n_i^e - n^e \frac{(c_i^\alpha - c_i^\beta)}{c^\alpha - c^\beta}}{m_{AC}} \quad 3-18$$

Der reduzierte Oberflächenexzess ermöglicht somit eine Beschreibung der Exzessgrößen, die unabhängig von der Lage der Grenzfläche ist [191,192] und kann somit je nach Anwendungsfall frei wählbar festgelegt werden. Zur Veranschaulichung wird im Folgenden der Adsorptionsvorgang einer binären Flüssigphase an einem Adsorbens betrachtet. Die Lage der GDP wird so gewählt, dass diese auf der Oberfläche des Festkörpers liegt (Abbildung 16). Dabei gilt:

- (1) Das Adsorbens A bildet die Phase α .
- (2) Die binäre Flüssigphase der Komponenten 1 und 2 bildet die Phase β .
- (3) Da das Adsorbens als inert angesehen werden kann, findet kein Transport der Komponenten 1 und 2 der Flüssigphase in Phase α statt, sodass gilt: $c_1^\alpha = c_2^\alpha = 0$.
- (4) Der Festkörper löst sich nicht in der Flüssigphase, sodass gilt: $c_A^\beta = 0$.
- (5) Die Konzentrationsverteilung innerhalb des Adsorbensfestkörpers ist konstant und reicht bis an die GDP. In Verbindung mit den Punkten (2), (3) und (4) folgt daraus eine identische Stoffmenge des Vergleichssystems und des realen Systems. Die Exzessstoffmenge ist demnach gleich null.

Anhand der Annahmen ergeben sich folgende Vereinfachungen für Formel 3-15 und 3-16:

$$n_i^e = n_i^g - c_i^\beta \cdot V^\beta; \quad i = 1, 2 \quad 3-19$$

$$n^e = \sum_{i=0}^2 n_i^e = n_1^e + n_2^e = n_1^g + n_2^g - c^\beta \cdot V^\beta \quad 3-20$$

Da die GDP auf der Oberfläche des Festkörpers liegt, ergibt sich unter Berücksichtigung der Punkte (3) und (4) für die Gesamtstoffmenge der Flüssigphase n^β :

$$n^\beta = n_1^g + n_2^g \quad 3-21$$

Durch Gleichsetzen der Formeln 3-20 und 3-21 und unter Berücksichtigung von 3-22 lässt sich der reduzierte Exzessstoffmenge formulieren zu:

$$n_i^N = n_i^e - n^e \cdot x_i^\beta = n^\beta \cdot (x_i^0 - x_i^\beta) \quad 3-22$$

x_i^0 entspricht dabei dem Molenbruch der Komponente i in der Phase β vor der Adsorption und x_i^β dem Molenbruch im Adsorptionsgleichgewicht. Aufgrund der Lage der GDP ist die Gesamt-exzessstoffmenge n^e gleich null, sodass sich der Ausdruck vereinfacht zu:

$$n_i^N = n_i^e = n^\beta \cdot (x_i^0 - x_i^\beta) \quad 3-23$$

Wird Gleichung 3-22 auf die Masse des Adsorbens m_{AC} bezogen, indem es durch diese Masse des Adsorbens dividiert wird, erhält man den reduzierten Oberflächenexzess $\Gamma_i^{n,ads}$ für die Adsorption eines binären Flüssigkeitsgemisches an einer Adsorbensoberfläche. Ist für den Oberflächenexzess einer Komponente i Γ_i^e die Lage der GDP so gewählt, dass diese auf der Oberfläche des Festkörpers liegt, entspricht dieser $\Gamma_i^{n,ads}$ (Formel 3-24). Der Molenbruch der Phase β entspricht dabei dem messbaren Molenbruch x_i^b der Flüssigphase und die Stoffmenge n^β entspricht n^0 [92,194]. Im Folgenden wird die Berechnung und Diskussion in auf Bezugnahme des Oberflächenexzess geführt, bei dem die GDP der Festkörperoberfläche entspricht.

$$\Gamma_i^{n,ads} = \Gamma_i^e = \frac{n^\beta}{m_{AC}} \cdot (x_i^0 - x_i^\beta) \quad 3-24$$

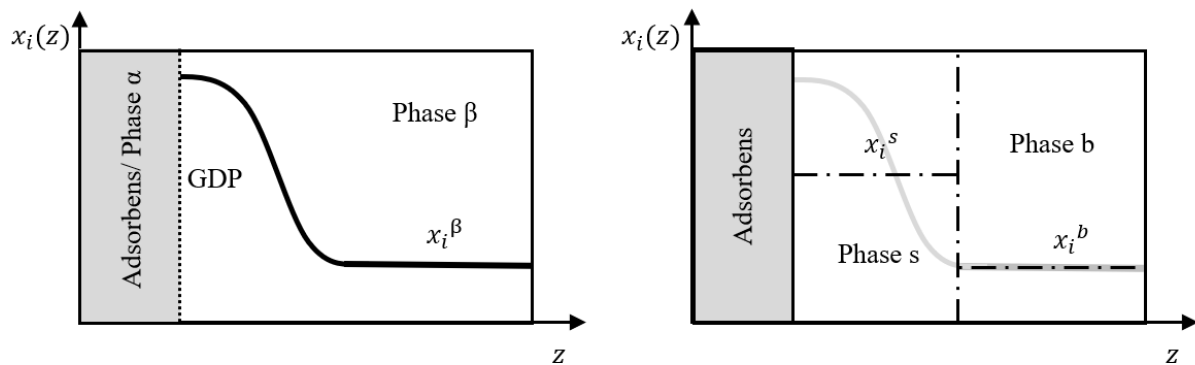


Abbildung 16: Links: Unterteilung anhand der Gibbschen Phasengrenzfläche. Rechts: Unterteilung der Flüssigphase in adsorbierte Phase (Phase s) und Bulkphase (Phase b) Anlehnung an [92,194]

Infolge der Adsorption kann es zu einer Konzentrationsveränderung nahe der Festkörperoberfläche gegenüber der Flüssigphase kommen. Da die vorgestellten Exzessgrößen schwer interpretierbar sind, ist es sinnvoll die Phase β wie in Abbildung 16 dargestellt in zwei Phasen zu unterteilen:

- Die adsorbierte Phase s (surface phase) nahe der Adsorbensoberfläche
- Die Flüssigphase b (bulk phase)

In der Flüssigphase b liegt eine konstante Konzentration c_i^b vor. In der Phase s hingegen ändert sich die Konzentration in Abhängigkeit der Ortsvariablen. Da der Konzentrationsverlauf nicht messbar ist, stellt c_i^s die über den realen Konzentrationsverlauf gemittelte Konzentration dar.

Mit dem messtechnisch bestimmbaren Molenbruch x_i^b der Bulkphase lässt sich durch Bilanzierung der flüssigen Phase ein Ausdruck für die Stoffmengen n^s und die Molenbrüche x_i^s der Phase s wie folgt formulieren:

$$n^b = n^\beta - n^s \quad 3-25$$

$$n^b \cdot x_i^b = n^\beta \cdot x_i^0 - n^s \cdot x_i^s \quad 3-26$$

$$n^\beta \cdot (x_i^0 - x_i^b) = n^s (x_i^s - x_i^b) \quad 3-27$$

Teilt man Gleichung 3-27 nun durch die Adsorbensmasse m_{AC} , so ergibt sich ein Zusammenhang zwischen der Gesamtbeladung Γ^s des Adsorbens und dem Molenbruch x_i^s auf der einen und dem Oberflächenexzess Γ_i^e auf der anderen Seite:

$$\Gamma_i^e = \frac{n^\beta}{m_{AC}} \cdot (x_i^0 - x_i^b) = \Gamma^s \cdot (x_i^s - x_i^b) \quad 3-28$$

Die Beziehung in Gleichung 3-29 ist als Ostwald-de-Izaguirre-Gleichung bekannt [196–199] und erlaubt es, einen Zusammenhang zwischen der physikalisch nicht anschaulichen Exzessgröße Γ_i^e und der Absolutgröße Γ^s herzustellen, die der Gesamtbeladung in der adsorbierten Phase entspricht.

Ideale Exzessisotherme

Zur Interpretation von Exzessisothermen sind Annahmen über den Adsorptionsmechanismus erforderlich. Diese werden im Folgenden anhand einer idealen Exzessisotherme vorgestellt (Abbildung 17). Die nachfolgenden Ausführungen basieren auf den Arbeiten von Treese [92,106].

Im dargestellten Beispiel (Abbildung 17 links) verfügt das Adsorbens über zwei Arten selektiver Bindungsstellen. Jede Komponente des binären Adsorptivgemischs wird selektiv an einer Sorte Bindungsstellen adsorbiert. Solange freie Plätze der Spezies 1 vorhanden sind, adsorbiert Komponente 1 vollständig aus der Bulkphase. Bis zur vollständigen Sättigung der Adsorptionsplätze der Spezies 1 beträgt x_1^b demnach Null. Da der Molenbruch in der Bulkphase im Gleichgewicht x_1^b kleiner ist als der Molenbruch in der adsorbierten Phase x_1^s , ergibt sich

nach Gleichung 3-28 ein positiver Oberflächenexzess. Die idealisierte Annahme einer vollständig selektiven Adsorption impliziert einen Verteilungskoeffizienten von unendlich, der nur in einem idealen, jedoch nicht in einem realen System gegeben ist. Sind alle Plätze der Spezies 1 belegt (Punkt A) kommt es zu keiner weiteren Adsorption der Komponente 1, sodass eine weitere Steigerung des Ausgangsmolenbruchs x_1^0 zu einer Anreicherung der Komponente 1 in der Bulkphase und somit zu einer Erhöhung von x_1^b führt. Da die Adsorption streng selektiv ist, bleibt die Zusammensetzung der Adsorbatphase (x_1^s , x_2^s) konstant, solange beide Komponenten in ausreichender Zahl in der Flüssigphase vorliegen. Folglich nimmt mit zunehmender Bulkphasenkonzentration x_1^b der Oberflächenexzess ab. Der Schnittpunkt mit der x-Achse, an dem der Oberflächenexzess Null ist, wird als Adsorptionsazeotrop oder azeotroper Punkt bezeichnet. Die Zusammensetzung der Flüssigphase und der adsorbierten Phase ist an diesem Punkt identisch ($x_1^b = x_1^s$), sodass die Zusammensetzung der adsorbierten Phase dem x-Achsenabschnitt am Nulldurchgang (Punkt B) entspricht. Bei weiterer Steigerung der Ausgangskonzentration x_1^0 kommt es zu einer weiteren Erhöhung des Molenbruchs x_1^b in der Bulkphase. Der Molenbruch in der adsorbierten Phase hingegen bleibt konstant und weist geringere Werte als in der Bulkphase auf ($x_1^s < x_1^b$). Hieraus resultieren negative Oberflächenexzesse Γ_1^e (Fall C). Fall D verhält sich komplementär zu Fall A. Komponente 2 wird vollständig aus der anfänglichen Mischung adsorbiert, sodass ausschließlich Komponente 1 in der Bulkphase vorliegt ($x_1^b = 1$).

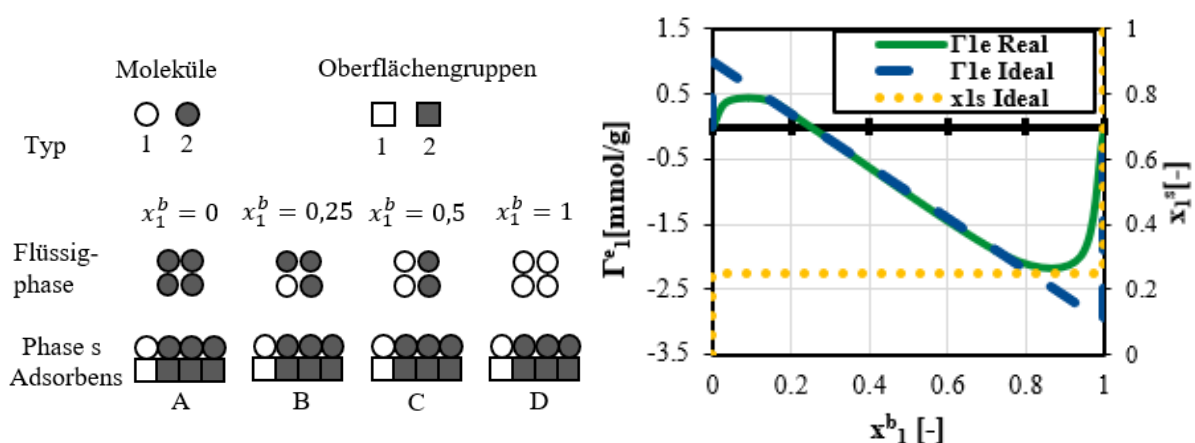


Abbildung 17: Schematische Darstellung der Zusammensetzung der Bulk- und Oberflächenphase einer idealen Exzessadsorption auf einem Adsorbens mit zwei Arten an Bindungsstellen (links). Abbildung der zugehörigen idealen und realen Exzessisothermen einer binären Flüssigkeitsmischung sowie des Molenbruchs in der adsorbierten Phase als Funktion des Molenbruchs der Komponente 1 in der Bulkphase im Gleichgewicht (rechts)

Bei realen Exzessisothermen kommt es bei hohen und niedrigen Molenbrüchen zu Abweichungen von der Idealität (Abbildung 17 rechts). Dies liegt wahrscheinlich begründet, dass in den Randbereichen die Adsorptionsplätze nicht vollständig selektiv besetzt werden. Ein

möglicher Grund hierfür ist eine nicht vollständige Vermischung und Wechselwirkungen der Moleküle in der Flüssigphase. Allerdings weisen auch experimentell gemessene Exzessisothermen in begrenzten Konzentrationsbereichen lineare Verläufe auf, die als annähernd ideal betrachtet werden können. Durch Linearisierung dieser Bereiche lassen sich azeotrope Punkte und somit das Verhältnis von Bindungsstellen ermitteln. Die Steigungen dieser Bereiche können nach Formel 3-28 Rückschlüsse auf die Gesamtbeladung geben.

Neben dem bisher betrachteten Fall, ist es auch möglich, dass eine Aktivkohle über eine dritte nicht selektive Art von Bindungsstellen verfügt. Auf dieser Bindungsstelle, die im Folgenden als Typ 12 bezeichnet wird, adsorbiert kein Probemolekül bevorzugt. Dies bedeutet, die Zusammensetzung auf dieser Gruppe entspricht x_I^b , sodass weder x_I^s noch Γ^s konstant sind. In diesem Fall entspricht der azeotrope Punkt zwar dem Verhältnis der selektiv besetzten Bindungsstellen, aber gibt nicht ihren Gesamtanteil an allen Bindungsstellen an. Es gibt allerdings auch Ausnahmen, in denen sich die Zusammensetzung auf diesen Bindungsstellen zwar mit x_I^b verändert, jedoch nicht x_I^b entspricht. In diesen Fällen stimmen der azeotrope Punkt und das Verhältnis der selektiven Bindungsstellen nicht überein.

Klassifikation von realen Exzessisothermen

Reale Exzessisothermen, die keine Mischungslücke aufweisen, können nach Schay und Nagy in fünf Typen unterteilt werden [200]. Abbildung 18 zeigt die Einzelbeladungen der beiden Komponenten Γ_1^s und Γ_2^s sowie den daraus resultierenden Oberflächenexzesse Γ_I^e in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonzentration x_I^b .

Die Einzelisothermen des Typs I zeigen einen Verlauf ähnlich einer Freundlich-Isotherme. Typ II weist für Komponente 1 eine hohe Ähnlichkeit zu einer Langmuir-Isotherme auf. Typ III-V entsprechen dem Verlauf von BET-Isothermen [92]. Die fünf Typen lassen sich weiterhin in zwei Klassen aufteilen:

- S-förmige Exzessisothermen (Typ IV und V), die über einen Vorzeichenwechsel von Γ_I^e verfügen
- Invers U-förmige Exzessisothermen (Typ I-III), die keinen Vorzeichenwechsel von Γ_I^e aufweisen, da Komponente 1 stark bevorzugt adsorbiert

Die Typen II, III und IV weisen lineare Bereiche konstanter Zusammensetzung auf. Für diese Bereiche kann ein annähernd ideales Verhalten angenommen werden, das der selektiven Adsorption auf zwei Arten von Bindungsstellen entspricht. Die Typen I und V hingegen zeigen

eine sich verändernde Beladung Γ_i^s für alle x_1^b . Hier sind zusätzlich nicht selektive Bindungsstellen des Typs 12 vorhanden.

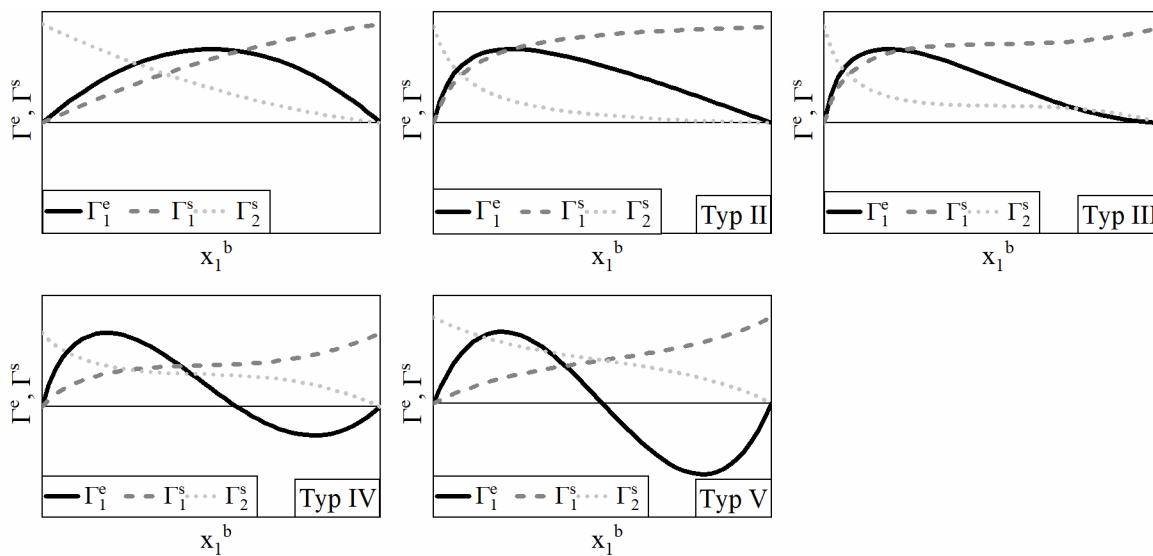


Abbildung 18: Klassifikation von Exzessisothermen nach Schay und Nagy in Anlehnung an [92]

Verteilungsregeln

In den vorherigen Abschnitten wurde dargelegt, dass die azeotropen Punkte bei zwei Arten von Bindungsstellen, die Zusammensetzungen der adsorbierten Phase wiedergeben. Bei Aktivkohlen liegen jedoch mit polaren, unpolaren und aromatischen Adsorptionsplätze (Kapitel 2.2) drei unterschiedliche Arten an Bindungsstellen vor. Bei binären Flüssigkeitsgemischen besetzt somit mindestens eine der beiden Komponenten zwei verschiedene Bindungsstelle. Um von der Zusammensetzung der adsorbierten Phase am azeotropen Punkt auf Anteile der Oberflächengruppen schließen zu können, sind mehrere Annahmen notwendig. Zum einen muss durch geschickte Wahl der Adsorptive mit unterschiedlicher Affinität auf verschiedene Adsorptionsplätze eine selektive Besetzung der Bindungsstellen erreicht werden. Zum anderen muss das Volumen der Flüssigphase das Porenvolumen übersteigen, damit alle Adsorptionsplätze besetzt werden. Um von der Zusammensetzung der adsorbierten Phase auf Anteile der Oberflächengruppen schließen zu können, ist die Anwendung von Verteilungsregeln notwendig. In Tabelle 9 sind mögliche Verteilungsregeln für eine vollständig selektive Adsorption auf einer Aktivkohle aufgelistet [92,106]. Dabei besetzt immer ein Probemolekül zwei Oberflächengruppen und das andere Probemolekül nur eine. Somit sind in einem Bindungsstellenanteil (x_i^{SG}) entweder ein oder zwei Oberflächengruppen enthalten.

Die Auswahl der Verteilungsregeln für die Stoffsysteme erfolgt anhand der chemischen Ähnlichkeit von Oberflächengruppen und Adsorptiven. Das bedeutet:

- Aromatische Moleküle adsorbieren selektiv an aromatischen Oberflächengruppen
- Polare Moleküle adsorbieren selektiv an polaren Oberflächengruppen
- Unpolare Moleküle adsorbieren selektiv an unpolaren Oberflächengruppen

Folglich werden bei jeder binären Flüssigkeitsmischung zwei Bindungsstellen selektiv von den chemisch ähnlichen Adsorptiven besetzt. Die dritte Bindungsstelle, für die kein korrespondierendes Lösungsmittel im Gemisch vorliegt, wird entweder selektiv von Komponente 1 oder selektiv von Komponenten zwei belegt.

Tabelle 9: Verteilungsregeln für $x_{12}^{SG}=0$ in Anlehnung an [106]

	Regel A	Regel B	Regel C	Regel D	Regel E	Regel F
$x_1^{SG} = x_1^s =$	x_π	x_p	x_{up}	$x_\pi + x_p$	$x_\pi + x_{up}$	$x_p + x_{up}$
$x_2^{SG} = x_2^s =$	$x_p + x_{up}$	$x_\pi + x_{up}$	$x_\pi + x_p$	x_{up}	x_p	x_π

Durch diese Annahmen können die Verteilungsregeln für jedes Stoffsystem auf zwei Regeln eingegrenzt werden. Beispielsweise sind für ein Gemisch mit einer aromatischen (1) und einer unpolaren Komponente (2) nur die Regeln A und D möglich. Die polaren Bindungsstellen können bei den in dieser Arbeit verwendeten Adsorptiven entweder zusätzlich selektiv vom Toluol oder selektiv vom n-Heptan besetzt werden. Eine weitere Eingrenzung erfolgt anhand von chemisch physikalischen Überlegungen. So könnte beispielsweise angenommen werden, dass Toluol - begründet in seinem Quadrupolmoment und der Verschiebbarkeit der π -Elektronen - mit den polaren Oberflächengruppen stärkere Wechselwirkungen eingehen kann, als das unpolare n-Heptan. Somit wäre Regel A am plausibelsten.

Zusätzlich sollten die Messergebnisse in die Auswahl einbezogen werden. So findet im Stoffsystem Toluol + n-Heptan meist eine dominierende Adsorption von Toluol mit azeotropen Punkten $> 0,8$ statt. Der hohe Bindungsstellenanteil von Toluol spricht dafür, dass in diesem die aromatischen und polaren Oberflächengruppen enthalten sind. Anhand der Messergebnisse soll die Plausibilität der Verteilungsregeln geprüft werden. Die Verteilungsregeln können je nach Beschaffenheit des Adsorbens (Ausgangsmaterial, Aktivierungsbedingungen) und dem gewählten Adsorptiv variieren, sodass die Auswahl der Verteilungsregeln bei Veränderung des Stoffsystems evaluiert werden sollte. Bei der Interpretation der Ergebnisse sollte berücksichtigt werden, dass die Bestimmung der Oberflächengruppen entscheidend von den Verteilungsregeln beeinflusst wird und eine strikte Selektivität bei der Belegung der Adsorptionsplätze eine stark vereinfachende Annahme ist.

Daher sind neben den vollständig selektiven Verteilungsregeln auch Verteilungsregeln denkbar, die als teilselektiv bezeichnet werden. Bei diesen werden Oberflächengruppen weiterhin

von den korrespondierenden Lösungsmitteln besetzt. Die dritte Oberflächengruppe wird anteilig von beiden Komponenten besetzt. Sind diese Anteile im linearen Bereich konstant liegt auch eine konstante Adsorbatphasenzusammensetzung in diesem Bereich vor. Die Exzessisotherme verhält sich daher auch in diesen Grenzen ideal.

Adsorbatphasenmodelle

Um die Gesamtbeladung Γ^s und die Zusammensetzung der adsorbierten Phase x_i^s in einem idealen Bereich der Exzessisotherme berechnen zu können, wird ein Adsorbatphasenmodell angewendet. Je nach Modell liegen der Berechnung unterschiedliche Annahmen bezüglich der Ausdehnung der Adsorbatphase und dem vom Adsorbens angebotenen Platz zugrunde. Die Wahl des Modells hängt vom jeweiligen Adsorptionssystem ab. Neben der Ausdehnung der Adsorbatphase hängt Γ^s vom Platzbedarf der Adsorptive ab. Es haben sich im Wesentlichen zwei Modelle durchgesetzt: das (Multi-)Schichten- und das Porenfüllungsmodell [201].

Das (Multi-)Schichtenmodell berücksichtigt eine schichtartige Adsorption auf der spezifischen Oberfläche A_{BET} . Die Beladung hängt von der Anzahl der adsorbierten Schichten z ab. Da sich die Schichten durchdringen, kann z eine Dezimalzahl sein. Ein Spezialfall ist das Monoschichtenmodell, bei dem die Adsorptive in einer einzigen Schicht adsorbieren ($z=1$). Unter Verwendung des molaren Platzbedarfs einer Komponente i A_i berechnet sich die Reinstoffbeladung $\Gamma_{mi,M}^s$ nach Gleichung 3-29 [196].

$$\Gamma_{mi,M}^s = \frac{A_{BET}}{A_i} \cdot z \quad 3-29$$

Die Reinstoffbeladungen stehen unter der Annahme eines konstanten molaren Platzbedarfs der Adsorptive, mit der Gesamtbeladung und Zusammensetzung der adsorbierten Phase in folgender Beziehung [107,202]:

$$\frac{1}{\Gamma^s} = \frac{x_i^s}{\Gamma_{mi,M}^s} + \frac{x_j^s}{\Gamma_{mj,M}^s} \quad 3-30$$

Durch Umformen von Formel 3-28 und 3-30 unter der Bedingung, dass $x_1^s + x_2^s = 1$ ergibt sich ein Ausdruck für den Molenbruch der adsorbierten Phase x_i^s (Formel 3-31).

$$x_i^s = \frac{\left(\frac{\Gamma_i^e}{\Gamma_{mj,M}^s} \right) + x_i^b}{1 - \left(\frac{\Gamma_i^e}{\Gamma_{mi,M}^s} - \frac{\Gamma_i^e}{\Gamma_{mj,M}^s} \right)} \quad 3-31$$

Zur Ermittlung der minimalen Schichtdicke wird x_i^s über x_i^b aufgetragen. Durch Variation der Anzahl der adsorbierten Schichten z lassen sich unterschiedliche Verläufe von x_i^s sowie Γ^s erzeugen (Abbildung 19). z wird so festgelegt, dass x_i^s und Γ^s im linearen Bereich konstant werden, da in diesem Bereich wie bei einer idealen Exzessisotherme von einer konstanten Beladung und Zusammensetzung der Phase ausgegangen wird. Im vorliegenden Beispiel ist dies für $z=0,7$ der Fall und entspricht der minimalen Anzahl an Schichten, für die sich physikalisch sinnvolle Molenbrüche ergeben. Ist z bekannt kann unter Verwendung von Formel 3-30 Γ^s berechnet werden. Die Gesamt- und Einzelbeladungen der Aktivkohle sind wichtige Charakteristika der Adsorptionsleistung und einer Aktivkohle und werden für die späteren Simulationen der Exzessisothermen benötigt.

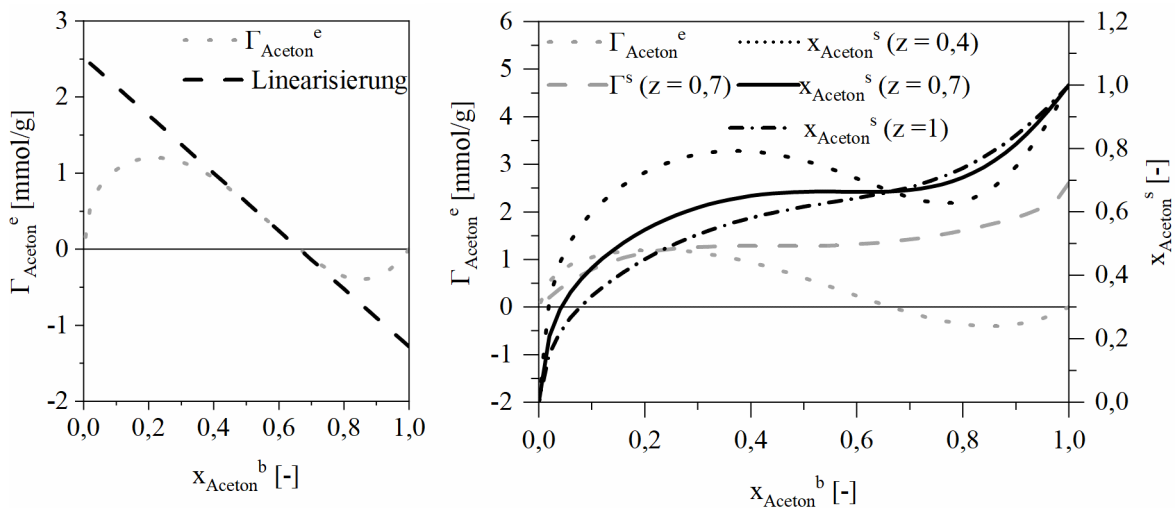


Abbildung 19: Bestimmung des azeotropen Punktes (links) und Bestimmung der Anzahl der adsorbierten Schichten z durch das Multischichtenmodell (rechts) der Aktivkohle C-Gran im Stoffsystem Aceton-Toluol. Linearer Bereich: 0,54 – 0,64

Wenn nicht von einer Anordnung in Schichten ausgegangen werden kann, eignet sich das Porenfüllungsmodell. Dies kann bei mikroporösen Adsorbentien vorliegen, da sich in Mikroporen oft keine geordneten Schichten ausbilden und das Porenvolumen als eine ungeordnete Flüssigphase betrachtet werden kann. Somit wird bei diesen das gesamte Porenvolumen V_p als adsorbierte Phase definiert [194]. Die maximale Reinstoffbeladung Γ_{mi,p^s} berechnet sich unter Verwendung der spezifischen Reinstoffvolumina v_{i0} nach Gleichung 3-32 [107]. Bei meso- und makroporösen Adsorbentien, muss diese Annahme kritisch gesehen werden, da sich die eigentliche Adsorbatphase auf die ersten zwei bis drei Molekülschichten beschränkt und Wechselwirkungen der Adsorptive mit der Aktivkohle mit zunehmender Schichtdicke abnehmen. Die Zusammensetzung im Kern der größeren Poren entspricht dann näherungsweise der Zusammensetzung der Bulkphase.

$$\Gamma_{mi,P}^s = \frac{V_p}{v_{i0}} \quad 3-32$$

Experimentelle Vorgehensweise

Der Oberflächenexzess wurde durch die Immersionsmethode nach Everett [196] bestimmt. Um eine hohe Homogenität zu erlangen und um die Adsorptionskinetik zu verbessern, wurden die Aktivkohlen mit einer Ultrazentrifugalmühle (ZM 200, *Retsch GmbH*) auf eine Partikelgröße $> 100 \mu\text{m}$ gemahlen. Vor Versuchsbeginn erfolgte eine Konditionierung der Aktivkohlen bei 175°C für 24 h, um Feuchtigkeit und eine mögliche Vorbelastung zu entfernen. Die Aktivkohle wurde in einem Exsikkator über Silikagel auf Raumtemperatur abgekühlt und zu Proben von je 1 g Aktivkohle in Schraubdeckelgläser mit PTFE-Dichtung abgewogen. 17 binäre Stammlösungen der Probemoleküle à 8 g mit Molenbrüchen von 0,02 bis 0,98 wurden erstellt. Je 4 ml der Stammlösungen wurden zu den Aktivkohleproben gegeben. Die Bestimmung der Flüssigkeitsvolumina erfolgte gravimetrisch. Die Aktivkohleproben und die verbliebenden Stammlösungen wurden für 24 h bei 150 Umdrehungen pro Minute und 20°C in einem Schüttelinkubator (*New Brunswick Excella E24, Eppendorf AG*) geschüttelt. Nach Erreichen des Adsorptionsgleichgewichts wurden die Proben zur Sedimentation der Aktivkohle 30 Minuten im ruhenden Schüttelinkubator belassen. Die Überstände der Aktivkohleproben wurden durch $0,2 \mu\text{m}$ -PTFE Spritzenvorsatzfilter gefiltert und in GC-Vials überführt. Mit Hilfe von Pasteurpipetten wurden Proben der Stammlösungen gezogen. Die Analyse der Proben erfolgte mittels einer GC-Flammenionisationsdetektor-Kopplung (*GC 2010plus, Shimadzu*). Das Injektionsvolumen betrug $0,5 \mu\text{L}$, der Split 1:200. Zur Auftrennung der Proben wurde eine unpolare Säule (*FS-OV-1-CB-1, Chromatographie Service GmbH*) mit einer Länge von 30 m, einem Innendurchmesser von $0,2 \text{ mm}$ und einer Filmdicke von $1 \mu\text{m}$ bei 130°C betrieben. Das als Trägergas verwendete Helium besaß eine lineare Flussgeschwindigkeit von 35 cm s^{-1} . Jede Probe wurde dreimal vermessen, die aus dem Chromatogramm ermittelten Peakflächen wurden gemittelt. Mit den Stammlösungen wurden Kalibrierkurven (Polynom zweiten Grades mit Schnittpunkt im Ursprung) der binären Flüssigkeitsgemische zur Kalibrierung des Gaschromatographen erstellt.

Auswertung

Aus den Molaren Massen M_i und M_j der Adsorptive, den Einwaagen m_i und m_j der Komponenten für die Stammlösungen, der Masse m_b^0 der Stammlösungen die zu den Aktivkohle-

proben gegeben wurde, der Aktivkohlemasse m_{AC} und den Peakflächen A_{GC} des Chromatogramms wurden die Oberflächenexzesse berechnet, um die Exzessisothermen aufzutragen. Dabei wurde wie folgt vorgegangen: Zunächst wurden die Molenbrüche der Stammlösungen berechnet und die Kalibrierkurve zur Kalibrierung des Gaschromatographen erstellt. Anhand der Kalibrierung wurden die Molenbrüche der Adsorptionsversuche ermittelt. Es kam zu geringen Abweichungen in der Summe der Molenbrüche ($\sum x_i^b \neq 1$). Daher wurde die Summe $\sum x_i^b$ auf eins normiert. Mit der Aktivkohlemasse wurde aus den normierten Molenbrüchen der Oberflächenexzess Γ_1^e anhand von Formel 3-28 ermittelt und als Funktion von x_1^b aufgetragen.

Zur Beschreibung der Exzessisothermen wurden das Redlich-Kister Polynom (Formel 3-33) und die Bi-Langmuir Funktion (3-34) verwendet und an die Gleichgewichtspunkte gefittet [203–205]. Beim Redlich-Kister Polynom wurde $n_{RK} = 4$ gesetzt, sodass insgesamt fünf Parameter angepasst wurden.

$$\Gamma_1^e = \frac{x_1^b (1 - x_1^b) \sum_{i=1}^{n_{RK}} C_i (2x_1^b - 1)^{i-1}}{1 + k(2x_1^b - 1)} \quad 3-33$$

$$\Gamma_1^e = \Gamma_m^e \left(h_A \frac{K_A x}{1 + K_A x} + h_B \frac{K_B x}{1 + K_B x} - x_1^b \right) \quad 3-34$$

mit $x = \frac{x_1^b}{1 - x_1^b}$ und $K_l = e^{\frac{\Delta U_l}{RT}}$

Vier Parameter wurden bei der Bi-Langmuir Funktion angepasst. Γ_m^e steht für den Sättigungsgrad der Adsorption. h_A und h_B stehen für die Wahrscheinlichkeit von Adsorptionsplätzen des Typs A bzw. B, ihre Summe entspricht 1. Die Unterschiede der Adsorptionsenergien der Adsorptionsplätze A und B sind gegeben durch $\Delta U_1 = U_{A1} - U_{A2}$ bzw. $\Delta U_2 = U_{B1} - U_{B2}$. Dabei wird zwischen Komponente 1 und 2 differenziert. Die Gleichungen dienten ausschließlich der mathematischen Beschreibung, auf eine chemisch-physikalische Interpretation der Parameter wurde verzichtet.

Die Anpassung wurde durch eine nichtlineare Regression der kleinsten Fehlerquadrate vorgenommen. Für alle Exzessisothermen wurde die Funktion mit der besten Anpassung ausgewählt. Die Stoffsysteme Aceton + Toluol und Toluol + n-Heptan wurden am besten durch das Redlich-Kister-Polynom wiedergeben, beim Stoffsystem Aceton-n-Heptan ergab sich eine bessere Beschreibung der Exzessisothermen durch die Bi-Langmuir-Funktion. Das Redlich-Kister-Polynom zeigte in diesem Stoffsystem teilweise zwei lineare Bereiche. Ausnahmen bilden die

Aktivkohlen C-Gran 900, CSC AK 10 und CSC AK 10 900 im Stoffsystem Aceton + Toluol, die ebenfalls nur durch die Bi-Langmuir-Funktion vernünftig beschrieben wurden.

Die linearen Bereiche der Fitfunktionen, wurden zur Auswertung der Exzessisothermen herangezogen. Für die linearen Bereiche wurden folgende Kriterien festgelegt:

- Der lineare Bereich sollte eine Ausdehnung von $\Delta x_i^b \geq 0,1$ aufweisen
- Die Änderung der Steigung in diesem Bereich sollte $\leq 0,1$ mmol/g betragen

Konnten die Kriterien nicht erfüllt werden, wurde der Bereich gewählt, der die kleinste Änderung der Steigung aufwies. Die Steigung des Bereichs wurde durch lineare Regression berechnet. Für alle linearen Bereiche konnte ein Regressionskoeffizient von $R^2 > 0,999$ erreicht werden. Durch Extrapolation der linearen Bereiche auf die x-Achse wurden die azeotropen Punkte (AP_c) ermittelt (Abbildung 19). Die AP_c geben bei Annahme von $x_{12}^{SG}=0$ die Anteile der Probemoleküle in der adsorbierten Phase (x_i^s) beziehungsweise das Verhältnis der Bindungsstellen (x_i^{SG}) an. Das Verhältnis der Oberflächengruppen wurde durch die Anwendung der zuvor erläuterten Verteilungsregeln auf die AP_c ermittelt.

Zur Bestimmung der Adsorbatschichtdicken und Reinstoffbeladungen wurde das Multischichtenmodell angewendet. Der für den linearen Bereich ermittelte Molenbruch x_i^s entspricht dem Wert von AP_c .

Das Porenfüllungsmodell ließ sich im Stoffsystem Aceton + n-Heptan bei der Mehrzahl der Isothermen nicht physikalisch sinnvoll auswerten. In den anderen Stoffsystemen wurde in vielen Fällen $x_{12}^{SG} \neq 0$ ermittelt. Dies entspräche einer nicht vollständigen Selektivität der Probemoleküle auf einer Oberflächengruppe abhängig von der Aktivkohle. Die Anwendung von verschiedenen Verteilungsregeln auf die Ergebnisse unter Vernachlässigung des Stoffsystems Aceton + n-Heptan spiegelten nicht die Trends der Exzessisothermen wider. Die durch das Porenfüllungsmodell generierten Werte brachten zudem keine zufriedenstellenden Ergebnisse in den Simulationen. Dies zeigt, dass die näherungsweise Annahme des Porenvolumens als homogene Adsorbatphase nicht sinnvoll ist und kann damit begründet werden, dass ein Großteil der Aktivkohlen neben Mikroporen auch über Mesoporen verfügt. Das Modell überschätzt wahrscheinlich in diesen Fällen die Ausdehnung der Adsorbatphase. Die Ergebnisse der Porenfüllungsmodells werden daher nicht im Ergebnisteil aufgeführt und diskutiert.

Messabweichung

Die Ermittlung der statistischen Messabweichung erfolgte unter Verwendung von Gleichung 3-28 anhand der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung [181,182]. Die Gleichungen und die statistischen Messabweichungen der relevanten Einflussgrößen sind unter 6.3 aufgeführt.

Die Unsicherheiten in der Bestimmung von n^0 , x_i^0 und m_{AC} sind auf Messunsicherheiten der Analysewaage bei der Einwaage der Aktivkohle und der Stammlösungen zurückzuführen. Die Abweichung von x_i^b resultiert aus Messunsicherheiten des GC's. In Wiederholungsmessungen einer vorausgegangenen Arbeit von Treese [92] wurde ermittelt, dass σ_{AGC}^2 0,7 % der Peakfläche beträgt. Im Gegensatz zur Arbeit von Treese wurde die Normierung der Molenbrüche x_i^b mit Σx_i^b gleich eins einbezogen.

Tabelle 10 zeigt beispielhaft für das Stoffsystem Aceton + Toluol an der C-Gran wie sich die einzelnen Terme auf die Gesamtunsicherheit auswirken. Aus dem Beispiel geht hervor, dass die Unsicherheiten von x_1^b und x_2^b maßgeblich für die Höhe der gesamten Messunsicherheit sind und die anderen Unsicherheiten vernachlässigbar klein sind. Daher gilt näherungsweise:

$$\sigma_{\Gamma_1^e} \approx \sqrt{\left(\frac{\partial \Gamma_1^e}{\partial x_1^b}\right)^2 \sigma_{x_1^b}^2 + \left(\frac{\partial \Gamma_1^e}{\partial x_2^b}\right)^2 \sigma_{x_2^b}^2} \quad 3-35$$

Tabelle 10: Beispiel für die Berechnung der Messunsicherheit der Aktivkohle C-Gran im Stoffsystem Aceton + Toluol

n^0	x_1^0	x_1^b	m_{AC}	Γ_1^e	
[mmol]	[-]	[-]	[g]	[mmol/g]	
44,02	0,49	0,47	1,0	0,59	
$\left(\frac{\partial \Gamma_1^e}{\partial n^0}\right)^2 \sigma_{n^0}^2$	$\left(\frac{\partial \Gamma_1^e}{\partial x_1^0}\right)^2 \sigma_{x_1^0}^2$	$\left(\frac{\partial \Gamma_1^e}{\partial x_1^b}\right)^2 \sigma_{x_1^b}^2$	$\left(\frac{\partial \Gamma_1^e}{\partial x_2^b}\right)^2 \sigma_{x_2^b}^2$	$\left(\frac{\partial \Gamma_1^e}{\partial m_{AC}}\right)^2 \sigma_{m_{AC}}^2$	$\sigma_{\Gamma_1^e}$
[mmol ² /g ²]	[mmol ² /g ²]	[mmol ² /g ²]	[mmol ² /g ²]	[mmol ² /g ²]	[mmol/g]
1,1·10 ⁻¹⁰	8,3·10 ⁻⁸	8·10 ⁻³	4,8·10 ⁻³	1,2·10 ⁻⁹	0,11

Mit steigender Peakfläche nimmt die absolute Unsicherheit in der Bestimmung von x_1^b und x_2^b zu. Dies resultiert darin, dass in den Randbereichen geringe statistischen Messabweichungen auftreten und zu mittleren Molenbrüchen deutlich zunehmen (Abbildung 20 links).

Zusätzlich zur mathematischen Beschreibung der statistischen Messunsicherheiten wurde die experimentelle Reproduzierbarkeit anhand von Wiederholungsmessungen untersucht. Dazu wurden fünf Wiederholungsmessungen an der Aktivkohle GCN 830 + im Stoffsystem Aceton + n-Heptan durchgeführt (Abbildung 20 Mitte). Es wurde eine hohe Reproduzierbarkeit der Messergebnisse erreicht. Die Abweichungen einzelner Gleichgewichtspunkte im Bereich der

Extremstellen sowie bei hohen und niedrigen Molenbrüchen liegen zum Teil über dem ermittelten statistischen Messunsicherheiten. Als Gründe hierfür können systematische Fehler, wie eine nicht konstante Labortemperatur sowie zufällige Fehler bei der Durchführung der Experimente genannt werden. Eine Verbesserung der Reproduzierbarkeit kann durch Anpassung mittel Bi-Langmuir-Funktion an die Messdaten erreicht werden. Insbesondere im annähernd idealen Bereich (mittlere Molenbrüche) liegt die Abweichung deutlich unter den statistischen Messunsicherheiten (Abbildung 20 rechts). Die maximale Abweichung der Steigung der linearen Bereiche lag bei 13 %. Der azeotrope Punkt konnte mit einer Genauigkeit von x_{Aceton}^b 0,01 bestimmt werden.

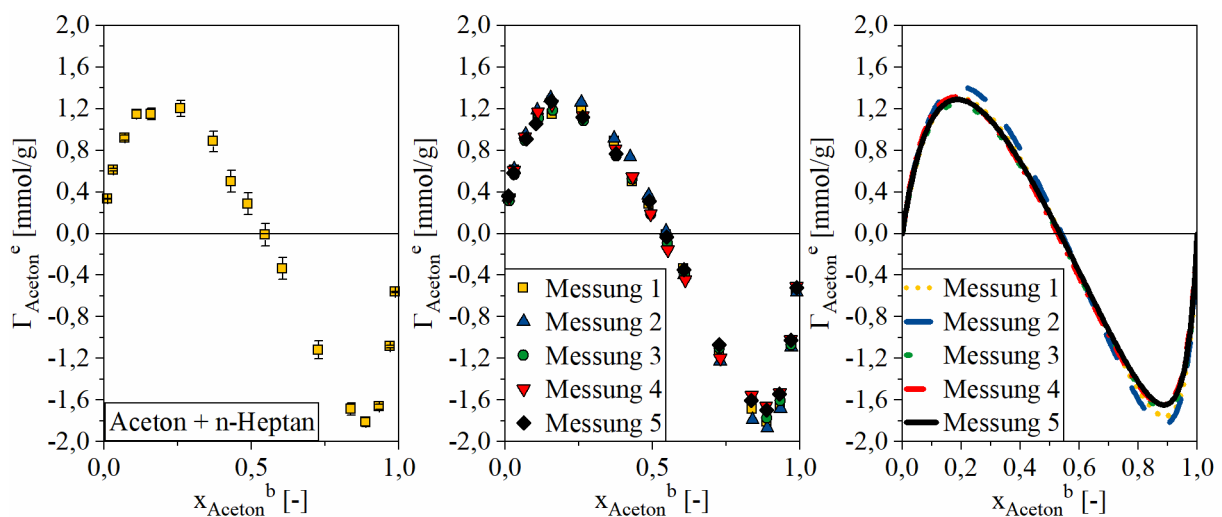


Abbildung 20: Exzessisotherme mit statistischen Messunsicherheiten unter Verwendung der Gaußschen Fehlerfortpflanzung (links) sowie fünf Wiederholungsmessungen (Mitte) und angepasste Bi-Langmuir Funktionen (rechts) für das Stoffsystem Aceton + n-Heptan an der Aktivkohle GCN 830 +

3.3 Simulation von Exzessisothermen

Neben der experimentellen Ermittlung der Exzessisothermen wurde ein thermodynamisches Modell (weiter-)entwickelt, mit dem Exzessisothermen simuliert werden können. Das in dieser Arbeit verwendete thermodynamische Modell zur Simulation von Exzessisothermen basiert auf der von Ulbig et al. entwickelten Adsorbate-Solid-Solution-Theorie (ASST). Die ASST liefert einen Ansatz zur Beschreibung des Adsorptionsverhaltens von Flüssigkeitsgemischen auf festen Oberflächen unter Verwendung von Aktivitätskoeffizienten. Treese passte dieses Modell an eine idealisierte, aus drei Oberflächengruppen (polar, unpolar, aromatisch) bestehende Aktivkohleoberfläche an. Die folgenden Ausführungen basieren auf der Arbeit von Ulbig et al. und Berti [107,201,205–208] sowie Treese [92].

Da aufgrund der heterogenen Oberflächenchemie von Aktivkohlen die Eigenschaften der Oberflächengruppen nicht zugänglich sind, wird zur Simulation von Exzessisothermen die Annahme getroffen, dass die Oberflächengruppen über gleiche Eigenschaften wie ihre korrespondierenden Probemoleküle verfügen. Dazu zählt unter anderem der gleiche Platzbedarf a_i . Unter Verwendung der Avogadro-Konstante N_A berechnet sich nach Formel 3-36 der molare Platzbedarf der Komponenten. Da sich die Aktivkohleoberfläche aus den drei Oberflächengruppen zusammensetzt entspricht die spezifische Oberfläche der Aktivkohle der Summe der von den einzelnen Oberflächengruppen belegten Platzbedarfe. Diese ergeben sich jeweils aus den Beladungen der Oberflächengruppen multipliziert mit dem jeweiligen Platzbedarf A_i (Formel 3-8). Durch Anwenden der Schließbedingung und Umstellen der Gleichung lässt sich die Stoffmenge der Oberflächengruppen einer Monoschicht Γ_{mon}^s berechnen (Formel 3-38). Mit Formel 3-39 lässt sich die Stoffmenge der einzelnen Oberflächengruppen pro Gramm Aktivkohle berechnen.

$$A_i = a_i N_A \quad 3-36$$

$$A_{BET} = A_\pi \cdot \Gamma_\pi + A_p \cdot \Gamma_p + A_{up} \cdot \Gamma_{up} \quad 3-37$$

$$\Gamma_{mon}^s = \frac{A_{BET}}{x_\pi \cdot A_\pi + x_p \cdot A_p + x_{up} \cdot A_{up}} \quad 3-38$$

$$\Gamma_i = \Gamma_{mon}^s \cdot x_i \quad 3-39$$

3.3.1 Die Adsorbate-Solid-Solution-Theorie

Wie zuvor beschrieben, gibt es keine klare Trennung der adsorbierten Phase und der unbeflussten Bulkphase. Die Verwendung von Modellen wie der Gibbsschen Phasengrenzfläche ist im Prinzip die einzige Möglichkeit, thermodynamische Phasengleichgewichtsbedingungen in der klassischen Beschreibung von Adsorptionssystemen zu formulieren [201].

In der von Ulbig et al. entwickelten *ASST* bilden die Oberflächengruppen zusammen mit den adsorbierten Molekülen eine flüssigkeitsähnliche Oberflächenphase (Phase*). Die Oberflächengruppen werden in dieser als gelöste Komponenten betrachtet (Abbildung 21). Basierend auf der Modellvorstellung, dass die Aktivkohleoberfläche aus drei Oberflächengruppen besteht ($N^{SG}=3$), die sich in der flüssigen Phase lösen können, befinden sich bei der Adsorption eines binären Flüssigkeitsgemisches fünf Komponenten in der Phase* ($N^*=5$). In der davon klar getrennten Bulkphase (Phase b), die unbeeinflusst vom Adsorbens

ist, befinden sich nur die beiden Adsorptive ($N^b=N^s=2$). Beide Phasen werden als homogen angenommen.

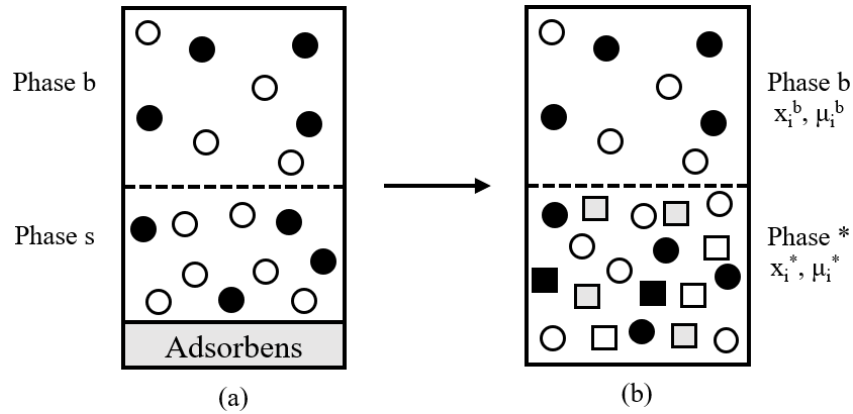


Abbildung 21: Thermodynamische Modelle der Adsorption aus einer binären Flüssigphase (Kreise) (a) klassische Definition, (b) ASST mit „gelösten“ Oberflächengruppen (Vierecke) in veränderter Form übernommen von [92] in Anlehnung an [201]

Die Stoffmenge der Adsorptive in der Phase* entspricht der Stoffmenge der Phase s ($\Gamma^* = \Gamma^s$). Die Molenbrüche der Phasen berechnen sich anhand von Gleichung 3-40 und 3-41 aus den Beladungen der Oberflächengruppen und Adsorptiven.

$$x_i^s = \frac{\Gamma_i^s}{\Gamma_1^s + \Gamma_2^s}, \quad i = 1, 2 \quad 3-40$$

$$x_i^* = \frac{\Gamma_i^*}{\Gamma_1^* + \Gamma_2^* + \Gamma_\pi + \Gamma_p + \Gamma_{up}}, \quad i = 1, 2, \pi, p, up \quad 3-41$$

3.3.2 Das Gleichgewicht der Potentiale

Die ASST basiert auf der Annahme von gleichen chemischen Potentialen einer Komponente in der Bulkphase und der Phase* bei Vorliegen eines Gleichgewichtszustandes. Für das chemische Potential μ wurde die Definition nach Lewis verwendet [209]. Diese berechnet das chemische Potential unter Verwendung des Bezugspotentials der reinen Flüssigkeit μ_{0i} der Komponente i , der idealen Gaskonstante R , der Temperatur, dem Aktivitätskoeffizienten γ_i sowie dem Molenbruch der beteiligten Phase:

$$\mu_i^b = \mu_i^*, \quad i = 1, 2 \quad 3-42$$

$$\mu_{0i}^b + RT \ln(x_i^b \gamma_i^b) = \mu_{0i}^* + RT \ln(x_i^* \gamma_i^*), \quad i = 1, 2 \quad 3-43$$

Durch die Annahme des gleichen Referenzzustandes für das chemische Potential auf beiden Seiten ergibt sich als iterierbare Gleichung:

$$x_i^b \gamma_i^b = x_i^* \gamma_i^*, \quad i = 1, 2 \quad 3-44$$

Die Bulkphasenzusammensetzung x_i^b ist experimentell bestimmbar und bekannt, die Zusammensetzung der Phase* wird berechnet.

3.3.3 Das Wilson-Modell

Zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten wird das Wilson-Modell verwendet. Dieses beruht auf dem Konzept der lokalen Zusammensetzung und auf der Vorstellung, dass Gemische von Kohlenwasserstoffen und polaren Molekülen stark nichtideal sein können. In diesen Gemischen sind einzelne Moleküle von einer bestimmten Zahl von Liganden in regelmäßiger Anordnung umgeben. Die Anzahl der Liganden ist abhängig von der Größe und dem Dipolmoment der Moleküle. Dementsprechend variiert die Verteilung von Liganden um ein Molekül vom Typ A zu einem Molekül des Typs B. In der Folge kommt es zu Abweichungen zwischen der lokalen und globalen Zusammensetzung der Mischung. Das Wilson-Modell berücksichtigt die mikroskopische, lokale Verteilung von Molekülen und ihren Wechselwirkungen. Die Bestimmungsgleichung der Aktivitätskoeffizienten für ein Gemisch aus N-Komponenten lautet nach Wilson [209,210]:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{ij} - \sum_{k=1}^N \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{kj}}, \quad i = 1, 2, \pi, p, up \quad 3-45$$

$$\text{mit } \Lambda_{ij} = \frac{V_{m,j}}{V_{m,i}} \exp \left(-\frac{\lambda_{ij}}{T} \right), \quad i, j = 1, 2, \pi, p, up \quad 3-46$$

λ_{ij} ist der binäre Wechselwirkungsparameter zwischen den Komponenten i und j. Da jedes Molekül als Zentralmolekül oder als Ligand auftreten kann werden für jede binäre Kombination an Molekülen zwei Wechselwirkungsparameter λ_{ij} und λ_{ji} benötigt. Die Parameter charakterisieren die Abweichung zu Wechselwirkungen zwischen Molekülen des gleichen Typs. Dementsprechend beträgt $\Delta\lambda_{ii}$ null. Da die Oberflächengruppen gelöst in der Phase* vorliegen, beeinflussen sie auch die Aktivitätskoeffizienten der Adsorptive und das Adsorptionsgleichgewicht.

Die molaren Volumina $V_{m,i}$ (Formel 3-47) werden aus der Dichte und den molaren Massen der Komponenten bestimmt. Wie zuvor werden dabei für die Oberflächengruppen äquivalente Eigenschaften zu den korrespondierenden Probemolekülen angenommen.

$$V_{m,i} = \frac{1}{1000 \frac{\text{mmol}}{\text{mol}}} \frac{M_i}{\rho_i}, \quad i = 1, 2, \pi, p, up \quad 3-47$$

Unter Verwendung von Gleichung 3-45 und 3-46 können mit Hilfe von Tabellenwerken die Aktivitätskoeffizienten der Phase b berechnet werden. In der vorliegenden Arbeit wurde dabei auf Wechselwirkungsparameter aus der *Aspen Properties Datenbank APV88VLE-IG* für Gas-Flüssig Gleichgewichte idealer Gase zurückgegriffen. Resultierend aus drei verwendeten Probemolekülen (Toluol, Aceton, n-Heptan) wurden dementsprechend sechs binäre Wechselwirkungsparameter entnommen.

Zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten der Phase* wird die Adsorption einer binären Mischung und des reinen Adsorptivs betrachtet. Der Koeffizient lässt sich nach Gleichung 3-48 in einen konzentrationsabhängigen ($\ln \gamma_{GE,i}^*$) und einen konzentrationsunabhängigen Anteil ($\ln \gamma_{0i}^*$) unterteilen. Der konzentrationsunabhängige Anteil lässt sich durch die Annahme einer Adsorption der reinen Komponente berechnen. Dabei wird γ_i^b auf den Zustand der reinen Komponente bei den vorliegenden Bedingungen normiert. Das bedeutet, dass bei $x_i^b=1$ auch $\gamma_i^b=1$ ist. Dadurch ergibt sich aus Gleichung 3-44 ein Zusammenhang zwischen γ_{0i}^* und dem Molenbruch des Adsorptivs i in der Phase* $x_{0,i}^*$ (Gleichung 3-49). $x_{0,i}^*$ ergibt sich nach Gleichung 3-51 aus der Division der Reinstoffbeladung durch die Summe der Stoffmengen aller Oberflächengruppen der Phase* sowie der Reinstoffbeladung.

$$\ln \gamma_i^* = \ln \gamma_{0i}^* + \ln \gamma_{GE,i}^*, \quad i = 1, 2 \quad 3-48$$

$$\frac{1}{x_{0i}^*} = \gamma_{0i}^*, \quad i = 1, 2 \quad 3-49$$

$$\text{mit } x_{0i}^* = \frac{\Gamma_{0i}^S}{\Gamma_\pi + \Gamma_p + \Gamma_{up} + \Gamma_{0i}^S}, \quad i = 1, 2 \quad 3-50$$

$$\ln \gamma_{GE,i}^* = \ln \gamma_{GE,i}^*(x_i^*) - \ln \gamma_{GE,i}^*(x_{0i}^*), \quad i = 1, 2 \quad 3-51$$

Der konzentrationsabhängige Anteil setzt sich nach Gleichung 3-51 aus zwei Termen zusammen, die sich im Falle der Adsorption eines Reinstoffs eliminieren. Zur Berechnung von $\ln \gamma_{GE,i}^*$ reicht es somit aus, die Differenz der Aktivitätskoeffizienten bei der Adsorption eines reinen und eines binären Gemisches anhand von 3-45 zu berechnen.

3.3.4 Ermittlung der Wechselwirkungsparameter

Für die Phase b sind die Wechselwirkungsparameter der Probemoleküle bekannt. Zur Bestimmung der Parameter der Phase* ist eine Anpassung an die experimentellen Daten notwendig. Da $\ln \gamma_{oi}^*$ für die Oberflächengruppen nicht bestimmt werden kann, werden die Aktivitätskoeffizienten direkt aus 3-45 berechnet.

Um die Zusammensetzung der Phase* zu ermitteln wird Gleichung 3-44 iteriert. Auf Grundlage der Ergebnisse von Treese und eigener Vorversuche wurden für die Wechselwirkungen zwischen den unterschiedlichen Komponenten folgende Annahmen getroffen:

- Adsorptiv-Adsorptiv Wechselwirkungen entsprechen denen in der Bulkphase, die Wechselwirkungsparameter wurden daher für die Phase* übernommen
- Die Oberflächengruppen beeinflussen sich nicht gegenseitig, daher werden keine Wechselwirkungsparameter für Interaktionen zwischen den Oberflächengruppen angepasst
- Es bestehen Wechselwirkungen zwischen den Oberflächengruppen und Adsorptiven. Es ergeben sich Wechselwirkungen zwischen neun möglichen Paaren, die jeweils über zwei Wechselwirkungsparameter verfügen

Somit ergeben sich in dieser Arbeit 18 Wechselwirkungsparameter für die Phase*, die angepasst werden müssen.

Als Startwerte für die zu bestimmenden Wechselwirkungsparameter hat sich bei Treese $\lambda_{ij,Start}=100$ K bewährt. Diese stellten sich auch in dieser Arbeit als geeignet heraus. Für die Verteilungsregeln mit den besten Simulationsergebnissen wurden zusätzlich Startwerte von 50, 75 und 125 K zur Simulation verwendet. Dies diente zur Verbesserung der Ergebnisse, da mit dem Simulationsalgorithmus kein globales Minimum der Fehlerquadrate gefunden werden konnte. Zur Ermittlung der Wechselwirkungsparameter wird zunächst ein x_i^b gewählt zu dem experimentelle Daten von Γ_i^e vorliegen. Der Aktivitätskoeffizient γ_i^b der Phase b ist bekannt. Mit diesen Daten wird Gleichung 3-44 iteriert um x_i^* zu ermitteln. Die Beladungen der Komponente 1 und 2 in der Phase* werden ausgehend von dem gewählten Startwert variiert bis Gleichung 3-44 erfüllt ist. Aus der bekannten Zusammensetzung der Phase* wird Γ^s und $\Gamma_{i,sim}^e$ bestimmt (Formeln 3-30 und 3-28). $\Gamma_{i,sim}^e$ wird mit den experimentell bestimmten Werten durch die Summe der Fehlerquadrate F^2 verglichen (Formel 3-52). N^{exp} stellt dabei die Anzahl der verwendeten experimentellen Messpunkte dar. Sind alle Wechselwirkungsparameter berechnet, können Exzessisothermen simuliert werden, indem $\Gamma_{i,sim}^e$ für beliebige x_i^b berechnet werden.

$$F^2 = \sum_{i=1}^{N^{exp}} (\Gamma_{i,sim}^e - \Gamma_{i,exp}^e)^2 \quad 3-52$$

Die Variation der 18 Wechselwirkungsparameter und die Minimierung von F^2 erfolgte anhand eines Nelder-Mead-Simplexalgorithmus [211]. Gleichung 3-44 wurde dazu mit einem Trust-Region-Verfahren iteriert. Die Simulationen wurden mit einem von Treese [92] entwickelten Simulationsprogramm in *MATLAB R2020a* durchgeführt.

4 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Im Hauptteil dieser Arbeit werden die experimentellen und simulativen Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. Der Teil gliedert sich in drei Kapitel. Die Ergebnisse der Charakterisierungen werden im ersten Kapitel vorgestellt. Das zweite Kapitel beschäftigt sich mit der quantitativen Auswertung der Exzessisothermen. Die simulierten Exzessisothermen werden im dritten Kapitel vorgestellt und diskutiert.

4.1 Charakterisierung der Aktivkohlen und Diskussion

In diesem Kapitel werden die unter 3.1 vorgestellten Aktivkohlen hinsichtlich ihrer strukturellen und chemischen Eigenschaften charakterisiert und der Einfluss beider Faktoren auf die Adsorptionseigenschaften herausgearbeitet sowie mechanistisch interpretiert. Zunächst werden die Ergebnisse der sich systematisch unterscheidenden Aktivkohlen vorgestellt, um Zusammenhänge zwischen strukturellen und chemischen Eigenschaften und den Adsorptionseigenschaften zu identifizieren und herauszuarbeiten. Im Weiteren werden die Erkenntnisse auf eine Auswahl an kommerziellen Aktivkohlen übertragen, validiert und auf ihre Konsistenz geprüft. In diesem Rahmen werden auch Quervergleiche zwischen ausgewählten Aktivkohlen verschiedener Studien gezogen.

Innerhalb der einzelnen Studien werden zunächst die strukturellen Eigenschaften (Gassorption ggf. Quecksilberporosimetrie) und die chemischen Eigenschaften (Elementaranalyse und Boehm Titration) vorgestellt. Eine tiefergehende Analyse der Adsorptionseigenschaften und der Oberflächenchemie erfolgt anhand von Exzessisothermen. Die Exzessisothermen zeigen den Oberflächenexzess als Funktion des Molenbruchs der ersten Komponente in den Stoffsystemen Aceton + Toluol (A + T), Aceton + n-Heptan (A + H) und Toluol + n-Heptan (T + H). Die Messdaten sind durch Symbole, die angepassten Funktionen (Redlich-Kister-Polynom oder Bi-Langmuir-Funktion) durch Linien dargestellt. Als wichtige Kennzahlen sind die berechneten azeotropen Punkte und die Steigungen der linearen Bereiche der Exzessisothermen tabellarisch aufgeführt. Die Grenzen der linearen Bereiche sowie die Redlich-Kister- und Bi-Langmuirparameter sind im Anhang in Tabelle 41 angegeben. Im Anschluss werden die Ergebnisse der energetischen Charakterisierung diskutiert. Die Adsorptionswärme ist in kJ/mol gegen die Beladung in mmol/g aufgetragen. Die Symbole stehen für die gemessenen Gleichgewichtspunkte. Auf eine Diskussion der Isothermen wurde verzichtet, da diese im Gegensatz

zu der Adsorptionswärme lediglich qualitative Aussagen bezüglich der Adsorptionsmechanismen erlauben und somit keinen weiteren Erkenntnisgewinn liefern. Zur Vollständigkeit sind die Isothermen im Anhang (Abbildung 53 - Abbildung 62) dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird in allen Diagrammen von einer Darstellung der Fehlerbalken abgesehen. Für eine Abschätzung der statistischen Messunsicherheiten wird an dieser Stelle auf Kapitel 3.2 verwiesen.

Bei der Boehm Titration sind die Ergebnisse sowohl massenspezifisch als auch flächenspezifisch dargestellt. Eine Verwendung beider Bezüge ist für einen Vergleich mit den übrigen Messdaten notwendig. Bei der Diskussion der Exzessisothermen wird das Verhältnis von Bindungsstellen gemessen, sodass die Verwendung der flächenspezifischen Anzahl sinnvoll ist, während bei der beladungsabhängigen Adsorptionswärme infolge der Auftragung in mmol/g die massenspezifische Anzahl der sauren Oberflächenoxide entscheidend ist.

4.1.1 Aktivierungsstudie

Die vorliegende Studie zeigt die Veränderungen der strukturellen Eigenschaften und der Oberflächenchemie, die während des Aktivierungsprozesses auftreten. Mit den unter 3.1.1 beschriebenen Parametern sollten Aktivkohlen hergestellt werden, die sich insbesondere in ihren strukturellen Eigenschaften systematisch unterscheiden. Die Ergebnisse wurden zum Teil bereits in [141] veröffentlicht werden im Folgenden diskutiert.

Strukturelle und chemische Eigenschaften

Die strukturellen Eigenschaften sowie die chemische Zusammensetzung der Materialien sind in Tabelle 11 dargestellt. Die Ergebnisse der Stickstoffsorption zeigen, dass das Basismaterial eine sehr geringe spezifische Oberfläche und nahezu kein Porenvolumen aufweist. Aus diesem Grund wird das Basismaterial nicht als Aktivkohle eingestuft. Mit der Aktivierungszeit nehmen die spezifische Oberfläche, das Porenvolumen und das Mikroporenvolumen nahezu linear zu. Die stärkere Zunahme des Gesamtporenvolumens im Vergleich zum Mikroporenvolumen ist ein Indiz für die zusätzliche Ausbildung von Mesoporen.

Tabelle 11: Charakteristische Eigenschaften der Materialien aus der Aktivierungsstudie

	V_p [cm ³ /g]	V_{mikro} [cm ³ /g]	A_{BET} [m ²]	C [%]	H [%]	O [%]	Asche [%]
BM	0,01	0,01	15	89,5	2,0	4,3	4,2
AC 30	0,28	0,26	669	90,7	0,5	4,1	4,7
AC 50	0,38	0,35	894	89,7	0,2	3,5	6,6
AC 70	0,49	0,43	1109	87,4	0,5	4,2	7,9
AC 90	0,57	0,48	1250	89,1	0,0	4,2	6,7

Die Zunahme des Mikro- und Mesoporenvolumens zeigt sich auch in der Porenweitenverteilung und dem kumulierten Porenvolumen (Abbildung 22). Alle Aktiviate weisen bei Poren $< 0,7$ nm eine nahezu identische Porosität auf. Mit zunehmender Aktivierung steigt das Porenvolumen größerer Poren und es entstehen Poren mit größeren Porenweiten. Während die Aktivkohle AC 30 nahezu ausschließlich mikroporös ist, besitzt die Aktivkohle AC 90 einen durch Stickstoffsorption ermittelten Mesoporenanteil von mehr als 28 %. Durch Quecksilberintrusion wurde auch ein mit der Aktivierungszeit steigendes Makroporenvolumen > 400 nm festgestellt. Zu beachten ist, dass auch das Basismaterial über Makroporen verfügt. Entgegen der in Tabelle 11 durch Stickstoffsorption ermittelten Daten zeigt die Porenweitenverteilung, die aus einer Kombination von Stickstoff- und Kohlenstoffdioxidsorptionsmessungen ermittelt wurde, dass auch das Basismaterial über Mikroporen, größtenteils $< 0,6$ nm verfügt. Das Volumen dieser Mikroporen ist jedoch deutlich kleiner als das der aktivierten Materialien. Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass die Variation der Aktivierungszeit zu einer systematischen Veränderung der strukturellen Eigenschaften führte.

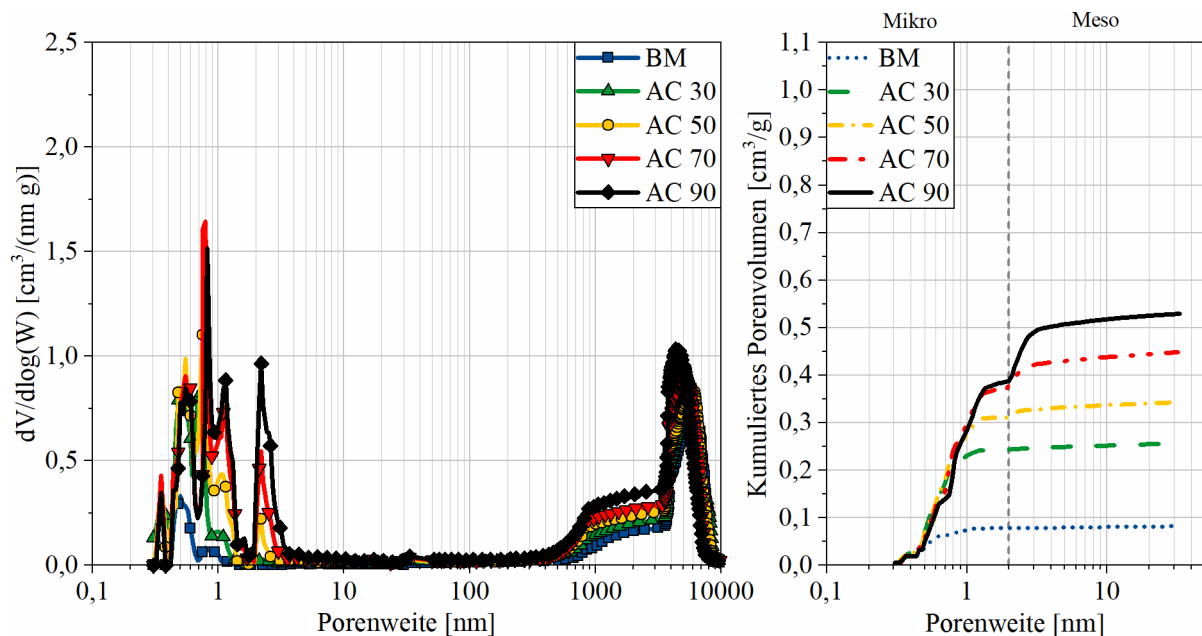


Abbildung 22: Porenweitenverteilung (links) und kumuliertes Porenvolumen (rechts) der Materialien aus der Aktivierungsstudie

Die Ergebnisse der Elementaranalyse zeigen, dass die Materialien überwiegend aus Kohlenstoff (ca. 90 %) und zu geringeren Anteilen aus Wasserstoff (0-2 %) und Sauerstoff (3,5-4,3 %) bestehen. Während der Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt nahezu konstant bleibt, weist der Wasserstoffgehalt zunächst eine sprunghafte Abnahme von 2 % beim Basismaterial auf 0,5 % bei der AC 30 auf. Mit zunehmender Aktivierungsdauer schwankt der Wasserstoffgehalt zwischen 0,2 und 0,5 %. Die Werte weisen demnach darauf hin, dass die aktivierten Materialien

ähnliche chemische Eigenschaften aufweisen. Es muss jedoch einschränkend berücksichtigt werden, dass die Elementaranalyse keinen Aufschluss darüber gibt, ob sich der Sauerstoff und der Wasserstoff für die Adsorption erreichbar auf der Aktivkohleoberfläche oder in der Kohlenstoffmatrix befindet. Da der Schwefel- und Stickstoffgehalt aller untersuchten Materialien $\leq 0,5$ % ist, werden diese nicht zur Diskussion herangezogen.

Aktivkohlen enthalten neben den Elementen C, H, N, S und O auch Asche. Aus der Massendifferenz zu 100 % wurden die Aschegehalte auf ca. 4 % beim Basismaterial und auf 5-8 % bei den aktivierten Materialien abschätzt. Insgesamt ist die elementare Zusammensetzung vergleichbar mit anderen kommerziell erhältlichen, anthrazitbasierten, wasserdampfaktivierten Aktivkohlen.

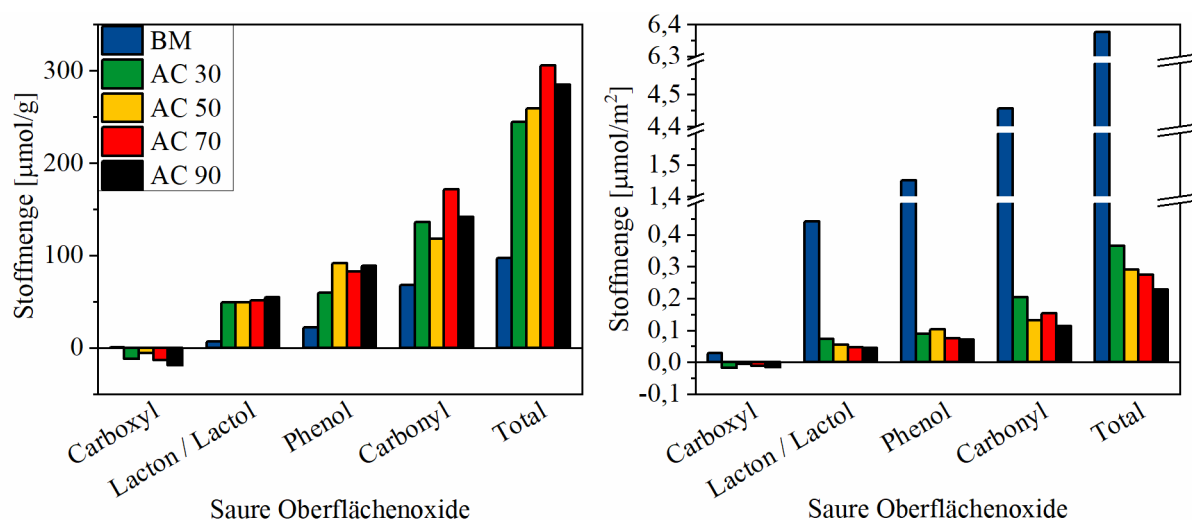


Abbildung 23: Anzahl der sauren Oberflächenoxide bezogen auf die Adsorbensmasse in $\mu\text{mol/g}$ (links) und der sauren Oberflächenoxide bezogen auf die Adsorbensoberfläche $\mu\text{mol/m}^2$ (rechts) der Materialien aus der Aktivierungsstudie

Eine tiefergehende Analyse der funktionellen Oberflächengruppen erfolgte anhand der Boehm Titration. Die flächen- und massenspezifische Anzahl der sauren Oberflächenoxide ist in Abbildung 23 dargestellt. Die Summenparameter beinhalten alle positiven Werte der Carboxyl-, Lacton-/Lactol-, Phenol- und Carbonylgruppen und werden massenbezogen (sOx_g) und flächenbezogen (sOx_m) angegeben. Für die Carboxylgruppen ergaben sich teilweise negative Basenverbräuche von Natriumhydrogencarbonat. Begründet liegen die negativen Werte darin, dass sich nach Neutralisation der Carboxylgruppen mehr alkalische Bestandteile in der Lösung befinden als vor dem Kontakt mit der Aktivkohle. Ursache ist, dass sich während des Schüttelvorgangs alkalische Aschebestandteile lösen und die Alkalität der Lösung erhöhen. Ihre Menge übersteigt im vorliegenden Fall die Anzahl der Carboxylgruppen. Es tritt ein „negativer“ Basenverbrauch auf. Da für alle Basen eine annähernd gleiche Löslichkeit der

alkalischen Aschebestandteile angenommen wird, lassen sich die verbleibenden Oberflächengruppen zuverlässig und belastbar aus den Differenzen der Basenverbräuche ermitteln. Weil eine negative Anzahl an Carboxylgruppen nicht möglich ist, wurden zur Berechnung der Gesamtzahl (Total) nur positive Werte einbezogen. Die ermittelten Werte für die sauren Oberflächenoxide sind in Tabelle 40 im Anhang dargestellt.

Im Vergleich zum Basismaterial weisen die Aktiviate höhere sOx_g auf. Dies steht im Widerspruch zu den Daten der Elementaranalyse, bei der das Basismaterial die höchsten Werte an Sauerstoff und Wasserstoff aufweist. Daher wird angenommen, dass sich der überwiegende Teil der Sauerstoff- und Wasserstoffatome vor der Aktivierung für die Basen nicht erreichbar in der Kohlenstoffstruktur oder in geschlossenen Poren befindet.

Die massenspezifische Anzahl der sauren Oberflächengruppen nimmt von den Lacton/Lactol-Gruppen über die Phenolgruppen zu den Carbonylgruppen für alle Proben zu. Die Einzelwerte und die Gesamtzahl der sauren Oberflächenoxide liegen bei allen aktivierten Materialien in der gleichen Größenordnung und scheinen weitgehend unabhängig von der Aktivierungszeit zu sein. Funktionelle Gruppen, wie saure Oberflächenoxide, bilden sich an Fehlstellen oder Ecken und Kanten der Graphenebenen (Kapitel 2.2). Da sich die Temperatur bei der Aktivierung über oder im Bereich der Zersetzungstemperaturen der sauren oxidischen Gruppen bewegt [76], wird angenommen, dass sich diese während der Aktivierung zersetzen. Bei der Abkühlung der aktivierten Materialien, die bei allen Proben unter vergleichbaren Bedingungen geschah, bilden sich an den Fehlstellen die sauren Oberflächenoxide. Die sOx_g liegt für alle aktivierten Materialien in der gleichen Größenordnung, daher scheint die Anzahl der Fehlstellen während der Aktivierung annähernd konstant zu bleiben. Da die Fehlstellen während der Aktivierung wahrscheinlich instabil sind und Ausgangspunkt für die Bildung neuer Poren sein können, scheinen gleichermaßen neue Fehlstellen entstehen wie Fehlstellen durch die Aktivierung abnehmen.

Im Zuge der Aktivierung kam es zu einer Vergrößerung der Aktivkohleoberfläche, daher wird auch sOx_m zur Diskussion herangezogen. Im Vergleich zu den aktivierten Materialien zeigt das Basismaterial eine deutlich höhere Flächendichte aller sauren Oberflächenoxide, die auf eine höhere Oberflächenpolarität hinweist. Bei den aktivierten Materialien liegen die Einzelwerte für alle sauren Oberflächenoxide in der gleichen Größenordnung und zeigen keine eindeutigen Trends. Allerdings nimmt die flächenspezifische Gesamtzahl der Oberflächengruppen mit der Aktivierungszeit kontinuierlich ab, was auf eine abnehmende Oberflächenpolarität hinweist.

Exzessisothermen

Um die Auswirkungen der strukturellen und chemischen Eigenschaften auf die Adsorptionsleistung zu untersuchen, wird anhand der Exzessisothermen (Abbildung 24) das Verhältnis von unpolaren, polaren und aromatischen Bindungsstellen quantitativ diskutiert. Eine Art Bindungsstellen kann dabei eine oder mehr Arten von Oberflächengruppen beinhalten (Kapitel 3.2.3 „Verteilungsregeln“). Die Steigungen der linearen Bereiche und die kalkulierten azeotropen Punkte AP_c sind charakteristische Eigenschaften und werden zur Diskussion herangezogen (Tabelle 12). Die azeotropen Punkte werden mit AP_c^{A+T} im System Aceton + Toluol, AP_c^{T+H} im System Toluol + n-Heptan und AP_c^{A+H} benannt. Die Anwendung und Diskussion von Verteilungsregeln zur Ermittlung der Oberflächengruppenanteile erfolgt auf Grundlage aller Exzessisothermen in Kapitel 4.2.

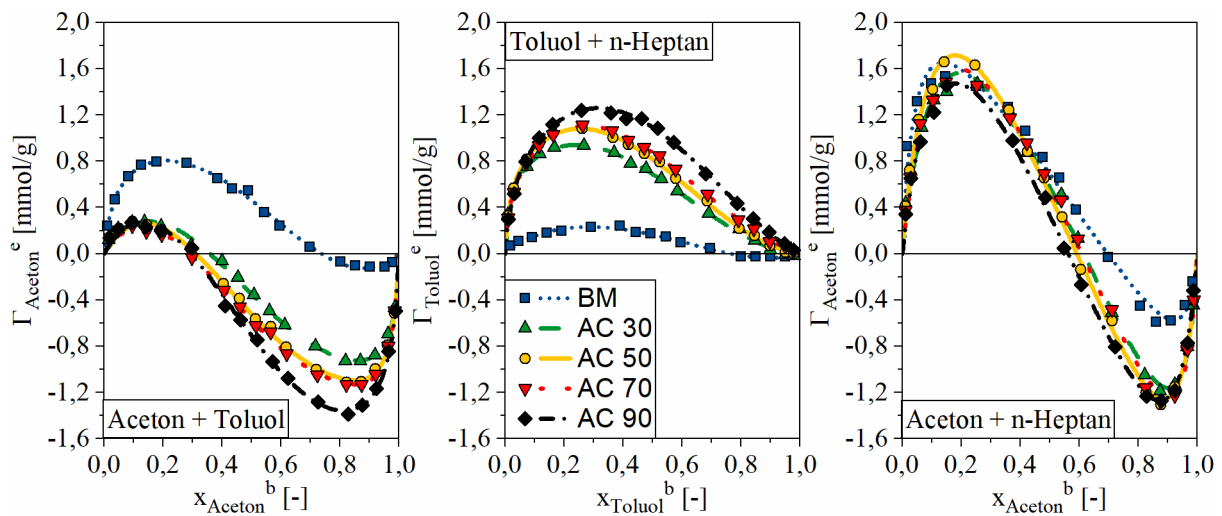


Abbildung 24: Exzessisothermen der Materialien aus der Aktivierungsstudie

Die Exzessisothermen im System Aceton + Toluol zeigen die Konkurrenzadsorption einer polaren Komponente gegenüber einer aromatischen Komponente und damit das Verhältnis von Bindungsstellen, die bevorzugt von polaren im Vergleich zu aromatischen Molekülen besetzt werden. Alle Isothermen in diesem Stoffsystem weisen einen S-förmigen Verlauf auf [196,200]. Dieser zeichnet sich durch einen Vorzeichenwechsel von Γ_i^e aus und besitzt einen azeotropen Punkt. Ist Γ_i^e positiv, findet eine Verringerung des Molenbruchs der Komponente i der Bulkphase durch Adsorption statt. Der Molenbruch im Gleichgewicht ist kleiner als der Molenbruch zu Beginn des Experimentes ($x_i^0 > x_i^b$). Ist Γ_i^e negativ, steigt x_i^b in Folge der Adsorption ($x_i^0 < x_i^b$). Am azeotropen Punkt gilt $x_i^0 = x_i^b$.

Das Basismaterial weist einen AP_c^{A+T} bei $x_I^b=0,72$ auf (Tabelle 12). Dies bedeutet, dass eine Adsorptionspräferenz von Aceton gegenüber Toluol vorliegt und 72 % der Bindungsstellen bevorzugt von polaren und 28 % von aromatischen Molekülen besetzt werden. Infolge der Aktivierung verschiebt sich der azeotrope Punkt mit zunehmender Aktivierungszeit zu kleineren Molenbrüchen ($x_I^b=0,36$ bis $x_I^b=0,29$). Die Adsorptionspräferenz des aromatischen Toluols nimmt mit steigender Aktivierung zu und die Adsorption des polaren Acetons ab. Der Unterschied zwischen dem nicht aktivierten BM und AC 30 ist größer als zwischen den einzelnen Aktivaten. Die abnehmende Adsorption des Acetons lässt sich anhand der sOx_m erklären. Die flächenbezogene Anzahl an sauren oxidischen Oberflächengruppen nimmt vom Basismaterial zur AC 30 deutlich und mit zunehmender Aktivierungszeit weiter ab. Dies spiegelt sich in dem einem sinkenden Verhältnis von polaren zu aromatischen Bindungsstellen wider. Da sOx_g bei den aktivierten Proben jedoch nahezu konstant ist, lässt sich aus der Verschiebung des azeotropen Punktes eine Erhöhung der Anzahl an aromatischen Bindungsstellen mit zunehmender Aktivierung schlussfolgern. Die höhere Gesamtzahl an Bindungsstellen äußert sich in einer mit zunehmender Aktivierung zunehmenden Steigung der linearen Bereiche der Exzessisothermen (Tabelle 12). Dies korreliert nach Formel 3-28 mit einer mit der Aktivierung steigenden Gesamtbeladung Γ^s , bei einer selektiven Besetzung der Oberflächengruppen im linearen Bereich ($x_I^s=\text{konstant}$). Die Zunahme der Gesamtbeladung ist auf die Zunahme des Porenvolumens und der spezifischen Oberfläche mit steigender Aktivierung zurückzuführen.

Tabelle 12: Berechnete azeotrope Punkte und Steigungen der Materialien aus der Aktivierungsstudie

Aktivkohle Stoffsystem	AP _c [-]			Steigung Γ^s [mmol/g]		
	A + T	T + H	A + H	A + T	T + H	A + H
BM	0,72	0,76	0,69	-2,06	-0,65	-3,54
AC 30	0,36	0,88	0,61	-2,50	-1,82	-5,11
AC 50	0,32	0,90	0,59	-2,81	-2,04	-5,56
AC 70	0,30	0,93	0,61	-2,82	-2,07	-5,32
AC 90	0,29	0,96	0,56	-3,56	-2,52	-5,33

Im Stoffsystem Toluol + n-Heptan wird die Adsorption einer aromatischen Komponente gegenüber einer unpolaren Komponente gemessen. Das Basismaterial zeigt einen S-förmigen Verlauf und hat, mit einem AP_c^{T+H} von $x_I^b=0,76$, eine ausgeprägte Präferenz für die aromatische Komponente. Durch die Aktivierung kommt es, wie im System Aceton + Toluol, zu einer zunehmenden Präferenz des Toluols. Dies äußert sich in der Änderung des Isothermen-Typs in einen invers U-förmigen Verlauf. Bei diesem tritt kein Schnittpunkt der Exzessisotherme mit der x-Achse auf, da Komponente 1 bei allen x_I^b bevorzugt adsorbiert [196,200]. Da es in den

Randbereichen zu Abweichungen von der Idealität kommt, ist die Betrachtung der linearen Bereiche wichtig. Durch ihre Extrapolation konnten die AP_c^{T+H} und somit die Anteile der Bindungsstellen ermittelt werden. Der Anteil, der bevorzugt vom aromatischen Toluol besetzt wird, steigt von 88 % bei der AC 30 auf 96 % bei der AC 90, sodass ein abnehmender Anteil an unpolaren Bindungsstellen festgestellt werden kann. Die sprunghafte Veränderung im Anteil des adsorbierten n-Heptans zwischen dem BM und den Aktivaten resultiert wahrscheinlich aus einer unvollständigen Carbonisierung des BM. Hierauf weist auch der höhere Wasserstoffgehalt vor der Aktivierung bei ähnlichem Sauerstoffgehalt hin. Dies resultiert wahrscheinlich unter anderem aus einem höheren Anteil an aliphatischem Kohlenstoff. Bei der Betrachtung des Wasserstoffgehalts muss der Sauerstoffgehalt einbezogen werden, da Wasserstoff sowohl in aliphatischen Kohlenstoffstrukturen als auch in oxidischen Gruppen vorliegen kann. Die insgesamt hohen adsorbierten Anteile an Toluol weisen darauf hin, dass im vorliegenden System, Toluol die aromatischen und polaren Oberflächengruppen und n-Heptan ausschließlich die unpolaren Oberflächengruppen besetzt. Aus der geringen Adsorption von n-Heptan lässt sich zudem ableiten, dass bei allen Materialien nur wenige unpolare Oberflächengruppen vorliegen. Das Aufsteilen der linearen Bereiche mit der Aktivierungszeit ist erneut maßgeblich auf die Zunahme der Porosität zurückzuführen. Die zunehmende Präferenz von Toluol, bei ähnlicher Gesamtzahl an polaren und unpolaren Oberflächengruppen, verbunden mit der Aufsteilung der linearen Bereiche, kann somit primär auf die zunehmende Anzahl an aromatischen Oberflächengruppen zurückgeführt werden.

Im System Aceton + n-Heptan wird die Adsorption einer polaren gegenüber einer unpolaren Komponente betrachtet. Die Aktivierung der Materialien führt zu einer Linksverschiebung des AP_c^{A+H} von $x_I^b=0,69$ beim BM zu 0,61 bis 0,56 bei den aktivierten Materialien. Die polare Komponente adsorbiert im Vergleich zur unpolaren Komponente bevorzugt. Mit steigender Aktivierung nimmt die Bevorzugung ab. Dies unterstreicht die Verringerung der Oberflächenpolarität mit zunehmender Aktivierungszeit. Die Exzessisothermen der aktivierten Materialien weisen, im Gegensatz zu den anderen Systemen, eine nahezu identische Steigung des linearen Bereichs auf. Nach Formel 3-28 korreliert dies bei einer vollständig selektiven Besetzung der Oberflächengruppen mit einer ähnlichen Gesamtbeladung Γ^s . Angesichts eines größer werdenden Porenvolumens ist dies unter den getroffenen Annahmen nicht plausibel. Dieser Punkt ist bislang nicht vollständig verstanden. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass in diesem System die vereinfachende Annahme einer selektiven Besetzung der aromatischen Oberflächengruppen durch Aceton oder n-Heptan nicht zutrifft. Eine einfache Interpretation eines linearen Bereichs mit Hilfe von Gleichung 3-28 ist, bei nicht-selektiver Besetzung, nicht

möglich. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass aromatische Oberflächengruppen, deren Anteil mit der Aktivierung zunimmt, sowohl vom Aceton als auch vom n-Heptan belegt werden. Zwei unterschiedliche Besetzungsmöglichkeiten sind theoretisch denkbar (Abbildung 25). Zum einen ist es möglich, dass die aromatischen Oberflächengruppen entsprechend der Flüssigphasenkonzentration x_i^b besetzt werden (Fall 1). Dies würde im vorliegenden Fall dazu führen, dass nach Gleichung 3-28 Γ^s konstant ist und sich die Molenbrüche entsprechend dem Verhältnis der polaren und unpolaren Gruppen verhalten. Ist das Verhältnis konstant, kommt es zu keiner Verschiebung des azeotropen Punktes. Zum anderen ist es möglich, dass die aromatischen Oberflächengruppen in einem festen Verhältnis von den Adsorptiven besetzt werden (Fall 2). Dies würde, bei einer Zunahme der aromatischen Oberflächengruppen, in einer Verschiebung der azeotropen Punkte und einer Aufsteilung von Γ^s resultieren.

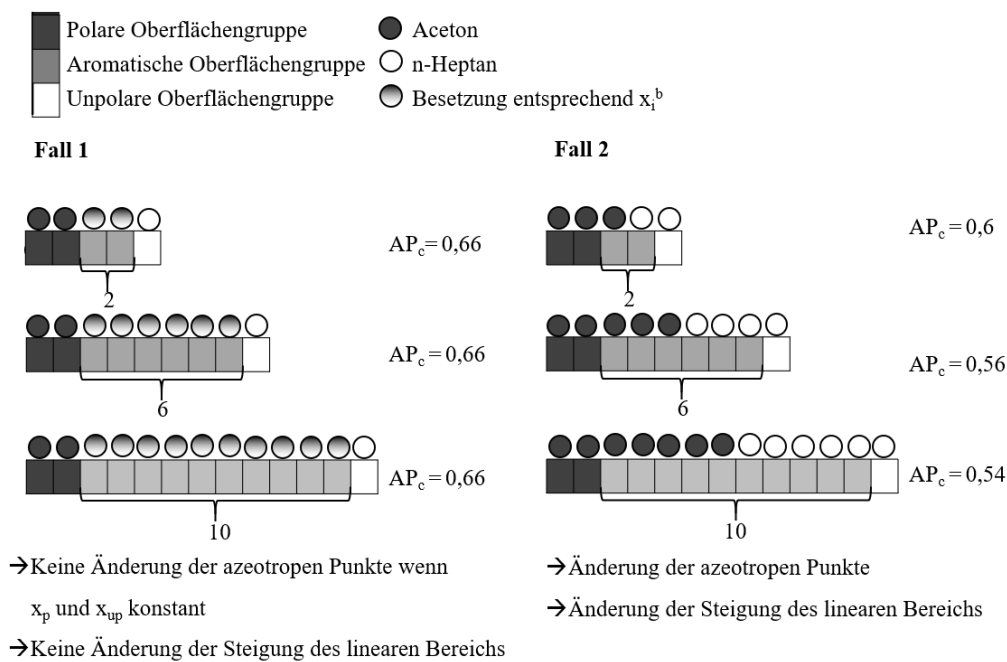


Abbildung 25: Mögliche Besetzungen der aromatischen Oberflächengruppen im Stoffsystem Aceton + n-Heptan

Dem vorliegenden Fall kann keine der beiden Optionen eindeutig zugeordnet werden, da sich die AP_c^{A+H} verschieben, gleichzeitig jedoch die linearen Bereiche der Exzessisothermen vergleichbare Steigungen ausweisen. Es ist möglich, dass eine Mischform von beiden vorgeschlagenen Mechanismen vorliegt und sich das Adsorptionsverhalten mit der Zusammensetzung der Flüssigphase ändert. Zudem kann es sein, dass sich die massenspezifische Anzahl der unpolaren Oberflächengruppen mit der Aktivierung verändert. Anhand der Elementaranalyse ist dies nicht eindeutig festzumachen. Auf Grundlage des Stoffsystems Toluol + n-Heptan ist lediglich ersichtlich, dass ihr Anteil sinkt und dass sich ihre Gesamtzahl der gleichen Größenordnung befindet. Plausibel wäre, dass die Gesamtzahl der

unpolaren Gruppen aufgrund der gleichen Bedingungen während der Aktivierung konstant bleibt, oder durch eine fortschreitende Carbonisierung bei der Aktivierung abnimmt. Die nicht selektive Besetzung der aromatischen Oberflächengruppen im Stoffsystem Aceton + n-Heptan macht eine Diskussion der Messdaten schwierig, dennoch können die Ergebnisse zur Stützung der Ergebnisse aus anderen Stoffsystemen herangezogen werden.

Für die Diskussion der Adsorptionswärmen wird auf Grundlage der Ergebnisse zunächst vereinfachend angenommen, dass der Anteil der polaren Oberflächengruppen AP_c^{A+T} entspricht und der Anteil der unpolaren Oberflächengruppen $1-AP_c^{T+H}$.

Adsorptionswärme

Die Auswirkung der Aktivierung auf die Reinkomponentenadsorption und die energetische Wertigkeit der Adsorptionsplätze zeigt sich anhand von gekoppelten Messungen der Adsorptionskapazität und Adsorptionswärmen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 26 und Abbildung 27 dargestellt. Auf eine Diskussion der Ergebnisse des Basismaterials wird verzichtet, da aufgrund der geringen Adsorptionskapazität und der niedrigen freigesetzten Wärmen nur wenige Gleichgewichtspunkte ausgewertet und somit keine belastbaren Schlussfolgerungen gezogen werden konnten. Die Ergebnisse sind der Vollständigkeit halber in den Diagrammen dargestellt.

Für alle Adsorptive weisen die Adsorptionswärmen einen typischen, von der Beladung abhängigen Verlauf für energetisch heterogene Adsorbentien auf [129]. Mit zunehmender Beladung nehmen die Adsorptionswärmen zunächst ab, weisen daraufhin ein Plateau auf und steigen anschließend geringfügig an. Bei hohen Beladungen nehmen die Adsorptionswärmen dann sprunghaft ab. Die hohen Adsorptionswärmen bei niedrigen Beladungen sind darauf zurückzuführen, dass zunächst die energetisch wertvollsten Plätze besetzt werden. In schmalen Mikroporen überlagern sich die Potentialkurven der beiden gegenüberliegenden Wänden der Schlitzporen, sodass die Adsorptivmoleküle starke Wechselwirkungen mit beiden Wänden ausbilden können. Mit steigender Beladung adsorbieren die Moleküle zunehmend in größeren Poren an einer der beiden Porenwände. Mit der Porenweite wächst der Abstand zur gegenüberliegenden Porenwand. Infolgedessen nimmt die Stärke der Wechselwirkungen und damit auch der energetische Beitrag ab. Zeitgleich können jedoch zusätzlich laterale Wechselwirkungen mit bereits adsorbierten Molekülen ausgebildet werden, die einen zusätzlichen energetischen Beitrag leisten. Im Bereich des Plateaus wird die Abnahme der Wechselwirkungen mit der Oberfläche durch die Zunahme der lateralen Wechselwirkungen kompensiert. Der Anstieg der Adsorptionswärme im Anschluss ist vermutlich auf eine

Überkompensation der lateralen Wechselwirkungen in nahezu gefüllten Poren zurückzuführen, in denen die adsorbierenden Moleküle dreidimensionale laterale Wechselwirkungen in alle Raumrichtungen zusätzlich zu den Wechselwirkungen mit der Oberfläche aufweisen können. Bei der anschließenden Kapillarkondensation treten nahezu keine Wechselwirkungen mehr mit der Oberfläche auf, sodass die Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen dominieren und die Adsorptionswärme sich der Verdampfungsenthalpie annähert. Die Ausprägung der einzelnen Bereiche kann dabei in Abhängigkeit der untersuchten Aktivkohle und des verwendeten Adsorptivs unterschiedlich sein. Neben den geschilderten strukturellen Einflüssen ist anzunehmen, dass auch die Oberflächengruppen die Adsorptionswärme beeinflussen. Es ist davon auszugehen, dass die verschiedenen Oberflächengruppen und strukturellen Eigenschaften die Adsorption der Probemoleküle aufgrund ihrer differierenden Eigenschaften unterschiedlich beeinflussen.

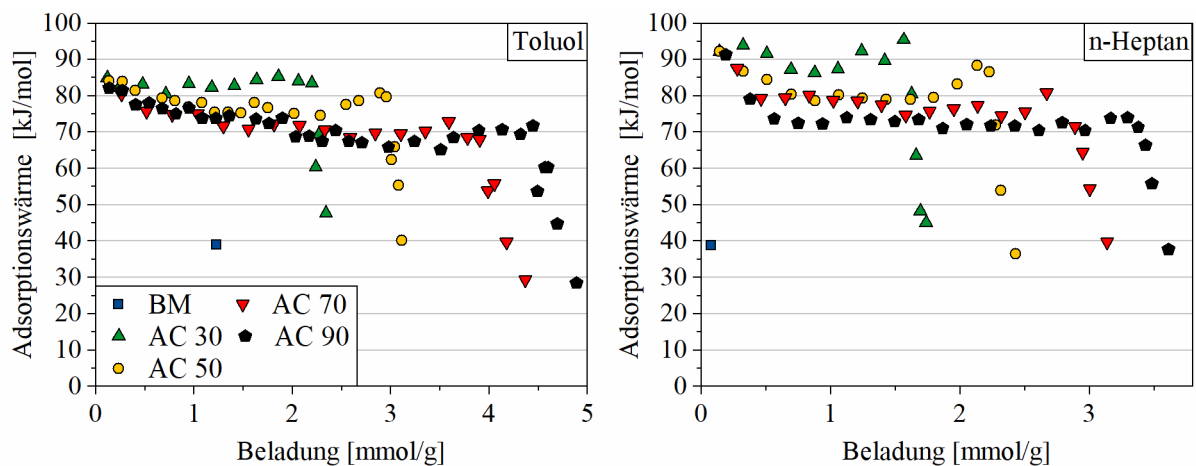


Abbildung 26: Adsorptionswärmen von Toluol (rechts) und n-Heptan (links) der Materialien aus der Aktivierungsstudie

Toluol weist bei geringen Beladungen an allen aktivierten Materialien eine initiale Adsorptionswärme von ca. 85 kJ/mol auf. Das am kürzesten aktivierte Material AC 30 zeigt bis zu hohen Beladungen eine annähernd konstante Adsorptionswärme. Aufgrund der überwiegenden Mikroporosität der AC 30, ist die Stärke der Wechselwirkungen nahezu unabhängig von der Beladung. Da die AC 30 über Poren verschiedener Porenweiten verfügt, lässt die konstante Adsorptionswärme die Schlussfolgerung zu, dass die in größer werdenden Poren sinkende Stärke der Wechselwirkungen mit dem Adsorbens durch laterale Wechselwirkungen zwischen den Adsorptmolekülen kompensiert wird. Die Adsorptionsplätze für Toluol der AC 30 sind somit energetisch homogen. Anhand der Exzessisothermen wurde festgestellt, dass die Oberfläche der AC 30 überwiegend aus polaren und aromatischen Bereichen ($AP_c^{A+T}=0,36$,

$AP_c^{T+H}=0,88$) besteht. Von beiden wird erwartet, dass sie mit Toluol aufgrund des Quadrupolmoments und der hohen Polarisierbarkeit starke Wechselwirkungen ausbilden können. Die Wechselwirkungen mit den polaren Gruppen beruhen auf der Ladungsverschiebung innerhalb der polaren Oberflächengruppen, mit denen das Toluol Multipol-Multipol-Wechselwirkungen eingehen kann. Die aromatischen Graphenebenen können attraktiv durch „Off-centered parallel stacking“ oder „Edge-to-face stacking“ mit dem Toluol wechselwirken. Denkbar ist, dass durch die Polarisierbarkeit des Toluols und der Graphenebenen zusätzliche Beiträge möglich sind. Die Wechselwirkungen mit unpolaren Oberflächengruppen sind deutlich schwächer einzuschätzen, da mit diesen nur Dispersions- und Induktionswechselwirkungen eingegangen werden können. Diese Gruppen machen im Vergleich zu den polaren und aromatischen Oberflächengruppen aufgrund des hohen AP_c^{T+H} jedoch nur einen geringen Anteil aus, an der vorliegenden Studie ist kein nennenswerter Einfluss auf die Adsorption von Toluol erkennbar.

An den Aktivkohlen AC 50 bis AC 90 nimmt die Adsorptionswärme des Toluols mit zunehmender Beladung ab. Die Abnahme ist stärker ausgeprägt an Aktivkohlen mit längerer Aktivierungszeit und beträgt bei der AC 90 ca. 18 kJ/mol. Da die Gesamtzahl der polaren Oberflächengruppen sOx_g der Aktivkohlen vergleichbar ist, die Aromatizität steigt und der Anteil an unpolaren energetisch schwächeren Oberflächengruppen mit zunehmender Aktivierung abnimmt, lassen sich die mit der Aktivierungszeit sinkenden Adsorptionswärmen nicht auf die Oberflächenchemie zurückführen. Somit müssen diese an der Veränderung der strukturellen Eigenschaften liegen. Mit zunehmender Aktivierungszeit weisen die Materialien eine breitere Porenweitenverteilung mit einem zunehmenden Anteil an Mesoporen auf. Die zunehmende Heterogenität der strukturellen Eigenschaften führt dazu, dass in den Mesoporen der zunehmende Beitrag der lateralen Wechselwirkungen den abnehmenden energetischen Beitrag der Wechselwirkungen mit beiden Porenwänden nicht mehr kompensieren kann, sodass die Adsorptionswärme mit der Beladung folglich abnimmt. Die energetische Heterogenität ist umso ausgeprägter je breiter die Porenweitenverteilung ist. Es bildet sich eine zunehmende Differenz der Adsorptionswärmen zwischen den unterschiedlich lang aktivierten Aktivkohlen aus.

Die Adsorptionswärmen von n-Heptan besitzen im Bereich niedriger Beladungen an allen aktivierten Materialien mit ca. 92 kJ/mol die höchsten Werte. Die hohen Werte lassen sich auf die im Vergleich zu Aceton und Toluol höhere Anzahl an Atomen des n-Heptans und seine größeren Moleküldimensionen (siehe Tabelle 7) zurückführen. Am VA 30 ist die Adsorptionswärme bis zu einer Beladung von 0,5 mmol/g zunächst konstant und nimmt bei weiterer Zunahme der Beladung um etwa 5 kJ/mol ab. Die wenigen energetisch hochwertigen Adsorptionsplätze, die zunächst besetzt werden, sind vermutlich die polaren Oberflächengruppen in

schmalen Mikroporen mit denen n-Heptan zusätzlich zu Dispersions- auch Induktionswechselwirkungen eingehen kann. Sobald diese Plätze vollständig besetzt sind, adsorbiert n-Heptan an polaren Gruppen in breiteren Poren sowie an den aromatischen und unpolaren Oberflächengruppen. Mit den unpolaren Oberflächengruppen können lediglich Dispersionswechselwirkungen ausgebildet werden. Mit den aromatischen Oberflächengruppen sind zusätzlich Induktionswechselwirkungen möglich, die jedoch gegenüber den polaren Oberflächengruppen aufgrund des geringeren Multipolmoments schwächer einzuschätzen sind.

Bei den anderen Aktivkohlen weist die Adsorptionswärme keinen konstanten Bereich zu Beginn auf, sondern nimmt mit zunehmender Beladung direkt ab. Dies lässt sich vermutlich damit begründen, dass die polaren Gruppen mit zunehmender Aktivierungszeit nicht nur in den Mikroporen, sondern auch in den Mesoporen vorliegen. Somit überlagern sich die Einflüsse der Oberflächenchemie und der strukturellen Eigenschaften. Beide Effekte führen zu einer abnehmenden Stärke der Wechselwirkungen mit steigender Beladung. Im Vergleich zu Toluol ist die Abnahme der Adsorptionswärme stärker ausgeprägt und beim AC 90 mit ca. 22 kJ/mol am größten. Dies deutet darauf hin, dass die Wechselwirkungen von n-Heptan mit den aromatischen Bereichen signifikant schwächer sind als mit den polaren Bereichen, während Toluol mit beiden Bereichen starke Wechselwirkungen ausbilden kann und somit die Anzahl der polaren Gruppen für Toluol einen geringeren Einfluss auf die Adsorptionswärme hat. Die Überlagerung beider Effekte führt dazu, dass die Differenz der Adsorptionswärmen zwischen den unterschiedlichen Aktivierungsgraden größer ist. Vergleichbar zum Toluol nimmt die Adsorptionswärme nach der anfänglichen starken Abnahme nur noch in geringem Maße ab und bildet nahezu ein Plateau aus. Dies deutet darauf hin, dass n-Heptan in Poren unterschiedlicher Weite ähnliche Wechselwirkungen ausbilden kann und folglich bei den Aktivaten die Adsorption in Poren unterschiedlicher Weite stattfindet.

Aceton zeigt an allen Aktivkohlen trotz des höchsten Dipolmoments mit 72 kJ/mol die geringsten Adsorptionswärmen im Bereich niedriger Beladung. Dies ist vermutlich auf den kleineren spezifischen Platzbedarf des Acetons auf der Aktivkohleoberfläche und die geringere Anzahl an Atomen gegenüber n-Heptans und Toluol zurückzuführen (vgl. Tabelle 7).

Bis zu einer Beladung von etwa 1 mmol/g zeigen die Adsorptionswärmen von Aceton an allen Aktivkohlen nahezu deckungsgleiche Verläufe. Dies kann damit erklärt werden, dass alle Aktiviate bis zu einer Porenweite von 0,8 nm eine fast identische Porenweitenverteilung aufweisen in denen zunächst die Adsorption stattfindet. Bei weiter zunehmender Beladung treten unterschiedliche Verläufe auf. Während an der AC 30 die Adsorptionswärme um ca. 15 kJ/mol

sinkt, nimmt die Adsorptionswärme an der AC 90 mit ca. 25 kJ/mol um mehr als ein Drittel des anfänglichen Wertes ab.

Bei Aceton ist die Abnahme der Adsorptionswärme deutlich stärker als bei Toluol und geringfügig stärker als bei n-Heptan ausgeprägt. Die mit zunehmender Beladung abnehmende Adsorptionswärme kann generell verschiedene Ursachen haben: Die stärkere Abnahme könnte an einer Überlagerung von strukturellen und chemischen Einflüssen zurückzuführen sein. Dabei blinden die polaren Gruppen in Poren in der Größenordnung der Adsorptive die energetisch hochwertigsten Adsorptionsplätze mit denen das polare Aceton starke elektrostatische Dipol-Multipol-Wechselwirkungen ausbilden kann. Zusätzlich könnte eine unterschiedliche energetische Wertigkeit von Carboxyl-, Lacton-/Lactol-, Phenol- und Carbonylgruppen sowie aromatischen und unpolaren Gruppen für Aceton vorliegen. Dass die sinkende Adsorptionswärme primär aus einer zunehmenden Adsorption in größer werdenden Poren resultiert und weniger stark von der Adsorption auf Oberflächengruppen unterschiedlicher Wertigkeit, zeigt sich in den nahezu deckungsgleichen Adsorptionswärmen der Aktivkohlen bei niedrigen Beladungen. Würde die Adsorption zunächst maßgeblich auf den polaren Oberflächengruppen stattfinden, müssten die Adsorptionswärmen der länger aktivierten Aktivkohlen bei deutlich niedrigeren Beladungen unter den der kürzer aktivierten liegen, da sich die polaren Gruppen in im Schnitt in breiteren Poren befinden.

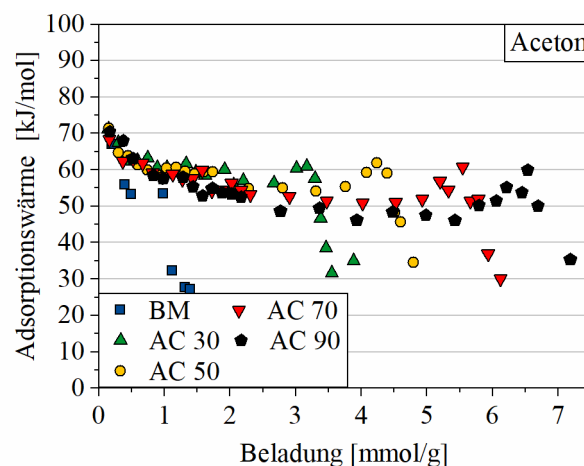


Abbildung 27: Adsorptionswärmen von Aceton der Materialien aus der Aktivierungsstudie

Im Gegensatz zu n-Heptan und Toluol scheint bei Aceton ein ausgeprägt sukzessiver Adsorptionsmechanismus vorzuliegen, bei dem die Adsorption in jedem Schritt primär in Poren ähnlicher Weite stattfindet. Dies lässt sich damit begründen, dass Aceton - bezogen auf die Anzahl seiner Atome - deutlich höhere laterale Wechselwirkungen zueinander ausbildet, als Toluol und n-Heptan. Ursächlich hierfür ist das Dipolmoment des Acetons. Wechselwirkungen zwischen Dipolen sind bei gleicher Molekülgröße in der Regel stärker als Induktions- und

Dispersionswechselwirkungen. Ein Maß für die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen der Adsorptive ist die Verdampfungsenthalpie. Bezogen auf ein Atom liegt diese bei Aceton bei 2,9 kJ/mol, bei Toluol bei 2,5 kJ/mol und bei n-Heptan lediglich bei 1,6 kJ/mol. Zwar ist die Umrechnung diskutabel, ist jedoch ein Anhaltspunkt dafür, dass adsorbierte Acetonmoleküle einen großen Einfluss auf die energetische Wertigkeit von benachbarten Adsorptionsplätzen haben. Ein adsorbiertes Acetonmolekül wertet demnach benachbarte Adsorptionsplätze energetisch auf und führt dazu, dass aromatische oder unpolare Adsorptionsplätze in schmalen Poren attraktiver werden. Letztendlich wirkt sich ein benachbartes Acetonmolekül mit seiner Carbonylgruppe wahrscheinlich ähnlich auf die Adsorption weiterer Moleküle aus wie eine Carbonylgruppe auf der Aktivkohleoberfläche.

Die beladungsabhängigen Adsorptionswärmen belegen, dass die strukturellen und chemischen Eigenschaften die energetische Wertigkeit von Adsorptionsplätzen abhängig vom Adsorptiv unterschiedlich beeinflussen. Erst die Kombination der Messmethoden ermöglicht eine Unterscheidung der Einflüsse. Für alle Adsorptive gilt, dass mit steigender Porenweite die Adsorptionswärme sinkt. Die energetische Wertigkeit der Oberflächengruppen scheint hingegen für die Adsorptive unterschiedlich zu sein. Während die Adsorptionswärme von Aceton kaum durch die polaren Oberflächengruppen beeinflusst zu sein scheint und der Einfluss der strukturellen Eigenschaften die Adsorption dominiert, bilden diese für n-Heptan aufgrund von zusätzlichen Induktionswechselwirkungen die energetisch wertvollsten Adsorptionsplätze, die bereits bei geringen Beladungen besetzt werden. Für Toluol konnte anhand dieser Studie keine eindeutige Aussage getroffen werden. Der Adsorptionsmechanismus der Adsorptive scheint sich zudem darin zu unterscheiden, dass Aceton einen vorwiegend sukzessiven Porenfüllungsmechanismus besitzt, während n-Heptan gleichzeitig in Poren mit unterschiedlicher Weite zu adsorbieren scheint. Der Porenfüllungsmechanismus von Toluol scheint eine Zwischenstufe der beiden Adsorptive zu sein.

4.1.2 Chemische Oxidation und thermische Reduktion einer kokosnussbasierten Aktivkohle

Anhand der chemischen Oxidation der Basisaktivkohle GCN 830 + mit unterschiedlich konzentrierter Salpetersäure (2 M, 6 M und 10 M) sowie einer thermischen Reduktion unter Stickstoff bei 900 °C, wurde gezielt die Oberflächenchemie verändert und der Einfluss auf das Adsorptionsverhalten untersucht.

Strukturelle und chemische Eigenschaften

Die Ergebnisse der Gassorption (Tabelle 13 und Abbildung 28) zeigen, dass die strukturellen Eigenschaften der Aktivkohlen weitestgehend beibehalten wurden. Die Aktivkohlen sind fast ausschließlich mikroporös und besitzen nur einen kleinen Anteil schmaler Mesoporen.

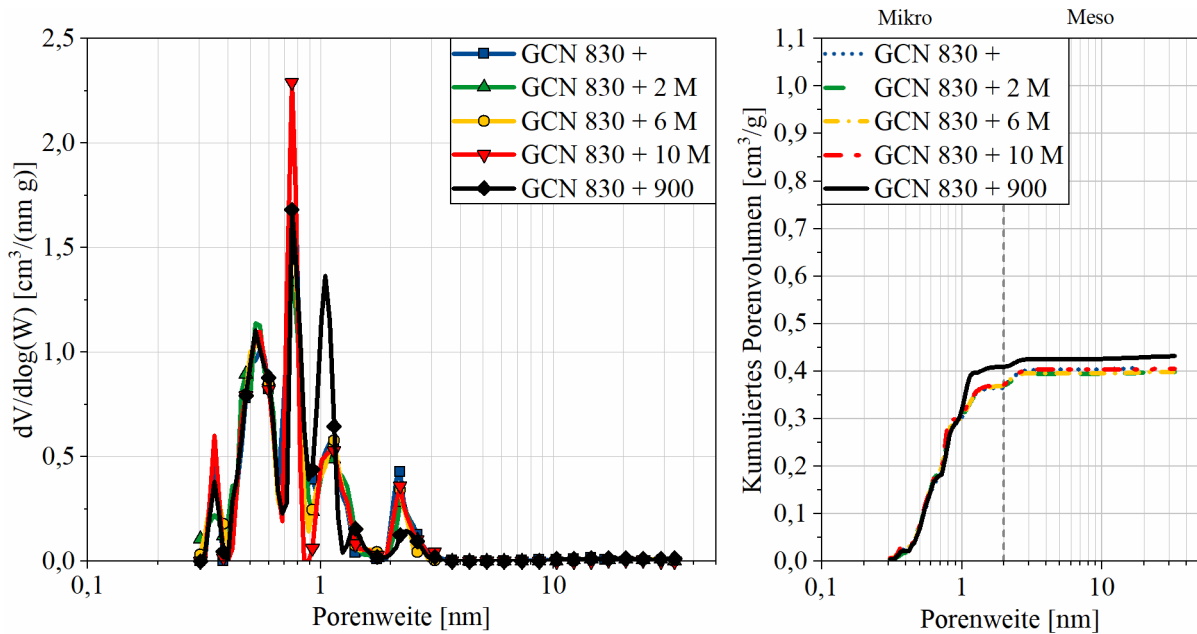
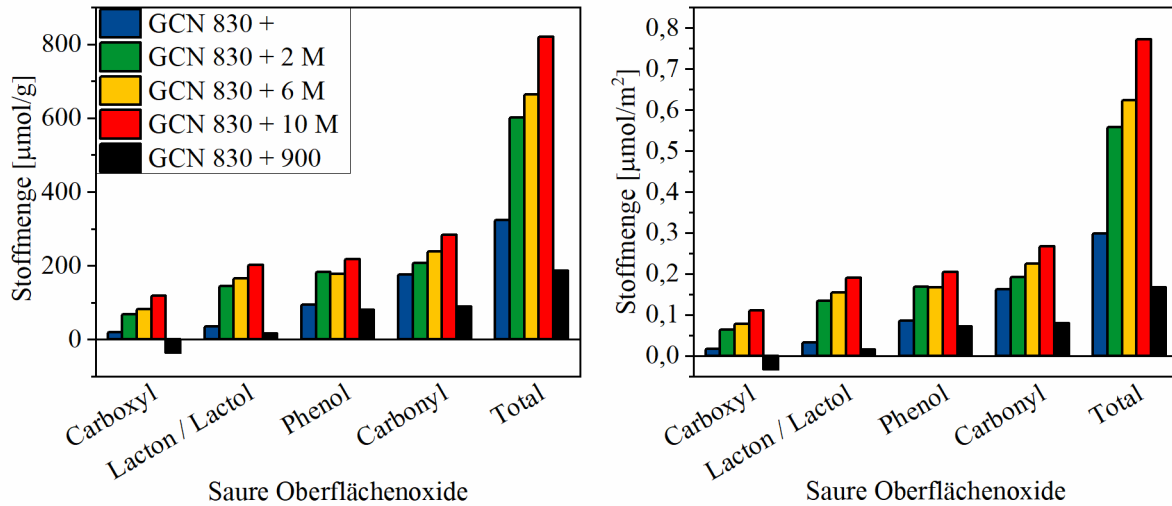


Abbildung 28: Porenweitenverteilung der chemischen und thermischen Modifikation der Aktivkohle GCN 830 +

Die chemische Modifikation erhöhte den Sauerstoffgehalt von 2,8 % (GCN 830 +) auf maximal 8,5 % (GCN 830 + 6 M), während der Kohlenstoffgehalt von 96 % auf bis zu 92,7 % reduziert wurde. Die Zunahme der oxidischen Gruppen zeigt auch die Boehm Titration (Abbildung 29). Dabei steigt die Anzahl aller sauren Oberflächenoxide mit der verwendeten Säurekonzentration. Die einzige Ausnahme stellen die Anzahl der Phenol-Gruppen bei der GCN 830 + 2 M und der GCN 830 + 6 M dar, die nahezu identische Werte besitzen. Insgesamt zeigt sich ein größerer Unterschied der sOx_g zum Basismaterial als zwischen den mit Salpetersäure modifizierten Aktivkohlen. Die gleichen Trends zeigen sich, aufgrund der nahezu identischen strukturellen Eigenschaften, auch bei den sOx_m . Einzig bei der Aktivkohle GCN 830 + 10 M passen die Ergebnisse der Elementaranalyse und der Boehm Titration nicht zusammen. Der Sauerstoffgehalt ist mit 6,9 % geringer als bei der GCN 830 + 6 M, während die Stoffmenge aller sauren Oberflächenoxide bei der GCN 830 + 10 M mit $820 \mu\text{mol/g}$ die höchste Anzahl an sOx_g und somit die höchste vermutete Oberflächenpolarität aufweist. Die Abweichung könnte darauf zurückzuführen sein, dass ein Teil der Sauerstoffatome nicht zugänglich ist. Somit können diese in der Elementaranalyse jedoch nicht bei der Boehm Titration detektiert werden kann.

Tabelle 13: Eigenschaften der Materialien der chemischen und thermischen Modifikation der Aktivkohle GCN 830 +

	V_p [cm ³ /g]	V_{mikro} [cm ³ /g]	A_{BET} [m ²]	C [%]	H [%]	O [%]	Asche [%]
GCN 830 +	0,46	0,43	1087	96,0	0,2	2,8	1,0
GCN 830 + 2 M	0,45	0,42	1078	93,7	0,0	4,3	2,0
GCN 830 + 6 M	0,44	0,42	1064	91,7	0,0	8,5	0,0
GCN 830 + 10 M	0,44	0,42	1062	92,5	0,2	6,9	0,0
GCN 830 + 900	0,47	0,45	1120	96,1	0,2	2,0	1,7

**Abbildung 29: Anzahl der sauren Oberflächenoxide bezogen auf die Adsorbensmasse in $\mu\text{mol/g}$ (links) und der sauren Oberflächenoxide bezogen auf die Adsorbensoberfläche $\mu\text{mol/m}^2$ (rechts) der Materialien aus der Aktivierungsstudie**

Durch die thermische Modifikation wurde der Sauerstoffgehalt der Basisaktivkohle auf 2 % bei der GCN 830 + 900 gesenkt. Auch die niedrigeren sOx_g ($186 \mu\text{mol/g}$), die aus einer Abnahme aller sauren Oberflächenoxide resultiert, deuten auf eine geringere Oberflächenpolarität hin. Aufgrund des negativen Basenverbrauchs der Natriumhydrogencarbonat konnten keine Carboxylgruppen nachgewiesen werden. Der Aschegehalte beträgt bei allen Aktivkohlen maximal 2 %.

Exzessisothermen

Die Exzessisothermen (Abbildung 30) zeigen ein durch die Modifikation verändertes Verhältnis der Bindungsstellenanteile. Die Exzessisothermen der säuremodifizierten Aktivkohlen zeigen untereinander im Verlauf und bei den AP_c nur geringe Unterschiede, die Abweichungen zum Basismaterial fallen stärker aus. Dies liegt darin begründet, dass die sOx_m der säuremodifizierten Aktivkohlen nur geringe Differenzen aufweisen, während der Unterschied zum

Basismaterial deutlich ausgeprägter ist. Mit zunehmendem sOx_m ist eine zunehmende Adsorption des polaren Acetons zu beobachten.

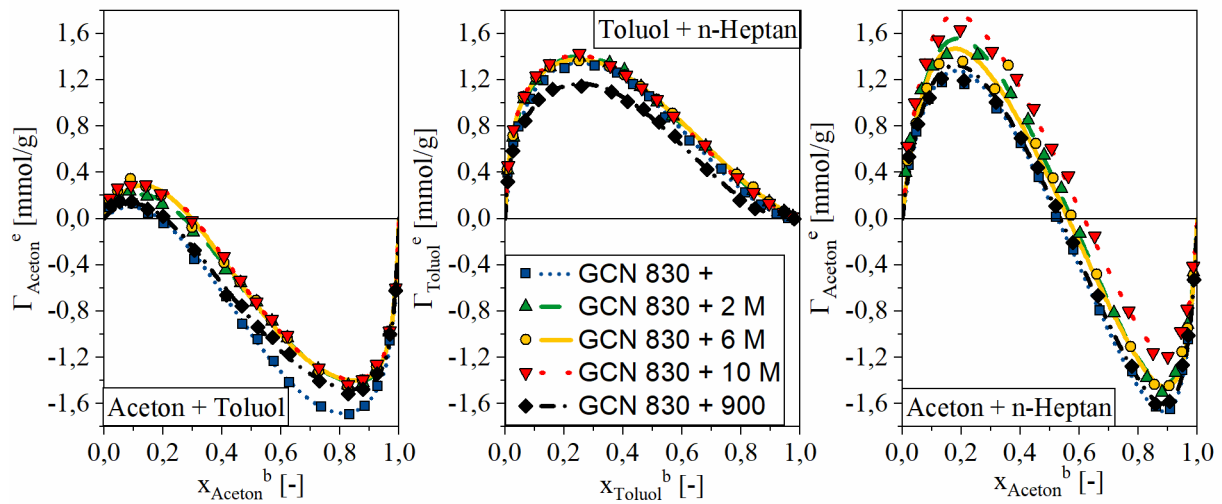


Abbildung 30: Exzessisothermen der Materialien der chemischen und thermischen Modifikation GCN 830 +

Im Stoffsystem Aceton + Toluol tritt eine Verschiebung der azeotropen Punkte von 0,23 (GCN 830 +) auf 0,31 (GCN 830 + 10 M) auf. Im Stoffsystem Aceton + n-Heptan verschiebt sich der azeotrope Punkt von 0,54 auf 0,62. Auch im Stoffsystem Toluol + n-Heptan zeigt sich im Zuge der Modifikation eine leichte Verschiebung der azeotropen Punkte zu höheren Molenbrüchen, allerdings liegen die Unterschiede der mit Salpetersäure modifizierten Aktivkohlen innerhalb der Messunsicherheit.

Tabelle 14: Berechnete azeotrope Punkte und Steigungen der Materialien der chemischen und thermischen Modifikation der Aktivkohle GCN 830 +

Aktivkohle	AP _c [-]			Steigung Γ ^s [mmol/g]		
Stoffsystem	A + T	T + H	A + H	A + T	T + H	A + H
GCN 830 +	0,23	0,89	0,54	-3,64	-2,67	-6,21
GCN 830 + 2 M	0,29	0,92	0,57	-3,25	-2,54	-5,72
GCN 830 + 6 M	0,30	0,94	0,56	-3,51	-2,47	-5,44
GCN 830 + 10 M	0,31	0,92	0,62	-3,55	-2,56	-5,44
GCN 830 + 900	0,23	0,87	0,54	-3,22	-2,29	-5,57

Aus den Exzessisothermen in den Stoffsystemen Toluol + n-Heptan und Aceton + n-Heptan geht hervor, dass der Anteil der unpolaren Bindungsstellen durch die Modifikation abgenommen hat. Daher ist davon auszugehen, dass sich die neuen sauren Oberflächenoxide überwiegend an den unpolaren Oberflächengruppen bilden. Die Steigung der linearen Bereiche in allen Systemen ist nahezu identisch. Dies zeigt, dass die Steigung primär von den strukturellen Eigenschaften beeinflusst wird und die chemischen Eigenschaften dabei eine untergeordnete

Rolle spielen bzw. die Unterschiede in der Oberflächenchemie zu gering sind, um einen signifikanten Einfluss auf die Steigung zu haben.

Die thermische Modifikation führte zu keiner signifikanten Verschiebung der azeotropen Punkte in den Stoffsystemen Aceton + Toluol und Aceton + n-Heptan. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Differenz der sOx_m zur Basisprobe deutlich geringer ist als die Differenz des Basismaterials zu den säuremodifizierten Proben. Die Änderung der Oberflächenchemie scheint nicht ausgeprägt genug zu sein, um in den beiden Stoffsystemen die Adsorption messbar zu verändern. Die thermische Modifikation führte im Stoffsystem Toluol + n-Heptan zu einer leichten Rechtsverschiebung des azeotropen Punktes und somit zu einem größeren Anteil an unpolaren Bindungsstellen. Dies weist darauf hin, dass sich an den durch thermische Abspaltung der sauren Oberflächenoxide entstehenden Fehlstellen auch unpolare Oberflächengruppen bilden.

Adsorptionswärmen

Die chemische Modifikation verändert für Toluol und n-Heptan die energetische Wertigkeit der Adsorptionsplätze (Abbildung 31 und Abbildung 32). Es ist zu beachten, dass der Unterschied der Adsorptionswärmen zum Teil kleiner ist, als die in Wiederholungsmessungen festgestellten Messunsicherheiten. Dennoch lassen sich einige Trends aus den Daten ableiten und Aussagen bekräftigen.

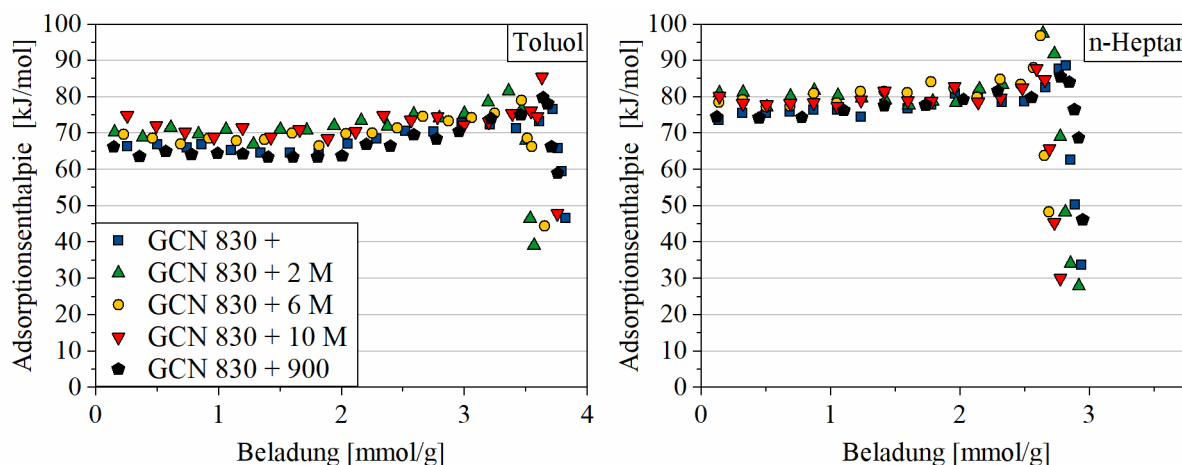


Abbildung 31: Adsorptionswärmen von Toluol und n-Heptan der Materialien der chemischen und thermischen Modifikation der Aktivkohle GCN 830 +

Bei n-Heptan wird der Einfluss der Oberflächenchemie erneut bei niedrigen Beladungen sichtbar. Aufgrund der höheren Anzahl der sOx_g der mit Salpetersäure modifizierten Aktivkohlen liegen ihre Adsorptionswärmen über denen der GCN 830 + und der GCN 830 + 900. Bei hohen Beladungen werden die Adsorptionswärmen maßgeblich von den strukturellen Eigenschaften geprägt und verlaufen daher nahezu deckungsgleich. Die Adsorptionswärme ist zudem über

weite Bereiche nahezu konstant (ca. 80 kJ/mol). Abnehmende Beiträge der Wechselwirkungen mit der Porenoberfläche werden in diesem Beladungsbereich durch die zunehmende Stärke der lateralen Wechselwirkungen kompensiert. Zusätzlich ist es möglich, dass die Adsorption simultan in Poren unterschiedlicher Weite stattfindet, dies würde zu einer konstanten Adsorptionswärme beitragen. Infolge zunehmender lateraler Wechselwirkungen kommt es bei weiterer Beladungszunahme nahe der maximalen Beladung zu einem leichten Anstieg der Adsorptionswärme.

Die Adsorptionswärmen von Toluol bleiben zunächst annähernd konstant bis sie ab einer Beladung von etwa 2 mmol/g infolge von lateralen Wechselwirkungen steigen. Bei hohen Beladungen sinken sie aufgrund von abnehmenden Wechselwirkungen mit dem Adsorbens und nähern sich der Verdampfungsenthalpie an. Konträr zu n-Heptan zeigen sich bei Toluol Differenzen der Adsorptionswärmen nicht ausschließlich bei den ersten zwei bis drei Messpunkten, am deutlichsten sind die Unterschiede zwischen der Aktivkohle mit dem höchsten Anteil an polaren Gruppen und der höchsten sOx_m (GCN 830 + 10 M) und den Aktivkohlen mit dem niedrigsten Anteil an polaren Gruppen und den niedrigsten sOx_m (GCN 830 +/- GCN 830 + 900). Die Adsorptionswärme der chemisch modifizierten Aktivkohle liegt bis zu einer Beladung von etwa 2,5 mmol/g über der der thermisch aktivierten und der Basisaktivkohle. Dies deutet darauf hin, dass der höhere Anteil an polaren Oberflächengruppen und die höheren sOx_m zu höheren Adsorptionswärmen der GCN 830 + 10 M führen und somit polare Oberflächengruppen eine höhere energetische Wertigkeit für Toluol besitzen als aromatische. Es ist wahrscheinlich, dass der energetische Unterschied für Toluol für die beiden Gruppen geringer ausgeprägt ist als bei n-Heptan und die polaren Gruppen aus diesem Grund nicht alle direkt zu Beginn, sondern nach und nach mit steigender Beladung besetzt werden. Aus diesem Grund unterscheiden sich die Adsorptionswärmen wahrscheinlich über einen breiteren Beladungsbereich als bei n-Heptan. Bei hohen Beladungen zeigen sich nahezu keine Unterschiede mehr zwischen den Adsorptionswärmen, da der aufgrund der vorherrschenden Mehrschichtadsorption die Oberflächenchemie eine untergeordnete Rolle spielt.

Aceton erreicht die höchsten Adsorptionswärmen bei niedrigen Beladungen, die mit zunehmender Beladung sinken. Direkt vor Erreichen der Sättigung kommt es zu einem leichten Anstieg der Adsorptionswärmen. Die Adsorptionswärmen aller Proben liegen nahezu deckungsgleich, dies zeigt, dass sOx_g nicht maßgeblich für die Höhe der Adsorptionswärme ist. Zwar stellen bei vollständig desorbierten Aktivkohlen die sauren Oberflächenoxide in Mikroporen wahrscheinlich die energetisch wertvollsten Adsorptionsplätze dar, sobald einige

Moleküle adsorbiert sind, werden jedoch auch benachbarte Plätze, zu einem oder mehr Acetonmolekülen energetisch stark aufgewertet. Es zeigt sich eine ausgeprägtere energetische Heterogenität als bei den anderen Adsorptiven, die die sukzessive Adsorption von Aceton in größer werdenden Poren bekräftigt.

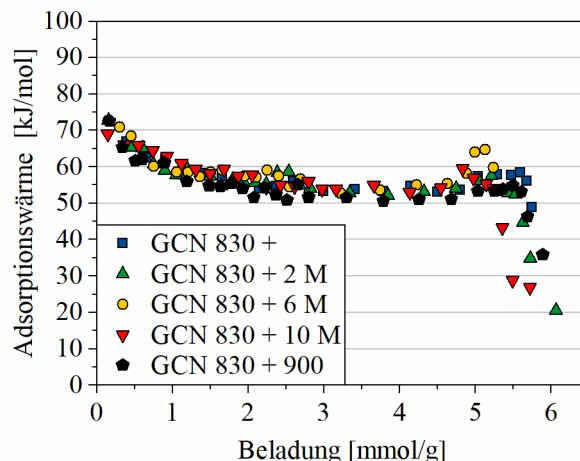


Abbildung 32: Adsorptionswärmen von Aceton Materialien der chemischen und thermischen Modifikation der Aktivkohle GCN 830 +

Die chemische Modifikation der Aktivkohle GCN 830 + bei gleichzeitiger Beibehaltung der strukturellen Eigenschaften ermöglichte es, den Einfluss der Oberflächenchemie auf die Adsorption an kokosnussbasierten Aktivkohlen herauszuarbeiten. Die Veränderung der chemischen Eigenschaften ließ sich sowohl mittels Boehm Titration als auch Exzessisothermen zuverlässig bestimmen. Anhand von Exzessisothermen konnte gezeigt werden, dass die zusätzlichen polaren Gruppen, die durch Modifikation mit Salpetersäure entstehen, wahrscheinlich primär an unpolaren Gruppen entstehen. Anhand der gemessenen Adsorptionswärmen wird vermutet, dass die polaren Gruppen von n-Heptan direkt zu Beginn besetzt werden, während diese die Adsorption bei höheren Beladungen die Adsorption kaum beeinflussen. Bei der Adsorption von Toluol scheinen die polaren Gruppen die Adsorptionswärme über einen breiteren Beladungsbereich zu beeinflussen und zu höheren Adsorptionswärmen zu führen. Die Ergebnisse bestätigen, dass die polaren Gruppen einen untergeordneten Einfluss auf die Adsorption von Aceton haben und eine sukzessive Adsorption in Poren steigender Weite stattfindet, die von strukturellen Einflüssen dominiert wird.

4.1.3 Thermische Reduktion von Holzkohlen

Durch die thermische Modifikation konnte die Oberflächenchemie der GCN 830 + aufgrund der bereits niedrigen sOx_g nur geringfügig verändert werden. Eine größere Änderung wurde durch die thermische Reduktion der mit Phosphorsäure aktivierten Holzaktivkohlen C-Gran und CSC AK 10 thermisch erwartet.

Strukturelle und chemische Eigenschaften

In ihren strukturellen Eigenschaften unterscheiden sich die Basisaktivkohlen deutlich von den bisher überwiegend mikroporösen Aktivkohlen. Bei vergleichbaren spezifischen Oberflächen weisen sie deutlich höhere Porenvolumina auf. Die Porenweitenverteilung (Abbildung 34) zeigt, dass beide Holzaktivkohlen über eine ausgeprägte Mesoporosität verfügen, deren Anteil laut dem kumulativen Porenvolumen mehr als 50 % des Gesamtporenvolumens ausmacht. Während die bisher betrachteten Aktivkohlen größtenteils kleine Mesoporen (< 3 nm) aufweisen, ist der Großteil der Mesoporen der Basisaktivkohlen breiter.

Tabelle 15: Eigenschaften der Basisholzaktivkohlen und der thermisch reduzierten Materialien

	V_p [cm ³ /g]	V_{mikro} [cm ³ /g]	A_{BET} [m ²]	C [%]	H [%]	O [%]	Asche [%]
C-Gran	1,03	0,47	1215	71,6	2,6	17,0	8,8
C-Gran 900	0,71	0,33	853	84,8	0,9	6,8	7,5
CSC AK 10	0,83	0,43	1116	70,2	2,5	20,4	6,9
CSC AK 10 900	0,71	0,38	980	85,3	0,6	8,2	5,4

Die Basisaktivkohlen C-Gran und CSC AK 10 weisen mit 20,4 % beziehungsweise 17 % einen signifikant höheren Sauerstoffgehalt auf als die bisher betrachteten Aktivkohlen (Tabelle 15). Die sOx_g (Abbildung 33) sind mit 2097 und 1857 $\mu\text{mol/g}$ um etwa den Faktor sechs höher als die sOx_g der GCN 830 +. Dies lässt eine deutlich höhere Oberflächenpolarität erwarten.

Durch die thermische Reduktion wurde der Sauerstoffgehalt auf 6,8 % bei der C-Gran 900 und auf 8,2 % bei der CSC AK 10 900 gesenkt. Die Anzahl an sauren Oberflächenoxiden wurde auf 659 beziehungsweise 1164 $\mu\text{mol/g}$ verringert. Gleichzeitig kam es zu einer Reduktion des Wasserstoffgehalts während der Kohlenstoffanteil stieg.

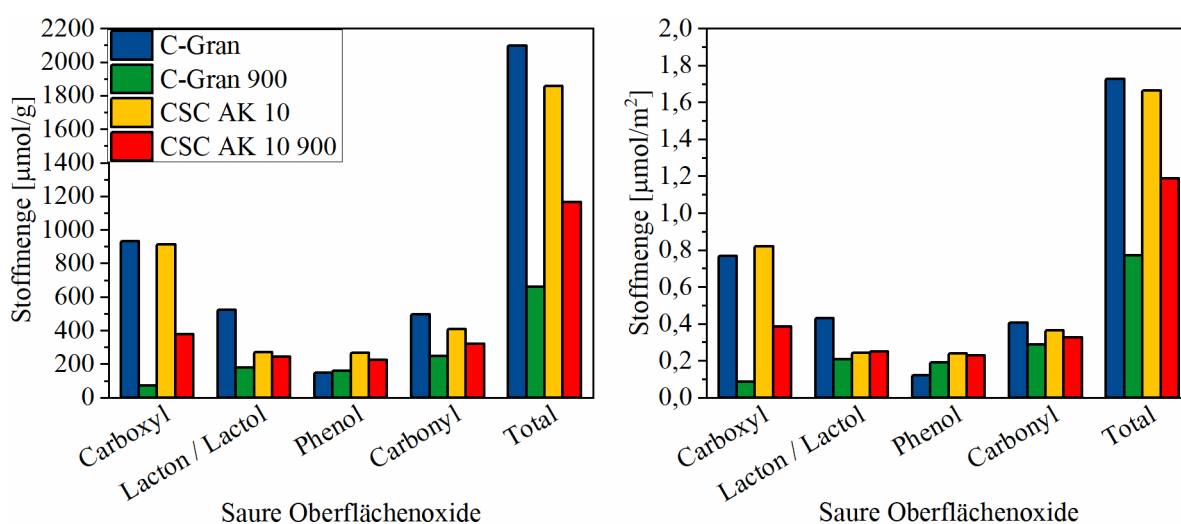


Abbildung 33: Anzahl der sauren Oberflächenoxide bezogen auf die Adsorbensmasse in $\mu\text{mol/g}$ (links) und bezogen auf die Adsorbensoberfläche in $\mu\text{mol/m}^2$ (rechts) der Aktivkohlen auf Holzbasis

Durch die Modifikation sank der Aschegehalt. Zum einen können flüchtige Aschebestandteile während der Modifikation ausgetragen worden sein. Zum anderen kann es zu einer Reduktion von nicht erfassten Elementen wie Phosphor gekommen sein.

Die hohe Differenz der sOx_g resultiert bei der C-Gran aus einer starken Abnahme der Carboxyl-, Lacton-/Lactol- und Carbonylgruppen, während die Anzahl der Phenol-Gruppen leicht stieg. Bei der CSC AK 10 ist bei allen funktionellen Gruppen eine Abnahme zu beobachten, wobei die Verringerung der sOx_g im Vergleich zur C-Gran schwächer ausgeprägt ist. Bei den Aktivkohlen stellen - mit Ausnahme der C-Gran 900 - die Carboxylgruppen das am häufigsten vertretene Oberflächenoxid dar. Bezogen auf die Oberfläche besitzt die C-Gran mit $1,73 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ leicht höhere sOx_m als die CSC AK 10 mit $1,66 \mu\text{mol}/\text{m}^2$. Die thermisch aktivierten Aktivkohlen besitzen deutlich geringere sOx_m . Die sOx_m der C-Gran 900 liegen mit $0,77 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ deutlich unter denen der CSC AK 10 900 mit $1,19 \mu\text{mol}/\text{m}^2$. Der große Unterschied resultiert primär aus den Werten der Carboxylgruppen. Diese sind jedoch möglicherweise, aufgrund von vorhandenen alkalischen Aschebestandteilen, nicht zuverlässig bestimmbar.

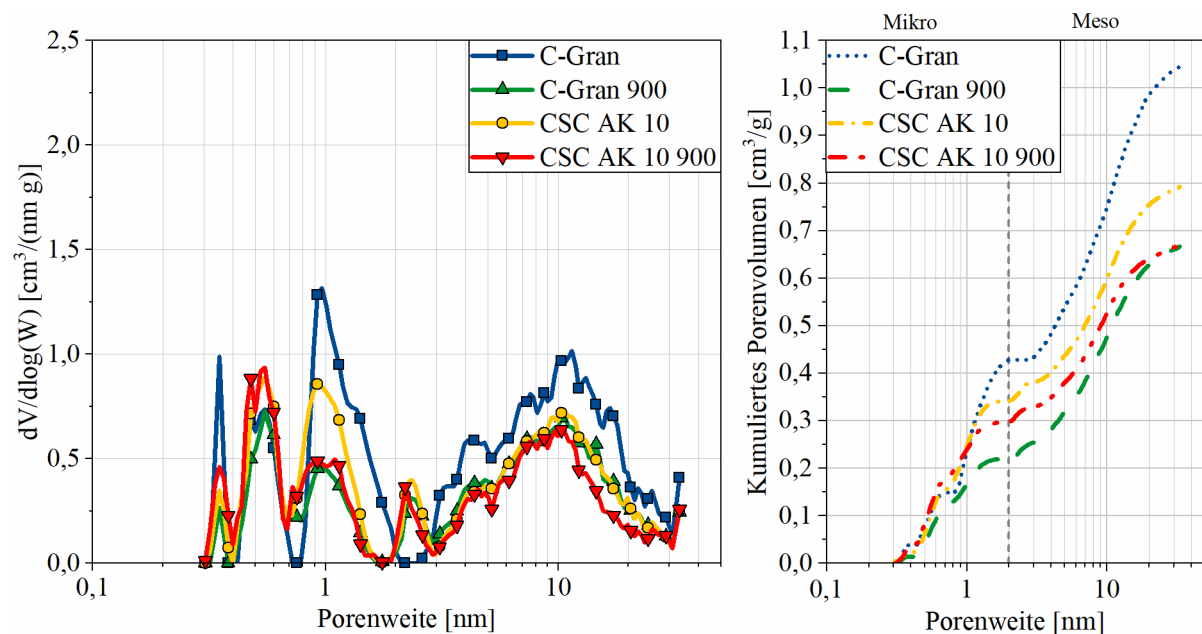


Abbildung 34: Porenweitenverteilung (links) und kumulatives Porenvolumen (rechts) der Basisholzkohlen und der thermisch reduzierten Materialien

Die thermische Reduktion führte auch zu einer Veränderung der Porenstruktur. So nimmt sowohl das (Mikro)Porenvolumen als auch die spezifische Oberfläche bei der C-Gran um etwa 30 % und bei der CSC AK 10 um 15 % ab. Der gleiche Trend spiegelt sich auch in der Porenweitenverteilung und dem kumulativen Porenvolumen wider (Abbildung 34). Bei der C-Gran kommt es bei nahezu allen Porenweiten zu einer Verringerung des Porenvolumens. Bei der CSC AK 10 zeigt sich eine weniger ausgeprägte Veränderung, bei der insbesondere das

Volumen von Mikroporen $> 0,8$ nm und das Volumen der Mesoporen > 10 nm sinkt. Die Aktivkohlen C-Gran 900 und CSC AK 10 900 weisen nahezu dasselbe Gesamtporenvolumen auf, während der Mikroporenanteil bei der CSC AK 10 900 jedoch deutlich höher ist. Alle Aktivkohlen besitzen bis zum doppelten kinetischen Durchmesser der Probemoleküle (ca. 0,8 nm) vergleichbare kumulative Porenvolumina, die Aktivkohlen CSC AK 10, CSC AK 10 900 und C-Gran sind in ihren Porenvolumina sogar bis über eine Porenweite von 1 nm vergleichbar.

Die deutliche Änderung der strukturellen Eigenschaften infolge der thermischen Modifikation kann mit dem Herstellungsverfahren der Basisaktivkohlen begründet werden. Bei der chemischen Aktivierung mit Phosphorsäure entstehen bei Temperaturen zwischen 150 und 450 °C Phosphatestervernetzungen. Bei weiterer Temperaturerhöhung brechen diese Vernetzungen und die Struktur zieht sich zusammen. Infolge der Kontraktion verringert sich die Partikelgröße und resultiert in einer Verringerung des Porenvolumens. Mit 900 °C ist die Temperatur während der Modifikation deutlich höher als bei der Aktivierung, wodurch eine Kontraktion der Aktivkohlepartikel hervorgerufen wird.

Exzessisothermen

In allen Exzessisothermen (Abbildung 35) spiegelt sich die deutliche Änderung der strukturellen und oberflächenchemischen Eigenschaften wider.

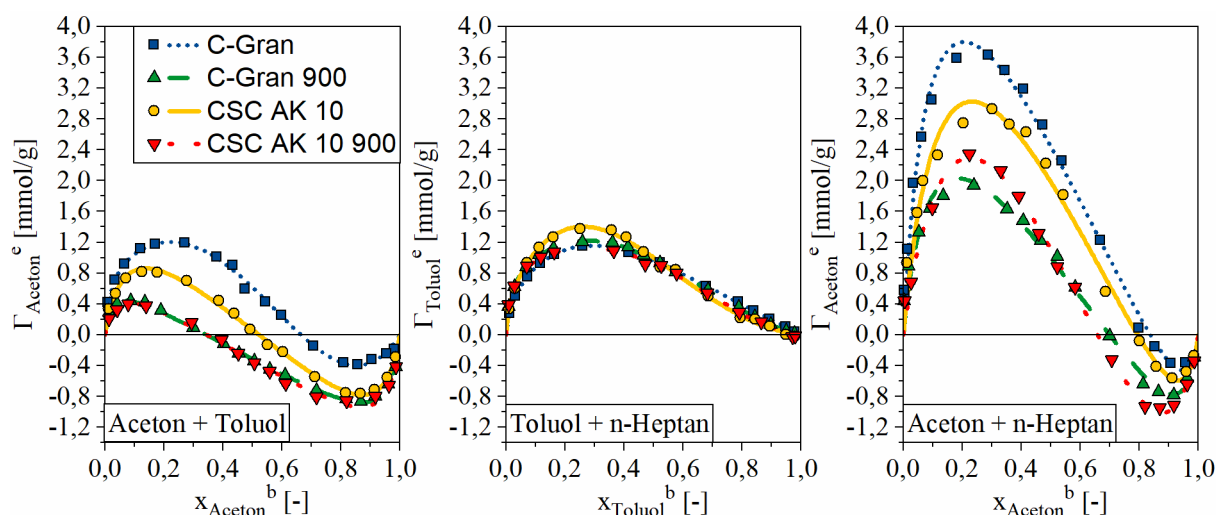


Abbildung 35: Exzessisothermen der Basisholzaktivkohlen und der thermisch reduzierten Aktivkohlen

Im Stoffsystem Toluol + n-Heptan zeigen alle Aktivkohlen einen ähnlichen Verlauf mit einer dominierenden Adsorption des Toluols. Die aus den linearen Bereichen bestimmten azeotropen Punkte zeigen dabei Unterschiede. Während die C-Gran mit einem AP_c^{T+H} von 1 ausschließlich aromatische Bindungsstellen aufweist, verfügt die CSC AK 10 mit einem AP_c^{T+H} von 0,86 auch über unpolare Bindungsstellen. Durch die thermische Reduktion gleichen sich die Anteile der

unpolaren Bindungsstellen mit einem AP_c^{T+H} von 0,94 bei der C-Gran 900 und einem AP_c^{T+H} von 0,92 bei der CSC AK 10 900 an. Die modifizierten Aktivkohlen besitzen ähnliche Steigungen des linearen Bereichs, die auf ähnliche strukturelle Eigenschaften zurückgeführt werden können. Im Vergleich dazu ist die Steigung der CSC AK 10 aufgrund des größeren Porenvolumens und der größeren spezifischen Oberfläche größer. Auffällig ist, dass die C-Gran, trotz des höchsten Porenvolumens und der höchsten spezifischen Oberfläche über die geringste Steigung verfügt. Dies ist vermutlich auf die abweichende Oberflächenchemie zurückzuführen. Da ausschließlich Bindungsstellen für Toluol ermittelt wurden, liegt eine Isotherme des Typs II vor, während die anderen Isothermen dem Typ III entsprechen.

In den Stoffsystemen Aceton + Toluol und Aceton + n-Heptan besitzen alle Aktivkohlen einen höheren Anteil an adsorbiertem Aceton als die bisher betrachteten Aktivkohlen. Ursächlich hierfür sind die hohen sOx_m der holzbasierten Aktivkohlen, die signifikant über den sOx_m der kokosnussbasierten und steinkohlebasieren Aktivkohlen liegen. Die Aktivkohle C-Gran besitzt die stärkste Präferenz für Aceton mit einem AP_c^{A+T} von 0,66 und einem AP_c^{A+H} von 0,83. Die Aktivkohle CSC AK 10 weist im Vergleich geringere sOx_m auf, die in einer niedrigeren Präferenz für Aceton mit einem AP_c^{A+T} von 0,52 und einem AP_c^{A+H} von 0,79 resultieren. Aufgrund der höheren spezifischen Oberfläche und des höheren Porenvolumens sind die linearen Bereiche der C-Gran deutlich steiler.

Tabelle 16: Berechnete azeotrope Punkte und Steigungen der holzbasierten Basisaktivkohlen C-Gran und CSC AK 10 sowie der bei 900 °C thermisch reduzierten Aktivkohlen

Aktivkohle	AP _c [-]			Steigung Γ ^s [mmol/g]		
Stoffsystem	A + T	T + H	A + H	A + T	T + H	A + H
C-Gran	0,66	1,00	0,83	-3,80	-1,98	-7,45
C-Gran 900	0,34	0,94	0,70	-1,99	-2,29	-4,99
CSC AK 10	0,52	0,86	0,79	-2,89	-2,77	-6,96
CSC AK 10 900	0,34	0,92	0,66	-2,13	-2,27	-7,06

Infolge der thermischen Modifikation und der damit verbundenen Verringerung des Porenvolumens sind die linearen Bereiche der thermisch modifizierten Aktivkohlen in den Stoffsystemen Aceton + Toluol und Aceton + n-Heptan weniger steil. Lediglich im Stoffsystem Aceton + n-Heptan unterscheiden sich die Steigungen der CSC AK 10 und CSC AK 10 900 kaum. Durch die thermische Modifikation kommt es für beide Aktivkohlen zu einer Verringerung der sOx_m und folglich im System Aceton + Toluol zu einer Verschiebung der AP_c^{A+T} auf 0,34. Im System Aceton + n-Heptan sinken die AP_c^{A+H} auf 0,7 (C-Gran 900) beziehungsweise 0,66 (CSC AK 10 900).

Der geringere Wert des AP_c^{A+H} bei der Aktivkohle CSC AK 10 900 im Vergleich zur C-Gran 900 ist auf den ersten Blick überraschend, da die CSC AK 10 900 einen deutlich

höheren sOx_m aufweist. Die Erklärung liegt zum einen in den gleichen AP_c^{A+T} und somit den gleichen Anteilen an polaren Oberflächengruppen der Aktivkohlen begründet. Die gleichen AP_c^{A+T} stehen zunächst im Widerspruch zu den Ergebnissen der Boehm Titration, da die beiden Aktivkohlen sehr unterschiedliche sOx_m aufweisen. Die Unterschiede resultieren primär aus der großen Differenz der Carboxylgruppen, die vermutlich von basischen Aschebestandteilen beeinflusst sind und somit nicht zuverlässig bestimmbar sind. Die anderen sauren Oberflächenoxide weisen für beide Aktivkohlen vergleichbare flächenbezogene Werte auf. Zum anderen besitzt die CSC AK 10 900 eine größere Anzahl an unpolaren Oberflächengruppen (vgl. AP_c^{T+H}), die eine höhere Präferenz des n-Heptans und somit eine stärkere Linksverschiebung des AP_c^{A+H} bewirkt.

Anhand der holzbasierten Aktivkohlen werden die Grenzen der Boehm Titration deutlich. So stellt es sich als Problem dar, dass die Carboxylgruppen nicht verlässlich bestimmt werden können. Es zeigt sich jedoch, dass durch die Messung von Exzessisothermen die Oberflächeneigenschaften sehr präzise abgebildet werden. Die Exzessisothermen erfassen auch den polaren Charakter der Carboxylgruppen, die durch die Boehm Titration nicht zuverlässig abgebildet werden. Anhand der Exzessisothermen werden die polaren Eigenschaften aller polaren Oberflächengruppen als Summenparameter abgebildet. Ist eine weitere Aufgliederung der sauren oxidischen Oberflächengruppen notwendig, ist die Boehm Titration eine gute und sinnvolle Ergänzung.

Adsorptionswärmen

Die Messung der beladungsabhängigen Adsorptionswärmen (Abbildung 36 und Abbildung 37) zeigt, dass die maximale Kapazität für alle Adsorptive mit dem Porenvolumen abnimmt. Aufgrund des identischen Porenvolumens der thermisch modifizierten Aktivkohlen sind auch ihre maximalen Beladungen vergleichbar. Bei nahezu allen Beladungen und bei allen Adsorptiven zeigen sich niedrigere Adsorptionswärmen bei den modifizierten Aktivkohlen als bei den Basisaktivkohlen. Durch die thermische Reduktion hat die energetische Wertigkeit der Adsorptionsplätze für alle Probemoleküle abgenommen. Dies lässt sich bei den drei Adsorptiven auf unterschiedliche Ursachen zurückführen. Bei der Diskussion der Ergebnisse ist zu beachten, dass die holzbasierten Aktivkohlen im Vergleich zu den bisher betrachteten Aktivkohlen über eine stärker ausgeprägte Mesoporesität verfügen und ein Vielfaches an sauren Oberflächenoxiden aufweisen.

Bei Aceton (Abbildung 36) wird erneut die eher sukzessive Porenfüllung sichtbar, die sich in einer mit zunehmender Beladung abnehmenden Adsorptionswärme äußert. Differierende Adsorptionswärmen der Aktivkohlen können größtenteils auf Unterschiede in der Porenweitenverteilung zurückgeführt werden. So zeigen alle Aktivkohlen bei niedrigen Beladungen nahezu deckungsgleiche Adsorptionswärmen, die auf der vergleichbaren Porenweitenverteilung bis 0,8 nm bzw. 1 nm beruht. Ab einer Beladung von 1,8 mmol/g liegt die Adsorptionswärme der C-Gran, aufgrund des höheren Mikroporenanteils, über der Adsorptionswärme der anderen Aktivkohlen. Die höheren Adsorptionswärmen sind wahrscheinlich auch dadurch bedingt, dass die Aktivkohle keinen Anteil an unpolaren Bindungsstellen im Stoffsystem Toluol + n-Heptan aufweist. Daraus folgt, dass die C-Gran fast ausschließlich über polare und aromatische Oberflächengruppen verfügt, mit denen das polare Aceton deutlich stärkere Wechselwirkungen ausbilden kann. Alle anderen Aktivkohlen verfügen über unpolare Oberflächengruppen, die zu niedrigeren Adsorptionswärmen führen. Der Einfluss der unpolaren Oberflächengruppen auf die Adsorptionswärme von Aceton wird ausführlicher anhand der Aktivkohlen auf Steinkohlebasis diskutiert, auf die an dieser Stelle verwiesen sei.

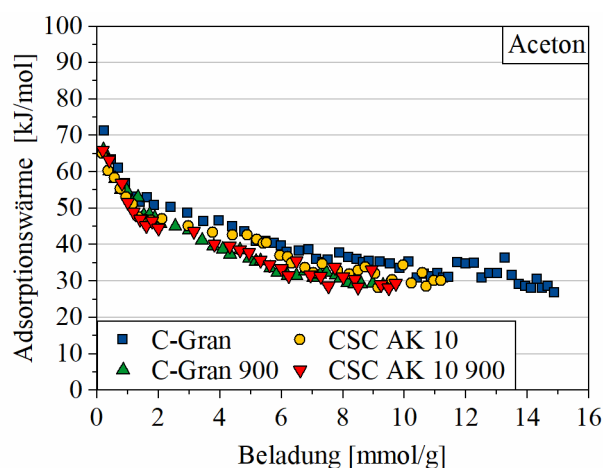


Abbildung 36: Adsorptionswärmen von Aceton an den Basisholzaktivkohlen und der thermisch reduzierten Holzkohlen

Der starke Einfluss der strukturellen Eigenschaften auf die Adsorptionswärmen von Aceton zeigt sich auch anhand der CSC AK 10. Gegenüber den thermisch modifizierten Aktivkohlen zeigt sie aufgrund ihres höheren Mikroporenvolumens bei Beladungen zwischen 3 und 7 mmol/g höhere Adsorptionswärmen. Die thermisch modifizierten Aktivkohlen zeigen lediglich Abweichungen, die in der Größenordnung von Wiederholungsmessungen liegen, obwohl sie Unterschiede in der Porenweitenverteilung aufweisen. Die Unterschiede treten primär bei größeren Mesoporen, in denen lediglich eine Kapillarkondensation des Acetons angenommen wird und bei Poren kleiner 0,6 nm auf, die sich in der Größenordnung des Acetonmoleküls

befinden. Aus diesem Grund stehen diese wahrscheinlich nicht oder nur zum Teil für die Adsorption zur Verfügung. Daraus resultierend weisen beide Aktivkohlen ähnliche Adsorptionswärmen auf. Ab ca. 2/3 der maximalen Beladung liegt bei allen Aktivkohlen die Adsorptionswärme in der Größenordnung der Verdampfungsenthalpie, sodass hier Kapillarkondensation in den Mesoporen der Aktivkohlen angenommen wird. Dass der Anteil der polaren Oberflächengruppen eine untergeordnete Rolle für die Höhe der Adsorptionswärme spielt, zeigt sich in dem Umstand, dass die Basisaktivkohlen nicht wesentlich höhere Adsorptionswärmen als ihre thermisch modifizierten Pendanten aufweisen und die meisten Abweichungen auf strukturelle Unterschiede zurückgeführt werden können.

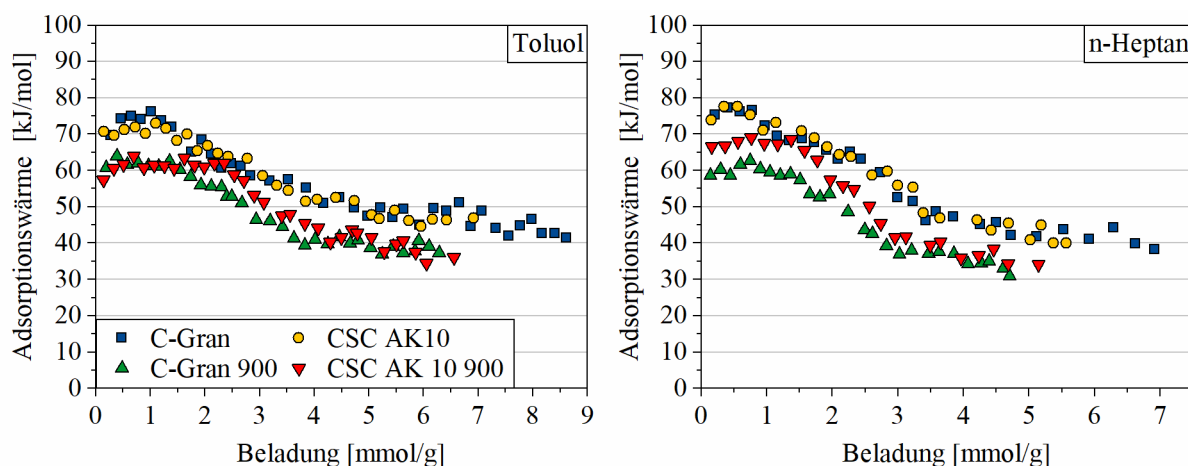


Abbildung 37: Adsorptionswärmen von Toluol und n-Heptan an den Basisholzkohlen und der thermisch reduzierten Holzkohlen

Bei der Adsorption von Toluol und n-Heptan zeigt sich erneut der Einfluss der Oberflächenchemie auf die Adsorptionswärmen. Beide Basisaktivkohlen zeigen nahezu identische Adsorptionswärmen, die aufgrund ihrer höheren sOx_g über den gesamten Beladungsbereich höher als bei den thermisch modifizierten Aktivkohlen sind. Der höhere Anteil an polaren Oberflächengruppen der C-Gran gegenüber der CSC AK 10, wird wahrscheinlich durch ihren höheren Anteil an Mesoporen und die größere Oberfläche auf der sie sich befinden ausgeglichen. Zu Beginn steigt die Adsorptionswärme zunächst, da aufgrund der hohen Anzahl und hohen Dichte an sauren Oberflächenoxiden wahrscheinlich bereits bei geringen Beladungen laterale Wechselwirkungen der auf den polaren Oberflächengruppen adsorbierten Moleküle auftreten. Die mit der steigenden Beladung abnehmende Adsorptionswärme resultiert zum einen daraus, dass die Adsorption mit steigender Beladung zunehmend in breiteren Poren stattfindet. Ein anderer möglicher Grund ist, dass die unterschiedlichen Oberflächenoxide verschiedene energetische Wertigkeiten aufweisen. Aufgrund der hohen sOx_g könnte die unterschiedliche Wertigkeit der Gruppen stärker zum Tragen kommen.

Der Einfluss der strukturellen Unterschiede wird bei den Basisaktivkohlen nur anhand der maximalen Beladung deutlich sichtbar. Ursache hierfür könnte sein, dass die Adsorption unabhängig von der Porenweite überwiegend auf den sauren Oberflächengruppen stattfindet. Aufgrund ihrer großen Anzahl kommt es zu einer Art Verwischungseffekt. Selbst nahe der Sättigung liegen die Adsorptionswärmen deutlich oberhalb der Verdampfungsenthalpien der beiden Adsorptive. Daraus folgt, dass nahezu alle Adsorptionsplätze energetisch aufgewertet sind. Dies schließt auch Adsorptionsplätze in der Mehrschichtadsorption ein. Obwohl eine Kapillarkondensation, mit Adsorptionswärmen in der Größenordnung der Verdampfungsenthalpie, bei mesoporösen Adsorbentien typisch wäre, kann diese an den Basisaktivkohlen für Toluol und n-Heptan nicht festgestellt werden.

Im Gegensatz zu den Basisaktivkohlen zeigen sich bei den thermisch modifizierten Aktivkohlen Unterschiede in den Adsorptionswärmen. Für Toluol weisen beide Aktivkohlen zunächst bis zu einer Beladung von etwa 2 mmol/g aufgrund der ähnlichen Oberflächenchemie und der hohen Übereinstimmung der Porenweitenverteilung ähnliche Adsorptionswärmen auf. Zwischen einer Beladung von 2 und 4 mmol/g liegen die Adsorptionswärmen der CSC AK 10 900 über denen der C-Gran 900. Dies könnte dadurch begründet sein, dass mit steigender Beladung zunehmend polare Gruppen in den Mesoporen besetzt werden. Da der Anteil der Mesoporen bei der C-Gran 900 größer ist, befinden sich in diesen wahrscheinlich auch anteilig mehr polare Gruppen. Hinzu kommt, dass die Mesoporen der C-Gran 900 breiter sind. Beide strukturellen Faktoren führen dazu, dass die Adsorptionsplätze an den polaren Gruppen der C-Gran 900 energetisch geringerwertiger sind. Bei Beladungen > 4 mmol/g nähert sich die Adsorptionswärme für beide Aktivkohlen zunehmend der Verdampfungsenthalpie an. In diesem Bereich findet wahrscheinlich eine Mehrschichtadsorption primär an aromatischen und unpolaren Bereichen in Mesoporen statt, die schließlich in eine Kapillarkondensation übergeht. Aufgrund der geringeren Anzahl und Dichte an polaren Oberflächengruppen im Vergleich zu den Basisaktivkohlen scheinen die Wechselwirkungen mit der Oberfläche weniger weit zu reichen und eine untergeordnete Rolle bei der Mehrschichtadsorption zu spielen.

Bei n-Heptan fallen die Unterschiede zwischen den thermisch modifizierten Aktivkohlen deutlicher aus als bei Toluol. So liegen die Adsorptionswärmen der CSC AK 10 900 bis zu einer Beladung von 1,8 mmol/g etwa 8 kJ/mol über den Adsorptionswärmen der C-Gran 900. Aufgrund der gleichen Anteile der polaren Oberflächengruppen wird davon ausgegangen, dass die Unterschiede primär auf die unterschiedlichen strukturellen Eigenschaften zurückzuführen sind. Die Adsorption findet bei niedrigen Beladungen zuerst überwiegend auf polaren Gruppen

statt, die sich, wie zuvor diskutiert, bei der C-Gran 900 in breiteren Poren befinden und daher zu niedrigeren Adsorptionswärmen führen. Ab einer Beladung von etwa 1,8 mmol/g sinken die Adsorptionswärmen beider Aktivkohlen aufgrund der zunehmenden Adsorption auf aromatischen und unpolaren Gruppen sowie in Poren zunehmender Breite und nähern sich schließlich der Verdampfungsenthalpie an. Ähnlich zu Toluol wird in diesem Bereich (Mehrschicht) Adsorption und Kapillarkondensation angenommen.

Anhand der holzbasierten Aktivkohlen, die eine hohe Oberflächenpolarität und ausgeprägtere Mesoporosität gegenüber den bisher betrachteten steinkohle- und kokosnussbasierten Aktivkohlen besitzen, konnte gezeigt werden, dass sich die polaren Eigenschaften zuverlässiger anhand von Exzessisothermen als mit der Böhm Titration bestimmen lassen. Die hohe Oberflächenpolarität führte dazu, dass alle Aktivkohlen bei den Exzessisothermen in den Systemen Aceton + n-Heptan und Aceton + Toluol hohe Anteile an adsorbiertem Aceton zeigen. Die Steigung der linearen Bereiche im System Toluol + n-Heptan war nicht ausschließlich von den strukturellen Eigenschaften bestimmt. Die Adsorptionswärme von Aceton wird analog zu den steinkohle- und kokosnussbasierten Aktivkohlen von den strukturellen Eigenschaften dominiert und äußert sich in einer vorwiegend sukzessiven Adsorption in Poren mit zunehmender Porenweite. Die Adsorption von Toluol und n-Heptan wird hingegen stark von der Anzahl und Dichte der polaren Oberflächengruppen beeinflusst, da diese mit den Probemolekülen besonders attraktive Wechselwirkungen ausbilden. Bei den sehr hohen Anteilen der polaren Gruppen der Basisaktivkohlen konnte festgestellt werden, dass die Mehrschichtadsorption sowie die Kapillarkondensation bei n-Heptan und Toluol durch einen zusätzlichen energetischen Beitrag der polaren Gruppen überlagert wird, sodass die Adsorptionswärme auch bei Erreichen der Sättigung signifikant höhere Werte als die Verdampfungsenthalpie aufweist.

4.1.4 Aktivkohlen auf Steinkohlebasis

Im Folgenden werden die Ergebnisse von fünf steinkohlebasierten wasserdampfaktivierten Aktivkohlen vorgestellt. Von Cabot Corporation wurde die granuliert Aktivkohle GAC 830 herangezogen. Die anderen Aktivkohlen sind anthrazitbasiert, liegen pelletiert vor und wurden von CarboTech AC GmbH bereitgestellt. Die Aktivkohlen sind in den folgenden Tabellen und Abbildungen aufsteigend nach ihrem Porenvolumen und ihrer spezifischen Oberfläche geordnet.

Strukturelle und chemische Eigenschaften

Tabelle 17 zeigt, dass die Gehalte an Sauerstoff (2,8-4,3 %), Wasserstoff (0,3-0,6 %) und Kohlenstoff (87,2-91,7 %) in der Größenordnung der Materialien aus der Aktivierungsstudie

und der GCN 830 + liegen. Als einzige untersuchte Aktivkohle wies die A 35/4 Schwefel mit einem Anteil von 0,3 % auf. Die abgeschätzten Aschegehalte sind mit 5-8 % vergleichbar zur Aktivierungsstudie.

Tabelle 17: Eigenschaften der steinkohlebasierten Aktivkohlen.

	V_p [cm ³ /g]	V_{mikro} [cm ³ /g]	A_{BET} [m ²]	C [%]	H [%]	O [%]	Asche [%]
CMS H2 55/2	0,30	0,28	712	91,7	0,5	2,8	5,0
CMS H2 47/3	0,45	0,38	980	91,6	0,4	2,8	5,2
GAC 830	0,56	0,39	995	89,5	0,3	4,3	5,9
C 40/4	0,58	0,47	1230	91,0	0,5	2,8	5,7
A 35/4	0,67	0,43	1284	87,2	0,6	3,9	8,0

Die Aktivkohlen weisen niedrige sOx_g von 177-283 $\mu\text{mol/g}$ auf. Die höchste Anzahl an sauren Oberflächenoxiden weist die GAC 830, die niedrigste die A 35/4 auf. Aufgrund von alkalischen Aschebestandteilen konnten, außer bei der GAC 830, keine Carboxylgruppen bestimmt werden. Bezogen auf die spezifische Oberfläche weisen die CMS H2 55/2 und die GAC 830 die höchste Anzahl an sauren Oberflächenoxiden auf, während die A 35/4 den niedrigsten Wert zeigt. Diese Trends sind unabhängig davon, ob die Carboxylgruppen berücksichtigt werden oder nicht. Die sOx_m der von CarboTech bezogenen Aktivkohlen nehmen analog zur Aktivierungsstudie mit zunehmender Aktivierung ab.

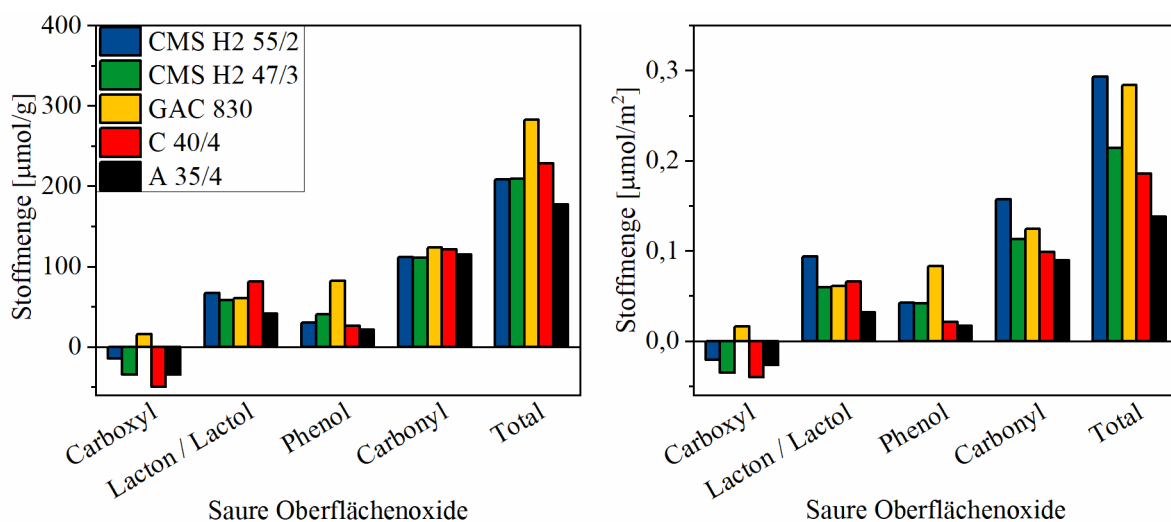


Abbildung 38: Anzahl der sauren Oberflächenoxiden bezogen auf die Adsorbensmasse in $\mu\text{mol/g}$ (links) und der sauren Oberflächenoxiden bezogen auf die Adsorbensoberfläche $\mu\text{mol/m}^2$ (rechts) der steinkohle-basierten Aktivkohlen

Die Aktivkohlen unterscheiden sich stark in ihren strukturellen Eigenschaften (Tabelle 17 und Abbildung 39). Die Aktivkohle CMS H2 55/2 besitzt das geringste Porenvolumen und ist nahezu ausschließlich mikroporös. Von der CMS H2 55/2 über die CMS H2 47/3 und C 40/4 zur A 35/4 nimmt das Mesoporenvolumen und der Mesoporenanteil zu. Ebenso steigt die Weite

der größten Mesoporen. Auch die GAC 830 verfügt über ein ausgeprägtes Mesoporenvolumen. Als einzige der fünf Aktivkohlen besitzt sie ein beträchtliches multimodales Mesoporenvolumen mit Poren > 5 nm. Im Gegensatz zur A 35/4 und C 40/4, die ebenfalls über einen großen Anteil an Mesoporen verfügen, besitzt die GAC 830 nur einen geringen Anteil an Mesoporen < 5 nm.

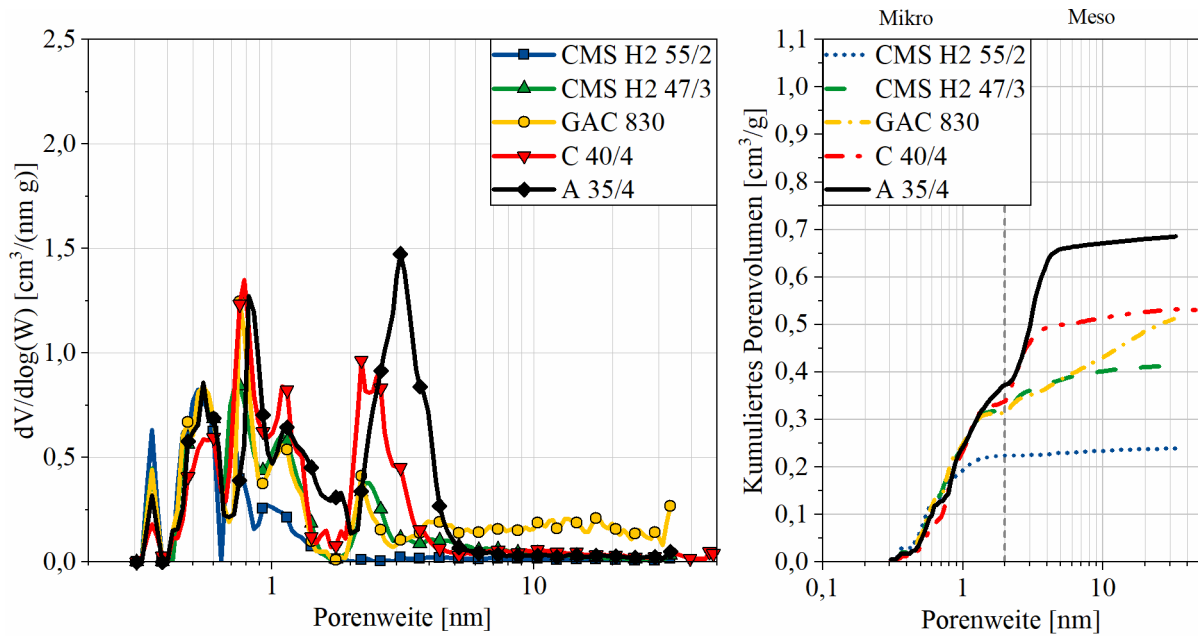


Abbildung 39: Porenweitenverteilung (links) und kumuliertes Porenvolumen (rechts) der steinkohle-basierten Aktivkohlen

Exzessisothermen

Die Exzessisothermen (Abbildung 40) zeigen einen mit steigendem Porenvolumen sinkenden Anteil an adsorbiertem Aceton im System Aceton + Toluol (Tabelle 18). Nur die C 40/4 zeigt eine geringfügig höhere Präferenz für Toluol als die stärker aktivierte A 35/4. Der Trend kann mit der steigenden Carbonisierung mit zunehmender Aktivierung begründet werden. Die Ergebnisse zeigen erneut, dass die sOx_m nur bedingt Rückschlüsse auf das Adsorptionsverhalten zulassen. Zwar zeigt die CMS H2 55/2 - wie bereits anhand der höchsten sOx_m vermutet werden konnte - den höchsten AP_c^{A+T} , doch weist die GAC 830 trotz ähnlicher Werte, nur den dritthöchsten AP_c^{A+T} auf. In den vorangegangenen Studien konnte für das Stoffsystem Aceton + Toluol herausgearbeitet werden, dass sich der lineare Bereich mit steigender A_{BET} aufsteilt. In der vorliegenden Studie trifft dies nicht uneingeschränkt zu. Die Aktivkohle CMS H2 47/3 besitzt den steilsten linearen Bereich, obwohl die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen die zweitkleinsten Werte aufweisen. Für die anderen Aktivkohlen ist dieser Trend jedoch erfüllt. Dies lässt vermuten, dass es weitere Einflussfaktoren wie beispielsweise die Porengrößen-

verteilung oder sehr unterschiedliche Anteile an unpolaren Gruppen gibt, die bei den vorausgegangenen sehr systematischen Studien nicht zum Tragen gekommen sind. Dieser Umstand ist noch nicht vollständig verstanden und Bedarf weiterer Forschung.

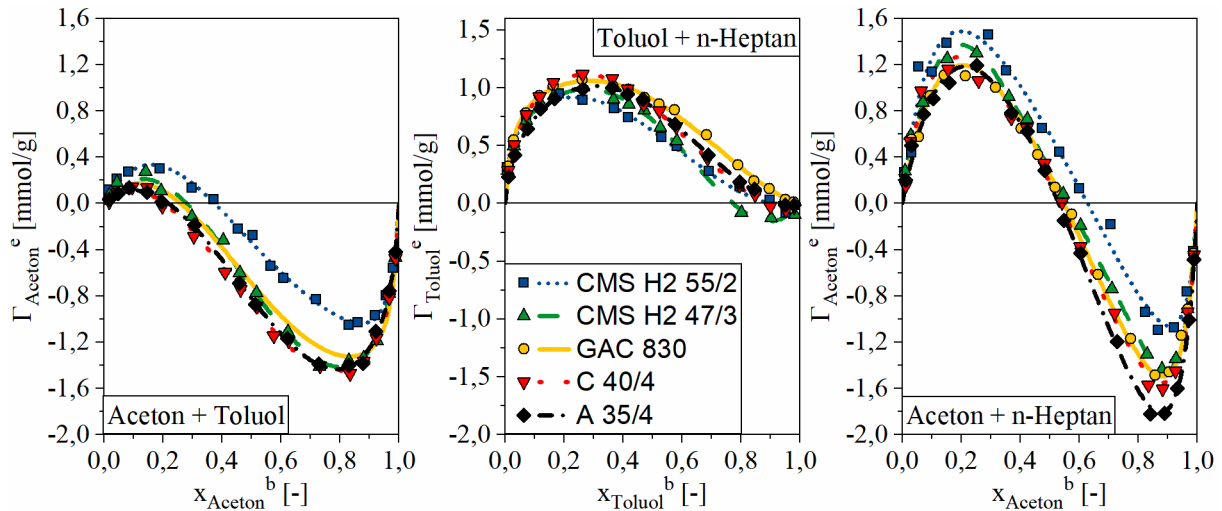


Abbildung 40: Exzessisothermen der steinkohlebasierten Aktivkohlen

Die CMS H2 47/3 zeigt auch im Stoffsystem Toluol + n-Heptan ein von den anderen Aktivkohlen abweichendes Adsorptionsverhalten. Sie weist mit einem AP_c^{T+H} von 0,77 den höchsten Anteil an adsorbiertem n-Heptan aller untersuchten Aktivkohlen auf. Mit azeotropen Punkten zwischen 0,83 und 0,88 besitzen auch die anderen Aktivkohlen vergleichsweise hohe Anteile an unpolaren Bindungsstellen. Einzig die GAC 830 verfügt mit einem AP_c^{T+H} von 0,94 über deutlich weniger unpolare Bindungsstellen. In Verbindung mit den mittleren Werten an polaren Bindungsstellen der GAC 830 weist dies auf eine hohe Aromatizität der Oberfläche hin. Die Steigungen der linearen Bereiche zeigen keinen Zusammenhang mit den strukturellen Eigenschaften. Auch in diesem System zeigt die CMS H2 47/3 den steilsten linearen Bereich.

Tabelle 18: Berechnete azeotrope Punkte und Steigungen der steinkohlebasierten Aktivkohlen

Aktivkohle	AP _c [-]			Steigung Γ ^s [mmol/g]		
Stoffsystem	A + T	T + H	A + H	A + T	T + H	A + H
CMS H2 55/2	0,38	0,83	0,63	-2,70	-1,91	-4,77
CMS H2 47/3	0,30	0,77	0,56	-3,57	-2,73	-5,24
GAC 830	0,28	0,94	0,55	-3,08	-2,15	-5,50
C 40/4	0,24	0,84	0,53	-3,31	-2,50	-5,46
A 35/4	0,25	0,88	0,53	-3,32	-2,29	-6,36

Im Stoffsystem Aceton + n-Heptan liegen die AP_c^{A+H} zwischen den AP_c der bisher betrachteten Stoffsysteme, dies spricht erneut für eine nicht selektive Besetzung der aromatischen Oberflächengruppen. Alle Isothermen zeigen eine Adsorptionspräferenz für Aceton. Die höchste Präferenz für Aceton, die auch im Stoffsystem Aceton + Toluol festgestellt wurde, zeigt die

CMS H2 55/2, während die A 35/4 und die C 40/4 die niedrigsten Werte aufweisen. Mit zunehmender spezifischer Oberfläche stellt sich der lineare Bereich auf.

Adsorptionswärmen

Die steinkohlebasierten Aktivkohlen weisen deutliche Unterschiede in ihren Adsorptionswärmen und deren Verläufe auf. Mit steigendem Porenvolumen nimmt die Kapazität für die Adsorptive zu. Eine Ausnahme bildet die GAC 830 deren maximale Beladung für n-Heptan deutlich über der Beladung der C 40/4 liegt, obwohl diese ein kleineres Porenvolumen und eine kleinere spezifische Oberfläche aufweist. Für Toluol weisen beide Aktivkohlen eine vergleichbare Kapazität auf, während für Aceton die Kapazität der GAC 830 deutlich unter der maximalen Kapazität der C 40/4 liegt. Die vom Adsorptiv abhängigen Verhältnisse der Maximalbeladung hängen wahrscheinlich mit den Mesoporen, die größer als 5 nm sind, zusammen. Diese kommen in einem größeren Anteil nur bei der GAC 830 vor. In Poren dieser Größenordnung, finden Wechselwirkungen nur mit einer Porenwand statt, die mit zunehmender Schichtdicke abnehmen. Der entscheidende Unterschied der Adsorptive zur Erklärung des Effekts besteht wahrscheinlich in ihrer unterschiedlichen Polarisierbarkeit: n-Heptan verfügt über die höchste Polarisierbarkeit, die von Toluol liegt etwas niedriger. Aceton besitzt die kleinste Polarisierbarkeit. Die unterschiedlichen Polarisierbarkeiten führen dazu, dass der Einfluss der Porenwand unterschiedlich weit reicht und unterschiedlich starke Dispersions- und Induktionswechselwirkungen ausgebildet werden. Analog zur Polarisierbarkeit nimmt die Reichweite des Einflusses der Porenwand von n-Heptan über Toluol zu Aceton ab. Dies führt dazu, dass die mittlere Dichte von Aceton in Referenz zur Reinstoffflüssigdicke in diesen Poren geringer ist als die mittlere Dichte von n-Heptan in Referenz zur Reinstoffflüssigdicke. Zusätzlich ist es möglich, dass sich die n-Heptan Moleküle in größeren Mesoporen besser zueinander anordnen können als in kleinen schmalen Mesoporen und dies zusätzlich die Dichte erhöht. Beide Effekte führen wahrscheinlich zu den unterschiedlichen Verhältnissen der maximalen Kapazitäten.

Für Aceton (Abbildung 41) wurden maximale Adsorptionswärmen von 55-60 kJ/mol bei niedrigen Beladungen festgestellt, die mit zunehmender Beladung abnehmen. Die Adsorptionswärme nimmt abhängig von der Porenweitenverteilung unterschiedlich stark ab. Je kleiner die Porenweite und je höher der Mikroporenanteil ist, desto höher sind die Adsorptionswärmen im Beladungsplateau. Die Ergebnisse decken sich mit denen der vorausgegangenen Studien. Die CMS H2 55/2 verfügt aufgrund ihres hohen Mikroporenanteils über hohe Adsorptionswärmen, während die Adsorptionswärmen der A 35/4 bereits bei geringen Beladungen deutlich unter

denen der anderen Aktivkohlen liegen. Sie weist neben dem höchsten Mesoporenanteil auch als einzige Aktivkohle einen signifikanten Anteil an großen Mikroporen ($> 1,5$ nm) auf, in denen Aceton bereits bei geringem Druck beginnt zu adsorbieren. Die Adsorptionswärmen der C 40/4 sind bis zu einer Beladung von etwa 2 mmol/g vergleichbar mit den weniger porösen Aktivkohlen, die ebenfalls keine Mikroporen $> 1,5$ nm aufweisen. Weil die GAC 830 neben kleinen Mikroporen ($< 1,5$ nm) nahezu ausschließlich große Mesoporen aufweist, sind die Adsorptionswärmen bis zu einer Beladung von etwa 5 mmol/g vergleichbar mit den Adsorptionswärmen der überwiegend mikroporösen CMS H2 55/2 und CMS H2 47/3. In den großen Mesoporen findet zunächst kaum Adsorption statt. Bei hohen Beladungen kommt es bei der GAC 830 im Gegensatz zu den anderen Aktivkohlen nicht zu einem Anstieg der Adsorptionswärme, sondern zu einer Annäherung an die Verdampfungsenthalpie. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Aktivkohle eine breitere Mesoporenverteilung besitzt und somit höhere Adsorptionswärmen, infolge lateraler Wechselwirkungen in nahezu gefüllten Poren von niedrigeren Adsorptionswärmen durch die Adsorption in breiteren Poren überlagert und dadurch ausgeglichen werden. Die Daten stützen die These, dass für die Adsorption von Aceton ein überwiegend sukzessiver Porenfüllungsmechanismus vorliegt. Die polaren Oberflächengruppen spielen für die Adsorption von Aceton eine untergeordnete Rolle.

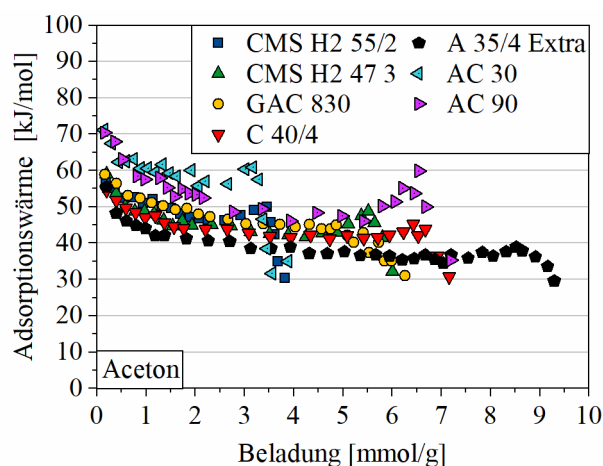


Abbildung 41: Adsorptionswärmen von Aceton an den steinkohlebasierten Aktivkohlen

Obwohl diese Studie bisher gefunden Thesen stützt, sind die Adsorptionswärmen für Aceton deutlich niedriger als in der Aktivierungsstudie. Zum Vergleich und zur Einordnung sind in den Diagrammen erneut die Adsorptionswärmen der am stärksten und am schwächsten aktivierten Aktivkohle aus der Aktivierungsstudie AC 30 und AC 90 dargestellt. In der Aktivierungsstudie wurden im ersten Adsorptionsschritt Adsorptionswärmen von etwa 70 kJ/mol erreicht, in der vorliegenden Studie nur Adsorptionswärmen von 55-60 kJ/mol. Auch bei höheren Beladungen

liegen die Adsorptionswärmen der Materialien AC 30 – AC 90 deutlich oberhalb der Adsorptionswärmen von Steinkohlen mit ähnlichen strukturellen Eigenschaften. So weisen die CMS H2 55/2 und die AC 30 sowie die C 40/4 und die AC 90 vergleichbare Porenweitenverteilungen auf, unterscheiden sich jedoch deutlich in ihren Adsorptionswärmen. Dieser Umstand kann nicht mit den Anteilen an polaren Gruppen begründet werden, da die CMS H2 55/2 einen höheren Anteil an polaren Oberflächengruppen hat als die AC 30 (0,38/0,36) während die C 40/4 einen geringeren Anteil als die AC 90 aufweist (0,24/0,29). Zudem wurde bereits zuvor herausgearbeitet, dass die Anzahl der polaren Oberflächengruppen eine untergeordnete Rolle auf die Adsorptionswärme von Aceton hat. Die niedrigeren Adsorptionswärmen könnten in dem höheren Anteil an unpolaren Oberflächengruppen der CMS H2 55/2 und C 40/4 (0,17/0,16) gegenüber der AC 30 und AC 90 (0,12/0,04) begründet sein. Mit unpolaren Oberflächengruppen kann das polare Aceton lediglich Induktionswechselwirkungen eingehen, die deutlich schwächer einzustufen sind als die Wechselwirkungen mit den polaren und aromatischen Bindungsstellen.

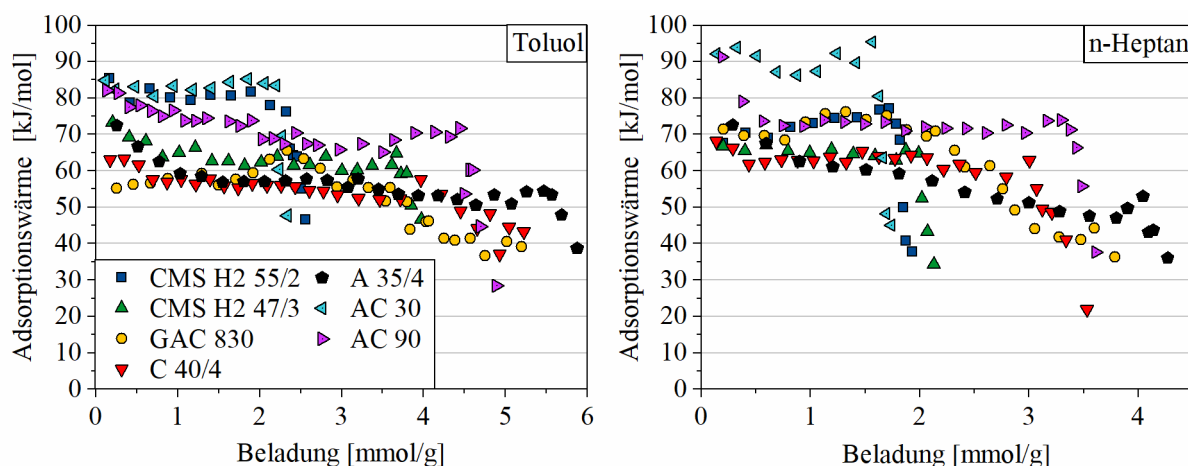


Abbildung 42: Adsorptionswärmen von Toluol und n-Heptan an den steinkohlebasierten Aktivkohlen

Bei Toluol (Abbildung 42) treten von allen untersuchten Adsorptiven die größten Unterschiede in den Adsorptionswärmen der Steinkohlen auf. Bereits bei geringen Beladungen differieren die Adsorptionswärmen um bis zu 30 kJ/mol. Die höchsten Adsorptionswärmen weist die CMS H2 55/2, aufgrund der hohen Mikroporosität und den vergleichsweise polaren Eigenschaften der Oberfläche auf. Die Adsorptionswärmen liegen vergleichbar, zu den Adsorptionswärmen der AC 30. Der höhere Anteil an unpolaren Gruppen, der auch für das Toluol energetisch weniger attraktive Plätze darstellen als polare und aromatische Gruppen, des CMS H2 55/2 gegenüber der AC 30 (0,17/0,12) wird durch einen höheren Anteil an polaren Gruppen (0,38/0,36) ausgeglichen. Die C 40/4 weist hingegen deutlich geringere Adsorptionswärmen auf als die AC 90. Der Unterschied ist stärker ausgeprägt, da die AC 90 neben einem

höheren Anteil an polaren Gruppen (0,29) auch einen deutlich geringeren Anteil an unpolaren Gruppen (0,04) gegenüber der C 40/4 (0,24/0,16) aufweist.

Es zeigt sich, dass die CMS H2 47/3, die A 35/4 und die C 40/4 bei niedrigen Beladungen die höchsten Adsorptionswärmen aufweisen, die mit zunehmender Beladung sinken. Dabei weisen die anfänglichen Adsorptionswärmen der C 40/4 deutlich geringere Werte auf als die anderen beiden Aktivkohlen. Dieser Umstand ist wahrscheinlich auf verschiedene Ursachen zurückzuführen: Die bei niedrigen Beladungen hohen Adsorptionswärmen resultieren unter anderem aus der Adsorption des Toluols auf den polaren Gruppen. Aus dem ähnlichen Anteil an polaren Gruppen der C 40/4 und der A 35/4 folgt, dass die A 35/4 aufgrund der größeren spezifischen Oberfläche und des höheren Porenvolumens über eine insgesamt höhere Anzahl an polaren Adsorptionsplätzen verfügt. Zudem ist der Anteil an unpolaren Oberflächengruppen der A 35/4 deutlich geringer. Dieser muss beachtet werden, da von Toluol bereits bei geringen Beladungen schon unpolare Oberflächengruppen in Mikroporen besetzt werden. Die hohen Adsorptionswärmen der CMS H2 47/3 resultieren aus der schmalen Porenweitenverteilung mit fast ausschließlich Mikroporen, in denen sich alle polaren Oberflächengruppen befinden.

Bei allen Aktivkohlen zeigt sich erneut bei mittleren bis hohen Beladungen die Abhängigkeit der Adsorptionswärmen von der Porenweitenverteilung. So sinken die Adsorptionswärmen bei Aktivkohlen mit hohem Mesoporenvolumen und breiten Mesoporen stärker. Zwischen einer Beladung von 2,5 – 3,7 mmol/g weist die Aktivkohle A 35/4 höhere Adsorptionswärmen auf als die C 40/4. Dies kann direkt auf den höheren Anteil an Mikroporen bei der A 35/4 zurückgeführt werden. Hieran zeigt sich auch, dass sich die Porenweitenverteilung bei kleinen Unterschieden deutlich besser zur Diskussion eignet, als das nach Dubinin und Astakhov ermittelte Mikroporenvolumen. Nach diesem hätte die C 40/4 ein größeres Mikroporenvolumen, durch das die zum Teil höheren Adsorptionswärmen der A 35/4 nicht erklärt werden könnten. Das Beispiel macht klar, wie stark selbst kleine Unterschiede in der Porenweitenverteilung die Adsorptionswärme von Toluol beeinflussen.

Der Verlauf der Adsorptionswärmen der GAC 830 unterscheidet sich zum Teil stark von den Verläufen der anderen steinkohlebasierten Aktivkohlen. Zu Beginn liegt die Adsorptionswärme unter denen der anderen Aktivkohlen und steigt bis zu einer Beladung von 2,3 mmol/g an und sinkt anschließend bis zur Maximalbeladung kontinuierlich auf die Verdampfungsenthalpie ab. Das abweichende Verhalten kann auf die Porenweitenverteilung der GAC 830 zurückgeführt werden. Die Aktivkohle verfügt im Gegensatz zu den anderen steinkohlebasieren Aktivkohlen über einen signifikanten Anteil größerer Mesoporen (> 5 nm), gleichzeitig aber nur über einen

kleinen Anteil kleiner Mesoporen. Dies führt dazu, dass die Adsorption zunächst fast ausschließlich in den Mikroporen und kleinen Mesoporen stattfindet und infolge zunehmender lateraler Wechselwirkungen ansteigt, bis die Adsorptionswärmen bei einer Beladung von 2,3 mmol/g das Niveau der CMS H2 47/3 erreicht, welche bis zu einer Porenweite von 3 nm über ähnliche Poren verfügt. Ab einer Beladung von 2,3 mmol/g findet zunehmend eine Adsorption in immer größeren Poren statt, infolgedessen sinkt die Adsorptionswärme kontinuierlich. Die kontinuierliche Abnahme der Adsorptionswärme auf die Verdampfungsenthalpie konnte auch bei den holzbasierten Aktivkohlen beobachtet werden, die wie die GAC 830, über Mesoporen > 5 nm verfügen. Auch die zu Anfang, im Vergleich zu den anderen Steinkohlen niedrigere Adsorptionswärme, kann auf das Vorhandensein der Mesoporen > 5 nm zurückgeführt werden. Die polaren Gruppen, die bei niedrigen Beladungen für Toluol die energetisch wertvollsten Plätze bilden und zu Beginn besetzt werden, befinden sich zum Teil in größeren Poren als bei den anderen Steinkohlen und leisten aus diesem Grund geringere energetische Beiträge.

Für n-Heptan (Abbildung 42) weisen die steinkohlebasierten Aktivkohlen bei geringen Beladungen ähnliche Adsorptionswärmen auf, die zunächst alle mit zunehmender Beladung leicht sinken. Die anfänglich hohen Adsorptionswärmen werden auf die Adsorption auf den energetisch hochwertigsten polaren Gruppen zurückgeführt. Die weiteren Verläufe der Aktivkohlen unterscheiden sich. Die Adsorptionswärmen der CMS H2 55/2 und der GAC 830 steigen anschließend aufgrund von zunehmenden lateralen Wechselwirkungen bei der Adsorption in Mikroporen. Die Aktivkohlen besitzen bis zu einer Beladung von 1,7 mmol/g vergleichbare Adsorptionswärmen. Das deutet zum einen darauf hin, dass bei der GAC 830 wie bei Toluol, die Adsorption zunächst fast ausschließlich in den Mikroporen und kleinen Mesoporen stattfindet und erst bei höheren Beladungen in den Mesoporen > 5 nm. Zum anderen, dass der höhere Anteil an polaren Oberflächengruppen der CMS H2 55/2 gegenüber der GAC 830 (0,38/0,28) wahrscheinlich durch den höheren Anteil der energetisch ungünstigeren unpolaren Gruppen (0,17/0,06) ausgeglichen wird. Dass der Anteil der unpolaren Oberflächengruppen einen signifikanten Einfluss auf die Adsorptionswärme von n-Heptan hat, zeigt sich auch bei einem Vergleich der CMS H2 47/3 und der GAC 830, die bis zu einer Porenweite von 3 nm vergleichbare strukturelle Eigenschaften aufweisen, aber über einen sehr unterschiedlichen Anteil an unpolaren Oberflächengruppen (0,23/0,06) verfügen. Aufgrund ihres hohen Anteils an unpolaren Oberflächengruppen liegen die Adsorptionswärmen der CMS H2 47/3 signifikant unter denen der GAC 830. Ähnlich zur Adsorption von Toluol erfolgt bei der GAC 830 ab einer Beladung

von 1,7 mmol/g die Adsorption der GAC 830 zunehmend in größeren Mesoporen, wodurch die Adsorptionswärme kontinuierlich auf die Verdampfungsenthalpie absinkt.

Die Adsorptionswärme der C 40/4 ist nach der anfänglichen Abnahme annähernd konstant. Die Adsorptionswärmen der A 35/4 weist im Anfangsbereich zunächst höhere Werte auf, die allerdings bereits ab einer Beladung von 1,2 mmol/g aufgrund des höheren Anteils an großen Mikroporen und kleiner Mesoporen unter die Adsorptionswärmen der C 40/4 fällt.

Vergleicht man die Ergebnisse der steinkohlebasierten Aktivkohlen mit ihren Pendants aus der Aktivierungsstudie besitzen die Materialien aus der Aktivierungsstudie höhere Adsorptionswärmen. Aus dies ist wahrscheinlich primär durch die höheren Anteile an unpolaren Oberflächengruppen der CMS H2 55/2 und C 40/4 (0,17/0,16) gegenüber der AC 30 und AC 90 (0,12/0,04) bedingt.

Die Anteile an unpolaren und polaren Gruppen scheinen einen Einfluss auf die Adsorptionskapazität von n-Heptan zu haben. Dies zeigt sich besonders deutlich an der Aktivkohle CMS H2 47/3, die nur eine leicht höhere Kapazität für n-Heptan besitzt als die CMS H2 55/2, obwohl sie eine deutlich größere spezifische Oberfläche und ein größeres Porenvolumen aufweist. Dies liegt wahrscheinlich darin begründet, dass der Einfluss der Aktivkohleoberfläche bei polaren Gruppen aufgrund der stärkeren Polarisierung des n-Heptans weitreichender ist als bei unpolaren Gruppen. Aufgrund der stärkeren attraktiven Wechselwirkungen ordnen sich die Moleküle bei einer polaren Oberfläche demnach näher zueinander an, als bei einer unpolaren Oberfläche, zudem erhöht sich wahrscheinlich die Anzahl der adsorbierten Schichten sich mit der Polarität der Oberfläche.

Zusammenfassend zeigen die kommerziell erhältlichen Aktivkohlen auf Steinkohlebasis, dass sich die Oberflächenchemie und die strukturellen Eigenschaften maßgeblich unterscheiden. Mittels Boehm Titration konnten die sauren Oberflächenoxide zwar quantitativ analysiert werden, diese eignen sich jedoch nur zur Beschreibung der Oberflächenpolarität bei Aktivkohlen, die sich systematisch unterscheiden. Zuverlässiger ließen sich die chemischen Eigenschaften der Oberfläche durch Exzessisothermen erfassen, die zusätzlich zu den polaren Eigenschaften auch die unpolaren Eigenschaften einer Aktivkohle zuverlässig abbilden. In den Stoffsystemen Aceton + Toluol und Toluol + n-Heptan konnte im Gegensatz zu den sich systematisch unterscheidenden Aktivkohlen, kein strikter Zusammenhang zwischen den strukturellen Eigenschaften und der Steigung des linearen Bereichs festgestellt werden. Die Steigung scheint zusätzlich von der Oberflächenchemie beeinflusst zu sein.

Im Rahmen dieses Kapitels konnte gezeigt werden, dass ein hoher Anteil an unpolaren Oberflächengruppen einen negativen Einfluss auf die Adsorptionswärmen von allen untersuchten Probemoleküle hat. Mit zunehmendem Anteil an unpolaren Gruppen wird die Adsorptionswärme nahezu über den gesamten Beladungsbereich zu geringeren Werten verschoben. Zudem scheinen die Wechselwirkungen der Probemoleküle mit der Porenwand unterschiedlich weit zu reichen, was abhängig von der Porenstruktur, zu unterschiedlichen Verhältnissen der maximalen Beladungen der unterschiedlichen Aktivkohlen und Probemoleküle führt.

4.1.5 Aktivkohlen auf Kokosnussschalenbasis

In der letzten Studie werden die Ergebnisse von wasserdampfaktivierten, kokosnussbasierten Aktivkohlen vorgestellt. Die Aktivkohlen DGK AR, CGK und CGK AR wurden von Carbo-Tech bezogen. Bei der DGK AR handelt es sich um eine kommerzielle, aschereduzierte Aktivkohle. Die Aktivkohlen CGK und CGK AR basieren auf kommerziell erhältlichen Aktivkohlen, die zusätzlich in einem Drehrohrföhrer vom Hersteller wasserdampfaktiviert wurden. Die Basis Kohle der CGK AR wurde durch eine Schwefelsäurewäsche aschereduziert. Die säuregewaschenen Aktivkohlen ROX 0.8 und GCN 830 + wurden von Cabot Corporation bezogen. Als einzige Aktivkohle basiert die extrudierte ROX 0.8 neben Kokosnussschalen auch auf Holz und Torf.

Strukturelle und chemische Eigenschaften

Die Ergebnisse der Gassorption (Tabelle 19 und Abbildung 43) zeigen, dass alle kokosnussschalenbasierten Aktivkohlen einen hohen Anteil an Mikroporen aufweisen. Die Aktivkohlen GCN 830 + und DGK AR besitzen die geringsten Porenvolumina und sind überwiegend mikroporös. Im Gegensatz zur DGK AR weist die GCN 830 + einen zusätzlichen Mesoporenanteil auf. Mit steigendem Porenvolumen steigt auch der Anteil und die Weite der kleinen Mesoporen von der ROX 0.8 über die CGK zur CGK AR. Die ROX 0.8 besitzt zusätzlich Poren > 5 nm. Die CGK und die CGK AR weisen einen höheren Anteil an Mikroporen $> 0,8$ nm auf als die anderen Aktivkohlen. Die CGK AR weist zudem einen signifikanten Anteil an Mesoporen zwischen 3 und 20 nm auf.

Die kokosnussbasierten Aktivkohlen besitzen gegenüber allen steinkohlebasierten Aktivkohlen bei ähnlichem Gesamtporenvolumen einen höheren Mikroporenanteil und eine höhere spezifische Oberfläche. Die CGK und die CGK AR verfügen über ein höheres Porenvolumen als alle steinkohlebasierten Aktivkohlen, gleichzeitig weisen die beiden Aktivkohlen das größte Mikroporenvolumen und die höchste spezifische Oberfläche aller vermessenen Aktivkohlen auf. Die

GCN 830 + und DGK AR weisen ähnliche Porenvolumina wie die CMS H2 47/3 und AC 70 auf. Auch die ROX 0.8, die GAC 830, die C 40/4 und die AC 90 besitzen ähnliche Porenvolumina.

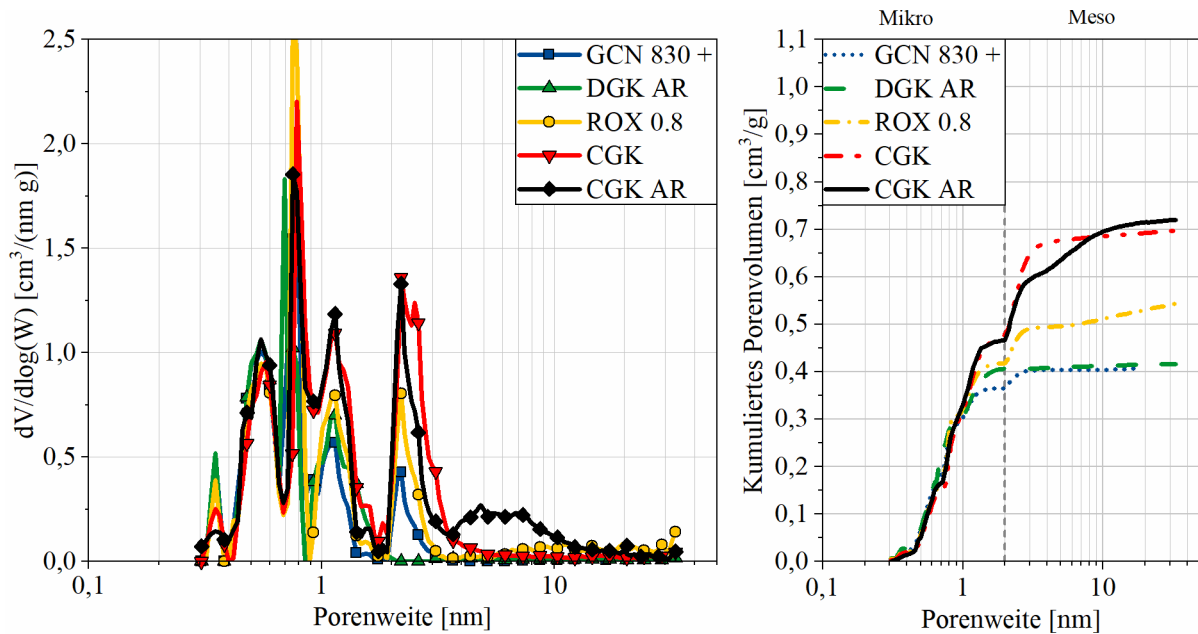


Abbildung 43: Porenweitenverteilung der kokosnussbasierten Aktivkohlen

Tabelle 19: Eigenschaften der steinkohlebasierten Aktivkohlen

	V_p	V_{mikro}	A_{BET}	C	H	O	Summe
	[cm³/g]	[cm³/g]	[m²]	[%]	[%]	[%]	[%]
GCN 830 +	0,46	0,43	1087	96	0,2	2,8	1,0
DGK AR	0,47	0,44	1125	90	0,8	2	7,2
ROX 0,8	0,58	0,50	1268	91,2	1,9	3,2	3,7
CGK	0,75	0,63	1651	90,1	0,8	3,1	6
CGK AR	0,78	0,63	1619	96,8	1,1	0,9	1,2

In ihrer chemischen Zusammensetzung sind die Aktivkohlen vergleichbar mit den steinkohle-basierten Proben. Die abgeschätzten Aschegehalte der CGK und DGK AR liegen mit 6 und 7,2 % über denen der anderen Proben. Auch die sOx_g (Abbildung 44) liegen mit 180 – 378 $\mu\text{mol/g}$ in der Größenordnung der steinkohlebasierten Aktivkohlen. Die Carboxylgruppen der CGK und CGK AR ließen sich nicht bestimmen, da bei der erneuten Aktivierung im Drehrohrföfen wahrscheinlich Asche entstanden ist oder freigesetzt wurde, die zu einem negativen Basenverbrauch von Natriumhydrogencarbonat führte. Bei den anderen drei Aktivkohlen wurden durch die Säurewäsche der Hersteller wahrscheinlich wasserlösliche Aschebestandteile entfernt, was einen Nachweis der Carboxylgruppen ermöglichte. Es zeigen sich mit zunehmendem Porenvolumen sinkende sOx_g und sOx_m . Einzig die ROX 0.8 weicht von diesem Trend ab und weist bei beiden die höchste Anzahl auf.

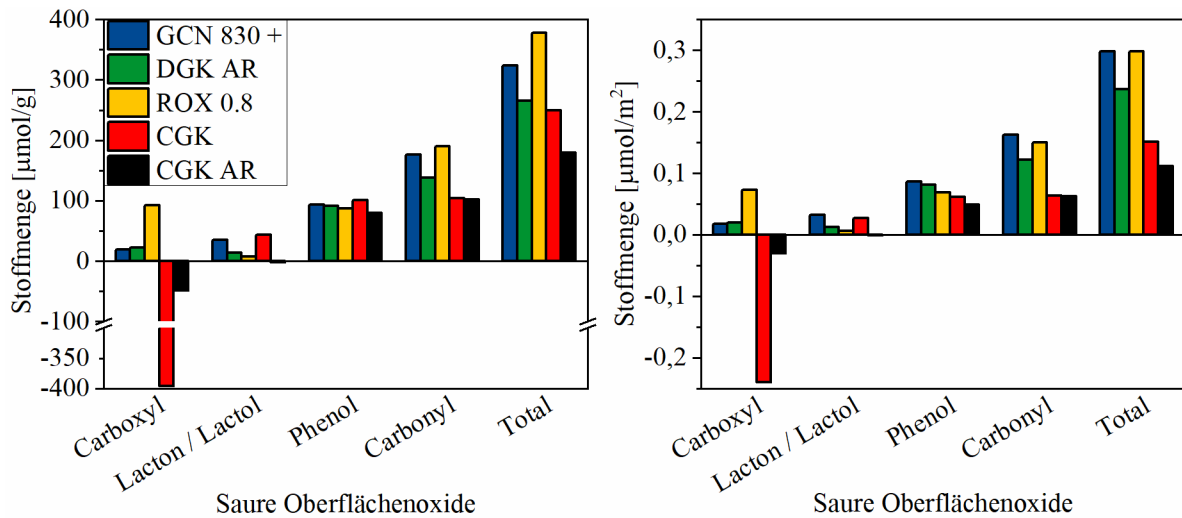


Abbildung 44: Anzahl der sauren Oberflächenoxide bezogen auf die Adsorbensmasse in $\mu\text{mol/g}$ (links) und der sauren Oberflächenoxide bezogen auf die Adsorbensoberfläche $\mu\text{mol/m}^2$ (rechts) der kokosnussbasierten Aktivkohlen

Exzessisothermen

Die Exzessisothermen der Aktivkohlen (Abbildung 45 und Tabelle 20) zeigen in allen Stoffsystemen ähnliche Verläufe, die auf eine vergleichbare Oberflächenchemie hindeuten.

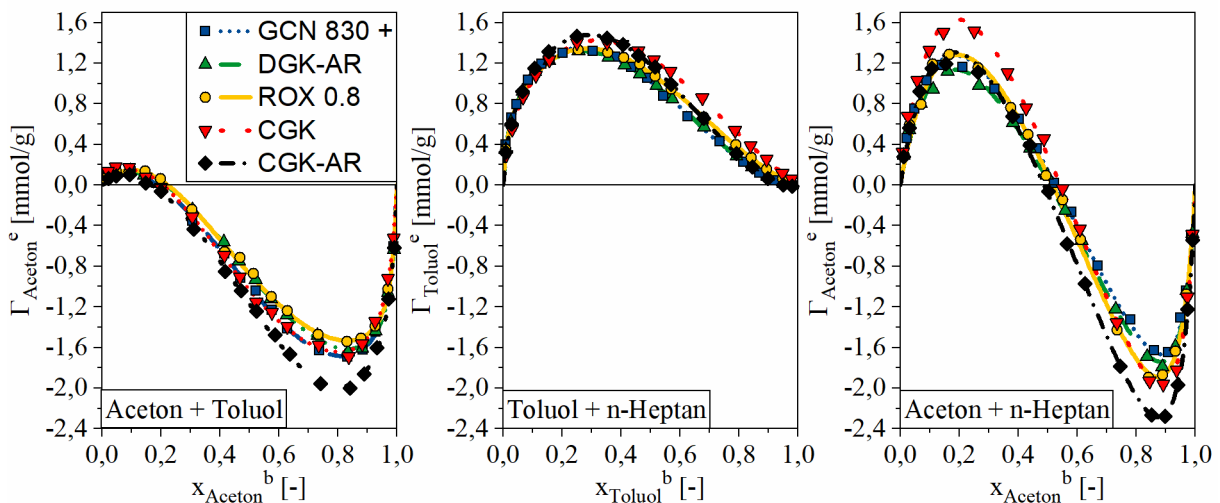


Abbildung 45: Exzessisothermen der kokosnussbasierten Aktivkohlen

Im Stoffsystem Aceton + Toluol liegt erneut eine stark bevorzugte Adsorption von Toluol vor. Alle Exzessisothermen weisen einen AP_c^{A+T} zwischen 0,22 und 0,25 auf, sodass der Anteil der polaren Oberflächengruppen für alle Aktivkohlen vergleichbar ist. Daraus folgt, dass mit steigender spezifischer Oberfläche auch die polare Oberfläche bezogen auf das Gewicht zunimmt. Konträr hierzu wurde in der Boehm Titration sowohl eine sinkende sOx_g als auch sOx_m ermittelt. Dies zeigt, dass alleine aus den zuverlässig ermittelbaren Gruppen der Boehm Titration kein uneingeschränkter Rückschluss auf die Oberflächenpolarität gewonnen werden kann. Der Anteil polarer Bindungsstellen ist niedriger als bei steinkohlebasierten Aktivkohlen

mit ähnlichem Gesamtporenvolumen. Die Steigungen der linearen Bereiche sind bei den kokosnussbasierten Aktivkohlen mit -3,41 bis -3,79 mmol/g vergleichbar, lediglich die CGK AR weist mit einer Steigung von -4,19 einen deutlich steileren linearen Bereich auf.

Tabelle 20: Berechnete azeotrope Punkte und Steigungen der kokosnussbasierten Aktivkohlen

Aktivkohle	AP _c [-]			Steigung Γ ^s [mmol/g]		
Stoffsystem	A + T	T + H	A + H	A + T	T + H	A + H
GCN 830 +	0,23	0,89	0,54	-3,64	-2,67	-6,21
+DGK AR	0,25	0,90	0,51	-3,46	-2,62	-5,61
ROX 0.8	0,24	0,94	0,52	-3,41	-2,58	-6,45
CGK	0,23	0,98	0,54	-3,79	-2,76	-7,06
CGK AR	0,22	0,88	0,49	-4,19	-3,18	-7,10

Im Stoffsystem Toluol + n-Heptan dominieren die Bindungsstellen von Toluol gegenüber den Bindungsstellen von n-Heptan. Die Molenbrüche liegen zwischen 0,88 bei der CGK und 0,98 bei der CGK AR. Die daraus resultierenden Anteile an unpolaren Oberflächengruppen sind vergleichbar mit den Anteilen der Aktivkohlen aus der Aktivierungsstudie und kleiner als bei den meisten kommerziell erhältlichen steinkohlebasierten Aktivkohlen. Aus den gleichzeitig niedrigen Anteilen an polaren Oberflächengruppen folgt ein hoher Anteil an aromatischen Oberflächengruppen und somit ein hoher Grad der Carbonisierung der Oberfläche.

Wie bei den steinkohlebasierten Aktivkohlen bereits festgestellt, zeigt sich auch bei den kokosnussbasierten Aktivkohlen, dass die Steigung des linearen Bereichs nicht ausschließlich von den strukturellen Eigenschaften abhängt. Es scheint, dass der Anteil der unpolaren Bindungsstellen einen zusätzlichen Einfluss hat. Die CGK AR verfügt über den steilsten linearen Bereich (-3,18 mmol/g), der zum einen aus dem hohen Anteil an unpolaren Gruppen und zum anderen aus dem hohen Porenvolumen resultiert. Bei ähnlichen strukturellen Eigenschaften und einem ähnlichen Anteil an polaren Oberflächengruppen besitzt die CGK aufgrund des niedrigen Anteils an unpolaren Oberflächengruppen einen weniger steilen linearen Bereich ($\Gamma^s = -2,76$). Auch die ROX 0.8 zeigt trotz ihrer größeren Porenvolumina und spezifischen Oberfläche gegenüber der GCN 830 + und DGK AR wahrscheinlich aufgrund ihres geringeren Anteils an unpolaren Oberflächengruppen einen weniger steilen linearen Bereich.

Der Einfluss der spezifischen Oberfläche und des Mikroporenanteils auf die Steigungen des linearen Bereichs zeigt sich durch einen Vergleich von Aktivkohlen verschiedener Ausgangsmaterialien. Für diesen Vergleich können die ROX 0.8, die GAC 830 und die C 40/4 herangezogen werden, da sie ein ähnliches Gesamtporenvolumen aufweisen. Die ROX 0.8 verfügt über die höchste spezifische Oberfläche und das größte Mikroporenvolumen, die Werte der C 40/4 liegen geringfügig niedriger. Die spezifische Oberfläche und das Mikroporenvolumen der GAC 830 liegen deutlich unter denen der beiden Aktivkohlen. Infolge der unterschiedlichen

strukturellen Eigenschaften weist die ROX 0.8 mit -2,58 mmol/g den steilsten linearen Bereich und die GAC 830, die über den gleichen AP_c^{T+H} und einen ähnlichen AP_c^{A+T} verfügt, mit -2,15 mmol/g die geringste Steigung auf. Die Steigung steigt dabei vermutlich aufgrund einer höheren Selektivität der Mikroporen mit dem Mikroporenanteil. Mit -2,5 mmol/g ist die Steigung des linearen Bereichs der C 40/4 vergleichbar mit der der ROX 0.8, obwohl die C 40/4 ein niedrigeres Mikroporenvolumen aufweist, dies ist vermutlich auf den höheren Anteil an unpolaren Oberflächengruppen der C40/4 zurückzuführen. Die Steigungen der linearen Bereiche hängen somit von verschiedenen Faktoren ab, es nicht vollständig verstanden ist, welcher Faktor die Steigung wie stark beeinflusst.

Im Stoffsystem Aceton + n-Heptan liegen die azeotropen Punkte mit Werten zwischen 0,49 und 0,54 näher zusammen als im Stoffsystem Toluol + n-Heptan, jedoch weiter auseinander als im Stoffsystem Aceton + Toluol. Die Lage der AP_c^{A+H} scheint nicht ausschließlich vom Anteil der selektiven polaren und unpolaren Oberflächengruppen beeinflusst zu werden. Zusätzlich scheinen auch die strukturellen Eigenschaften einen Einfluss auf ihre Lage zu haben. So besitzen die CGK und GCN 830 + beide einen azeotropen Punkt bei 0,54 trotz unterschiedlicher Anteile an unpolaren Gruppen (0,02/0,11) bei gleichen Anteilen an polaren Gruppen (0,23). Bei gleicher Besetzung der aromatischen Oberflächengruppen würde aus den Anteilen ein niedrigerer Anteil an adsorbiertem n-Heptan bei der CGK folgen. Diese Beobachtung legt nahe, dass die Lage der AP_c^{A+H} auch von der Porenweitenverteilung beeinflusst wird. Je weiter die Poren sind und je höher der Anteil dieser Poren ist, desto größer ist der Anteil an adsorbiertem n-Heptan. Dies zeigt sich auch darin, dass die mesoporösere CGK AR mit einem AP_c^{A+H} von 0,49 deutlich mehr Bindungsstellen für n-Heptan aufweist als die mikroporösere GCN 830 +, obwohl beide ähnliche Anteile an polaren und unpolaren Oberflächengruppen aufweisen. Dies könnte darauf hinweisen, dass die Wechselwirkungen von n-Heptan mit der Adsorbensoberfläche weitreichender sind als die von Aceton und somit eine höhere mittlere Schichtdicke von n-Heptan ausgebildet wird. Dies würde mit den Ergebnissen der Adsorptionswärme korrelieren. Es ist jedoch nicht festzustellen, wie stark dieser Einfluss die Lage des AP_c^{A+H} beeinflusst. Dies bekräftigt, dass die Lage des AP_c^{A+H} nur bedingt Rückschlüsse auf die Oberflächenchemie der Aktivkohlen gibt. Die Ergebnisse dieses Stoffsystems sind daher lediglich als ein „Performanz Test“ zwischen einem unpolaren und einem polaren Lösungsmittel einzuordnen.

Adsorptionswärmen

Die Adsorptionswärmen an den kokosnussbasierten Aktivkohlen zeigen Verläufe, die bereits bei allen steinkohlebasierten Aktivkohlen festgestellt wurden. Eine besonders hohe Übereinstimmung in den Verläufen kann zu der CMS H2 55/2 und der AC 30 gefunden werden, da die beiden Aktivkohlen ebenfalls über einen hohen Mikroporenanteil verfügen. Anhand der im Folgenden dargestellten Daten können bereits getroffene Beobachtungen unterstrichen werden.

Die Adsorptionswärmen von Aceton liegen bei niedrigen Beladungen mit 63 bis 67 kJ/mol zwischen den Adsorptionswärmen der Aktivkohlen aus der Aktivierungsstudie und den kommerziell erhältlichen steinkohlebasierten Aktivkohlen. Die anfänglich geringeren Adsorptionswärmen der kommerziellen steinkohlebasierten Aktivkohlen können zum einen auf die höheren Anteile an unpolaren Oberflächengruppen und zum anderen auf die größeren Anteile an Mesoporen zurückgeführt werden. Zwar wird für Aceton ein eher sukzessiver Adsorptionsmechanismus angenommen, einige Moleküle werden jedoch auch bei geringen Partialdrücken in Mesoporen adsorbieren. Ein steigender Anteil der in Mesoporen adsorbierten Moleküle ist mit einem steigenden Mesoporenanteil zu erwarten. Umgekehrt sind die Adsorptionswärmen geringer als die der Aktivkohlen aus der Aktivierungsstudie, da insbesondere die gering aktivierten Materialien - wie die VA 30 - fast ausschließlich über Mikroporen < 1 nm verfügen.

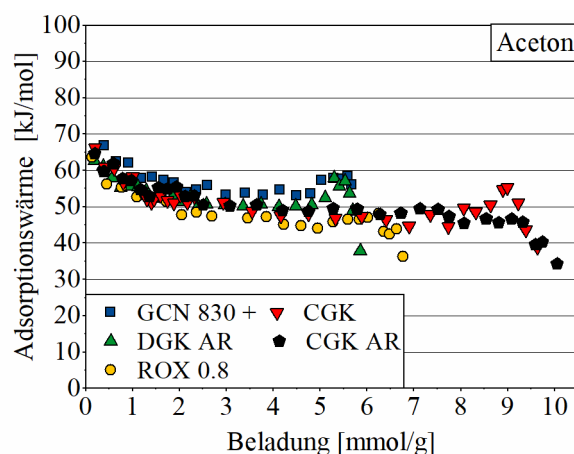


Abbildung 46: Adsorptionswärmen von Aceton an den kokosnussbasierten Aktivkohlen

Mit zunehmender Beladung nimmt die Adsorptionswärme von Aceton (Abbildung 46) an den kokosnussbasierten Aktivkohlen unterschiedlich stark ab. Da bei allen Kohlen die Bindungsstellenanteile ähnlich sind und somit eine vergleichbarere Oberflächenchemie vorliegt, resultieren die Unterschiede im Gegensatz zu den steinkohlebasierten Aktivkohlen aus Unterschieden in den strukturellen Eigenschaften. Die strukturellen Unterschiede werden beispiels-

weise darin sichtbar, dass die überwiegend mikroporöse GCN 830 + bei nahezu allen Beladungen höhere Adsorptionswärmen besitzt als die anderen Aktivkohlen. Der Einfluss der Mesoporenweite zeigt sich eindeutig anhand der CGK und der CGK AR. Obwohl der gesamte Mesoporenanteil beider Aktivkohlen vergleichbar ist, kommt es bei der CGK, die fast ausschließlich über Mesoporen < 3 nm verfügt, bei hohen Beladungen zu einem erneuten Anstieg der Adsorptionswärme. Die CGK AR besitzt auch breitere Mesoporen, wodurch sie bei hohen Beladungen keinen Anstieg der Adsorptionswärmen aufweist. Ein ähnlicher Verlauf wurde bereits bei der GAC 830 gefunden, die ebenfalls über einen deutlichen Anteil an Mesoporen > 3 nm verfügt. Auch die ROX 0.8 verfügt über einen Anteil an Mesoporen der jedoch überwiegend > 10 nm ist. Dieser führt dazu, dass die ROX 0.8, neben der CGK AR, vor dem Absinken auf die Verdampfungsenthalpie, die niedrigsten Adsorptionswärmen aufweist.

Anhand der Adsorptionswärmen von Toluol (Abbildung 47) wird erneut sichtbar, dass Toluol bei niedrigen Beladungen überwiegend in kleinen Mikroporen zu adsorbieren scheint. Da die Aktivkohlen bis zu einer Porenweite von 1 nm vergleichbare Porenvolumina aufweisen und gleichzeitig eine ähnliche Oberflächenchemie besitzen, zeigen sie bei geringen Beladungen vergleichbare Adsorptionswärmen. Der starke Einfluss der polaren Gruppen wird bei einem Vergleich der DGK AR und der GCN 830 + mit der CMS H2 47/3 und AC 70 sichtbar. Die kokosnussbasierten Aktivkohlen besitzen mit etwa 65 kJ/mol deutlich niedrigere initiale Adsorptionswärmen als die CMS H2 47/3 mit 72 kJ/mol und die AC 70 mit 81 kJ/mol. Dies resultiert aus dem kleineren Anteil an polaren Oberflächengruppen der kokosnussbasierten Aktivkohlen. Die Differenz zwischen den Adsorptionswärmen der CMS H2 47/3 und der AC 70 resultieren primär aus dem höheren Anteil an unpolaren Oberflächengruppen der CMS H2 47/3. Aufgrund der ähnlichen Bindungsstellenanteile weisen ROX 0.8 und C 40/4 mit etwa 60 kJ/mol ähnliche initiale Adsorptionswärmen auf. Die initiale Adsorptionswärme der AC 90 liegt mit 82 kJ/mol, höher. Dies lässt sich auf den deutlich höheren Anteil an polaren Oberflächengruppen und den geringeren Anteil an unpolaren Oberflächengruppen zurückführen. Trotz der zur AC 90 ähnlichen Anteile an polaren und unpolaren Oberflächengruppen und bei Poren < 1 nm ähnlichen Porenvolumina verfügt die GAC 830 mit 55 kJ/mol über die niedrigsten initialen Adsorptionswärmen. Begründet liegt dies unter anderem darin, dass diese Aktivkohle zusätzliche große Mesoporen aufweist, in denen sich ein Teil der polaren Oberflächengruppen befindet, auf welchen Toluol wahrscheinlich bereits bei geringen Beladungen adsorbiert.

Bei den kokosnussbasierten Aktivkohlen steigen ab einer Beladung von 2 mmol/g die Adsorptionswärmen der GCN 830 + und der DGK AR infolge der zunehmenden lateralen Wechselwirkungen signifikant an. Die Adsorptionswärmen der anderen Aktivkohlen steigen

aufgrund des höheren Mesoporenanteils weniger stark und liegen - bis zur Annäherung der Adsorptionswärme auf die Verdampfungsenthalpie - nahezu deckungsgleich. Aufgrund des Anteils an Mesoporen > 3 nm, sinken die Adsorptionswärmen der ROX 0.8 und CGK AR über einen deutlich breiteren Beladungsbereich als die der anderen kokosnussbasierten Aktivkohlen. Ein ähnlicher Verlauf wurde bereits bei der GAC 830 gefunden. Allerdings ist dieser Bereich über den die Adsorptionswärme sinkt bei den kokosnussbasierten Aktivkohlen aufgrund des geringeren Porenvolumens > 3 nm schmäler.

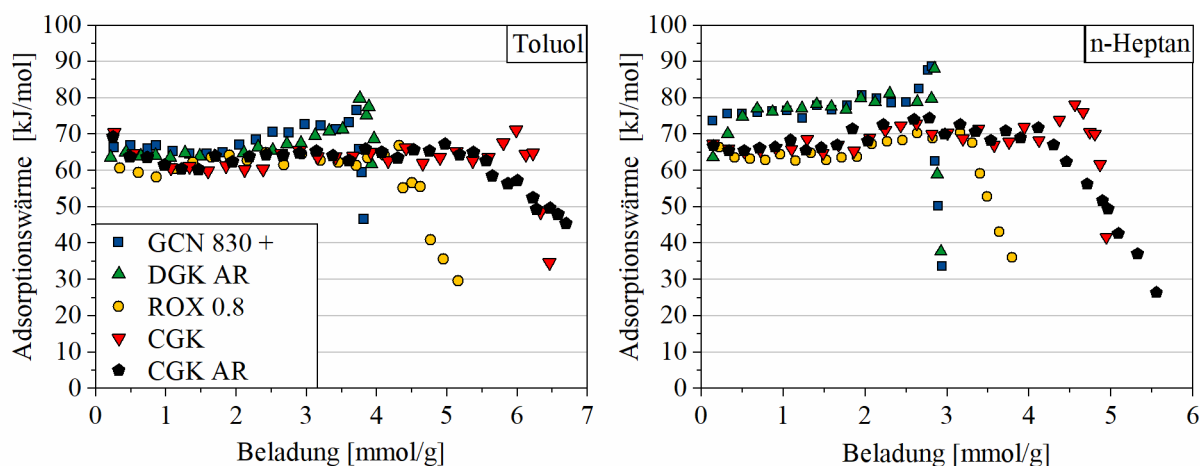


Abbildung 47: Adsorptionswärmen von Toluol und n-Heptan an den kokosnussbasierten Aktivkohlen

Bei den Adsorptionswärmen von n-Heptan wird erneut die eher simultane Adsorption in Poren unterschiedlicher Weite sichtbar. So liegen die Adsorptionswärmen der beiden nahezu ausschließlich mikroporösen Aktivkohlen (GCN 830 + und DGK AR) bei fast allen Beladungen über den Adsorptionswärmen der anderen Aktivkohlen. Lediglich bei geringer Beladung zeigt die DGK AR die niedrigste Adsorptionswärme. Da sich dies weder aus den vorliegenden strukturellen und oberflächenchemischen Eigenschaften ableiten lässt, bedarf dieser Umstand weiterer Forschung.

Aufgrund der hohen Mikroporenanteile der kokosnussbasierten Aktivkohlen steigen die Adsorptionswärme mit zunehmender Beladung infolge von zusätzlichen Beiträgen aus lateralen Wechselwirkungen. Trotz des eher simultanen Porenfüllungsmechanismus zeigt sich erneut, dass Mesoporen > 3 nm bei der ROX 0.8 und CGK AR zunächst keinen starken Einfluss auf die Adsorptionswärmen haben, sondern diese erst bei höheren Beladungen eine Rolle zu spielen scheinen. Dies zeigt sich darin, dass die Adsorptionswärmen bis zu hohen Beladungen mit der CGK übereinstimmen. Die Adsorption findet somit zunächst fast ausschließlich in Poren > 3 nm statt, was etwa dem 6 bis 7-fachen kinetischen Moleküldurchmesser von n-Heptan entspricht. Es ist davon auszugehen, dass bei größeren Poren keine Wechselwirkungen mehr mit

beiden Porenwänden stattfinden können. Daher ist zu vermuten, dass ein Großteil der Adsorption, insbesondere der Mehrschichtadsorption, in Poren > 3 nm erst bei höheren Drücken stattfindet.

Vergleicht man die Adsorptionswärmen von n-Heptan der kokosnussbasierten Aktivkohlen mit den Aktivkohlen aus anderen Studien zeigen sich zum Teil abweichende Verläufe. Bei vergleichbarem Gesamtporenvolumen zeigen die kokosnussbasierten Aktivkohlen um 18-31 kJ/mol niedrigere Adsorptionswärmen bei geringen Beladungen als die Aktivkohlen der Aktivierungsstudie. Dies wird auf die geringeren Anteile an polaren Oberflächengruppen zurückgeführt. Mit zunehmender Beladung sinken die Adsorptionswärmen der Aktivkohlen aus der Aktivierungsstudie zunächst deutlich bis die polaren Oberflächengruppen überwiegend belegt sind. Bei ähnlichem Gesamtporenvolumen liegen die Adsorptionswärmen der Aktivierungsstudie dann leicht über den kokosnussbasierten. Vergleichbar sind dabei die DGK AR und GCN 830 + mit der AC 70 und die ROX 0.8 mit der AC 90. Die Adsorptionswärmen der kokosnussbasierten Aktivkohlen steigen infolge von zunehmenden lateralen Wechselwirkungen mit steigender Beladung leicht an. Die Adsorptionswärmen gleichen sich mit zunehmender Beladung aufgrund des höheren Mesoporenanteils der Aktivkohlen aus der Aktivierungsstudie weiter an. Nahe der Sättigung liegen die Adsorptionswärmen von Aktivkohlen mit vergleichbarem Gesamtporenvolumen nah beieinander. Die VA 90 und die ROX 0.8 weisen nahezu identische Adsorptionswärmen auf. Die Adsorptionswärmen der VA 70 liegen etwa 5 kJ/mol unter den Adsorptionswärmen der GCN 830 + und der DGK AR. Der geringere Mikroporenanteil der Materialien aus der Aktivierungsstudie wird wahrscheinlich neben dem höheren Anteil an polaren Oberflächengruppen durch den geringeren Anteil an unpolaren Oberflächengruppen ausgeglichen. Die kommerziellen steinkohlebasierten und kokosnussbasierten Aktivkohlen verfügen bei niedrigen Beladungen über ähnliche Adsorptionswärmen. Dies liegt bei der ROX 0.8 und C 40/4 in der ähnlichen Oberflächenchemie begründet. Obwohl der Anteil an polaren Oberflächengruppen der CMS H2 47/3 deutlich höher ist als bei der DGK AR und GCN 830 +, wird dies zum einen durch den höheren Mikroporenanteil der kokosnussbasierten Aktivkohlen und den geringeren Anteil an unpolaren Oberflächengruppen ausgeglichen. Im Gegensatz zu den kokosnussbasierten Aktivkohlen sinkt mit steigender Beladung bei fast allen kommerziellen steinkohlebasierten Aktivkohlen die Adsorptionswärme. Dies ist begründet in ihrem kleineren Mikroporenanteil und der breiten Porengrößenverteilung. Daher liegen die Adsorptionswärmen von n-Heptan bei hohen Beladungen deutlich unter den Adsorptionswärmen der Aktivierungsstudie und den kokosnussbasierten Aktivkohlen.

Im Vergleich zu den bisher betrachteten steinkohle- und holzbasierten Aktivkohlen sind die kokosnussbasierten Aktivkohlen bei gleichem Gesamtporenvolumen deutlich mikroporöser. Sie zeichnen sich durch einen hohen Grad der Carbonisierung aus, der sich in geringeren Anteilen polarer und unpolarer Oberflächengruppen gegenüber anderen Aktivkohlen mit vergleichbarem Porenvolumen äußert. Der Anteil der unpolaren Gruppen liegt in der Größenordnung der Aktivkohlen der Aktivierungsstudie, aber niedriger als bei den kommerziellen steinkohlebasierten Aktivkohlen. Es zeigte sich erneut, dass das Adsorptionsverhalten nur in einigen Fällen anhand von Kennzahlen der strukturellen Eigenschaften erklärt werden kann, besser eignete sich eine detaillierte Betrachtung anhand der Porenweitenverteilung. Bei den Exzessisothermen konnte gezeigt werden, dass die Lage des AP_c^{A+H} neben der nicht selektiven Adsorption auf den aromatischen Oberflächengruppen auch von den strukturellen Eigenschaften der Aktivkohlen beeinflusst wird.

Die zuvor herausgearbeiteten Erkenntnisse der Adsorptionswärmen ließen sich auf die kokosnussbasierten Aktivkohlen übertragen. Die wichtigsten Ergebnisse sind in Kapitel 5.1 zusammengefasst. Durch den Vergleich von Aktivkohlen aus verschiedenen Studien konnte bestätigt werden, dass die Höhen und Verläufe der Adsorptionswärmen maßgeblich auf die differierenden strukturellen und chemischen Eigenschaften der verschiedenen Aktivierungsarten, Ausgangsmaterialien und Aktivierungsgrade zurückgeführt werden können.

4.2 Berechnung der Oberflächengruppen

Die Studien zeigen, dass Boehm Titration und Elementaranalyse die Oberflächenchemie nur in Teilen und unvollständig beschrieben. Es wurde gezeigt, dass die Carboxylgruppen durch die Boehm Titration bei fast allen Aktivkohlen nicht zuverlässig bestimmt werden konnten. Es reicht zudem nicht aus, die funktionellen Gruppen isoliert zu betrachten, da dabei weder ihre Lage auf dem polyaromatischen Grundgerüst noch der Einfluss benachbarter funktioneller Gruppen berücksichtigt wird. Erst mit den Exzessisothermen ließ sich die Aktivkohleoberfläche als Ganzes betrachten und die polaren, aromatischen und unpolaren Eigenschaften der Aktivkohlen zuverlässig erfassen. Anhand der azeotropen Punkte konnte in Verbindung mit den strukturellen Eigenschaften eine differenzierte Interpretation der Adsorptionswärmen vorgenommen werden.

In diesem Kapitel wird eine Methode vorgestellt, mit der anhand der azeotropen Punkte die Anteile der polaren, unpolaren und aromatischen Oberflächengruppen ermittelt werden können. Es werden verschiedene Berechnungsansätze vorgestellt und die Ergebnisse diskutiert, bei

denen zur Berechnung der Oberflächenanteile zwei oder drei Stoffsystemen herangezogen wurden. Auf Grundlage der Messergebnisse wird angenommen, dass in allen Stoffsystemen die Oberflächengruppen ausschließlich vom jeweils korrespondierenden Adsorptiv besetzt werden. Zudem werden Verteilungsregeln für die dritte Oberflächengruppe angenommen, für die im betrachteten Stoffsystem kein korrespondierendes Lösungsmittel vorhanden ist. Für die dritte Oberflächengruppe wurden entweder vollständig selektive oder teilselektive Verteilungsregeln aufgestellt (Tabelle 9). Während bei den selektiven Verteilungsregeln angenommen wird, dass die dritte Oberflächengruppe von nur einem der beiden Lösungsmittel besetzt wird, wird bei einer teilselektiven Verteilungsregel davon ausgegangen, dass die dritte Oberflächengruppe von beiden Lösungsmittel anteilig belegt wird.

Trotz der Einschränkung ergibt sich eine Vielzahl an möglichen Verteilungen. Einige können direkt ausgeschlossen werden, da bei der Anwendung auf die experimentell bestimmten azeotropen Punkte negative Oberflächenanteile auftreten, die physikalisch nicht möglich sind. Dennoch verbleiben 15 mögliche Verteilungen. An dieser Stelle werden nur Regeln und Oberflächenanteile vorgestellt, die anhand der Messergebnisse plausibel sind oder die sich in Simulationen bewährt haben.

4.2.1 Vollständig selektive Verteilungsregeln

Unter der Prämisse, dass die Adsorptive die jeweils korrespondierenden Oberflächengruppen vollständig besetzen und die dritte Oberflächengruppe selektiv von einer der beiden Lösungsmittel besetzt wird, ergeben sich folgende mögliche Verteilungsregeln für die Stoffsysteme:

Tabelle 21: Verteilungsregeln für die binären Stoffsysteme

Binäres Stoffsystem	Verteilungsregel	x_1^{SG}	x_2^{SG}
Aceton – Toluol	B	p	$\pi + up$
	F	$p + up$	π
Toluol + n-Heptan	A	π	$p + up$
	D	$\pi + p$	up
Aceton + n-Heptan	B	p	$\pi + up$
	D	$\pi + p$	up

Anwendung der Verteilungsregeln auf drei Stoffsysteme

Bei Betrachtung aller drei Systeme folgen aus den Verteilungsregeln acht mögliche Verteilungsregelkombinationen, aus denen jeweils auf vier Rechenwegen Oberflächenanteile berechnet werden können, somit ergeben sich 32 Berechnungswege. Von diesen können 21 ausgeschlossen werden, da mindestens ein Oberflächenanteil einen negativen Wert aufweist.

Wurden für die Auswertung drei Stoffsysteme berücksichtigt, so wich die Summe der Oberflächenanteile von eins ab. Dies ist darauf zurückzuführen, dass im Stoffsystem Aceton + n-Heptan keine vollständige Selektivität auf den aromatischen Gruppen vorliegt und somit der Molenbruch des azeotropen Punkts zwar das Verhältnis der Bindungsstellen für die Probenmoleküle jedoch nicht das Verhältnis der Oberflächengruppen wiedergibt. Die Abweichung wird als Δx_Σ bezeichnet. Da sich die Oberfläche laut Modell ausschließlich aus Gruppen mit polarem, unpolarem und aromatischem Charakter zusammensetzt, muss deren Summe stets eins betragen. Daher wurde die Anteile so normiert, dass ihre Summe eins beträgt. Δx_Σ wurde zudem als ein Qualitätskriterium verwendet und sollte möglichst klein sein. Die Ergebnisse wurden auf ihre Konsistenz bezüglich der Trends in Kapitel 4 überprüft. Zudem wurde die Güte anhand der Eignung für die Simulationen getestet. Die vier Berechnungswege, welche die beste Performanz und die plausibelsten Ergebnisse erzielten, sind in Tabelle 22 aufgeführt.

Tabelle 22: Berechnung der Oberflächenanteile aus drei Stoffsystemen

Benennung	Stoffsystem	Verteilungsregel	Molenbruch	Berechnung
FDD	Aceton + Toluol	F	x_π	$1-AP_c$
	Toluol + n-Heptan	D	x_p	$AP_c - x_\pi$
	Aceton + n-Heptan	D	x_{up}	$1-AP_c$
FDD_2	Aceton + Toluol	F	x_p	$AP_c - x_{up}$
	Toluol + n-Heptan	D	x_{up}	$1-AP_c$
	Aceton + n-Heptan	D	x_π	$AP_c - x_p$
FDB	Aceton + Toluol	F	x_π	$1-AP_c$
	Toluol + n-Heptan	D	x_{up}	$1-AP_c$
	Aceton + n-Heptan	B	x_p	AP_c
BDB	Aceton + Toluol	B	x_p	AP_c
	Toluol + n-Heptan	D	x_{up}	$1-AP_c$
	Aceton + n-Heptan	B	x_π	$1-AP_c - x_{up}$

Die Benennung gibt die auf die Stoffsysteme angewendeten Verteilungsregeln in der Reihenfolge der Stoffsysteme Aceton + Toluol, Toluol + n-Heptan, Aceton + n-Heptan wieder. In Tabelle 23 und Tabelle 24 sind die normierten Oberflächenanteile ($x_{\pi,n}$, $x_{p,n}$, $x_{up,n}$) und Δx_Σ angegeben.

Die Berechnungswege FDD, FDD_2 und FDB zeigen für alle Aktivkohlen überwiegend aromatische Anteile. Ausnahmen bilden die phosphorsäureaktivierten Aktivkohlen sowie die kurz oder nicht aktivierten Proben CMS H2 55/2 und BM. Dies liegt in der unvollständigen Carbonisierung der Proben begründet. Bei der weiteren Diskussion wird der Fokus auf die Aktivierungsstudie und die Modifikation der GCN 830 + gelegt. Basierend auf den systematischen Unterschieden eignen sie sich besonders zur Überprüfung der Plausibilität. Allerdings weisen alle drei Berechnungswege Schwächen auf. Bei FDD ist der berechnete Anteil

einer Oberflächengruppe größer als der kleinste Bindungsstellenanteil, in dem dieser enthalten ist ($x_{i,n} > x_{SG^i}$). Der Berechnungsweg zeigt relativ hohe $x_{up,n}$, die den deutlich kleineren Anteilen an adsorbiertem n-Heptan im System Toluol + n-Heptan und somit einer selektiven Besetzung der unpolaren Oberflächengruppen in diesem Stoffsystem widersprechen. Der Unterschied zwischen $x_{up,n}$ und AP_c^{T+H} kann nicht alleine auf die Normierung zurückgeführt werden. Bei FDB tritt dies beim Vergleich zwischen dem Anteil der polaren Oberflächengruppen und dem azeotropen Punkt im System Aceton + Toluol auf, bei dem $x_{p,n} > AP_c^{A+T}$ ist. Von den drei Regeln weist lediglich FDD_2 diese Problematik nicht auf. Zudem zeigen FDD und FDD_2 nicht die in der Aktivierungsstudie mit zunehmender Aktivierung steigende Aromatizität und sinkende Polarität. FDD zeigt jedoch den steigenden Anteil polarer Oberflächengruppen durch die chemische Modifikation der GCN 830 +. Auch die Berechnungsmethode FDB zeigt diesen Trend, bildet in der Aktivierungsstudie jedoch die mit der Aktivierung sinkende Polarität nicht richtig ab.

Tabelle 23: Ermittelte Oberflächenanteile aus drei Stoffsystemen durch Anwendung der vollständig selektiven Verteilungsregeln FDD und FDD_2

	FDD				FDD 2			
	$x_{\pi,n}$	$x_{p,n}$	$x_{up,n}$	Δx_{Σ}	$x_{\pi,n}$	$x_{p,n}$	$x_{up,n}$	Δx_{Σ}
BM	0,26	0,46	0,29	0,07	0,22	0,52	0,26	0,07
AC 30	0,50	0,19	0,30	0,27	0,50	0,34	0,16	0,27
AC 50	0,52	0,16	0,31	0,31	0,55	0,31	0,15	0,31
AC 70	0,53	0,17	0,30	0,33	0,56	0,34	0,10	0,33
AC 90	0,50	0,19	0,31	0,40	0,50	0,44	0,07	0,40
GCN 830 +	0,57	0,08	0,34	0,35	0,65	0,17	0,17	0,35
GCN 830 + 2 M	0,53	0,15	0,32	0,35	0,56	0,32	0,12	0,35
GCN 830 + 6 M	0,51	0,17	0,32	0,38	0,51	0,38	0,10	0,38
GCN 830 + 10 M	0,53	0,18	0,30	0,30	0,55	0,33	0,12	0,30
GCN 830 + 900	0,58	0,07	0,35	0,34	0,66	0,15	0,19	0,34
C-Gran	0,29	0,57	0,14	0,17	0,20	0,79	0,00	0,17
C-Gran 900	0,53	0,23	0,24	0,24	0,55	0,37	0,08	0,24
CSC AK 10	0,45	0,36	0,19	0,07	0,44	0,42	0,15	0,07
CSC AK 10 900	0,52	0,21	0,27	0,26	0,53	0,36	0,11	0,26
CMS H2 55/2	0,52	0,17	0,31	0,20	0,53	0,26	0,21	0,20
CMS H2 47/3	0,58	0,06	0,36	0,21	0,62	0,09	0,29	0,21
GAC 830	0,52	0,16	0,32	0,40	0,54	0,37	0,09	0,40
C 40/4	0,59	0,06	0,36	0,31	0,66	0,11	0,23	0,31
A 35/4	0,56	0,10	0,35	0,34	0,61	0,20	0,19	0,34
DGK AR	0,54	0,10	0,35	0,39	0,60	0,23	0,17	0,39
ROX 0.8	0,53	0,13	0,34	0,42	0,58	0,32	0,11	0,42
CGK	0,54	0,14	0,32	0,44	0,60	0,37	0,03	0,44
CGK AR	0,56	0,08	0,37	0,39	0,63	0,17	0,19	0,39

Im Vergleich zu den bereits diskutierten Berechnungswegen zeigt BDB für die meisten Aktivkohlen geringere $x_{\pi,n}$. Jedoch gibt sie andere Trends der Exzessisothermen deutlich besser

wieder. In der Aktivierungsstudie steigt $x_{\pi,n}$ mit zunehmender Aktivierung während $x_{p,n}$ und $x_{up,n}$ sinken. Auch die Trends der Modifikation der GCN 830 + werden durch $x_{p,n}$ richtig abgebildet. Während die bei allen Aktivkohlen eher geringen $x_{up,n}$ realistisch scheinen, sprechen die hohen $x_{p,n}$ und überwiegend niedrigeren $x_{\pi,n}$ gegen die Plausibilität des Berechnungsweges. Die x_p entsprechen dem AP_c^{A+T} . Durch die Normierung nimmt $x_{p,n}$ jedoch einen höheren Wert an als AP_c^{A+T} .

Tabelle 24: Ermittelte Oberflächenanteile aus drei Stoffsystemen durch Anwendung der vollständig selektiven Verteilungsregeln FDB und BDB

	FDB				BDB			
	$x_{\pi,n}$	$x_{p,n}$	$x_{up,n}$	Δx_Σ	$x_{\pi,n}$	$x_{p,n}$	$x_{up,n}$	Δx_Σ
BM	0,23	0,57	0,20	0,21	0,06	0,70	0,23	0,03
AC 30	0,47	0,45	0,09	0,37	0,36	0,48	0,16	0,25
AC 50	0,50	0,43	0,07	0,38	0,42	0,44	0,14	0,28
AC 70	0,51	0,44	0,05	0,38	0,47	0,43	0,10	0,31
AC 90	0,54	0,43	0,03	0,30	0,54	0,41	0,05	0,26
GCN 830 +	0,54	0,38	0,08	0,43	0,51	0,33	0,16	0,31
GCN 830 + 2 M	0,52	0,42	0,06	0,37	0,49	0,40	0,11	0,29
GCN 830 + 6 M	0,53	0,43	0,05	0,32	0,51	0,41	0,09	0,26
GCN 830 + 10 M	0,50	0,44	0,06	0,39	0,43	0,45	0,12	0,30
GCN 830 + 900	0,54	0,37	0,09	0,44	0,49	0,33	0,18	0,31
C-Gran	0,29	0,71	0,00	0,17	0,20	0,80	0,00	0,17
C-Gran 900	0,46	0,49	0,05	0,42	0,37	0,53	0,10	0,36
CSC AK 10	0,34	0,56	0,10	0,41	0,10	0,71	0,19	0,27
CSC AK 10 900	0,47	0,47	0,06	0,39	0,38	0,50	0,12	0,31
CMS H2 55/2	0,44	0,44	0,12	0,42	0,27	0,50	0,23	0,25
CMS H2 47/3	0,47	0,38	0,15	0,49	0,29	0,40	0,31	0,26
GAC 830	0,54	0,41	0,04	0,33	0,54	0,38	0,08	0,27
C 40/4	0,52	0,37	0,11	0,46	0,44	0,34	0,23	0,30
A 35/4	0,53	0,38	0,09	0,40	0,48	0,35	0,17	0,28
DGK AR	0,55	0,37	0,08	0,37	0,52	0,34	0,14	0,26
ROX 0.8	0,57	0,39	0,05	0,33	0,58	0,34	0,08	0,27
CGK	0,58	0,41	0,01	0,34	0,64	0,33	0,03	0,32
CGK AR	0,56	0,35	0,08	0,38	0,54	0,30	0,16	0,27

Bei der Auswertung aus drei Stoffsystemen beträgt die Abweichung Δx_Σ zwischen 0,03-0,49. Infolge von Messungenauigkeiten ist mit Abweichungen zu rechnen, diese sollten jedoch bei einer treffenden Berechnungsmethode maximal das Dreifache der Messungenauigkeit aus Wiederholungsmessungen betragen. Dies entspricht einer Abweichung von 0,03 (Kapitel 3.2.3). Die hohe Abweichung lässt daher vermuten, dass es in mindestens einem Stoffsystem zu einer nicht selektiven Besetzung einer Oberflächengruppe kommt. Dies stimmt mit den Erkenntnissen aus der Charakterisierung der Aktivkohlen (Kapitel 4.1) überein. Dabei wurde festgestellt, dass beim Stoffsystem Aceton + n-Heptan auf den aromatischen Oberflächengruppen keine selektive Adsorption stattfindet.

Die Diskussion zeigt, dass durch eine Berücksichtigung aller drei Stoffsysteme unter Verwendung von vollständig selektiven Verteilungsregeln die Oberflächenchemie nur unvollständig oder falsch erfasst wird. Zudem führt die Normierung bei einem Teil der Aktivkohlen dazu, dass die Oberflächenanteile die azeotropen Punkten überschätzen. Die Auswertungsmethode eignet sich somit nicht für eine treffende Beschreibung der Oberflächenchemie.

Anwendung der Verteilungsregeln auf zwei Stoffsysteme

Aus der Anwendung der Verteilungsregeln (Tabelle 9) auf nur zwei Stoffsysteme ergeben sich neun verschiedene Berechnungswege, um die Anteile der Oberflächengruppen zu bestimmen. Von diesen führen vier zu positiven Anteilen der Oberflächengruppen bei allen Aktivkohlen, die wie folgt berechnet wurden:

Tabelle 25: Berechnung der Oberflächenanteile aus zwei Stoffsystemen

Benennung	Stoffsystem	Verteilungsregel	Molenbruch	Berechnung
AT-AH-BD	Aceton + Toluol	B	x_p	AP_c
	Aceton + n-Heptan	D	x_{up}	$1-AP_c$
TH-AH-DB	Toluol + n-Heptan	D	x_{up}	$1-AP_c$
	Aceton + n-Heptan	B	x_p	AP_c
AT-TH-FD	Aceton + Toluol	F	x_π	$1-AP_c$
	Toluol + n-Heptan	D	x_{up}	$1-AP_c$
AT-TH-BD	Aceton + Toluol	B	x_p	AP_c
	Toluol + n-Heptan	D	x_{up}	$1-AP_c$

Die drei Oberflächenanteile ergeben laut Definition in der Summe eins. Der jeweils nicht direkt bestimmte Oberflächenanteil wurde über die Schließbedingung aus der Differenz zu eins ermittelt. Die Benennung erfolgt anhand der zur Berechnung verwendeten beiden Stoffsysteme gefolgt von den Verteilungsregeln. Über die vier Berechnungswege ergeben sich die in Tabelle 26 und Tabelle 27 gezeigten Oberflächenanteile.

Einzig bei der Berechnungsmethode AT-AH-BD ergab sich bei BM $x_p + x_{up} > 1$. Da dies physikalisch nicht möglich ist, wurde die Summe der Werte auf eins normiert und x_π auf null gesetzt. Ein möglicher Grund für die zu hohen Oberflächenanteile könnte in der geringen Porosität des BM liegen. Infolgedessen sind die adsorbierten Mengen signifikant geringer als bei den übrigen Aktivkohlen, wodurch der Messfehler zunimmt und zu einer ungenaueren Bestimmung der azeotropen Punkte gegenüber den Aktivkohlen führt.

Trotz der geringen Aussagekraft des Stoffsystems Aceton + n-Heptan zeigen auch die Berechnungswege AT-AH-BD und TH-AH-DB die Trends, die innerhalb der einzelnen Aktivkohlegruppen festgesellt wurden. AT-AH-BD zeigt die bei der Aktivierungsstudie mit zu-

nehmender Aktivierung abnehmenden x_p . Allerdings nimmt gleichzeitig x_{up} zu. Dies ist aufgrund der mit zunehmender Aktivierung steigenden Carbonisierung und wachsenden aromatischen Oberfläche nicht plausibel. Gleichzeitig ist bei dem überwiegenden Teil der Aktivkohlen x_{up} höher als x_π , bei vielen Aktivkohlen übertrifft auch x_p den Wert für x_π . Dies widerspricht der Annahme einer größtenteils graphitischen Oberfläche und der mittels Boehm Titration ermittelten geringen Polarität. Die Regel beschreibt die Oberflächenchemie daher nicht treffend.

Tabelle 26: Ermittelte Oberflächenanteile aus zwei Stoffsystemen durch Anwendung der vollständig selektiven Verteilungsregeln AT-AH-BD und TH-AH-DB

	AT-AH-BD			TH-AH-DB		
	x_π	x_p	x_{up}	x_π	x_p	x_{up}
BM	0,00	0,70	0,30	0,07	0,69	0,24
AC 30	0,25	0,36	0,39	0,27	0,61	0,12
AC 50	0,28	0,32	0,41	0,31	0,59	0,10
AC 70	0,31	0,30	0,39	0,33	0,61	0,07
AC 90	0,26	0,30	0,44	0,40	0,56	0,04
GCN 830 +	0,31	0,23	0,46	0,35	0,54	0,11
GCN 830 + 2 M	0,29	0,29	0,43	0,35	0,57	0,08
GCN 830 + 6 M	0,26	0,30	0,44	0,38	0,56	0,06
GCN 830 + 10 M	0,30	0,31	0,38	0,30	0,62	0,08
GCN 830 + 900	0,31	0,23	0,46	0,34	0,54	0,13
C-Gran	0,17	0,66	0,17	0,17	0,83	0,00
C-Gran 900	0,36	0,34	0,30	0,24	0,70	0,06
CSC AK 10	0,27	0,52	0,21	0,07	0,79	0,14
CSC AK 10 900	0,31	0,34	0,34	0,26	0,66	0,08
CMS H2 55/2	0,25	0,38	0,37	0,20	0,63	0,17
CMS H2 47/3	0,26	0,30	0,44	0,21	0,56	0,23
GAC 830	0,27	0,28	0,45	0,40	0,55	0,06
C 40/4	0,30	0,24	0,47	0,31	0,53	0,16
A 35/4	0,28	0,25	0,47	0,34	0,53	0,12
DGK AR	0,26	0,25	0,49	0,39	0,51	0,10
ROX 0.8	0,27	0,24	0,48	0,42	0,52	0,06
CGK	0,32	0,23	0,46	0,44	0,54	0,02
CGK AR	0,27	0,22	0,51	0,39	0,49	0,12

Auch TH-AH-DB zeigt die in der Aktivierungsstudie mit der Aktivierung sinkende Oberflächenpolarität. Die durch Modifikation veränderten x_p werden größtenteils richtig wiedergegeben. Zudem befindet sich x_{up} mit $\leq 0,24$ in einer realistischen Größenordnung. Allerdings sind die Anteile von x_p mit $\geq 0,49$ für alle Proben zu hoch und x_π insgesamt zu niedrig. Dies widerspricht einer überwiegend aromatischen Aktivkohleoberfläche, die bei den meisten Aktivkohlen angenommen wird.

Bei AT-TH-FD und AT-TH-BD werden die Molenbrüche aus denselben Stoffsystemen berechnet. Bei beiden Regeln wird x_{up} direkt aus dem Stoffsystem Toluol + n-Heptan bestimmt.

Die Anteile stimmen überein und sind mit $x_{up} \leq 0,16$ bei allen Aktivkohlen in einem plausiblen Bereich. Das nicht aktivierte BM weist mit $x_{up}=0,24$ höhere unpolare Anteile auf, die sich mit zunehmender Aktivierung und Carbonisierung innerhalb der Aktivierungsstudie verringern. Die Unterschiede zwischen den beiden Berechnungswegen resultieren aus der Auswertung des Stoffsystems Aceton + Toluol. Bei AT-TH-FD wird x_{π} direkt bestimmt ($1 - AP_c^{A+T}$), bei AT-TH-BD entspricht AP_c^{A+T} dem Anteil an x_p . AT-TH-FD führt zu höheren x_{π} , während bei AT-TH-BD höhere x_p resultieren.

Tabelle 27: Ermittelte Oberflächenanteile aus zwei Stoffsystemen durch Anwendung der vollständig selektiven Verteilungsregeln AT-TH-FD und AT-TH-BD

	AT-TH-FD			AT-TH-BD		
	x_{π}	x_p	x_{up}	x_{π}	x_p	x_{up}
BM	0,28	0,49	0,24	0,04	0,72	0,24
AC 30	0,64	0,24	0,12	0,52	0,36	0,12
AC 50	0,68	0,21	0,10	0,58	0,32	0,10
AC 70	0,70	0,23	0,07	0,64	0,30	0,07
AC 90	0,70	0,26	0,04	0,66	0,30	0,04
GCN 830 +	0,77	0,11	0,11	0,66	0,23	0,11
GCN 830 + 2 M	0,71	0,21	0,08	0,64	0,29	0,08
GCN 830 + 6 M	0,70	0,24	0,06	0,63	0,30	0,06
GCN 830 + 10 M	0,69	0,23	0,08	0,61	0,31	0,08
GCN 830 + 900	0,77	0,10	0,13	0,65	0,23	0,13
C-Gran	0,34	0,66	0,00	0,34	0,66	0,00
C-Gran 900	0,66	0,28	0,06	0,59	0,34	0,06
CSC AK 10	0,48	0,39	0,14	0,34	0,52	0,14
CSC AK 10 900	0,66	0,26	0,08	0,57	0,34	0,08
CMS H2 55/2	0,62	0,21	0,17	0,45	0,38	0,17
CMS H2 47/3	0,70	0,07	0,23	0,47	0,30	0,23
GAC 830	0,72	0,22	0,06	0,67	0,28	0,06
C 40/4	0,76	0,08	0,16	0,61	0,24	0,16
A 35/4	0,75	0,13	0,12	0,62	0,25	0,12
DGK AR	0,75	0,14	0,10	0,65	0,25	0,10
ROX 0.8	0,76	0,18	0,06	0,70	0,24	0,06
CGK	0,77	0,21	0,02	0,76	0,23	0,02
CGK AR	0,78	0,10	0,12	0,66	0,22	0,12

Die Regel AT-TH-BD scheint die plausibelsten Ergebnisse zu liefern und am besten geeignet zu sein, die Anteile der Oberflächengruppen wiederzugeben, da in der Aktivierungsstudie x_{π} mit der Aktivierung zunimmt, während x_p sinkt. Auch bei der Modifikation der GCN 830 + zeigt sich mit zunehmender verwendeter Säurestärke ein steigender x_p . Die durch thermische Modifikation verringerte Oberflächenpolarität und erhöhte Aromatizität der holzbasierten Aktivkohlen wird zudem richtig wiedergegeben. Diese Trends sind nicht eindeutig bei dem Berechnungsweg AT-TH-FD zu erkennen.

4.2.2 Teilslektive Verteilungsregeln

Mittels der vollständig selektiven Verteilungsregeln konnte kein plausibles Ergebnis für die Oberflächenanteile unter Einbeziehung aller Stoffsysteme erzielt werden. Bei teilslektiven Verteilungsregeln werden die Oberflächengruppen weiterhin von korrespondierenden Lösungsmitteln besetzt. Die dritte Oberflächengruppe kann von beiden Lösungsmitteln besetzt werden. Das Verhältnis kann sich bei Veränderung des Molenbruchs ändern. Im linearen Bereich der Exzessisotherme wird jedoch davon ausgegangen, dass das Besetzungsverhältnis von den beiden Adsorptiven auf der dritten Oberflächengruppe konstant ist.

Zur Berechnung der Verteilung werden Wichtungsfaktoren w_x eingeführt, die den Besetzungsanteil von Lösungsmittel eins auf Oberflächengruppe drei im betrachteten Stoffsystem angibt. Für w_x gilt $0 \leq w_x \leq 1$ und bezogen auf ein Stoffsystem muss die Summe der Wichtungsfaktoren $\sum w_x$ eins betragen. So gibt w_x beispielsweise im System Aceton + n-Heptan den Oberflächenanteil der aromatischen Plätze an, die von Aceton belegt werden. Der Oberflächenanteil der aromatischen Plätze, der von n-Heptan belegt wird, beträgt somit $1 - w_x$. Es gilt weiterhin $AP_c^x = x_1^s$. Für die Berechnung der Oberflächenanteile auf Basis einer teilslektiven Verteilung auf x_{12}^{SG} lässt sich demnach die folgende Formel aufstellen:

$$AP_c^x = x_1^{SG} + w_x \cdot x_{12}^{SG} \quad 4-1$$

$$x_\pi^{SG} + x_p^{SG} + x_{up}^{SG} = 1 \quad 4-2$$

Es wurde festgelegt, dass die Summe von x_π^{SG} , x_p^{SG} und x_{up}^{SG} laut Schließbedingung eins entsprechen muss (Formel 4-2). Aus Formel 4-1 ergeben sich zwei mögliche Kombinationen von Formeln. Die vorgestellten Ergebnisse wurden auf folgendem Weg berechnet:

$$AP_c^{A+T} = x_p^{SG} + w_{up}^{A+T} \cdot x_{up}^{SG} \quad 4-3$$

$$AP_c^{T+H} = x_\pi^{SG} + w_p^{T+H} \cdot x_p^{SG} \quad 4-4$$

$$1 - AP_c^{A+H} = x_{up}^{SG} + (1 - w_\pi^{A+H}) \cdot x_\pi^{SG} \quad 4-5$$

Die andere Formelkombination führte zu vergleichbaren Ergebnissen. Von den ermittelten Wichtungsfaktoren entspricht:

- w_{up}^{A+T} dem Anteil der unpolaren Oberflächengruppen (x_{up}^{SG}), der von Aceton im Stoffsystem Aceton + Toluol besetzt wird

- w_p^{T+H} dem Anteil der polaren Oberflächengruppen (x_p^{SG}), der von Toluol im Stoffsystem Toluol + n-Heptan besetzt wird
- w_π^{A+H} dem Anteil der aromatischen Oberflächengruppen (x_π^{SG}), der von Aceton im Stoffsystem Aceton + n-Heptan besetzt wird

Die Oberflächenanteile und Wichtungsfaktoren wurden über eine Minimierung der Fehlerquadrate berechnet. Zur Lösung wurde die GRG-Nichtlinear Methode des Excel-Solvers verwendet. Als Nebenbedingungen wurde festgelegt:

$$0 \leq w_x, x_\pi^{SG}, x_p^{SG}, x_{up}^{SG} \leq 1 \quad 4-6$$

Für die Berechnung der Wichtungsfaktoren wurden die Aktivkohlen hinsichtlich des Ausgangsmaterials sowie der Modifikation gruppiert (Tabelle 28). Dies wurde vorgenommen, da aus der Charakterisierung der Aktivkohlen bereits bekannt ist, dass signifikante Unterschiede hinsichtlich der Oberflächenanteile vorliegen und diese sich unterschiedlich auf die Adsorption auf x_{I2}^{SG} auswirken können. Somit könnten aus w_x auch Aussagen zu unterschiedlichen Adsorptionsverhalten an den verschiedenen Aktivkohlegruppen hergeleitet werden. Die Aktivkohle ROX 0.8 (Basismaterialien Holz, Torf, Kokosnuss) wurde zu den kokosnussbasierten Aktivkohlen gruppiert mit denen sie aufgrund ihrer strukturellen und chemischen Eigenschaften die größten Gemeinsamkeiten aufweist. BM wurde nicht in die Berechnungen einbezogen, da es keine klassische Aktivkohle ist und die Güte der Berechnung negativ beeinflusst.

Tabelle 28: Gruppierung der Aktivkohlen zur Bestimmung der Wichtungsfaktoren w_x

Basismaterial Modifikation Abkürzung	Steinkohle Nein S	Kokosnuss Nein K	Kokosnuss Ja KM	Holz Nein H	Holz Ja HM
	AC 30	CGK	GCN 830 + 2 M	C-Gran	C-Gran 900
	AC 50	CGK AR	GCN 830 + 6 M	CSC AK 10	CSC AK 10 900
	AC 70	DGK AR	GCN 830 + 10 M		
	AC 90	GCN830 +	GCN 830 + 900		
	A 35/4	ROX 0.8			
	C 40/4				
	CMS H2 47/3				
	CMS H2 55/2				
	GAC 830				

Die Wichtungsfaktoren für verschiedene Gruppierungen sind in Tabelle 29 dargestellt. Die Summe der Fehlerquadrate der mit den Wichtungsfaktoren berechneten azeotropen Punkte betrug für alle Gruppierungen weniger als 0,013.

An allen Aktivkohlen weist w_π^{A+H} Werte im Bereich von 0,4 – 0,6 auf. Dies bestätigt die bereits zuvor getroffene Vermutung der teilselektiven Besetzung der aromatischen Oberflächen-

gruppen im Stoffsystem Aceton + n-Heptan. Für das Stoffsystem Toluol + n-Heptan wurde ermittelt, dass 95 % der polaren Oberflächengruppen von Toluol besetzt werden, im System Aceton + Toluol besetzt Toluol alle unpolaren Gruppen. Hier kann zurecht von einer selektiven Besetzung gesprochen werden.

Tabelle 29: Wichtungsfaktoren w_x verschiedener Aktivkohlegruppierungen

Gruppe	Alle	K	S + K	S	KM	HM	H + HM	H
Bezeichnung	w_A	w_K	w_{S+K}	w_S	w_{KM}	w_{HM}	w_{H+HM}	w_H
w_{up}^{A+T}	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00
w_p^{T+H}	0,95	0,92	0,83	0,79	0,98	0,83	0,96	1,00
w_{π}^{A+H}	0,46	0,41	0,42	0,42	0,45	0,54	0,57	0,65

Der Vergleich der Wichtungsfaktoren erlaubt eine genauere Untersuchung des Adsorptionsverhaltens auf den nicht selektiven Oberflächengruppen. Die Aktivkohlegruppierungen in Tabelle 29 weisen im Durchschnitt eine von links nach rechts steigende Oberflächenpolarität (AP_c^{A+T} und AP_c^{T+H}) auf. Nicht eindeutig ist hierbei die Reihenfolge von K und S, da die Steinkohlen im Mittel bei fast allen Auswertungen zwar einen höheren Anteil an polaren Oberflächengruppen aufwiesen, jedoch einen geringeren Anteil an aromatischen Gruppen, die auch zur Gesamtpolarität der Oberfläche beiträgt. Je nach Kombination der Aktivkohlen ergeben sich unterschiedliche Wichtungsfaktoren. Dabei zeigen sich folgende gemeinsame Trends:

- Im Stoffsystem Aceton + Toluol weist w_{up}^{A+T} mit Ausnahme der modifizierten Holzkohlen Werte im Bereich von 0 auf, sodass die unpolaren Oberflächengruppen nahezu vollständig von Toluol besetzt werden
- Im Stoffsystem Toluol + n-Heptan nimmt w_p^{T+H} bei allen Aktivkohlen Werte nahe eins an. Somit werden die polaren Oberflächengruppen überwiegend von Toluol besetzt
- Im Stoffsystem Aceton + n-Heptan liegen die Werte des w_{π}^{A+H} zwischen 0,41 und 0,65. Dies bedeutet, dass die aromatischen Oberflächengruppen zu ähnlichen Anteilen von Aceton und n-Heptan besetzt werden

Der Ausreißer bei w_{up}^{A+T} für HM resultiert wahrscheinlich daraus, dass x_{up} mit $< 0,08$ im Vergleich zu den anderen Oberflächenanteilen gering ist, wodurch die Aussagekraft des berechneten Wichtungsfaktors gering ist. Zum anderen basieren die Wichtungsfaktoren nur auf den Datensätzen von zwei Aktivkohlen. Anhand der Ergebnisse lassen sich weitere Zusammenhänge ableiten:

- Im Stoffsystem Toluol + n-Heptan steigt der Anteil des auf den polaren Oberflächengruppen adsorbierten Toluols mit sinkenden x_{up} und steigenden x_p von 0,79 % bei S über K und KM auf 100 % bei H

- Im Stoffsystem Aceton + n-Heptan steigt der Anteil des adsorbierten Acetons auf den aromatischen Oberflächengruppen mit x_p von 41 % bei K auf 65 % bei H

Insbesondere beim ersten Zusammenhang kommt es zu Abweichungen bei HM und KM. Die Abweichungen sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass nur wenige Aktivkohlen für die Berechnung der Wichtungsfaktoren verwendet wurden. So verfügen die HM über einen höheren Anteil an polaren Oberflächengruppen als K und KM, w_p^{T+H} liegt mit 0,83 jedoch unter denen der beiden anderen Gruppen. Mit $w_p^{T+H} = 0,98$ scheint der Wichtungsfaktor für KM zudem zu hoch zu sein. Dies könnte auf die Einbeziehung der thermisch modifizierten GCN 830 + 900 zurückgehen, die sich deutlich von den chemisch modifizierten unterscheidet. Insgesamt zeigen die berechneten Wichtungsfaktoren aus mehreren Aktivkohlegruppen, dass die Ergebnisse stets zwischen denen der einzelnen Gruppen liegen.

Mit den Wichtungsfaktoren (Tabelle 29) wurden die Oberflächenanteile der Aktivkohlen berechnet. Im Folgenden werden nur die Anteile diskutiert, die mit den Wichtungsfaktoren w_A , ermittelt wurden (Tabelle 30). Diese Wichtungsfaktoren wurden unter Einbeziehung aller Aktivkohlen berechnet. Dies geschieht um allgemeine Aussagen treffen zu können und eine möglichst hohe Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Die dargestellten Ergebnisse der Oberflächenanteile wurden auch hier auf eins normiert und werden im weiteren Verlauf als calc bezeichnet. In Fällen, in denen eine möglichst präzise Beschreibung der Oberflächenchemie einer spezifischen Aktivkohle notwendig ist, sollten hingegen die Wichtungsfaktoren der einzelnen Gruppierungen verwendet werden. Insgesamt zeigen die mit verschiedenen Wichtungsfaktoren berechneten Oberflächenanteile eine höhere Übereinstimmung als die mit vollständig selektiven Verteilungsregeln ermittelten Oberflächenanteile (Tabelle 23-Tabelle 26). An den mit verschiedenen Wichtungsfaktoren ermittelten Oberflächenanteilen werden größtenteils die gleichen Trends sichtbar die anhand von calc dargestellt und diskutiert werden.

Die einzelnen Oberflächenanteile liegen in einer plausiblen Größenordnung und bilden die Ergebnisse der Charakterisierung der Aktivkohlen ab. So besitzen fast alle Aktivkohlen eine zum größten Teil aromatische Oberfläche ($x_{\pi,n} > 0,48$). Lediglich die Aktivkohlen der Gruppe H (C-Gran und CSC AK 10) und das BM weisen, basierend auf der nicht vollständigen Carbonisierung, geringere aromatische Anteile auf. Passend zu den niedrigen Anteilen von adsorbiertem n-Heptan im Stoffsystem Toluol + n-Heptan bilden die unpolaren Oberflächengruppen den kleinsten Anteil, der bei den Aktivkohlen maximal 0,2 beträgt. Die polaren Oberflächengruppen bilden meist den zweitgrößten Anteil. Sowohl der mit der Aktivierung steigende aromatische Anteil als auch die sinkenden polaren und unpolaren Anteile der

Aktivierungsstudie werden richtig wiedergegeben. Auch die durch die chemische Modifikation steigenden polaren Anteile der GCN 830 + sind deutlich abgebildet. Die thermische Modifikation zeigt bei der GCN 830 + nahezu keine Veränderung der Oberflächenanteile, während bei der C-Gran und der CSC AK 10 die Polarität abnimmt und die Aromatizität zunimmt. Dies stimmt mit den Ergebnissen der Exzessisothermen und Adsorptionswärmen überein.

Tabelle 30: Ermittelte Oberflächenanteile aus drei Stoffsystemen durch Anwendung einer teilselektiven Verteilungsregel(calc).

	$x_{\pi,n}$	$x_{p,n}$	$x_{up,n}$	Δx_{Σ}
BM	0,07	0,69	0,24	0,02
AC 30	0,54	0,36	0,10	0,00
AC 50	0,60	0,32	0,09	0,00
AC 70	0,66	0,30	0,04	0,01
AC 90	0,66	0,29	0,05	0,02
GCN 830 +	0,67	0,23	0,10	0,00
GCN 830 + 2 M	0,65	0,28	0,07	0,00
GCN 830 + 6 M	0,64	0,29	0,07	0,01
GCN 830 + 10 M	0,62	0,32	0,06	0,01
GCN 830 + 900	0,66	0,23	0,11	0,00
C-Gran	0,34	0,66	0,00	0,01
C-Gran 900	0,63	0,37	0,00	0,03
CSC AK 10	0,38	0,57	0,06	0,04
CSC AK 10 900	0,60	0,36	0,04	0,02
CMS H2 55/2	0,48	0,39	0,13	0,01
CMS H2 47/3	0,49	0,31	0,20	0,02
GAC 830	0,67	0,26	0,07	0,02
C 40/4	0,62	0,24	0,14	0,01
A 35/4	0,63	0,25	0,12	0,00
DGK AR	0,65	0,23	0,11	0,02
ROX 0.8	0,69	0,23	0,08	0,02
CGK	0,76	0,21	0,03	0,01
CGK AR	0,66	0,21	0,13	0,02

Da die maximale Abweichung bei der Berechnung der Oberflächenanteile Δx_{Σ} 0,04 beträgt, stellt das Vorgehen im Vergleich zur Bestimmung aus drei Systemen anhand von vollständig selektiven Verteilungsregeln ($\Delta x_{\Sigma} \leq 0,49$) eine signifikante Verbesserung dar. Gleichzeitig weisen die mittels teilselektiven Verteilungsregeln unter Verwendung von Wichtungsfaktoren berechneten Oberflächengruppen bei fast allen Aktivkohlen ähnliche Werte auf. Einzig bei den holzbasierten Aktivkohlen C-Gran und CSC AK 10 sowie dem nicht aktivierten BM, deren Oberflächenchemie sich von den übrigen unterscheidet, ist der Anteil polarer Oberflächengruppen signifikant höher.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die teilselektiven im Vergleich zu den vollständig selektiven Verteilungsregeln die Ergebnisse besser abbilden und plausible Oberflächengruppenanteile ergeben. Da sowohl in den Stoffsystemen Aceton + Toluol als auch

Toluol + n-Heptan die Oberflächengruppe x_{12}^{SG} nahezu selektiv besetzt wird, kann AT-TH-BD in guter Näherung verwendet werden.

4.3 Simulationsergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Simulationen vorgestellt. Die Simulationen und die Anzahl der Simulationsparameter basieren auf dem in Kapitel 3.3 vorgestellten thermodynamischen Modell und den dort getroffenen Annahmen. Folgende Fragestellungen sollten anhand der Simulationen geklärt werden:

- Welche Verteilungsregeln eignen sich zur Simulation von Exzessisothermen? Müssen die Oberflächengruppen zur Simulation aus allen drei Stoffsystemen bestimmt werden?
- Können für Aktivkohlen mit sehr unterschiedlichen strukturellen Eigenschaften oder sehr unterschiedlicher Oberflächenchemie gleiche Wechselwirkungsparameter angenommen werden?
- Inwieweit sind die simulierten Wechselwirkungsparameter auf andere Aktivkohlen übertragbar?

Die Simulationsergebnisse wurden wie folgt bewertet:

- Die Summe der Fehlerquadrate (Formel 3-52) sollte möglichst gering sein. Dabei wurde primär das Gesamtfehlerquadrat aller simulierten Systeme und Aktivkohlen betrachtet. Eine differenziertere Betrachtung erfolgte in Einzelfällen anhand der Fehlerquadrate einzelner Aktivkohlen oder Systeme beziehungsweise deren Mittelwerte.
- Optisch wurde geprüft, ob die Exzessisothermen qualitativ richtig wiedergegeben werden. Ein besonderes Augenmerk wurde gelegt auf:
 1. Die Ausprägung der Extremstellen
 2. Den Verlauf der Isothermen zueinander
 3. Die Ausbildung eines azeotropen Punktes der simulierten Isothermen in den Systemen Aceton + n-Heptan und Aceton + Toluol analog zu den experimentellen Isothermen und in der Regel keine Ausbildung eines azeotropen Punktes im System Toluol + n-Heptan

Als Adsorbatphasenmodell wurde für alle vorgestellten Ergebnisse das Multischichtenmodell verwendet. Andere Modelle (Monoschichtmodell, Porenfüllungsmodell) konnten entweder physikalisch nicht sinnvoll ausgewertet werden oder zeigten höhere Abweichungen von den

experimentellen Daten. Für die Simulationen wurde das BM nicht herangezogen, da es als nicht aktiviertes Material keine typische Aktivkohle ist.

Es wurde folgende Vorgehensweise gewählt: Zunächst wurden Aktivkohlegruppen von je vier Aktivkohlen gebildet. An diesen wurden mit allen unter 4.2 aufgeführten Oberflächenanteilen Wechselwirkungsparameter ermittelt. Die Ergebnisse wurden bewertet und die besten Verteilungsregeln wurden mit variierten Startwerten für die Wechselwirkungsparameter $\lambda_{ij, \text{Start}}$ simuliert. Die jeweils besten Wechselwirkungsparameter wurden auf alle Aktivkohlen angewendet. In einem letzten Schritt wurden die Erkenntnisse genutzt, um Wechselwirkungsparameter an einer größeren Anzahl an Aktivkohlen zu ermitteln. Die simulierten Daten werden im Folgenden aufgrund ihres großen Umfangs nur exemplarisch dargestellt. Die Ergebnisse sind am Lehrstuhl dokumentiert.

4.3.1 Gruppierung der Aktivkohlen

Zur Evaluation der Verteilungsregeln wurden zunächst Gruppen von je vier Aktivkohlen gebildet, die in Tabelle 31 aufgelistet sind.

Tabelle 31: Gruppierung der Aktivkohlen für die Simulationen

Name Aktivkohlegruppe	Abkürzung	AK 1	AK 2	AK 3	AK 4
Aktivierungsstudie	AS	AC 30	AC 50	AC 70	AC 90
Kommerzielle AK steinkohlebasiert	Kom.S	A 35/4	C 40/4	CMS H2 55/2	GAC 830
Steinbasierte AK Mix	S-Mix	AC 50	AC 90	A 35/4	CMS H2 55/2
Kokosnuss- und steinkohlebasierte AK	K+S	CGK AR	GCN 830 +	A 35/4	CMS H2 55/2
Kokosnussbasierte AK	KAK	CGK	CGK AR	DGK AR	GCN 830 +
Modifizierte kokosnussbasierte AK	KM	GCN 830 + 2 M	GCN 830 + 6 M	GCN 830 + 10 M	GCN 830 + 900
Holzbaasierte AK	H+HM	C-Gran	C-Gran 900	CSC AK 10	CSC AK 10 900
AK mit unterschiedlichen Eigenschaften	Mix 1	C-Gran	CGK	Rox 0.8	GAC 830
Mikroporöse AK	Mix 2	C-Gran	CGK AR	A 35/4	CMS H2 55/2
AK mit schmalen Mesoporen	Mikro	DGK AR	GCN 830 +	AC 30	CMS H2 55/2
	Meso	CGK	AC 90	A 35/4	C 40/4

Ein Teil der Gruppen besteht aus Aktivkohlen eines Ausgangsmaterials beziehungsweise einer der vorgestellten Studien (AS, Kom.S, S-Mix, KAK, KM, H+HM). Andere Gruppen beinhalten Aktivkohlen, die unterschiedliche Ausgangsmaterialien aufweisen. Anhand von K+S sollte geprüft werden, ob sich kokosnuss- und steinkohlebasierte Aktivkohlen, die beide dampfaktiviert sind, durch die gleichen Wechselwirkungsparameter beschreiben lassen. Die Gruppe Mikro setzt sich aus ausschließlich mikroporösen Aktivkohlen zusammen, die Gruppe Meso aus Aktivkohlen die über einen signifikanten Anteil an schmalen Mesoporen verfügen.

Demnach besitzen alle Aktivkohlen in der Gruppe Mikro sowie in der Gruppe Meso ähnliche strukturelle Eigenschaften. Anhand von Mix 1 und Mix 2 sollten Simulationen mit Aktivkohlen sehr unterschiedlicher Eigenschaften durchgeführt werden. Diese würden sich theoretisch besonders gut für die Simulation von unterschiedlichen Aktivkohlen eignen.

4.3.2 Simulationen an vier Aktivkohlen

In Tabelle 32 sind die Abweichungen zwischen simulierten und experimentellen Exzessisothermen der zuvor vorgestellten Aktivkohlegruppierungen als Summe der Fehlerquadrate $\sigma_{Sim,G}^2$ dargestellt. $\sigma_{Sim,G}^2$ setzt aus den Fehlerquadraten der Einzelisothermen $\sigma_{Sim,I}^2$ zusammen. Unter Berücksichtigung der vier Aktivkohlen je Gruppe und der drei Stoffsystemen entspricht $\sigma_{Sim,G}^2$ der Fehlerquadratsumme zwischen 12 simulierten und experimentellen Isothermen.

Tabelle 32: Summen der Fehlerquadrate der Simulationsergebnisse an jeweils vier Aktivkohlen. Farbcodierung für das Stoffsystem Aceton + Toluol. Schwarz: alle simulierten Exzessisothermen erfüllen Kriterium, orange: eine simulierte Exzessisotherme erfüllt Kriterium nicht, rot: zwei oder mehr simulierte Isothermen erfüllen Kriterium nicht.

Oberflächen-Anteile ermittelt mit	3 Systemen				2 Systemen				Wichtungsfaktoren	
	FDD	FDD_2	FDB	BDB	AT-AH-BD	TH-AH-DB	AT-TH-FD	AT-TH-BD	calc	Mittelwert
ΣF^2 [mmol ² g ⁻²]										
AS	4,3	2,8	4,2	3,9	6,2	2,8	3,4	4,0	3,4	3,9
Kom.S	5,0	5,6	5,1	5,1	7,0	5,0	4,4	3,6	4,3	5,0
S-Mix	7,1	9,9	5,0	5,1	6,8	16,4	6,8	6,6	6,0	7,7
K+S	5,2	4,4	7,4	3,3	3,5	4,0	4,1	3,8	6,3	4,7
KAK	3,7	4,0	5,6	3,4	4,0	18,4	6,5	7,7	3,4	6,3
KM	5,7	14,4	7,9	4,9	4,2	7,9	5,0	4,5	3,3	6,4
H+HM	14,4	9,3	28,2	12,0	10,5	11,7	9,2	16,5	9,4	13,5
Mix 1	8,2	9,7	7,1	8,2	11,4	17,2	8,7	8,6	10,7	10,0
Mix 2	9,9	13,0	8,3	8,2	7,5	8,7	10,5	6,9	9,3	9,1
Mikro	4,7	10,6	3,8	10,2	7,4	8,9	11,0	5,8	3,9	7,4
Meso	3,5	3,6	4,0	4,3	3,1	3,2	4,8	5,0	3,1	3,8
Mittelwert	6,5	7,9	7,9	6,2	6,5	9,5	6,8	6,6	5,7	7,1

Analog zu den experimentellen Daten besitzen alle simulierten Exzessisothermen im Stoffsystem Aceton + n-Heptan azeotrope Punkte und weisen im Stoffsystem Toluol + n-Heptan keine oder nur schwach ausgeprägte Adsorptionsazeotrope auf. Im System Aceton + Toluol zeigen einige simulierte Isothermen, entgegen der experimentellen Isothermen, keine oder schwach ausgeprägte azeotrope Punkte. Zur Bewertung der Ergebnisse wurde festgelegt, dass

die Isothermen im System Aceton + Toluol ein $\Gamma_i^e > 0,01$ mmol/g oder einen azeotropen Punkt bei $x_i^b > 0,05$ aufweisen müssen. Erfüllen alle simulierten Isothermen das Kriterium ist σ_{Sim,G^2} schwarz dargestellt. Weicht eine Isotherme von dem Kriterium ab, wird das Kriterium als zum Teil erfüllt bezeichnet und σ_{Sim,G^2} orange dargestellt. Als nicht erfüllt gilt, wenn zwei oder mehr Isothermen das Kriterium verfehlen, in diesem Fall ist σ_{Sim,G^2} rot markiert.

Die Ergebnisse der Simulationen sind sehr divers. Die kleinsten Abweichungen, gemessen an der Summe der Fehlerquadrate, gab es im Stoffsystem Toluol + n-Heptan, die größten bei Aceton + n-Heptan. Dies lässt sich unter anderem auf die höhere Differenz zwischen dem Minimum und dem Maximum des Oberflächenexzesses im Stoffsystem Aceton + n-Heptan zurückführen. Die σ_{Sim,G^2} stellte sich als geeignet zur quantitativen Bewertung der Simulationsergebnisse heraus, da die Summe meist mit der optischen Qualität der Ergebnisse in Bezug auf die Verläufe der Isothermen zueinander und der Ausprägung der Extremstellen korrelierte. Es konnte jedoch kein unmittelbarer Zusammenhang zwischen σ_{Sim,G^2} und der Erfüllung des Kriteriums im Stoffsystem Aceton + Toluol gefunden werden.

Keine Verteilungsregel erfüllte in allen Aktivkohlegruppen im Stoffsystem Aceton + Toluol das gesetzte Kriterium. In den meisten Fällen erfüllten AT-TH-BD und calc das Kriterium, bei denen lediglich drei Aktivkohlegruppen das Kriterium nicht und eine weitere das Kriterium teilweise erfüllen. Bei der Verwendung von Oberflächenanteilen aus 3 Systemen zeigte die Verteilungsregelkombination BDB die beste Performanz. Mit calc konnte insgesamt der niedrigste Mittelwert von σ_{Sim,G^2} erzielt werden, BDB zeigt hingegen den niedrigsten Wert einer Gruppe. Bei den Simulationen mit aus zwei Systemen berechneten Oberflächenanteilen weisen AT-TH-BD und AT-AH-BD vergleichbare Mittelwerte der Fehlerquadratsummen auf. Der Wert von AT-TH-BD wird allerdings stärker vom Einzelergebnis der Aktivkohlegruppierung H+HM beeinflusst. Da diese Regel die Kriterien besser erfüllt, wird Sie als beste Regel der Gruppe angesehen. Somit erbringen jeweils die Oberflächenanteile, die die Trends der Exzessisothermen am besten wiedergeben auch die insgesamt besten Simulationsergebnisse.

Bei Betrachtung der Simulationsergebnisse anhand der Aktivkohlegruppierungen wird deutlich, dass die Auswahl der Isothermen die Güte der Ergebnisse beeinflusst. Alle Verteilungsregeln führten bei Simulation der Aktivkohlen der Aktivierungsstudie, die aus demselben Ausgangsmaterial hergestellt und sich systematisch in der Aktivierungszeit unterscheiden, zu relativ kleinen σ_{Sim,G^2} und zu einer Erfüllung des Kriteriums im Stoffsystem Aceton + Toluol. Hingegen kann bei sehr unterschiedlichen Aktivkohlen (Mix 1, Mix 2) das Kriterium in den überwiegenden Fällen nicht erfüllt werden. Zusätzlich sind die Summen der Fehlerquadrate

höher als bei den meisten anderen Aktivkohlegruppen. Die im Schnitt höchsten $\sigma_{Sim,G}^2$ weist die Gruppe H+HM auf. Dies liegt wahrscheinlich zum einen an den hohen Differenzen zwischen dem Minimum und dem Maximum des Oberflächenexzesses, was zu höheren absoluten Unterschieden zwischen simulierten und experimentellen Daten führen kann, und zum anderen an den stärkeren Unterschieden der Einzelisothermen sowie chemischen Eigenschaften der Aktivkohlen im Vergleich zu den Aktivkohlen in den meisten anderen Gruppen.

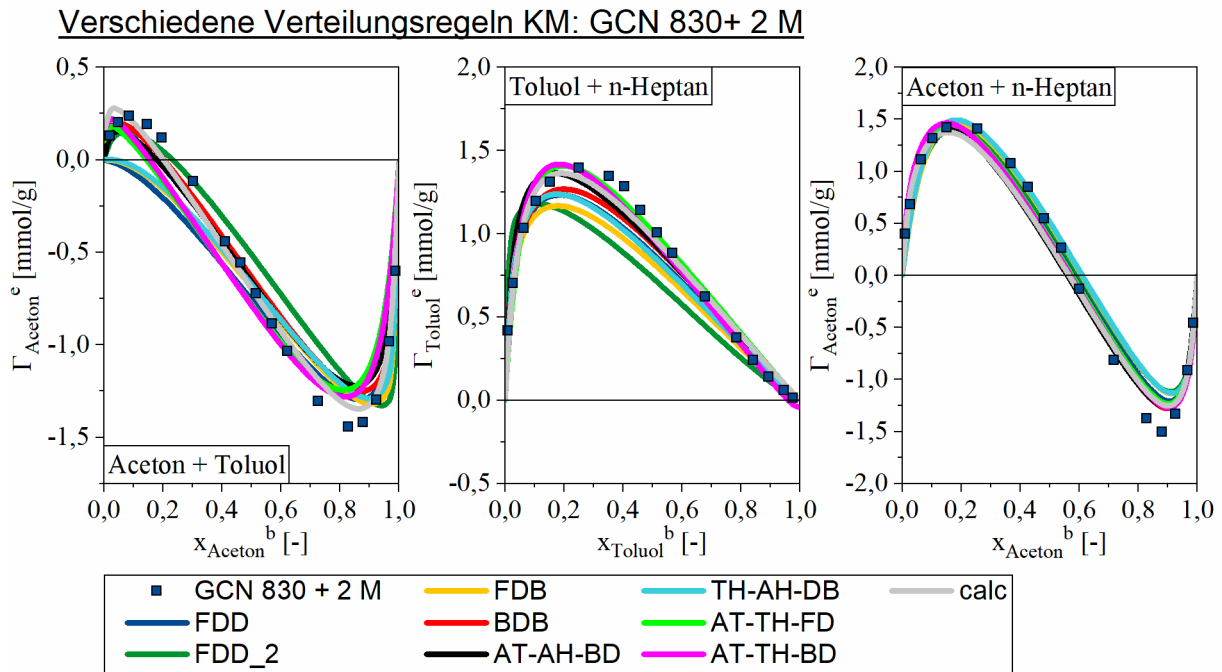


Abbildung 48: Exemplarische Darstellung der Simulationsergebnisse der Verteilungsregeln an der Gruppierung KM mit der Aktivkohle GCN 830 + 2 M.

Abbildung 48 zeigt beispielhaft die Simulationsergebnisse der neun Verteilungsregeln unter Berücksichtigung der Gruppierung KM an der Aktivkohle GCN 830 + 2 M. Im System Aceton + Toluol sind deutliche Unterschiede zwischen den simulierten Isothermen sichtbar. Besonders prägnant sind diese am Adsorptionsazeotrop, dessen Lage zwischen den verwendeten Verteilungsregeln zwischen 0,14 und 0,24 variiert und in drei Fällen kleiner 0,05 ist, während der experimentell ermittelte Azeotrop bei 0,29 liegt. Drei Isothermen weisen zudem keinen azeotropen Punkt auf und erfüllen damit das gesetzte Qualitätskriterium nicht. Auch die Isothermen im System Toluol + n-Heptan zeigen Unterschiede, die hier am markantesten im Bereich der Extremstellen zu erkennen sind. Das Stoffsystem Aceton + n-Heptan zeigt eine höhere optische Übereinstimmung der simulierten Isothermen. Dies sind jedoch keine allgemeingültigen Trends, die für alle Aktivkohlegruppierungen gelten. Die Ergebnisse dienen lediglich der Visualisierung der Spannbreite der erhaltenen Ergebnisse.

Simulation mit verschiedenen Startwerten

Da zur Anpassung der Wechselwirkungsparameter kein globaler Optimierungsalgorithmus verwendet werden konnte, wurden zusätzliche Simulationen mit Startwerten von 50, 75 und 125 K an den mit BDB, AT-TH-BD und calc ermittelten Oberflächenanteilen durchgeführt, um die Ergebnisse zu optimieren und die besten Anpassungen zu erhalten. Bis auf wenige Ausnahmen stellte das Ergebnis mit dem niedrigsten σ_{Sim,G^2} auch das optisch beste Ergebnis dar. Insgesamt wurden durch die zusätzlichen Simulationen die Ergebnisse deutlich verbessert. Die Mittelwerte von σ_{Sim,G^2} wurden um 0,9-1,7 mmol²g⁻² verringert. Einzelne σ_{Sim,G^2} wurden um bis zu 8,5 mmol²g⁻² verbessert. Im System Aceton + Toluol konnten mehr Wechselwirkungsparameter gefunden werden mit Qualitätskriterium eingehalten wird.

Tabelle 33: Beste Ergebnisse der Simulationen mit verschiedenen Startwerten der Verteilungsregeln BDB, AT-TH-BD und calc. Farbcodierung siehe Tabelle 32.

	F ² BDB [mmol ² g ⁻²]	$\lambda_{ij,Start}$ [K]	F ² AT-TH-BD [mmol ² g ⁻²]	$\lambda_{ij,Start}$ [K]	F ² calc [mmol ² g ⁻²]	$\lambda_{ij,Start}$ [K]	Mittelwert [mmol ² g ⁻²]
AS	2,8	75	3,1	50	2,7	50	2,9
Kom.S	4,6	125	3,4	125	4,8	125	4,3
S-Mix	4,6	75	4,1	125	4,7	75	4,5
K+S	3,3	100	3,8	100	3,4	50	3,5
KAK	3,0	50	7,7	100	3,4	100	4,7
KM	4,9	100	2,5	125	3,3	100	3,5
H+HM	9,8	50	8,0	75	7,4	125	8,4
Mix 1	6,8	50	7,7	75	9,0	50	7,8
Mix 2	7,4	125	8,2	75	7,2	50	7,6
Meso	2,9	75	3,1	125	3,1	100	3,5
Mikro	3,5	125	3,1	125	3,9	100	3,0
Mittelwert	5,0		4,9		4,8		4,9
Mittelwert ohne H+HM	3,7		3,9		3,7		

Auch bei diesem Vorgehen wird das Qualitätskriterium am wenigsten bei Mix 1 und Mix 2 eingehalten, auch wenn die Ergebnisse verbessert wurden. Für alle Aktivkohlegruppierungen, die sich ausschließlich aus dampfaktivierten Aktivkohlen zusammensetzen konnte ein σ_{Sim,G^2} kleiner 5 mmol²g⁻² erreicht werden. Einzige Ausnahme bildet mit 7,7 mmol²g⁻² die Verwendung von AT-TH-BD an KAK, für die auch das Qualitätskriterium nicht erfüllt ist. Wird dieses Ergebnis ausgeklammert, liefert AT-TH-BD im Mittel die besten Ergebnisse.

Die Fehlerquadrate der Gruppierungen in denen sich phosphorsäureaktivierte Aktivkohlen befinden liegen mit 7,2-9,8 mmol²g⁻² deutlich höher. Die besten Ergebnisse werden mit calc erzielt, da bei allen Simulationen das Kriterium mindestens teilweise erfüllt wurde und die simulierten Isothermen im Mittel die kleinsten Abweichungen von den Messdaten zeigen.

Die Güte der Anpassungen wird optisch anhand von Abbildung 49 gezeigt. Dargestellt sind die Ergebnisse der Anpassung an drei Aktivkohlegruppen unter Verwendung der Verteilungsregel

calc. Exemplarisch wurden Aktivkohlegruppen mit sehr systematischen Unterschieden (AS) und mit ähnlichen Porenweiten (Mikro) ausgewählt. Beide Gruppen zeigen eine hohe optische Übereinstimmung zwischen simulierten und experimentellen Daten. Deutlichere Differenzen zeigen sich hingegen bei Aktivkohlegruppen mit sehr unterschiedlichen Aktivkohlen (Mix 2). Die Verläufe der Exzessisothermen zueinander und die Ausprägung der Extremstellen wird bei den dampfaktivierten Aktivkohlen qualitativ gut wiedergegeben. Größere Abweichungen zwischen experimentellen und simulierten Isothermen zeigt die phosphorsäureaktivierte C-Gran. Die ermittelten Wechselwirkungsparameter beschreiben die Adsorption an der phosphorsäureaktivierten Aktivkohle in einer deutlich geringeren Güte als an den dampfaktivierten. Die Unterschiede in den Verläufen der experimentellen Isothermen von phosphorsäureaktivierten und dampfaktivierten Aktivkohlen sind jedoch auch deutlich in den simulierten Isothermen sichtbar. Mit Ausnahme der CGK besitzen alle Isothermen im System Aceton + Toluol analog zu den experimentellen Messdaten azeotrope Punkte. In den beiden anderen Systemen weisen alle Isothermen entsprechend der experimentellen Isothermen azeotrope Punkte auf. Dementsprechend können sowohl an Aktivkohlen mit sehr ähnlichen als auch sehr unterschiedlichen Eigenschaften Isothermen simuliert werden, die die experimentellen Daten treffend beschreiben.

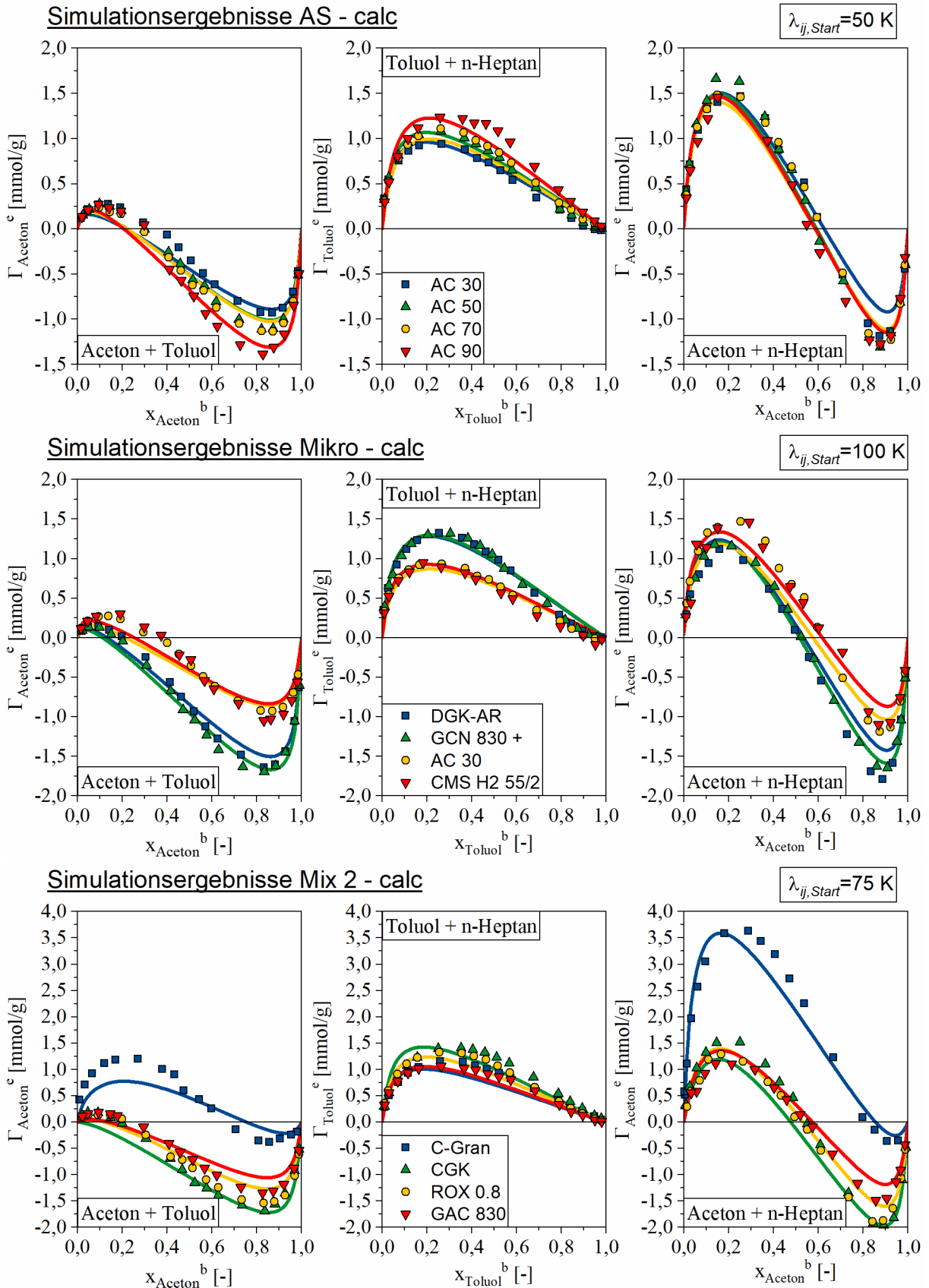


Abbildung 49: Simulationsergebnisse der Anpassung an drei Aktivkohleguppen

4.3.3 Übertragbarkeit der Wechselwirkungsparameter

Um die Güte der ermittelten Wechselwirkungsparameter (Tabelle 33) und ihre Übertragbarkeit auf andere Aktivkohlen zu prüfen, wurden die simulierten Wechselwirkungsparameter auf alle untersuchten Aktivkohlen angewendet. Die $\sigma_{Sim,G}^2$ der Aktivkohlegruppen sind im Anhang aufgeführt (Tabelle 44). Die Diskussion erfolgt primär an den in Tabelle 34 und Tabelle 35 dargestellten Fehlerquadratsummen $\sigma_{Sim,A}^2$ der Aktivkohlen der unter Verwendung von AT-TH-BD und calc simulierten Exzessisothermen. Die mit BDB ermittelten Wechselwirkungsparameter zeigten insgesamt höhere $\sigma_{Sim,A}^2$ und werden daher nicht weiter diskutiert. Die Ergebnisse sind der Vollständigkeit halber im Anhang (Tabelle 45) aufgeführt. Zur besseren Visualisierung der Ergebnisse sind $\sigma_{Sim,A}^2$ kleiner $5 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2}$ in grün, zwischen 5 und $8 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2}$ in schwarz und größer als $8 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2}$ dargestellt.

Bei den dampfaktivierten Aktivkohlen wurde die beste Übertragbarkeit mit S-Mix erzielt. Dies ist wahrscheinlich dadurch bedingt, dass die zur Simulation verwendeten Aktivkohlen sich deutlich in den strukturellen sowie den chemischen Eigenschaften unterscheiden und somit ein breites Spektrum an Eigenschaften abbilden. Das beste Einzelergebnis liefert AT-TH-BD. Den insgesamt kleinsten Mittelwert aller Simulationen liefert calc. Durch calc werden Aktivkohlen mit charakteristischen Eigenschaften, die von den anderen Aktivkohlen abweichen (C-Gran, CSC AK 10, CMS H2 47/3 und CGK) im Mittel besser abgebildet.

Abbildung 50 zeigt exemplarisch die Anwendung von S-Mix – AT-TH-BD – 125 an ausgewählten Aktivkohlen. Die übrigen Isothermen sind im Anhang (Abbildung 63) dargestellt. Alle Isothermen weisen entsprechend der experimentellen Daten azeotrope Punkte in den Stoffsystemen Aceton + Toluol und Aceton + n-Heptan auf und keinen Azeotropen im System Toluol + n-Heptan. Die Verläufe der dampfaktivierten Aktivkohlen zueinander sind qualitativ gut abgebildet und entsprechen mit wenigen Ausnahmen den experimentellen Daten. Insbesondere bei den phosphorsäureaktivierten Aktivkohlen im System Toluol + n-Heptan kommt es allerdings zu Abweichungen.

Es zeigt sich somit, dass sich die Wechselwirkungsparameter unterschiedlich gut auf andere Aktivkohlen übertragen lassen. Die anhand von dampfaktivierte Aktivkohlen simulierten Parameter lassen sich in den meisten Fällen gut auf weitere dampfaktivierte Aktivkohlen übertragen. Die im Mittel höchsten $\sigma_{Sim,A}^2$ ergeben sich hierbei bei einer Übertragung der Wechselwirkungsparameter auf die CMS H2 47/3 und CGK. Dies hängt wahrscheinlich damit zusammen, dass diese Aktivkohlen den höchsten (CMS H2 47/3) beziehungsweise den niedrigsten Anteil an

unpolaren Oberflächengruppen (CGK) aufweisen und sich die Aktivkohlen durch die simulierten Wechselwirkungsparameter aus diesem Grund schlechter beschreiben lassen.

Die Übertragung auf die phosphorsäureaktivierten Aktivkohlen zeigt ebenfalls eine gute Performanz, allerdings liegen die $\sigma_{Sim,A}^2$ der phosphorsäureaktivierten Aktivkohlen, bei Anwendung der an dampfaktivierten Aktivkohlen ermittelten Wechselwirkungsparameter, in den meisten Fällen deutlich höher. Dies zeigt erneut, dass auf phosphorsäureaktivierten Aktivkohlen andere Wechselwirkungen angenommen werden müssen als auf dampfaktivierten. Dies liegt bedingt in den von den dampfaktivierten Aktivkohlen abweichenden chemischen und strukturellen Eigenschaften. Die C-Gran zeigt insgesamt die höchsten Abweichungen. Dies liegt wahrscheinlich darin begründet, dass sich aufgrund der höchsten Anteile an polaren und niedrigsten Anteile an unpolaren Plätzen die Oberflächenchemie am stärksten von den übrigen Aktivkohlen unterscheidet und die C-Gran zudem die breiteste Porenverteilung aufweist. Die Erkenntnis wird auch durch die thermisch modifizierten phosphorsäureaktivierten Aktivkohlen gestützt, die eine höhere Kongruenz zwischen experimentellen und simulierten Isothermen als die unbehandelten phosphorsäureaktivierten Aktivkohlen erzielen, da ihre Oberflächenchemie eine größere Übereinstimmung mit den dampfaktivierten Aktivkohlen zeigt. Die für die CSC AK 10 900 ermittelten Oberflächenanteile wurden auch für dampfaktivierte Aktivkohlen ermittelt. Die $\sigma_{Sim,A}^2$ der CSC AK 10 900 sind dennoch höher, als die an dampfaktivierten Aktivkohlen ermittelten. Dies wird auf die unterschiedlichen Porenweiten der Aktivkohlen zurückgeführt und zeigt, dass auch die strukturellen Eigenschaften die Wechselwirkungsparameter signifikant beeinflussen. Dies stimmt mit den Erkenntnissen aus den Exzessisothermen überein, bei denen bereits in einigen Fällen ein Einfluss der Porenweitenverteilung auf die Steigung der linearen Bereiche oder der Lage des azeotropen Punktes im System Aceton + n-Heptan gefunden wurde. Bei großen Unterschieden in der Porenweite oder Oberflächenchemie sind daher auch unterschiedliche Wechselwirkungsparameter anzunehmen, sodass eine Übertragbarkeit simulierter Wechselwirkungsparameter anderer Aktivkohlen nur eingeschränkt möglich ist.

Werden Wechselwirkungsparameter von Simulationen mit phosphorsäureaktivierten Aktivkohlen (SmH) auf weitere phosphorsäureaktivierte Aktivkohlen übertragen, resultieren deutlich kleinere $\sigma_{Sim,A}^2$. Für die phosphorsäureaktivierten Aktivkohlen wurden die besten Ergebnisse unter Verwendung von calc ermittelt. Allerdings lassen sich dampfaktivierten Aktivkohlen damit schlechter beschreiben, wodurch im Mittel höhere $\sigma_{Sim,A}^2$ resultieren und auch die Summe der Fehlerquadrate höher ist als bei Verwendung der an dampfaktivierten Aktivkohlen er-

mittelten Wechselwirkungsparameter. Ein weiterer Grund für die hohe Summe der Fehlerquadrate liegt wahrscheinlich darin begründet, dass sich die Oberflächenchemie von H und HM deutlich stärker von denen der dampfaktivierten Aktivkohlen unterscheidet und zudem die Anzahl der dampfaktivierten Aktivkohlen deutlich größer ist. Die Ergebnisse an H könnten wahrscheinlich durch eine Simulation an ausschließlich phosphorsäureaktivierten Aktivkohlen ohne thermische Modifikation und eine höhere Anzahl an phosphorsäureaktivierten Aktivkohlen verbessert werden.

Die an der Gruppierung Mikro und Meso ermittelten Wechselwirkungsparameter ließen sich insgesamt gut auf andere dampfaktivierte mikro- bzw. mesoporöse Aktivkohlen übertragen, allerdings setzt ihre Verwendung eine vorherige strukturelle Charakterisierung und Eingruppierung voraus.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass es sinnvoll ist unterschiedliche Wechselwirkungsparameter für phosphorsäure- und dampfaktivierte Aktivkohlen zu verwenden. Die Studie zeigt auch, dass es bei guter Wahl der Aktivkohlen und der Verteilungsregel möglich ist, geeignete Wechselwirkungsparameter zu ermitteln und Exzessisothermen weiterer Aktivkohlen qualitativ gut zu simulieren.

Tabelle 34: Fehlerquadratsummen zwischen simulierten und experimentellen Daten aller Aktivkohlen bei Anwendung der mit calc an vier Aktivkohlen ermittelten Wechselwirkungsparameter (Tabelle 33). Grün: $\Sigma F^2 < 1,25 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2}$, schwarz: $1,25 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2} < \Sigma F^2 < 5 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2}$, rot: $5 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2} < \Sigma F^2$

Calc	SmH												
Wechsel- wirkungs- parameter ermittelt mit →	AS	Kom.S	S-Mix	K+S	KAK	KM	H+HM Mix 1 Mix 2			Mikro	Meso	Mittelwert	Mittelwert ohne SmH
Aktivkohlen ↓													
	ΣF² [mmol² g⁻²]												
AC 30	0,7	2,2	1,2	1,1	2,8	1,0	3,7	3,3	1,2	1,2	2,5	1,9	1,6
AC 50	0,5	2,3	1,2	1,1	2,5	0,9	3,8	1,8	1,3	1,7	2,2	1,7	1,5
AC 70	0,7	2,6	1,4	1,7	1,7	0,9	2,3	1,0	10,1	4,3	1,6	2,6	1,9
AC 90	0,8	1,7	0,8	2,9	0,8	1,1	4,3	1,1	11,0	2,4	0,8	2,5	1,4
GCN 830 +	1,1	0,8	0,8	0,6	0,6	1,0	9,1	1,8	0,6	0,6	0,7	1,6	0,8
GCN 830 + 2 M	0,8	1,9	1,3	1,1	1,7	0,6	4,8	1,9	3,9	1,8	1,8	2,0	1,4
GCN 830 + 6 M	1,0	2,0	1,6	1,8	1,8	0,9	4,9	2,3	5,1	1,9	1,9	2,3	1,6
GCN 830 + 10 M	0,6	2,8	1,8	1,9	3,2	0,9	2,9	2,5	1,4	1,7	3,4	2,1	2,0
GCN 830 + 900	1,2	1,2	0,8	0,8	0,8	0,9	7,4	1,9	0,8	0,5	0,9	1,6	0,9
C-Gran	17,1	16,3	13,2	21,3	22,2	15,0	2,0	3,4	3,7	13,3	27,8	14,1	18,3
C-Gran 900	2,2	7,3	6,7	10,0	9,5	3,1	1,7	2,8	15,8	3,0	11,7	6,7	6,7
CSC AK 10	8,3	15,4	7,4	8,8	12,9	8,4	2,1	3,4	7,0	10,0	13,6	8,9	10,6
CSC AK 10 900	3,6	8,1	3,0	3,3	7,9	4,9	1,5	1,2	7,7	11,6	5,3	5,3	5,9
CMS H2 55/2	1,9	2,0	1,2	1,1	2,4	1,3	4,1	6,4	1,6	1,1	2,6	2,3	1,7
CMS H2 47/3	7,5	2,0	3,1	0,9	2,2	4,2	12,8	13,1	3,2	3,8	2,0	5,0	3,2
GAC 830	1,0	0,9	0,8	1,3	0,7	1,1	6,3	1,4	7,4	1,0	0,8	2,1	0,9
C 40/4	3,0	0,8	1,6	0,8	1,0	2,6	9,5	3,6	1,1	1,6	0,9	2,4	1,5
A 35/4	3,4	1,1	1,5	0,9	1,0	3,6	13,3	4,7	1,0	2,2	0,8	3,0	1,8
DGK AR	1,8	1,3	0,9	0,7	0,6	2,1	11,0	3,6	1,0	1,0	1,1	2,3	1,2
ROX 0.8	1,3	1,3	0,9	1,0	0,7	1,6	10,4	1,5	4,0	0,9	1,2	2,3	1,1
CGK	2,2	2,2	1,3	4,7	1,0	1,5	7,5	2,7	40,0	9,8	1,2	6,7	3,0
CGK AR	4,9	2,2	2,1	0,8	1,1	5,9	21,0	4,9	0,9	3,1	1,4	4,4	2,7
Mittelwert	3,0	3,6	2,5	3,1	3,6	2,9	6,7	3,2	5,9	3,6	3,9	3,8	
Mittelwert ohne phosphorsäure- aktivierte AK	1,9	1,7	1,4	1,4	1,5	1,8				2,3	2,5	1,8	

Tabelle 35: Fehlerquadratsummen zwischen simulierten und experimentellen Daten aller Aktivkohlen bei Anwendung der mit AT-TH-BD an vier Aktivkohlen ermittelten Wechselwirkungsparameter (Tabelle 33). Grün: $\Sigma F^2 < 1,25 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2}$, schwarz: $1,25 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2} < \Sigma F^2 < 5 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2}$, rot: $5 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2} < \Sigma F^2$

AT-TH-BD	SmH												
Wechsel- wirkungs- parameter ermittelt mit →	AS	Kom.S	S-Mix	K+S	KAK	KM	H+HM	Mix 1	Mix 2	Mikro	Meso	Mittelwert	Mittelwert ohne SmH
Aktivkohlen ↓													
	ΣF² [mmol² g⁻²]												
AC 30	0,7	1,1	0,8	1,3	2,4	2,8	3,5	3,6	1,8	0,8	2,3	1,9	1,5
AC 50	0,7	1,4	1,0	1,9	1,3	0,8	3,7	3,4	1,5	1,2	2,2	1,7	1,3
AC 70	0,8	1,8	1,3	3,5	1,3	0,9	2,7	2,0	1,5	2,8	1,9	1,9	1,8
AC 90	0,9	0,8	0,7	4,0	1,4	1,3	5,6	1,4	1,3	3,7	0,8	2,0	1,7
GCN 830 +	1,0	0,8	0,8	0,9	1,2	0,6	10,2	4,7	1,6	0,6	0,7	2,1	0,8
GCN 830 + 2 M	0,7	1,4	1,2	2,3	1,8	0,6	5,1	3,4	2,1	1,5	1,9	2,0	1,4
GCN 830 + 6 M	1,1	1,4	1,3	2,9	2,4	0,8	5,3	2,9	2,4	2,1	1,9	2,2	1,7
GCN 830 + 10 M	0,9	2,0	1,8	3,9	2,1	0,6	2,7	4,8	2,6	2,9	2,9	2,5	2,1
GCN 830 + 900	0,9	0,9	0,8	0,9	1,2	0,5	7,8	4,8	1,7	0,5	1,0	1,9	0,8
C-Gran	26,4	34,0	18,1	51,9	4,0	40,3	2,4	3,2	3,9	48,7	11,4	22,2	29,4
C-Gran 900	3,6	5,8	5,3	9,2	4,1	2,8	2,0	6,2	4,9	8,1	7,5	5,4	5,8
CSC AK 10	5,4	5,0	4,0	12,0	3,7	23,7	2,3	18,9	4,9	10,9	13,3	9,5	9,7
CSC AK 10 900	2,7	4,4	3,7	7,1	1,5	1,6	1,3	3,8	2,1	6,3	6,7	3,7	4,2
CMS H2 55/2	1,4	1,2	1,0	1,2	2,8	7,3	4,1	6,5	2,2	1,0	2,2	2,8	2,3
CMS H2 47/3	5,0	1,0	2,3	2,5	3,1	12,8	10,7	10,4	1,6	3,7	1,8	5,0	4,0
GAC 830	1,0	0,7	0,7	1,5	1,3	0,9	7,5	1,2	1,1	1,4	0,9	1,6	1,0
C 40/4	2,5	0,7	1,4	0,8	1,7	2,0	9,3	5,1	1,4	1,2	0,7	2,4	1,4
A 35/4	2,8	0,9	1,4	0,9	2,8	3,3	14,1	1,9	1,0	1,8	0,9	2,9	1,8
DGK AR	1,0	0,8	0,7	0,7	1,8	1,2	11,7	3,0	1,4	0,7	1,2	2,2	1,0
ROX 0.8	0,9	1,0	0,7	1,6	1,5	1,0	11,7	1,5	1,3	1,3	1,3	2,2	1,2
CGK	1,1	3,5	1,6	9,0	2,2	8,0	10,9	1,8	2,1	7,9	1,2	4,5	4,3
CGK AR	2,9	1,0	1,4	0,8	2,5	2,3	22,0	3,1	1,1	1,7	1,6	3,7	1,8
Mittelwert	2,9	3,3	2,4	5,5	2,2	5,3	7,1	4,4	2,1	5,0	3,0	3,9	
Mittelwert ohne phosphorsäure- aktivierte AK	1,5	1,2	1,2	2,3	1,9	2,6				2,0	1,5	1,9	

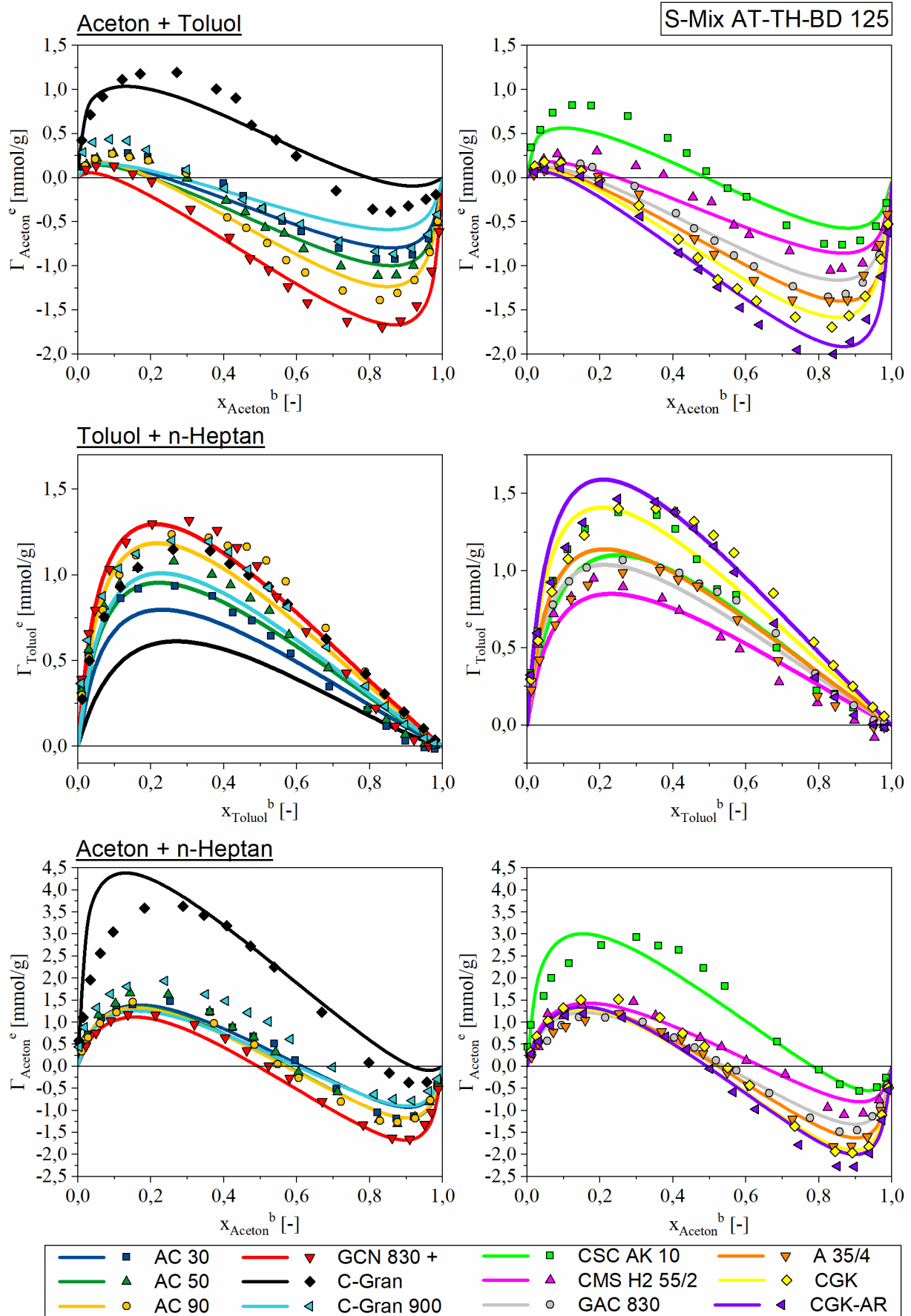


Abbildung 50: Anwendung von S-Mix AT-TA-BD 125 auf ausgewählte Aktivkohlen

4.3.4 Simulation an einer größeren Anzahl an Aktivkohlen

Zuvor hat sich gezeigt hat, dass die Ergebnisse am besten auf weitere Aktivkohlen übertragbar sind, wenn Sie die möglichen Eigenschaften der Aktivkohlegruppen abbilden. Aus diesem Grund wurden abschließend Simulationen auf einer breiteren Datenbasis an allen steinkohle-basierten Aktivkohlen (S), allen dampfaktivierten Basisaktivkohlen (K+S) und an allen Aktivkohlen (alle AK) durchgeführt. Da diese ein großes Spektrum von Aktivkohlecharakteristika abbilden, wird davon ausgegangen, dass sie sich gut auf weitere Aktivkohlen übertagen lassen. Zur Ermittlung der Wechselwirkungsparameter wurden Startwerte von 50, 75, 100 und 125 K verwendet. Besonders erfolgreich waren die Simulationen mit den Verteilungsregeln AT-TH-BD und calc. Die Ergebnisse mit BDB werden nicht weiter aufgeführt.

Die kokosnussschalenbasierten und phosphorsäurebasierten Aktivkohlen wurden bereits im vorigen Kapitel angepasst. Mit calc konnte für beide Gruppen eine gute Anpassung erreicht werden, KAK weist mit einem Mittelwert von $\sigma_{Sim,A}^2=0,8 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2}$ eine der besten Anpassungen auf. Die $\sigma_{Sim,A}^2$ von H+HM liegen mit durchschnittlich $1,8 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2}$ höher, jedoch niedriger als bei der Simulation mit Wechselwirkungsparametern anderer Gruppen. Eine Simulation auf Basis der beiden phosphorsäureaktivierten Basisaktivkohlen konnte die Anpassung an die experimentellen Daten der beiden Aktivkohlen nicht verbessern. Zur Vorausberechnung von Exzessisothermen phosphorsäureaktivierter Aktivkohlen sollte idealerweise die Datenbasis dieser verbreitert werden.

Für S, K+S und alle AK konnten mit beiden Verteilungsregeln Ergebnisse erzielt werden, die in den Stoffsystemen azeotrope Punkte entsprechend der experimentellen Daten aufweisen. In allen Simulationen konnten mittlere Fehlerquadratsummen kleiner $1,4 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2}$ für dampf-aktivierte Aktivkohlen und kleiner $2,1 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2}$ für phosphorsäureaktivierte Aktivkohlen erzielt werden (Tabelle 36). Mit AT-TH-BD konnten Abweichungen für die dampfaktivierten Aktivkohlen gegenüber der besten Simulation an vier Aktivkohlen nicht verbessert werden. Die Mittelwerte von $\sigma_{Sim,A}^2$ liegen zum Teil etwas höher als die bisher erzielten. Bei der Simulation an allen Aktivkohlen konnte das Ergebnis der phosphorsäureaktivierten Aktivkohlen gesteigert werden. Der Mittelwert von $\sigma_{Sim,A}^2$ liegt mit $2,1 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2}$ unter dem bisherigen Ergebnis mit $2,4 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2}$.

Mit der Verteilungsregel calc konnte die Anpassung optimiert werden. Bei der Simulation an S und KS konnten die insgesamt im Mittel kleinsten $\sigma_{Sim,A}^2$ erreicht werden. Auch bei der Simulation an allen Aktivkohlen konnte gegenüber S-Mix - TA-TH-BD – 125 die Anpassung der steinkohlebasierten Aktivkohlen gesteigert und bei den dampfaktivierten Aktivkohlen ein

vergleichbares Ergebnis erzielt werden. Die deutlichste Verbesserung zeigt sich an den phosphorsäureaktivierten Aktivkohlen, bei denen $\sigma_{Sim,A}^2$ signifikant gegenüber S-Mix - TA-TH-BD - 125 verringert werden konnte. Die Ergebnisse bestätigen, dass mit der vollständig selektiven Verteilungsregel AT-TH-BD gute Simulationsergebnisse erzielt werden können, dass calc jedoch die Oberflächenchemie besser beschreibt. Dies führt insbesondere bei Simulationen mit mehr als vier Aktivkohlen zu einer besseren Anpassung an die Messdaten.

Tabelle 36: Fehlerquadratsummen zwischen simulierten und experimentellen Daten der Aktivkohlen bei Anwendung der mit AT-TH-BD und calc an S, KS und allen Aktivkohlen ermittelten Wechselwirkungsparameter. Grün: $\Sigma F^2 < 1,25 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2}$, schwarz: $1,25 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2} < \Sigma F^2 < 5 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2}$, rot: $5 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2} < \Sigma F^2$

Verteilungsregel $\lambda_{ij,Start} [K]$	S		KS		Alle AK	
	AT-TH-BD	Calc	AT-TH-BD	Calc	AT-TH-BD	Calc
	125	75	125	125	125	50
	$\Sigma F^2 [\text{mmol}^2 \text{ g}^{-2}]$					
AC 30	1,1	0,8	1,8	1,6	1,4	1,1
AC 50	1,3	1,0	1,7	1,5	1,3	1,0
AC 70	1,2	0,9	1,6	1,1	1,1	0,8
AC 90	1,2	0,8	0,7	0,9	1,1	0,9
GCN 830 +			0,5	0,5	0,6	0,5
GCN 830 + 2 M					1,0	1,0
GCN 830 + 6 M					1,2	1,3
GCN 830 + 10 M					1,5	1,4
GCN 830 + 900					0,7	0,5
C-Gran					7,8	8,7
C-Gran 900					5,3	4,5
CSC AK 10					6,2	4,0
CSC AK 10 900					4,1	4,2
CMS H2 55/2	1,2	1,1	1,8	1,6	1,4	1,3
CMS H2 47/3	1,5	1,4	2,1	1,1	1,0	1,7
GAC 830	1,2	0,9	0,7	0,7	1,0	0,8
C 40/4	0,9	0,7	1,0	0,9	0,9	1,0
A 35/4	1,5	1,1	1,4	1,2	1,5	1,7
DGK AR			1,0	0,9	1,4	1,0
ROX 0.8			0,9	1,0	1,4	0,9
CGK			1,2	1,1	2,3	1,7
CGK AR			2,2	1,5	2,7	2,2
Mittelwert S	1,2	1,0	1,3	1,1	1,2	1,1
Mittelwert KS			1,3	1,1	1,4	1,2
Mittelwert alle AK ohne H+HM					1,3	1,2
Mittelwert alle AK					2,1	1,9

Abbildung 51 und Abbildung 52 zeigen exemplarisch die besten Ergebnisse der Simulationen an allen AK und an KS mit der Verteilungsregel calc. Bei der Simulation an allen Aktivkohlen konnte der Verlauf der simulierten Isothermen gegenüber der Simulation mit S-Mix -TA TH-BD - 125 verbessert werden. Die deutlichste Veränderung zeigt sich bei den phosphorsäureaktivierten Aktivkohlen. Die simulierten Isothermen beschreiben die experimentellen Daten deutlich besser, auch ihr Verlauf relativ zu den Isothermen der dampfaktivierten Aktivkohlen konnte signifikant verbessert werden.

Durch die Simulation an ausschließlich dampfaktivierten Aktivkohlen konnte der Mittelwert KS der Fehlerquadrate reduziert werden. Die relativen Verläufe der Exzessisothermen zueinander werden in nahezu allen Fällen gut wiedergegeben. Es konnte eine hohe Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erzielt werden. Die Ergebnisse an steinkohlebasierten Aktivkohlen zeigen ähnliche Trends und sind in Abbildung 65 (im Anhang) dargestellt.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass anhand der Studien herausgearbeitet werden konnte, dass sich insbesondere die Verteilungsregeln AT-TH-BD und calc zur Simulation von Exzessisothermen eignen. Dementsprechend können bereits mit aus zwei Systemen bestimmten Oberflächenanteilen gute Ergebnisse erzielt werden. Anhand der Simulationen an vier Aktivkohlen wurde gezeigt, dass die Wechselwirkungsparameter bei guter Wahl der verwendeten Aktivkohlen auf Aktivkohlen der gleichen Aktivierungsart übertragbar sind. Hingegen stellte sich heraus, dass es sinnvoll ist, für die Simulation dampfaktivierter und phosphorsäureaktivierter Aktivkohlen unterschiedliche Wechselwirkungsparameter anzunehmen. Dies wurde auf die signifikanten Unterschiede der chemischen und strukturellen Eigenschaften der Gruppen zurückgeführt.

Bei der Simulation an mehr als vier Aktivkohlen bewährte sich die teilselektive Verteilungsregel calc. Dies liegt wahrscheinlich darin begründet, dass sie die chemischen Eigenschaften der Aktivkohlen und ihre Unterschiede präziser erfasst. Durch die Simulation an allen Aktivkohlen konnten Wechselwirkungsparameter gefunden werden, die alle Aktivkohlen qualitativ gut beschreiben. Aufgrund der ausgiebigen Testung der Übertragbarkeit der an vier Aktivkohlen ermittelten Wechselwirkungsparameter wird davon ausgegangen, dass sich diese auch auf weitere bisher nicht untersuchte Aktivkohlen übertragen lassen.

Wenn die ermittelten Wechselwirkungsparameter auf weitere Aktivkohlen angewendet werden sollen, wird empfohlen diese entsprechend dem Ausgangsmaterial und der Aktivierungsart zu wählen (K, KAK, H+HM). Die beiden Parameter bestimmen, wie aus Kapitel 4 hervorgeht, maßgeblich die chemischen und strukturellen Eigenschaften der Aktivkohlen und somit den

Verlauf der Exzessisothermen. In den meisten Fällen können schon durch die Unterscheidung zwischen dampfaktivierten (KS) und phosphorsäureaktivierten Aktivkohlen (H+HM) gute Ergebnisse erzielt werden. Grundsätzlich wird die Verwendung der mit calc ermittelten Wechselwirkungsparameter empfohlen, da sie insgesamt die Oberflächenchemie der unterschiedlichen Aktivkohlen besser erfasst. Mit AT-TH-BD sind hingegen die Oberflächenanteile bereits aus zwei Systemen bestimmbar.

Grundsätzlich ist es möglich, mit den unter Verwendung von calc an allen Aktivkohlen ermittelten Wechselwirkungsparametern Exzessisothermen weiterer Aktivkohlen zu simulieren. Allerdings muss hierbei aufgrund der sehr unterschiedlichen Eigenschaften der zugrundeliegenden Aktivkohlen mit größeren Abweichungen gerechnet werden. Dieses Vorgehen bietet sich beispielsweise bei noch nicht untersuchten Rohmaterialien, Aktivierungsarten oder einer bisher nicht untersuchten Kombination an, wenn die strukturellen und chemische Eigenschaften im Spektrum der in dieser Arbeit untersuchten Aktivkohlen liegen.

Insgesamt konnte durch die Simulation herausgearbeitet werden, dass durch calc die Oberflächenchemie am treffendsten beschrieben wird, dass die Wechselwirkungen und somit auch die Wechselwirkungsparameter sowohl von der Oberflächenchemie als auch den strukturellen Eigenschaften der Aktivkohlen beeinflusst sind. Demnach sind z.B. in Mesoporen andere Wechselwirkungsparameter anzunehmen als in Mikroporen.

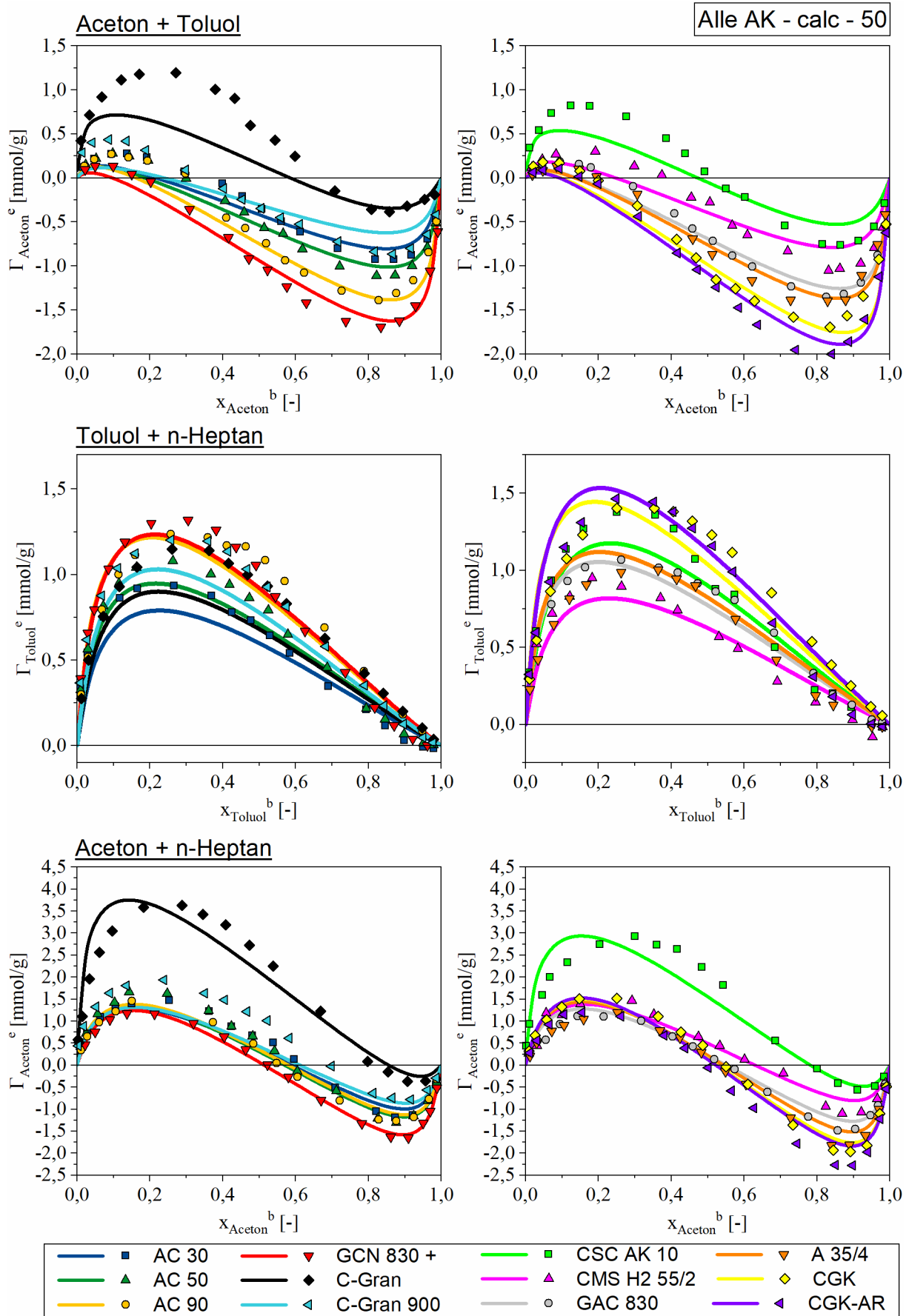


Abbildung 51: Experimentelle und mit AK – calc - 50 simulierte Exzessisothermen von ausgewählten Aktivkohlen

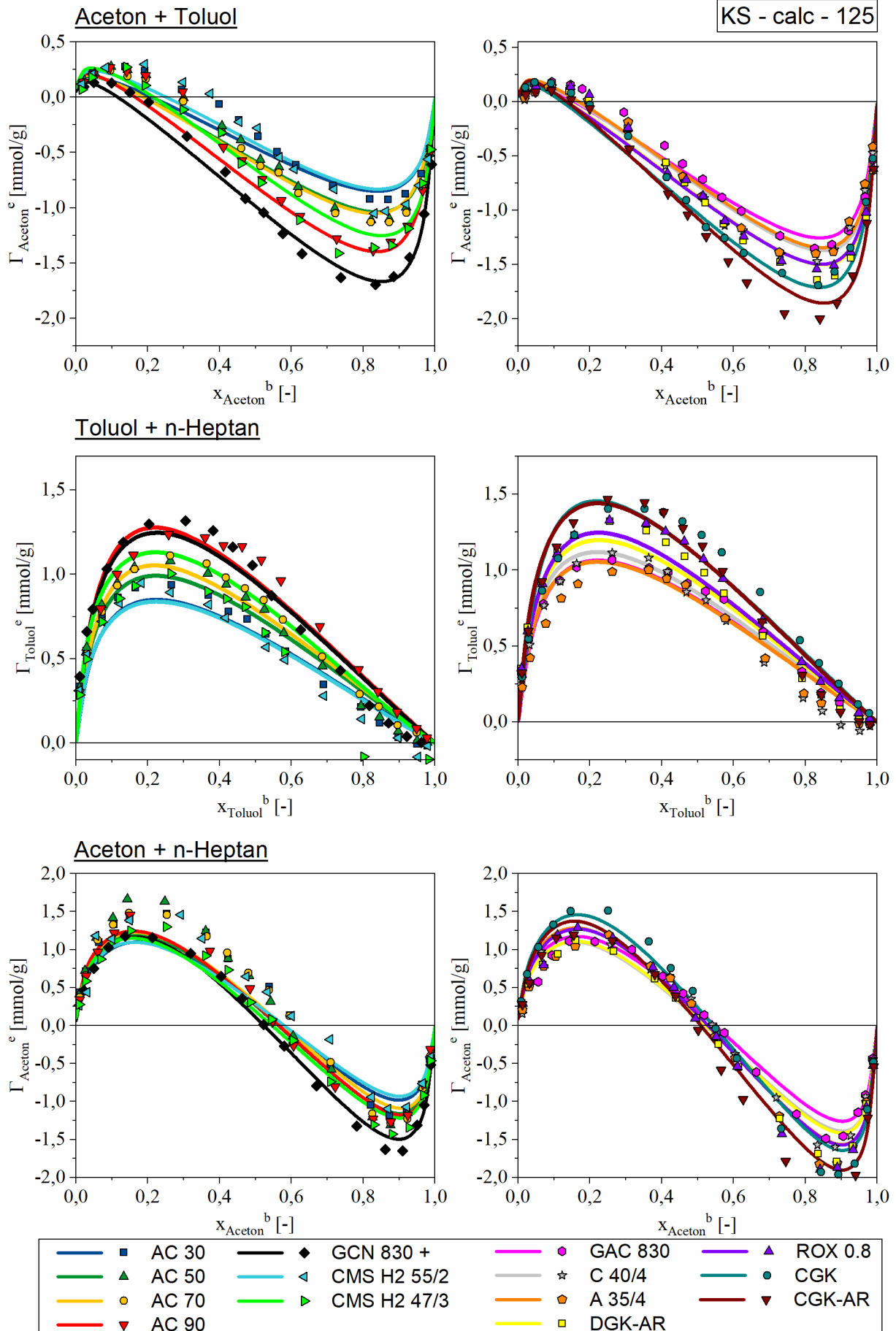


Abbildung 52: Experimentelle und mit S - calc - 75 simulierte Exzessisothermen von dampfaktivierten AK

5 Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war es, einen Beitrag zum mechanistischen Verständnis des Einflusses von strukturellen und chemischen Eigenschaften auf die Adsorptionsleistung von Aktivkohlen zu leisten.

Die strukturellen Eigenschaften wurden anhand von Stickstoff- und Kohlenstoffdioxidsorption untersucht. Es zeigte sich, dass die mit der BET-Methode, der Gurvich-Regel und dem DR-Plot bestimmten Kennzahlen, oft zur Diskussion der Adsorptionseigenschaften nicht ausreichend waren. Eine detaillierte Diskussion war insbesondere bei nicht systematischen Unterschieden der Aktivkohlen nur auf Basis der Porenweitenverteilung möglich.

Die Oberflächenchemie ließ sich anhand der Elementaranalyse nicht zuverlässig und mit der Boehm Titration nur in Teilen beschreiben. Während bei sehr unterschiedlichen Aktivkohlen mit der Boehm Titration nur qualitative Aussagen der Oberflächenpolarität abgeleitet werden konnten, stellte bei systematischen Unterschieden der Aktivkohlen die Anzahl bzw. Dichte der sauren Oberflächenoxide ein geeignetes Maß für die Oberflächenpolarität dar.

Anhand von Exzessisothermen konnte in den systematischen Studien gezeigt werden, dass mit zunehmender Dichte der sauren Oberflächenoxide eine zunehmende Adsorption von Aceton stattfindet und mit steigender Carbonisierung ein zunehmender Anteil Toluol adsorbiert wird. Aufbauend auf den Ergebnissen wurde herausgearbeitet, dass im Stoffsystem Aceton + Toluol und Toluol + n-Heptan näherungsweise von einer selektiven Besetzung der Oberflächengruppen ausgegangen werden kann. Im Stoffsystem Aceton + Toluol werden demnach die polaren Gruppen von Aceton und die aromatischen und unpolaren Gruppen von Toluol besetzt. Im Stoffsystem Toluol + n-Heptan besetzt Toluol aromatische und polare und n-Heptan unpolare Gruppen. Somit ließ sich anhand der Exzessisothermen zuverlässig der polare und unpolare Charakter einer Aktivkohle bestimmen.

Im Stoffsystem Aceton + n-Heptan wurde eine nicht selektive Besetzung der aromatischen Gruppen festgestellt. Dieses Stoffsystem kann daher nur als Performanz Test eines polaren Lösungsmittels gegenüber einem unpolaren Lösungsmittel gesehen werden.

Auf Grundlage der Porenweitenverteilung und der Exzessisothermen konnte erstmals eine differenzierte Diskussion der beladungsabhängigen Adsorptionswärmen der untersuchten Adsorptive an Aktivkohlen erfolgen. Die Adsorption wurde, je nach Probemolekül, in unterschiedlicher Weise von den strukturellen und chemischen Eigenschaften der Aktivkohlen beeinflusst. Es konnten folgende Kernaussagen herausgearbeitet werden:

Die strukturellen Eigenschaften haben einen entscheidenden Einfluss auf die Höhe der Adsorptionswärmen. Je mikroporöser eine Aktivkohle ist, desto mehr Adsorptionsplätze mit hoher energetischer Wertigkeit weist sie auf, da mit zunehmender Porenweite die Stärke der Wechselwirkungen mit den Porenwänden abnimmt. Ein Anstieg der Adsorptionswärmen nahe der Sättigung konnte auf das Fehlen von großen Mesoporen zurückgeführt werden. Der Verlauf der Adsorptionswärme ist abhängig vom vorherrschenden Adsorptionsmechanismus und von der Stärke der Wechselwirkungen mit den verschiedenen Oberflächengruppen. Bei allen Probemolekülen bilden die unpolaren Gruppen die energetisch ungünstigsten Plätze und führen mit zunehmendem Anteil über den gesamten Beladungsbereich zu niedrigeren Adsorptionswärmen.

Der Verlauf der Adsorptionswärme von Aceton wird dominiert von den strukturellen Eigenschaften und findet überwiegend sukzessiv mit steigender Porenweite statt. Für die Höhe der Adsorptionswärmen spielen die polaren Gruppen eine untergeordnete Rolle, da wahrscheinlich auch mit benachbarten Acetonmolekülen starke Multipol-Wechselwirkungen eingegangen werden können.

Die Adsorption von Toluol findet initial überwiegend in kleinen Mikroporen statt, in denen polare Gruppen die energetisch hochwertigsten Plätze bilden. Diese polarisieren das Toluol am stärksten und gehen somit stärkere Wechselwirkungen mit diesem ein als die aromatischen Gruppen. Die polaren Gruppen können auch bei höheren Beladungen die Adsorptionswärmen beeinflussen, da nicht alle polaren Gruppen initial besetzt werden und auch Plätze in der Mehrschichtadsorption aufgewertet werden. Ob die Aufwertung signifikant ist und bis zu welcher Beladung der Effekt sichtbar ist, hängt maßgeblich mit dem Anteil der polaren Oberflächengruppen zusammen. Aufgrund des stärkeren Einflusses der Oberflächenchemie findet die Adsorption von Toluol weniger sukzessiv mit steigender Porenweite statt als die Adsorption von Aceton.

Die Adsorption von n-Heptan wird stark von der Oberflächenchemie beeinflusst. Die polaren Gruppen stellen die mit Abstand energetisch hochwertigsten Adsorptionsplätze für n-Heptan

dar, da sie das unpolare n-Heptan am stärksten polarisieren und mit diesem Induktionswechselwirkungen eingehen können. Sie werden überwiegend bereits bei geringen Beladungen unabhängig von der Porenweite besetzt und führen initial zu hohen Adsorptionswärmen. Durch die polaren Gruppen werden analog zur Adsorption von Toluol auch Plätze in der Mehrschichtadsorption aufgewertet. Aufgrund des starken Einflusses der Oberflächenchemie findet die Adsorption von n-Heptan vermutlich simultan in Poren unterschiedlicher Weite statt.

Auf Basis der umfangreichen experimentellen Daten, die mittels Exzessisothermen generiert wurden, wurde ein Modell zur quantitativen Beschreibung der Oberflächenchemie weiterentwickelt. Die Auswertung aller Stoffsysteme durch vollständig selektive Verteilungsregeln brachte keine sinnvolle Beschreibung der Oberflächenchemie. Durch Auswertung der zwei Stoffsysteme Aceton + Toluol und Toluol + n-Heptan mit der Verteilungsregel AT-TH-BD konnte die Oberflächenchemie in guter Näherung beschrieben werden. Die annähernd selektive Besetzung ist auch ein Ergebnis der Modellierung unter Verwendung teileselektiver Verteilungsregeln, die die exakteste Beschreibung der polaren, unpolaren und aromatischen Oberflächengruppen unter Berücksichtigung aller Stoffsysteme lieferte.

Aufbauend auf den bestimmten Oberflächengruppen wurde eine umfangreiche Modellierung experimenteller Exzessisothermen unter Verwendung des Wilson-Modells und acht Verteilungsregelkombinationen durchgeführt. Zunächst wurden Wechselwirkungsparameter an Gruppen aus vier Aktivkohlen berechnet und ihre Übertragbarkeit auf andere Aktivkohlen getestet. Die besten Ergebnisse konnten mit der selektiven Verteilungsregel AT-TH-BD, bei der nur zwei Stoffsysteme einbezogen wurden und der teileselektiven Verteilungsregel calc erzielt werden. Aufgrund der signifikanten Unterschiede der chemischen und strukturellen Eigenschaften der dampf- und phosphorsäureaktivierten Aktivkohlen stellte es sich, als empfehlenswert heraus unterschiedliche Wechselwirkungsparameter für diese anzunehmen. Bei der Simulation an einer größeren Anzahl an Aktivkohlen bewährte sich insbesondere die teileselektive Verteilungsregel calc, da sie die chemischen Eigenschaften der Aktivkohlen und ihre Unterschiede präziser erfasst. Durch die erfolgreiche qualitative Vorhersage von Exzessisothermen auf Basis der berechneten Wechselwirkungsparameter konnte gezeigt werden, dass die Wechselwirkungsparameter auf bisher nicht untersuchte Aktivkohlen grundsätzlich übertragbar sind und zur Modellierung ihrer Exzessisothermen genutzt werden können. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Adsorption in binären Flüssiggemischen der verwendeten Adsorptive einer teileselektiven Besetzung folgt.

5.2 Kritische Diskussion der Arbeit

Trotz sorgfältiger Auswahl der Probemoleküle unter Berücksichtigung des kinetischen Moleküldurchmessers kann ein teilweiser Größenausschluss eines Probemoleküls bei der Messung von Exzessisothermen nicht vollständig ausgeschlossen werden. Ein solcher sterischer Effekt kann die Lage der azeotropen Punkte und damit die Anteile der berechneten Oberflächengruppen beeinflussen.

Der Auswertung der Exzessisothermen liegt die Annahme einer vollständig selektiven Adsorption der Probemoleküle zumindest auf den korrespondierenden Oberflächengruppen zugrunde. Dies entspricht grundsätzlich nicht der Realität, muss jedoch näherungsweise angenommen werden, um die Auswertung zu ermöglichen. Zusätzlich stellt die grobe Einteilung der Oberfläche in drei Oberflächengruppen eine starke Vereinfachung der komplexen Oberflächenchemie entsprechend ihrer Polarität dar.

Die Berechnung der Oberflächengruppen erfolgte anhand der Verhältnisse der adsorbierten Moleküle. Auf eine Einbeziehung der Molekülgrößen beziehungsweise des Platzbedarfs auf der Oberfläche wurde verzichtet. Die ermittelten Oberflächengruppen geben demnach nicht das tatsächliche Verhältnis der polaren, unpolaren und aromatischen Flächen wieder. Zudem ist das Verhältnis der Oberflächengruppen spezifisch für die gewählten Probemoleküle.

Die Diskussion der beladungsabhängigen Adsorptionswärmen erfolgte überwiegend qualitativ. Die Beiträge der chemischen und strukturellen Eigenschaften, die angenommenen Adsorptionsmechanismen und die Art und Stärke der Wechselwirkungen sind zum Teil spekulativ. Insbesondere die ausgeprägte Heterogenität der Aktivkohlen und die Vielzahl an überlagerten Einflüssen erschwert eine getrennte Betrachtung und ihre Quantifizierung.

Die Simulationsergebnisse stellen eine deutliche Weiterentwicklung zu einer vorhergegangenen Arbeit dar. Eine Schwachstelle ist, dass für die Optimierung ein lokaler Suchalgorithmus verwendet wurde, der in einigen Fällen zu physikalisch nicht erklärbaren Ausreißern führte. Durch die Verwendung zusätzlicher Startwerte konnte das Problem zum größten Teil eliminiert und die Ergebnisse deutlich verbessert werden.

5.3 Ausblick

Aus der vorliegenden Arbeit ergeben sich Fragestellungen, die in weiteren Forschungsarbeiten bearbeitet werden sollten.

Die durch chemische Modifikation erreichte Änderung der Oberflächenchemie war gering. Eine Modifikation bei höheren Temperaturen oder unter Verwendung eines anderen Oxidationsmittels könnte zu einer deutlicheren Erhöhung der Oberflächenpolarität führen. Bei Beibehaltung der strukturellen Eigenschaften ließe sich der Einfluss der polaren Gruppen genauer untersuchen. Des Weiteren ist eine Modifikation einer Aktivkohle mit einem größeren Mesoporenanteil oder einem anderen Ausgangsmaterial erstrebenswert, um zu überprüfen, ob sich die Modifikation in gleicher Weise auf die Adsorptionseigenschaften auswirkt.

Das in der Arbeit weiterentwickelte Modell zur quantitativen Beschreibung der Oberflächenchemie ermöglichte in Kombination mit der Porenweitenverteilung eine detaillierte Diskussion der Adsorptionswärmen der Probemoleküle Aceton, Toluol und n-Heptan an Aktivkohlen. In einem nächsten Schritt sollte die Auswahl der Probemoleküle zur Messung der Adsorptionswärmen erweitert werden, um zum einen die Übertragbarkeit des Modells zur Charakterisierung der Oberflächenchemie zu validieren, und zum anderen ein tieferes Verständnis für die chemischen und strukturellen Einflüsse auf die Adsorption zu erlangen. Als Adsorptive bieten sich beispielsweise die homologe Reihe der Alkane, Alkene und Alkohole an. Die Untersuchung der sich systematisch unterscheidenden Adsorptive könnte zu einem tieferen Verständnis des Adsorptionsvorgangs beitragen und weitere Rückschlüsse zu vorherrschenden Adsorptionsmechanismen und Haupteinflussfaktoren ermöglichen.

Auch die Simulationsergebnisse geben Anlass zu weiterführenden Untersuchungen. Ein wichtiger Arbeitspunkt ist die Entwicklung eines alternativen Adsorbatphasenmodells zur Berechnung der adsorbierten Reinstoffbeladungen, da sie sich zum jetzigen Zeitpunkt nur aus den Exzessisothermen bestimmen lassen. Darauf aufbauend könnte geprüft werden, ob sich die ermittelten Oberflächengruppen auch zur Modellierung von Wechselwirkungsparametern anderer binärer Gemische eignen.

VI. Literaturverzeichnis

1. Khan, F.I.; Kr. Ghoshal, A. Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. *J. Loss Prev. Process Ind.* **2000**, *13*, 527–545, doi:10.1016/S0950-4230(00)00007-3.
2. Marsh, H.; Rodríguez Reinoso, F. *Activated carbon*, 1. ed.; Elsevier Science & Technology Books: Amsterdam, 2006, ISBN 978-0-08-044463-5.
3. Bathen, D.; Breitbach, M. *Adsorptionstechnik*; Springer: Berlin [u.a.], 2001, ISBN 978-3-642-62117-8.
4. Salame, I.I.; Bandosz, T.J. Surface Chemistry of Activated Carbons: Combining the Results of Temperature-Programmed Desorption, Boehm, and Potentiometric Titrations. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *240*, 252–258, doi:10.1006/jcis.2001.7596.
5. Bandosz, T.J.; Jagiello, J.; Schwarz, J.A. Effect of surface chemical groups on energetic heterogeneity of activated carbons. *Langmuir* **1993**, *9*, 2518–2522, doi:10.1021/la00034a008.
6. D28 Committee. *Test Method for Particle Size Distribution of Granular Activated Carbon*; ASTM International: West Conshohocken, PA (D2862-16).
7. D28 Committee. *Test Method for Determination of Particle Size of Powdered Activated Carbon by Air Jet Sieving*; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2019 (D5158-98R19).
8. D28 Committee. *Test Method for Apparent Density of Activated Carbon*; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2019, 71.040.30 (D2854-09R19).
9. D28 Committee. *Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon*; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2018, 71.040.30 (D2866-11R18).
10. D28 Committee. *Test Methods for Moisture in Activated Carbon*; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2017, 71.040.30 (D2867-17).
11. D28 Committee. *Test Method for Ignition Temperature of Granular Activated Carbon*; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2018 (D3466-06R18).
12. D28 Committee. *Test Method for Ball-Pan Hardness of Activated Carbon*; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2016 (D3802-16).
13. D28 Committee. *Test Method for pH of Activated Carbon*; ASTM International: West Conshohocken, PA (D3838-05R17).
14. D28 Committee. *Test Method for Water Solubles in Activated Carbon*; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2020 (D5029-98R20).
15. D28 Committee. *Guide for Dusting Attrition of Granular Activated Carbon*; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2021 (D5159-21).
16. D28 Committee. *Test Method for Volatile Matter Content of Activated Carbon Samples*; ASTM International: West Conshohocken, PA (D5832-98R21).
17. D28 Committee. *Test Method for Determining Acid Extractable Content in Activated Carbon by Ashing*; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2017 (D6385-99R17).

18. D28 Committee. *Test Method for Carbon Tetrachloride Activity of Activated Carbon*; ASTM International: West Conshohocken, PA (D3467-04R20).
19. D28 Committee. *Test Method for Nuclear-Grade Activated Carbon*; ASTM International: West Conshohocken, PA (D3803-91R14).
20. D28 Committee. *Specification for Impregnated Activated Carbon Used to Remove Gaseous Radio-Iodines from Gas Streams*; ASTM International: West Conshohocken, PA (D4069-95R20).
21. D28 Committee. *Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon*; ASTM International: West Conshohocken, PA (D4607-14R21).
22. D28 Committee. *Guide for Gas-Phase Adsorption Testing of Activated Carbon*; ASTM International: West Conshohocken, PA (D5160-95R19).
23. D28 Committee. *Test Method for Determination of Butane Working Capacity of Activated Carbon*; ASTM International: West Conshohocken, PA (D5228-16).
24. D28 Committee. *Test Method for Determination of Butane Activity of Activated Carbon*; ASTM International: West Conshohocken, PA (D5742-16).
25. D28 Committee. *Practice for Determination of Adsorptive Capacity of Activated Carbon by a Micro-Isotherm Technique for Adsorbates at ppb Concentrations*; ASTM International: West Conshohocken, PA (D5919-96R17).
26. Azargohar, R.; Dalai, A.K. Production of activated carbon from Luscar char: Experimental and modeling studies. *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, *85*, 219–225, doi:10.1016/j.micromeso.2005.06.018.
27. Şahin, Ö.; Saka, C. Preparation and characterization of activated carbon from acorn shell by physical activation with H₂O-CO₂ in two-step pretreatment. *Bioresour. Technol.* **2013**, *136*, 163–168, doi:10.1016/j.biortech.2013.02.074.
28. Möller, M.; Treese, J.; Pasel, C.; Bathen, D. Eine kritische Betrachtung zur Charakterisierung von Aktivkohlen mittels der Jodzahl. *Chemie Ingenieur Technik* **2014**, *86*, 67–71, doi:10.1002/cite.201300108.
29. Nunes, C.A.; Guerreiro, M.C. Estimation of surface area and pore volume of activated carbons by methylene blue and iodine numbers. *Quím. Nova* **2011**, *34*, 472–476, doi:10.1590/S0100-40422011000300020.
30. European Council of Chemical Manufacturers' Federations. *Test Methods for Activated Carbon*; Belgien, 1986.
31. Bläker, C.; Muthmann, J.; Pasel, C.; Bathen, D. Characterization of Activated Carbon Adsorbents – State of the Art and Novel Approaches. *ChemBioEng Rev.* **2019**, *6*, 119–138, doi:10.1002/cben.201900008.
32. Thommes, M.; Cychosz, K.A. Physical adsorption characterization of nanoporous materials: Progress and challenges. *Adsorption* **2014**, *20*, 233–250, doi:10.1007/s10450-014-9606-z.
33. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.V.; Olivier, J.P.; Rodríguez Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069, doi:10.1515/pac-2014-1117.

-
34. Sing, K.S.W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603–619, doi:10.1351/pac198557040603.
 35. DIN Deutsches Institut für Normung e.V. *Partikelmesstechnik- Mikroporenanalyse mittels Gasadsorption - Teil 1: Grundlagen und Messverfahren*; Beuth Verlag GmbH: Berlin, 2001, 17.040.20; 19.120 (DIN 66135-1:2001-06).
 36. DIN Deutsches Institut für Normung e.V. *Bestimmung der Porengrößenverteilung und der spezifischen Oberfläche mesoporöser Feststoffe durch Stickstoffsorption – Verfahren nach Barrett, Joyner und Halenda (BJH)*; Beuth Verlag GmbH: Berlin, 2001, 19.120 (DIN 66135-2:2001-06).
 37. DIN Deutsches Institut für Normung e.V. *Partikelmesstechnik Mikroporenanalyse mittels Gasadsorption Teil 3: Bestimmung des Mikroporenvolumens nach Dubinin und Radushkevich*; Beuth Verlag: Berlin, 2001, 19.120 (DIN 66135-3:2001-06).
 38. DIN Deutsches Institut für Normung e.V. *Partikelmesstechnik - Mikroporenanalyse mittels Gasadsorption- Teil 4: Bestimmung der Porenverteilung nach Horvath-Kawazoe und Saito-Foley*; Beuth Verlag GmbH: Berlin, 2004, 19.120 (DIN 66135-4:2004-09).
 39. DIN Deutsches Institut für Normung e.V. *Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Festkörpern mittels Gasadsorption - BET-Verfahren (ISO 9277:2010)*; Beuth Verlag: Berlin, 2014 (DIN ISO 9277:2014-01).
 40. DIN Deutsches Institut für Normung e.V. *Partikelmesstechnik - Mikroporenanalyse mittels Gasadsorption - Teil 2: Bestimmung des Mikroporenvolumens und der spezifischen Oberfläche durch Isothermenvergleich*; Beuth Verlag GmbH: Berlin, 2001 (DIN 66135-2 : 2001-06).
 41. Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309–319.
 42. Rouquerol, J.; Llewellyn, P.; Rouquerol, F. Is the bet equation applicable to microporous adsorbents? In *Characterization of porous solids VII: Proceedings of the 7th International Symposium on the Characterization of Porous Solids (COPS-VII), Aix-en-Provence, France, 26 - 28 May 2005*, 1. ed.; Llewellyn, P.L., Rodríguez Reinoso, F., Rouquerol, J., Seaton, N., Eds.; Elsevier Science: Amsterdam, 2007; pp 49–56, ISBN 9780444520227.
 43. Thommes, M.; Schlumberger, C. Characterization of Nanoporous Materials. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2021**, 12, 137–162, doi:10.1146/annurev-chembioeng-061720-081242.
 44. DIN Deutsches Institut für Normung e.V. *Bestimmung der Porengrößenverteilung und der spezifischen Oberfläche mesoporöser Feststoffe durch Stickstoffsorption Verfahren nach Barrett, Joyner und Halenda (BJH)*; Beuth Verlag: Berlin, 1998, 17.040.20; 19.120 (DIN 66134 : 1998-02).
 45. Dubinin, M.M.; Radushkevich, L.V. The Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal. *Proc. Acad. Sci. USSR* **1947**, 55, 331.
 46. Webb, P.A.; Orr, C. *Analytical methods in fine particle technology*, 1. ed., 2. print; Micromeritics: Norcross, 1997, ISBN 0-9656783-0-x.
 47. Lippens, B. Studies on pore systems in catalysts V. The t method. *Journal of Catalysis* **1965**, 4, 319–323, doi:10.1016/0021-9517(65)90307-6.

-
48. Lastoskie, C.M.; Gubbins, K.E.; Quirke, N. Pore size distribution analysis of microporous carbons: A density functional theory approach. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4786–4796, doi:10.1021/j100120a035.
49. Seaton, N.A.; Walton, J.; Quirke, N. A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements. *Carbon* **1989**, *27*, 853–861, doi:10.1016/0008-6223(89)90035-3.
50. Gubbins, K.E.; Liu, Y.-C.; Moore, J.D.; Palmer, J.C. The role of molecular modeling in confined systems: Impact and prospects. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 58–85, doi:10.1039/C0CP01475C.
51. Neimark, A.V.; Lin, Y.; Ravikovitch, P.I.; Thommes, M. Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons. *Carbon* **2009**, *47*, 1617–1628, doi:10.1016/j.carbon.2009.01.050.
52. Davies, G.M.; Seaton, N.A. The effect of the choice of pore model on the characterization of the internal structure of microporous carbons using pore size distributions. *Carbon* **1998**, *36*, 1473–1490, doi:10.1016/S0008-6223(98)00140-7.
53. Yin, Y.F.; McEnaney, B.; Mays, T.J. Dependence of GCEMC simulations of nitrogen adsorption on activated carbons on input parameters. *Carbon* **1998**, *36*, 1425–1432, doi:10.1016/S0008-6223(98)00134-1.
54. *Chemistry and physics of carbon: A series of advances*; Thrower, P.A., Ed.; M. Dekker: New York, Basel, Hong Kong, op. 1994, ISBN 9780824790912.
55. Garrido, J.; Linares-Solano, A.; Martin-Martinez, J.M.; Molina-Sabio, M.; Rodriguez-Reinoso, F.; Torregrosa, R. Use of nitrogen vs. carbon dioxide in the characterization of activated carbons. *Langmuir* **1987**, *3*, 76–81, doi:10.1021/la00073a013.
56. Kruk, M.; Jaroniec, M.; Choma, J. Comparative analysis of simple and advanced sorption methods for assessment of microporosity in activated carbons. *Carbon* **1998**, *36*, 1447–1458, doi:10.1016/S0008-6223(98)00137-7.
57. Valladares, D.L.; Rodríguez Reinoso, F.; Zgrablich, G. Characterization of active carbons: The influence of the method in the determination of the pore size distribution. *Carbon* **1998**, *36*, 1491–1499, doi:10.1016/S0008-6223(98)00141-9.
58. HORVÁTH, G.; KAWAZOE, K. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. *J. Chem. Eng. Japan / JCEJ* **1983**, *16*, 470–475, doi:10.1252/jcej.16.470.
59. Saito, A.; Foley, H.C. Curvature and parametric sensitivity in models for adsorption in micropores. *AIChE J.* **1991**, *37*, 429–436, doi:10.1002/aic.690370312.
60. Barrett, E.P.; Joyner, L.G.; Halenda, P.P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373–380, doi:10.1021/ja01145a126.
61. Washburn, E.W. Note on a Method of Determining the Distribution of Pore Sizes in a Porous Material. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1921**, *7*, 115–116, doi:10.1073/pnas.7.4.115.
62. DIN Deutsches Institut für Normung e.V. *Bewertung der Porengrößenverteilung und Porosität von Feststoffen mittels Quecksilberporosimetrie und Gasadsorption - Teil 1: Quecksilberporosimetrie*; Beuth Verlag: Berlin, 2019 (DIN ISO 15901-1:2019-03).

-
63. DIN Deutsches Institut für Normung e.V. *Porengrößenanalyse - Darstellung von Porengrößenverteilungen*; Beuth Verlag GmbH: Berlin, 2012 (DIN 66139:2012-03).
64. Hu, Z.; Maes, N.; Vansant, E.F. Molecular probe technique for the assessment of the carbon molecular sieve structure. *J Porous Mater* **1995**, *2*, 19–23, doi:10.1007/BF00486566.
65. Helmich, M.; Luckas, M.; Pasel, C.; Bathen, D. Characterization of microporous activated carbons using molecular probe method. *Carbon* **2014**, *74*, 22–31, doi:10.1016/j.carbon.2014.02.077.
66. Helmich, M.; Luckas, M.; Pasel, C.; Bathen, D. Einsatz von Probemolekülen zur Charakterisierung des Mikroporensystems von Aktivkohlen. *Chemie Ingenieur Technik* **2014**, *86*, 72–82, doi:10.1002/cite.201300058.
67. Bansal, R.C.; Goyal, M. *Activated carbon adsorption*; CRC Press: Boca Raton, 2005, ISBN 978-0-8247-5344-3.
68. *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*; Bandosz, T.J., Ed.; Academic Press: Amsterdam, 2006, ISBN 9780123705365.
69. Goertzen, S.L.; Thériault, K.D.; Oickle, A.M.; Tarasuk, A.C.; Andreas, H.A. Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination. *Carbon* **2010**, *48*, 1252–1261, doi:10.1016/j.carbon.2009.11.050.
70. Boehm, H.P. Chemical Identification of Surface Groups. *Advances in Catalysis*; Elsevier, 1966; pp 179–274, ISBN 9780120078165.
71. Boehm, H.P.; Voll, M. Basische Oberflächenoxide auf Kohlenstoff—I. Adsorption von Säuren. *Carbon* **1970**, *8*, 227–240, doi:10.1016/0008-6223(70)90117-X.
72. Garten, V.A.; de Weiss, Willis, J.B. A new interpretation of the Acidic and Basic structures in Carbons. II. The Chromene-carbonium ion couple in Carbon. *Aust. J. Chem.* **1957**, *10*, 309, doi:10.1071/CH9570309.
73. Burg, P.; Cagniant, D. Characterization of Carbon Surface Chemistry. *Chemistry and physics of carbon*; M. Dekker: New York, 2008; pp 129–175, ISBN 1420042998.
74. Morterra, C.; Low, M.; Severdia, A.G. IR studies of carbons—III. *Carbon* **1984**, *22*, 5–12, doi:10.1016/0008-6223(84)90127-1.
75. Oickle, A.M.; Goertzen, S.L.; Hopper, K.R.; Abdalla, Y.O.; Andreas, H.A. Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant. *Carbon* **2010**, *48*, 3313–3322, doi:10.1016/j.carbon.2010.05.004.
76. Figueiredo, J.; Pereira, M.; Freitas, M.; Órfão, J. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* **1999**, *37*, 1379–1389, doi:10.1016/S0008-6223(98)00333-9.
77. Otake, Y.; Jenkins, R.G. Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a microporous carbon by air and nitric acid treatment. *Carbon* **1993**, *31*, 109–121, doi:10.1016/0008-6223(93)90163-5.
78. Haydar, S.; Moreno-Castilla, C.; Ferro-García, M.A.; Carrasco-Marín, F.; Rivera-Utrilla, J.; Perrard, A.; Joly, J.P. Regularities in the temperature-programmed desorption spectra of CO₂ and CO from activated carbons. *Carbon* **2000**, *38*, 1297–1308, doi:10.1016/S0008-6223(99)00256-0.
79. Puri, B.R.; Bansal, R. Studies in surface chemistry of carbon blacks. Part I. High temperature evacuations. *Carbon* **1964**, *1*, 451–455, doi:10.1016/0008-6223(64)90006-5.

-
80. Bansal, R.C.; Dharmi, T.L.; Parkash, S. Surface characteristics and surface behavior of polymer carbons—I. *Carbon* **1977**, *15*, 157–160, doi:10.1016/0008-6223(77)90049-5.
81. Rodríguez-Reinoso, F.; Molina-Sabio, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Advances in Colloid and Interface Science* **1998**, *76-77*, 271–294, doi:10.1016/S0001-8686(98)00049-9.
82. Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie: 102 Tabellen*, 7., überarb. Aufl.; Thieme: Stuttgart, 2005, ISBN 313576107X.
83. Moreno-Castilla, C.; López-Ramón, M.; Carrasco-Marín, F. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. *Carbon* **2000**, *38*, 1995–2001, doi:10.1016/S0008-6223(00)00048-8.
84. Biniak, S.; Szymański, G.; Siedlewski, J.; Świątkowski, A. The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups. *Carbon* **1997**, *35*, 1799–1810, doi:10.1016/S0008-6223(97)00096-1.
85. Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marín, F.; Mueden, A. The creation of acid carbon surfaces by treatment with (NH₄)₂S₂O₈. *Carbon* **1997**, *35*, 1619–1626, doi:10.1016/S0008-6223(97)00121-8.
86. Benlahsen, M.; Therasse, M. Spectroscopic investigations of the microstructure changes induced by substrate temperature in nitrogen-substituted amorphous carbon thin films. *Carbon* **2004**, *42*, 2255–2262, doi:10.1016/j.carbon.2004.05.011.
87. Shin, S.; Jang, J.; Yoon, S.-H.; Mochida, I. A study on the effect of heat treatment on functional groups of pitch based activated carbon fiber using FTIR. *Carbon* **1997**, *35*, 1739–1743, doi:10.1016/S0008-6223(97)00132-2.
88. Papirer, E.; Lacroix, R.; Donnet, J.-B.; Nanse, G.; Fioux, P. XPS Study of the halogenation of carbon black-part 1. Bromination. *Carbon* **1994**, *32*, 1341–1358, doi:10.1016/0008-6223(94)90121-x.
89. Hu, J.Z.; Solum, M.S.; Taylor, C.M.V.; Pugmire, R.J.; Grant, D.M. Structural Determination in Carbonaceous Solids Using Advanced Solid State NMR Techniques. *Energy Fuels* **2001**, *15*, 14–22, doi:10.1021/ef0001888.
90. Haghseresht, F.; Lu, G.Q.; Whittaker, A.K. Carbon structure and porosity of carbonaceous adsorbents in relation to their adsorption properties. *Carbon* **1999**, *37*, 1491–1497, doi:10.1016/S0008-6223(99)00012-3.
91. Simonov, P.A.; Filimonova, S.V.; Kryukova, G.N.; Moroz, E.M.; Likholobov, V.A.; Kuretzky, T.; Boehm, H.P. ¹²⁹Xe NMR study of carbonaceous materials: effects of surface chemistry and nanotexture. *Carbon* **1999**, *37*, 591–600, doi:10.1016/S0008-6223(98)00227-9.
92. Julian Treese. Selektivität von Probemolekülen bei der Adsorption an Aktivkohlen aus der flüssigen Phase. Dissertation; Universität Duisburg-Essen, Duisburg, 2016.
93. Seippel, J.; Ulbig, P.; Schulz, S. Adsorption Equilibrium Data of Binary Liquid Mixtures Containing n-Alkanes, Cycloalkanes, and 1-Alkanols on Activated Carbons. *J. Chem. Eng. Data* **2000**, *45*, 780–783, doi:10.1021/je0000118.
94. Goworek, J.; Kaźmierczak, J.; Świątkowski, A. Adsorption from binary and ternary mixtures on activated carbons containing different amounts of chemically bonded oxygen. *Carbon* **1990**, *28*, 849–853, doi:10.1016/0008-6223(90)90333-T.

95. Goworek, J.; Kaźmierczak, J.; Świątkowski, A. Investigation of adsorption from acetonitrile-benzene mixtures on carbons and oxide adsorbents. *Materials Chemistry and Physics* **1990**, *26*, 505–511, doi:10.1016/0254-0584(90)90060-N.
96. Świątkowski, A.; Deryło-Marczewska, A.; Goworek, J.; Biniak, S. Study of Adsorption Equilibria in the Systems Ternary Liquid Mixtures-Modified Activated Carbons. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *218*, 480–487, doi:10.1006/jcis.1999.6439.
97. Świątkowski, A.; Deryło-Marczewska, A.; Goworek, J.; Błażewicz, S. Study of adsorption from binary liquid mixtures on thermally treated activated carbon. *Applied Surface Science* **2004**, *236*, 313–320, doi:10.1016/j.apsusc.2004.05.003.
98. Goworek, J.; Świątkowski, A.; Ziętek, S. Studies on the adsorption process of benzene-methanol mixtures on the carbon blacks containing chemically bonded sulfur. *Materials Chemistry and Physics* **1989**, *21*, 357–365, doi:10.1016/0254-0584(89)90137-5.
99. Świątkowski, A.; Goworek, J. Studies on the adsorption equilibrium in the system benzene-methanol/deoxidized active carbon. *Carbon* **1987**, *25*, 333–336, doi:10.1016/0008-6223(87)90003-0.
100. Goworek, J.; Świątkowski, A.; Biniak, S. Characterization of Modified Active Carbons by Adsorption of Pure Water and Benzene Vapors and Ternary Liquid Mixture Benzene + Diethyl Ketone + n -Heptane. *Langmuir* **1997**, *13*, 1225–1228, doi:10.1021/la951065w.
101. Gräf, T. Beiträge zur Vorhersage der Adsorption von Phenolderivaten aus organischen Flüssigkeiten mit Aktivkohlen im Spurenbereich. Dissertation; Universität Duisburg-Essen, Duisburg, 2011.
102. Bathen, D.; Gräf, T.; Pasel, C. Adsorptive Entfernung von Monophenolethern aus primären und sekundären Alkoholen mit Aktivkohlen. *Chemie Ingenieur Technik* **2009**, *81*, 1921–1930, doi:10.1002/cite.200900107.
103. Gräf, T.; Pasel, C.; Bathen, D. Adsorptive Entfernung von Alkoxyphenolen aus Ketonen und Estern mit Aktivkohle - Experimente und Modellierung. Adsorptive Removal of Alkoxyphenols from Ketones and Esters with Activated Carbon - Experiments and Modelling. *Chemie Ingenieur Technik* **2010**, *82*, 1763–1769, doi:10.1002/cite.201000086.
104. Gräf, T.; Pasel, C.; Luckas, M.; Bathen, D. Adsorption of aromatic trace compounds from organic solvents on activated carbons—experimental results and modeling of adsorption equilibria. *Adsorption* **2012**, *18*, 127–141, doi:10.1007/s10450-012-9388-0.
105. Deryło-Marczewska, A.; Buczek, B.; Świątkowski, A. Effect of oxygen surface groups on adsorption of benzene derivatives from aqueous solutions onto active carbon samples. *Applied Surface Science* **2011**, *257*, 9466–9472, doi:10.1016/j.apsusc.2011.06.036.
106. Treese, J.; Pasel, C.; Luckas, M.; Bathen, D. Chemical Surface Characterization of Activated Carbons by Adsorption Excess of Probe Molecules. *Chem. Eng. Technol.* **2016**, *39*, 1144–1150, doi:10.1002/ceat.201500571.
107. Berti, C.; Ulbig, P.; Burdorf, A.; Seippel, J.; Schulz, S. Correlation and Prediction of Liquid-Phase Adsorption on Zeolites Using Group Contributions Based on Adsorbate–Solid Solution Theory. *Langmuir* **1999**, *15*, 6035–6042, doi:10.1021/la981415p.
108. Ulbig, P.; Berti, C.; Schulz, S. Correlation and prediction of liquid phase adsorption equilibria. In *Structure, Dynamics and Properties of Disperse Colloidal Systems*;

- Rehage, H., Peschel, G., Eds.; Steinkopff: Darmstadt, 1998; pp 48–51, ISBN 978-3-7985-1118-7.
109. Mauer, V. Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur energetischen Charakterisierung von Zeolithen mittels Adsorptionskalorimetrie. Dissertation; Universität Duisburg-Essen, Duisburg, 2023.
 110. Bläker, C. *Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Kombination von Adsorptionsvolumetrie und -kalorimetrie*, [1. Auflage]; Shaker Verlag: Herzogenrath, 2018, ISBN 978-3-8440-6060-7.
 111. Ruthven, D.M. *Principles of adsorption and adsorption processes*; Wiley: New York [u.a.], 1984, ISBN 978-0-471-86606-0.
 112. v.Gemmingen, U.; Mersmann, A.; Schweighart, P. Kap. 6 Adsorptionsapparate. In *Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden*, 2., völlig neu bearb. Aufl.; Weiß, S., Ed.; VCH-Verl.-Ges: Weinheim, 1996, ISBN 3342006803.
 113. Shen, D. Comparison of Experimental Techniques for Measuring Isothermic Heat of Adsorption. *Adsorption* **2000**, *6*, 275–286, doi:10.1023/A:1026551213604.
 114. Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, 1. Aufl.; Elsevier professional: s.l., 1998, ISBN 978-0-12-598920-6.
 115. Srivastava, V.C.; Mall, I.D.; Mishra, I.M. Adsorption thermodynamics and isosteric heat of adsorption of toxic metal ions onto bagasse fly ash (BFA) and rice husk ash (RHA). *Chemical Engineering Journal* **2007**, *132*, 267–278, doi:10.1016/j.cej.2007.01.007.
 116. Horn, J.R.; Russell, D.; Lewis, E.A.; Murphy, K.P. van't Hoff and Calorimetric Enthalpies from Isothermal Titration Calorimetry: Are There Significant Discrepancies? †. *Biochemistry* **2001**, *40*, 1774–1778, doi:10.1021/bi002408e.
 117. Chiang, Y.-C.; Chiang, P.-C.; Huang, C.-P. Effects of pore structure and temperature on VOC adsorption on activated carbon. *Carbon* **2001**, *39*, 523–534, doi:10.1016/S0008-6223(00)00161-5.
 118. Dubinin, M.M. The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces. *Chem. Rev.* **1960**, *60*, 235–241, doi:10.1021/cr60204a006.
 119. Askalany, A.A.; Saha, B.B. Towards an accurate estimation of the isosteric heat of adsorption - A correlation with the potential theory. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *490*, 59–63, doi:10.1016/j.jcis.2016.11.040.
 120. Birkett, G.R.; Do, D.D. Correct procedures for the calculation of heats of adsorption for heterogeneous adsorbents from molecular simulation. *Langmuir* **2006**, *22*, 9976–9981, doi:10.1021/la0615241.
 121. Vuong, T.; Monson, P.A. Monte Carlo Simulation Studies of Heats of Adsorption in Heterogeneous Solids. *Langmuir* **1996**, *12*, 5425–5432, doi:10.1021/la960325m.
 122. Rouquerol, F. *Adsorption by powders and porous solids: Principles methodology and applications*, 2. ed.; Academic Press: Amsterdam, 2014, ISBN 978-0080970356.
 123. Dunne, J.A.; Mariwala, R.; Rao, M.; Sircar, S.; Gorte, R.J.; Myers, A.L. Calorimetric Heats of Adsorption and Adsorption Isotherms. 1. O₂, N₂, Ar, CO₂, CH₄, C₂H₆, and SF₆ on Silicalite. *Langmuir* **1996**, *12*, 5888–5895, doi:10.1021/la960495z.

-
124. Calvet, E.; Prat, H.; Skinner, H.A. *Recent Progress in Microcalorimetry*; Elsevier Science: Burlington, 1963, ISBN 9781483280134.
125. Llewellyn, P.L.; Maurin, G. Gas adsorption microcalorimetry and modelling to characterise zeolites and related materials. *Comptes Rendus Chimie* **2005**, *8*, 283–302, doi:10.1016/j.crci.2004.11.004.
126. Zimmermann, W.; Keller, J. A new calorimeter for simultaneous measurement of isotherms and heats of adsorption. *Thermochimica Acta* **2003**, *405*, 31–41, doi:10.1016/S0040-6031(03)00133-3.
127. Bläker, C.; Luckas, M.; Pasel, C.; Dreisbach, F.; Bathen, D. Entwicklung eines Messgeräts zur Kopplung von kalorimetrischen und volumetrischen Sorptionsmessungen. *Chemie Ingenieur Technik* **2016**, *88*, 282–290, doi:10.1002/cite.201500142.
128. Berg, F.; Bläker, C.; Pasel, C.; Luckas, M.; Eckardt, T.; Bathen, D. Load-dependent heat of adsorption of C 6 hydrocarbons on silica alumina gel. *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *264*, 208–217, doi:10.1016/j.micromeso.2018.01.021.
129. Bläker, C.; Pasel, C.; Luckas, M.; Dreisbach, F.; Bathen, D. Investigation of load-dependent heat of adsorption of alkanes and alkenes on zeolites and activated carbon. *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, *241*, 1–10, doi:10.1016/j.micromeso.2016.12.037.
130. Thamm, H.; Stach, H.; Fiebig, W. Calorimetric study of the absorption of n-butane and but-1-ene on a highly dealuminated Y-type zeolite and on silicalite. *Zeolites* **1983**, *3*, 95–97, doi:10.1016/0144-2449(83)90192-6.
131. Díaz, E.; Ordóñez, S.; Vega, A.; Coca, J. Adsorption characterisation of different volatile organic compounds over alumina, zeolites and activated carbon using inverse gas chromatography. *J. Chromatogr. A* **2004**, *1049*, 139–146, doi:10.1016/j.chroma.2004.07.061.
132. Dunne, J.A.; Rao, M.; Sircar, S.; Gorte, R.J.; Myers, A.L. Calorimetric Heats of Adsorption and Adsorption Isotherms. 2. O₂, N₂, Ar, CO₂, CH₄, C₂H₆, and SF₆ on NaX, H-ZSM-5, and Na-ZSM-5 Zeolites. *Langmuir* **1996**, *12*, 5896–5904, doi:10.1021/la960496r.
133. Himeno, S.; Komatsu, T.; Fujita, S. High-Pressure Adsorption Equilibria of Methane and Carbon Dioxide on Several Activated Carbons. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, *50*, 369–376, doi:10.1021/je049786x.
134. Wang, G.; Dou, B.; Zhang, Z.; Wang, J.; Liu, H.; Hao, Z. Adsorption of benzene, cyclohexane and hexane on ordered mesoporous carbon. *J. Environ. Sci. (China)* **2015**, *30*, 65–73, doi:10.1016/j.jes.2014.10.015.
135. Saha, B.B.; Chakraborty, A.; Koyama, S.; Yoon, S.-H.; Mochida, I.; Kumja, M.; Yap, C.; Ng, K.C. Isotherms and thermodynamics for the adsorption of n-butane on pitch based activated carbon. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2008**, *51*, 1582–1589, doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2007.07.031.
136. Zhu, W.; Groen, J.C.; van Miltenburg, A.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A. Comparison of adsorption behaviour of light alkanes and alkenes on Kureha activated carbon. *Carbon* **2005**, *43*, 1416–1423, doi:10.1016/j.carbon.2005.01.010.

-
137. Walton, K.S.; Cavalcante, C.L.; Levan, M.D. Adsorption Equilibrium of Alkanes on a High Surface Area Activated Carbon Prepared from Brazilian Coconut Shells. *Adsorption* **2005**, *11*, 107–111, doi:10.1007/s10450-005-4901-3.
138. Ramirez, D.; Qi, S.; Rood, M.J.; Hay, K.J. Equilibrium and heat of adsorption for organic vapors and activated carbons. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 5864–5871, doi:10.1021/es048144r.
139. Jagiełło, J.; Bandosz, T.J.; Schwarz, J.A. Inverse gas chromatographic study of activated carbons: The effect of controlled oxidation on microstructure and surface chemical functionality. *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, *151*, 433–445, doi:10.1016/0021-9797(92)90492-5.
140. Jagiełło, J.; Bandosz, T.J.; Schwarz, J.A. Application of inverse gas chromatography at infinite dilution to study the effects of oxidation of activated carbons. *Carbon* **1992**, *30*, 63–69, doi:10.1016/0008-6223(92)90107-8.
141. Muthmann, J.; Bläker, C.; Pasel, C.; Luckas, M.; Schledorn, C.; Bathen, D. Characterization of structural and chemical modifications during the steam activation of activated carbons. *Microporous and Mesoporous Materials* **2020**, *309*, 110549, doi:10.1016/j.micromeso.2020.110549.
142. Buczek, B.; Świątkowski, A.; Goworek, J. Adsorption from binary liquid mixtures on commercial activated carbons. *Carbon* **1995**, *33*, 129–134, doi:10.1016/0008-6223(94)00116-H.
143. Radeke, K.H.; Seidel, A.; Spitzer, P.; Jung, R.; Jankowska, H.; Neffe, S. Interaction of active carbons with water. *Chem. Tech. (Leipzig, Ger.)* **1989**, *41.1*, 32–35.
144. Kiełbasa, K.; Sreńscek-Nazzal, J.; Michalkiewicz, B. Impact of tailored textural properties of activated carbons on methane storage. *Powder Technology* **2021**, *394*, 336–352, doi:10.1016/j.powtec.2021.08.051.
145. Wibowo, N.; Setyadi, L.; Wibowo, D.; Setiawan, J.; Ismadji, S. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: influence of surface chemistry on adsorption. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *146*, 237–242, doi:10.1016/j.jhazmat.2006.12.011.
146. López-Ramón, M.V.; Stoeckli, F.; Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marín, F. Specific and Nonspecific Interactions between Methanol and Ethanol and Active Carbons. *Langmuir* **2000**, *16*, 5967–5972, doi:10.1021/la991352q.
147. Mauer, V.; Rathinam, K.; Bläker, C.; Pasel, C.; Panglisch, S.; Bathen, D. Influence of reactivation conditions on the physio-chemical properties of activated carbon. *Journal of Water Process Engineering* **2022**, *48*, 102784, doi:10.1016/j.jwpe.2022.102784.
148. Linares-Solano, A.; Martín-Gullón, I.; Salinas-Martínez de Lecea, C.; Serrano-Talavera, B. Activated carbons from bituminous coal: effect of mineral matter content. *Fuel* **2000**, *79*, 635–643, doi:10.1016/S0016-2361(99)00184-2.
149. Linares-Solano, A.; Salinas-Martínez de Lecea, C.; Cazorla-Amorós, D.; Martín-Gullón, I. Porosity Development during CO₂ and Steam Activation in a Fluidized Bed Reactor. *Energy Fuels* **2000**, *14*, 142–149, doi:10.1021/ef9900637.
150. Teng, H.; Lin, H. Activated carbon production from low ash subbituminous coal with CO₂ activation. *AIChE J.* **1998**, *44*, 1170–1177, doi:10.1002/aic.690440514.

151. Martín-Gullón, I.; Asensio, M.; Font, R.; Marcilla, A. Steam-activated carbons from a bituminous coal in a continuous multistage fluidized bed pilot plant. *Carbon* **1996**, *34*, 1515–1520, doi:10.1016/S0008-6223(96)00106-6.
152. Rodríguez Reinoso, F.; Molina-Sabio, M.; González, M.T. The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons. *Carbon* **1995**, *33*, 15–23, doi:10.1016/0008-6223(94)00100-E.
153. Molina-Sabio, M.; Gonzalez, M.T.; Rodríguez Reinoso, F.; Sepúlveda-Escribano, A. Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon. *Carbon* **1996**, *34*, 505–509, doi:10.1016/0008-6223(96)00006-1.
154. Selvaraju, G.; Bakar, N.K.A. Production of a new industrially viable green-activated carbon from Artocarpus integer fruit processing waste and evaluation of its chemical, morphological and adsorption properties. *J. Cleaner Prod.* **2017**, *141*, 989–999, doi:10.1016/j.jclepro.2016.09.056.
155. *7th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing*; Hwang, J.-Y.; Jiang, T.; Pistorius, P.C.; Alvear F., G.R.F.; Yücel, O.; Cai, L.; Zhao, B.; Gregurek, D.; Seshadri, V., Eds.; Springer Nature: Cham, 2016, ISBN 978-3-319-48617-8.
156. Olorundare, O.F.; Msagati, T.; Krause, R.; Okonkwo, J.O.; Mamba, B.B. Steam activation, characterisation and adsorption studies of activated carbon from maize tassels. *Chem. Ecol.* **2014**, *30*, 473–490, doi:10.1080/02757540.2013.877001.
157. Şentorun-Shalaby, Ç.; Uçak-Astarlıoğlu, M.G.; Artok, L.; Sarıcı, Ç. Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot stones. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *88*, 126–134, doi:10.1016/j.micromeso.2005.09.003.
158. Zhou, J.; Luo, A.; Zhao, Y. Preparation and characterisation of activated carbon from waste tea by physical activation using steam. *J. Air Waste Manage. Assoc.* **2018**, *68*, 1269–1277, doi:10.1080/10962247.2018.1460282.
159. Kümmel, R.; Worch, E. *Adsorption aus wässrigen Lösungen: Mit 23 Tabellen*, 1. Aufl.; Dt. Verl. für Grundstoffindustrie: Leipzig, 1990, ISBN 3-342-00421-5.
160. Ruthven, D.M. Fundamentals of Adsorption Equilibrium and Kinetics in Microporous Solids. In *Adsorption and Diffusion*; Karge, H.G., Weitkamp, J., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2008; pp 1–43, ISBN 978-3-540-73965-4.
161. Atkins, P.W.; Paula, J. de; Keeler, J. *Atkins' physical chemistry*, Eleventh edition; Oxford University Press: Oxford, New York, 2018, ISBN 0198769865.
162. Martinez, C.R.; Iverson, B.L. Rethinking the term “pi-stacking”. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2191, doi:10.1039/c2sc20045g.
163. Anslyn, E.V.; Dougherty, D.A. *Modern physical organic chemistry*; University Science Books: Mill Valley, California, 2006, ISBN 9781891389313.
164. Marsh, H.; Rodríguez-Reinoso, F. *Activated carbon*, 1. ed.; Elsevier: Amsterdam, 2006, ISBN 0080455964.
165. *Chemistry & physics of carbon: Molecular models of porous carbons.*; Radovic, L.R., Ed., First edition; CRC Press, an imprint of Taylor and Francis: Boca Raton, FL, 2003, ISBN 9780429177668.

166. Jagtoyen, M.; Derbyshire, F. Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation. *Carbon* **1998**, *36*, 1085–1097, doi:10.1016/S0008-6223(98)00082-7.
167. Lipson, H.; Stokes, A. The structure of graphite. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1942**, *181*, 101–105, doi:10.1098/rspa.1942.0063.
168. Vollhardt, K.P.C.; Schore, N.E. *Organische Chemie*, 4. Aufl., 2. Nachdr; Wiley-VCH: Weinheim, 2009, ISBN 352731380X.
169. Rosalind E. Franklin. Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1951**, *209*, 196–218, doi:10.1098/rspa.1951.0197.
170. McDonald-Wharry, J.S.; Manley-Harris, M.; Pickering, K.L. Reviewing, Combining, and Updating the Models for the Nanostructure of Non-Graphitizing Carbons Produced from Oxygen-Containing Precursors. *Energy Fuels* **2016**, *30*, 7811–7826, doi:10.1021/acs.energyfuels.6b00917.
171. Soldano, C.; Mahmood, A.; Dujardin, E. Production, properties and potential of graphene. *Carbon* **2010**, *48*, 2127–2150, doi:10.1016/j.carbon.2010.01.058.
172. Everett, D.H. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. *Pure and Applied Chemistry* **1972**, *31*, 577–638, doi:10.1351/pac197231040577.
173. Leon y Leon C, Radovic L. Interfacial chemistry and electrochemistry of carbon surfaces. In *Chemistry and physics of carbon: A series of advances*; Thrower, P.A., Ed.; M. Dekker: New York, Basel, Hong Kong, op. 1994; pp 213–311, ISBN 9780824790912.
174. Radović, L.R.; Walker, P.L.; Jenkins, R.G. Importance of carbon active sites in the gasification of coal chars. *Fuel* **1983**, *62*, 849–856, doi:10.1016/0016-2361(83)90041-8.
175. Boehm, H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon* **1994**, *32*, 759–769, doi:10.1016/0008-6223(94)90031-0.
176. Voll, M.; Boehm, H.P. Basische Oberflächenoxide auf Kohlenstoff—IV. Chemische Reaktionen zur Identifizierung der Oberflächengruppen. *Carbon* **1971**, *9*, 481–488, doi:10.1016/0008-6223(71)90028-5.
177. Sun, P.; Zhang, B.; Zeng, X.; Luo, G.; Li, X.; Yao, H.; Zheng, C. Deep study on effects of activated carbon's oxygen functional groups for elemental mercury adsorption using temperature programmed desorption method. *Fuel* **2017**, *200*, 100–106, doi:10.1016/j.fuel.2017.03.031.
178. Salame; Badosz. Study of Water Adsorption on Activated Carbons with Different Degrees of Surface Oxidation. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *210*, 367–374, doi:10.1006/jcis.1998.5918.
179. DIN Deutsches Institut für Normung e.V. *Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach dem BET-Verfahren*; Beuth Verlag: Berlin, 2003, 17.040.20; 19.120 (DIN ISO 9277:2003-05).
180. Boehm, H.P. Funktionelle Gruppen an Festkörper-Oberflächen. *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 617–628, doi:10.1002/ange.19660781202.
181. Papula, L. *Vektoranalysis, Wahrscheinlichkeitsrechnung, Mathematische Statistik, Fehler- und Ausgleichsrechnung: Mit 550 Abbildungen, zahlreichen Beispielen aus Naturwissenschaft und Technik sowie 295 Übungsaufgaben mit ausführlichen Lösungen*,

- 7., überarbeitete und erweiterte Auflage; Springer Vieweg: Wiesbaden, 2016, ISBN 978-3-658-11924-9.
182. Jarecki, U.; Schulz, H.-J. *Dubbel Mathematik: Eine kompakte Ingenieurmathematik zum Nachschlagen*; Springer: Berlin, 2011, ISBN 978-3-642-22059-3.
183. Kurzweil, P.; Scheipers, P. *Chemie: Grundlagen, Aufbauwissen, Anwendungen und Experimente*, 8., überarbeitete und erweiterte Auflage; Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden: Wiesbaden, 2010, ISBN 978-3-8348-9367-3.
184. *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*; Haynes, W.M., Ed., 97th edition; CRC Press: Boca Raton, London, New York, 2017, ISBN 978-1-4987-5429-3.
185. *Enthalpies of vaporization of organic compounds: A crit. review and data compilation*; Majer, V.; Svoboda, V., Eds.; Blackwell Scient. Publ: Oxford, 1985, ISBN 0632015292.
186. Schauer, M.; Bernstein, E.R. Calculations of the geometry and binding energy of aromatic dimers: Benzene, toluene, and toluene–benzene. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 3722–3727, doi:10.1063/1.448908.
187. Vrbancich, J.; Ritchie, G.L.D. Quadrupole moments of benzene, hexafluorobenzene and other non-dipolar aromatic molecules. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1980**, *76*, 648–659, doi:10.1039/F29807600648.
188. Webster, C.E.; Drago, R.S.; Zerner, M.C. Molecular Dimensions for Adsorptives. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5509–5516, doi:10.1021/ja973906m.
189. Gehrke, L.; Pfeifer, S.; Bläker, C.; Pasel, C.; Bathen, D. Interactions during the Adsorption of Heterocycles on Zeolites, Silica Gels, and Activated Carbons. *J. Chem. Eng. Data* **2022**, doi:10.1021/acs.jced.2c00286.
190. Butt, H.-J.; Graf, K.; Kappl, M. *Physics and chemistry of interfaces*, Third, revised and enlarged edition; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2013, ISBN 978-3-527-41216-7.
191. Gibbs, J.W. *Volume One Thermodynamics*; Ox Bow Press: Woodbridge, Conn., 1993, ISBN 0918024773.
192. Gibbs, J.W. *The collected works of J. Willard Gibbs*; Yale Univ. Press: New Haven.
193. Chatteraj, D.K.; Birdi, K.S. *Adsorption and the Gibbs surface excess*; Plenum: New York, 1984, ISBN 0306413345.
194. Rockmann, R. Beiträge zur Gas- und Flüssigphasenadsorption an mesoporösen Festkörpern. Leipzig, Univ., Diss., 2007.
195. *Quantities, units and symbols in physical chemistry*; Mills, I., Ed., 2. ed., reprinted.; Blackwell Science: Oxford, 1998, ISBN 0632035838.
196. Everett, D.H. Reporting data on adsorption from solution at the solid/solution interface (Recommendations 1986). *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 967–984, doi:10.1351/pac198658070967.
197. Everett, D.H. Thermodynamics of interfacial phenomena. *Pure Appl. Chem.* **1981**, *53*, 2181–2198, doi:10.1351/pac198153112181.
198. Toth, J. *Adsorption*; CRC Press, 2002, ISBN 9780824744496.

-
199. Regdon, I.; Kirly, Z.; Dkny, I.; Lagaly, G. Adsorption of 1-butanol from water on modified silicate surfaces. *Colloid Polym Sci* **1994**, *272*, 1129–1135, doi:10.1007/BF00652382.
200. Schay, G.; Nagy, L.; Szekrényesy T. Comparative studies on the determination of specific surface areas by liquid adsorption. *Period. Polytech. Chem.* **1960**, *4* (2), 95–117.
201. Berti, C.; Ulbig, P.; Schulz, S. Correlation and Prediction of Adsorption from Liquid Mixtures on Solids by Use of GE-Models. *Adsorption* **2000**, *6*, 79–91, doi:10.1023/A:1008903401235.
202. Myers, A.L.; Prausnitz, J.M. Thermodynamics of mixed-gas adsorption. *AIChE J.* **1965**, *11*, 121–127, doi:10.1002/aic.690110125.
203. Bräuer, P.; Heuchel, M.; Kind, T.; Szombathely, M.; Messow, U.; Kind, B.; Jaroniec, M. Mathematische und numerische Probleme bei der thermodynamischen Auswertung von Exzeßisothermen für die Adsorption binärer flüssiger Mischungen an Festkörpern. *Chem. Techn* **1993**, *45*, 2–12.
204. Redlich, O.; Kister, A.T. Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions. *Ind. Eng. Chem.* **1948**, *40*, 345–348, doi:10.1021/ie50458a036.
205. Berti, C. Entwicklung von Lösungstheorien zur Beschreibung der Flüssigphasenadsorption am Beispiel der Faujasit-Zeolithe. Dissertation; Universität Dortmund, Dortmund, 2001.
206. Ulbig, P.; Seippel, J. Development of a group contribution method for liquid-phase adsorption onto activated carbons. In *Adsorption and Nanostructure // Development of a group contribution method for liquid-phase adsorption onto activated carbons*; Dékány, I., Ulbig, P., Seippel, J., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2002; pp 1–4, ISBN 978-3-540-41946-4.
207. Friese, T.; Ulbig, P.; Schulz, S. Development of a Universal Group Contribution Model for Single-Component and Multicomponent Adsorption of Liquids on Various Adsorbents (UGCMA). *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 2032–2038, doi:10.1021/ie950596c.
208. Kracht, C.; Friese, T.; Ulbig, P.; Schulz, S. Development of an enthalpy-based group-contribution GmE model. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **1999**, *31*, 587–613, doi:10.1006/jc.1998.0463.
209. Stephan, P.; Schaber, K.; Stephan, K.; Mayinger, F. *Thermodynamik*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2017, ISBN 978-3-662-54438-9.
210. Wilson, G.M. Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 127–130, doi:10.1021/ja01056a002.
211. Nelder, J.A.; Mead, R. A Simplex Method for Function Minimization. *The Computer Journal* **1965**, *7*, 308–313, doi:10.1093/comjnl/7.4.308.

6 Anhang

6.1 Messabweichungen Boehm Titration

Die für die Messabweichung der Boehm Titration relevanten Einflussgrößen sind in Tabelle 37 angegeben:

Tabelle 37: Statistische Abweichungen der relevanten Einflussgrößen bei der Boehm Titration

Messgröße	Messgerät	Unsicherheit
ρ	Dichteschwinger	$\pm 0,03 \text{ g/l}$
m	Analysewaage	$\pm 0,0001 \text{ g}$
$V_{KHP,A} \quad V_{Na_2CO_3,A}$	Messkolben 0,5 l	$\pm 0,00025 \text{ l}$
	Messkolben 0,25 l	$\pm 0,00015 \text{ l}$

Für eine Vereinfachung der Berechnung wurde die Gleichung in drei Terme unterteilt. Term A entspricht der Ausgangsstoffmenge der Reaktionsbase, Term B der Stoffmenge der Überschusssäure. Term C stellt die Stoffmenge der titrierten Natronlauge dar. Die Gesamtmessunsicherheit setzt sich aus den Unsicherheiten der einzelnen Termen zusammen.

$$n_{CSF,x} = \frac{z_{Base}}{z_{HCl}} \cdot c_{Base} \cdot V_{Base} - (c_{HCl} \cdot V_{HCl} - c_{NaOH} \cdot V_{NaOH}) \cdot \frac{V_{Base}}{V_{ali}} \quad 6-1$$

$$= A - (B - C)$$

Die Volumina in allen drei Termen wurden gravimetrisch aus der Masse m_x und der Dichte ρ_x bestimmt. Allgemein gilt daher für das Volumen einer Lösung x:

$$V_x = \frac{m_x}{\rho_x} \quad 6-2$$

Für die Messunsicherheit σ_{V_x} gilt:

$$\sigma_{V_x}^2 = \left(\frac{\sigma_{m_x,D}}{\rho_x} \right)^2 + \left(\frac{-m_x \cdot \sigma_{\rho_x}}{\rho_x^2} \right)^2 \quad 6-3$$

Die Messunsicherheit der Dichte σ_{ρ_x} ist vom Hersteller angegeben mit 0,03 g/l. Die Masse m_x wird durch Bildung einer Massendifferenz ermittelt, für die Unsicherheit $\sigma_{m_x,D}$ gilt daher:

$$\sigma_{m_x,D}^2 = \left(\sqrt{\sigma_m^2 + \sigma_m^2} \right)^2 = 2\sigma_m^2 \quad 6-4$$

σ_m entspricht der Unsicherheit der Analysewaage. Die Messunsicherheiten gilt für alle Massendifferenzen. Nachfolgend werden die Messunsicherheiten der einzelnen Terme diskutiert.

6.1.1 Term A

In Term A wird die Ausgangsstoffmenge der Reaktionsbase berechnet und hängt somit von ihrer Konzentration und dem eingesetzten Volumen sowie den Äquivalenzzahlen der Salzsäure und der eingesetzten Base ab:

$$A = \frac{z_{Base}}{z_{HCl}} \cdot c_{Base} \cdot V_{Base} \quad 6-5$$

Bei den Äquivalenzzahlen handelt es sich um feste Größen für die Unsicherheit des Terms A gilt:

$$\sigma_A^2 = \left(\frac{z_{Base}}{z_{HCl}} \cdot V_{Base} \cdot \sigma_{c_{Base}} \right)^2 + \left(\frac{z_{Base}}{z_{HCl}} \cdot c_{Base} \cdot \sigma_{V_{Base}} \right)^2 \quad 6-6$$

Abhängig von der eingesetzten Reaktionsbase unterscheiden sich die Unsicherheiten der Basenkonzentrationen $\sigma_{c_{Base}}$. Dies liegt begründet in Unterschieden in der Konzentrationsbestimmung und somit abweichenden Formeln. Im Folgenden sind die Formeln der Konzentrationen der verschiedenen Reaktionsbasen und die daraus resultierenden Unsicherheiten angegeben.

Natronlaugen

Die Natronlaugen wurden durch eine Standardisierung mit Kaliumhydrogenphthalat bestimmt. Für die Konzentration c_{KHP} und die Unsicherheit $\sigma_{c_{KHP}}^2$ gilt:

$$c_{KHP} = \frac{m_{KHP,A}}{M_{KHP} \cdot V_{KHP,A}} \quad 6-7$$

$$\sigma_{c_{KHP}}^2 = \left(\frac{1}{M_{KHP} \cdot V_{KHP,A}} \cdot \sigma_{m_{mx,D}} \right)^2 + \left(-\frac{m_{KHP,A}}{M_{KHP}^2 \cdot V_{KHP,A}^2} \cdot \sigma_{V_{KHP,A}} \right)^2 \quad 6-8$$

0,05 M Natronlauge

Für die durch direkte Titration bestimmte Konzentration $c_{NaOH,0,05,i}$ der 0,05 M Natronlauge ergibt sich somit:

$$c_{NaOH,0,05,i} = \frac{c_{KHP} \cdot V_{KHP,i}}{V_{NaOH,0,05,i}^S} \quad 6-9$$

$$\begin{aligned} \sigma_{c_{NaOH,0,05,i}}^2 = & \left(\frac{V_{KHP,i}}{V_{NaOH,0,05,i}^S} \cdot \sigma_{c_{KHP}} \right)^2 + \left(\frac{c_{KHP}}{V_{NaOH,0,05,i}^S} \cdot \sigma_{V_{KHP,i}} \right)^2 \\ & + \left(- \frac{c_{KHP} \cdot V_{KHP,i}}{(V_{NaOH,0,05,i}^S)^2} \cdot \sigma_{V_{NaOH,0,05,i}^S} \right)^2 \end{aligned} \quad 6-10$$

Die Natronlauge wurde durch insgesamt n=6 Titrationen standardisiert:

$$c_{NaOH,0,05}^m = \frac{\sum_{i=1}^n c_{NaOH,0,05,i}}{n}$$

$$\sigma_{c_{NaOH,0,05}}^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{n} \cdot \sigma_{c_{NaOH,0,05,i}} \right)^2$$

0,25 M Natronlauge

Die Konzentration der 0,25 M Natronlauge wurde durch eine Rücktitration bestimmt, die Konzentration $c_{NaOH,0,25}$ und ihre Messunsicherheit berechnen sich daher zu:

$$c_{NaOH,0,25,i} = \frac{c_{KHP} \cdot V_{KHP,i} - c_{NaOH,0,05} \cdot V_{NaOH,0,05,i}^{S,0,25}}{V_{NaOH,0,25,i}^{S,0,25}} \quad 6-11$$

$$\begin{aligned} \sigma_{c_{NaOH,0,25}}^2 = & \left(\frac{V_{KHP,i}}{V_{NaOH,0,25,i}^{S,0,25}} \cdot \sigma_{c_{KHP}} \right)^2 + \left(\frac{c_{KHP}}{V_{NaOH,0,25,i}^{S,0,25}} \cdot \sigma_{V_{KHP,i}} \right)^2 \\ & + \left(\frac{V_{NaOH,0,05,i}^{S,0,25}}{V_{NaOH,0,25,i}^{S,0,25}} \cdot \sigma_{c_{NaOH,0,05}} \right)^2 + \left(\frac{c_{NaOH,0,05}}{V_{NaOH,0,25,i}^{S,0,25}} \cdot \sigma_{V_{NaOH,0,05,i}^{S,0,25}} \right)^2 \\ & + \left(- \frac{c_{KHP} \cdot V_{KHP,i} - c_{NaOH,0,05} \cdot V_{NaOH,0,05,i}^{S,0,25}}{(V_{NaOH,0,25,i}^{S,0,25})^2} \cdot \sigma_{V_{NaOH,0,25,i}^{S,0,25}} \right)^2 \end{aligned} \quad 6-12$$

Die Natronlauge wurde durch insgesamt n=7 Titrationen standardisiert:

$$c_{NaOH,0,25}^m = \frac{\sum_{i=1}^n c_{NaOH,0,25,i}}{n} \quad 6-13$$

$$\sigma_{c_{NaOH,0,25}}^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{n} \cdot \sigma_{c_{NaOH,0,25,i}} \right)^2 \quad 6-14$$

Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat

Die Natriumcarbonat- und Natriumhydrogencarbonat-Lösungen wurden durch Einwaage in einen Messkolben eingewogen. Für die Konzentration $c_{Na_2CO_3}$ und die Messabweichung der Natriumcarbonatlösung gilt:

$$c_{Na_2CO_3} = \frac{m_{Na_2CO_3,A}}{M_{Na_2CO_3} \cdot V_{Na_2CO_3,A}} \quad 6-15$$

$$\begin{aligned} \sigma_{c_{Na_2CO_3}}^2 = & \left(\frac{1}{M_{Na_2CO_3} \cdot V_{Na_2CO_3,A}} \cdot \sigma_{m_{Na_2CO_3,A}} \right)^2 \\ & + \left(-\frac{m_{Na_2CO_3,A}}{M_{Na_2CO_3}^2 \cdot V_{Na_2CO_3,A}^2} \cdot \sigma_{V_{Na_2CO_3,A}} \right)^2 \end{aligned} \quad 6-16$$

Die Bestimmung der Konzentration c_{NaHCO_3} und der Messungenauigkeit von Natriumhydrogencarbonat erfolgte analog.

6.1.2 Term B

Der zweite Term entspricht der Stoffmenge der im Überschuss zum aliquanten Teil der Reaktionsbase gegebenen Salzsäure und setzt sich zusammen aus der Konzentration c_{HCl} und dem Volumen V_{HCl} der Salzsäure. Durch das Verhältnis des Reaktionsbasenvolumens V_{Base} und des Volumens des jeweiligen aliquanten Teils V_{ali} wird es auf das Gesamtvolumen der Reaktionslösung bezogen:

$$B = c_{HCl} \cdot V_{HCl} \cdot \frac{V_{Base}}{V_{ali}} \quad 6-17$$

Für die Messabweichung σ_B^2 gilt:

$$\begin{aligned} \sigma_B^2 = & \left(\frac{V_{HCl} \cdot V_{Base}}{V_{ali}} \cdot \sigma_{c_{HCl}} \right)^2 + \left(\frac{c_{HCl} \cdot V_{Base}}{V_{ali}} \cdot \sigma_{V_{HCl}} \right)^2 + \left(\frac{c_{HCl} \cdot V_{HCl}}{V_{ali}} \cdot \sigma_{c_{Base}} \right)^2 \\ & + \left(-\frac{c_{HCl} \cdot V_{HCl} \cdot V_{Base}}{V_{ali}^2} \cdot \sigma_{V_{ali}} \right)^2 \end{aligned} \quad 6-18$$

Die Konzentration der Salzsäure c_{HCl} , wurde durch Titration mit der 0,05 M Natronlauge bestimmt. Sie und Ihre Abweichung berechnen sich wie folgt:

$$c_{HCl} = \frac{c_{NaOH,0,05} \cdot V_{NaOH,0,05}^{S,HCl}}{V_{HCl}^S} \quad 6-19$$

$$\begin{aligned} \sigma_{c_{HCl}}^2 = & \left(\frac{V_{NaOH,0,05}^{S,HCl}}{V_{HCl}^S} \cdot \sigma_{c_{NaOH,0,05}} \right)^2 + \left(\frac{c_{NaOH}}{V_{HCl}^{Stand}} \cdot \sigma_{V_{NaOH,0,05}^{S,HCl}} \right)^2 \\ & + \left(-\frac{c_{NaOH} \cdot V_{NaOH,0,05}^{S,HCl}}{(V_{HCl}^S)^2} \cdot \sigma_{V_{HCl}^S} \right)^2 \end{aligned} \quad 6-20$$

6.1.3 Term C

Der dritte Term entspricht Stoffmenge der zur Rücktitration verwendeten Natronlauge. Er setzt sich aus der Konzentration der Natronlauge c_{NaOH} , dem zur Titration benötigten Volumen der 0,05 M Natronlauge und dem Verhältnis des Reaktionsbasenvolumens V_{Base} und des Volumens des jeweiligen aliquanten Teils V_{ali} :

$$C = c_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot \frac{V_{Base}}{V_{ali}} \quad 6-21$$

Daraus folgt für die Messabweichung:

$$\begin{aligned} \sigma_C^2 = & \left(\frac{V_{NaOH} \cdot V_{Base}}{V_{ali}} \cdot \sigma_{c_{NaOH}} \right)^2 + \left(\frac{c_{NaOH} \cdot V_{Base}}{V_{ali}} \cdot \sigma_{V_{NaOH}} \right)^2 \\ & + \left(\frac{c_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_{ali}} \cdot \sigma_{V_{Base}} \right)^2 + \left(-\frac{c_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot V_{Base}}{V_{ali}^2} \cdot \sigma_{V_{ali}} \right)^2 \end{aligned} \quad 6-22$$

6.1.4 Gesamtunsicherheit

Die Unsicherheit $\sigma_{n_{CSF,x,i}}^2$ der aliquanten Teile, setzt sich aus den Unsicherheiten der einzelnen Terme zusammen:

$$\sigma_{n_{CSF,x,i}}^2 = \sigma_A^2 + \sigma_B^2 + \sigma_C^2 \quad 6-23$$

Die Stoffmengen der aliquanten Teile werden je Aktivkohleprobe gemittelt. Die Gesamtunsicherheit jeder Aktivkohleprobe $\sigma_{n_{CSF,x,i}}^2$ entspricht somit:

$$\sigma_{n_{CSF,x,i}}^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{n}\right)^2 \cdot \sigma_{n_{CSF,i}}^2 \quad 6-24$$

Aus Formel 3-4 ergibt sich für die Gesamtunsicherheit der massenspezifischen Stoffmenge aller Aktivkohleproben $\sigma_{n_{CSF,x}}^2$:

$$\sigma_{n_{CSF,x}}^2 = \sum_{i=1}^n \left(\left(\frac{1}{n \cdot m_{AC,i}} \right)^2 \cdot \sigma_{n_{CSF,x,i}}^2 + \left(\frac{1}{n \cdot m_{AC,i}} \right)^2 \cdot \sigma_{n_{BW}}^2 + \left(\frac{n_{CSF,x,i} - n_{BW}}{n \cdot m_{AC,i}} \right)^2 \cdot \sigma_{n_{AC,i}}^2 \right) \quad 6-25$$

Die Stoffmengen der sauren Oberflächenoxide werden aus den Differenzen der Stoffmengen $n_{CSF,x}^m$ bestimmt. Durch Ableitung von Formel 3-5 bis 3-8 ergibt sich die Messunsicherheit für die einzelnen sauren Oberflächenoxide:

$$\sigma_{n_{Carboxyl}}^2 = \sigma_{n_{CSF,NaHCO_3}}^2 \quad 6-26$$

$$\sigma_{n_{Lacton/Lactol}}^2 = \sigma_{n_{CSF,Na_2CO_3}}^2 + \sigma_{n_{CSF,NaHCO_3}}^2 \quad 6-27$$

$$\sigma_{n_{Phenol}}^2 = \sigma_{n_{CSF,NaOH,0,05}}^2 + \sigma_{n_{CSF,Na_2CO_3}}^2 \quad 6-28$$

$$\sigma_{n_{Carbonyl}}^2 = \sigma_{n_{CSF,NaOH,0,25}}^2 + \sigma_{n_{CSF,NaOH,0,05}}^2 \quad 6-29$$

6.2 Messabweichungen Adsorptionswärme

6.2.1 Statistische Messabweichungen relevanter Einflussgrößen

In der Dosierstrecke des BELSORP-max befinden sich zwei Drucksensoren p_{Di} und in der Strecke zwischen Ventil und Probengefäß drei Drucksensoren p_{PG} mit unterschiedlichen Messbereichen. Die vom Hersteller angegebenen statistischen Messabweichungen sind in Tabelle 38 angegeben. In Wiederholungsmessungen wurde die Messabweichung bei der Bestimmung des Probengefäßvolumens V_{PG} auf 0,1 % des Messwerts bestimmt. Die Unsicherheit der Temperatur T des Kälte-Umwälzthermostats und der Analysewaage sind vom Hersteller mit 0,02 K beziehungsweise 0,1 mg angegeben. In einer Kalibrierstudie wurde die Abweichung des Kalibrierfaktors K_f auf 1 % des Kalibrierfaktors bestimmt. In Wiederholungsmessungen wurde die statistische Standardabweichung der Druckdifferenzmessung mit 0,335 Pa ermittelt.

Tabelle 38: Statistische Unsicherheiten der relevanten Einflussgrößen übernommen von [110]

Messgröße	Messgerät	Messbereich	Unsicherheit
p_{D_i}	BELSORP-max	0,0133 – 1,33 kPa 1,33 – 133 kPa	$\sigma_{p_{D_i}} = \pm 0,5\% \cdot p_{D_i}$ $\sigma_{p_{D_i}} = \pm 0,25\% \cdot 133 \text{ kPa}$
p_{PG}	BELSORP-max	0 – 0,0133 kPa 0,0133 – 1,33 kPa 1,33 – 133 kPa	$\sigma_{p_{PG}} = \pm 0,15\% \cdot p_{PG}$ $\sigma_{p_{PG}} = \pm 0,5\% \cdot p_{PG}$ $\sigma_{p_{PG}} = \pm 0,25\% \cdot 133 \text{ kPa}$
V_{PG}	BELSORP-max		$\sigma_{V_{PG}} = \pm 0,1\% \cdot V_{PG}$
T	Kälte-Umwälzthermostat		$\sigma_T = \pm 0,02 \text{ K}$
m_{AC}	Analysewaage		$\sigma_{m_{AC}} = \pm 0,1 \text{ mg}$
Kf			$\sigma_{Kf} = \pm 1\% \cdot Kf$
Δp_i	Druckmessumformer		$\sigma_{\Delta p} = \pm 0,335 \text{ Pa}$

6.2.2 Statistischer Messabweichungen der Beladungsänderung

Formel zur Bestimmung der statistischen Messabweichung der Beladungsänderung $\sigma_{\Delta n_{Ads}}(n)$ nach [110]:

$$\begin{aligned}
 \sigma_{\Delta n_{Ads}}(n) &= \sqrt{\left(\frac{\partial \Delta n_{Ads}(n)}{\partial p_{D,1}(n)} \cdot \sigma_{p_{D_1}}\right)^2 + \left(\frac{\partial \Delta n_{Ads}(n)}{\partial p_{D,2}(n)} \cdot \sigma_{p_{D_2}}\right)^2 + \left(\frac{\partial \Delta n_{Ads}(n)}{\partial p_{PG,Gl}(n)} \cdot \sigma_{p_{PG}}\right)^2} \\
 &\quad + \left(\frac{\partial \Delta n_{Ads}(n)}{\partial V_{PG}} \cdot \sigma_{V_{PG}}\right)^2 + \left(\frac{\partial \Delta n_{Ads}(n)}{\partial m_{AC}} \cdot \sigma_{m_{AC}}\right)^2 + \left(\frac{\partial \Delta n_{Ads}(n)}{\partial T} \cdot \sigma_T\right)^2} \\
 &= \sqrt{\left(\frac{V_D \cdot 273,15 \text{ K}}{101,3 \text{ kPa} \cdot m_{AC} \cdot V_m \cdot T} \cdot \sigma_{p_{D_1}}\right)^2 + \left(-\frac{V_D \cdot 273,15 \text{ K}}{101,3 \text{ kPa} \cdot m_{AC} \cdot V_m \cdot T} \cdot \sigma_{p_{D_2}}\right)^2} \\
 &\quad + \left(-\frac{V_{PG} \cdot 273,15 \text{ K}}{101,3 \text{ kPa} \cdot m_{AC} \cdot V_m \cdot T} \cdot \sigma_{p_{PG}}\right)^2 \\
 &\quad + \left(\frac{(p_{PG,Gl}(n-1) - p_{PG,Gl}(n)) \cdot 273,15 \text{ K}}{101,3 \text{ kPa} \cdot m_{AC} \cdot V_m \cdot T} \cdot \sigma_{V_{PG}}\right)^2} \\
 &\quad + \left(-\frac{((p_{D,1}(n) - p_{D,2}(n)) \cdot V_D + (p_{PG,Gl}(n-1) - p_{PG,Gl}(n)) \cdot V_{PG}) \cdot 273,15 \text{ K}}{101,3 \text{ kPa} \cdot V_m \cdot m_{AC} \cdot T}\right)^2} \\
 &\quad \cdot \left(\left(\frac{\sigma_{m_{Ads}}}{m_{AC}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_T}{T}\right)^2\right)
 \end{aligned} \tag{6-30}$$

$$\begin{aligned}
& \sqrt{\left(\frac{V_D \cdot 273,15 \text{ K}}{101,3 \text{ kPa} \cdot m_{AC} \cdot V_m \cdot T} \cdot \sigma_{P_{D1}} \right)^2 + \left(-\frac{V_D \cdot 273,15 \text{ K}}{101,3 \text{ kPa} \cdot m_{ACs} \cdot V_m \cdot T} \cdot \sigma_{P_{D2}} \right)^2} \\
& + \left(-\frac{V_{PG} \cdot 273,15 \text{ K}}{101,3 \text{ kPa} \cdot m_{AC} \cdot V_m \cdot T} \cdot \sigma_{P_{PG}} \right)^2 \\
& + \left(\frac{(p_{PG,G1}(n-1) - p_{PG,G1}(n)) \cdot 273,15 \text{ K}}{101,3 \text{ kPa} \cdot m_{AC} \cdot V_m \cdot T} \cdot \sigma_{V_{PG}} \right)^2 \\
& + (-\Delta n_{Ads}(n))^2 \cdot \left(\left(\frac{\sigma_{m_{Ads}}}{m_{AC}} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_T}{T} \right)^2 \right) \\
& \sigma_{n_{Ads}}(n) = \pm \sum_{i=1}^n \sigma_{\Delta n_{Ads}}(i)
\end{aligned} \tag{6-31}$$

6.2.3 Statistische Messabweichung der Adsorptionswärme

Formel zur Bestimmung des statistischen Messabweichung der beladungsabhängigen Adsorptionswärme $\sigma_{\Delta h_{Ads}}(n)$ nach [189]:

$$\begin{aligned}
\sigma_{\Delta h_{Ads}}(n) &= \sqrt{\left(\frac{\partial \Delta h_{Ads}(n)}{\partial Kf} \cdot \sigma_{Kf} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Delta h_{Ads}(n)}{\partial m_{AC}} \cdot \sigma_{m_{AC}} \right)^2} \\
&+ \left(\frac{\partial \Delta h_{Ads}(n)}{\partial \Delta n_{Ads}(n)} \cdot \sigma_{\Delta n_{Ads}(n)} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Delta h_{Ads}(n)}{\partial \Delta p} \cdot \sigma_{\Delta p} \right)^2 \\
&= \sqrt{\left(\frac{\sum_{i=0}^m (\Delta p_i - \Delta p_0) \cdot \Delta t}{\Delta n_{Ads}(n) \cdot m_{AC}} \cdot \sigma_{Kf} \right)^2 + \left(-\frac{Kf \cdot \sum_{i=0}^m (\Delta p_i - \Delta p_0) \cdot \Delta t}{\Delta n_{Ads}(n) \cdot m_{AC}^2} \cdot \sigma_{m_{AC}} \right)^2} \\
&+ \left(-\frac{Kf \cdot \sum_{i=0}^m (\Delta p_i - \Delta p_0) \cdot \Delta t}{\Delta n_{Ads}(n)^2 \cdot m_{AC}} \cdot \sigma_{\Delta n_{AC}(n)} \right)^2 + \left(\frac{Kf \cdot \Delta t}{\Delta n_{Ads}(n) \cdot m_{AC}} \cdot \sigma_{\Delta p} \right)^2
\end{aligned} \tag{6-32}$$

6.3 Messabweichungen Exzessisothermen

Im Folgenden sind die zur Ermittlung der statistischen Unsicherheiten verwendeten relevanten Einflussgrößen sowie die verwendeten Formeln angegeben:

Tabelle 39: Statistische Unsicherheiten der relevanten Einflussgrößen

Messgröße	Messgerät	Unsicherheit
A_{GC}	Gaschromatograph	$\sigma_{A_{GC}} = \pm 0,7 \% \cdot A_{GC}$
m_{AC}	Analysewaage	$\sigma_{m_{AC}} = \pm 0,1 \text{ mg}$

$$\sigma_{\Gamma_i^e} = \sqrt{\left(\frac{\partial \Gamma_1^e}{\partial n^0}\right)^2 \sigma_{n^0}^2 + \left(\frac{\partial \Gamma_i^e}{\partial x_i^0}\right)^2 \sigma_{x_i^0}^2 + \left(\frac{\partial \Gamma_i^e}{\partial x_i^b}\right)^2 \sigma_{x_i^b}^2 + \left(\frac{\partial \Gamma_i^e}{\partial x_j^b}\right)^2 \sigma_{x_j^b}^2 + \left(\frac{\partial \Gamma_i^e}{\partial m_{AC}}\right)^2 \sigma_{m_{AC}}^2} \quad 6-33$$

$$\sigma_{x_i^b}^2 = \left(\frac{\partial k(A_{GC_i})}{\partial A_{GC_i}}\right)^2 \sigma_{A_{GC_i}}^2 \quad 6-34$$

$k(A_{GC})$ entspricht der Gleichung der Kalibrierkurve mit den Koeffizienten a_k und b_k beziehungsweise c_k und d_k , die zur Ermittlung der Molenbrüche x_i^b verwendet wurde. In Wiederholungsmessungen einer vorrausgegangenen Arbeit [92] wurde ermittelt, dass $\sigma_{A_{GC}}^2$ 0,7 % der Peakfläche beträgt. Durch Einsetzen und Ableiten der einzelnen Terme ergibt sich:

$$\sigma_{\Gamma_i^e} = \sqrt{\left(\frac{(x_i^0 - x_i^b)}{m_{AC}}\right)^2 \sigma_{n^0}^2 + \left(\frac{n^0}{m_{AC}}\right)^2 \sigma_{x_i^0}^2 + \left(\frac{n^0}{m_{Ads}} \cdot \frac{x_i^b}{(x_i^b + x_j^b)^2}\right)^2 (2a_k A_{GC_i} + b_k)^2 \sigma_{A_{GC_i}}^2 + \left(\frac{n^0}{m_{Ads}} \cdot \frac{x_j^b}{(x_i^b + x_j^b)^2}\right)^2 (2c_k A_{GC_j} + d_k)^2 \sigma_{A_{GC_j}}^2 + \left(\frac{n^0 (x_i^0 - x_i^b)}{m_{AC}^2}\right)^2 \sigma_{m_{AC}}^2} \quad 6-35$$

$\sigma_{x_i^0}^2$ und $\sigma_{n^0}^2$ ergeben sich nach Formel 6-36 und 6-37 unter Verwendung der Molaren Massen M_i und M_j , der Einwaagen m_i und m_j der Komponenten für die Stammlösungen und der Masse m_b^0 der Stammlösungen, die zu den Aktivkohleproben gegeben wurde.

$$\sigma_{x_i^0}^2 = \left(\frac{-M_i \cdot M_j \cdot m_j}{(M_j \cdot m_i + M_i \cdot m_j)^2} \cdot \Delta m_i\right)^2 + \left(\frac{M_i \cdot M_j \cdot m_i}{(M_j \cdot m_i + M_i \cdot m_j)^2} \cdot \Delta m_j\right)^2 \quad 6-36$$

$$\sigma_{n^0}^2 = \left(\frac{M_j \cdot m_b^0 \cdot m_j - M_i \cdot m_b^0 \cdot m_j}{M_i \cdot M_j \cdot (m_i + m_j)^2} \cdot \Delta m_i\right)^2 + \left(\frac{M_i \cdot m_b^0 \cdot m_i - M_j \cdot m_b^0 \cdot m_i}{M_i \cdot M_j \cdot (m_i + m_j)^2} \cdot \Delta m_j\right)^2 + \left(\frac{M_i \cdot m_j + M_j \cdot m_i}{M_i \cdot M_j \cdot (m_i + m_j)} \cdot \Delta m\right)^2 \quad 6-37$$

6.5 Einzelwerte der sauren Oberflächengruppen

Tabelle 40: Saure Oberflächenoxide der Materialien

Adsorbens	Saure Oberflächenoxide bezogen auf die Adsorbensmasse [μmol/g]					Saure Oberflächenoxide bezogen auf die Adsorbensoberfläche [μmol/g]				
	Carboxyl	Lacton/ Lactol	Phenol	Carbonyl	Total	Carboxyl	Lacton/ Lactol	Phenol	Carbonyl	Total
C-Gran	932	523	147	495	2097	0,77	0,43	0,12	0,41	1,73
C-Gran 900	74	178	161	246	659	0,09	0,21	0,19	0,29	0,77
CSC AK 10	913	269	268	407	1857	0,82	0,24	0,24	0,36	1,66
CSC AK 10 900	378	243	223	320	1164	0,39	0,25	0,23	0,33	1,19
CGK	-396	44	101	104	249	-0,24	0,03	0,06	0,06	0,15
CGK AR	-49	0	80	102	180	-0,03	0,00	0,05	0,06	0,11
DGK AR	23	14	91	138	266	0,02	0,01	0,08	0,12	0,24
GCN 830 +	19	35	94	176	324	0,02	0,03	0,09	0,16	0,30
GCN 830 + 2 M	69	145	182	206	602	0,06	0,13	0,17	0,19	0,56
GCN 830 + 6 M	82	165	178	239	664	0,08	0,16	0,17	0,22	0,62
GCN 830 + 10 M	118	202	217	283	820	0,11	0,19	0,20	0,27	0,77
GCN 830 + 900	-37	17	80	89	186	-0,03	0,01	0,07	0,08	0,17
BM	0	7	22	68	97	0,03	0,44	1,45	4,46	6,38
AC 30	-12	49	59	136	245	-0,02	0,07	0,09	0,20	0,37
AC 50	-6	50	92	118	259	-0,01	0,06	0,10	0,13	0,29
AC 70	-13	51	83	171	306	-0,01	0,05	0,07	0,15	0,28
AC 90	-19	55	89	142	285	-0,02	0,04	0,07	0,11	0,23
A 35/4	-35	41	21	115	177	-0,03	0,03	0,02	0,09	0,14
C 40/4	-50	81	26	121	228	-0,04	0,07	0,02	0,10	0,19
CMS H2 47/3	-35	58	41	111	209	-0,04	0,06	0,04	0,11	0,21
CMS H2 55/2	-15	67	30	112	209	-0,02	0,09	0,04	0,16	0,29
ROX 0.8	93	8	88	190	378	0,07	0,01	0,07	0,15	0,30
GAC 830	16	60	82	124	283	0,02	0,06	0,08	0,12	0,28

6.7 Redlich-Kister und Bi-Langmuir Parameter mit linearen Bereichen

Tabelle 41: Redlich-Kister (RK)/Bi-Langmuir-Parameter (Bi-L), lineare Bereiche, Schichtdicken und aus den linearen Bereichen ermittelte Beladung mit der ersten Komponente im System Toluol + Aceton. Parameter 1-4 entsprechen beim Redlich-Kister Polynom den Parametern C_1 - C_4 , k entspricht dem fünften Parameter. Bei der Bi-Langmuir Funktion entspricht der erste Parameter Γ_m^e , der zweite h_A , Parameter drei und vier entsprechen K_A und K_B

Funktion		Parameter						Lineare r Bereich		GS1 [mmol/g]
		1	2	3	4	5	z	Start	Ende	
Toluol + Aceton										
C-Gran	RK	-2,47	-4,85	7,31	-2,02	- 0,96	0,69	0,36	0,46	1,28
C-Gran 900	Bi-L	2,25	0,66	25,08	0,02	/	0,63	0,46	0,74	1,30
CSC AK 10	Bi-L	3,90	0,48	14,03	0,08	/	0,63	0,40	0,56	1,38
CSC AK 10 900	Bi-L	2,56	0,64	21,83	0,05	/	0,59	0,40	0,66	1,39
CGK	RK	4,13	-3,12	-5,30	-2,19	0,92	0,66	0,54	0,64	2,94
CGK AR	RK	4,67	-3,85	-4,67	-0,02	0,95	0,75	0,48	0,60	3,26
DGK AR	RK	3,50	-3,52	-4,22	-0,75	0,96	0,88	0,48	0,62	2,60
GCN 830 +	RK	4,00	-3,24	-4,64	-0,85	0,96	0,97	0,50	0,62	2,82
GCN 830 + 2 M	RK	2,79	-3,75	-4,62	-1,54	0,96	0,84	0,48	0,60	2,32
GCN 830 + 6 M	RK	2,76	-4,15	-5,71	-2,28	0,95	0,91	0,50	0,62	2,45
GCN 830 + 10 M	RK	2,67	-4,36	-5,72	-1,92	0,96	0,92	0,50	0,60	2,44
GCN 830 + 900	RK	3,50	-2,63	-4,48	-2,14	0,95	0,83	0,54	0,66	2,49
BM	RK	-1,85	-2,24	3,17	-0,83	- 0,93	28,80	0,36	0,50	0,57
AC 30	RK	1,39	-3,67	-4,13	-1,28	0,96	1,00	0,46	0,60	1,60
AC 50	RK	2,07	-3,47	-4,67	-2,17	0,94	0,87	0,50	0,64	1,93
AC 70	RK	2,29	-3,18	-4,51	-2,20	0,94	0,71	0,56	0,64	1,99
AC 90	RK	2,82	-4,25	-5,67	-1,65	0,94	0,79	0,52	0,64	2,48
A 35/4	RK	3,27	-3,53	-4,09	-0,04	0,94	0,74	0,48	0,58	2,48
C 40/4	RK	3,50	-3,08	-4,39	-0,73	0,94	0,77	0,52	0,62	2,53
CMS H2 47/3	RK	2,91	-4,35	-4,97	-0,46	0,94	1,01	0,48	0,58	2,51
CMS H2 55/2	RK	1,34	-4,17	-4,23	-1,94	0,92	1,01	0,46	0,58	1,69
ROX 0.8	RK	3,49	-3,23	-4,73	-1,51	0,96	0,77	0,50	0,62	2,58
GAC 830	RK	2,75	-3,43	-4,27	-1,18	0,95	0,87	0,50	0,60	2,23

Tabelle 42: Redlich-Kister (RK)/Bi-Langmuir-Parameter (Bi-L), lineare Bereiche, Schichtdicken und aus den linearen Bereichen ermittelte Beladung mit der ersten Komponente im System Aceton + n-Heptan. Parameter 1-4 entsprechen beim Redlich-Kister Polynom den Parametern C_1 - C_4 , k entspricht dem fünften Parameter. Bei der Bi-Langmuir Funktion entspricht der erste Parameter Γ_m^s , der zweite h_A , Parameter drei und vier entsprechen K_A und K_B

	Funktion	Parameter						Linearer Bereich		GS1 [mmol/g]
		1	2	3	4	5	z	Start	Ende	
Aceton + n-Heptan										
C-Gran	Bi-L	9,76	0,81	10,42	0,05	/	1,20	0,58	0,74	6,20
C-Gran 900	Bi-L	6,80	0,69	9,88	0,06	/	1,26	0,52	0,64	3,49
CSC AK 10	Bi-L	10,52	0,78	6,46	0,07	/	1,26	0,62	0,72	5,50
CSC AK 10 900	Bi-L	15,27	0,65	4,29	0,15	/	1,60	0,52	0,62	4,65
CGK	Bi-L	11,60	0,60	5,02	0,06	/	1,02	0,54	0,66	3,83
CGK AR	Bi-L	12,21	0,57	4,38	0,06	/	1,08	0,54	0,64	3,47
DGK AR	Bi-L	9,25	0,58	4,75	0,06	/	1,22	0,54	0,66	2,86
GCN 830 +	Bi-L	10,39	0,61	4,53	0,06	/	1,37	0,56	0,66	3,35
GCN 830 + 2 M	Bi-L	8,82	0,61	6,23	0,06	/	1,25	0,54	0,64	3,28
GCN 830 + 6 M	Bi-L	7,92	0,60	6,99	0,05	/	1,21	0,54	0,64	3,06
GCN 830 + 10 M	Bi-L	7,87	0,63	7,88	0,06	/	1,17	0,52	0,64	3,35
GCN 830 + 900	Bi-L	8,51	0,59	1,00	1,00	/	1,19	0,54	0,64	2,98
BM	Bi-L	4,22	0,68	21,58	0,04	/	50,38	0,48	0,64	2,46
AC 30	Bi-L	7,54	0,64	6,76	0,05	/	1,75	0,54	0,68	3,14
AC 50	Bi-L	8,33	0,60	7,74	0,07	/	1,44	0,48	0,64	3,29
AC 70	Bi-L	7,90	0,64	6,64	0,05	/	1,10	0,54	0,68	3,24
AC 90	Bi-L	8,68	0,58	6,48	0,09	/	1,01	0,48	0,62	3,00
A 35/4	Bi-L	13,80	0,65	3,02	0,08	/	1,19	0,56	0,66	3,38
C 40/4	Bi-L	8,75	0,59	5,40	0,06	/	1,07	0,54	0,64	2,91
CMS H2 47/3	Bi-L	8,16	0,61	5,73	0,06	/	1,27	0,54	0,66	2,94
CMS H2 55/2	Bi-L	6,95	0,66	6,67	0,05	/	1,52	0,56	0,68	3,00
ROX 0.8	Bi-L	12,11	0,60	3,93	0,08	/	1,24	0,52	0,66	3,33
GAC 830	Bi-L	10,14	0,63	3,95	0,07	/	1,32	0,56	0,66	3,02

Tabelle 43: Redlich-Kister (RK)/Bi-Langmuir-Parameter (Bi-L), lineare Bereiche, Schichtdicken und aus den linearen Bereichen ermittelte Beladung mit der ersten Komponente im System Toluol + n-Heptan. Parameter 1-4 entsprechen beim Redlich-Kister Polynom den Parametern C_1 - C_4 , k entspricht dem fünften Parameter. Bei der Bi-Langmuir Funktion entspricht der erste Parameter Γ_m^s , der zweite h_A , Parameter drei und vier entsprechen K_A und K_B

Funktion		Parameter						Linearer Bereich		GS1 [mmol/g]
		1	2	3	4	5	z	Start	Ende	
Toluol + n-Heptan										
C-Gran	RK	3,84	0,52	-1,28	0,81	0,97	0,53	0,64	0,88	1,97
C-Gran 900	RK	3,92	0,04	-2,24	0,12	0,98	0,87	0,60	0,74	2,15
CSC AK 10	RK	4,02	-1,40	-2,99	1,25	0,98	0,80	0,50	0,62	2,39
CSC AK 10 900	RK	3,67	0,15	-2,46	-0,64	0,98	0,75	0,62	0,74	2,09
CGK	RK	5,00	1,14	-2,09	-0,04	0,95	0,54	0,68	0,86	2,71
CGK AR	RK	4,75	-0,55	-4,09	-0,71	0,95	0,63	0,60	0,74	2,81
DGK AR	RK	4,08	-0,54	-2,99	-0,19	0,97	0,75	0,56	0,72	2,34
GCN 830 + GCN 830 + 2 M	RK	4,07	-0,91	-2,66	-0,61	0,90	0,79	0,58	0,70	2,37
GCN 830 + 6 M	RK	4,24	-0,50	-2,26	0,61	0,97	0,76	0,56	0,68	2,34
GCN 830 + 10 M	RK	4,25	-0,16	-2,09	0,05	0,96	0,75	0,58	0,74	2,32
GCN 830 + 900	RK	4,24	-0,53	-2,28	0,23	0,96	0,78	0,56	0,70	2,35
BM	RK	3,46	-0,92	-3,00	-0,29	0,97	0,66	0,64	0,78	2,00
AC 30	RK	0,66	-0,81	-0,57	-0,36	0,42	13,70	0,56	0,70	0,49
AC 50	RK	2,76	-0,60	-1,96	-0,01	0,98	0,88	0,56	0,70	1,60
AC 70	RK	3,27	-0,51	-2,23	0,00	0,97	0,75	0,56	0,74	1,86
AC 90	RK	3,50	-0,13	-1,92	0,31	0,97	0,59	0,58	0,74	1,91
A 35/4	RK	4,38	0,82	-2,25	-0,43	0,95	0,65	0,68	0,82	2,42
C 40/4	RK	3,32	-0,34	-3,14	-0,80	0,95	0,58	0,60	0,72	2,01
CMS H2 47/3	RK	3,35	-1,10	-3,50	-0,60	0,95	0,66	0,56	0,68	2,10
CMS H2 55/2	RK	2,88	-1,70	-4,90	-1,92	0,96	0,90	0,58	0,68	2,11
ROX 0.8	RK	2,52	-1,15	-2,39	-0,03	0,98	0,87	0,52	0,66	1,59
GAC 830	RK	4,41	0,20	-2,56	-0,07	0,97	0,66	0,60	0,76	2,43
	RK	3,60	0,52	-1,91	-0,84	0,95	0,70	0,66	0,78	2,03

6.8 Gassorptionsisothermen

Die Isothermen zeigen die Beladung in mmol/g abhängig vom Gleichgewichtsdruck in kPa. Die Symbole stehen für die gemessenen Gleichgewichtspunkte, die Linien dienen der besseren Visualisierung der Verläufe. Auf eine Anpassung von Isothermenmodellen wurde verzichtet. Aufgrund der großen Unterschiede in den Eigenschaften der Aktivkohlen und Adsorptiven und

der daraus folgenden unterschiedlichen Adsorptionsleistung und -mechanismen konnte kein Modell gefunden werden, das alle Isothermen passend beschreibt.

6.8.1 Aktivierungsstudie

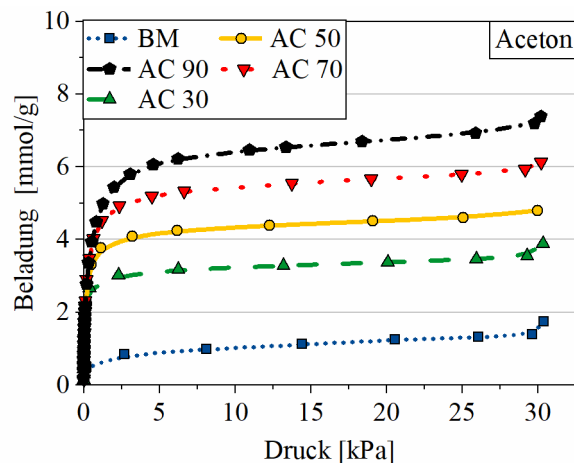


Abbildung 53: Gassorptionsisothermen von Aceton an Aktivkohlen der Aktivierungsstudie bei 25 °C

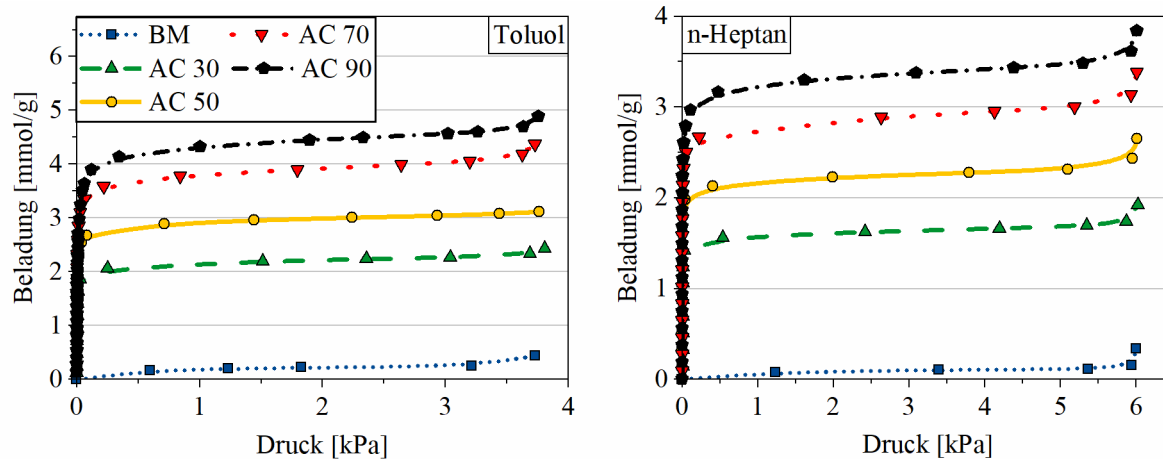


Abbildung 54: Gassorptionsisothermen von Toluol und n-Heptan an Aktivkohlen der Aktivierungsstudie bei 25 °C

6.8.2 Chemische Oxidation und thermische Reduktion einer kokosnussbasierten Aktivkohle

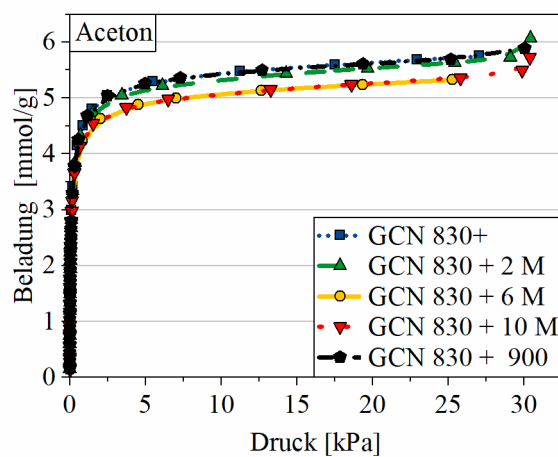


Abbildung 55: Gassorptionsisothermen von Aceton bei 25 °C an der Aktivkohle GCN 830+ und ihrer chemisch und thermisch modifizierten Varianten

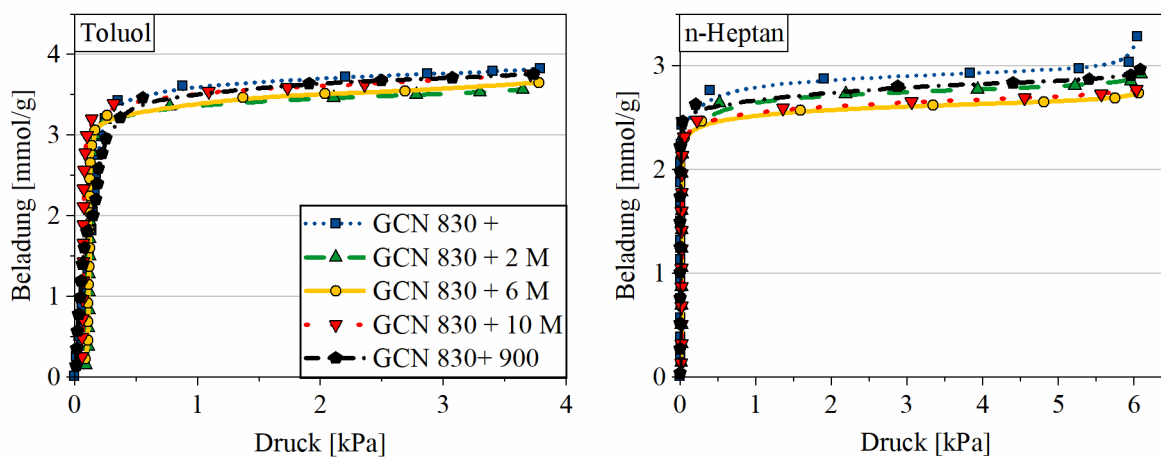


Abbildung 56: Gassorptionsisothermen von Toluol und n-Heptan bei 25 °C an der Aktivkohle GCN 830+ und ihrer chemisch und thermisch modifizierten Varianten

6.8.3 Thermische Reduktion von zwei Holzkohlen

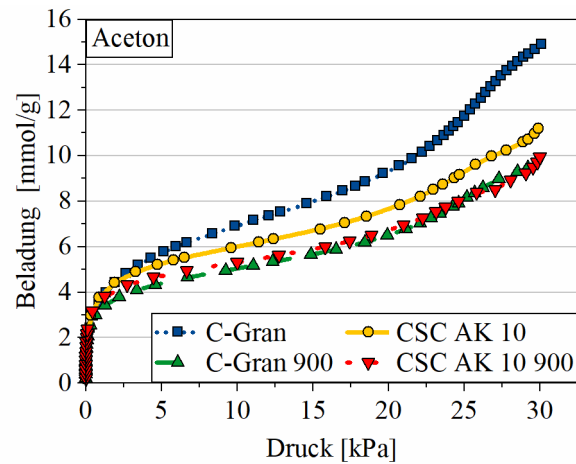


Abbildung 57: Gassorptionsisothermen von Aceton bei 25 °C an den Basisholzaktivkohlen und den thermisch reduzierten holzbasierten Aktivkohlen

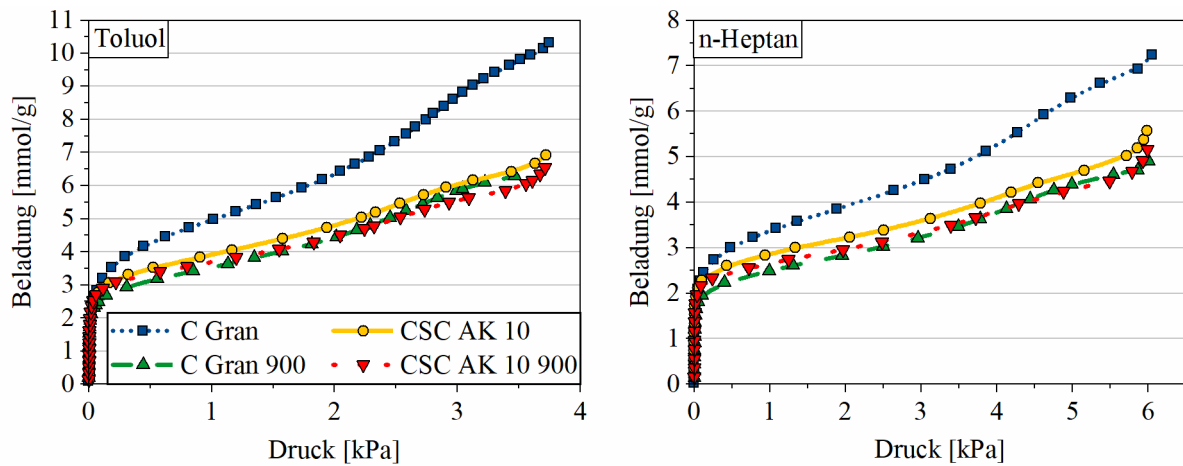


Abbildung 58: Gassorptionsisothermen von Toluol und n-Heptan bei 25 °C an den Basisholzaktivkohlen und der thermisch reduzierten holzbasierten Aktivkohlen

6.8.4 Aktivkohlen auf Steinkohlebasis

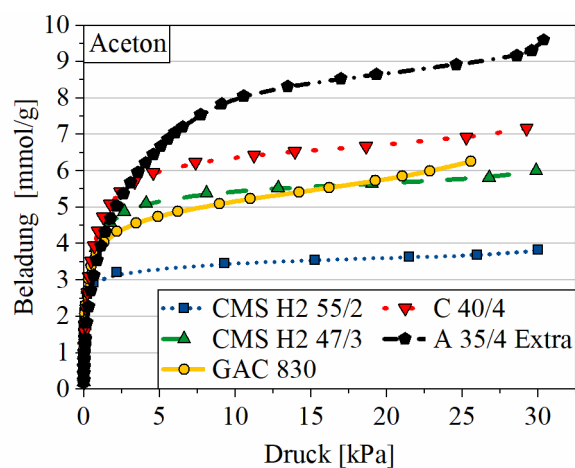


Abbildung 59: Gassorptionsisothermen von Aceton bei 25 °C an Aktivkohlen auf Steinkohlebasis

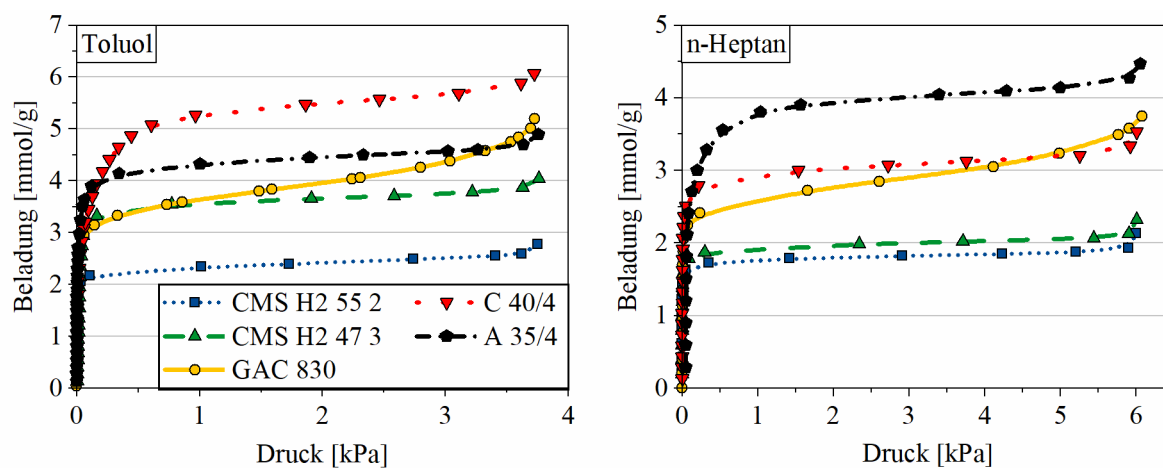


Abbildung 60: Gassorptionsisothermen von Toluol und n-Heptan bei 25 °C an Aktivkohlen auf Steinkohlebasis

6.8.5 Aktivkohlen auf Kokosnussschalenbasis

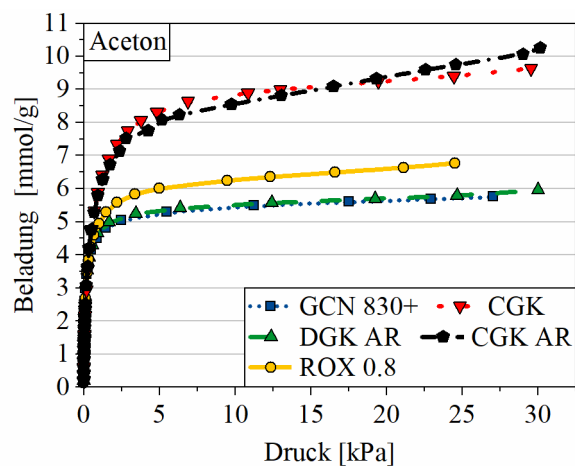


Abbildung 61: Gassorptionsisothermen von Aceton bei 25 °C an Aktivkohlen auf Kokosnussschalenbasis

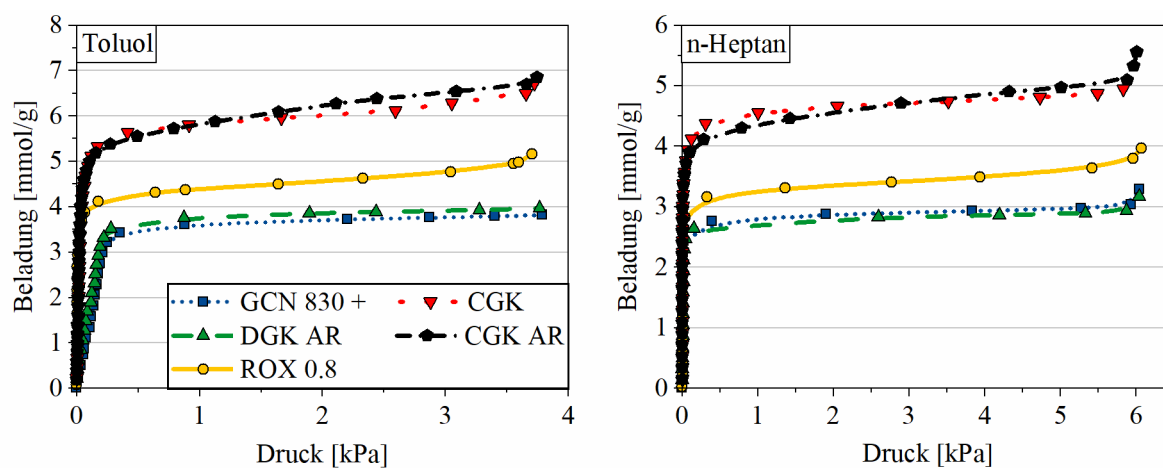


Abbildung 62: Gassorptionsisothermen von Toluol und n-Heptan bei 25 °C an Aktivkohlen auf Kokosnussschalenbasis

6.9 Simulation

6.9.1 Fehlerquadratsummen

Tabelle 44: Fehlerquadratsummen zwischen simulierten und experimentellen Daten aller Aktivkohlegruppen bei Anwendung der an den Aktivkohlegruppen ermittelten Wechselwirkungsparameter (Tabelle 33). Grün: $\Sigma F^2 < 5 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2}$, schwarz: $5 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2} < \Sigma F^2 < 8 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2}$, rot: $8 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2} < \Sigma F^2$

Angewendet auf Aktivkohlegruppe → Wechselwirkungsparameter ermittelt mit ↓	AS	Kom.S	S-Mix	K+S	KAK	KM	H+HM	Mix 1	Mix 2	Mikro	Meso
BDB	$\Sigma F^2 [\text{mmol}^2 \text{ g}^{-2}]$										
AS	2,8	5,9	5,3	7,0	6,9	3,5	38,4	25,3	25,7	5,3	6,2
Kom.S	6,4	4,6	5,6	4,6	5,2	7,7	32,4	19,5	18,6	5,3	5,2
S-Mix	4,4	5,9	6,0	6,3	4,4	4,9	28,1	13,2	15,1	5,3	4,3
K+S	13,4	5,1	10,1	3,3	13,0	11,2	88,4	79,2	66,5	4,0	18,6
KAK	10,6	7,7	10,1	7,7	3,0	8,1	89,4	28,5	33,3	10,7	3,3
KM	6,6	14,6	11,4	16,5	14,1	4,9	41,0	22,4	29,7	9,4	14,8
H+HM	14,4	24,9	21,4	35,1	42,0	17,7	9,8	29,7	30,7	20,5	33,7
Mix 1	5,6	7,7	6,9	9,1	8,3	7,6	16,2	6,8	9,5	7,3	8,1
Mix 2	8,4	5,9	7,7	6,3	10,9	12,4	20,9	13,5	7,4	7,4	10,5
Mikro	14,7	8,3	13,8	5,5	37,6	8,9	65,1	89,6	52,5	3,5	47,3
Meso	10,9	7,1	10,3	8,9	6,1	8,4	104,2	48,8	53,0	11,5	4,3
AT-TH-BD	$\Sigma F^2 [\text{mmol}^2 \text{ g}^{-2}]$										
AS	3,1	7,7	5,8	8,0	6,0	3,6	38,0	29,4	33,4	4,1	7,3
Kom.S	5,2	3,4	4,4	3,9	6,1	5,8	49,2	39,2	37,2	3,9	5,9
S-Mix	3,8	4,4	4,1	4,6	4,5	5,1	31,0	21,1	21,9	3,3	5,0
K+S	10,7	4,4	8,0	3,8	11,4	10,0	80,2	64,0	54,9	4,0	14,7
KAK	6,4	8,6	8,4	9,3	7,7	7,5	13,4	9,1	12,1	8,2	8,2
KM	5,7	13,6	12,7	13,6	12,1	2,5	68,3	50,1	53,3	11,9	14,6
H+HM	15,6	35,1	27,6	50,5	54,8	21,0	8,0	32,5	42,7	29,5	39,9
Mix 1	10,3	14,8	13,2	16,2	12,5	16,0	32,2	7,7	14,8	17,8	10,2
Mix 2	6,1	5,7	5,9	5,9	6,3	8,7	15,8	8,4	8,2	7,0	5,8
Mikro	8,5	5,4	7,8	5,1	10,9	7,0	74,0	59,3	53,3	3,1	14,6
Meso	7,1	4,7	6,0	5,4	4,7	7,6	38,9	14,8	16,0	6,4	3,6
Calc	$\Sigma F^2 [\text{mmol}^2 \text{ g}^{-2}]$										
AS	2,7	9,4	6,7	11,3	10,0	3,6	31,2	21,7	27,4	5,4	9,4
Kom.S	8,8	4,8	7,1	6,1	6,6	7,9	47,1	20,8	21,6	6,4	5,9
S-Mix	4,6	5,0	4,7	5,6	5,1	5,6	30,3	16,2	18,0	4,1	5,2
K+S	6,8	4,0	5,9	3,4	6,9	5,6	43,4	28,2	24,1	3,5	9,3
KAK	7,8	5,0	6,7	5,1	3,4	7,4	52,5	24,5	26,7	6,4	3,7
KM	3,9	8,6	6,8	11,9	10,5	3,3	31,4	19,1	25,9	5,4	8,7
H+HM	14,1	33,3	25,5	47,5	48,6	20,0	7,4	26,2	40,5	27,9	34,6
Mix 1	7,2	16,1	14,0	17,8	13,0	8,5	10,8	9,0	19,4	15,1	12,2
Mix 2	23,6	11,1	14,8	4,1	42,6	11,1	34,3	55,2	7,2	4,4	53,1
Mikro	9,7	5,9	7,5	7,0	14,5	5,9	37,8	25,0	19,7	3,9	16,0
Meso	7,1	5,0	6,3	5,4	4,3	8,1	58,4	31,0	32,5	6,9	3,6

Tabelle 45: Fehlerquadratsummen zwischen simulierten und experimentellen Daten aller Aktivkohlen bei Anwendung der mit BDB an vier Aktivkohlen ermittelten Wechselwirkungsparameter (Tabelle 33). Grün: $\Sigma F^2 < 1,25 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2}$, schwarz: $1,25 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2} < \Sigma F^2 < 5 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2}$, rot: $5 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2} < \Sigma F^2$

BDB												
Wechselwirkungsparameter ermittelt mit →	AS	Kom.S	S-Mix	K+S	KAK	KM	H+HM	Mix 1	Mix 2	Mikro	Meso	Mittelwert
Aktivkohlen ↓	$\Sigma F^2 [\text{mmol}^2 \text{ g}^{-2}]$											
AC 30	0,8	1,8	1,3	1,7	4,1	2,3	2,8	1,4	1,5	1,1	4,8	2,1
AC 50	0,6	2,0	1,3	2,2	3,3	1,6	3,1	1,8	1,7	1,4	3,6	2,1
AC 70	0,7	1,7	1,1	3,6	2,5	1,0	2,9	1,1	2,1	2,9	1,7	1,9
AC 90	0,8	1,1	0,7	5,9	0,7	1,6	5,7	1,2	3,1	9,2	0,9	2,8
GCN 830 +	1,0	1,0	0,6	0,6	0,8	1,7	7,4	2,8	2,0	0,5	0,7	1,7
GCN 830 + 2 M	0,9	2,1	1,3	2,6	1,9	1,0	4,5	1,5	3,4	2,0	1,7	2,1
GCN 830 + 6 M	1,0	2,3	1,5	4,0	1,8	1,2	4,9	1,3	4,2	4,2	2,0	2,6
GCN 830 + 10 M	0,7	2,2	1,6	3,8	3,4	1,2	3,3	1,8	3,3	2,2	3,6	2,5
GCN 830 + 900	0,9	1,1	0,6	0,7	1,1	1,6	5,0	3,1	1,5	0,6	1,0	1,6
C-Gran	19,7	15,0	9,4	63,8	26,4	14,8	3,0	3,2	3,0	47,4	44,8	22,8
C-Gran 900	2,0	3,9	2,0	7,9	8,6	4,1	2,3	3,1	3,9	5,7	7,8	4,7
CSC AK 10	14,5	9,7	14,5	9,6	45,0	15,4	2,8	7,0	12,3	5,4	40,7	16,1
CSC AK 10 900	2,1	3,9	2,1	7,1	9,4	6,7	1,7	2,8	1,7	6,6	10,9	5,0
CMS H2 55/2	2,4	1,6	2,4	1,1	5,2	3,3	2,4	2,0	1,9	1,3	5,1	2,6
CMS H2 47/3	20,8	1,5	4,5	3,2	2,9	9,1	5,4	2,9	3,3	2,4	3,8	5,4
GAC 830	1,0	1,0	1,0	2,2	0,7	1,8	6,1	0,7	1,9	3,6	0,7	1,9
C 40/4	0,9	1,0	0,9	1,0	1,0	4,7	6,2	3,1	1,1	1,6	0,6	2,0
A 35/4	1,6	1,0	1,6	0,8	0,8	4,9	10,2	1,9	0,9	1,8	0,7	2,4
DGK AR	1,0	1,0	1,0	0,7	0,6	2,1	8,0	1,1	2,0	0,6	0,9	1,7
ROX 0.8	1,6	1,3	1,6	2,3	0,7	2,1	9,0	0,9	3,1	3,9	1,2	2,5
CGK	2,9	2,2	1,1	10,9	0,8	3,6	11,6	1,9	5,4	34,6	2,1	7,0
CGK AR	2,0	1,1	1,7	0,8	0,9	6,7	15,1	2,4	1,5	1,9	2,4	3,3
Mittelwert	3,6	2,7	2,4	6,2	5,6	4,2	5,6	2,2	3,0	6,4	6,4	4,2
Mittelwert ohne holzbasierte AK	2,3	1,5	1,4	2,7	1,8	2,9				4,2	2,1	2,4

6.9.2 Darstellung simulierter und experimenteller Exzessisothermen

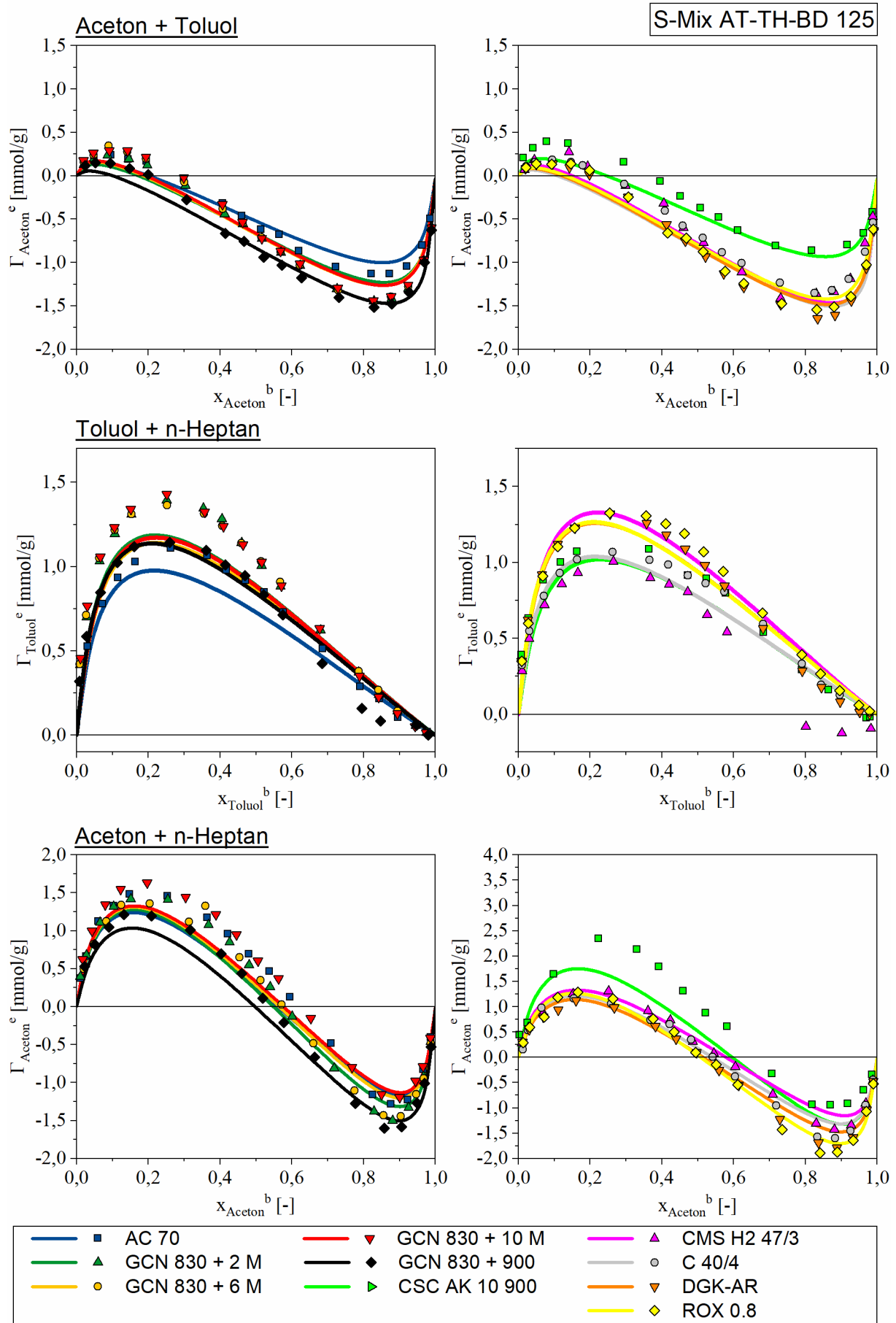


Abbildung 63: Experimentelle und mit S-Mix AT-TH-BD auf simulierte Exzessisothermen von ausgewählten Aktivkohlen

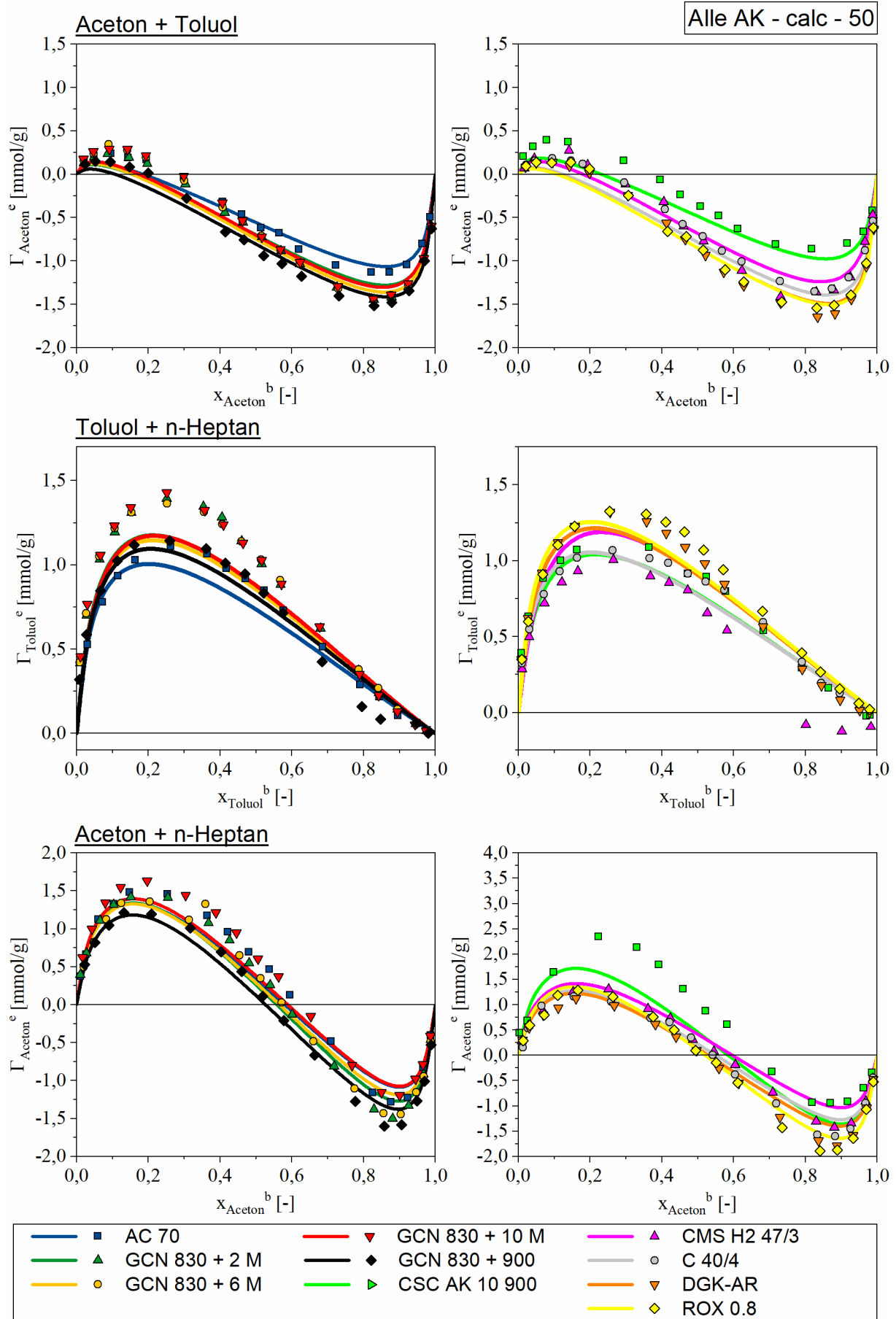


Abbildung 64: Experimentelle und mit AK – calc - 50 simulierte Exzessisothermen von ausgewählten Aktivkohlen

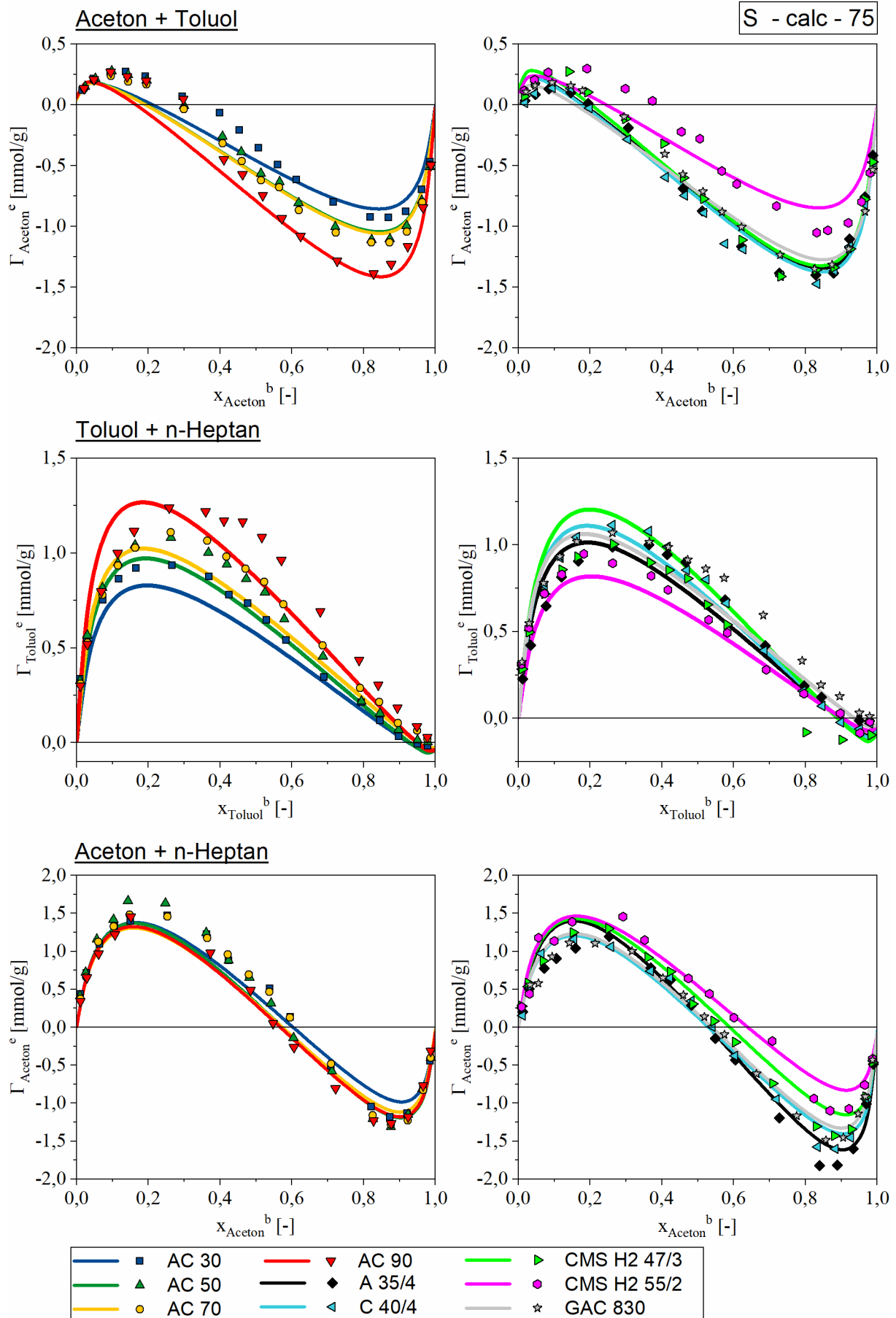


Abbildung 65: Experimentelle und mit S – calc - 75 simulierte Exzessisothermen von steinkohlebasierten Aktivkohlen