

Wasserdampf- und *n*-Butanadsorption an Aktivkohle

Mechanismus, Gleichgewicht und Dynamik der Einkomponenten- und der Koadsorption

Von der Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)

vorgelegt

von Dipl.-Ing. (TU) [Marcel Neitsch](#)

geboren am 28.12.1974 in Finsterwalde

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Wolfgang Heschel, Freiberg
Prof. Dr. rer. nat. Matthias Suckow, Senftenberg
Dr. sc. nat. Karl-Heinz Radeke, Berlin

Tag der Verleihung: 31.03.2006



*„The process of adsorption is one which can never be observed.
Accordingly, the surface chemist has to model these mechanisms ... “
Harry Marsh (1987)*

Für meine Eltern

Danksagung

Die experimentelle Basis für die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen meines Graduiertenstudiums am Institut für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (IEC) der Technischen Universität Bergakademie Freiberg vom März 2000 bis Dezember 2001 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. W. Heschel geschaffen. Ihm danke ich recht herzlich dafür, dass er mir – als ehemaligem Fachhochschulabsolventen – die Möglichkeit zur Promotion gab und dass er mir in dieser Zeit stets bei der Lösung fachlicher sowie finanzieller Probleme zur Seite stand.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. M. Suckow von der Fachhochschule Lausitz in Senftenberg für die wohlwollende, außerfachliche Betreuung in den kritischen Phasen der Promotion sowie für die Übernahme des ersten Korreferats und für wichtige Hinweise zu mathematischen Aspekten der Arbeit.

Herrn Dr. K.-H. Radeke, ehemals Mitarbeiter am Zentralinstitut für physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR in Berlin, bin ich sehr dankbar für die Übernahme des zweiten Korreferats.

Großen Dank bin ich auch Herrn Dr. G. Heuberger und Herrn Dr. T. Wolff schuldig, die mir das für die Untersuchungen benötigte Probenmaterial kostenfrei zur Verfügung stellten.

Für die Hilfe bei der Vorbereitung und Durchführung der experimentellen Arbeiten möchte ich mich ganz herzlich bei den Mitarbeitern des IEC bedanken. Der Laborleiterin Frau Dipl.-Ing. (FH) S. Starke gilt hierbei besonderer Dank, da ohne ihre Fürsprache die Anschaffung einiger für die Durchführung der Versuche wichtiger Gerätschaften nicht möglich gewesen wäre.

Gedankt sei auch Herrn Dr. G. Zwick und Herrn K. Theilmann von der Ansyco GmbH, die mich bei der Lösung einiger technischer Probleme bezüglich der Gasanalyse unterstützt haben.

Bedanken möchte ich mich auch bei den Herren Dipl.-Ing. R. Lange und Dr. T. Bause die durch ihre Diplomarbeiten zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben.

Für fachspezifische Hinweise und Diskussionen sowie die Bereitstellung von Datenmaterial bedanke ich mich bei Frau Prof. Dr. T. Badosz sowie den Herren Doktoren P. Lodewyckx, M. Linders, J. Miyawaki, A. Terzyk und J. Alcañiz-Monge.

Herrn I. Santibáñez Koref sei für die Mithilfe bei der Erstellung der im Rahmen der Arbeit genutzten ESCMA-Software und Herrn Dr. A. L. Pomerantsev für die kostenfreie Überlassung eines Exemplars des von ihm entwickelten Fitter-Programms gedankt.

Für die finanzielle Unterstützung und die Aufnahme in die Graduiertenförderung danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Graduiertenkolleg „Transportvorgänge in porösen Systemen der Verfahrens- und Geotechnik“ der TU BA Freiberg, welches unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Bast stand. Mein besonderer Dank gilt Frau Dr. E. Bombach, der Koordinatorin des Graduiertenkollegs. Zahlreiche von ihr organisierte Exkursionen und Wochenschulen gaben Gelegenheit über den Tellerrand des eigenen, kleinen Fachgebiets hinauszuschauen.

Der größte und herzlichste Dank gilt jedoch meiner Familie und den Freunden, die mir geholfen haben, diese Arbeit zu einem guten Ende zu bringen.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| Symbolverzeichnis | xi |
| 1 Einleitung | 1 |
| 1.1 Grundlegende Begriffe | 1 |
| 1.2 Problemstellung | 1 |
| 1.3 Anmerkungen zum Aufbau der Arbeit | 3 |
| 1.4 Nähere Erläuterungen zu einigen wichtigen Begriffen | 4 |
| 2 Experimentelles | 9 |
| 2.1 Anmerkungen zur Wahl der Versuchsmethoden | 10 |
| 2.2 Die statische Exsikkatormethode | 10 |
| 2.3 Die dynamische Festbettmethode | 14 |
| 2.4 Fehlerbetrachtung | 26 |
| 3 Adsorption von Wasserdampf an Aktivkohle | 41 |
| 3.1 Ein kurzer Literaturüberblick | 41 |
| 3.2 Eingrenzung des Aufgabenfeldes | 42 |
| 3.3 Gleichgewicht und Mechanismus der Wasserdampfadsorption | 43 |
| 3.4 Modellierung des Gleichgewichts der Wasserdampfadsorption in mikroporösen Aktivkohlen | 56 |
| 3.5 Zur Dynamik der Wasserdampfadsorption | 102 |
| 3.6 Zusammenfassung und Ausblick | 105 |

| | | |
|---------------|--|------------|
| 4 | Adsorption von <i>n</i>-Butan an Aktivkohle | 109 |
| 4.1 | Zum Mechanismus der Adsorption unpolarer Stoffe | 110 |
| 4.2 | Das Gleichgewicht der <i>n</i> -Butanadsorption | 113 |
| 5 | Koadsorption von <i>n</i>-Butan und Wasserdampf an trockener Aktivkohle | 117 |
| 5.1 | Aktueller Erkenntnisstand | 118 |
| 5.2 | Eingrenzung des Aufgabenfeldes und Ziele der Untersuchungen | 121 |
| 5.3 | Zur Dynamik der Koadsorption | 122 |
| 5.4 | Das Gleichgewicht der Koadsorption | 129 |
| 5.5 | Überlegungen zu den Mechanismen der Koadsorption | 141 |
| 5.6 | Zusammenfassung | 144 |
| 5.7 | Ein kurzer Ausblick auf zukünftige experimentelle Arbeiten | 146 |
| 6 | Bedeutung der Ergebnisse der Arbeit für die ingenieurtechnische Praxis | 149 |
| 6.1 | Adsorption von Wasserdampf an Aktivkohle | 149 |
| 6.2 | Adsorption von Wasserdampf und <i>n</i> -Butan an Aktivkohle | 150 |
| 7 | Schlusswort | 155 |
| Anhang | | |
| A | Ergänzende Angaben zu den experimentellen Arbeiten | 159 |
| B | Stoffdaten und deren Berechnung | 195 |
| C | Messdaten | 197 |
| D | Modelle zur Beschreibung von Typ-IV- und Typ-V-Isothermenverläufen | 203 |
| E | Modelle zur Vorausberechnung des Gleichgewichts der Koadsorption von Wasserdampf und mit Wasser nichtmischbaren organischen Komponenten an Aktivkohle | 287 |
| F | Ableitung und Anwendung des allgemeinen Wasserdampfadsorptionsmodells | 319 |
| G | Ergänzende Angaben zur Isothermenmodellierung | 335 |
| H | Software zur Dissertation | 345 |
| | Literaturverzeichnis | 347 |

Symbolverzeichnis

Hinweis: Einheiten sind nur dann angegeben, wenn eine eindeutige Zuordnung zu der entsprechenden Messgröße möglich ist.

Lateinische Großbuchstaben

| | | |
|--------|--|--------|
| [A] | Konzentration der Komponente A (von D_0 und D_0 gewählte Schreibweise für Konzentrationsmaße) | |
| A | Polányi'sches Adsorptionspotential | |
| A | Koeffizient der empirischen Korrelation von Wexler zur Berechnung der relativen Feuchte über gesättigten Salzlösungen | in [–] |
| B | Koeffizient der empirischen Korrelation von Wexler zur Berechnung der relativen Feuchte über gesättigten Salzlösungen | in [K] |
| C_L | Parameter der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung | |
| E | mittlere Adsorptionsenergie in den Dubinin'schen Isothermenmodellen | |
| E_0 | charakteristische Energie in den Dubinin'schen Isothermenmodellen | |
| E_1 | Parameter der BET-Isotherme (Energie, die bei der Adsorption in der ersten Schicht freigesetzt wird) | |
| E_L | Parameter der BET-Isotherme (Kondensationsenergie) | |
| G | freie Enthalpie (auch: Gibbs-Enthalpie) | |
| H | Enthalpie | |
| K | Gleichgewichtskonstante in verschiedenen Isothermenmodellen | |
| K' | modifizierte Gleichgewichtskonstante in verschiedenen Isothermenmodellen ($K' = K p_S$) | in [–] |
| K^* | modifizierte Gleichgewichtskonstante in verschiedenen Isothermenmodellen mit unterschiedlicher Bedeutung (genauere Erläuterung jeweils im Text) | |
| M | molare Masse | |
| S | Entropie | |
| S_W | Wasserlöslichkeit | |
| T | Temperatur | in [K] |
| U | relative Feuchte | in [%] |
| $U(x)$ | erweiterte Messunsicherheit der Messgröße x | |

| | |
|-----------|--|
| V | Volumen |
| V_m | molares Volumen |
| \dot{V} | Volumenstrom |
| $X_{(i)}$ | Stoffmengenanteil der Komponente i in der adsorbierten Phase |
| $Y_{(i)}$ | Stoffmengenanteil der Komponente i in der freien Gasphase |

Lateinische Kleinbuchstaben

| | | |
|-----------|---|------------------------|
| a | Beladung in den DS-Modellen | |
| a | Parameter im CF-2- und im CFOW-1-Modell (Verhältnis zweier unterschiedlicher Gleichgewichtskonstanten der Clusterbildung von Wassermolekülen (K'_{Cl} und K'_{Cl_2})) | |
| a_0 | Parameter der DS-Modelle (PAC-Konzentration) | |
| a_{BET} | BET-Oberfläche | in [m ² /g] |
| b | energetische Konstante in verschiedenen Isothermenmodellen | |
| b | Parameter im CF-, im CF-2- und im CFOW-1-Modell (Verhältnis der Gleichgewichtskonstanten der Adsorption an funktionellen Gruppen (K'_{fG}) und der Clusterbildung von Wassermolekülen (K'_{Cl})) | |
| b' | modifizierte energetische Konstante in verschiedenen Isothermenmodellen | |
| c | Parameter der BET-Isotherme | |
| c | Parameter der DS-Modelle (Gleichgewichtskonstante des Ad-/Desorptionsprozesses) | |
| d | Durchmesser | |
| | d_R Reaktorinnendurchmesser | |
| | d_{Cl} Durchmesser eines Wasserclusters | |
| f | Parameter in verschiedenen Isothermenmodellen, durch den die Anzahl der direkt an einer funktionellen Gruppe gebundenen Moleküle wiedergegeben wird (siehe z. B. das CF-Modell) | in [-] |
| h | Relativdruck in den DS-Modellen | in [-] |
| k | Parameter der BET-Isotherme (Verhältnis der Ad- und Desorptionsraten zwischen der Bindung in der ersten bzw. in allen höheren Schichten) | |
| m | Heterogenitätsparameter der Tóth-Isotherme | in [-] |
| m | Masse | |
| m | Parameter in verschiedenen Isothermenmodellen, durch den die Anzahl der Moleküle pro adsorbiertem Cluster wiedergegeben wird (siehe z. B. das CA-Modell) | |
| \dot{m} | Massestrom | |

| | | |
|------------|--|--------|
| n | Heterogenitätsparameter der Langmuir-Freundlich-Isotherme | in [-] |
| n | Heterogenitätsparameter der Dubinin-Raduškevič-Isotherme | in [-] |
| n | Parameter im CF-2-Modell, durch den die Anzahl der Moleküle pro adsorbier- tem Cluster wiedergegeben wird | in [-] |
| \dot{n} | Stoffmengenstrom | |
| p | Druck | |
| p | Partialdruck | |
| p_r | Relativdruck | in [-] |
| p_s | Sättigungsdampfdruck | |
| p_U | Umgebungsdruck | |
| q | Beladung | |
| r^2 | Bestimmtheitsmaß | in [-] |
| s | Konzentration an der Oberfläche (engl.: surface concentration) | |
| t | Zeit | |
| u_L | Leerrohrgeschwindigkeit | |
| $u(x)$ | Messunsicherheit der Messgröße x | |
| v | spezifisches bzw. massenbezogenes (Poren-)Volumen, Volumenbeladung | |
| w | Porenweite | |
| w_{AICc} | Akaike-Gewichte | |
| x | Anteil (z. B. Stoffmengenanteil) | |

Griechische Kleinbuchstaben

| | | |
|---------------------|--|---------|
| $\alpha_{(i,j)}$ | Selektivität bzw. Trennfaktor der Komponenten i und j | in [-] |
| α_S | Bezeichnung für ein Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Adsorbentien | |
| β | Affinitätskoeffizient in den Dubinin'schen Isothermenmodellen | in [-] |
| ε | Porosität | in [-] |
| ε_{AK} | Porosität der Aktivkohle | in [-] |
| ε_{Sch} | Porosität der Aktivkohleschüttung | in [-] |
| θ | Porenfüllungsgrad | in [-] |
| ϑ | Temperatur | in [°C] |
| ϑ_S | Siedetemperatur | in [°C] |
| $\bar{\mu}$ | Dipolmoment | in [D] |
| ρ | Dichte | |
| ρ_{AK} | scheinbare Dichte der Aktivkohle | |
| ρ_{fl} | Flüssigkeitsdichte | |

| | |
|-----------------------|--------------------------------------|
| ρ_{gas} | Gasdichte |
| $\rho_{\text{Rü}}$ | Rütteldichte der Aktivkohleschüttung |
| ρ_{Sch} | Schüttdichte der Aktivkohleschüttung |
| ρ_{w} | (wahre) Dichte der Aktivkohle |
| $\hat{\rho}$ | Moleküldichte bzw. Anzahldichte |
| σ_{eff} | effektiver Moleküldurchmesser |

Indizes mit großen Anfangsbuchstaben

| | |
|-------|--|
| A | am Ausgang/Austritt |
| AC | Adsorption Centres |
| AK | Aktivkohle |
| B | beladen |
| Cl | Cluster |
| E | am Eingang/Eintritt |
| EKA | Einkomponentenadsorption |
| G | Gleichgewicht |
| IR | Infrarot-Gasanalyse |
| L | Leer (z. B. Leergewicht eines Wägegläschens) |
| N | Normzustand |
| PGM | Prüfgasmischung |
| Rü | Rüttel |
| S | Sättigung |
| Sch | Schüttel... |
| T | trocken |
| TG | Trägergas |
| Tr | Tripel(punkt) |
| Waage | Waage |

Indizes mit kleinen Anfangsbuchstaben

| | |
|----|--|
| ad | auf das Adsorbat bezogen (z. B. Adsorbatdichte) |
| ad | auf die Adsorption bezogen (z. B. Adsorptionstemperatur) |
| fG | funktionelle Gruppen (engl.: functional Groups) |
| fl | flüssig bzw. Flüssigkeits... |

| | |
|----------|---------------------------------------|
| gas | gasförmig bzw. Gas... |
| ges | gesamt |
| (i) | Komponente <i>i</i> |
| | (B) Komponente <i>n</i> -Butan |
| | (W) Komponente Wasser(dampf) |
| | (S) Komponente Stickstoff |
| kr | kritisch (z. B. kritische Temperatur) |
| <i>m</i> | Masse... |
| m | Monoschicht... |
| ma | Makroporen... |
| max | Maximal... bzw. Maximum |
| me | Mesoporen... |
| mi | Mikroporen... |
| <i>n</i> | Stoffmengen... |
| ref | Referenz |
| rel | relativ |
| sumi | Supermikroporen... |
| umi | Ultramikroporen... |
| w | wahrer Werte |

Abkürzungen mit großen Anfangsbuchstaben

| | |
|------------------|--|
| ACC | Activated Carbon Cloth (Aktivkohlegewebe) |
| ACF | Activated Carbon Fibre (Aktivkohlefaser) |
| AE | Aharoni-Evan(-Isotherme) |
| AIC _C | Corrected (second order) Akaike's Information Criterion |
| AK | Aktivkohle |
| AR | Aktivierungsreihe |
| ASTM | American Society for Testing and Materials |
| BDDT | Brunauer, Deming, Deming und Teller (Isothermenklassifikation) |
| BET | Brunauer-Emmett-Teller (Isothermengleichung) |
| CA | Cluster Adsorption model |
| CEM | Controlled Evaporating Mixing (kontrollierte Verdampfung und Mischung) |
| CF | Cluster Formation model |
| CFOW | Cluster Formation on Opposite pore Walls model |

| | |
|-------|--|
| CH | Kanal (engl.: channel) |
| DA | Dubinin-Astachov(-Isotherme) |
| DBK | Durchbruchskurve |
| DD | Do-Do(-Isotherme) |
| DFT | Density Functional Theory (Dichtefunktionaltheorie) |
| DIN | Deutsches Institut für Normung e.V. |
| DR | Dubinin-Raduškevič(-Isotherme) |
| DS | Dubinin-Serpinsky(-Isotherme) |
| FTIR | Fouriertransformation-Infrarot(spektroskopie) |
| G-BAC | Gasphase Beads-shaped Activated Carbon (kugelförmige Aktivkohle für die Gasphasenadsorption) |
| GC | Gaschromatograph |
| GK | Gauß-Kelvin(-Isotherme) |
| IUPAC | International Union of Pure and Applied Chemistry |
| KA | Kohlenstoffadsorbens |
| KCA | Kisarov's Cluster Adsorption model |
| L | Langmuir(-Isotherme) |
| LF | Langmuir-Freundlich(-Isotherme) |
| MFC | Mass Flow Controller (Massedurchflussregler) |
| MS | Molekularsieb |
| NMR | Nuklearmagnetresonanz(spektroskopie) |
| OAC | Occupation of Adsorption Centres model |
| P | (Anzahl der) Parameter |
| PAC | Primary Adsorption Centres (primäre Adsorptionsplätze bzw. funktionelle Oberflächengruppen) |
| PF | Polyfurfurylalkohol |
| PSD | Pore Size Distribution (Porengrößenverteilung) |
| QHR | Qi-Hay-Rood(-Isotherme) |
| QL | Qi-LeVan(-Isotherme) |
| R | Rang |
| RC | Restricted Cluster growth model (z. B. bei der DS-1RC-Isotherme) |
| RW | Rückwaage |
| S-DVB | Styren-Divinylbenzen |
| SMF | Sircar-Mahle-Friday(-Isotherme) |
| T | Tóth(-Isotherme) |

| | |
|------|--|
| TM | Talu-Meunier(-Isotherme) |
| TVFM | Theory of Volume Filling of Micropores (Theorie der Volumenfüllung von Mikroporen) |
| WA | Water Adsorption model |

Abkürzungen mit kleinen Anfangsbuchstaben

| | |
|-----|--|
| ma | makroporös |
| me | mesoporös |
| mi | mikroporös |
| ox | oxidiert |
| ppb | parts per billion (milliardster Teil eines Ganzen) |
| ppm | parts per million (millionster Teil eines Ganzen) |
| sub | submikroporös |

Fundamentalkonstanten

| | | |
|------------------|--------------------------|---|
| R_{uni} | universelle Gaskonstante | 8,31451 J/(mol K) [73] |
| N_{A} | Avogadrokonstante | $6,0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ [73] |

Einleitung

1.1 Grundlegende Begriffe

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einem physikalischen Vorgang, der in der naturwissenschaftlichen Fachsprache als „Adsorption“ bezeichnet wird. Man versteht darunter die Anlagerung von Molekülen oder Atomen aus einer gasförmigen oder flüssigen Phase an eine Oberfläche. Der zu adsorbierende (anzulagernde oder zu bindende) Stoff wird, solange er noch nicht gebunden ist, als *Adsorptiv* bezeichnet; ist er gebunden, so spricht man vom *Adsorbat*. Der Stoff, an dessen Oberfläche sich das Adsorptiv anlagert, ist das *Adsorbens*.

Neben dieser naturwissenschaftlichen Definition wird der Begriff „Adsorption“ aber auch in der Ingenieurspraxis benutzt, um ein technisches Verfahren zu charakterisieren, welches auf dem Vorgang der Adsorption beruht. Die Adsorption ist in diesem Sinne ein thermisches Trennverfahren, bei dem ausgenutzt wird, dass verschiedenartige Adsorptive unterschiedlich stark an ein bestimmtes Adsorbens gebunden werden und dadurch voneinander getrennt werden können.

1.2 Problemstellung

Die Adsorption findet in vielen Bereichen der Industrie Anwendung, so z. B. bei der Trinkwasseraufbereitung, der Lufttrocknung oder der Erdgasentschwefelung und ist aus diesen Bereichen nicht mehr wegzudenken. Sie wird aber nicht nur industriell, sondern auch sehr oft im alltäglichen Leben genutzt – der Anwender ist sich dessen in der Regel jedoch nicht bewusst. Beispiele hierfür sind der Einsatz von Zeolithen in der Aquaristik und der Kakteenzucht zur Regulierung der Nährstoffzufuhr, die vom Mediziner empfohlene Einnahme von Aktivkohle zur Linderung von Magenbeschwerden oder gar die Verwendung von Aktivkohle in Schuheinlegesohlen zur Verbesserung des Tragekomforts und zur Adsorption von Geruchsstoffen.

Mag bei den eben genannten Alltagsbeispielen kaum ein Bedarf an wissenschaftlicher Forschung bestehen, so gibt es doch einige Anwendungen, bei denen ein jeder mit dem Phänomen der Adsorption in Berührung kommen kann und bei denen trotzdem bzw. gerade deshalb ein vertieftes, theoretisches Verständnis der Adsorptionsvorgänge von Nöten ist. Eine derartige Anwendung ist der Einsatz von *adsorptiven Filtern in Klimaanlage zur Reinigung der Innenraum- bzw. der eingeleiteten Umgebungsluft* in Gebäuden und in Kraftfahrzeugen. Ihr ist die vorliegende Arbeit

gewidmet, was jedoch nicht heißt, dass die Ergebnisse der Arbeit nicht auch in anderen Anwendungsgebieten, wie z. B. der Auslegung von Gasmasken, Respiratoren (Beatmungsgeräten), Tankentlüftungsanlagen oder Chromatographie-Säulen von Bedeutung sein können.

Warum ist die Bearbeitung dieses Themas nun von Interesse für den Praktiker? Die Funktion des adsorptiven Filters ist es, die das Wohlbefinden störenden Geruchsstoffe sowie gesundheitsschädliche oder gar gesundheitsgefährdende und krebserregende Stoffe aus der Innenraumluft abzutrennen. Derartige Stoffe können aus unterschiedlichsten Quellen stammen; Farbanstriche, Tapeten, Klebstoffe, Zigarettenrauch und – speziell in Fahrzeuginnenräumen – Abgase sind nur einige der vielen Möglichkeiten. Da man Umgebungsluft filtert, wird aber auch ein Stoff gebunden, der nicht gesundheitsgefährdend ist und dessen Adsorption daher unerwünscht ist: Wasserdampf. Bedenkt man, dass eine konkurrierende Adsorption der Schadstoffe und des Wasserdampfes in jedem Fall die Adsorption der Schadstoffe verschlechtert, so wird klar, dass die Adsorption des Wasserdampfes zu Lasten der Nutzbarkeit des Filters im Hinblick auf Standzeit und Adsorptionsleistung geht und sich somit direkt auf die Wirtschaftlichkeit des Filters auswirkt.

Dies veranlasste die Filterhersteller dazu, ein Adsorbens zu suchen, welches die Schadstoffe sehr gut und den Wasserdampf nach Möglichkeit gar nicht aufnimmt. Ein Adsorbens, das diesen Ansprüchen *bis zu einem gewissen Grade* genügen kann, ist *Aktivkohle*. Man könnte nun annehmen, dass man mit der Auswahl dieses Adsorbens das Problem bereits gelöst hätte – die einschränkende Bemerkung „bis zu einem gewissen Grade“ deutet jedoch schon an, dass dem nicht so ist. Das Problem besteht darin, dass der Wasserdampf, sofern er nur bis zu einer bestimmten, hier noch nicht genauer zu definierenden Konzentration in der Luft vorhanden ist, kaum an der Aktivkohle gebunden wird. Überschreitet man diesen „Grenzwert“, so kommt es zu einer sehr starken Adsorption des Wasserdampfes, was wiederum die Adsorption der Schadstoffe massiv beeinträchtigt.

Wie man den späteren Ausführungen entnehmen kann, ist das Phänomen des Gleichgewichts der Wasserdampfadsorption an Aktivkohle zwar experimentell gut untersucht, jedoch werden die Ursachen, die zur Einstellung des Gleichgewichts führen (die Adsorptionsmechanismen), sehr kontrovers diskutiert und noch immer nicht vollkommen verstanden. Infolgedessen weiß man auch kaum etwas über die Vorgänge bei der konkurrierenden Adsorption von Wasserdampf/Schadstoff-Gemischen. Um aber den Filter bezüglich seiner Adsorptionseigenschaften (Wasserdampf- und Schadstoffaufnahme) auslegen und optimieren zu können, müssen die grundlegenden Adsorptionsmechanismen sowohl der Einkomponenten- als auch der Gemischadsorption bekannt sein. Ohne ein vertieftes Verständnis der Mechanismen ist es nicht möglich, fundierte Aussagen oder gar *Voraussagen* zum Gleichgewicht bzw. zur Kinetik und Dynamik (dem Weg zum Gleichgewicht) der Adsorption zu machen.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es daher, zum einen einen Beitrag zur Aufklärung dieser Adsorptionsmechanismen sowie zur Beschreibung des Gleichgewichtszustandes mittels Isothermenmodellen zu leisten und zum anderen – aus ingenieurtechnischer Sicht – grundlegende Aussagen zur Auslegung und Optimierung adsorptiver Innenraumluftfilter zu ermöglichen.

1.3 Anmerkungen zum Aufbau der Arbeit

Wie durch den Titel der Dissertation sowie die obigen Ausführungen bereits angedeutet, werden in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich zwei Themen eingehender betrachtet: die Wasserdampfadsorption an Aktivkohle und die Koadsorption von Wasserdampf und *n*-Butan an Aktivkohle. Darüber hinaus wird in aller Kürze auch auf die Einkomponentenadsorption von *n*-Butan an Aktivkohle eingegangen, so dass die Darstellung der Ergebnisse der Arbeit in drei Kapiteln erfolgt. In einem weiteren, einführenden Kapitel wird auf die experimentellen Arbeiten eingegangen; da sowohl die *n*-Butan- als auch die Koadsorptions- und teilweise auch die Wasserdampfadsorptionsmessungen an ein und derselben Apparatur durchgeführt wurden, wurde eine Darstellung in den jeweiligen Kapiteln als wenig sinnvoll erachtet, weil beispielsweise unnötige Querverweise die Folge gewesen wären.

Auf einen einleitenden Literaturrückblick und folglich auch auf die zugehörige Präzisierung der Aufgabenstellung wurde zugunsten entsprechender Angaben in den einzelnen Kapiteln verzichtet. Dieser etwas unübliche Aufbau erschien aus dreierlei Gründen vorteilhaft. Zum Ersten werden dadurch Dopplungen vermieden, die notgedrungen bei der Auswertung und Interpretation der eigenen Ergebnisse aufgetreten wären. Zum Zweiten sind die einzelnen Kapitel als weitgehend eigenständige Arbeiten angelegt, so dass beispielsweise ein Leser, der nur am Thema Wasserdampfadsorption interessiert ist, sich auf die Durcharbeitung dieses Kapitels beschränken kann; Querverweise zwischen den einzelnen Kapiteln waren zwar nicht völlig zu vermeiden, wurden jedoch auf ein Minimum reduziert. Zum Dritten war es in Bezug auf das Thema Wasserdampfadsorption eine Teilaufgabe, die verfügbare Literatur aufzuarbeiten und entsprechende Reviews zu erstellen, denn bisher sind hinsichtlich einiger der hier behandelten Teilaspekte (Mechanismus, Isothermenmodelle, Isothermenverläufe) keine ausführlichen Übersichtsarbeiten verfügbar. Hinzu kommt, dass in diese Reviews auch neue Ideen einfließen; eine strikte Trennung zwischen Bekanntem und Neuem wäre nur schwer realisierbar gewesen.

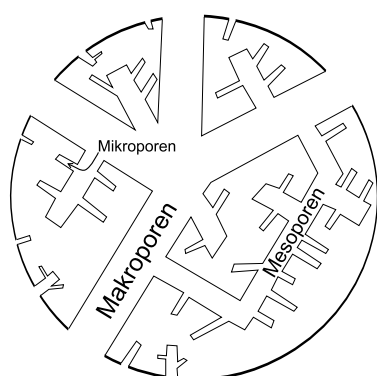
Aus dem gewählten Aufbau ergibt sich weiterhin, dass Zusammenfassungen zu den Themen Wasserdampfadsorption bzw. Koadsorption am Ende des jeweiligen Kapitels zu finden sind; beim Thema *n*-Butanadsorption wurde hingegen aufgrund der Kürze des Kapitels auf eine Zusammenfassung verzichtet. Etwas unüblich mag erscheinen, dass die Ergebnisse der Arbeit am Ende nicht nochmals komplett zusammengefasst werden. Dafür wird jedoch in einem abschließenden Kapitel auf deren Bedeutung für die hier betrachtete Anwendung, also die Filtration von Innenraum- und Umgebungsluft, eingegangen.

Bevor mit der Darstellung der experimentellen Arbeiten fortgefahren wird, sollen zunächst noch einige Begriffe näher erläutert werden, die in der vorliegenden Arbeit häufig auftauchen und die für das Verständnis der hier entwickelten Ideen und Modelle von grundlegender Bedeutung sind.

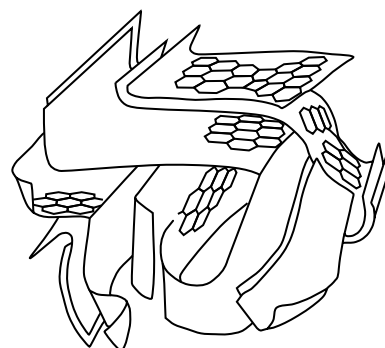
1.4 Nähere Erläuterungen zu einigen wichtigen Begriffen

Die nachfolgende Begriffsbestimmung erscheint notwendig, weil zum einen einige der im Folgenden erläuterten Begriffe in der Literatur nicht einheitlich verwendet und zum anderen einige Begriffe im Zusammenhang mit Adsorptionsphänomenen normalerweise nicht oder nur sehr selten gebraucht werden. Unklarheiten, die beim Lesen der Arbeit auftreten könnten, sollen auf diese Weise von vornherein ausgeräumt werden.

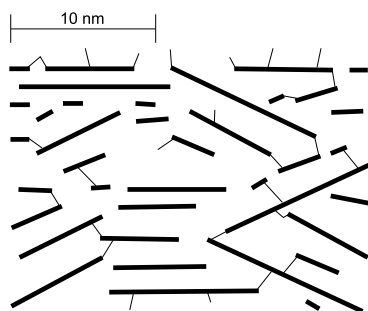
Aktivkohle und ihre Struktur [177]. Aktivkohle zählt zur Gruppe der mikrokristallinen Kohlenstoffmaterialien. Vereinfacht ausgedrückt, findet man kristalline Strukturen von geringer Größe (20-30 Å [177]), die jedoch – anders als im Graphit – nicht regelmäßig angeordnet sind (Abbildung 1.1(c) und Abbildung 1.1(d)). Außerdem enthalten Aktivkohlen neben dem kristallinen Anteil auch bis zu zwei Drittel amorphem Kohlenstoff (Abbildung 1.1(b)). Aufgrund dieser regellosen Anordnung der Mikrokristallite und dem hohen Anteil an amorphem Kohlenstoff weisen Aktivkohlen eine Vielzahl von Hohlräumen auf, deren Weite zwischen einigen wenigen und mehreren tausend Ångstrom variieren kann. Diese Hohlräume werden als Poren bezeichnet und entsprechend ihrer Weite in Mikro-, Meso- und Makroporen unterteilt (Abbildung 1.1(a); s. a. S. 5). Neben Kohlenstoff (> 90 %) findet man in Abhängigkeit vom Ausgangsmaterial unter anderem auch Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefel, Phosphor oder Stickstoff als Bestandteile von Aktivkoh-



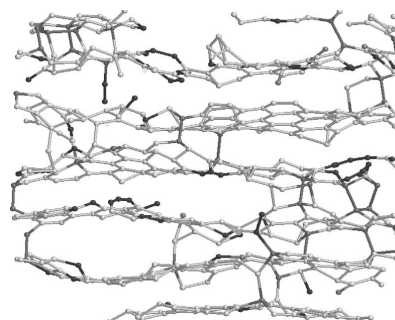
(a) nach Rodríguez-Reinoso und Linares-Solano [205]



(b) nach Stoeckli [340]



(c) nach Chemviron Carbon [69]



(d) Petersen u. a. [279]

Abbildung 1.1. Zur Struktur von Aktivkohlen

len [48]. Diese Fremdatome sind entweder in Form von funktionellen Oberflächengruppen (s. u.) oder als Heteroatome in die Struktur eingebunden. Da Untersuchungen zur Struktur von Aktivkohlen nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit waren, soll auf dieses sehr komplexe Thema nicht genauer eingegangen werden. Stattdessen sei für eine detailliertere Einführung auf die Arbeiten von Byrne und Marsh [57] bzw. von von Kienle und Bäder [177] verwiesen. Wichtig für die hier angestellten Betrachtungen ist vor allem, dass Aktivkohlen eine offenporige Struktur aufweisen (Abbildung 1.1), d. h. dass die Adsorptionsplätze von verschiedenen Seiten frei zugänglich sind.

Funktionelle Oberflächengruppen. Funktionelle Oberflächengruppen haben eine besondere Bedeutung für die Adsorption polarer Adsorptive, wie beispielsweise Wasserdampf oder auch Methanol. Sie verleihen dem ansonsten unpolaren Kohlenstoffmaterial polare Eigenschaften und stellen die primären Adsorptionsplätze (PAC; engl.: Primary Adsorption Centres) für derartige Adsorptive dar; die Adsorption polarer Komponenten erfolgt bevorzugt an den PAC. Aus chemischer Sicht handelt es sich meist um Gruppen mit Sauerstoffatomen, die hauptsächlich an den Rändern der Kohlenstoffkristallite zu lokalisieren sind [44,48] (siehe Abbildung 1.2). Von Bedeutung für das hier behandelte Thema der Wasserdampfadsorption ist, dass in Abhängigkeit vom Aufbau der jeweiligen funktionellen Gruppe ein bis drei Wassermoleküle direkt an den PAC gebunden sein können [26,217,346,366] und dass es aufgrund chemischer Reaktionen des Kohlenstoffs mit dem adsorbierten Wasserdampf zur Neubildung funktioneller Gruppen kommen kann [287,334].

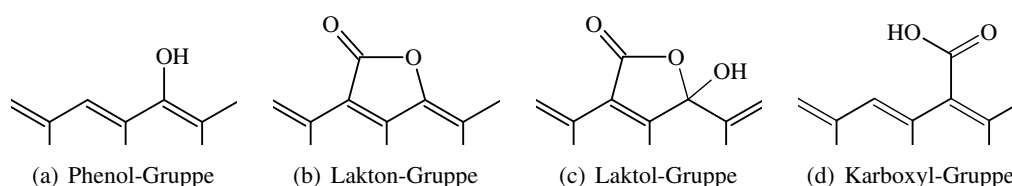


Abbildung 1.2. Mögliche Arten funktioneller Oberflächengruppen

Porenklassen (Klassifizierung von Porenweiten). Laut einer Empfehlung der IUPAC¹ sollte man die Poren eines Adsorbens entsprechend ihrer Weite w in folgende Porenklassen unterteilen [327]:

- Mikroporen: $w < 20 \text{ \AA} \text{ (} 2 \text{ nm)}$
- Mesoporen: $20 \text{ \AA} \text{ (} 2 \text{ nm)} < w < 500 \text{ \AA} \text{ (} 50 \text{ nm)}$
- Makroporen: $w > 500 \text{ \AA} \text{ (} 50 \text{ nm)}$

Da diese Festlegung jedoch laut Do [87] einzig auf der Auswertung von Stickstoffad- und -desorptionsdaten basiert, geht man in jüngster Zeit immer öfter dazu über, dimensionslose Einheiten zur Kennzeichnung von Porenklassen zu verwenden, wobei die Porenweite w zum effektiven Moleküldurchmesser σ_{eff} des jeweils betrachteten Adsorptivs ins Verhältnis gesetzt wird [20,119,218,307]. Allen genannten Veröffentlichungen ist gemein, dass nur der Mikroporenbereich und der Übergangsbereich von Mikro- zu Mesoporen betrachtet werden; der Übergang von Meso- zu Makroporen bleibt unberücksichtigt. Fasst man die leicht differierenden Angaben zusammen, so kann

¹IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

man folgende Einteilung erstellen, die im weiteren Verlauf der Arbeit anstelle der allgemein üblichen IUPAC-Klassifikation benutzt wird:

- Mikroporen: $1 \leq w/\sigma_{\text{eff}} < 4$
 - Submikroporen: $w/\sigma_{\text{eff}} \approx 1$
 - Ultramikroporen: $1 < w/\sigma_{\text{eff}} < 2$
 - Supermikroporen: $2 < w/\sigma_{\text{eff}} < 4$
- Übergang von Mikro- zu Mesoporen: $4 < w/\sigma_{\text{eff}} < 6$

Diese Einteilung hat, wie auch die Einteilung der IUPAC, sowohl Vor- als auch Nachteile. Von Nachteil ist, dass für zwei Adsorptive, die stark unterschiedliche Abmessungen haben, die absoluten Zahlenwerte der Porenweite sehr unterschiedlich sein können; man muss folglich immer eine Vorstellung von bzw. Angaben zu den Abmessungen des betrachteten Moleküls/Atoms haben. Vorteilhaft ist hingegen, dass man einer bestimmten Porenklasse einen ganz bestimmten Adsorptionsmechanismus zuordnen kann. Die Adsorption eines unpolaren Stoffes in Ultramikroporen (Mechanismus: Dubinin'sche TVFM²) ist beispielsweise primär nicht davon abhängig, ob die Poren 10 oder 50 Å weit sind, sondern davon, ob zwei Moleküle des Adsorptivs quer zur Porenwand nebeneinander in die Pore hineinpassen oder nicht.

Isothermentypen (Isothermenklassifikation). Um eine bestimmte Form des Isothermenverlaufs mit Worten einfacher umschreiben zu können, wurden in der Vergangenheit verschiedene Isothermenklassifikationen vorgeschlagen [20,51,90,327]. Am häufigsten, und so auch in der vorliegenden Arbeit, wird derzeit eine von der IUPAC veröffentlichte Klassifikation angewandt, in die sechs verschiedene Isothermentypen aufgenommen wurden (Abbildung 1.3). Entsprechend der Einteilung werden Isothermenverläufe, die dem Typ I entsprechen, als Typ-I-Isothermen bzw. Typ-I-Verläufe bezeichnet. In Bezug auf die hier bearbeiteten Themen sind vor allem der Typ I (*n*-Butan) sowie die Typen IV und V (beide Wasserdampf) von Interesse.

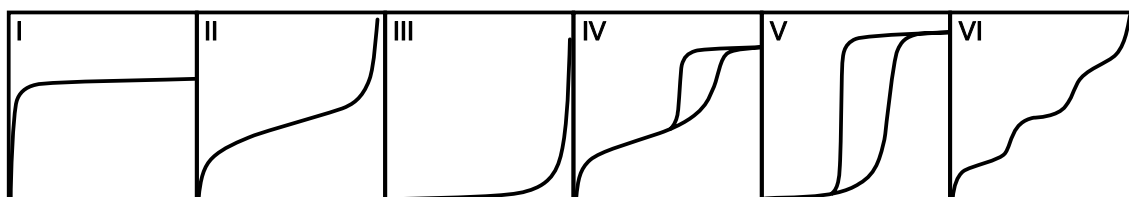


Abbildung 1.3. IUPAC-Isothermenklassifikation (nach Sing u. a. [327])

Adsorptionsgleichgewicht. Das Adsorptionsgleichgewicht beschreibt, ebenso wie jedes andere Gleichgewicht, einen Zustand, bei dem sich makroskopisch, also von außen betrachtet, keinerlei Veränderungen mehr erkennen lassen. Probleme bei der Interpretation des Gleichgewichtszustandes können entstehen, wenn davon ausgegangen wird, dass dieses Gleichgewicht ein zeitlich nicht veränderlicher Zustand ist, wenn also angenommen wird, dass ein einmal adsorbiertes Molekül

²TVFM: Theory of Volume Filling of Micropores

für immer an ein und demselben Adsorptionsplatz gebunden bleibt. Würde man den Adsorptionsprozess nämlich auf mikroskopischer Ebene betrachten können, dann würde man feststellen, dass stets Platzwechsel auftreten, d. h. es kommt stets zu einem Stoffaustausch, und zwar auch dann, wenn sich ein Adsorptionsgleichgewicht eingestellt hat (vgl. Byrne und Marsh [57]). Dies ist, wie man später sehen wird, vor allem bei der Interpretation der Gleichgewichtsdaten der Koadsorption von Bedeutung.

Adsorptionskinetik und -dynamik. Die Begriffe Kinetik und Dynamik werden in der Literatur nicht immer eindeutig genug voneinander getrennt (siehe z. B. [209,352]). Daher erscheint eine Begriffsbestimmung unumgänglich. Ist im Folgenden von Dynamik die Rede, dann bezieht sich die entsprechende Aussage immer auf Versuche im Festbett (erzwungene *Durchströmung*). Der Begriff Kinetik wird im Gegensatz dazu lediglich im Zusammenhang mit Untersuchungen benutzt, bei denen das Adsorbens *umströmt*, der Stoffübergang also nicht erzwungen wurde.

Wasserstoffbrückenbindung. Wasserstoffbrückenbindungen zählen zu den zwischenmolekularen Bindungen. Sie bilden sich zwischen dem Wasserstoffatom eines Moleküls und Atomen anderer Moleküle, die eine hohe Elektronegativität (meistens Stickstoff, Sauerstoff bzw. Fluor) oder Bereiche mit hoher Elektronendichte (π -Systeme, wie z. B. bei Aromaten) aufweisen. Die Bindungsenergie liegt dabei in der Regel zwischen 8 und 40 kJ/mol [127], kann jedoch auch mehr als 100 kJ/mol betragen [67]. Sehr schwach sind die Bindungsenergien wenn π -Systeme beteiligt sind; in diesem Fall sind Werte um 8 kJ/mol zu erwarten [301]. Die deutlichen Unterschiede in den Bindungsenergien spielen, wie man noch sehen wird, vor allem bei der Modellierung der Wasserdampfadsorption eine wichtige Rolle.

Cluster und Clusterbildung. Der Begriff „Cluster“ ist im Zusammenhang mit der Wasserdampfadsorption von besonderer Bedeutung, da Wassermoleküle zur Clusterbildung (Assoziation) neigen (siehe z. B. [67]). Den Angaben von Reimann und Vaupel [300] folgend, kann man einen Cluster wie folgt definieren: „Cluster sind nichtkovalent gebundene Aggregate aus mehreren Teilchen (Atome oder Moleküle). Sie sind *keinem* der drei Aggregatzustände (fest, flüssig, gasförmig) zuzuordnen und nehmen einen eigenen geordneten, *kondensierten* Zustand ein.“ [im Original nicht kursiv]. Entscheidend sind hierbei zwei Aussagen. Zum einen entspricht die Clusterbildung einem Kondensationsvorgang. Zum anderen müssen die Eigenschaften des Clusters (als kondensierte Phase) und die Eigenschaften der Flüssigkeit nicht übereinstimmen (Struktur, Dichte, thermodynamische Eigenschaften usw.). Im Kapitel zur Wasserdampfadsorption wird hierauf noch näher eingegangen.

Die wichtigsten Begriffe sind damit erläutert und es können im nächsten Kapitel die wesentlichen Aspekte der experimentellen Arbeiten dargestellt werden.

Experimentelles

Entsprechend den beiden Schwerpunkten der Arbeit (Wasserdampfadsorption bzw. Koadsorption von Wasserdampf und *n*-Butan) wurden zwei verschiedene Methoden zur Untersuchung des Adsorptionsverhaltens angewandt. Für die Aufnahme von Wasserdampfisothermen wurde die statische Exsikkatormethode und zur Untersuchung sowohl der jeweiligen Einkomponenten- als auch der Koadsorption von Wasserdampf und *n*-Butan wurde die dynamische Festbettmethode gewählt. Primäres Ziel bei der Anwendung der statischen Exsikkatormethode war es, den Einfluss bestimmter Änderungen in der Porenstruktur von Aktivkohlen auf den Verlauf der Wasserdampfisotherme anhand einer größeren Zahl von Aktivkohlen zu untersuchen. Die Durchführung von Adsorptionsversuchen im Festbettreaktor war demgegenüber vorrangig auf die Bestimmung der Dynamik und des Gleichgewichts der Koadsorption von *n*-Butan und Wasserdampf an einer speziellen, für den Anwendungsfall typischen Aktivkohle ausgerichtet, um unter anderem Informationen zu den Mechanismen der gleichzeitigen, konkurrierenden Adsorption zu gewinnen.

Im Folgenden wird zunächst die Wahl der beiden Untersuchungsmethoden begründet. Anschließend wird genauer auf die Methoden eingegangen, wobei mit der Exsikkatormethode begonnen wird, weil die Auswahl der in den Festbettversuchen eingesetzten Aktivkohle auf Ergebnissen basiert, die bei Anwendung der Exsikkatormethode ermittelt wurden. Angaben zu den jeweils verwendeten Adsorbentien sind aus diesem Grunde auch nicht in einem separaten Abschnitt zu finden, sondern wurden in den ersten Abschnitt zur jeweiligen Methode eingeordnet. Aufgrund der Tatsache, dass die Wasserdampfadsorption mit Hilfe beider Adsorptionsmethoden, die *n*-Butanadsorption jedoch nur mittels dynamischer Festbettmethode untersucht wurde, sind nähere Angaben zu den verwendeten Adsorptiven und zur Auswahl der organischen Komponente in den Abschnitten zur dynamischen Methode zu finden. Neben der Darstellung der beiden experimentellen Methoden wird in einem weiteren Abschnitt im Rahmen einer Fehlerbetrachtung auf die Genauigkeit der Methoden eingegangen. Dies beinhaltet neben einigen kurzen Anmerkungen zur Anwendbarkeit des Fehlerfortpflanzungsgesetzes Angaben zur Reproduzierbarkeit und zur Wiederholbarkeit der Versuche sowie daraus abgeleiteter Empfehlungen für die Praxis.

2.1 Anmerkungen zur Wahl der Versuchsmethoden

Die statische Exsikkatormethode. Die statische Exsikkatormethode wurde gewählt, weil sie erstens von der Versuchsdurchführung her nur einen geringen experimentellen Aufwand erfordert und zweitens die Kosten für die Anschaffung aller benötigten Gerätschaften lediglich etwa ein Zehntel der Kosten eines speziellen Wasserdampfsorptionsmessgerätes betragen. Außerdem ist die Methode wartungsfrei, d. h. es fallen keine Folge- bzw. laufenden Kosten an, wie beispielsweise bei Sorptionsmessgeräten, bei denen mit Trägergasen gearbeitet wird [152,352,389].

Die dynamische Festbettmethode. Für die Wahl der dynamischen Festbettmethode waren zwei Kriterien ausschlaggebend. Zum einen ist die Festbettmethode die einzige Methode zur Isothermenbestimmung, bei der die Adsorptivzusammensetzung eindeutig festgelegt bzw. über den gesamten Versuchszeitraum konstant gehalten werden kann. Bei den üblicherweise angewandten volumetrisch-gravimetrischen und volumetrisch-gaschromatographischen Methoden sowie bei der gravimetrischen Messung mittels Magnetschwebewaage können die Partialdrücke der Adsorptive erst am Ende des Versuches gemessen bzw. rechnerisch ermittelt werden [95,113].¹ Zum anderen kann man aufgrund der Auswertung von Durchbruchkurven Aussagen über den Adsorptionsmechanismus ableiten (siehe Abschnitt 5.3). Das Hauptanwendungsgebiet der dynamischen Festbettmethode sind jedoch nicht Untersuchungen zu Adsorptionsgleichgewichten und -mechanismen, sondern Untersuchungen zur Adsorptionsdynamik (und -kinetik). So wird die Festbettmethode beispielsweise genutzt, um den Einfluss der Änderung verschiedener verfahrenstechnischer Parameter (Strömungsgeschwindigkeit, Partikelgröße usw.) auf den Adsorptionsprozess zu bestimmen. Ergebnisse derartige Untersuchungen, die an der in der vorliegenden Arbeit genutzten Versuchsanlage ermittelt wurden und die unter anderem auf die Untersuchung des Einflusses der Filterstruktur von Innenraumluftfiltern auf das Adsorptionsverhalten ausgerichtet waren, wurden zum Beispiel in der Arbeit von Lange [191] präsentiert. Im Rahmen experimenteller Untersuchungen ist es außerdem möglich, definierte Ad-/Desorptionsversuche durchzuführen, so dass man bei einem geeigneten Anlagenaufbau beispielsweise in der Lage ist, konkrete Situationen des Straßenverkehrs im Experiment nachzustellen.² Die Ergebnisse all dieser experimentellen Untersuchungen können schließlich für die Entwicklung bzw. für die Validierung von Modellen zur numerischen Simulation von Adsorptionsprozessen genutzt werden.

2.2 Die statische Exsikkatormethode

2.2.1 Angaben zu den untersuchten Aktivkohlen

In den Experimenten zur statischen Wasserdampfadsorption wurden insgesamt mehr als 20 Aktivkohlen untersucht. Da jedoch nur sieben dieser Aktivkohlen im weiteren Verlauf der Arbeit

¹Selbstverständlich kann neben der Aufnahme der Durchbruchkurve auch eine gravimetrische Messung erfolgen. Hierbei wird jedoch durch die Wägung nur die Gesamtbeladung bestimmt. Zur Ermittlung der Partialbeladungen in einem m -Komponentengemisch müssen wiederum $(m - 1)$ DBK ausgewertet werden (s. a. Anhang A.3.3.2).

²Im Rahmen der Arbeit wurde ein Schaltschema entworfen, das dazu dienen kann, eine Versuchsanlage aufzubauen, mit deren Hilfe derartige Situationen im Labor untersucht werden können (siehe Anhang A.4).

noch genauer betrachtet werden sollen, wird im Folgenden auch nur auf diese sieben eingegangen. Für die Auswahl der Aktivkohlen gab es verschiedene Gründe. In Tabelle 2.1 sind sowohl diese Gründe als auch die wichtigsten Strukturkenngößen³ der Aktivkohlen zusammengestellt. Die Übersicht enthält außerdem Angaben darüber, wer die Aktivkohle hergestellt hat und welches Ausgangsmaterial verwendet wurde.

2.2.2 Nähere Erläuterungen zur Sorptionsmethode

Bei der Exsikkatormethode, die in der Literatur gelegentlich auch als Angleichsmethode bezeichnet wird [118], arbeitet man mit wässrigen Elektrolytlösungen. Zur Bestimmung der Wasserdampfisotherme nutzt man den Effekt aus, dass sich über derartigen Lösungen eine definierte relative Feuchte U einstellt.⁴ Generell kann man bei der Anwendung der Exsikkatormethode zwischen der Arbeit mit ungesättigten Lösungen (z. B. Schwefelsäurelösungen [260]) und gesättigten Lösungen (Salzlösungen [259]) unterscheiden.

Die Verwendung ungesättigter Lösungen hat den Nachteil, dass sich die Konzentration der Lösung – und somit auch die relative Feuchte über der Lösung – in Abhängigkeit von der vom Adsorbens aufgenommenen Wasserdampfmenge ändert. Dieses Problem besteht bei der Arbeit mit gesättigten Salzlösungen nicht. Da die Sättigung der Lösung bei einer Wasseraufnahme des Adsorbens erhalten bleibt bzw. die Konzentration der Lösung nicht verändert wird, wird auch die relative Feuchte über den Lösungen durch die Wasseraufnahme des Adsorbens nicht beeinflusst (siehe Gál [118]). Aus diesem Grund wurde mit gesättigten Salzlösungen gearbeitet.

Die sich über den Salzlösungen einstellende relative Feuchte ist nur von der Art des verwendeten Salzes und von der Temperatur T der Lösung abhängig. Die Auswahl der Salze kann anhand von Tabellenwerken erfolgen (siehe z. B. [118,202,259]). Für die hier durchgeführten Untersuchungen wurden die Angaben von Wexler [202] herangezogen. Der Autor gibt empirische Gleichungen an, die die Temperaturabhängigkeit der relativen Feuchte über verschiedenen Salzlösungen beschreiben. Welche Salze für die vorliegende Arbeit gewählt wurden, kann der Tabelle 2.2 auf Seite 13 entnommen werden; Angaben zu den empirischen Gleichungen nach Wexler sind ebenfalls enthalten.⁵ Zusätzlich ist anzumerken, dass mit Exsikkatoren der Fa. Schott Glas gearbeitet wurde und dass zur Herstellung der Salzlösungen generell Salze der Reinheitsstufe „pro analysis“ verwendet wurden. Die Salze wurden in bidestilliertem Wasser bei erhöhter Temperatur gelöst, um eine vollständige Sättigung der Lösungen zu gewährleisten (erkennbar an der Bildung von Bodenkörper durch Kristallisation der Salze bei Abkühlung auf Versuchstemperatur).

³Zur Definition der Strukturkenngößen sowie deren Bestimmung sei auf den Anhang C.1.4 verwiesen.

⁴Die Verwendung der Symbolik U zur Bezeichnung der relativen Feuchte entspricht den Vorschriften der DIN 50010 Teil 2 [261]. Die Einheit der relativen Feuchte wird dort mit „xx %“ angegeben. Für den Fall, dass in einem Text diese Bezeichnung aufgrund weiterer %-Angaben nicht eindeutig sein sollte, sind nach [261] auch die Schreibweisen „xx %relative Feuchte“ sowie „ $U = xx \%$ “ erlaubt; die Bezeichnungen „xx %r.F.“ bzw. „xx %RH“ sind laut zitierter DIN nicht zulässig und werden in der vorliegenden Arbeit auch nicht angewandt.

⁵Anfangs wurde auch mit einem Exsikkator gearbeitet, der bidestilliertes Wasser enthielt, um einen Isothermenpunkt bei einer relativen Feuchte von 100 % aufnehmen zu können. Da es in diesem Exsikkator jedoch zur Kondensation des Wasserdampfes an den Wäggläschen und auch im Zwischenkornvolumen der Probenschüttung kam, was unweigerlich die Adsorptionsisotherme verfälscht hätte, wurde auf die Aufnahme dieses Isothermenpunktes verzichtet. Es ist davon auszugehen, dass die Kondensation auftritt, weil die Raumtemperatur nur bis auf $\pm 0,5$ K geregelt werden kann.

Tabelle 2.1. Angaben zu den mittels statischer Exsikkatormethode untersuchten Aktivkohlen

| Bezeichnung | Produzent | Ausgangsmaterial | Charakteristische Eigenschaften (ermittelt aus der Stickstoffisotherme) | | | |
|--|--------------------------|-----------------------|---|--------------------------------------|------------------------------------|--------------------|
| | | | Porenvolumen | | Ultramikroporenweite | |
| | | | Ultramikroporen | Supernikroporen | Mesoporen nach Tertzak u. a. [363] | |
| | | | $V_{A,umi}$ [cm ³ /g] | $V_{A,sumi}$ [cm ³ /g] | $V_{A,me}$ [cm ³ /g] | $W_{0,umi}$ [Å] |
| G-BAC | Kureha Chemical Industry | Erdölpech | 0,531 | 0,038 | 0,025 | 7,5 |
| SC XII | Chemviron Carbon | Steinkohle | 0,421 | 0,009 | 0,014 | 6,9 |
| <p>Die Aktivkohlen KAD 10-41 und SUKAD 1-8 wurden ausgewählt, weil sie eine bimodale Porenweitenverteilung aufweisen. Eine derartige Porenverteilung ist daran erkennbar, dass das Supernikroporenvolumen im Vergleich zum Ultramikroporen- und zum Mesoporenvolumen sehr gering ist. Es war zu klären, wie sich diese Art der Porenweitenverteilung im Verlauf der Wasserdampfisotherme widerspiegelt.</p> | | | | | | |
| KAD 10-41 | TU BA Freiberg | sulfoniertes, | 0,439 | 0,025 | 0,211 | 7,3 |
| SUKAD 1-8 | (AG Prof. W. Heschel) | gelförmiges Copolymer | 0,424 | 0,015 | 0,158 | 7,0 |
| <p>Die Aktivkohlen AR 31, AR 33 und AR 35 wurden untersucht, weil sie aus einer Aktivierungsreihe stammen [390]. Es sollte geklärt werden, in welcher Weise sich eine Erhöhung des Aktivierungsgrades (des Abbrandes) auf den Verlauf der Wasserdampfisotherme auswirkt. Charakteristisch ist für eine derartige Aktivierungsreihe, dass mit steigendem Abbrand (AR 31 → AR 35) die Poren aufgeweitet werden, d. h. der Zahlenwert für die mittlere Porenweite wird größer:</p> | | | | | | |
| AR 31 | TU BA Freiberg | sulfoniertes, | 0,389 | 0,000 | 0,008 | 7,0 |
| AR 33 | (AG Prof. W. Heschel) | gelförmiges | 0,546 | 0,038 | 0,011 | 7,4 |
| AR 35 | | Copolymer | 0,700 | 0,136 | 0,024 | 7,9 |

Tabelle 2.2. Relative Feuchte über gesättigten Salzlösungen

| Salz | relative Feuchte U bei 20 °C [‡] in [%] | Funktionswert A^* [%] | Funktionswert B^* [K] | TB [†] [°C] |
|-----------------------------------|---|----------------------------|----------------------------|-------------------------|
| NaOH | 6 | 5,48 | 27 | 15–60 |
| KOH | 10 | 0,014 | 1924 | 5–30 |
| CaBr ₂ | 18 | 0,17 | 1360 | 11–22 |
| CaCl ₂ | 31 | 0,11 | 1653 | 15–25 |
| NaI | 40 | 3,62 | 702 | 5–45 |
| Mg(NO ₃) ₂ | 54 | 25,28 | 220 | 5–35 |
| NH ₄ NO ₃ | 65 | 3,54 | 853 | 10–40 |
| NaNO ₃ | 75 | 26,94 | 302 | 10–40 |
| KCl | 85 | 49,38 | 159 | 5–25 |
| BaCl ₂ | 90 | 69,99 | 75 | 5–25 |
| K ₂ SO ₄ | 97 | 86,75 | 34 | 10–50 |

*Koeffizient der empirischen Korrelation nach Wexler ($U = A \cdot \exp(B/T)$ [202]), die zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der relativen Feuchte U über den jeweiligen Salzlösungen herangezogen wurde.

†Temperaturbereich (TB), in dem die Gleichung von Wexler angewandt werden darf [202].

‡berechnet mit der Formel von Wexler

2.2.3 Versuchsdurchführung

Die Versuche wurden in einem Klimaraum durchgeführt (Schwankung der Raumtemperaturregelung: $\pm 0,5$ K). Um eine schnellere Einstellung des Sorptionsgleichgewichts zu erreichen, wurden die Exsikkatoren evakuiert [118]. Zur Entlüftung der Exsikkatoren wurde eine zweistufige Membranpumpe (Fa. Vacuubrand, Modell MZ2) verwendet. Mit Hilfe dieser Pumpe sind Enddrücke von ca. 8 mbar realisierbar. Für die vorliegende Anwendung wurde jedoch nur ein Grobvakuum von etwa 80 mbar erzeugt, da nach Gál [118] bei Drücken um 40 mbar die Gefahr besteht, dass es zum Sieden der Salzlösungen kommt.⁶ Um die Versuchsdauer weiter zu verkürzen, wurde außerdem die integrale Sorptionsmethode [118] angewandt, d. h. jede Probe wurde nur einer bestimmten relativen Feuchte ausgesetzt und alle elf Isothermenpunkte wurden gleichzeitig ermittelt. Auf Vor- und Nachteile dieser Integralmethode soll hier nicht eingegangen werden, da man eine derartige Diskussion beispielsweise in der Arbeit von Gál [118] findet.

Die eigentliche Versuchsdurchführung beschränkte sich auf einige wenige Wägungen, die Probenvor- und -nachbehandlung sowie das Be- und Entlüften der Exsikkatoren. Ein entsprechender Versuchsablaufplan ist in Anhang A.1.1 zu finden.

2.2.4 Versuchsauswertung

Die Versuchsauswertung beinhaltete die Berechnung der eingesetzten Aktivkohlemenge sowie der adsorbierten Wasserdampfmenen bzw. der Beladungen aufgrund der verschiedenen Wägungen

⁶Zum Vergleich sei an dieser Stelle angeführt, dass die Verdampfungs-/Siedetemperatur von Wasser – entsprechend der Temperaturabhängigkeit des Sättigungsdampfdrucks – bei einem Systemdruck von 40 mbar 29,0 °C und bei einem Systemdruck von 80 mbar 41,5 °C beträgt.

nach Adsorption, Desorption und abschließender Trocknung. Die relative Feuchte über den Salzlösungen wurde, wie in Abschnitt 2.2.2 bereits erwähnt, mittels der von Wexler [202] angegebenen, empirischen Funktionen rechnerisch und nicht durch eine Messung ermittelt. Genauere Angaben zur Versuchsauswertung sind der besseren Übersichtlichkeit wegen zusammen mit weiterführenden Angaben zur Fehlerbetrachtung in Anhang A dargestellt.

2.3 Die dynamische Festbettmethode

2.3.1 Angaben zur untersuchten Aktivkohle

2.3.1.1 Anmerkungen zur Auswahl der Aktivkohle

Bei der Auswahl einer für die Untersuchungen mittels der dynamischen Festbettmethode geeigneten Aktivkohle waren zwei Aspekte zu beachten. Zum einen sollte eine Aktivkohle gewählt werden, die für die hier betrachtete Anwendung, also die adsorptive Filtration von Innenraum- bzw. Umgebungsluft, typisch ist; zum anderen sollte dem Bezug zur naturwissenschaftlichen Grundlagenforschung Rechnung getragen werden.

Praxisbezug. Aus Sicht des Filterherstellers muss eine Aktivkohle, die zur Filtration von Schadstoffen aus Umgebungs- bzw. Innenraumluft eingesetzt werden soll, vor allem eine Bedingung erfüllen: Sie darf bei den nach DIN 71460-2 („Luftfilter für Kraftfahrzeuginnenraum: Teil 2 Prüfverfahren für Adsorptionsfiltration“, [263]) vorgeschriebenen Prüfbedingungen, d. h. bei einer Temperatur von ca. 23 °C und einer relativen Feuchte von ca. 50 %, nur sehr wenig Wasserdampf aufnehmen, damit die Adsorption der Schadstoffe nicht bzw. nur in möglichst geringem Umfang negativ beeinflusst wird. Bezüglich der strukturellen Beschaffenheit der Aktivkohle bedeutet dies, dass die Aktivkohle nur sehr wenige PAC aufweisen darf, da der Wasserdampf schon bei niedrigsten relativen Feuchten an diesen polaren Gruppen gebunden wird (siehe z. B. Abschnitt 3.3.2); eine Verminderung der PAC-Konzentration bringt in jedem Falle eine Verringerung der Wasserdampfadsorption bei niedrigen relativen Feuchten mit sich und ist somit für die Anwendung von Vorteil, da eine Konkurrenzadsorption mit den Schadstoffen vermieden wird. Daneben gilt als zweites Kriterium noch, dass die Aktivkohle möglichst viele enge Mikroporen aufweisen soll. Die Forderung ist verständlich, da Schadstoffe adsorbiert werden sollen, die nur in sehr niedriger Konzentration (im ppm- und teilweise sogar nur im ppb-Bereich) in der Umgebungsluft enthalten sind. Ist die Konzentration (bzw. der Partialdruck) der Schadstoffe aber nur sehr niedrig, so müssen die Aktivkohlen, wenn die Schadstoffe sehr stark und effektiv gebunden werden sollen, sehr enge Mikroporen aufweisen (vgl. hierzu z. B. [355,356]). Aktivkohlen, die nur sehr wenig Mikro- dafür aber sehr viele Mesoporen aufweisen, sind für die hier betrachtete Anwendung nicht von Bedeutung.

Bezug zur Grundlagenforschung. Aus Sicht der naturwissenschaftlichen Grundlagenforschung sollte man bei der Untersuchung eines bestimmten Prozesses stets darum bemüht sein, die verschiedenen, auf diesen Prozess wirkenden Einflüsse zunächst so gut wie nur irgend möglich zu

trennen, um zu verhindern, dass die Ergebnisse aufgrund von Querbeeinflussungen nicht mehr eindeutig interpretierbar sind. Erst in späteren Arbeiten würde man demnach seine Aufmerksamkeit auf die Auswirkungen derartiger Querbeeinflussungen richten. Auf den hier betrachteten Fall der Adsorption von Wasserdampf an Aktivkohle übertragen, bedeutet das, dass man versuchen sollte, die verschiedenen strukturellen Eigenschaften der Aktivkohle möglichst getrennt voneinander zu untersuchen. Daher besteht zunächst einmal die Notwendigkeit eine Aktivkohle auszuwählen, die nur eine sehr geringe PAC-Konzentration aufweist, um den Mechanismus der Adsorption von Wassermolekülen an den PAC und den Mechanismus der Adsorption von Wassermolekülen bzw. Wasserclustern in den Poren der Aktivkohle – der nicht notwendigerweise an das Vorhandensein von funktionellen Gruppen gebunden sein muss (siehe Abschnitt 3.3.2) – unterscheiden zu können. Im Idealfall sollte die Aktivkohle folglich keine PAC aufweisen. Da es jedoch nicht gelingt, derartige „ideale“ Aktivkohlen herzustellen,⁷ ist eine Beschränkung auf die Wahl einer Aktivkohle mit möglichst wenigen PAC unumgänglich. Des Weiteren gilt es, eine Aktivkohle zu wählen, die nach Möglichkeit keinerlei Mesoporen, sondern nur Mikroporen aufweist. Hintergrund hierfür ist, dass der Mechanismus der „Kapillarkondensation in Mesoporen“ und der Mechanismus der „Volumenfüllung von Mikroporen“ getrennt voneinander betrachtet werden sollten, da sich beide Mechanismen bezüglich der Adsorption unpolarer, organischer Komponenten grundlegend unterscheiden (siehe hierzu z. B. Gregg und Sing [140]).

Sowohl aus Sicht des Filterherstellers als auch aus Sicht des Wissenschaftlers ist somit die Verwendung einer Aktivkohle von Vorteil, die erstens mikroporös ist, zweitens nach Möglichkeit keine Mesoporen aufweist und drittens nur sehr wenige funktionelle Oberflächengruppen besitzt.

Von den beiden zunächst in Betracht gezogenen und mittels statischer Wasserdampfadsorption untersuchten mikroporösen Aktivkohlen G-BAC und SC XII wurde die G-BAC ausgewählt, da sie deutlich weniger PAC aufweist als die SC XII; anhand des Vergleiches der Wasserdampfadsorption bei einer relativen Feuchte von ca. 10 % kann man abschätzen, dass die Konzentration für die Aktivkohle SC XII etwa 10fach höher ist als für die G-BAC (Daten siehe Anhang C.1.1).

2.3.1.2 Eigenschaften der gewählten Aktivkohle

In Ergänzung zu den Angaben in Tabelle 2.1 sind in Tabelle 2.3 weitere für die Charakterisierung eines Adsorbens wichtige Eigenschaften der Aktivkohle G-BAC zusammengefasst. Die Ergebnisse der statischen Wasserdampfadsorption und der Stickstoffadsorption⁸ sind in Abbildung 2.1 wiedergegeben.

⁷Selbst wenn die Produktion einer von jeglichen Fremdatomen freien Aktivkohle möglich wäre, so müsste man doch damit rechnen, dass chemische Reaktionen (z. B. Oxidationsreaktionen) ablaufen können, die zur (Neu-)Bildung von PAC führen, sobald die Aktivkohle mit Umgebungsluft, in der stets Wasser bzw. Wasserdampf enthalten ist, in Berührung kommt [1,287].

⁸Die Bestimmung der Stickstoffisotherme erfolgte mit dem Gerät AUTOSORB 1 der Fa. Quantachrome Instruments. Auf eine ausführliche Beschreibung des Gerätes wird an dieser Stelle verzichtet, weil die Messung der Stickstoffisotherme mittlerweile ein Standardverfahren bei der Charakterisierung mikro-/mesoporöser Materialien ist. Es sei hier lediglich angeführt, dass das vollständig automatisierte Gerät nach dem volumetrischen Messprinzip arbeitet.

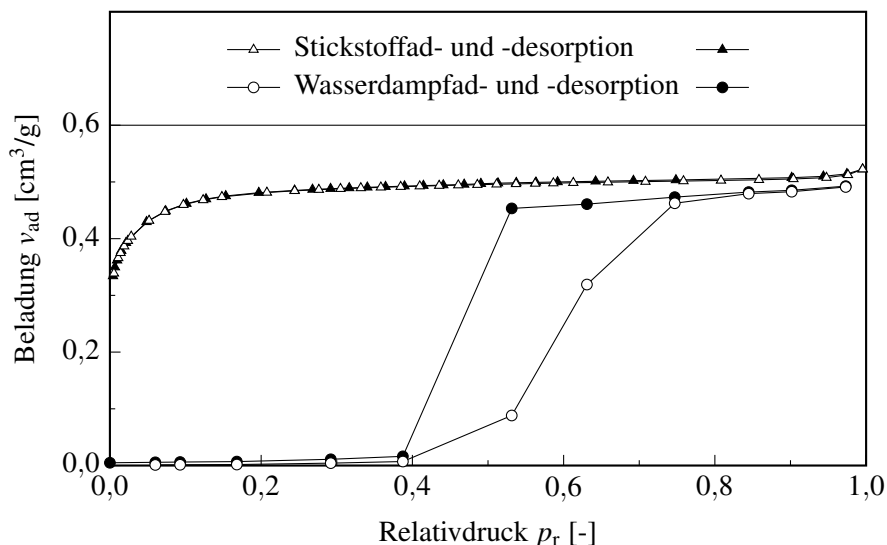


Abbildung 2.1. Ad- und Desorptionsisothermen der Stickstoff- und der statischen Wasserdampfsorption an der Aktivkohle G-BAC (Annahmen zur Adsorbatdichte: $\rho_{ad,(S)} = 0,93 \text{ g/cm}^3$ [145], $\rho_{ad,(W)} = 0,916 \text{ g/cm}^3$ [375])

Tabelle 2.3. Charakteristische Eigenschaften der Aktivkohle G-BAC

| | | |
|---|--------------------------|-------------------------------|
| Kornform | Kugelnkohle | |
| Korngröße | 0,5 bis 0,63 mm | Siebung |
| Aschegehalt (laut Datenblatt) | < 0,5 Ma.-% | Mitsubishi [234] |
| Wassergehalt (laut Datenblatt) | < 5 Ma.-% | Mitsubishi [234] |
| BET-Oberfläche a_{BET}^* | 1398 m ² /g | AUTOSORB 1 [†] |
| Gesamtporenvolumen $v_{fl,ges}$ | 0,641 cm ³ /g | AUTOSORB 1 |
| Mikroporenvolumen $v_{fl,mi}$ (Stickstoffadsorption im Bereich $p_r \leq 0,42$) | 0,569 cm ³ /g | AUTOSORB 1 |
| Mesoporenvolumen $v_{fl,me}$ (Stickstoffadsorption im Bereich $0,42 < p_r \leq 0,98$) | 0,025 cm ³ /g | AUTOSORB 1 |
| Makroporenvolumen $v_{fl,ma}$ (Quecksilberadsorption) | 0,047 cm ³ /g | Porosimeter 2000 [‡] |
| (wahre) Dichte ρ_w (nach DIN 66137-2) (Heliumadsorption) | 2,246 g/cm ³ | AccuPyc 1330 [§] |
| scheinbare Dichte ρ_{AK} (Quecksilberadsorption) | 0,943 g/cm ³ | Porosimeter 2000 |
| Schüttdichte ρ_{Sch} | 0,586 g/cm ³ | Messzylinder |
| Rütteldichte $\rho_{Rü}$ | 0,603 g/cm ³ | Stampfvolumeter |
| Aktivkohleporosität ϵ_{AK} | 0,58 | $1 - (\rho_{AK}/\rho_w)$ |
| Schüttporosität ϵ_{Sch} | 0,38 | $1 - (\rho_{Sch}/\rho_{AK})$ |

*bestimmt in Anlehnung an DIN 66131 [262]

[†]Fa. Quantachrome Instruments

[‡]Fa. Fison Instruments

[§]Fa. Micromeritics

2.3.2 Angaben zu den Adsorptiven

2.3.2.1 Zur Auswahl der organischen Komponente

Ebenso wie bei der Auswahl der Aktivkohle, waren auch bei der Wahl der organischen Komponente der Praxisbezug und der Bezug zur Grundlagenforschung zu berücksichtigen. Und auch hier kam es zu einer günstigen Überschneidung der Interessen des Filterherstellers und des Wissenschaftlers, die letztlich dazu führten, dass *n*-Butan als organischer Stoff ausgewählt wurde.

Praxisbezug. In der schon weiter oben zitierten DIN 71460-2 [263]) sind als organische Prüfstoffe *n*-Butan und Toluol festgelegt. Da Toluol als Adsorptiv ausscheidet (Begründung s. u.), fiel die Wahl auf *n*-Butan. Darüber hinaus spricht für die Verwendung von *n*-Butan, dass es auch in zwei Normen der „American Society for Testing and Materials“ (ASTM International) als Prüfstoff zur Beurteilung der Adsorptionseigenschaften von Aktivkohle vorgeschrieben wird [257,258].

Bezug zur Grundlagenforschung. Aus Sicht der Grundlagenforschung waren bei der Auswahl der organischen Komponente zwei Gesichtspunkte zu beachten:

1. Die Komponente darf nicht oder nur in sehr geringem Maße mit Wasser mischbar bzw. in Wasser löslich sein. Es darf nicht die Möglichkeit der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen einem organischen Molekül und einem Wassermolekül bestehen.
2. Die Komponente darf mit der Aktivkohleoberfläche keine spezifischen Wechselwirkungen eingehen. Es dürfen nur Dispersions- und Abstoßungskräfte, jedoch keine elektrischen Feldkräfte (Coulomb-Kräfte) auftreten [140].

Diese Einschränkungen sind notwendig, um zu gewährleisten, dass beispielsweise kooperative Effekte, deren Auftreten die Interpretation der Versuchsergebnisse erschweren würde, ausgeschlossen werden können. Die Zahl der organischen Stoffe, die die beiden obigen Bedingungen erfüllen, ist im Vergleich zu der großen Anzahl an organischen Verbindungen sehr gering, denn es kommen lediglich gesättigte Kohlenwasserstoffe wie *n*-Butan in Betracht. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise die Aromaten Benzen und Toluol, die oftmals als Adsorptive eingesetzt werden (siehe z. B. [58,303,399]), scheiden hingegen aus. Zum einen sind für derartige Stoffe spezifische Wechselwirkungen mit den funktionellen Oberflächengruppen der Aktivkohle zu erwarten [140,310]. Zum anderen kann die Bildung von $\pi \cdots \text{H-O}$ -Brücken, also die Bildung von Kohlenwasserstoff-Wasser-Clustern, bei der Koadsorption mit Wasserdampf nicht ausgeschlossen werden (vgl. z. B. [301]).

2.3.2.2 Strukturdaten und Stoffwerte der Adsorptive

Die wichtigsten Strukturdaten und Stoffwerte von Wasser(dampf) und *n*-Butan sind in Tabelle 2.4 zusammengestellt. Die Angaben beschränken sich auf diejenigen Daten, die im Rahmen der Arbeit von Interesse waren. Sofern die Stoffwerte temperaturabhängig sind, beziehen sich die Angaben immer auf die in dieser Arbeit gewählte Versuchstemperatur von $\vartheta = 30 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Korrelationen,

Tabelle 2.4. Strukturdaten und Stoffwerte der Adsorptive

| | <i>n</i> -Butan | Wasser |
|---|--------------------------------|-------------------------------|
| Summenformel | C ₄ H ₁₀ | H ₂ O |
| Molare Masse <i>M</i> | 58,123 g/mol | 18,015 g/mol |
| eff. Moleküldurchmesser σ_{eff} | 4,3 Å [394] | 3,0 Å [67] |
| Normalsiedetemperatur ϑ_S | -0,55 °C [201] | 99,97 °C [67,201] |
| Dipolmoment $\vec{\mu}$ (Gasphase) | 0,020 D [201] | 1,855 D [201] |
| Dampfdruck p_S (bei $\vartheta = 30$ °C) | 284,1 kPa [402] | 4,243 kPa [261] |
| Flüssigkeitsdichte ρ_{fl} (bei $\vartheta = 30$ °C) | 566,9 kg/m ³ [402] | 995,5 kg/m ³ [129] |
| Wasserlöslichkeit $S_{(\text{W})}$ (bei $\vartheta = 30$ °C) | 20 ppm [148] | |

die zur Berechnung der temperaturabhängigen Stoffwerte genutzt wurden, sind (mit Ausnahme der Wasserlöslichkeit von *n*-Butan) im Anhang B aufgeführt.

2.3.3 Angaben zur Reinheit der verwendeten Komponenten

Für die Untersuchungen wurden die eben beschriebenen Adsorptive Wasserdampf und *n*-Butan sowie das Spül- und Trägergas Stickstoff verwendet.

Wasser stand in Form von bidestilliertem Wasser zur Verfügung und wurde am Institut hergestellt. Eine genaue Angabe zum Reinheitsgrad ist nicht möglich.⁹

n-Butan wurde aus einer Gasflasche entnommen, die in einem Sicherheitsschrank direkt am Versuchsstand gelagert wurde. Da sich die Untersuchungen bezüglich *n*-Butan auf umweltrelevante Gaskonzentrationen beziehen sollten (< 1 Vol.-%), wurde eine Gasmischung verwendet. Diese enthielt ca. 0,5 Vol.-% *n*-Butan der Reinheit 2.5 und 99,5 Vol.-% Stickstoff der Reinheit 5.0 (Lieferant: Messer-Griesheim).¹⁰

Stickstoff wurde in Form von „technischem Stickstoff“ verwendet (Reinheit 2.8; Lieferant: Messer-Griesheim).¹¹ Dieses Gas wurde ebenfalls aus Gasflaschen entnommen, jedoch über das institutsinterne Gasversorgungsnetz in die Anlage eingespeist.

2.3.4 Beschreibung der Versuchsanlage

Der Aufbau der Versuchsanlage ist schematisch in Abbildung 2.2 dargestellt. Die Anlage kann grob in drei Teile untergliedert werden: die Prüfstoffvermischung und -zuführung¹², den Adsorp-

⁹Der Einsatz von Reinstwasser ist nicht zu empfehlen, da nach Angaben eines Mitarbeiters der Fa. Wagner (Lieferant des Flüssigkeits-MFC) bereits beim Einsatz von entionisiertem Wasser irreparable Schäden am Magnetventil des Flüssigkeits-MFC auftreten können.

¹⁰Die Angaben zur Reinheit beziehen sich auf Vol.-%. Sie sind folgendermaßen zu interpretieren: Die Ziffer vor dem Punkt steht für die Anzahl der Neunen innerhalb der gesamten Reinheitsangabe und die Ziffer nach dem Punkt steht für den Zahlenwert der letzten Ziffer. *n*-Butan weist somit beispielsweise eine Reinheit von 99,5 Vol.-% auf.

¹¹Die Nutzung eines Trägergases mit höherer Reinheit war aus finanziellen Gründen nicht möglich, wäre für weiterführende *Grundlagenarbeiten* jedoch sehr zu empfehlen (s. a. Anhang A.3.3.4).

¹²Um Missverständnissen vorzubeugen wurde die Bezeichnung „Prüfstoffvermischung und -zuführung“ gewählt, weil bei der Koadsorption mit einem Gemisch aus *zwei Gasen* und *Wasserdampf* gearbeitet wird. Wird nachfolgend die Bezeichnung „Prüfgas“ benutzt, so handelt es sich um das *n*-Butan/Stickstoff-Gemisch.

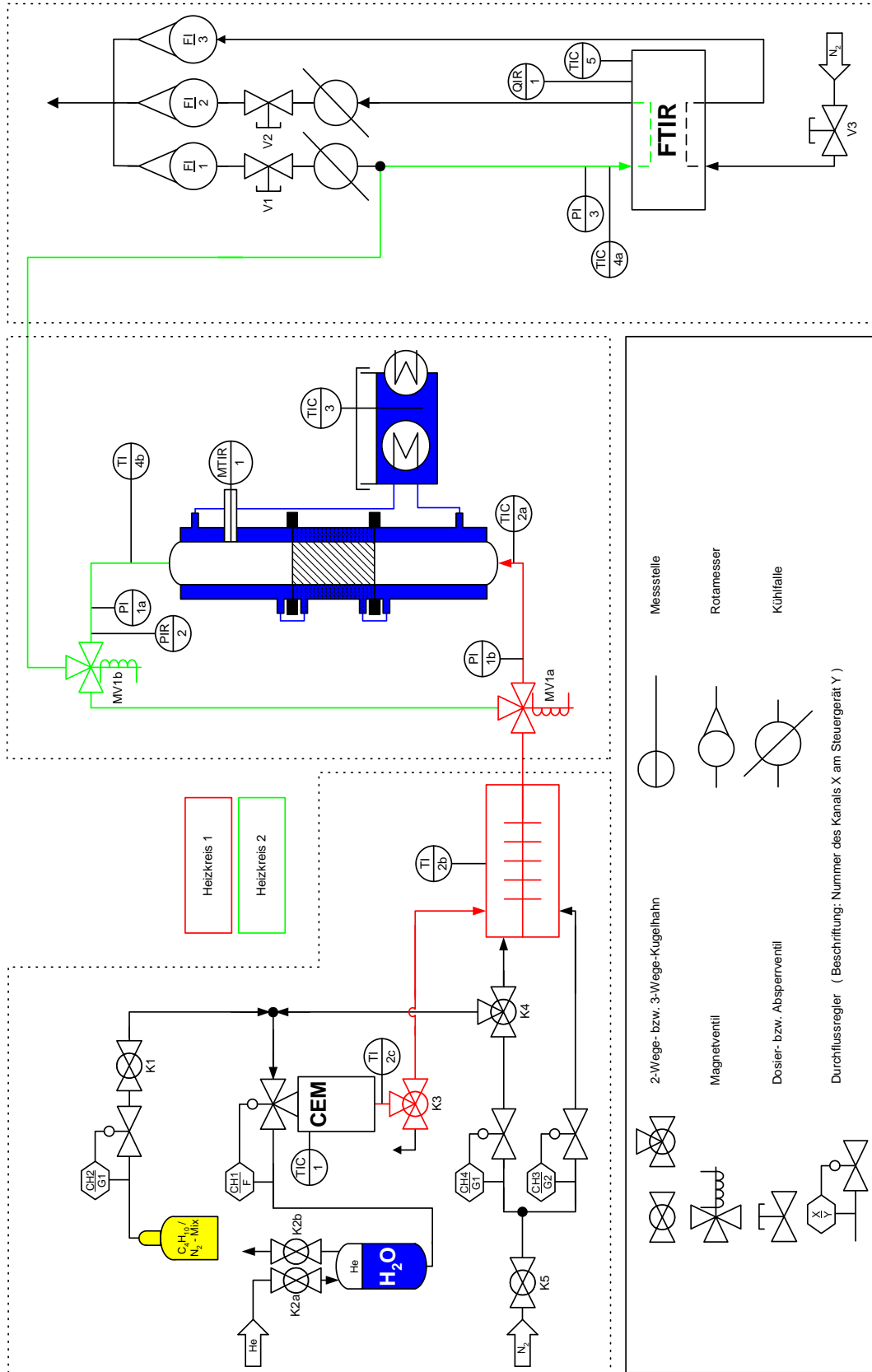


Abbildung 2.2. Schema der Versuchsanlage zur Untersuchung der Adsorptionsdynamik im Festbett

tionsreaktor einschließlich des Bypasses und den Bereich der Gasanalyse.

2.3.4.1 Prüfstoffvermischung und -zuführung

Die Gasvolumenströme werden über Mass-Flow-Controller (MFC) der [Fa. Brooks](#) geregelt (Modelle der [Serie 5850 TR](#) in Verbindung mit zwei Steuergeräten der [Baureihe WMR4000](#) der [Fa. Westphal Mess- und Regeltechnik](#)). Der Prüf- und der Trägergasvolumenstrom werden über das Steuergerät G1 (*n*-Butan: CH₂, Stickstoff: CH₄) und der Spülgasvolumenstrom über das Steuergerät G2 (Stickstoff: CH₃) eingestellt. Prüf- und Trägergas strömen gaseitig in das Mischventil eines Verdampfersystems (siehe unten) und werden im Falle der Adsorption von *n*-Butan vor dem Eintritt in das Mischventil zusammengeführt. Der Spülgasstrom wird hinter der Verdampfereinheit in die Anlage geleitet. Der gaseitige Vordruck beträgt sowohl für das *n*-Butan/Stickstoff-Gemisch als auch für Stickstoff 3,5 bar.

Wasser wird über ein Verdampfersystem der [Fa. Bronkhorst](#) (Bezeichnung: [CEM](#)–, „Controlled Evaporating Mixing“) zudosiert. Dieses Verdampfersystem besteht aus einem Durchflussmesser ([Modell Liquiflow](#); Bezeichnung: CH1/F), einem 3-Wege-Gas/Flüssigkeit-Mischventil und einem mit dem Mischventil gekoppelten Verdampfer. Dem Durchflussmesser ist ein Vorratsbehälter vorgeschaltet, in dem sich das bidestillierte Wasser befindet. Um einen Durchfluss zu ermöglichen, ist der Vorratsbehälter mit einem Helium-Gaspolster belastet. Der Vordruck beträgt hierbei 2,5 bar. Das Mischventil ist über eine Steuerelektronik ([Serie Flowbus](#)) mit dem Flüssigkeitsdurchflussmesser gekoppelt, so dass die Regelung der zu verdampfenden Wassermenge direkt am Mischventil erfolgt. Im Verdampfer ist schließlich ein Temperaturregler (TIC1) integriert, der gewährleistet, dass es zu keinerlei Kondensation des Wasserdampfes kommt.

Die gesamte Strecke zwischen Verdampfer und Adsorptionsreaktor ist beheizt, um auch hier eine Kondensation des Wasserdampfes auszuschließen (Heizkreis 1). Die Regelung der Temperatur erfolgt dabei über den Sensor TIC2a, der am Reaktoreintritt positioniert ist. Zur Überprüfung des Temperaturprofils zwischen Verdampfer und Adsorptionsreaktor sind zusätzlich zwei Temperatursensoren (TI2b und TI2c) in die Anlage integriert. An beiden Messstellen liegt die Temperatur während der Versuche oberhalb der Regeltemperatur des Sensors TIC2a, so dass eine Kondensation zuverlässig ausgeschlossen werden kann.

2.3.4.2 Der Adsorptionsreaktor

Der Adsorptionsreaktor besteht aus drei doppelwandigen, aus Edelstahl gefertigten Teilen, die über Flanschverbindungen miteinander verschraubt sind.

Der untere Teil dient der Strömungsvergleichmäßigung. Dazu sind in dieses Unterteil Berlsättel mit einer Größe von ca. 0,5 mm eingefüllt. Im Gegensatz zu den beiden oberen Teilen ist das Innenrohr konisch geformt, um Strömungsablösungen im Bereich der Gaszufuhr zu vermeiden.

Der mittlere Teil ist der eigentliche Adsorptionsraum. Er hat einen Innendurchmesser von 35 mm. Während der Ober- und der Unterteil fest in die Anlage eingebunden sind, kann der Mittelteil zum Einfüllen bzw. zur Entnahme der Probe herausgelöst werden. Er ist gaseingangsseitig mit einer

Quarzfritte versehen, auf der im Versuch die Probenschüttung aufliegt. Gasausgangsseitig wird eine Klemmvorrichtung eingeführt, die zwei Funktionen erfüllt: Zum einen wird durch sie verhindert, dass es zu einem Probenaustrag aus dem Reaktionsraum in den Bereich der Gasanalyse hinein kommt, und zum anderen wird auf diese Weise die Schüttung fixiert, was für die Wiederholbarkeit der Messungen von Bedeutung ist (siehe Abschnitt 2.4.4.2).

Im oberen Teil des Reaktors ist schließlich ein Temperatur- und Feuchtesensor der Fa. Testo (Modell testo 650, Bezeichnung: MTIR1) zur Erfassung dieser beiden Messgrößen untergebracht. Unmittelbar vor der Reaktoraustrittsöffnung ist in Ergänzung zur weiter oben beschriebenen Klemmvorrichtung noch eine kleine Menge Quarzglaswolle befestigt, um die Möglichkeit eines Probenaustrags aus dem Reaktor in den Bereich der Gasanalyse weiter zu minimieren.

Etwas oberhalb des Reaktoraustritts ist außerdem ein Drucksensor der Fa. Greisinger electronic (Modell GMH 3150, Bezeichnung: PIR2) zur Messung und Einstellung des Adsorptionsdruckes in die Anlage integriert. Der gesamte Reaktor wird mittels eines Wasserbadthermostaten der Fa. Funke-Medingen (Modell UCP16; Sensor TIC3) thermostatiert. Er weist laut Herstellerangabe eine Temperaturkonstanz von $\pm 0,01$ K auf.

Um Kontrollmessungen bezüglich der Zusammensetzung des Prüfstoffgemisches am Gasanalytator zu ermöglichen, kann der Adsorptionsreaktor über eine Bypassstrecke umgangen werden. Dazu ist vor bzw. hinter dem Reaktor je ein 2/3-Wege-Magnetventil (MV1a und MV1b) in die Anlage integriert. Beide Ventile werden über eine Schalttafel elektrisch angesteuert.

2.3.4.3 Der Bereich der Gasanalyse

Der vom Adsorptionsreaktor kommende Stoffstrom wird vor dem Eintritt in den Analysator in zwei Teilströme aufgespaltet. Dies ist notwendig, um zu gewährleisten, dass bei allen Versuchen im Reaktor stets ein und derselbe Druck (Sensor PIR2) anliegt. Da die Anlage gegen den Umgebungsdruck gefahren wird und der Umgebungsdruck unvermeidbaren Schwankungen unterliegt ($p_U = (960 \pm 30)$ mbar), lassen sich diese Schwankungen durch die Aufteilung des Stoffstromes gut kompensieren.¹³ Die Regelung erfolgt über das Feindosierventil V1. Beide Teilströme werden über Kühlfallen geleitet. Im Falle des Teilstromes, der über den FTIR-Analysator geleitet wird, ist die Kühlfalle dem Analysator nachgeschaltet. Der Einsatz der Kühlfallen ist erforderlich, um eine Kondensation des Wasserdampfes in den am Anlagenausgang befindlichen Rotametern zu vermeiden. Letztere dienen lediglich der Überprüfung, ob, und wenn ja in welcher Größenordnung, ein Stoffstrom über den jeweiligen Strömungsweg anliegt.

Die Gasanalyse erfolgt mittels eines Fouriertransformation-Infrarot-Spektrometers (FTIR) der Fa. Temet Instruments (Modell DX-9600). Da die Infrarot-Spektroskopie selbst ein Standardverfahren in der Spurenanalytik geworden ist und in den letzten Jahren immer öfter zur Untersuchung von Adsorptionsprozessen eingesetzt wird [179,195,196,255,303,306], soll nicht auf deren Grundlagen eingegangen werden; auf die entsprechende Fachliteratur sei verwiesen (siehe z. B. [136,144]).

¹³Probleme bereiten diese Schwankungen nur bei sehr langer Versuchsdauer (s. a. Anhang A.3.3.4).

Einige technische Angaben zum Gerät erscheinen dennoch sinnvoll, um einen Vergleich mit Geräten anderer Hersteller zu ermöglichen:

- Die Messzelle (Volumen: 0,2 l) weist eine optische Weglänge von 2 m auf. Sie wird auf 75 °C temperiert (TIC5), um eine Kondensation des Wasserdampfes im Inneren derselben sicher ausschließen zu können.
- Es wird ein peltiergekühlter MTC-Detektor eingesetzt.
- Die Fenster der Messzelle und der Strahlteiler im Interferometer sind aus Bariumfluorid (BaF₂).
- Das Interferometer ist ein GICCOR-Interferometer (modifiziertes Genzel-Interferometer; Eigenentwicklung der [Fa. Temet Instruments](#)).
- Als Infrarotquelle dient Siliziumkarbid (SiC).
- Der analysierbare Wellenlängenbereich ist auf 950 bis 4000 cm⁻¹ beschränkt; die Auflösung der Spektren beträgt 8 cm⁻¹; die Abtastrate ist auf 10 Spektren pro Sekunde festgelegt.

2.3.5 Versuchsvorbereitung

Die Versuchsvorbereitung umfasste die Probenvorbereitung sowie das Treffen bestimmter Vorkehrungen an der Adsorptionsanlage und die Durchführung umfangreicher Kalibrierungen. Letzteres war für die Gewährleistung wiederholbarer Ergebnisse unumgänglich (s. a. Abschnitt 2.4.4.2). Auf alle drei Punkte soll nachfolgend eingegangen werden, wobei mit der Darstellung der Kalibriermaßnahmen begonnen wird.

2.3.5.1 Kalibrierung/Abgleich einzelner Anlagenkomponenten

Im Rahmen der Arbeit mussten alle verwendeten MFC rekaliert, die *n*-Butankonzentration der verwendeten Prüfgasgemische ermittelt, sowie Referenzspektren für den FTIR-Analysator aufgenommen werden. Eine ausführliche Beschreibung der einzelnen Kalibriervorgänge ist hier nicht möglich, da dies den Rahmen der Arbeit bei weitem übersteigen würde. Im Folgenden soll jedoch dargelegt werden, warum eine Rekalibrierung bzw. ein Abgleich erforderlich war und welche Methoden dabei zur Anwendung kamen.

Gas-MFC. Die Rekalibrierung der Gas-MFC war notwendig, weil im Verlauf der experimentellen Arbeiten festgestellt wurde, dass bei Verwendung unterschiedlicher MFC, jedoch gleicher Sollwertvorgabe des Volumenstromes an den MFC-Steuergeräten, unterschiedliche Druckverluste zwischen Adsorptionsreaktor und Umgebung gemessen wurden. Die Ursache dieser Abweichungen konnte nur eine fehlerhafte Kalibrierung der MFC sein, d. h. die vorgegebenen Volumenströme konnten nicht den tatsächlichen Volumenströmen entsprechen. Für die Neukalibrierung wurde ein primärer Standard zur direkten Volumenstrommessung genutzt ([Gerät DryCal DC2](#) der [Fa. Bios International](#)). Da mit diesem Standard nur der Volumenstrom unter Umgebungsbedingungen bestimmt werden kann, war zur Umrechnung auf Normbedingungen sowohl eine Temperatur- als auch eine Druckmessung erforderlich. Als Referenzsensoren für diese Messungen wurden die

Sensoren PIR2 (Druck) und MTIR1 (Temperatur) gewählt, da sie aufgrund ihrer Funktion als Messstellen für den Druck und die Temperatur im Adsorptionsreaktor auch als Bezugsbasis für die Durchführung und Auswertung der dynamischen Versuche dienen.

Im Ergebnis der Neukalibrierung konnte festgestellt werden, dass die Abweichungen zwischen vorgegebenem Sollwert und tatsächlichem Istwert bis zu 3 % betragen. Diese Abweichungen waren systematisch, d. h. die prozentuale Abweichung vom Sollwert war bei Verwendung eines MFC und Vorgabe unterschiedlicher Volumenströme stets nahezu konstant. Da bei einigen MFC der Istwert über dem Sollwert lag und bei anderen der Istwert unter dem Sollwert, betragen die Differenzen im Vergleich unterschiedlicher MFC sogar bis zu 5 %. Somit wurde durch die Rekalibrierung auch ein Abgleich aller Gas-MFC aufeinander erreicht.

Ergänzend sei angemerkt, dass für MFC mit einem geringen Maximalvolumenstrom (bis zu 6 l_N/h) eine zweite Kalibrieremethode zur Überprüfung der Neukalibrierung angewandt wurde: die Volumenstrommessung mittels Seifenfilmströmungsmesser. Der Vergleich der Ergebnisse beider Methoden ergab eine hervorragende Übereinstimmung.

Flüssigkeits-MFC. Die Kalibrierung des Flüssigkeits-MFC wurde durchgeführt, weil bei der Inbetriebnahme des Verdampfersystems deutlich wurde, dass die Dosierung der Wasserdampfmenge vordruckabhängig ist. Dies betrifft sowohl den gaseitigen als auch den flüssigkeitsseitigen Vordruck. Da die Werkskalibrierung bei anderen Vordrücken durchgeführt wurde, war eine Rekalibrierung am Einsatzort unerlässlich. Die Kalibrierung erfolgte mittels einer adsorptiv-gravimetrischen Methode: Durch Wägung wurde die in einem mittels Stoppuhr gemessenen Zeitintervall aus einem vorgegebenen Trägergasvolumenstrom heraus adsorbierte Wasserdampfmasse bestimmt und daraus der Massestrom des Wassers berechnet.

Konzentration an *n*-Butan in den Prüfgasflaschen. Im Verlaufe der experimentellen Arbeiten musste festgestellt werden, dass man nur eine ungenügende Wiederholbarkeit der Ergebnisse erzielen kann, wenn man mit unterschiedlichen Prüfgasflaschen arbeitet. Durch zahlreiche Tests konnte nachgewiesen werden, dass die Herstellerangabe zur *n*-Butankonzentration im Prüfgasgemisch zu ungenau war. Das im Folgenden beschriebene Vorgehen bei der Bestimmung der Konzentration an *n*-Butan in den verwendeten Gasflaschen erwies sich als die am besten geeignete Methode zur Sicherung der Wiederholbarkeit der Ergebnisse.¹⁴

Zwei Schritte waren notwendig. Zunächst wurde eine der insgesamt drei eingesetzten Gasflaschen willkürlich als Referenz festgelegt. In ähnlicher Weise wie bei der Kalibrierung des Flüssigkeits-MFC wurde mittels einer adsorptiv-gravimetrischen Methode die *n*-Butankonzentration aus der bei einem vorgegebenen Prüfgasvolumenstrom in einem mittels Stoppuhr gemessenen Zeitintervall adsorbierten *n*-Butanmasse berechnet. Hierbei erfolgte eine Dreifachmessung, um einen zuverlässigen Mittelwert bestimmen zu können. Darauf aufbauend wurde am FTIR-Analysator ein Referenzspektrum unter Verwendung der Referenzgasflasche aufgenommen. Die *n*-Butankonzen-

¹⁴Es wurde unter anderem auch die Konzentrationsbestimmung mittels Gaschromatographie in Betracht gezogen. Diese Methode lieferte jedoch bei Verwendung des institutseigenen Micro-GC nur sehr unzuverlässige und ungenaue Werte, was allerdings nicht auf die Methode an sich, sondern auf gerätetechnische Probleme zum Zeitpunkt der Untersuchungen zurückzuführen ist.

trationen in den anderen Gasflaschen wurden dann mit dem FTIR-Analysator unter Verwendung des Referenzspektrums bestimmt. Es wurde folglich ein „Abgleich der Gasflaschen“ durchgeführt.

FTIR-Gasanalysator. Entgegen den zuvor beschriebenen Kalibrierungen, deren Notwendigkeit bei Beginn der experimentellen Arbeiten nicht abzusehen war, war die Kalibrierung des FTIR-Analysators von vornherein eingeplant. Wie auch bei fast jedem anderen Analysengerät geht in die Messung die Gerätespezifität ein; die Erstellung von Referenzspektren für das Messgerät war somit unumgänglich. Auf eine genaue Erläuterung der Aufnahme von Referenzspektren sowie der Berechnung von Korrekturfaktoren, die die Nichtlinearitäten in den IR-Spektren, welche in Abhängigkeit von der Konzentration des zu kalibrierenden Stoffes auftreten, kompensieren, soll hier verzichtet werden, da diese Arbeitsschritte geräte- bzw. zumindest herstellerspezifisch sind.

2.3.5.2 Probenvorbereitung

Die Probenvorbereitung beschränkte sich auf eine Trocknung des Probenmaterials im Vakuumtrockenschrank bei einer Temperatur von 80 °C und einem Druck von ca. 5 mbar. Die Trocknungsdauer betrug 4 Stunden. Danach wurde die Probe bis zu ihrem Einsatz in einem mit Trockenmittel gefüllten Exsikkator gelagert. Als Trockenmittel wurden Trockenperlen der [Fa. Engelhard Process Chemicals](#) verwendet, die mit einem Farbindikator ausgestattet sind (Blau → Rosa).

2.3.5.3 Vorkehrungen an der Adsorptionsanlage

Die Vorkehrungen, die an der Anlage getroffen werden mussten, waren etwas umfangreicher. Im Folgenden sind sie stichpunktartig zusammengestellt, wobei nähere Erläuterungen zu den einzelnen Punkten gegeben werden:

- Temperierung des Adsorptionsreaktors auf Versuchstemperatur über den Wasserbadthermostaten bei einem Spülgasvolumenstrom, der dem im späteren Versuch eingestellten Volumenstrom entspricht. Als Referenztemperatur dient der am Sensor MTIR1 gemessene Wert und nicht etwa der Wert, der am Sensor des Wasserbadthermostaten (TIC3) abgelesen werden kann. Benötigte Zeitdauer: 1 Stunde.
- Temperierung des FTIR-Analysators auf die Analysentemperatur von 75 °C (Sensor TIC5). Benötigte Zeitdauer: 1 Tag.
- Abgleich der Temperatur des Heizkreises 2 (Sensor TIC4a) auf die Analysentemperatur des FTIR-Analysators (Sensor TIC5) zur Ausschließung bzw. Minimierung von Analysefehlern durch Temperaturunterschiede des zu vermessenden Stoffstromes vor und in der Messzelle des Analysators. Benötigte Zeitdauer: 1 Tag bei regelmäßiger Kontrolle der für den Sensor TIC4a angezeigten Temperatur.
- Einstellung der Temperatur des Heizkreises 1 entsprechend der Versuchstemperatur (5 bis 10 °C höher) und in Abhängigkeit vom Volumenstrom (Sensor TIC2a). Benötigte Zeitdauer: 1 Tag bei regelmäßiger Kontrolle der Temperatur am Sensor TIC2a.

- Spülung des Interferometers des FTIR-Analysators mit „technischem Stickstoff“ bei einem Volumenstrom von ca. 90 l_N/h. Benötigte Zeitdauer: 1 Tag; die Spülung erfolgte auch während der Versuche.
- Wurden zwischen zwei Versuchen MFC ausgetauscht, so war ein Aufwärmen der neu eingebauten MFC auf Betriebstemperatur notwendig; selbiges galt, wenn die Steuergeräte stromlos waren. Benötigte Zeitdauer: 45 Minuten (Herstellerangabe).

Die Punkte 2 bis 5 waren vor allem bei der Inbetriebnahme der Anlage von Bedeutung; sie wurden bis zur Beendigung aller durchgeführten Versuche aufrechterhalten.

2.3.6 Versuchsprogramm und weitere Versuchsbedingungen

Die Versuche am Festbettreaktor beschränkten sich auf die Untersuchung einer speziellen Aktivkohle (G-BAC) bei einer einzigen Versuchstemperatur ($\vartheta = 30\text{ °C}$). Variiert wurden der *n*-Butan gehalt $x_{(B)}$ und die relative Feuchte U des Prüfstoffstromes. In Tabelle 2.5 sind die durchgeführten Einkomponenten- und Koadsorptionsversuche zusammengestellt. Der Adsorptionsdruck wurde stets auf 1035 mbar eingestellt. Der Prüfstoffvolumenstrom betrug unabhängig von der Zusammensetzung des Gemisches 180 l_N/h (Reaktorinnendurchmesser: $d_R = 3,5\text{ cm}$; Leerrohrgeschwindigkeit: $u_L \approx 5,6\text{ cm/s}$), um in der Versuchsauswertung die Veränderungen in den Durchbruchskurven der Komponenten Wasserdampf bzw. *n*-Butan bei Variation der Konzentration der jeweiligen Komponente analysieren und interpretieren zu können. Aus demselben Grund wurde in allen Versuchen mit einer Aktivkohleeinwaage von $m_{AK} \approx 2,5\text{ g}$ gearbeitet; dies entspricht einer Schütthöhe von ca. 0,44 cm. Die Kontaktzeit des Gases mit der Schüttung betrug demzufolge 0,03 s.

2.3.7 Versuchsdurchführung

Da die Versuchsdurchführung speziell auf die hier genutzte Versuchsanlage zugeschnitten ist und keinerlei allgemein gültige Aussagen enthält, ist ein Versuchsablaufplan, der alle wesentlichen Schritte der Versuchsdurchführung beinhaltet, in Anhang A.1.2 dargestellt.

2.3.8 Versuchsauswertung

Die Auswertung der Versuche zur dynamischen Adsorption beinhaltete zum einen die Berechnung der Gleichgewichtsbeladungen der Aktivkohle bezüglich *n*-Butan und Wasserdampf, wobei die Beladungen sowohl aus der Durchbruchskurve als auch aus der Rückwaage der eingesetzten Aktivkohlemasse ermittelt wurden. Zum anderen war der Partial- bzw. der Relativdruck der beiden Adsorptive zu bestimmen. Alle Berechnungsvorschriften sind der besseren Übersichtlichkeit wegen zusammen mit der Fehlerrechnung in Anhang A dargestellt.

Tabelle 2.5. Übersicht über die Versuche zur Einkomponenten- und zur Koadsorption von *n*-Butan und Wasserdampf

| <i>n</i> -Butangehalt $x_{(B)}$ in [ppm] | relative Feuchte U in [%] | | | | | | |
|--|-----------------------------|----|----|----|----|----|----|
| | 0 | 45 | 55 | 65 | 75 | 85 | 93 |
| 0 | – | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 80 | ✓ | – | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 240 | ✓ | – | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 700 | ✓ | – | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 1800 | ✓ | – | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 3500 | ✓ | – | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |

2.4 Fehlerbetrachtung

In den folgenden Abschnitten sollen die für experimentelle Arbeiten unerlässlichen Angaben zur Fehlerbetrachtung dargelegt werden. Dies schließt einerseits Angaben zur Reproduzierbarkeit und andererseits Angaben zur zufälligen Messunsicherheit ein. In den Ausführungen zur Ermittlung der zufälligen Messunsicherheit wird zwischen der Anwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes sowie der Durchführung und Auswertung von Wiederholversuchen unterschieden. Diese Unterscheidung ist notwendig, weil man im Falle der Anwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes auf die dynamische Festbettmethode zu sehr zweifelhaften Schlussfolgerungen bezüglich der Verbesserung der Messgenauigkeit der Methode gelangt, was unweigerlich zu ebenso zweifelhaften Aussagen über die Messgenauigkeit der Methode führt; die Durchführung und Auswertung von Wiederholversuchen erscheint hier sinnvoller. In einem zusätzlichen Abschnitt wird auf die Bedeutung der Ergebnisse der Fehlerbetrachtung für die ingenieurtechnische Praxis eingegangen. Dies beinhaltet unter anderem Empfehlungen für die Anwendung von Isothermendaten des Adsorptionssystems Wasserdampf/Aktivkohle. Einleitend sollen zunächst aber einige der verwendeten Begriffe, wie z. B. die Begriffe Reproduzierbarkeit und Wiederholbarkeit, erklärt werden. Diese Begriffsklärung ist unbedingt erforderlich, um Missverständnisse zu vermeiden, denn einige dieser Begriffe werden in der Literatur in zum Teil sehr deutlich voneinander verschiedener Art und Weise gebraucht. Als Beispiel sei auf das schon etwas ältere Buch von Doerffel [89] verwiesen, in dem die bereits genannten und mittlerweile unterschiedlich definierten Begriffe Reproduzierbarkeit und Wiederholbarkeit im gleichen Sinne verwendet werden.

2.4.1 Begriffsklärung und Vorbemerkungen

Genauigkeit und Messunsicherheit. Unter dem Begriff Messunsicherheit werden sowohl alle zufälligen als auch alle systematischen Messabweichungen zusammengefasst. Die Messunsicherheit ist das berechenbare Intervall, in welchem das Messergebnis vom „wahren“ Wert der gemessenen Größe abweicht [137,362]. Die Messunsicherheit ist somit ein quantitatives Maß, dem

als qualitatives Maß die Genauigkeit zugeordnet ist. Eine Methode für die man eine sehr kleine Messunsicherheit berechnet, ist demnach eine genaue Methode. Gottwald u. a. [137] weisen darauf hin, dass in der Literatur die Begriffe Messunsicherheit und zufällige Messunsicherheit oftmals gleichgesetzt werden; der Nachweis einer kleinen (zufälligen) Messunsicherheit, z. B. mit Hilfe des Fehlerfortpflanzungsgesetzes, wird dann als ein Maß für die Genauigkeit der Methode angesehen. Wie die Autoren weiterhin betonen, ist dies jedoch nicht korrekt, denn in diesem Falle würde man stillschweigend davon ausgehen, dass der systematische Fehler gegen null geht, ohne nachgewiesen zu haben, dass dies tatsächlich der Fall ist. Bevor man also eine Aussage über die Genauigkeit einer Methode treffen kann, muss man zunächst entweder nachweisen, dass die systematische Messunsicherheit der angewandten Methode gegen null geht, dass die Methode also richtige Werte liefert, oder man muss einen konkreten Zahlenwert für die systematische Messunsicherheit angeben können.

Richtigkeit, systematische Messunsicherheit und Reproduzierbarkeit. Richtigkeit ist ein qualitatives Maß für die systematische Messunsicherheit; ist die systematische Messunsicherheit klein, so kann die Methode als richtig angesehen werden [137]. Gottwald u.a. [137] schreiben in ihrer Erläuterung zum Begriff Richtigkeit: „Die beste Näherung [für die Richtigkeit einer Messmethode] erhält man, wenn die gleiche Größe nach unterschiedlichen Methoden bestimmt wird.“ Angaben darüber, ob eine Methode richtig ist oder nicht, sollten demzufolge immer auf dem Vergleich von Messergebnissen basieren, die bei Anwendung unterschiedlicher Messmethoden ermittelt wurden. Diese Definition ist Teil der Definition des Begriffes Reproduzierbarkeit, denn unter letztgenanntem Begriff versteht man das Ausmaß der Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Messung derselben Messgröße (am selben Messobjekt) unter veränderten Bedingungen, was unter anderem auch die Wahl einer anderen Messmethode einschließt [362]. Demzufolge darf man den Begriff Reproduzierbarkeit als Synonym für Richtigkeit verwenden und im weiteren Text wird davon vor allem aus stilistischen Gründen auch Gebrauch gemacht.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass es derzeit kein allgemein anerkanntes Referenzverfahren zur Bestimmung von Adsorptionsisothermen gibt. Aussagen zur Richtigkeit einer Methode zur Isothermenbestimmung können daher vorerst nur auf dem Vergleich möglichst unterschiedlicher Methoden basieren. Im vorliegenden Fall werden die Ergebnisse von Untersuchungen mittels dynamischer Festbettmethode einerseits und statischer Methoden andererseits gegenübergestellt.

Präzision, zufällige Messunsicherheit und Wiederholbarkeit. Der Begriff Präzision gibt auf qualitativer Ebene wieder, in welchem Maße Messwerte um ihren Mittelwert streuen [136]. Das entsprechende quantitative Maß ist die zufällige Messunsicherheit [136]. Eine Methode ist präzise, wenn die Streuung (die zufällige Messunsicherheit) gering ist. Die zufällige Messunsicherheit kann auf unterschiedliche Weise ermittelt werden. Die wohl am häufigsten genutzte Möglichkeit ist die Anwendung des bereits erwähnten Fehlerfortpflanzungsgesetzes (siehe z. B. [93,359]). Eine zweite Möglichkeit zur Ermittlung der zufälligen Messunsicherheit stellt die Durchführung und Auswertung von Wiederholversuchen dar. In der vorliegenden Arbeit werden die Begriffe Wiederholversuch und Wiederholbarkeit verbunden, und zwar in der Weise, dass der Wiederhol-

versuch dem Nachweis und der Beurteilung der Wiederholbarkeit einer Messung dient.¹⁵ Unter dem Begriff Wiederholbarkeit versteht man wiederum das Ausmaß der Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen zeitlich kurz aufeinander folgender Messungen derselben Messgröße (am selben Messobjekt) unter der Bedingung, dass dasselbe Messverfahren angewandt und dieselbe Messeinrichtung unter denselben Anwendungsbedingungen benutzt wird; außerdem muss dieselbe Person die Messungen an demselben Messort durchführen [3,138,186,362]. Da der Begriff Wiederholbarkeit, ebenso wie der Begriff Präzision, nur eine rein qualitative Aussage beinhaltet, werden beide Begriffe in der vorliegenden Arbeit im gleichen Sinne verwendet; eine gut wiederholbare Messung ist gleichzeitig eine präzise Messung.

Es muss darauf hingewiesen werden, dass bei den hier durchgeführten Adsorptionsmessungen an Aktivkohlen ein wesentlicher Aspekt der Definition des Begriffes Wiederholbarkeit nicht erfüllt werden kann: Es kann nicht dieselbe Messgröße am selben Messobjekt, also die Beladung einer bestimmten Aktivkohleprobe, in einem Wiederholversuch betrachtet werden. Grund hierfür ist, dass nicht gewährleistet werden kann, dass eine zweite Aktivkohleprobe exakt dieselben Struktureigenschaften aufweist wie die erste Probe. Ebenso wenig kann und darf man davon ausgehen, dass eine Aktivkohleprobe (nach einer Regenerierung) bei abermaliger Verwendung im Wiederholversuch noch genau die gleichen Struktureigenschaften hat, wie im Erstversuch, denn die Struktureigenschaften von Aktivkohlen können sich während des Adsorptionsprozesses verändern (siehe hierzu z. B. [354,383]). Ein zweites Problem, auf das aufmerksam gemacht werden soll, besteht bezüglich der Versuche an der dynamischen Festbettadsorptionsanlage darin, dass zwischen den Wiederholversuchen die Prüfgasflasche und die Trägergasflasche ausgetauscht werden mussten. Streng genommen ist somit auch die Forderung nach Verwendung ein und derselben Messeinrichtung nicht erfüllt. Da jedoch alle anderen Bedingungen eingehalten wurden, sollen die Betrachtungen in Abschnitt 2.4.4 als Betrachtungen zur Wiederholbarkeit der Versuche angesehen werden.

In Folgeuntersuchungen wären beide Aspekte zu bedenken, und es sollten weitere Untersuchungen zur Wiederholbarkeit eingeplant werden. Hierzu müsste ein geeignetes, möglichst zertifiziertes Referenzmaterial ausgewählt werden, z. B. ein Zeolith [53]. Dies gilt sowohl für die statische Exsikkator- als auch für die dynamische Festbettmethode. Darüber hinaus müssten bei der Festbettmethode geeignete Versuchsbedingungen (Volumenstrom, Adsorptionstemperatur und -druck, Adsorbensmasse) festgelegt werden, so dass mit ein und derselben Prüfgasflasche und ein und derselben Spül- und Trägergasflasche gearbeitet werden kann. Das Spül-/Trägergas sollte eine möglichst hohe Reinheit haben (5.0 oder höher). Eine 6fach-Messung wäre für eine statistische Auswertung erforderlich (vgl. [186]) und es sollte bei mindestens drei verschiedenen Prüfstoffkonzentrationen/-partialdrücken gearbeitet werden.

2.4.2 Zur Reproduzierbarkeit der Ergebnisse

Die Betrachtungen zur Reproduzierbarkeit der Messergebnisse sind auf die Einkomponentenadsorption beschränkt, da für Betrachtungen zur Gemischadsorption kein Datenmaterial zur Verfügung stand.

¹⁵Adunka [3] zufolge werden auch Versuche zur Reproduzierbarkeit (und zur Vergleichbarkeit) als Wiederholversuche bezeichnet. Da diese Begriffsbildung jedoch nicht konsequent genug erscheint, werden Versuche, die dem Nachweis der Reproduzierbarkeit/Richtigkeit dienen, nachfolgend als Reproduzierbarkeits- oder Reproduktionsversuche bezeichnet.

2.4.2.1 *n*-Butanadsorption

Neben den Ergebnissen, die nach der dynamischen Festbettmethode ermittelt wurden, konnten für einen Vergleich Isothermendaten der *n*-Butanadsorption an der Aktivkohle G-BAC genutzt werden, die von Linders [205] veröffentlicht wurden.¹⁶ Der Autor wandte eine statische, volumetrisch-gaschromatographische Methode an. Die Isothermendaten wurden – ebenso wie in der vorliegenden Arbeit – bei einer Adsorptionstemperatur von 30 °C bestimmt. Die in den beiden Untersuchungen ermittelten Ergebnisse sind in Abbildung 2.3 gegenübergestellt. Da nicht bei den gleichen *n*-Butankonzentrationen gemessen wurde, ist zur besseren Orientierung der Isothermenverlauf für die mittels Festbettmethode bestimmten Beladungswerte angegeben. Die Kurve basiert auf einer Anpassung mit dem Isothermenmodell von Tóth (siehe Abschnitt 4.2.1); die prozentualen Abweichungen beziehen sich auf den mit der Isothermengleichung berechneten Wert. Anhand

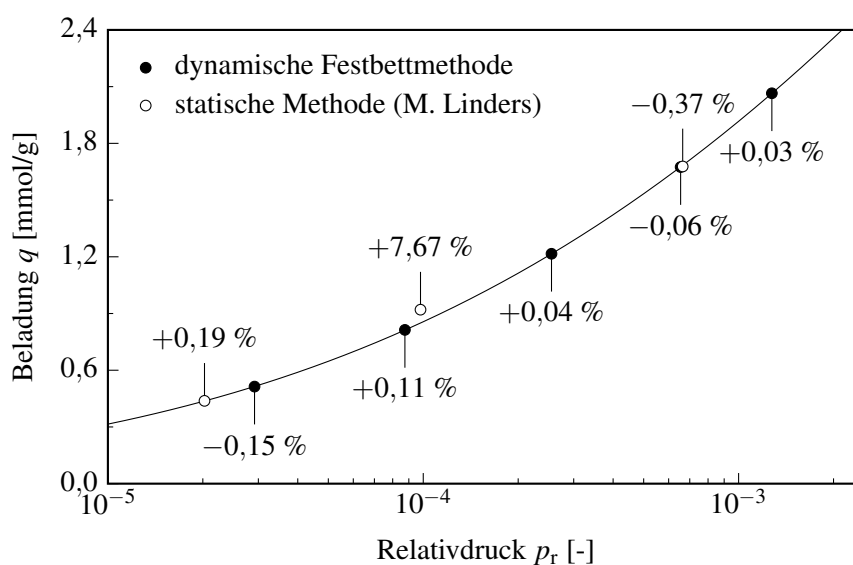


Abbildung 2.3. Vergleich der mittels dynamischer Festbettmethode und der von Linders [205] mittels einer statischen Methode bestimmten *n*-Butanadsorptionsisothermen an der Aktivkohle G-BAC bei einer Temperatur von 30 °C

der Abbildung wird deutlich, dass man mit den beiden Methoden Ergebnisse ermittelt, die in guter Übereinstimmung stehen. Man könnte die deutliche Abweichung von knapp 8 % beim mittleren Isothermenpunkt von Linders kritisieren, aber man muss zweierlei bedenken. Zum einen wurde eine Aktivkohle untersucht, die zwar nach dem gleichen Verfahren hergestellt wurde, die aber aus einer anderen Produktionscharge stammt; Unterschiede bezüglich der Porenstruktur können daher nicht ausgeschlossen werden.¹⁷ Zum anderen kann man der Arbeit von Linders entnehmen, dass in einem Wiederholversuch mit der von ihm angewandten Methode durchaus absolute Abweichungen von bis zu 0,2 mmol/g (≈ 15 % bezogen auf den absoluten Messwert) auftreten können.¹⁸

¹⁶In der zitierten Arbeit wird die G-BAC als Kureha bezeichnet. Kureha ist der Name des Produzenten der G-BAC.

¹⁷Die Tatsache, dass mit unterschiedlichen Produktionschargen der Aktivkohle gearbeitet wurde, kann selbstverständlich auch zu Ungunsten beider Methoden ausgelegt werden, da man gerade aufgrund dieser Tatsache nicht sicher sein kann, ob die Übereinstimmung zwischen beiden Methoden wirklich so gut ist, wie in Abbildung 2.3 dargestellt. In Folgearbeiten wären daher weitere Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit einzuplanen.

¹⁸Gemessen für *n*-Hexan an der Aktivkohle Norit R3 bei $p_r \approx 10^{-5}$ und $\vartheta = 30$ °C (siehe S. 43 in [205]).

Vergleicht man die Ergebnisse zusätzlich mit Angaben von Voss [387], der in seiner Arbeit ebenfalls Ergebnisse von Vergleichsmessungen anführt und für die Adsorption von CHF_3 an einem Zeolithen des Typs MS 5A Abweichungen von bis zu 5 % feststellt, so erscheint der Wert von 8 % durchaus realistisch für Aktivkohlen, wenn man bedenkt, dass für Zeolithe – Struktur und Aufbau dieser Adsorbentien sind bekannt – weniger starke Variationen in der Porenstruktur und folglich auch in den Isothermendaten zu erwarten sind. Es sei angefügt, dass der Arbeit von Voss nicht eindeutig entnommen werden kann, ob mit einem zeolithischen Material gearbeitet wurde, dass aus ein und derselben oder aus unterschiedlichen Produktionschargen stammte.

Akzeptiert man, dass die Abweichungen in der Aktivkohlestruktur nicht gravierend sind, so spricht die gute Übereinstimmung für die Richtigkeit beider Methoden. Für die weiteren Betrachtungen wird deshalb davon ausgegangen, dass bei der Bestimmung von Isothermendaten für *n*-Butan mittels der dynamischen Festbettmethode keine systematischen Abweichungen auftreten und die Methode demzufolge richtige Messwerte liefert.

2.4.2.2 Wasserdampfadsorption

Die Wasserdampfadsorption an der Aktivkohle G-BAC wurde in der vorliegenden Arbeit sowohl mittels statischer ($\vartheta = 23\text{ °C}$) als auch dynamischer Methode ($\vartheta = 30\text{ °C}$) untersucht. Daher kann – im Gegensatz zu den Betrachtungen für die *n*-Butanadsorption – ein Vergleich der Ergebnisse beider Methoden bei Nutzung derselben Aktivkohlecharge erfolgen (Abbildung 2.4). Wie man anhand der Darstellung erkennt, ist der Trend des Isothermenverlaufes zwar durchaus sehr ähnlich – in beiden Fällen werden Typ-V-Isothermen ermittelt –, es bestehen jedoch deutliche Unterschiede bezüglich des Anstiegsbeginns der jeweiligen Isotherme, der Beladungen im Anstiegsbereich sowie den Werten im Bereich der Sättigungbeladung. Sucht man nach einer Erklärung für die unterschiedlichen Isothermenverläufe, so kommt als Ursache zunächst einmal die Ad-

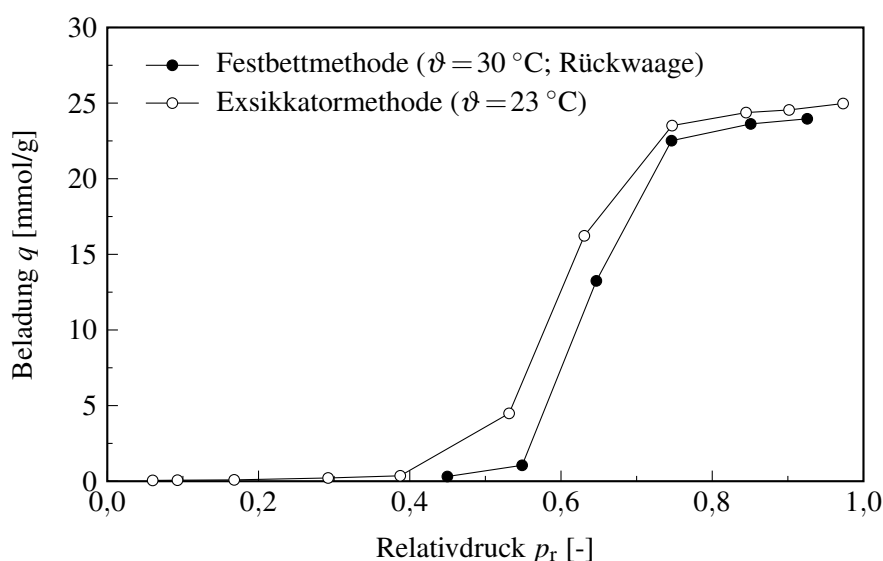


Abbildung 2.4. Vergleich der mittels Exsikkator- und Festbettmethode bestimmten Wasserdampfadsorptionsisothermen an der Aktivkohle G-BAC

sorptionstemperatur in Frage. Der geringe Temperaturunterschied von 7 K kann aber keine derart entscheidende Rolle spielen, denn wie man den Veröffentlichungen von Alcañiz-Monge u. a. [8] sowie Harding u. a. [146] entnehmen kann, führt selbst ein Temperaturunterschied von 25 K nur zu minimalen Veränderungen im Isothermenverlauf; die Abweichungen liegen in beiden zitierten Untersuchungen im Schwankungsbereich der zufälligen Messunsicherheit. Eine weitere Ursache könnte die Vorbehandlung der Probe sein, denn der Verlauf der Wasserdampfisotherme ist stark von der Wahl der Bedingungen bei der Probenvorbereitung (Druck, Temperatur) abhängig [9,147]. In den hier durchgeführten Untersuchungen wurden die Proben jedoch stets in gleicher Weise vorbehandelt, so dass die zu beobachtenden Unterschiede auch nicht auf die Probenvorbereitung zurückgeführt werden können. Schließlich besteht noch die Möglichkeit, dass die Unterschiede im Isothermenverlauf durch Fehler bedingt sind, die bei der jeweiligen Messung gemacht wurden. Da die Ergebnisse beider Methoden gut wiederholbar sind (siehe Abschnitt 2.4.4.1), kann es sich nicht um zufällige Messabweichungen handeln und weil die Experimente mit großer Sorgfalt durchgeführt wurden, können grobe Fehler ebenso ausgeschlossen werden. Die Fehler müssten also systematischer Natur sein. Für die dynamische Festbettmethode wurde bereits im vorherigen Abschnitt nachgewiesen, dass keine (starken) systematischen Messabweichungen auftreten. Bei der statischen Exsikkatormethode kommen als systematische Fehlerquellen jedoch nur die Versuchstemperatur und die relative Feuchte bei der Messung in Frage. Vor allem die deutlichen Differenzen am Beginn des Anstiegs der Typ-V-Isotherme lassen sich auf diese Weise nicht begründen; die zu beobachtenden Abweichungen müssen folglich andere Ursachen haben.

Arbeitet man die Literatur zum Thema Wasserdampfadsorption durch, so findet man, dass auch Vagner u. a. [379] von derart unterschiedlichen Isothermenverläufen beim Vergleich von Ergebnissen der Wasserdampfadsorption nach einer statischen und einer dynamischen Methode berichteten; die Autoren verwendeten ebenfalls ein und dieselbe Aktivkohlecharge. Lodewyckx [210] stellte darüber hinaus sogar fest, dass deutliche Unterschiede beim Vergleich der Ergebnisse zweier dynamischer Methoden auftreten können, wenn die Versuchsbedingungen jeweils andere sind (Strömungsgeschwindigkeit, Versuchsdauer, Anströmung usw.). Einschränkend ist zwar anzumerken, dass die Trends in den beiden zitierten Arbeiten sowie der hier durchgeführten Untersuchung jeweils andere sind, aber aufgrund der bisher gewonnenen Erkenntnisse kann man trotz allem festhalten, dass der Verlauf der Wasserdampfisotherme stark von den gewählten Versuchsbedingungen abhängt.¹⁹ In Übereinstimmung hiermit steht auch eine Anmerkung in der Arbeit von Lodewyckx [210], denn der Autor stellt fest, dass die mit zwei unterschiedlichen Messgeräten bestimmten Wasserdampfisothermen in guter Übereinstimmung stehen ($\pm 5\%$), wenn die gleiche Messmethode bei gleichen Versuchsbedingungen angewandt wird.²⁰

Die wahrscheinlich naheliegendsten Ansätze zur Begründung der auftretenden Differenzen liefert die Betrachtung der Versuchszeiten. Bei der statischen Methode ist die Aktivkohleprobe sieben Tage einer bestimmten relativen Feuchte ausgesetzt – bei der dynamischen Festbettmethode beträgt

¹⁹Dass die Versuchsbedingungen einen Einfluss auf das Gleichgewicht haben können, ist im Übrigen kein Phänomen der Wasserdampfadsorption an Aktivkohle, sondern wird auch bei anderen Adsorptionssystemen beobachtet; siehe z. B. Persichini [277] oder Karpowicz u. a. [174].

²⁰Vgl. hierzu auch die Herstellerangaben zu den von Lodewyckx verwendeten Messgeräten der Firmen [Hiden Analytical](#) [152] und [VTI](#) [389].

die Versuchszeit bei niedrigen relativen Feuchten dagegen weniger als eine Stunde. Aufgrund der wesentlich längeren Versuchsdauer könnte es bei Anwendung der statischen Exsikkatormethode zum einen zu chemischen Reaktionen zwischen den Wasserdampfmolekülen und der Aktivkohleoberfläche kommen [287], wodurch sich die Anzahl der funktionellen Oberflächengruppen erhöhen würde und eine stärkere Wasseraufnahme bereits bei geringen relativen Feuchten festzustellen wäre. Zum anderen könnte die Bildung von Wasserclustern an den funktionellen Oberflächengruppen ein sehr stark diffusionslimitierter und somit – ebenso wie die chemische Reaktion – ein stark zeitabhängiger Vorgang sein, der im dynamischen Versuch messtechnisch nicht mehr erfasst werden kann, weil er zu langsam abläuft. Dies setzt jedoch voraus, dass der Mechanismus der Adsorption von Wassermolekülen an den funktionellen Oberflächengruppen der Aktivkohle nicht der einzige bei der Wasserdampfadsorption auftretende Mechanismus ist. Ein weiterer, von Lodewyckx [210] vorgeschlagener Erklärungsansatz ist, dass die Diffusion von Wassermolekülen in die Submikroporen der Aktivkohle (sofern sie vorhanden sind) nur sehr langsam abläuft und dass bei der dynamischen Methode die Füllung der Submikroporen messtechnisch nicht erfasst werden kann. Welche dieser drei Erklärungen am wahrscheinlichsten ist, soll hier nicht eingehender diskutiert oder gar entschieden werden. Wichtig ist einzig und allein, dass Differenzen auftreten, die durch unterschiedliche Versuchszeiten begründbar sind.

Zusammenfassend kann man festhalten, dass der Nachweis der Reproduzierbarkeit für Wasserdampfadsorptionsmessungen an Aktivkohlen nicht erbracht werden kann, wenn in den Methoden nicht zumindest ähnliche Versuchsbedingungen hinsichtlich der An- und Durchströmung der Adsorbensschüttung eingehalten werden können. Da kein anderweitiges Datenmaterial für das System Wasserdampf/G-BAC zur Verfügung steht, können derzeit keine Aussagen zur Richtigkeit der beiden hier angewandten Methoden in Bezug auf die Bestimmung von Wasserdampfisothermen gemacht werden.

2.4.3 Anmerkungen zur Anwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes

Die Ausführungen zur Anwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes sind zunächst auf das Notwendigste beschränkt; es soll vorerst nur aufgezeigt werden, welche Probleme bei der Anwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes auf die dynamische Festbettmethode auftreten. Genauere Angaben zur Berechnung und zur Größenordnung des Fehlers sowie eine Diskussion der Fehlerquellen und Vorschläge zur Verbesserung der Versuchsanlage sind im Anhang A.3 zu finden. Dort wird auch auf die statische Exsikkatormethode eingegangen.

In der zugänglichen Literatur zum Thema der Bestimmung von Isothermen wird bei der Diskussion der dynamischen Festbettmethode oftmals betont, dass die Genauigkeit der Bestimmung der Isothermenpunkte – aufgrund der indirekten Ermittlung der Beladung aus der Stoffbilanz – weniger hoch ist als bei anderen Methoden [95,113,359]. Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, dass die Methode richtige Werte liefert. Die Aussage, dass die Genauigkeit nur gering ist, muss also auf einen verhältnismäßig großen zufälligen Fehler zurückzuführen sein. Eine Möglichkeit den zufälligen Fehler zu bestimmen, besteht in der Anwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes [137,359]. Da das Fehlerfortpflanzungsgesetz auch genutzt werden kann, um den Einfluss der

Messunsicherheit verschiedener Messgrößen auf den Gesamtfehler zu ermitteln und anhand dieser Analyse das betreffende Messsystem bzw. die Messmethode zu verbessern [137], muss die Anwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes zu sinnvollen Aussagen führen. Im Falle der dynamischen Festbettmethode gelangt man jedoch zu folgender Aussage, deren Zustandekommen in Anhang A.3.3 eingehend erläutert wird: Der Fehler der Messung ist umso größer, je mehr Messpunkte in der Durchbruchskurve aufgenommen bzw. ausgewertet werden. Diese Aussage beinhaltet, dass die Unsicherheit bei der Bestimmung von Isothermendaten aus Durchbruchskurven durch die Aufnahme möglichst weniger Messpunkte in der DBK verringert werden kann. Eine derartige Aussage ist aber nicht sinnvoll. Um dies zu verdeutlichen, sei ein Quervergleich zur numerischen Mathematik gestattet.

Da die Berechnung der Gleichgewichtsbeladung aus der DBK einer Integration entspricht [95, 113, 359], kann man die Messpunkte der Durchbruchskurve auch als Stützstellen der zu integrierenden Funktion auffassen. Die oben getroffene Aussage führt zu dem Schluss, dass eine Erhöhung der Anzahl der Stützstellen zu einer Verschlechterung der numerischen Genauigkeit bei der Integration führt. Wie man sich jedoch sehr leicht bildhaft vorstellen kann, ist genau das Gegenteil der Fall: Eine numerische Integration wird immer ein umso exakteres Ergebnis liefern, je mehr Stützstellen bei der Berechnung vorgegeben werden. Dies muss so sein, da durch die Erhöhung der Stützstellenanzahl eine immer bessere Wiedergabe des zu integrierenden „wahren“ Funktionsverlaufes erreicht wird.

Die wesentliche Aussage der durchgeführten Fehlerrechnung lautet somit: Von der Anwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes auf die dynamische Festbettmethode zur Bestimmung der Messunsicherheit der berechneten Beladung ist abzuraten, da man aus den Ergebnissen keine sinnvollen Aussagen zur Verbesserung der Messgenauigkeit ableiten und folglich auch keine sinnvollen Ergebnisse zur Beurteilung der Qualität der Messung gewinnen kann. Dies hat auch Konsequenzen für den Vergleich der Genauigkeit von Ergebnissen, die nach der Festbettmethode und nach einer beliebigen anderen Methode ermittelt wurden. Da die Anwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes auf die dynamische Festbettmethode nicht zu sinnvollen Aussagen führt, kann ein Vergleich der Genauigkeit beider Methoden nicht anhand von Ergebnissen erfolgen, die auf der Anwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes beruhen. Stattdessen sollte man, wie im nächsten Abschnitt dargestellt, für beide Methoden Wiederholversuche durchführen.

2.4.4 Zur Wiederholbarkeit der Versuche

2.4.4.1 Statische Exsikkatormethode

Die Ergebnisse zweier Isothermenbestimmungen für die Aktivkohle G-BAC sind in Abbildung 2.5 grafisch dargestellt; in Tabelle 2.6 sind die konkreten Zahlenwerte wiedergegeben. Die Versuche wurden mit zwei unterschiedlichen Teilproben ein und derselben Charge und zu unterschiedlichen Zeiten (keine simultane Doppelbestimmung) durchgeführt. Sowohl anhand der Abbildung als auch anhand der Tabelle erkennt man gut, dass im Wiederholversuch Beladungswerte ermittelt wurden, die mit denen des Erstversuches nahezu identisch sind. Die Zahlenwerte für die Diffe-

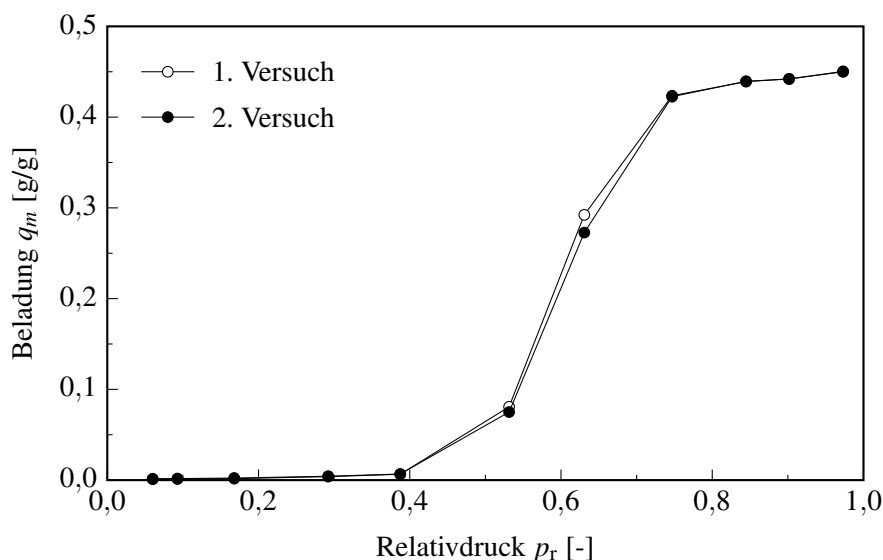


Abbildung 2.5. Ergebnisse eines Wiederholversuches für die Wasserdampfadsorption mittels statischer Exsikkatormethode am Beispiel der Aktivkohle G-BAC

Tabelle 2.6. Zur Wiederholbarkeit der Versuche zur Wasserdampfadsorption mittels statischer Exsikkatormethode

| Bereich | relative Feuchte U [%] | Beladung | | Differenz $m_1 - m_2$ [g/g] |
|---------------------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|
| | | 1. Versuch m_1 [g/g] | 2. Versuch m_2 [g/g] | |
| unterhalb des Anstiegs | 6,0 | 0,0010 | 0,0015 | -0,0005 |
| | 9,3 | 0,0012 | 0,0017 | -0,0005 |
| | 16,8 | 0,0016 | 0,0023 | -0,0007 |
| | 29,2 | 0,0039 | 0,0043 | -0,0004 |
| | 38,7 | 0,0065 | 0,0067 | -0,0002 |
| Anstieg | 53,1 | 0,0808 | 0,0750 | 0,0058 |
| | 63,1 | 0,2923 | 0,2728 | 0,0195 |
| | 74,7 | 0,4236 | 0,4225 | 0,0011 |
| Sättigung | 84,5 | 0,4391 | 0,4395 | -0,0004 |
| | 90,2 | 0,4422 | 0,4419 | 0,0003 |
| | 97,3 | 0,4499 | 0,4505 | -0,0006 |

renzen bei beiden Versuchen verdeutlichen außerdem, dass die Abweichungen zwischen Erst- und Wiederholversuch in etwa in der Größenordnung der Messunsicherheit der verwendeten Analysenwaage liegen ($u(m) = 0,0004$ g); hiervon ausgenommen sind lediglich die Messpunkte, die im Anstiegsbereich der Typ-V-Isotherme liegen. Die unter- und oberhalb des Anstiegs auftretenden Abweichungen können also auf die Präzision der Waage zurückgeführt werden. Warum die Differenzwerte bei niedrigen relativen Feuchten ($\leq 38,7$ %) im Gegensatz zu den Werten bei hohen relativen Feuchten ($\geq 84,5$ %) stets ein negatives Vorzeichen haben – was zu der Schlussfolgerung führen würde, dass die Abweichungen im Niedrigfeuchtebereich systematischer Natur sind – kann

hier nicht geklärt werden. Das gleiche Phänomen war auch bei der Untersuchung anderer Aktivkohlen zu beobachten, und zwar selbst für den Fall, dass eine Doppelbestimmung innerhalb einer Versuchsreihe gemacht wurde, wenn also 2×11 Proben zur gleichen Zeit untersucht wurden und somit den exakt selben Versuchsbedingungen ausgesetzt waren. Die im Anstiegsbereich auftretenden, stärkeren Abweichungen zwischen Erst- und Wiederholversuch lassen sich im Gegensatz dazu gut erklären. Sie sind mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit dadurch zu begründen, dass im Wiederholversuch mit neuen Aktivkohleproben gearbeitet wurde. Wie in Abschnitt 3.4.7.3 noch dargestellt werden wird, ist die Lage des Anstiegs der Wasserdampfisotherme sehr stark von der Porenweite abhängig – geringste Veränderungen haben gravierende Auswirkungen. Die hier zu beobachtenden Abweichungen bezüglich einer „mittleren“ Porenweite dürften im 10tel oder gar 100stel Å-Bereich liegen.

Zum Vergleich seien Ergebnisse von Wiederholversuchen zweier anderer Arbeitsgruppen angeführt; die Angaben beziehen sich jeweils auf den Anstiegsbereich der Isotherme ($q/q_S \approx 0,5$). Der Arbeit von Hassan u. a. ist zu entnehmen, dass in den Wiederholversuchen Abweichungen von bis zu 0,015 g/g auftraten (gravimetrische Methode; Aktivkohle BPL; Abbildung 1 in [147]). Dieser Wert liegt nur wenig unterhalb der hier beobachteten maximalen Differenz von 0,02 g/g. Die für die von Alcañiz-Monge u. a. veröffentlichten Daten berechenbaren Abweichungen sind mit ca. 0,05 g/g deutlich höher (volumetrische Methode; Aktivkohle CFS79; Abbildung 7 in [9]). Fairerweise muss man jedoch anmerken, dass die Wasserdampfisotherme der von Alcañiz-Monge u. a. untersuchten Aktivkohle sehr steil verläuft, so dass geringste Unterschiede in der Druckmessung starke Auswirkungen auf die Beladung zu einem bestimmten Relativdruck haben. Einschränkung muss hinzugefügt werden, dass den beiden zitierten Arbeiten nicht zu entnehmen ist, ob in den Wiederholversuchen mit neuen oder mit regenerierten Proben gearbeitet wurde.

Man kann somit festhalten, dass die Ergebnisse der Versuche mittels statischer Exsikkatormethode wiederholbar sind. Die auftretenden Abweichungen können mit Unterschieden in den strukturellen Eigenschaften der verwendeten Aktivkohleproben begründet werden und sind mit den Angaben anderer Autoren vergleichbar.

2.4.4.2 Dynamische Festbettmethode

Der Nachweis der Wiederholbarkeit der Bestimmung von Isothermendaten aus Messungen nach der dynamischen Festbettmethode soll an zwei ausgewählten Beispielen für die Ein- und die Mehrkomponentenadsorption erbracht werden. Es sei angemerkt, dass weitere Wiederholversuche durchgeführt wurden, die die nachfolgend getroffenen Aussagen ergänzen und bestätigen.

Einkomponentenadsorption. In Abbildung 2.6 sind die Durchbruchkurven dreier Versuche für die Einkomponentenadsorption von *n*-Butan dargestellt; die aus der jeweiligen DBK berechnete Beladung ist ebenfalls angegeben. In allen drei Versuchen betrug der *n*-Butangehalt des Prüfgasgemisches 1800 ppm. Es wird gut deutlich, dass für alle drei Versuche nahezu identische Beladungen ermittelt wurden. Der Mittelwert der drei Messungen ergibt sich zu $\bar{q}_{(B)} = 1,675$ mmol/g

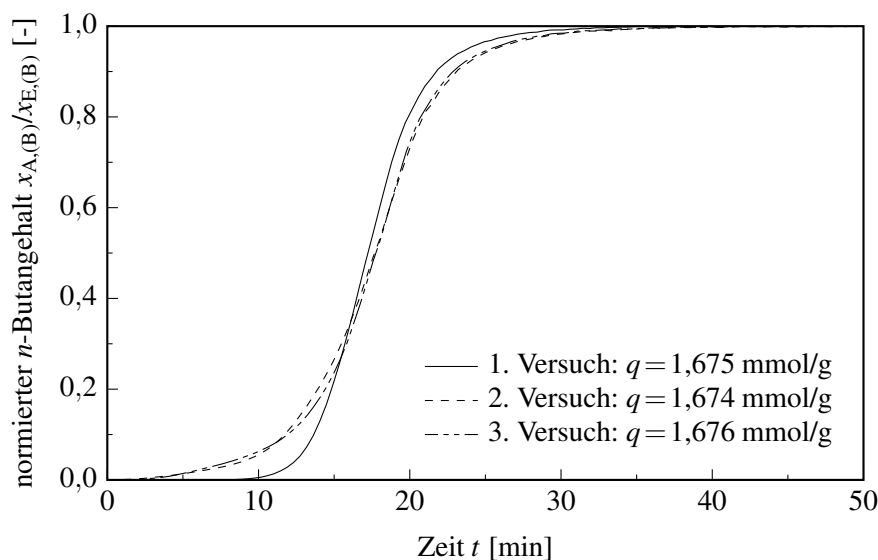


Abbildung 2.6. Ergebnisse von Wiederholversuchen für die Einkomponentenadsorption von *n*-Butan mittels Festbettmethode

und die erweiterte Messunsicherheit $U(\bar{q}_{(B)})$ des Mittelwertes beträgt 0,003 mmol/g.²¹ Da im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, dass die Messungen gut reproduzierbar sind und die Methode daher als richtig angesehen werden kann, gibt der Wert für die Standardabweichung des Mittelwertes gleichzeitig die Messunsicherheit der Messmethode wieder [137]. Die relative Messunsicherheit $(U(\bar{q}_{(B)})/\bar{q}_{(B)})$ beträgt demnach 0,18 %. Beide Werte verdeutlichen, dass die Isothermendaten, die mittels Festbettmethode bestimmt wurden, sehr präzise sind. Allerdings ist anzumerken, dass der relative Wert nur für den betrachteten Isothermenpunkt gilt. Er darf nicht zur Beurteilung der Methode als solche herangezogen werden; für eine Verallgemeinerung sollte man sich eher an den weiter oben angegebenen Absolutwert halten.

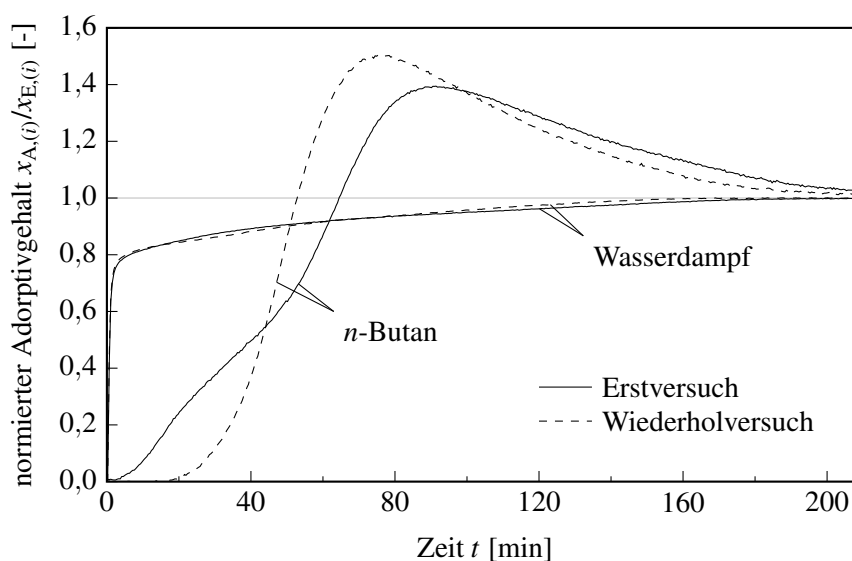
Gemischadsorption. Für die Gemischadsorption von *n*-Butan und Wasserdampf wurde ein Wiederholversuch durchgeführt. Die Durchbruchkurven beider Komponenten sind in Abbildung 2.7 aufgetragen. Die ermittelten Gleichgewichtsbeladungen sind in Tabelle 2.7 zusammengestellt. Die relative Feuchte betrug 93 %, der *n*-Butangehalt des Gemisches 80 ppm. Betrachtet man zunächst nur die Wasserdampfadsorption, so kann man der Grafik entnehmen, dass die Verläufe der beiden Wasserdampf-DBK gut übereinstimmen. Bezüglich der berechneten Gleichgewichtsbeladungen ergibt sich jedoch ein anderes Bild. Die in Tabelle 2.7 angegebenen Wasserdampfbeladungen verdeutlichen, dass die Beladungswerte, die aus der Durchbruchskurve (DBK) berechnet wurden, als nur schlecht wiederholbar angesehen werden müssen; als Ursache können die in Anhang A.3.3.4 angesprochenen Probleme der Reinheit des Spül- und Trägergases benannt werden. Eine wesentlich bessere Übereinstimmung ergibt sich, wenn man die aus der Rückwaage (RW) der Aktivkohlemasse bestimmten Beladungswerte zugrunde legt. Die Differenz zwischen den beiden Versuchen beträgt in diesem Falle nur $\pm 0,3$ % gegenüber $\pm 3,7$ % bei der Berechnung der Beladung

²¹ Statt des Begriffes „erweiterte Messunsicherheit“ wird in älteren Veröffentlichungen der Term „Vertrauensbereich des Mittelwertes“ benutzt (siehe z. B. Kuchling [187]). Die Ermittlung der erweiterten Messunsicherheit wird beispielsweise in einer Veröffentlichung des Deutschen Kalibrierdienstes [6] beschrieben.

Tabelle 2.7. Zur Wiederholbarkeit der Koadsorptionsversuche an der Anlage zur Festbettadsorption

| | Beladung in [mmol/g] | | |
|--------------|----------------------|--------|-------|
| | <i>n</i> -Butan | Wasser | |
| | | DBK* | RW† |
| Erstversuch | 0,0367 | 26,83 | 23,83 |
| Wiederholung | 0,0361 | 24,90 | 23,71 |
| Differenz | 0,0006 | 1,93 | 0,12 |

*DBK: Durchbruchskurve
†RW: Rückwaage

**Abbildung 2.7.** Ergebnisse von Wiederholversuchen für die Gemischadsorption mittels dynamischer Festbettmethode

aus der DBK.²² Der Abbildung 2.7 ist weiterhin zu entnehmen, dass die beiden *n*-Butan-DBK sehr unterschiedlich verlaufen. Man könnte nun vermuten, dass auch für *n*-Butan deutlich voneinander abweichende Beladungswerte ermittelt werden. Die Gegenüberstellung der für *n*-Butan berechneten Werte in Tabelle 2.7 zeigt jedoch, dass diese in guter Übereinstimmung stehen; die Abweichungen liegen in etwa in derselben Größenordnung wie beim Einkomponentenversuch mit *n*-Butan. Eine wesentliche Aussage der Versuche zur Festbettadsorption lautet somit, dass ein nur unzureichend genau wiederholbarer DBK-Verlauf noch keinerlei Rückschlüsse auf die Wiederholbarkeit der Bestimmung von Gleichgewichtsdaten mittels der dynamischen Festbettmethode zulässt. Es sei ergänzend darauf hingewiesen, dass dies in ähnlicher, wenn auch nicht so deutlich ausgeprägter Form bereits bei der Einkomponentenadsorption von *n*-Butan zum Ausdruck kommt (siehe Abbildung 2.6). Sucht man nach einer Erklärung für dieses Ergebnis, so ist es nahe liegend, die Unterschiede im DBK-Verlauf auf Ungleichverteilungen in der Aktivkohleschüttung

²²Die prozentuale Angabe bezieht sich auf den jeweiligen Mittelwert der beiden Messungen, da eine statistische Auswertung bei einer Zweifachmessung nicht sinnvoll ist.

zurückzuführen. Dies könnten beispielsweise Ungleichverteilungen der Aktivkohlemasse über den Querschnitt des Reaktors oder aber Ungleichverteilungen bei der Anströmung der Schüttung sein. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die dynamische Festbettmethode bezüglich der Adsorption von *n*-Butan sehr gut wiederholbare Ergebnisse liefert. In Verbindung mit den Angaben zur Reproduzierbarkeit der *n*-Butanmessungen in Abschnitt 2.4.2.1 kann man konstatieren, dass die Anwendung der dynamische Festbettmethode zur Bestimmung von Isothermendaten sehr genaue Werte sowohl für die Einkomponenten- als auch für die Gemischadsorption liefert. Die in der Literatur vorgebrachte Kritik [95,359] ist zumindest für den hier untersuchten Anwendungsfall der Isothermenbestimmung im Spurenkonzentrationsbereich nicht haltbar. Voraussetzung hierfür ist allerdings, dass alle Anlagenkomponenten (MFC, Gasanalysator usw.) sorgfältig kalibriert wurden. Die für die Adsorption von Wasserdampf beobachteten stärkeren Abweichungen sind auf die Verwendung eines Spül- und Trägergases mit einer zu geringen Reinheit (Stickstoff 2.8) zurückzuführen. Es sei an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Analyse des Wasserdampfes nicht die Analyse des *n*-Butans mittels FTIR-Spektroskopie beeinflusst. Die Genauigkeit der Bestimmung von Gemischisothermendaten für *n*-Butan ist daher auch nahezu unabhängig von der Genauigkeit der Bestimmung der Wasserdampfbeladungen im Gemischadsorptionsversuch. Eine geringe Beeinflussung resultiert aus der Auswertung der Messdaten, denn in die Berechnung der *n*-Butanbeladung geht auch der mittels Gasanalyse bestimmte Wasserdampfgehalt des Prüfstromes ein (siehe Anhang A.2.2.1 bzw. Anhang A.3.3.1). Testberechnungen zeigen jedoch, dass diese Beeinflussungen im Vergleich zur Messunsicherheit vernachlässigbar gering sind.

2.4.5 Hinweise und Empfehlungen für die Praxis

Welche Bedeutung die in den vorangegangenen Abschnitten gewonnenen Erkenntnisse zur Reproduzierbarkeit und Wiederholbarkeit von Isothermendaten bzw. DBK-Verläufen für die praktische Anwendung haben, soll abschließend anhand einiger Beispiele erläutert werden.

2.4.5.1 Anwendbarkeit von Isothermendaten des Systems Wasserdampf/Aktivkohle

In Abschnitt 2.4.2.2 wurde aufgezeigt, dass Isothermenverläufe des Systems Wasserdampf/Aktivkohle nur schlecht reproduzierbar sind: Daten, die mittels statischer Methoden ermittelt wurden, stimmen nicht mit Daten überein, die bei Anwendung einer dynamischen Methode gewonnen wurden. Dies hat Konsequenzen sowohl für die Überprüfung von Gemischisothermenmodellen anhand experimenteller Einkomponentenisothermendaten als auch für den Vergleich von theoretischen Simulationsergebnissen zum dynamischen Adsorptionsverhalten mit experimentell bestimmten Durchbruchkurven. Auf beide Aspekte wird nachfolgend eingegangen.

Überprüfung von Gemischisothermenmodellen. Bei der Erarbeitung eines Modells für die Beschreibung von Gemischisothermendaten wird in der Regel angestrebt, dass im Gemischmodell nur Parameter enthalten sind, die aus den Einkomponentenisothermen bestimmt werden können, denn das Modell soll eine Vorausberechnung der Gemischadsorptionsdaten ermöglichen. Ist man

darum bemüht dieses Modell anhand experimenteller Daten zu überprüfen, so folgt aus der obigen Feststellung, dass man nicht von Wasserdampfisothermendaten ausgehen darf, die bezüglich der Einkomponentenadsorption auf der Anwendung einer anderen Methode (oder der Anwendung der gleichen Methode unter deutlich anderen Versuchsbedingungen) beruhen als bei der Gemischadsorption. Tut man es dennoch, so bedeutet es, dass man mit „falschen“ Einkomponentenisothermendaten arbeitet. Man kann sich dies recht einfach verdeutlichen, wenn man sich Folgendes vor Augen hält: Für ein Zweikomponentengemisch muss man mit dem Gemischmodell Werte vorausberechnen können, die dem Einkomponentenversuch von Komponente A entsprechen, wenn der Anteil von Komponente A (Wasser) in der Gasphase gegen 1 und der Anteil von Komponente B (z. B. *n*-Butan) gegen 0 geht, wenn also faktisch nur noch Wasser als Adsorptiv vorhanden ist.

Numerische Simulation der Adsorptionsdynamik. Ähnlich wie bei der Entwicklung eines Gemischisothermenmodells setzt man sich bei der Erarbeitung eines Modells zur Simulation der Adsorptionsdynamik das Ziel, ein Modell zur Vorausberechnung von Durchbruchkurven zu schaffen. Basieren die für die im Simulationsmodell zur Berechnung des Gleichgewichtszustandes benötigten Modellparameter der Wasserdampfisothermengleichung aber auf der Auswertung von Daten, die nach einer statischen Adsorptionsmethode bestimmt wurden, dann darf man – obiger Feststellung folgend – nicht erwarten, dass Simulation und Experiment in guter Übereinstimmung stehen werden. Das notwendige Datenmaterial sollte im Falle der Wasserdampfadsorption an Aktivkohle unbedingt auf einer Versuchsmethode beruhen, die die realen (zu simulierenden) Bedingungen zumindest annähernd wiedergibt. Von der Nutzung von Isothermendaten des Systems Wasserdampf/Aktivkohle, die mittels einer statischen Methode bestimmt wurden, ist grundsätzlich abzuraten. Ob Isothermendaten, die an Kreislaufapparaturen bestimmt wurden, verwendbar sind, wäre im Einzelfall zu prüfen.

Verbindet man die letzte Feststellung mit den oben angegebenen Empfehlungen zur Überprüfung von Gemischisothermenmodellen, so gelangt man zu einer weiteren Aussage, die schwerwiegende Konsequenzen für die Bestimmung von Gleichgewichtsdaten von Adsorptionssystemen der Art Komponente *i*/Wasserdampf/Aktivkohle, also für die Gemischadsorption, hat. Da die für eine Simulation genutzten Isothermendaten des Systems Wasserdampf/Aktivkohle auf der Anwendung einer dynamischen Adsorptionsmethode beruhen sollten, sollten auch Daten, die für eine Simulation der Dynamik der Gemischadsorption verwendet werden, auf der Anwendung einer dynamischen Methode basieren. In diesem Zusammenhang sollte man auch bedenken, dass von verschiedenen Autoren, z. B. von Ripperger [303] und von Forbert [117], darauf hingewiesen wurde, dass der Gleichgewichtszustand bei der Koadsorption von Wasserdampf und mit Wasser nicht oder nur wenig mischbaren, organischen Stoffen von der Versuchsdurchführung, d. h. von der Vorbeladung der Aktivkohle mit einem der Adsorptive, abhängig ist. Um die mit einem Simulationsmodell zur Gemischadsorption von Wasserdampf und mit Wasser nichtmischbaren organischen Komponenten berechneten DBK an experimentellen Daten zu überprüfen, müssen somit die Gleichgewichtsdaten auf der Anwendung einer dynamischen Adsorptionsmethode basieren und es müssen die in der Simulation getroffenen Annahmen zur Vorbeladung der Aktivkohle im Experiment berücksichtigt werden. Letzteres gilt selbstverständlich auch im umgekehrten Fall. Ergänzend sei angemerkt, dass

Lodewyckx [210] ähnliche Überlegungen anstellt, um bei der Simulation des Durchbruchverhaltens von organischen Komponenten bei Adsorption dieser Komponenten aus feuchten Luftströmen mit den „richtigen“ Wasserdampfisothermendaten zu rechnen.

2.4.5.2 Auswertung von Durchbruchskurven

In Abschnitt 2.4.4.2 wurde am Beispiel der Adsorption von *n*-Butan aufgezeigt, dass geringe Ungleichverteilungen in der Anströmung einer Adsorbenschüttung bzw. Ungleichverteilungen in der Lage der Schüttung – bei ansonsten identischen Versuchsbedingungen – deutlich erkennbare Auswirkungen auf den Verlauf der DBK haben können. In diesem Zusammenhang wurde auch dargelegt, dass der DBK-Verlauf keinen wesentlichen Einfluss auf die sich einstellende Gleichgewichtsbeladung hat. Die zu beobachtenden Differenzen können folglich auch nicht auf den Isothermenverlauf zurückgeführt werden; sie müssen vielmehr durch Unterschiede im Stofftransport und Stoffübergang begründet sein. Dies hat Auswirkungen auf die Interpretation von Simulationsrechnungen zur Adsorptionsdynamik und auf die Beurteilung des Durchbruchverhaltens zum Zwecke der Adsorbensauswahl, wie im Folgenden dargestellt wird.

Vergleich von experimentell bestimmten und numerisch simulierten Durchbruchskurven. Hat man ein Modell zur numerischen Simulation der Adsorptionsdynamik erstellt, so vergleicht man in der Regel die theoretischen Ergebnisse mit experimentellen Daten. Zumeist kann man mit dem mathematischen Modell den Verlauf der Durchbruchkurve nicht exakt genug wiedergeben und passt beispielsweise die in der Simulation berücksichtigten Axialdispersionskoeffizienten der Adsorptive an die experimentell bestimmten DBK-Verläufe an (siehe z. B. [278,303]). Die in Abschnitt 2.4.4.2 dargestellten Ergebnisse zeigen jedoch, dass Unterschiede zwischen Theorie und Experiment nicht notwendigerweise auf „Fehler“ im Modell zurückzuführen sind. Die Ursache kann auch eine nicht ausreichend genau definierte Schüttung sein.

Adsorbensauswahl anhand von Durchbruchskurven. In der Praxis ist zumeist nicht der gesamte Durchbruchverlauf von Bedeutung, sondern es interessiert lediglich, wann am Reaktoraustritt eine bestimmte Konzentration gemessen werden kann, die in der Regel deutlich unterhalb der Gleichgewichtskonzentration liegt (siehe z. B. [210]). Betrachtet man Abbildung 2.7 in Abschnitt 2.4.4.2 so würde man wahrscheinlich nach Durchführung der ersten Messung von der Verwendung des getesteten Adsorbens absehen, da faktisch ein so genannter „Sofortdurchbruch“ zu beobachten ist. Führt man jedoch noch eine zweite Messung durch, und erhält ein Ergebnis wie in der zweiten Messung, dann wird man seine Entscheidung möglicherweise nochmals überdenken.

In beiden Fällen ist somit Folgendes zu empfehlen. Zum einen sollte man stets Mehrfachmessungen durchführen, um den Einfluss der Lage und Anströmung der Adsorbenschüttung (oder auch des adsorptiven Filters) beurteilen zu können. Zum anderen sollte man sich darum bemühen, eine Möglichkeit zu schaffen, eine definierte Probenschüttung herzustellen. Letzteres könnte durch einen Probenbehälter erreicht werden, der die zu untersuchende Probe enthält und der in den Adsorptionsreaktor eingesetzt werden kann (vgl. hierzu Anhang A.3.3.4).

Adsorption von Wasserdampf an Aktivkohle

Die Ausführungen zur Wasserdampfadsorption bilden einen der beiden Schwerpunkte der vorliegenden Arbeit. Das Kapitel ist daher das mit Abstand umfangreichste und wird durch die Ausführungen in Anhang D sogar noch ergänzt. Am Beginn des Kapitels steht eine kurze Literaturübersicht. Anschließend wird erläutert, welche Themen bearbeitet wurden und darauf aufbauend wird in separaten Abschnitten auf das Gleichgewicht, den Mechanismus und die Dynamik der Wasserdampfadsorption eingegangen, wobei die Modellierung des Gleichgewichtszustandes im Vordergrund steht. Am Ende des Kapitels werden die gewonnenen Erkenntnisse nochmals zusammengefasst und es wird dargestellt, welche Aspekte des Themas in Zukunft verstärkt bearbeitet werden sollten.

3.1 Ein kurzer Literaturüberblick

Im Rahmen der Literaturrecherche konnten insgesamt über 400 Veröffentlichung gefunden werden, in denen auf die Wasserdampfadsorption an Aktivkohle eingegangen wird.^{1,2} Dass es nicht möglich ist, bei einer derartigen Anzahl an Publikationen jede dieser Arbeiten im Einzelnen zu betrachten, dürfte nachvollziehbar sein. Hinsichtlich des hier behandelten Themas besteht jedoch ein besonderes Interesse daran, zumindest auf einige Teilaspekte ausführlicher einzugehen, denn trotz der Vielzahl an Veröffentlichungen sind zum einen nur wenige Übersichtsartikel verfügbar [48,106,238,299,383] und zum anderen wurde in diesen Übersichtsartikeln stets versucht, möglichst viele Teilthemen zu behandeln, was zur Folge hat, dass bei weitem nicht alle veröffentlichten Arbeiten in den Reviews berücksichtigt werden konnten. Ein, wenn auch untergeordnetes Ziel der Dissertation war es daher, für einige der hier bearbeiteten Teilthemen einen möglichst vollständigen Überblick über den aktuellen Erkenntnisstand zu geben. Konkret betrifft dies die Ausführungen zum Gleichgewicht (Isothermentypen und Isothermenmodelle), zum Mechanismus und zur Dynamik. Der besseren Übersichtlichkeit wegen wurden die entsprechenden Angaben in

¹Im vorliegenden Text werden nicht alle Veröffentlichungen zitiert. Die pdf-Datei enthält daher [an dieser Stelle](#) eine Liste aller gefundenen Veröffentlichungen in Form einer eingebetteten pdf-Datei.

²Insbesondere die Literatur vor 1990 war nur in begrenztem Umfang zugänglich. Man sollte davon ausgehen, dass bei einer noch intensiveren Recherche weitere 100 bis 200 Arbeiten gefunden werden können.

die jeweiligen Abschnitte zu den einzelnen Teilthemen eingegliedert. Der nun folgende Literaturrückblick soll daher lediglich einen ersten Eindruck davon vermitteln, womit man sich bisher hauptsächlich befasst hat und welchen Aspekten nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt wurde.

Gegenstand der Untersuchungen war in schätzungsweise 70 % bis 80 % der Arbeiten die experimentelle Bestimmung des Gleichgewichtszustandes und die Interpretation der Ergebnisse hinsichtlich des Mechanismus der Wasserdampfadsorption. Meist standen hierbei Betrachtungen zum Einfluss der Aktivkohlestruktur im Vordergrund (siehe z. B. [10,22,24]). In verhältnismäßig wenigen Arbeiten wurde hingegen auf die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts eingegangen (siehe z. B. [146,316,366]). Erwähnt werden muss in diesem Zusammenhang, dass seit Mitte der 1990er Jahre die Zahl der Veröffentlichungen zur molekularen Simulation, deren Anwendung ebenfalls auf die Bearbeitung der Themen Gleichgewicht und Mechanismus ausgerichtet ist, rasant zugenommen hat (siehe z. B. [119,270,349]). Seit Mitte der 1980er Jahre erscheinen außerdem immer mehr Veröffentlichungen, die auf der Anwendung spektroskopischer und anderer Untersuchungsmethoden der instrumentellen Analytik und der Experimentalphysik basieren (siehe z. B. [131,268,371,381]). Auch diese Untersuchungen zielen hauptsächlich darauf ab, einen Beitrag zur Aufklärung der Mechanismen der Wasserdampfadsorption zu leisten. Wesentlich seltener als Arbeiten zum Gleichgewicht und zum Mechanismus sind hingegen Veröffentlichungen zur Kinetik (siehe z. B. [115,163,208]) und zur Dynamik (siehe z. B. [45,101,250]). Zu letztgenanntem Thema ist derzeit sogar nur eine einzige Arbeit verfügbar, in der Ergebnisse systematischer Untersuchungen vorgestellt wurden [197].

Auf Publikationen zur molekularen Simulation wird in der vorliegenden Arbeit nur am Rande eingegangen, da zwei Probleme bisher nicht gelöst sind, aufgrund derer man die ermittelten Ergebnisse mit einiger Skepsis betrachten sollte. Zum einen ist man derzeit nicht in der Lage die physikalischen Eigenschaften des Wassers mittels molekularer Simulation nachzubilden [67]; diese Aussage bezieht sich nicht auf die Vorausberechnung der Eigenschaften, sondern die Nachrechnung experimenteller Daten, wie z. B. der Flüssigkeitsdichte, mit *angepassten* Modellparametern. Zum anderen wird in den wenigsten Arbeiten versucht, die reale Struktur von Aktivkohlen zu berücksichtigen; stattdessen wird mit sehr stark – und, wie andere Untersuchungen [273,378] andeuten, zu stark – vereinfachten Modellen gearbeitet. Hinzu kommt, dass eine Arbeit gefunden werden konnte, durch die in Frage gestellt wird, ob Berechnungen mittels molekularer Simulation überhaupt wiederholbar sind (siehe die Abbildungen 1 und 3 in der Arbeit von Brennan u. a. [49]). Nichtsdestotrotz sind diese Arbeiten notwendig, da man Dank der molekularen Simulation in Zukunft eventuell auf einen Großteil der sehr zeit- und kostenintensiven experimentellen Arbeiten verzichten können wird.

3.2 Eingrenzung des Aufgabenfeldes

Aus Sicht der Praxis ist die theoretische Beschreibung des Gleichgewichts, also die Isothermenmodellierung, von besonderem Interesse, da sie beispielsweise die Basis für die Modellierung des Gleichgewichts der Koadsorption bildet. Trotz der Vielzahl an Arbeiten zu diesem Teilaspekt gelingt es derzeit nicht, experimentelle Daten mit einem theoriebasierten Modell mit hoher Genauigkeit zu beschreiben (siehe z. B. die Einschätzungen in [235,366]). Der Isothermenmodellierung wurde daher besonders viel Platz eingeräumt. Neben der eigentlichen Modellierung wird einleitend auch auf die Klassifikation von Wasserdampfisothermenverläufen eingegangen, weil festgestellt wurde, dass die in der Literatur üblicherweise zu findenden Angaben keineswegs vollständig sind. Da mit der Interpretation von Gleichgewichtsdaten in der Regel Ausführungen zum Mechanismus der Wasserdampfadsorption verbunden sind, wird auch dieser Teilaspekt sehr ausführlich

behandelt. Der Schwerpunkt liegt hierbei auf der Darstellung der bisher publizierten Modellvorstellungen. Schließlich werden in aller Kürze die experimentellen Ergebnisse zur Dynamik der Wasserdampfadsorption im Festbett dargestellt. Eine detaillierte Analyse ist hier nicht möglich, da, wie bereits betont, derzeit faktisch keine Publikationen zu diesem Thema in der Literatur zu finden sind. Primäres Anliegen ist es, die hier ermittelten Ergebnisse vorzustellen, damit sie in zukünftigen Arbeiten für vergleichende Betrachtungen herangezogen werden können. Der Umfang der Ausführungen soll auf diese drei Teilgebiete beschränkt bleiben.

Die Themen Temperaturabhängigkeit und Kinetik werden nur am Rande behandelt, und zwar aus folgenden Gründen. Hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit bestehen zwei Probleme. Erstens wären die Ausführungen von größerem Umfang, da neben der Diskussion bisheriger experimenteller Arbeiten auch auf die Modellierung der Temperaturabhängigkeit anhand von Isothermendaten sowie auf die Messung und Modellierung der isosteren Adsorptionswärme eingegangen werden müsste. Zweitens – und dies ist der Hauptgrund dafür, dass das Thema hier nicht behandelt wird – findet man in der Literatur mitunter sehr widersprüchliche Aussagen, obwohl alle diese Aussagen auf experimentellen Untersuchungen basieren. Dies betrifft einerseits die Abhängigkeit der isosteren Adsorptionswärme von der Beladung (vgl. z. B. Salame und Bandosz [315] mit Grozek und Aharoni [142]) und zum anderen die Temperaturabhängigkeit der Sättigungsbeladung (vgl. z. B. Obah u. a. [269,270] mit Alcañiz-Monge u. a. [8]). Möglicherweise ließen sich diese Widersprüche bei einer eingehenderen Analyse auflösen; dies erscheint jedoch nur im Zusammenhang mit weiteren experimentellen Arbeiten sinnvoll und möglich.

In Bezug auf Untersuchungen zur Kinetik der Wasserdampfadsorption besteht das Problem, dass die Messungen, wenn sie aus unterschiedlichen Arbeitsgruppen stammen, in der Regel nicht vergleichbar sind. Radeke und Brückner [299] merken in ihrem Übersichtsartikel daher an, dass die Experimente keine eindeutigen Rückschlüsse auf die Transportmechanismen der Wasserdampfadsorption gestatten – eben dies ist jedoch die Motivation, Untersuchungen zur Kinetik durchzuführen. Die Diskussion der Ergebnisse derartiger Arbeiten erscheint daher wenig nutzbringend. Trotz allem werden einige der bisherigen Veröffentlichungen zur Kinetik im Zusammenhang mit den Ausführungen zur Dynamik kurz erwähnt und es wird auf Parallelen hingewiesen.

Ergänzend sei angemerkt, dass auf die Hysterese der Wasserdampf- und -desorption, ein für den technischen Prozess durchaus wichtiges Thema, ebenfalls nur am Rande eingegangen wird. Sichtet man das verfügbare Datenmaterial sowie die theoretischen Arbeiten, so stellt man fest, dass weitgehend Einigkeit darüber besteht, dass für das Auftreten der Hysterese Unterschiede zwischen dem Ad- und dem Desorptionsmechanismus ausschlaggebend sind und dass diese Unterschiede wiederum auf die polaren Eigenschaften des Wassers zurückgeführt werden können (Assoziatbildung). Allerdings findet man in der Literatur auch Arbeiten, die hierzu im Widerspruch stehen, denn wie man unter anderem einer Veröffentlichung von Dacey u. a. [81] entnehmen kann, ist es möglich, Aktivkohlen herzustellen, bei denen fast keine Hysterese auftritt. Weitere experimentelle und theoretische Arbeiten wären hier notwendig. Da die Isothermenmodellierung die Basis für entsprechende theoretische Betrachtungen bilden kann, bleibt zu hoffen, dass die vorliegende Arbeit als Ausgangspunkt für weitere Forschungen genutzt werden wird.

3.3 Gleichgewicht und Mechanismus der Wasserdampfadsorption

Trotz zahlreicher Untersuchungen seit Veröffentlichung der ersten Arbeit zum hier behandelten Thema (Schmidt und Hinteler/1916 [322]) ist der Mechanismus – und somit auch der Gleichgewichtszustand – der Wasserdampfadsorption an Aktivkohle noch immer ein Thema, welches kontroverse Diskussionen auslöst. Das bisher kein einheitlicher Standpunkt gefunden werden konnte, ergibt sich bei genauerer Betrachtung aus dem Zusammenwirken dreier für die Wasserdampfadsorption ausschlaggebender Eigenschaften von Aktivkohlen:

1. dem Vorhandensein von funktionellen Oberflächengruppen (PAC),
2. der Weite der Aktivkohleporen und
3. der Tatsache, dass diese Poren sich bezüglich ihrer Weite unterscheiden (Einfluss der Porenweitenverteilung/PSD).

Diese drei Eigenschaften haben Einfluss auf das Adsorptionsgleichgewicht (Isothermenverlauf), die Ausprägung der Ad-/Desorptionshysterese, die Struktur des Adsorbates (Packung, Dichte) sowie auf den Adsorptionsmechanismus selbst. Eine klare Trennung der Auswirkungen der drei Eigenschaften ist dabei nur sehr selten, wenn nicht gar unmöglich und wahrscheinlich existiert gerade deshalb derzeit kein in sich geschlossenes Modell zur Beschreibung der Adsorptionsvorgänge. Die Komplexität des Problems lässt sich gut veranschaulichen, wenn man betrachtet, welche Isothermenverläufe für die Adsorption von Wasserdampf an Aktivkohlen bisher experimentell ermittelt wurden. Daher wird zunächst auf die Klassifizierung von Wasserdampfisothermenverläufen und erst im Anschluss daran auf den Adsorptionsmechanismus eingegangen.

3.3.1 Klassifizierung von Adsorptionsisothermenverläufen für das System Wasserdampf/Aktivkohle

Schlägt man in Standardwerken der Adsorptionstheorie das entsprechende Kapitel zur Adsorption von Wasserdampf an Aktivkohle auf, so erhält man in der Regel die Information, dass für dieses System Typ-III- und Typ-V-Verläufe ermittelt werden. Meist wird auch angegeben, dass bei Aktivkohlen, die eine höhere Konzentration an funktionellen Gruppen aufweisen, Typ-IV-Isothermen zu registrieren sind.

Die dissertationsbegleitende Literaturrecherche führte allerdings zu dem Ergebnis, dass alle sechs Isothermentypen der IUPAC-Klassifikation (s. S. 6) beobachtet werden können. Analysiert man die Literaturangaben genauer, und zwar bezüglich der strukturellen Eigenschaften der jeweils untersuchten Aktivkohle, so stellt man fest, dass jedem Isothermentyp ganz bestimmte Struktureigenschaften (PAC-Konzentration, Porenweite und PSD³) zugeordnet werden können. Auf Grundlage dieser Erkenntnis wurde die in Tabelle 3.1 angegebene Klassifikation erarbeitet. Von Wert für die Praxis dürfte sie sein, weil sie auf zweierlei Weise angewandt werden kann. Zum einen erhält man die Möglichkeit aus dem Verlauf der Wasserdampfisotherme auf die Struktureigenschaften einer beliebigen Aktivkohle zu schließen. Zum anderen kann man mit Hilfe der Klassifikation bei Kenntnis der strukturellen Eigenschaften der Aktivkohle – beispielsweise aufgrund der Daten der Stickstoffadsorption –, den Verlauf der Wasserdampfisotherme *a priori* abschätzen.

3.3.1.1 Anwendung der Wasserdampfisothermen-Klassifikation

Die Anwendbarkeit der Isothermenklassifikation soll anhand dreier Beispiele demonstriert werden. In allen drei Fällen werden die Stickstoff- und die zugehörige Wasserdampfisotherme miteinander verglichen. Die Messwerte wurden zum einen einer Veröffentlichung von Alcañiz-Monge u. a. [8] entnommen (Beispiele 1 und 2) und basieren zum anderen auf eigenen Untersuchungen (Beispiel 3).

³In Bezug auf die PSD interessiert dabei weniger, ob sie eng oder breit ist; dies wirkt sich lediglich auf die Steilheit der Isotherme aus. Von größerer Bedeutung ist, ob ein oder mehrere Peaks in der PSD vorhanden sind. Nachfolgend werden die Begriffe unimodal/eingipflig, bimodal/zweigipflig usw. für die Benennung der Anzahl der Peaks verwendet.

Tabelle 3.1. Klassifikation möglicher Isothermenverläufe für die Adsorption von Wasserdampf an Aktivkohle

| Isothermentyp | Verlauf | Strukturmerkmale der Aktivkohle | | Porenweiteverteilung | Grundtypen [‡] | Literatur |
|---------------|---------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------|-------------------------|-----------|
| | | Anzahl fkt. Gruppen | Porenklasse(n) | | | |
| Typ-I/ox | | ++ | Mikroporen | unimodal | Typ-I | [70] |
| Typ-I/sub | | -* | Submikroporen | unimodal | Typ-I | [22,385] |
| Typ-II/ox | | ++ | Mesoporen | unimodal | Typ-I und Typ-III | [408] |
| Typ-II/sub | | -* | Submikro- und Mesoporen | bimodal | Typ-I und Typ-III | [25] |
| Typ-III/mi | | - | Mikro- und Mesoporen | unimodal | Typ-III | [8] |
| Typ-III/me | bzw. | - | Mesoporen | unimodal | Typ-III | [100] |
| Typ-IV/ox | | + | Mikroporen | unimodal | Typ-I und Typ-V | [22,75] |
| Typ-IV/sub | | -* | Submikro- und Mikroporen | bimodal | Typ-I und Typ-V | [382] |
| Typ-V | | - | Mikroporen | unimodal | Typ-V | [8] |
| Typ-VI/mi | | - | Mikroporen | bimodal | Typ-V und Typ-V | [15] |
| Typ-VI/me | bzw. | - | Mikro- und Mesoporen | bimodal | Typ-V und Typ-III | [8] |
| Typ-VI/ox | | ++ | Mikro- und Mesoporen | bimodal | Typ-I, III und V | [366] |
| Typ-VI/sub | | -* | Submikro-, Mikro- und Mesoporen | trimodal | Typ-I, III und V | [385] |

Symbolik: ++ ... sehr viele PAC (stark oxidiert), + ... viele PAC (oxidiert), - ... wenige oder keine PAC (nicht oxidiert);
 ox ... oxidiert, sub ... submikroporös, mi ... mikroporös, me ... mesoporös

[‡]Betrachtet man den praktischen Fall, d. h. handelsübliche Aktivkohlen, so wird man die vorgeschlagene Einteilung in die drei grundlegenden Isothermentypen I, III und V eventuell ablehnen, denn in der Praxis wird man niemals Typ-III- und Typ-V-Isothermen bestimmen, da ausnahmslos jede Aktivkohle funktionelle Gruppen aufweist, es tritt *immer* eine Adsorption bei niedrigen Relativedrücken auf. Typ-III- bzw. Typ-V-Verläufe sind somit streng genommen Typ-II- bzw. Typ-IV-Verläufe, bei denen jedoch der Anfangsanstieg so schwach ausgeprägt ist, dass man ihn bei der Beurteilung des Isothermenverlaufes vernachlässigt. Typ-III- und Typ-V-Verläufe stehen daher für „idealisierte“ Aktivkohlen, die *keinerlei* funktionelle Oberflächengruppen aufweisen.

* Anhand der verfügbaren Literaturdaten kann keine eindeutige Aussage getroffen werden, ob funktionelle Oberflächengruppen in submikroporösen Aktivkohlen auftreten. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass ein Einfluss besteht, aber wie groß dieser Einfluss ist, kann nicht festgestellt werden.

Beispiel 1: Von der Stickstoffisotherme zur Wasserdampfisotherme. Im ersten Beispiel wird die im Handel verfügbare Aktivkohle SA-30 (Fa. Westvaco) betrachtet. Anhand der in Abbildung 3.1 dargestellten Stickstoffisotherme kann man aussagen, dass es sich um eine Aktivkohle handelt, die sowohl Mikro- als auch Mesoporen aufweist (Typ-II-Verlauf nach IUPAC-Klassifikation). Der Übergang zwischen den Porenweiten ist fließend (kein Zwischenplateau im Isothermenverlauf, unimodale PSD). Überträgt man diese beiden Aussagen auf die Wasserdampfadsorption, so kann man Tabelle 3.1 entnehmen, dass die untersuchte Aktivkohle einen Typ-III-Verlauf aufweisen muss und der Anstieg in der Isotherme bei einem mittleren Relativdruck ($p_r \approx 0,5$) beginnt. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem in Abbildung 3.1 wiedergegebenen, experimentell ermittelten Isothermenverlauf.

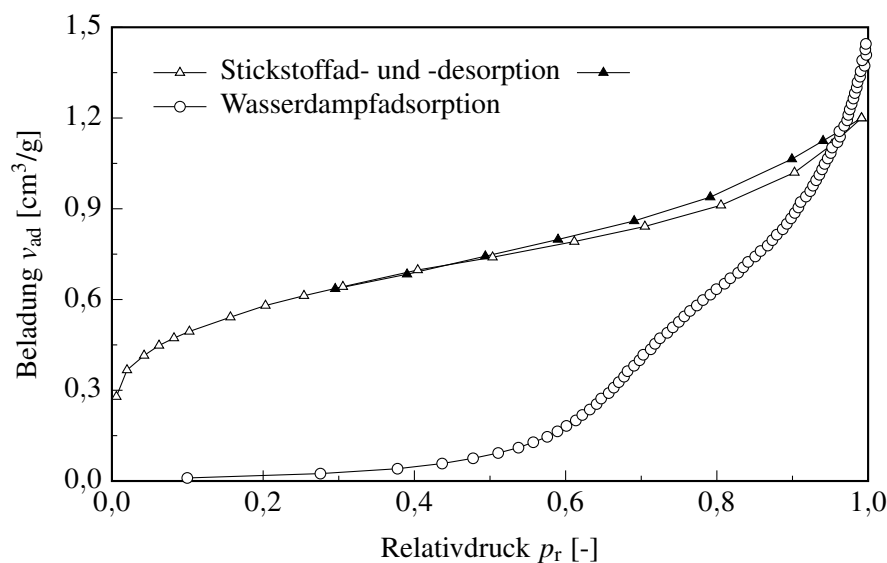


Abbildung 3.1. Stickstoffsorption und Wasserdampfadsorption an der Aktivkohleprobe SA-30 (Daten: Alcañiz-Monge u. a. [8])

Auf zwei Probleme, die bei der Abschätzung des Wasserdampfisothermenverlaufs aus der Stickstoffisotherme beachtet werden sollten, muss an dieser Stelle jedoch hingewiesen werden. Zum einen kann man aus der Stickstoffisotherme keine Aussage über die Konzentration an funktionellen Gruppen gewinnen. Aufgrund der alleinigen Betrachtung der Stickstoffisotherme können folglich keine Rückschlüsse über die Wasserdampfadsorption bei niedrigen Relativdrücken ($p_r \leq 0,3$) gezogen werden; die Angabe, dass der Anstieg in der Wasserdampfisotherme bei $p_r \approx 0,5$ beginnt, kann sich also immer nur auf eine Aktivkohle beziehen, die wenige oder keine funktionellen Gruppen aufweist. Zum anderen verläuft die Wasserdampfisotherme nicht absolut gleichmäßig. Entsprechend der Einteilung in Tabelle 3.1 kann man daher vermuten, dass die Porenweitenverteilung zwar sehr breit ist, dass sie jedoch nicht vollkommen unimodal ist, sondern in der PSD ein kleiner Porenweitenbereich nicht deutlich entwickelt ist, so dass in der PSD zwei dicht nebeneinander liegende Peaks vorhanden sind. Trifft dies zu, so bedeutet es, dass aus der Wasserdampfisotherme unter Umständen genauere Aussagen zur Porenweitenverteilung abgeleitet werden können, als aus der Stickstoffisotherme. Eine ähnliche Aussage, die sich allerdings auf das Auftreten von Molekularsiebeeckten bezieht, findet man in einer Arbeit von Vartapetyan u. a. [382].

Beispiel 2: Von der Wasserdampfisotherme zur Stickstoffisotherme. Im zweiten Beispiel sind die experimentell ermittelte Stickstoff- und die zugehörige Wasserdampfisotherme eines nicht im Handel verfügbaren Materials dargestellt (Abbildung 3.2). Aus dem Verlauf der Wasserdampfisotherme kann geschlussfolgert werden, dass die Aktivkohle überwiegend mikroporös ist, dass sie jedoch auch einen merklichen Anteil an Mesoporen aufweist. Letzteres kommt im nochmaligen Anstieg der Isotherme bei einem Relativdruck von $p_r \approx 0,9$ zum Ausdruck. Das Erreichen eines Zwischenplateaus deutet außerdem darauf hin, dass der Mikro- und der Mesoporenbereich klar voneinander abgegrenzt sind. Betrachtet man die zugehörige Stickstoffisotherme, so fällt zunächst auf, dass die Adsorption einem sehr schwach ausgeprägten Typ-II-Verlauf folgt: Die Aktivkohle weist sowohl Mikro- als auch Mesoporen auf. Der im Vergleich zu Beispiel 1 flachere Anstieg verdeutlicht außerdem, dass im Relativdruckbereich $0,01 \leq p_r \leq 0,4$ kaum Poren gefüllt werden. Es existieren folglich zwei Porenweitenbereiche, die klar voneinander abgegrenzt sind; die Porenweitenverteilung ist bimodal.⁴

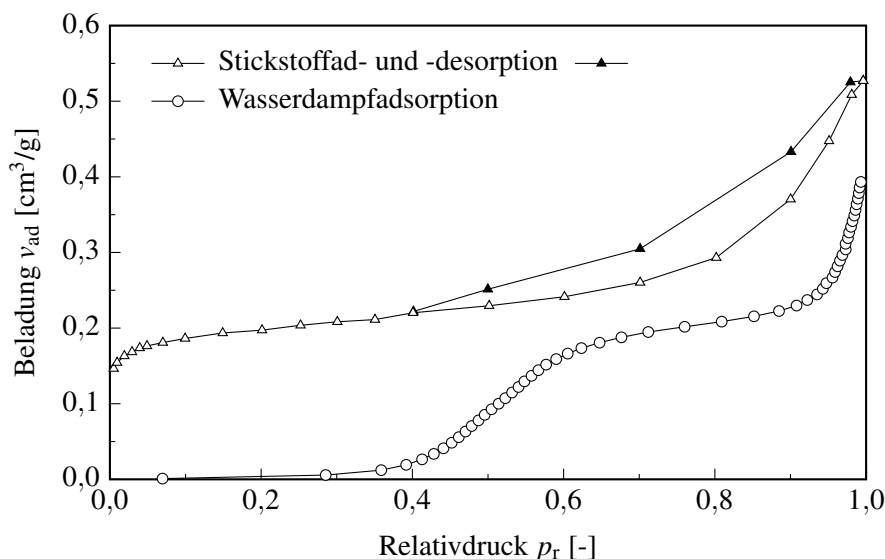


Abbildung 3.2. Stickstoffsorption und Wasserdampfadsorption an der Aktivkohleprobe A (Daten: Alcañiz-Monge u. a. [8])

Beispiel 3: Aussagen zur Porenweite. Das dritte Beispiel basiert auf der Untersuchung dreier Aktivkohlen aus einer Aktivierungsreihe (AR 31, AR 33, AR 35). Die Proben wurden von Wache [390] hergestellt und sind nicht kommerziell verfügbar. Für alle drei Aktivkohlen sind die Stickstoff- und die Wasserdampfisotherme in Abbildung 3.3 wiedergegeben. Anhand der Verläufe der Stickstoffisothermen kann man aussagen, dass alle drei Proben fast ausschließlich Mikroporen aufweisen (Typ-I-Verlauf nach IUPAC-Klassifikation). Die unterschiedliche Ausprägung des Isothermenverlaufes im Bereich geringer Relativdrücke lässt darüber hinaus den Schluss zu, dass die (mittlere) Porenweite in der Reihenfolge AR 31, AR 33, AR 35 zunimmt (vgl. hierzu die Angaben in Tabelle 3.7, S. 97). Betrachtet man die Wasserdampfisothermen, so wird zunächst

⁴In eigenen Untersuchungen an ähnlich strukturierten Aktivkohlen konnte dies wiederholt bestätigt werden. Siehe hierzu die Daten zu den Proben KAD 10-41 und SUKAD 1-8 in Anhang C.1.

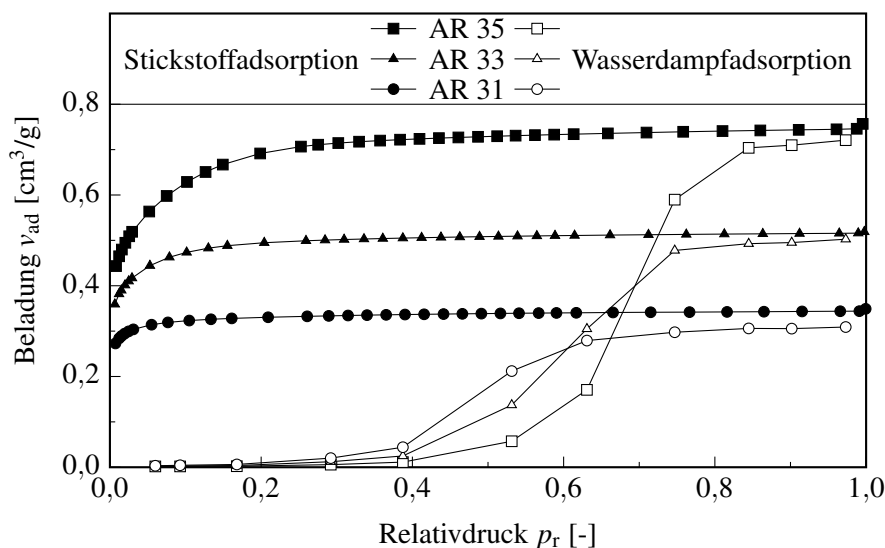


Abbildung 3.3. Stickstoffadsorption und Wasserdampfadsorption an den Aktivkohleproben AR 31, AR 33 und AR 35 (Daten: siehe Anhang C.1)







einmal deutlich, dass für alle drei Proben ein Typ-V-Verlauf ermittelt wurde; die Aktivkohlen sind folglich mikroporös. Des Weiteren fällt auf, dass eine Verschiebung des Anstiegsbeginns der Isotherme auftritt. Zieht man an dieser Stelle die Klassifikation zu Rate, so stellt man fest, dass es mit Zunahme der Porenweite zu einem Übergang von einem Typ-I- (Submikroporen) über einen Typ-V- (Mikroporen) hin zu einem Typ-III-Verlauf (Mesoporen) kommt. Die in Abbildung 3.3 zu erkennende Verschiebung muss somit eine Folge der durch die Aktivierung verursachten Porenaufweitung sein, d. h. die Porenweite nimmt in der Reihenfolge AR 31, AR 33, AR 35 zu. Dies deckt sich mit den Aussagen, die aus dem Vergleich der Stickstoffisothermen gewonnen wurden. Eine Bestätigung hierfür findet man unter anderem bei Miyawaki u. a. [235].

Die drei Beispiele verdeutlichen gut, dass aus der Wasserdampfisotherme die gleichen Aussagen zur Porenstruktur abgeleitet werden können, wie aus der Stickstoffisotherme; dies gilt insbesondere dann, wenn die betreffende Aktivkohle nur sehr wenige funktionelle Oberflächengruppen aufweist. Bevor im übernächsten Abschnitt auf die verschiedenen Mechanismen der Wasserdampfadsorption eingegangen wird, soll in aller Kürze noch ein Vergleich zwischen der schon mehrfach erwähnten IUPAC- und der hier vorgeschlagenen Isothermenklassifikation angestellt werden.

3.3.1.2 Vergleich von IUPAC- und Wasserdampfisothermenklassifikation

Bei der Erarbeitung der Wasserdampfisothermenklassifikation wurde davon ausgegangen, dass man eine Einteilung erstellen sollte, die sich an der allgemein anerkannten IUPAC-Klassifikation orientiert. Dass man tatsächlich keine exakte Übereinstimmung erzielen kann, wird durch den Vergleich in Tabelle 3.2 deutlich: Die Zuordnung der charakteristischen Strukturmerkmale eines Adsorbens zu den jeweiligen Isothermentypen stimmen in den beiden Klassifikationen zum größ-

Tabelle 3.2. Vergleich der IUPAC-Isothermenklassifikation mit den Isothermenverläufen für die Adsorption von Wasserdampf an Kohlenstoffadsorbentien (der Einfluss funktioneller Oberflächengruppen wird vernachlässigt)

| IUPAC | | Verlauf | Wasserdampf | |
|---------|------------------------------------|--|--------------------------------------|---------------------------|
| Typ | Charakteristika | | Charakteristika | Typ(en) |
| Typ-I | mi |  | sub | Typ-I/sub |
| Typ-II | np oder mi, me, ma (breite PSD) |  | sub und me (bimodale PSD) | Typ-II/sub |
| Typ-III | typisch für Wasser an KA |  | me oder mi und me (unimodale PSD) | Typ-III/me, Typ-III/mi |
| Typ-IV | mi und me |  | sub und mi (bimodale PSD) | Typ-IV/sub |
| Typ-V | typisch für Wasser an KA |  | mi | Typ-V |
| Typ-VI | np |  | sub, mi und me (multimodale PSD) | Typ-VI/sub |

Symbolik: sub ... submikroporös, mi ... mikroporös, me ... mesoporös,
ma ... makroporös, np ... nichtporös;
PSD ... Porenweitenverteilung, KA ... Kohlenstoffadsorbens

ten Teil nicht überein.⁵ Besonders hervorzuheben sind dabei die Unterschiede bei Typ-IV- und Typ-I- sowie Typ-VI-Verläufen.

Typ-IV- und Typ-I-Verläufe. Der IUPAC-Klassifikation zufolge treten Typ-IV-Isothermen ausschließlich bei mesoporösen Adsorbentien auf. In der hier erarbeiteten Einteilung ist dieser Verlauf jedoch eindeutig an das Vorhandensein von Mikroporen gebunden; die Aktivkohle weist in diesem Fall keine bzw. vernachlässigbar wenige Mesoporen auf.⁶ Zieht man zusätzlich die Aussagen zu Typ-I-Verläufen aus Tabelle 3.2 heran, so kann man schlussfolgern, dass der Anstieg der Isotherme bei der Wasserdampfadsorption an Aktivkohlen, im Vergleich zur üblichen IUPAC-Klassifikation, generell zu kleineren Porenweiten hin verschoben ist: Anstelle von Mesoporen werden Mikroporen und anstelle von Mikroporen werden Submikroporen gefüllt.

⁵Der Einfluss funktioneller Oberflächengruppen wurde hierbei bewusst nicht berücksichtigt, da eine spezifische Adsorption [140], wie z. B. die Adsorption an OH-Gruppen, bei dem hier angestellten Vergleich zur Auswirkung der Porenstruktur auf das Adsorptionsgleichgewicht keine Rolle spielen darf.

⁶Typ-IV-Isothermen sind auch für andere mikroporöse Adsorbentien bestimmt worden. Sander [318] ermittelte derartige Verläufe beispielsweise für die Adsorption niedermolekularer Alkohole (Methanol, Ethanol, Propanol) an dealuminierten Zeolithen. Der Autor zitiert außerdem Arbeiten von Talu und Mitarbeitern, in denen für die Adsorption von Aromaten (*p*-Xylen, Benzen) an Silicalit (ein aluminiumfreier ZSM-5-Zeolith) ebenfalls Typ-IV-Verläufe bestimmt wurden. Das Auftreten von Typ-IV-Verläufen bei Verwendung mikroporöser Adsorbentien ist also nicht auf das System Wasserdampf/Aktivkohle beschränkt.

Typ-VI-Verläufe. Eine Typ-VI-Isotherme wird laut IUPAC-Klassifikation nur an nichtporösen Adsorbentien mit einer sehr gleichmäßigen Oberflächenstruktur beobachtet; der Typ-VI-Verlauf wird dabei auf eine schichtweise Adsorption zurückgeführt. Für das System Wasserdampf/Aktivkohle wird die stufenförmige Typ-VI-Isotherme hingegen dann ermittelt, wenn klar voneinander abgrenzbare Porenweitenbereiche existieren. Als Ursache kann hier der Adsorptionsmechanismus angesehen werden (siehe Abschnitt 3.3.2). Ausgehend von den drei Annahmen, dass nur Wassercluster in den Poren adsorbiert werden können, dass die Größe der zu adsorbierenden Cluster mit der Porenweite korreliert und dass die Größe der Cluster zusätzlich an die Wasserdampfkonzentration gebunden ist, kann man die Hypothese aufstellen, dass die Anzahl der Stufen in der Typ-VI-Isotherme direkt proportional zur Anzahl der klar voneinander abgrenzbaren Porenweitenbereiche ist. Obwohl diese Erklärung plausibel erscheint, muss sie derzeit als Hypothese betrachtet werden, da eine experimentelle Bestätigung fehlt. Diese zu erbringen, dürfte an „realen“ Aktivkohlen auch nahezu unmöglich sein, da der Produktionsprozess (derzeit) nicht so gesteuert werden kann, dass klar voneinander abgegrenzte Mikroporenweitenbereiche entstehen. Mit Hilfe der molekularen Simulation sollte es jedoch in nicht allzu ferner Zukunft möglich sein, die Hypothese zu verifizieren oder zu widerlegen (s. a. die Anmerkungen zur molekularen Simulation auf Seite 42).

3.3.2 Modellvorstellungen zum Mechanismus der Wasserdampfadsorption

Ähnlich zahlreich wie die im Experiment zu beobachtenden Isothermenverläufe sind auch die bisher entwickelten Modellvorstellungen zum Mechanismus der Wasserdampfadsorption:

- Modell 1: die Adsorption von einzelnen Wassermolekülen in sehr engen Poren (z. B. [287]),⁷
- Modell 2: die Adsorption von Molekülclustern in Mikroporen (z. B. [4,117,155,171]),
- Modell 3: das Wachstum von Clustern, die in Mikroporen adsorbiert wurden (z. B. [156,178]),
- Modell 4: die Theorie der Volumenfüllung von Mikroporen (TVFM; z. B. [8,332]),
- Modell 5: die Kapillarkondensation (z. B. [32,117,166]),⁸
- Modell 6: die schichtweise Adsorption von Wassermolekülen (z. B. [51,63,98,382]),
- Modell 7: die Bildung von Wasserclustern an PAC (z. B. [51,96,383]),
- Modell 8: die Sorption von Molekülclustern an PAC (siehe z. B. [4,180]) und
- Modell 9: das Clusterwachstum an PAC mit nachfolgender Ablösung von (Teil-)Clustern und deren Adsorption in Mikroporen (z. B. [81,88,354,369]).

Da also bereits eine Vielzahl von Modellen existiert, soll in der vorliegenden Arbeit nicht noch ein weiteres hinzugefügt werden. Stattdessen soll gezeigt werden, dass man aus den so scheinbar unterschiedlichen Modellvorstellungen eine nahezu vereinheitlichte Theorie zum Mechanismus der Wasserdampfadsorption in Aktivkohlen entwickeln kann, und dass jedes der oben genannten

⁷McBain u. a. [231] verwenden in ihrer Arbeit den Begriff „Persorption“. Hierunter versteht man die Adsorption einer Substanz in Poren, die nur wenig größer sind als der Durchmesser der adsorbierten Moleküle der Substanz [199]; es dürften somit Sub- oder Ultramikroporen gemeint sein.

⁸In älteren Arbeiten werden die Begriffe „Kapillarkondensation“ und „Absorption“ gleichgesetzt (siehe z. B. Lowry und Hulett [219] oder McBain u. a. [231]).

Erklärungsmodelle seine Berechtigung hat.

Zur Gliederung des Abschnittes sind zwei Vorbemerkungen notwendig. Erstens ist zu bedenken, dass der Adsorptionsmechanismus stets an die Porenweite gebunden ist: Ändert sich die Porenweite, so kann sich auch der Adsorptionsmechanismus ändern. Dies ist keine Besonderheit der Adsorption von Wasserdampf an Aktivkohle, sondern gilt generell für die Adsorption in porösen Materialien (vgl. Abschnitt 4.1). Die Zusammenhänge, die zwischen Mechanismus und Porenweite bestehen, werden deshalb für Submikroporen, Mikroporen (Ultra- und Supermikroporen) sowie Meso- und Makroporen getrennt dargestellt. Zweitens muss bei der Wasserdampfadsorption – im Gegensatz zur Adsorption unpolarer Moleküle – auch berücksichtigt werden, welchen Einfluss die funktionellen Oberflächengruppen haben. Die Adsorption *in* den Poren wird aus diesem Grunde getrennt von der Adsorption *an* PAC dargestellt.

3.3.2.1 Adsorption in den Poren einer von funktionellen Gruppen freien Aktivkohle

Adsorption in Submikroporen. Weist eine Aktivkohle Submikroporen auf ($w \approx 1 \sigma_{\text{eff}}$), so wird das Molekül in der Pore als Einzelmolekül adsorbiert (Modell 1). Die Adsorption des Wassermoleküls kann direkt erfolgen, weil das Adsorptionspotential in einer derart engen Pore – auch wenn die Kohlenstoffoberfläche hydrophob ist – durch die Überlappung der Potentialfelder, die an den sich gegenüberliegenden Porenwänden auftreten (vgl. Abbildung 4.1, S. 111), so hoch ist, dass das Einzelmolekül adsorbiert werden kann. Der Adsorptionsvorgang verläuft somit analog der Adsorption unpolarer Moleküle in den Sub- und Ultramikroporen von Aktivkohlen (TVFM, Modell 4; s. a. Abschnitt 4.1). Als Beleg für die Richtigkeit der Modellvorstellung kann zum Beispiel eine Arbeit von Bansal u. a. [22] herangezogen werden. Die Autoren ermittelten für eine Aktivkohle, in der nahezu kein Stickstoff adsorbiert werden kann, einen Typ-I-Verlauf bezüglich der Wasserdampfadsorption; der Wasserdampf muss folglich in Poren gebunden werden, die für ein Stickstoffmolekül nicht zugänglich sind ($\sigma_{\text{eff,(S)}} \approx 4 \text{ \AA}$ [87,244], $\sigma_{\text{eff,(W)}} \approx 3 \text{ \AA}$, [67]).⁹

Bellisent-Funel u. a. [33] weisen aufgrund von Untersuchungen mittels Neutronenstreuung darauf hin, dass sich das Wassermolekül in sehr engen Poren strecken kann. Dies hätte zwei Konsequenzen. Zum einen könnte das Molekül möglicherweise in Poren eindringen, deren Größe noch unterhalb des effektiven Moleküldurchmessers liegt. Zum anderen hätte die Streckung zur Folge, dass die polaren Eigenschaften des Wassermoleküls – da dieses dann symmetrischer wäre – weniger stark ausgeprägt wären; das gestreckte Wassermolekül wäre unpolarer und würde besser adsorbiert werden (vgl. hierzu die Adsorption von CO₂ [66] als Beispiel für die Adsorption eines symmetrischen Moleküls).

Adsorption in Mikroporen. In den etwas größeren Mikroporen ($w \leq 4 \sigma_{\text{eff}}$; Ultra- und Supermikroporen) wird man keine Adsorption von Einzelmolekülen mehr beobachten können, da das Adsorptionspotential nicht mehr groß genug ist. Im Bereich geringer Relativdrücke wird folglich kein Wasser gebunden. Erst wenn die Konzentration der Wassermoleküle in der Gasphase so hoch ist, dass die Möglichkeit einer Clusterbildung besteht, wird es in den Poren zur Bildung und nachfolgend auch zur Adsorption von Wasserclustern kommen; letzteres in Abhängigkeit von

⁹Ähnliche Aussagen zu dem erwähnten Molekularsiebeffekt findet man unter anderem in [10,25,244,382]. Problematisch ist hierbei, dass in [10,25] keine Typ-I- sondern Typ-V-Verläufe ermittelt werden. In beiden Fällen wird allerdings von den Autoren vermutet, dass die untersuchten Aktivkohlefasern eine radiale Porenweitenverteilung aufweisen, d. h. die Fasern sind im Inneren mikroporös, die äußeren Schichten sind jedoch submikroporös. Um hier Klarheit zu schaffen, wären weitere Experimente notwendig.

der Porenweite bzw. dem mit der Porenweite in Zusammenhang stehenden Adsorptionspotential. Hierdurch wird ein enger Zusammenhang zwischen folgenden drei Größen postuliert:

1. der Konzentration der Wassermoleküle in der Gasphase,
2. der Größe der Cluster und
3. der Weite der Mikroporen.

Es stellen sich zwei Frage: Warum sollten sich diese Cluster überhaupt bilden? Und warum sollten sie in den Poren gebunden werden?

Zur ersten Frage ist anzumerken, dass in der Fachliteratur keinerlei Modellvorstellung existiert, die sich mit dem Problem der Bildung von Wasserclustern in Aktivkohleporen auseinandersetzt. Man beschränkt sich in der Regel auf die Aussage, dass eine Clusterbildung erfolgt (siehe z. B. [117, 170, 178]). Als Argument für die Gültigkeit dieser Hypothese wird angeführt, dass Wasserdimere und -trimere auch unter Umgebungsbedingungen in der freien Gasphase gebildet werden [134, 171], wenn auch in sehr geringen Konzentrationen [134]. Weitgehende Übereinstimmung besteht außerdem darin, dass Wasser im *flüssigen* Aggregatzustand als eine Ansammlung von miteinander wechselwirkenden Einzelmolekülen und Clustern aufzufassen ist, wobei die Cluster von unterschiedlicher Größe sein können [67, 117, 127]. Warum es in den hydrophoben (Mikro-)Poren zu einer Clusterbildung kommen sollte, wird hierdurch zwar nicht erklärt – möglicherweise spielen Diffusionsprozesse eine entscheidende Rolle –, aber zumindest wird durch diese Beispiele deutlich, dass die Clusterbildung kein Phänomen der Adsorption in Aktivkohle ist, sondern dass die Neigung zur Assoziation eine grundlegende Eigenschaft des Wasser ist, die dadurch bedingt ist, dass sich Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten Wassermolekülen ausbilden.

Anders als bei der Frage nach der Clusterbildung findet man bezüglich der Frage nach der Clusteradsorption in der Literatur relativ genaue Modellvorstellungen. Einer Theorie von Kaneko und Mitarbeitern [171, 178, 269] zu Folge ist es beispielsweise möglich, dass ein Cluster weniger polar ist als ein Einzelmolekül und dass er aus diesem Grunde adsorbiert werden kann. Ein weiterer Aspekt, der bedacht werden muss und auf den Ohba u. a. [269] hingewiesen haben, ist, dass ein Cluster, wenn man ihn als eigenständiges Molekül auffasst, bei einer festgelegten Porenweite ein höheres Adsorptionspotential aufweisen muss als ein Einzelmolekül und folglich auch besser adsorbiert wird als dieses (siehe Abbildung 2 in [269]). Verfolgt man diesen Gedankengang weiter und zwar in Bezug auf eine Variation der Porenweite, so kommt man zu dem Schluss, dass ein Cluster, der in sehr engen Poren adsorbiert werden soll, aus weniger Molekülen bestehen kann als ein Cluster, der in sehr weiten Poren gebunden werden soll, da das Adsorptionspotential in den engen Poren bereits bei einer sehr geringen Clustergröße ausreichend hoch ist.¹⁰ Bezieht man in die Überlegungen zusätzlich ein, dass eine bestimmte Wasserdampfkonzentration in der Gasphase notwendig ist, damit sich ein Cluster der Größe X bilden kann, so ergibt sich, dass die

¹⁰Exakte Aussagen zum Adsorptionspotential erscheinen beim derzeitigen Wissensstand noch nicht möglich. Dies ist dadurch bedingt, dass sich Dipolmoment, Quadrupolmoment und Polarisierbarkeit des einzelnen Wassermoleküls im Cluster in Abhängigkeit von der Clustergröße ändern [373]; alle drei Stoffeigenschaften gehen in die Berechnung des Adsorptionspotentials ein [9, 140]. Ein weiteres Problem besteht darin, dass sich die Eigenschaften der Wasserstoffbrückenbindungen im Cluster in Nähe einer hydrophoben Oberfläche verändern [67, 326].

Clusteradsorption in engen Poren bei einem sehr niedrigen Relativdruck stattfinden wird (kleine Cluster) und dass der Adsorptionsprozess umso später beginnt, je weiter die Poren sind. Der Prozess kommt zum Erliegen, wenn die Poren gefüllt sind. Bildlich gesprochen sollte dies – wenn man Diffusionseinflüsse in erster Näherung vernachlässigt – bei einer definierten Porenweite zu einer Sprungisotherme führen, was durch Arbeiten zur molekularen Simulation bestätigt wird (siehe z. B. [49,165,270]); im Falle einer unimodalen PSD wird sich ein Typ-V-Verlauf ergeben (vgl. Slati u. a. [333]) und bei einer multimodalen PSD sollte man mehrere Plateaus im Isothermenverlauf beobachten können.

Etwas problematisch ist an dieser Stelle, ob man den beschriebenen Mechanismus als Adsorptions- oder als Kondensationsprozess bezeichnet. Für die Bezeichnung „Kondensation“ spricht, dass eine Clusterbildung auftritt und dass diese nicht direkt an der Oberfläche beginnt. Für die Bezeichnung „Adsorption“ spricht, dass erst durch den Feststoff die Clusterbildung unterhalb des Sättigungsdampfdruckes möglich wird. Daher kann man der von Forbert [117] vertretenen Auffassung, dass die Wasserdampfadsorption als „Kapillarkondensation in Mikroporen“ (Modell 5) umschrieben werden kann, ebenso zustimmen wie der Meinung, dass eine Adsorption von Molekülclustern auftritt (Modell 2), an die sich unter Umständen noch ein weiteres Wachstum der bereits adsorbierten Cluster anschließt (Modell 3). Außerdem lässt sich der beschriebene Mechanismus – die Füllung von Poren in Abhängigkeit von der Porenweite – auch im Sinne der Dubinin’schen TVFM (Modell 4) deuten, die ursprünglich auf die Adsorption unpolarer Adsorptive angewandt wurde.¹¹ An späterer Stelle wird aufgezeigt, dass die TVFM, die Theorie der Clusteradsorption und die Theorie der Kapillarkondensation in Mikroporen auch in Bezug auf die Entwicklung von Isothermenmodellen eng miteinander verknüpft sind (siehe Abschnitt 3.4.4.3 bzw. 3.4.7.3).

Zu klären bleibt, ob zumindest einige der bis hierhin beschriebenen Phänomene, die mit einer Clusteradsorption verbunden wären, durch experimentelle Ergebnisse bestätigt werden. Aufgrund der Literaturrecherche konnte die Richtigkeit folgender vier Hypothesen nachgewiesen werden:

1. Der Anstieg der Typ-V-Isotherme wird mit zunehmender Porenweite zu höheren Relativdrücken hin verschoben [7,145,235] (s. a. Abschnitt 3.3.1).
2. Hat die Aktivkohle eine multimodale PSD, so treten mehrere Plateaus im Isothermenverlauf auf [382] (s. a. Tabelle 3.2, S. 49).
3. Da die Clusteradsorption einem Kondensationsvorgang gleicht und die Bindung der Cluster an die Oberfläche nicht sehr stark ist, ermittelt man für die isostere Adsorptionswärme Werte, die im Bereich der Kondensationswärme liegen (siehe z. B. [317,366,383]).
4. Die Diffusion des Wasserdampfes wird bei einsetzender Clusterbildung stark verlangsamt, obwohl zu diesem Zeitpunkt nur sehr wenig Wasserdampf adsorbiert ist [114,115,146,208].

¹¹Man könnte sogar die Auffassung vertreten, dass die Dubinin’sche TVFM in einem viel allgemeineren Sinne auf die Wasserdampfadsorption als auf die Adsorption unpolarer Komponenten angewandt werden kann, da die Wasserdampfadsorption – an einer von funktionellen Gruppen freien Aktivkohle – im gesamten Mikroporenweitenbereich dem Mechanismus der Porenausfüllung folgt, während die Adsorption unpolarer Komponenten nur im Bereich $w \leq 2 \sigma_{\text{eff}}$ einer (spontanen) Porenfüllung entspricht (siehe Abschnitt 4.1).

Fakten die eindeutig gegen die Theorie der Clusteradsorption sprechen, konnten in der verfügbaren Literatur nicht gefunden werden.

Adsorption in Meso- und Makroporen. Ebenso wie bei der Adsorption unpolarer Stoffe kommt es ab einer nicht exakt zu definierenden Porenweite ($4\sigma_{\text{eff}} \leq w \leq 6\sigma_{\text{eff}}$, [20,119,218,307]) zu einem Übergang von der Dubinin'schen TVFM (Modell 4) hin zur Kapillarkondensation in Meso- und Makroporen (Modell 5). Der Übergang ist dadurch gekennzeichnet, dass eine Veränderung des Aggregatzustandes des adsorbierten Wassers auftritt. In engen Poren liegt Wasser als eisähnliche Struktur vor, während es in größeren Poren flüssigkeitsähnliche Eigenschaften aufweist [8,33].

Seit Beginn der 90er Jahre wurden mit Hilfe verschiedener experimenteller Methoden Belege dafür erbracht, dass in Mikroporen adsorbierter Wasserdampf eine eisähnliche Struktur bzw. Dichte aufweist [8,9,33,63,172,375].¹² Der Fakt, dass eisähnliche Dichten ermittelt werden, sollte jedoch nicht dazu führen, dass man die Möglichkeit außer Acht lässt, dass es sich bei dem adsorbierten Wasserdampf um flüssiges Wasser handelt, welches jedoch aufgrund der Nähe zur hydrophoben Feststoffoberfläche eine geringere Dichte als im Normalzustand hat [37,67]; im englischen Sprachraum existiert hierfür der Begriff „low density water“ [67]. Den Angaben von Bellisent-Funel u. a. [33] folgend, sollte man die Struktur des adsorbierten Wasserdampfes daher wohl am ehesten mit dem Term „amorphe Struktur mit eisähnlicher Dichte“ umschreiben.

Es ist nahe liegend, den Übergang, ebenso wie bei unpolaren Adsorptiven [16,356], als durch die Porenweite determiniert anzusehen. In den engen Mikroporen sind die Cluster sehr klein und der Einfluss der Aktivkohleoberfläche auf die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der Cluster ist groß. Je größer die betrachtete Pore ist, desto geringer wird der Einfluss der hydrophoben Oberfläche und desto wahrscheinlicher ist die Ausbildung flüssigkeitsähnlicher Eigenschaften im Cluster und im Zentrum der Pore [119]. Somit werden die Eigenschaften des adsorbierten Wassers zunächst maßgeblich durch die Eigenschaften der Pore bestimmt und mit zunehmender Porenweite ähneln die Eigenschaften des Adsorbates mehr und mehr den Eigenschaften der reinen Flüssigkeit. Es stellt sich die Frage, wie sich dies in der Isotherme widerspiegelt, denn es wurde ja bisher davon ausgegangen, dass ein sehr enger Zusammenhang zwischen Clustergröße, Porenweite und Relativdruck besteht. Den derzeit einzigen experimentellen Beleg dafür, dass in Mikroporen die Eigenschaften der Pore, in Mesoporen jedoch die Eigenschaften des Adsorbates ausschlaggebend sind, findet man in einer Veröffentlichung von Alcañiz-Monge u. a. [8]. Die Autoren untersuchten die Temperaturabhängigkeit der Wasserdampfadsorption an der schon beschriebenen, stark hydrophoben Aktivkohle A (Abbildung 3.2, S. 47). Wie man der Veröffentlichung entnehmen kann, verändert sich der Isothermenverlauf der Mikroporenfüllung (Typ-V-Anteil) bei Temperaturänderung nur unwesentlich; die Abweichungen liegen im Bereich der Messgenauigkeit. Im Bereich der Mesoporenfüllung (Typ-III-Anteil) tritt jedoch eine klar erkennbare Veränderung des Isothermenverlaufes auf, und zwar wird der Anstieg zu einem höheren Relativdruck hin verschoben. Dies steht nach Angaben der Autoren in Einklang mit den zu erwartenden Veränderungen der Eigenschaften des flüssigen Adsorbates (Dichte, Oberflächenspannung). Experimentelle Befunde, die hierzu im Widerspruch stehen, sind nicht bekannt.

¹²Dass sich die Dichte des Adsorbates in den Mikroporen von der Flüssigkeitsdichte unterscheidet, ist kein Phänomen der Wasserdampfadsorption an Aktivkohle. Auch für Stickstoff [16,65], Tetrachlorkohlenstoff [356] und Helium [307] werden beispielsweise Adsorbatdichten ermittelt, die nicht den jeweiligen Flüssigkeitsdichten entsprechen.

3.3.2.2 Sorption an funktionellen Oberflächengruppen

In Abschnitt 3.3.1 wurde bereits festgestellt, dass für eine Aktivkohle, die eine hohe Konzentration an funktionellen Gruppen aufweist, im Bereich geringer Relativdrücke ein Typ-I-ähnlicher Verlauf zu beobachten ist. Die Adsorption des Wasserdampfes ist hierbei nicht auf eine Adsorption in den Poren zurückzuführen (sofern keine Submikroporen vorhanden sind), sondern es kommt zu einer Bindung von Wassermolekülen an die PAC. Diese können zwar von unterschiedlichster Struktur sein (siehe Abschnitt 1.4), ihnen ist jedoch eines gemeinsam: Das Wassermolekül kann eine Bindung mit ihnen eingehen, die stärker ist, als die Bindung an die Kohlenstoffoberfläche. Sie kann entweder chemischer (chemische Reaktion/Chemisorption) oder aber physikalischer Natur sein (Wasserstoffbrückenbindung/Physisorption). In Bezug auf den Adsorptionsmechanismus hat dies in Abhängigkeit von der Stärke der Bindung und der Anzahl der PAC unterschiedliche Auswirkungen. Betrachtet man zunächst einmal die Möglichkeit, dass eine Aktivkohle extrem viele PAC aufweist, z. B. durch eine spezielle Nachbehandlung der Aktivkohle, so könnte es dazu kommen, dass sich eine mono- bzw. polymolekulare Schicht aus Wassermolekülen bildet (Modell 6). Voraussetzung hierfür ist allerdings, dass die Bindungsstärke an die PAC stärker ist als die Bindung der Wassermoleküle untereinander, denn aus energetischer Sicht wäre nur schwer zu erklären, warum nicht der „stabilere“ Zustand – die Bildung von Wasserclustern – angestrebt werden sollte. Ein zweiter, denkbarer Adsorptionsmechanismus ist damit bereits beschrieben, und zwar die Clusterbildung an PAC (Modell 7). Sind die im Vergleich zur Kohlenstoffoberfläche energetisch höherwertigen PAC besetzt, so fungieren die bereits adsorbierten Wassermoleküle als „sekundäre“ Adsorptionsplätze für weitere Wassermoleküle. Das Wachstum schreitet fort, bis das gesamte Porenvolumen ausgefüllt ist. Bedenkt man, dass die Adsorption stets ein dynamischer Prozess ist, so besteht außerdem die Möglichkeit, dass Cluster, die an den PAC aufgewachsen sind, sich von letzteren lösen und entweder an einer anderen funktionellen Gruppe (Modell 8) oder in den Mikroporen (Modell 9) adsorbiert werden. Durch das zuletzt genannte Modell wird ein Übergang vom Clusterwachstum an den PAC zur Adsorption von Molekülclustern in den Poren der Aktivkohle beschrieben. Tritt dieser Fall tatsächlich auf, so müsste man zu dem Schluss kommen, dass die Mechanismen der Clusterbildung an den PAC und der Clusteradsorption in den Poren nicht eindeutig voneinander getrennt werden können. Die Entwicklung einer vereinheitlichten Theorie zum Mechanismus der Wasserdampfadsorption in Aktivkohlen wäre dann nicht realisierbar.

Die Unterteilung in zwei grundlegende Theorien zum Adsorptionsmechanismus (Clusterbildung an den PAC, Clusteradsorption in den Poren der Aktivkohle), findet man auch bei der modellhaften Beschreibung des Gleichgewichtszustandes wieder, wie in den folgenden Abschnitten dargestellt wird. In diesem Zusammenhang soll unter anderem geklärt werden, ob es möglich ist, anhand der Modellierung zusätzliche Aussagen zu den Adsorptionsmechanismen zu gewinnen.

3.4 Modellierung des Gleichgewichts der Wasserdampfadsorption in mikroporösen Aktivkohlen

„It is true that these equations are inconvenient to use in practice, but this fact should not be used as an argument that they do not actually represent the facts. It must be remembered that the phenomena of adsorption by porous bodies are inherently very complex and that we should not expect them to be represented by a simple formula.“

Irving Langmuir (1918)

Wie durch die Überschrift des Abschnitts bereits angedeutet, soll im Folgenden nur die Adsorption an mikroporösen Aktivkohlen betrachtet werden. Grund hierfür ist, dass in der Praxis vorrangig mikroporöse Aktivkohlen eingesetzt werden (vgl. Abschnitt 2.3.1). Entsprechend der Isothermenklassifikation (Tabelle 3.1, S. 45) bedeutet dies, dass ausschließlich auf die Modellierung von Typ-IV- und Typ-V-Verläufen eingegangen wird.

Da der Abschnitt zur Isothermenmodellierung recht umfangreich ist, soll dessen Aufbau zunächst kurz skizziert werden. Am Beginn wird auf die bisher publizierten Isothermenmodelle eingegangen und es werden Beweggründe für die Entwicklung neuer Isothermenmodelle dargelegt. Beides soll dazu dienen, einen Überblick über den aktuellen Erkenntnisstand zum Thema „Modellierung des Gleichgewichts der Wasserdampfadsorption“ zu geben. Anschließend wird ein neues, sehr allgemeines, d. h. ein nicht nur auf die Wasserdampfadsorption an Aktivkohle anwendbares Modell vorgestellt. Darauf aufbauend wird ausführlich auf zwei aus dem allgemeinen Modell abgeleitete Vereinfachungen eingegangen, die für den Theoretiker und auch für den Praktiker von besonderem Interesse sein dürften. In Ergänzung zu diesen mehr theoretischen Betrachtungen wird in weiteren Abschnitten die Anwendbarkeit der neuen Modelle getestet; dies schließt unter anderem einen Vergleich mit den bekannten Modellen sowie Empfehlungen für die Modellauswahl ein.

3.4.1 Aus der Literatur bekannte Isothermenmodelle

Im Rahmen der Literaturrecherche konnten 16 Modelle gefunden werden, mit denen man einen Typ-V-Verlauf abbilden kann und in denen vom Mechanismus her entweder eine Clusterbildung an PAC oder aber eine Clusteradsorption in (Mikro-)Poren beschrieben wird (Tabelle 3.3).

Es sind weitere Modelle bekannt, die speziell für die Beschreibung der Wasserdampfadsorption an Aktivkohlen entwickelt wurden, in denen aber vom Mechanismus her die Adsorption in einer monomolekularen Schicht zugrunde gelegt wird [21,23,182,314] – für Aktivkohlen mit einer nicht allzu hohen Konzentration an PAC ist das Auftreten dieses Mechanismus höchst unwahrscheinlich. Außerdem wurden auch einige rein empirische Modelle zur Darstellung von Wasserdampfisothermen vorgeschlagen [102,222,295,296]. Darüber hinaus findet man in der Literatur Modelle, die zwar nicht speziell für die Beschreibung des Systems Wasserdampf/Aktivkohle entwickelt wurden, mit deren Hilfe man jedoch Typ-V-Verläufe und teilweise auch Typ-IV-Verläufe wiedergeben kann (siehe z. B. [34,36,51,122,160,223,227,285,370]); in allen Fällen wird die Adsorption in einer mono- oder polymolekularen Schicht beschrieben. Auf alle drei Gruppen von Modellen wird an dieser Stelle nicht eingegangen (s. a. übernächste Fußnote). Ergänzend sei erwähnt, dass die obigen Angaben auf Modelle beschränkt sind, die aus nur einem einzigen Term bestehen; additive (siehe z. B. [303,305]) bzw. abschnittsweise gültige Modelle (siehe z. B. [91,161,329]) wurden nicht berücksichtigt.

Neben den Angaben zu den Autoren und dem Jahr der Veröffentlichung sind in der tabellarischen Übersicht zusätzlich Angaben darüber enthalten, wie viele Anpassungsparameter das Modell auf-

Tabelle 3.3. Isothermenmodelle zur Beschreibung der Wasserdampfadsorption an Aktivkohlen

| Autor(en) | Jahr | Kürzel | Anzahl der Parameter | Modellgleichung normal/invers [†] | Modellableitung* theoriebasiert/empirisch | Quellen |
|---|-------------------|-------------------|----------------------|--|--|-----------|
| <i>Clusterbildung an funktionellen Gruppen</i> | | | | | | |
| Dubinin/Serpinsky | 1981 | DS-2 | 3 | √/√ | halbempirisch | [99] |
| Barton u. a. | 1991 | DS-3 | 3 | √/√ | halbempirisch | [27] |
| Barton u. a. | 1992 | DS-4 | 4 | •/√ | halbempirisch | [28] |
| Horn | 1995 | Horn | 3 | √/√ | theoriebasiert | [153] |
| Talu/Meunier | 1996 | TM | 3 | •/√ | theoriebasiert | [358] |
| Gauden | 2005 | CDS | 6 | •/√ | halbempirisch | [124] |
| Qi/LeVan | 2005 | QL | 4 [‡] | √/√ | halbempirisch | [294] |
| <i>Clusteradsorption in Mikroporen</i> | | | | | | |
| Kisarov [§] | 1984 | KCA | 4 | •/√ | theoriebasiert | [180] |
| Do/Do | 2000 | DD-1 | 2 | √/√ | theoriebasiert | [88] |
| Neitsch u. a. | 2001 | DD-2 [‡] | 3 | √/√ | theoriebasiert | [248] |
| Vagner u. a. | 2002 | DD-2 [‡] | 3 | √/√ | theoriebasiert | [379] |
| <i>Modelle, in denen eine Verteilungsfunktion benutzt wird (Mechanismus: Clusteradsorption in Mikroporen)</i> | | | | | | |
| Dubinin/Raduškevič | 1985 [§] | DR | 2 | √/√ | halbtheoretisch | [230] |
| (Sircar)/Mahle/Friday | 1989 | SMF | 3 | √/• | halbtheoretisch | [221,329] |
| Aharoni/Evans | 1993 | AE | 3 | √/• | halbtheoretisch | [4] |
| Forbert | 1993 | GK [#] | 3 | √/• | halbtheoretisch | [116,117] |
| Dubinin/Astachov | 1994 [◊] | DA | 3 | √/√ | halbtheoretisch | [343] |

*Mit dem Begriff „halbtheoretisch“ werden Modelle bezeichnet, die zwar empirisch erweitert wurden, bei denen den empirischen Parametern jedoch eine physikalische Bedeutung zugeordnet werden kann. Im Gegensatz dazu können bei den halbempirischen Modellen die empirischen Parameter nicht in physikalisch sinnvoller Weise interpretiert werden.

[†]normal: $q = f(p_r)$, invers: $p_r = g(q)$ bzw. $p_r = f^{-1}(q)$ (s. a. Anhang D, S. 204); die Unterscheidung ist für die Modellanpassung mittels nichtlinearer Regression sowie dem darauf basierenden Modellvergleich von Bedeutung (s. a. Anhang G.1.2).

[‡]Die Zahl der Anpassungsparameter ist in diesem Modell nicht begrenzt. Vier Parameter genügen jedoch meist für eine hinreichend genaue Beschreibung experimenteller Daten.

[§]Laut Kisarov wird die Adsorption von Clustern an PAC mit nachfolgendem Zusammenwachsen von an benachbarten PAC adsorbierten Clustern beschrieben. Ebenso gut kann man das Modell aber auch auf die Adsorption von Clustern in Mikroporen anwenden (s. a. Anhang D.1.3.1).

[‡]Die Modelle von Neitsch u. a. sowie Vagner u. a. sind identisch (s. a. Anhang D.1.3.2).

[§]Erstmals angewandt auf das System Wasserdampf/Aktivkohle durch Matsumura u. a.; die Anwendung einer modifizierten DR-Isotherme wurde bereits 1982 von Ripperger [303,305] vorgeschlagen.

[#]Forbert gab dem von ihm entwickelten Modell den Namen „Gauß-Kelvin-Isotherme“ (s. a. Anhang D.1.4.3).

[◊]Erstmals angewandt auf das System Wasserdampf/Aktivkohle durch Stoeckli u. a.

weist, ob die jeweilige Modellgleichung invers bezüglich des Relativdrucks formuliert ist und ob es sich um ein theoriebasiertes, ein halbtheoretisches oder ein halbempirisches Modell handelt.¹³ Auf eine ausführliche Beschreibung der Modelle wird an dieser Stelle verzichtet, weil eine derartige Darstellung von beträchtlichem Umfang wäre.¹⁴

¹³Zur Klärung der Begriffe siehe Tabelle 3.3 auf dieser Seite.

¹⁴Bisher existiert keine Übersichtsarbeit zum hier behandelten Thema. Daher wurde eine entsprechende Übersicht erarbeitet, die in Anhang D zu finden ist. In dieser Übersicht werden neben den in Tabelle 3.3 aufgeführten Modellen auch die rein empirischen Modelle und die Modelle zur schichtweisen Adsorption dargestellt. Außerdem wird zusätzlich zu den Modellgleichungen auf einige andere Aspekte eingegangen, die für den Anwender von Interesse sein dürften, wie

3.4.2 Ziele bei der Entwicklung eines neuen Isothermenmodells

Da bereits mehrere Modelle vorgeschlagen wurden, stellt sich die Frage, warum noch ein weiteres notwendig sein sollte. Analysiert man die Modelle, d. h. die Modellgleichungen sowie deren Herleitung, so stellt man Folgendes fest: Bei keiner der bisherigen Ableitungen wurde der Versuch unternommen beide Mechanismen (Clusterbildung bzw. Clusteradsorption) mit Hilfe einer einzelnen Modellgleichung darzustellen. Anders ausgedrückt: Es wurde bisher nicht versucht, ein vereinheitlichtes Isothermenmodell herzuleiten.

Eine weiterer Grund für die Entwicklung eines neuen Modells war, dass mit keinem der derzeit bekannten Isothermenmodelle, in denen vom Mechanismus her die Clusterbildung an PAC beschrieben wird, Typ-IV-Verläufen dargestellt werden können – mit allen Modellen ist man nur in der Lage Typ-I-, Typ-III- und Typ-V-Verläufe wiederzugeben. Dies ist insofern überraschend, als gerade dieser Isothermentyp mit der Clusterbildung an PAC in Verbindung gebracht wird (siehe Tabelle 3.1, S. 45). Der Anspruch, der implizit in den Modellen enthalten ist, und zwar die Beschreibung des Clusterwachstums an PAC (Typ-IV-Verlauf), wird durch die jeweilige Modellgleichung (Typ-V-Verlauf) nicht erfüllt.¹⁵

Schließlich war zu beachten, dass den Modellparametern eine konkrete Bedeutung zuordenbar sein sollte, und dass auch ein Bezug zu bestimmten Strukturmerkmalen von Aktivkohlen wünschenswert wäre; Letzteres zum Beispiel in Analogie zur Ermittlung der BET-Oberfläche aus der Anpassung der BET-Gleichung an experimentelle Daten (siehe z. B. DIN 66131 [262]).

3.4.3 Eine verallgemeinerte Isothermengleichung – das WA-Modell

Ausgehend von obiger Zielstellung wurde ein Modell entwickelt, mit dessen Hilfe man, wie in den weiteren Abschnitten noch dargelegt werden wird, sowohl das Clusterwachstum an PAC als auch die Adsorption von Clustern in Mikroporen und an PAC beschreiben kann.¹⁶ Aus diesem Grund wird das Modell ganz allgemein als „Water Adsorption“-Modell (WA-Modell) bezeichnet. Die Ableitung des Modells ist aufgrund ihres Umfangs in Anhang F.1 wiedergegeben. Grob umschreiben lässt sich der hier gewählte Ansatz als eine „statistische Betrachtung von Reaktions- bzw. Assoziationsgleichgewichten“. Die resultierende Isothermengleichung lautet:

$$q = s_{\max} \frac{\sum_{i=n}^m i \left(\prod_{j=1}^i K'_j \right) p_r^i}{1 + \sum_{i=n}^m \left(\prod_{j=1}^i K'_j \right) p_r^i} \quad (3.1)$$

$$\text{mit: } K'_j = K_j p_s; j = 1, 2, 3, \dots, m \\ i = n, n+1, n+2, \dots, m; n \geq 1$$

z. B. die Nutzung der Modelle für die Vorausberechnung von Koadsorptionsgleichgewichten.

¹⁵Die kürzlich erschienene Arbeit von Gauden (Februar 2005, [124]) wurde bei dieser Einschätzung nicht berücksichtigt. Grund hierfür ist, dass die Ausarbeitung der in den folgenden Abschnitten vorgestellten Theorien bereits vor der Veröffentlichung der Arbeit von Gauden abgeschlossen war.

¹⁶Darüber hinaus ist auch die Beschreibung eines Wachstums von adsorbierten Clustern sowie die Beschreibung der Adsorption in einer mono- oder polymolekularen Schicht möglich (siehe Anhang F.1).

s_{\max} bezeichnet hierbei die Anzahl der maximal belegbaren Adsorptionsplätze und die K_j sind die Gleichgewichtskonstanten der j -ten Reaktion/Assoziation.

Zur Entstehung des WA-Modells erscheinen an dieser Stelle einige zusätzliche Angaben sinnvoll und notwendig. Ausgangspunkt für die Entwicklung der Isothermengleichung war eine Veröffentlichung von Do und Do [88]. In dieser Arbeit wurde ein zweitermiges Modell zur Beschreibung der Wasserdampfadsorption an Aktivkohlen vorgeschlagen, das für die Beschreibung von Typ-IV-Verläufen geeignet ist. Beide Terme des Modells wurden erweitert, wobei einige Ungenauigkeiten in der Modellableitung korrigiert wurden (s. a. S. 63 bzw. S. 82). Noch während der Arbeit am WA-Modell wurde deutlich, dass eine nahezu identische Beziehung bereits 1966 von Bakaev [18] publiziert worden war (Spezialfall: $n = 1$, $\prod_{j=1}^i K'_j = K_i^*$). Bemerkenswert ist an dieser Übereinstimmung, dass Bakaev die nach ihm benannte Isothermengleichung speziell für die Beschreibung der Adsorption unpolarer Kohlenwasserstoffe in Zeolithen entwickelte [111]. Das vom Autor behandelte Adsorptionssystem (unpolares Adsorptiv, polares Adsorbens) unterscheidet sich somit grundlegend von dem hier betrachteten System (polares Adsorptiv, teilweise polares Adsorbens). In Bakaevs Arbeit findet man auch einen Verweis auf eine Veröffentlichung, die noch wesentlich älter ist als die von Bakaev und in der eine Isothermengleichung angegeben wird, die mit der Bakaev-Isotherme formal identisch ist. Und zwar schlug Langmuir bereits 1918 [193] eine Gleichung vor, die in das WA-Modell übergeht, wenn man in letzterem $n = 1$ setzt. Langmuir leitete sein Modell für zwei unterschiedliche Adsorptionsmechanismen ab. Zum einen betrachtete er die Adsorption mehrerer kleiner Moleküle an einem einzelnen, im Vergleich zur Größe der Adsorptivmoleküle wesentlich größeren Adsorptionsplatz (Case IV) und zum anderen ging er auf die Ausbildung einer polymolekularen Adsorbatschicht ein (Case VI). Hinsichtlich des beschriebenen Adsorptionssystems sind die Unterschiede zum WA-Modell ähnlich gravierend wie zwischen dem WA-Modell und der Bakaev-Isotherme: Langmuir betrachtet die Adsorption eines unpolaren Stoffes (keine Wechselwirkungen zwischen den Molekülen) an einer energetisch homogenen Oberfläche; im WA-Modell wird hingegen unter anderem die Adsorption eines polaren Stoffes (Assoziatbildung) an einem energetisch heterogenen Adsorbens (Bindung an PAC) beschrieben. Anzufügen ist, dass die von Langmuir angegebene Modellgleichung – ebenso wie die bekannte Langmuir-Isotherme, die lediglich eine Vereinfachung von Gleichung (3.1) ist – auf einem kinetischen Ansatz basiert und dass die Bakaev-Isotherme ein Modell der statistischen Thermodynamik ist. Beide Ansätze unterscheiden sich also sowohl voneinander als auch von dem hier gewählten Ansatz. Welche Konsequenzen die Übereinstimmung der drei Isothermenmodelle für deren praktische Nutzung hat, soll an späterer Stelle geklärt werden (siehe Abschnitt 3.4.5.3).¹⁷

Wie bereits betont, wurden frühzeitig Parallelen zur Bakaev-Isotherme festgestellt. Letztere wurde unter anderem von Fiedler u. a. für die Beschreibung von Adsorptionsgleichgewichten höherer Kohlenwasserstoffe an Zeolithen genutzt [110–112,335,336]. Auf Grundlage dieser Arbeiten wurden zwei zusätzliche Modellgleichungen abgeleitet, die insbesondere für den Theoretiker von

¹⁷In der Arbeit von Do und Do (2000) wird auf diese Parallelen nicht hingewiesen. Im Jahr 2003 veröffentlichten Khalfaoi u. a. [176] eine Arbeit in der ein Ansatz zur Entwicklung von Isothermenmodellen vorgeschlagen wird, der mit dem Ansatz von Bakaev identisch ist; weder Bakaevs noch Langmuirs Arbeit werden jedoch zitiert. Diese beiden Beispiele sollen verdeutlichen, dass des öfteren ältere Arbeiten bei der Entwicklung neuer Modelle übersehen werden.

Interesse sein dürften. Mit Hilfe der ersten Beziehung wird die Belegung der freien Adsorptionsplätze in Abhängigkeit vom Relativdruck beschrieben:

$$q_{AC} = s_{\max} \frac{\sum_{i=n}^m \left(\prod_{j=1}^i K'_j \right) p_r^i}{1 + \sum_{i=n}^m \left(\prod_{j=1}^i K'_j \right) p_r^i}. \quad (3.2)$$

Der Unterschied zum WA-Modell besteht darin, dass im Summenterm des Zählers der Faktor i nicht mehr auftaucht. Es wird also nicht mehr beschrieben, wie viele Moleküle (i) an einem Adsorptionsplatz gebunden sind, sondern es wird lediglich betrachtet, ob an einem Adsorptionsplatz wenigstens ein Molekül adsorbiert ist. Gleichung (3.2) wird im Weiteren als „Occupation of Adsorption Centres“-Modell (OAC-Modell) bezeichnet. Der Index „AC“ steht dementsprechend für den Begriff „Adsorption Centres“.

Die zweite Gleichung, eher ein Gleichungssystem, gestattet die Berechnung der Beladung der Adsorptionsplätze mit Clustern einer bestimmten Größe (k) in Abhängigkeit vom Relativdruck:

$$q_k = \begin{cases} s_{\max} \frac{1}{1 + \sum_{i=n}^m \left(\prod_{j=1}^i K'_j \right) p_r^i}, & k = 0 \quad (\text{freier Adsorptionsplatz}) \\ s_{\max} \frac{\left(\prod_{j=1}^k K'_j \right) p_r^k}{1 + \sum_{i=n}^m \left(\prod_{j=1}^i K'_j \right) p_r^i}, & k \neq 0 \quad (\text{mit } k \text{ Molekülen besetzter Ads.-platz}) \end{cases}. \quad (3.3)$$

mit: $k = 0, n, n+1, n+2, \dots, m$

Mit Hilfe dieses Gleichungssystems kann grafisch veranschaulicht werden, in welcher Weise die Cluster mit steigendem Relativdruck wachsen bzw. wie die Anzahl an freien Adsorptionsplätzen allmählich abnimmt. Auf die Berechnung einer derartigen Clustergrößenverteilung wird auf den folgenden Seiten nicht genauer eingegangen. Im Anhang F.2 findet man jedoch ein entsprechendes Beispiel (s. a. die Abbildungen 8 und 9 in [110]).

Da man mit dem WA-Modell aufgrund der prinzipiell unbegrenzten Anzahl an Anpassungsparametern (K'_j) in der Praxis kaum arbeiten wollen wird – die Arbeiten von Fiedler u. a. zeigen, dass es möglich ist –, sollen im Folgenden zwei Vereinfachungen dieses Modells vorgestellt werden, die problemlos zu handhaben sind und mit gutem Erfolg auf die Beschreibung von Typ-IV- bzw. Typ-V-Isothermenverläufen angewandt werden können.

3.4.4 Adsorption von Clustern – das CA-Modell

Im CA-Modell wird vom Mechanismus her die Adsorption von Clustern (engl.: Cluster Adsorption) beschrieben. Es wird angenommen, dass die Cluster in der Gasphase bzw. in den Poren der Aktivkohle gebildet werden.¹⁸ Erreicht der Cluster eine bestimmte Größe, so wird er adsorbiert.

¹⁸Diese Annahme ist notwendig, um das Modell als eigenständiges Modell anwenden zu können. Würde man ein Modell entwickeln, in dem davon ausgegangen wird, dass sich die Cluster an funktionellen Gruppen bilden (siehe Do und Do [88]), so muss man zusätzlich ein zweites Modell entwickeln und im Zusammenhang mit dem CA-Modell auch benutzen, welches die Bildung der Cluster an den PAC beschreibt (s. a. Abschnitt 3.4.4.3).

Die Adsorption kann sowohl an der Oberfläche (Wasserstoffbrücken, van-der-Waals-Kräfte) als auch in den Mikroporen (Triebkraft ist dann das Potentialfeld) erfolgen.

3.4.4.1 Die Isothermengleichung

Vereinfachungen. Gegenüber dem allgemeinen Isothermenmodell werden im CA-Modell folgende Vereinfachungen vorgenommen:

1. Der Laufindex für den Summenterm startet und endet bei m ($\Rightarrow n=m$).
(Dies entspricht der Modellvorstellung, dass ein Cluster adsorbiert wird und dass dieser Cluster keine weiteren Wassermoleküle aufnehmen kann. Alle Cluster haben außerdem ein und dieselbe Größe.)
2. Es wird angenommen, dass die Gleichgewichtskonstante der Clusterbildung (Assoziationskonstante) nicht von der Größe des Clusters abhängig ist.
(In der Literatur konnten keine auf Experimenten beruhenden Angaben zur Abhängigkeit der Assoziationskonstante von der Clustergröße gefunden werden.)
3. Die Gleichgewichtskonstante für die Adsorption eines Clusters (Adsorptionskonstante) und die Assoziationskonstante der Clusterbildung werden ebenfalls gleich gesetzt.
(Dies ist erforderlich, weil aufgrund der Struktur der Modellgleichung beide Parameter bei der Regression voneinander abhängig und folglich nicht eindeutig zu bestimmen wären.)
4. Es wird nur eine Sorte von Adsorptionsplätzen betrachtet.
(Eine Erweiterung des Modells wäre mittels Summation mehrerer CA-Modelle möglich; dies wäre gleichbedeutend mit der Betrachtung der Adsorption von Clustern unterschiedlicher Größe. Die meisten in der Literatur verfügbaren Datensätze sind aber sehr lückenhaft; die durch Regression bestimmten Parameter würden möglicherweise sehr weite Konfidenzintervalle aufweisen und wären nicht in physikalisch sinnvoller Weise interpretierbar.)

Isothermengleichung. Aufgrund der genannten Annahmen kann man aus dem allgemeinen Modell (Gleichung (3.1)) folgende Beziehung entwickeln:

$$q = s_{\max} \frac{\sum_{i=m}^m i (K' p_r)^i}{1 + \sum_{i=m}^m (K' p_r)^i} \quad (3.4a)$$

$$= s_{\max} \frac{m (K' p_r)^m}{1 + (K' p_r)^m} \quad (3.4b)$$

Die Variablen s_{\max} (Gesamtzahl der besetzten Adsorptionsplätze) und m (Größe der Cluster an den Adsorptionsplätzen) kann man hierbei zu der neuen Größe q_{\max} (Gesamtzahl der adsorbierten Wassermoleküle, Maximalbeladung) zusammenfassen:

$$q = q_{\max} \frac{(K' p_r)^m}{1 + (K' p_r)^m} \quad \text{mit: } q_{\max} = s_{\max} m. \quad (3.4c)$$

Diese Gleichung hat drei Anpassungsparameter (q_{\max} , K' , m) und kann zur Beschreibung von Typ-I-, Typ-III- und Typ-V-Verläufen genutzt werden, wie im Folgenden anhand einer Parametervariation aufgezeigt wird.

3.4.4.2 Parametervariation

Ausgangspunkt für die Parametervariation ist ein Typ-V-Verlauf, den man für die Werte $K'=2$ und $m=5$ ermittelt. Da der Parameter q_{\max} den Isothermenverlauf nicht beeinflusst, wird die Variation dieses Parameters nicht betrachtet; in der grafischen Darstellung ist daher die auf q_{\max} normierte Beladung (q/q_{\max}) über dem Relativdruck p_r aufgetragen.

Die Gleichgewichtskonstante K' . Der Einfluss der Variation der Gleichgewichtskonstante K' auf den Isothermenverlauf ist in Abbildung 3.4 wiedergegeben. Wie der Grafik zu entnehmen ist, führt eine Verringerung des Zahlenwertes von K' zu einer Abflachung des Isothermenverlaufes; gleichzeitig wird der Beginn des Anstiegs der Isotherme zu höheren Relativdrücken hin verschoben. Da bei sehr kleinen Werten für K' der Sättigungswert q_{\max} nicht mehr erreicht wird, kommt es zum Übergang von einem Typ-V- auf einen Typ-III-Verlauf. Hierzu ist anzumerken, dass lediglich eine Verschiebung des Typ-V-Verlaufes über den betrachteten Relativdruckbereich hinaus erfolgt. Für einen *hypothetischen* Relativdruck $p_r \rightarrow \infty$ hat die Isothermengleichung den Grenzwert q_{\max} .

Die Clustergröße m . Die Variation der Clustergröße m führt auf die in Abbildung 3.5 dargestellten Kurvenverläufe. Man erkennt, dass der Parameter Einfluss auf den Beginn und die Steilheit des Isothermenanstiegs hat. Je größer m ist, desto steiler verläuft die Isotherme und desto später beginnt der Anstieg. Für $m \rightarrow \infty$ erhält man eine Sprungisotherme. Mit Ausnahme des Falles $m=1$ wird hingegen ein Typ-V-Verlauf beschrieben. Für $m=1$ ermittelt man einen Typ-I-Verlauf; das CA-Modell geht in diesem speziellen Fall der Form nach in die Langmuir-Isotherme über.¹⁹

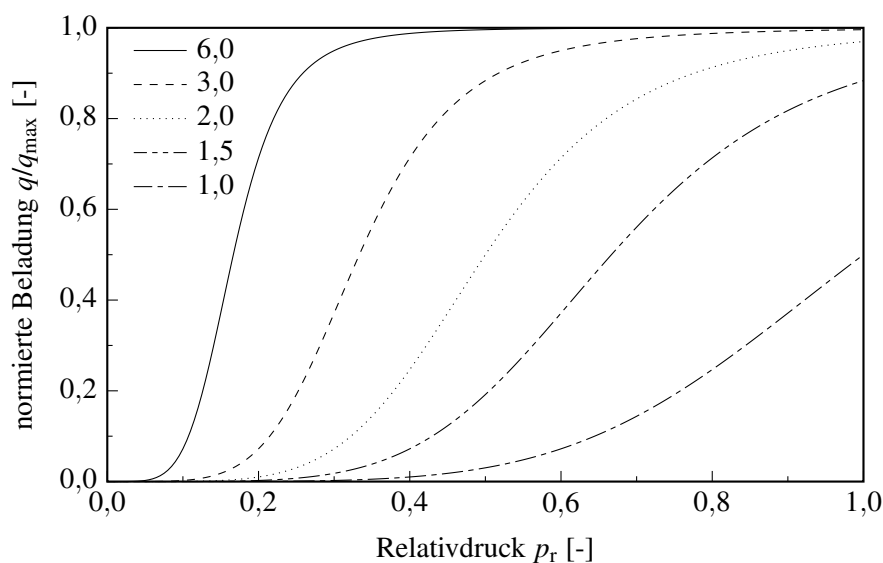


Abbildung 3.4. Einfluss des Parameters K' des CA-Modells auf den Isothermenverlauf

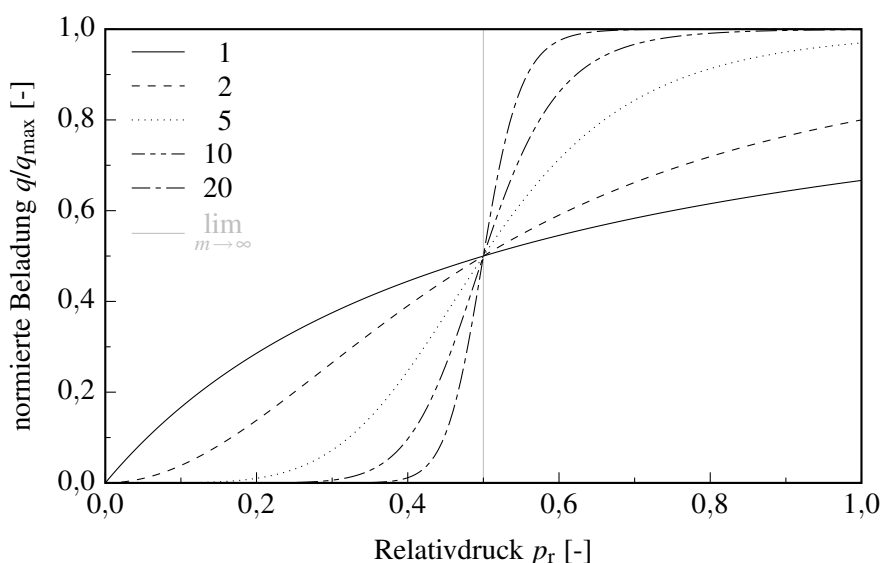


Abbildung 3.5. Einfluss des Parameters m des CA-Modells auf den Isothermenverlauf

Die gleichzeitige Variation von K' und m ermöglicht somit die Beschreibung von Typ-I-, Typ-III- und Typ-V-Verläufen, wobei der Übergang vom Typ-I- zum Typ-V-Verlauf durch die Erhöhung der Anzahl der Moleküle pro Cluster (m) und der Übergang vom Typ-V- zum Typ-III-Verlauf durch die Verringerung des Zahlenwertes der Gleichgewichtskonstante K' bestimmt wird. Ob beide Parameter voneinander abhängen, ob also beispielsweise K' kleiner wird, wenn m größer wird, kann nur durch die Auswertung möglichst vieler, experimentell ermittelter Datensätze geklärt werden; entsprechende Untersuchungen müssen jedoch künftigen Arbeiten vorbehalten bleiben.

3.4.4.3 Parallelen zu anderen Modellen

Das CA-Modell geht, wie eben betont, für $m = 1$ in die Langmuir-Isotherme über. Dies ist aber nicht die einzige Verbindung, die zu Modellen besteht, die man in der Literatur finden kann. Am interessantesten sind in diesem Zusammenhang die Parallelen zur Langmuir-Freundlich-Isotherme und zur Polányi'schen Potentialtheorie. Am Beginn des Abschnittes soll jedoch zunächst einmal auf die enge Verbindung zum Modell von Do und Do eingegangen werden.

Das Modell von Do und Do. Im Jahr 2000 veröffentlichten Do und Do [88] ein Modell, welches zur Beschreibung von Typ-V-Verläufen des Systems Wasserdampf/Aktivkohle geeignet ist. Es basiert ebenso wie das CA-Modell auf der Modellvorstellung der Clusteradsorption. Im Gegensatz zum CA-Modell wird jedoch davon ausgegangen, dass die Cluster an funktionellen Gruppen gebildet werden (im CA-Modell wird angenommen, dass sich die Cluster in der Gasphase bilden). Ein Problem des Modells von Do und Do ist somit, dass man neben dem Modell der Clusteradsorption *zwingend* ein zweites Modell benötigt, mit dem die Clusterbildung an den PAC beschrieben

¹⁹Der Unterschied zwischen Langmuir- und CA-Isotherme besteht darin, dass die Langmuir-Isotherme für die Adsorption einzelner Moleküle an Oberflächen abgeleitet wurde, das CA-Modell jedoch zusätzlich die Adsorption von Einzelmolekülen in sehr engen Poren (Submikroporen) einschließt und folglich auch eine Volumenausfüllung beschreibt.

wird. Bei der Anwendung des Modells auf experimentelle Daten tritt außerdem das Problem auf, dass das Modell nicht flexibel genug ist; sehr steile Typ-V-Verläufe können mit dem Modell nicht hinreichend genau beschrieben werden [248]. Als Ursache konnte eine der Annahmen identifiziert werden, die bei der Modellentwicklung getroffen wurden: Do und Do lassen ausschließlich die Adsorption von Clustern zu, die fünf Moleküle enthalten. Es war nahe liegend, das Modell diesbezüglich zu erweitern und die Größe der Cluster als variabel zu betrachten und demzufolge als Anpassungsparameter zu behandeln. Diese Idee wurde zuerst von Neitsch u. a. (2001, [248]) und später auch von Vagner u. a. (2002, [379]) umgesetzt.²⁰ Beide Modelle können durch Umformung in das CA-Modell überführt werden und sind daher mit diesem formal identisch (s. a. Anhang D.1.3.2).

Die Langmuir-Freundlich-Isotherme. Schreibt man das CA-Modell etwas anders auf, und zwar in folgender Weise:

$$q = q_{\max} \frac{K^* p_r^m}{1 + K^* p_r^m} \quad \text{mit: } K^* = K'^m, \quad (3.5)$$

so wird deutlich, dass das neue Modell der Form nach der Langmuir-Freundlich-Isotherme (LF) entspricht. Beide Modelle unterscheiden sich nur in Bezug auf den möglichen Zahlenwert des Exponenten: Im CA-Modell muss $m \geq 1$ gelten, bei der LF-Isotherme sind nur Werte ≤ 1 zulässig.²¹ Interessant ist in diesem Zusammenhang einer der zahlreichen Versuche das LF-Modell auf theoretischem Wege abzuleiten. Ganguli [120] zeigte schon 1932 eine Möglichkeit auf, dem Exponenten m – der oftmals als rein empirischer Parameter behandelt wird [87,312] – eine physikalische Bedeutung zuzuordnen. Der Autor nahm in der Ableitung der LF-Isotherme an, dass das zu adsorbierende Molekül vor seiner Adsorption dissoziiert und statt nur einen einzigen Adsorptionsplatz (Annahme bei der Ableitung der Langmuir-Isotherme) mehrere Adsorptionsplätze bedecken kann.²² Die Annahme, dass ein jedes Molekül allein aufgrund der Nähe zur Adsorbensoberfläche dissoziiert, ist zwar berechtigter Weise in Frage zu stellen, aber die Vorstellung, dass jedes Molekül, das ja aus mehreren Atomen besteht, mehr als nur einen Adsorptionsplatz (beispielsweise ein einzelnes C-Atom im Falle von Aktivkohlen) bedecken kann, erscheint gerechtfertigt. Der Übergang von der LF-Isotherme zum CA-Modell kann somit durch die Eigenschaften des Adsorptivs begründet werden (LF: Molekülgröße, CA: Neigung zur Clusterbildung). Das CA-Modell erweitert dabei die Möglichkeiten der Anwendung der Langmuir-Freundlich-Isotherme auf die Darstellung von Typ-III-, und Typ-V-Verläufen (siehe Abschnitt 3.4.4.2).

Erwähnt sei an dieser Stelle auch eine Arbeit von Bering und Serpinsky [40], in der die Autoren ein Isothermenmodell ableiten, das rein formal mit dem CA-Modell bzw. der LF-Isotherme identisch ist. Von besonderem Interesse ist diese Arbeit aus zweierlei Gründen. Zum einen sind die Autoren offenbar die ersten, die darauf hinweisen, dass der Exponent m sowohl kleiner als

²⁰Vagner u. a. zitieren die Arbeit von Neitsch u. a., weisen jedoch nicht darauf hin, dass beiden Modifizierungen die gleiche Idee zugrunde liegt.

²¹Die LF-Isotherme wurde bereits 1997 – zum damaligen Zeitpunkt ohne eine theoretische Begründung der Anwendbarkeit – von Neitsch u. a. [246,247] für die Beschreibung des Typ-V-Verlaufes vorgeschlagen.

²²Ganguli weist in seiner Arbeit darauf hin, dass die grundlegende Idee zur Einführung des Parameters m in Verbindung mit der Idee der Belegung mehrerer Adsorptionsplätze von Langmuir (1918) stammt. Langmuir leitete auf diese Weise für geringe Bedeckungsgrade/Drücke die Freundlich-Isotherme ab [120,193].

auch größer 1 sein kann. Zum anderen wird in der Arbeit kurz darauf eingegangen, dass der Exponent m von der Beladung abhängig ist, und zwar in der Art und Weise, dass für $q \rightarrow 0$ $m \rightarrow 1$ geht. Dies impliziert wiederum, dass für $q \rightarrow 0$ die LF-Isotherme in die Langmuir- bzw. – da man den Bereich geringster Bedeckung betrachtet – in die Henry-Isotherme übergeht. Auf den Fall der Wasserdampfadsorption übertragen, steht hinter dieser Aussage die Vorstellung, dass bei einem niedrigen Relativdruck auch Einzelmoleküle in der Aktivkohle adsorbiert werden können. Diese Moleküle werden jedoch nicht sehr stark gebunden, desorbieren und vereinigen sich in der Pore („Gasphase“) mit weiteren Wassermolekülen, so dass zwar bei niedrigen Drücken eine Adsorption von Einzelmolekülen stattfindet, es aber mit steigendem Druck zu einer Clusterbildung in der Pore und schließlich zur Adsorption der Cluster kommt. Wichtig ist hierbei, dass nicht nur der Exponent m sondern auch die Gleichgewichtskonstante K' von der Beladung abhängig sein müsste, da das Einzelmolekül weniger stark gebunden wird als der Cluster. Um diese Abhängigkeiten in einem Isothermenmodell zu berücksichtigen hätte man mindestens drei Möglichkeiten. Erstens könnte man (empirische) Korrelationen einführen, die die jeweilige Abhängigkeit beschreiben. Zweitens könnte man mit mehreren CA-Modellen arbeiten, die jeweils nur für einen bestimmten Relativdruckbereich gelten. Und drittens könnte man ein Modell entwickeln, das das Clusterwachstum im Inneren der Pore beschreibt; dieses wäre dann im einfachsten Falle identisch mit dem in Abschnitt 3.4.5.3 vorgestellten DS-1RC-Modell.

Die Polányi'sche Potentialtheorie. Wie man der Parametervariation zum CA-Modell in Abschnitt 3.4.4.2 entnehmen kann, erhält man für $m \rightarrow \infty$, d. h. bei Betrachtung eines Clusters mit sehr vielen Molekülen, eine Sprungisotherme der Form:

$$\frac{q}{q_{\max}} = \begin{cases} 0 & \text{für } p_r < \frac{1}{K'} \\ \frac{1}{2} & \text{für } p_r = \frac{1}{K'} \\ 1 & \text{für } p_r > \frac{1}{K'} \end{cases} . \quad (3.6)$$

Anhand der Definition des Polányi'schen Adsorptionspotentials [$A = R_{\text{uni}} T \ln(1/p_r)$] kann man zeigen, dass K' und A ineinander umgerechnet werden können [$K' = \exp(A/R_{\text{uni}} T)$].²³ Für $m \rightarrow \infty$ geht das CA-Modell also in die Polányi'sche Potentialtheorie über.²⁴ Da das CA-Modell für $m = 1$ außerdem zur Langmuir-Isotherme vereinfacht werden kann, ist es das Bindeglied zwischen der Langmuir'schen Theorie und der Polányi'schen Potentialtheorie. Dieser Fakt ist insofern von Bedeutung, als beide Modellvorstellungen unabhängig voneinander entwickelt und ursprünglich als Konkurrenzmodelle betrachtet wurden.²⁵

²³Mit $A = -\Delta G$ [87] erhält man für K' die Definition der Temperaturabhängigkeit einer Gleichgewichtskonstante [288].

²⁴Die mit Gleichung (3.6) beschriebene Sprungfunktion ist auch identisch mit einer in der Literatur als Kondensationsisotherme bzw. Kondensationsapproximation bezeichneten Beziehung [103,312].

²⁵Das Modell von Polányi (1916, [289]) fand anfangs unter anderem deshalb kaum Beachtung, weil es von der nahezu zeitgleich entwickelten und zum damaligen Zeitpunkt bei vielen Wissenschaftlern favorisierten Langmuir'schen Theorie (1915, [192]) abwich [324]. Es dauerte gut 30 Jahre bevor das Modell eine Art Renaissance erlebte: 1947 schlugen Dubinin und Raduškevič die bereits im Literaturrückblick erwähnte DR-Isotherme vor, die fast ausschließlich auf den Ideen Polányi's basiert. Heutzutage wird dieses Isothermenmodell wesentlich häufiger als die Langmuir-Isotherme zur Beschreibung von Adsorptionsgleichgewichten angewandt (zur Entstehungsgeschichte siehe z. B. Kadlec [167]).

Die Verbindungen zwischen Langmuir-, CA- und Polányi-Modell sind jedoch nicht nur in Bezug auf die Betrachtung der Isothermenmodellierung von Interesse, sondern liefern auch einen interessanten Zusammenhang zwischen einigen der bei der Wasserdampfadsorption denkbaren Adsorptionsmechanismen. In Analogie zum Übergang „Langmuir-Isotherme → CA-Modell → Potentialtheorie“, der ein Übergang zwischen mathematischen Modellen ist, findet man bei der Betrachtung des dem jeweiligen Modell zugrunde liegenden Mechanismus den Übergang „Adsorption einzelner Moleküle → Clusteradsorption → (spontane) Kondensation/Dubinin’sche TVFM“. Würde man die Betrachtung auf mesoporöse Aktivkohlen ausweiten, so könnte man vom Mechanismus her zur Kapillarkondensation und vom Modell her zur Kelvin-Gleichung übergehen.²⁶

Die Parallelen zwischen den Modellen und den ihnen zugrunde liegenden Adsorptionsmechanismen zeigen auch auf, dass sich die in Abschnitt 3.3.2 angestellten Überlegungen zur Abhängigkeit des Adsorptionsmechanismus von der Porenweite durch theoriebasierte Isothermenmodelle untermauern lassen. Die hier gewonnenen Erkenntnisse dürfen daher als Indiz für die Richtigkeit der Modellvorstellung der Clusteradsorption in Mikroporen angesehen werden. Die Vermutung, dass der Typ-V-Verlauf der Wasserdampfisotherme auf den Einfluss der Porenweite zurückgeführt werden kann und nicht notwendigerweise an die Existenz funktioneller Gruppen gebunden ist, wird dadurch ebenfalls bestätigt (vgl. hierzu auch Slasli u. a. [332]).

Es sei zum Abschluss der Betrachtungen zum CA-Modell ausdrücklich betont, dass Fiedler u. a. anhand eines statistisch-thermodynamischen Ansatzes bereits früher auf den mathematischen Zusammenhang zwischen den Theorien von Langmuir und Polányi hingewiesen haben; die Autoren gingen jedoch nicht auf die zusätzliche Verbindung zur LF-Isotherme ein [110–112].

3.4.5 Bildung von Clustern an Adsorptionszentren – das CF-Modell

Im CF-Modell wird die Bildung von Clustern an den Adsorptionszentren des Adsorbens beschrieben (engl.: Cluster Formation). Es wird davon ausgegangen, dass zunächst ein einzelnes Molekül adsorbiert wird und dass nachfolgend weitere Einzelmoleküle an den bereits adsorbierten Molekülen gebunden werden. Die Adsorption von Clustern wird ausgeschlossen. Berücksichtigt wird jedoch, dass es sich bei dem Adsorptionsplatz nicht unbedingt um eine funktionelle Gruppe (PAC) handeln muss. Es ist ebenso gut vorstellbar, dass mit dem Modell das Wachstum eines Cluster im Inneren einer (Mikro-)Pore beschrieben wird (vgl. Abschnitt 3.4.4.3).²⁷ Der Einfachheit halber wird im Folgenden stets von der Adsorption an PAC gesprochen.

Polányi hatte sich zu diesem Zeitpunkt – nicht zuletzt aufgrund der massiven Kritik an seiner Adsorptionstheorie – bereits fast vollständig aus der naturwissenschaftlichen Forschung zurückgezogen [324] und widmete seine Aufmerksamkeit mehr und mehr philosophischen Betrachtungen über den Erwerb und die Vermittlung von Wissen, und zwar bis zu seinem Tode (1976).

²⁶Die Kelvin-Gleichung und die Polányi-Theorie unterscheiden sich vom mathematischen Gehalt her nicht. In der Kelvin-Gleichung wird das Polányi’sche Adsorptionspotential lediglich in mehrere Größen (Oberflächenspannung, molares Volumen, Porenweite) aufgespalten, so dass man die Kelvin-Gleichung auch als einen Spezialfall der Polányi-Theorie ansehen kann. Von Gemmingen [128] ordnet wahrscheinlich aus eben diesem Grunde die Kelvin-Gleichung in die Gruppe der potentialtheoretischen Modelle ein.

²⁷Man vergleiche hierzu auch die unter anderem in Abschnitt 3.4.5.3 erwähnte Bakaev-Isotherme, mit deren Hilfe die Adsorption mehrerer Moleküle im Inneren eines Zeolithkäfigs beschrieben werden kann.

3.4.5.1 Die Isothermengleichung

Vereinfachungen. Gegenüber dem allgemeinen Isothermenmodell werden im CF-Modell folgende Vereinfachungen vorgenommen:

1. Der Laufindex für den Summenterm startet bei 1 und endet bei m ($\Rightarrow n = 1$).
(Dies entspricht der Modellvorstellung, dass zunächst ein einzelnes Molekül adsorbiert wird und dass an dieses nach und nach weitere Einzelmoleküle gebunden werden.)
2. Es können mehrere Wassermoleküle (f) an den aktiven Zentren einer einzelnen funktionellen Gruppe adsorbiert werden [26,217,346,366].
(Lakton-Gruppen weisen beispielsweise zwei Sauerstoffatome auf [44] an denen theoretisch zwei Wassermoleküle über Wasserstoffbrücken gebunden werden könnten. Ebenso wäre denkbar, dass es zu chemischen Reaktionen kommt, bei denen neue oder andersartige PAC gebildet werden [287]. In diesem Fall würde die chemische Reaktion der Adsorption des ersten Wassermoleküls entsprechen und die Adsorption des zweiten Moleküls der Bindung an die neu entstandene PAC. Bei der Analyse der Wasserdampfisotherme wären beide Mechanismen nur dann voneinander zu trennen, wenn die chemische Reaktion irreversibel verläuft; Ad- und Desorptionsast der Wasserdampfisotherme dürften in diesem Fall selbst bei geringsten Wasserdampfpartialdrücken nicht schließen.)
3. Die Gleichgewichtskonstante der Adsorption eines Moleküls (Adsorptionskonstante K_{fG} ; engl.: functional Groups) unterscheidet sich von derjenigen Gleichgewichtskonstante, mit der die Assoziation von Wassermolekülen (Assoziationskonstante K_{Cl} ; engl.: Cluster) beschrieben wird.
(Die Assoziationskonstante kann sowohl kleiner als auch größer als die Adsorptionskonstante sein. Tritt eine chemische Reaktion auf, so wird die Assoziationskonstante kleiner sein. Besteht zwischen Adsorptionsplatz und Wassermolekül eine Wasserstoffbrückenbindung, so sind theoretisch beide Fälle möglich, da die Bindungsenergie einer Wasserstoffbrücke in etwa zwischen 8 und 40 kJ/mol betragen kann [127] und die Bindungsenergie eines Wasserdimers mit ca. 23 kJ/mol [67] in der Mitte dieses Variationsbereiches liegt.)
4. Die Gleichgewichtskonstante der Clusterbildung hängt nicht von der Größe des Clusters ab.
(In der Literatur konnten keine auf Experimenten beruhenden Angaben zur Abhängigkeit der Assoziationskonstante von der Clustergröße gefunden werden. Durch die Regressionsrechnung wird ein statistischer Mittelwert bestimmt bzw. wird durch die Annahme der „Konstantengleichheit pro Anlagerungsschritt“ ein Kettenassoziat [127] beschrieben.)
5. Es wird nur eine Sorte von Adsorptionsplätzen betrachtet.
(Der Wert, der mittels Regression für die Adsorptionskonstante bestimmt wird, ist daher als statistischer Mittelwert aufzufassen. Eine Erweiterung des Modells wäre möglich, um die Adsorption an verschiedenen Arten von PAC zu beschreiben; vgl. hierzu Fiedler u. a. [111].)

Isothermengleichung. Aufgrund der obigen Annahmen kann man aus dem allgemeinen Modell (Gleichung (3.1), S. 58) folgende Beziehung entwickeln:

$$q = s_{fG} \frac{\sum_{i=1}^m i K'_{fG}{}^f K'_{Cl}{}^{(i-f)} p_r^i}{1 + \sum_{i=1}^m K'_{fG}{}^f K'_{Cl}{}^{(i-f)} p_r^i} \quad (3.7a)$$

$$= s_{fG} \frac{\left(\frac{K'_{fG}}{K'_{Cl}}\right)^f \sum_{i=1}^m i (K'_{Cl} p_r)^i}{1 + \left(\frac{K'_{fG}}{K'_{Cl}}\right)^f \sum_{i=1}^m (K'_{Cl} p_r)^i}, \quad (3.7b)$$

worin s_{fG} die Anzahl an belegbaren Adsorptionsplätze, also die PAC-Konzentration, bezeichnet. Da die Parameter f (Anzahl der direkt am Adsorptionsplatz gebundenen Moleküle) und K'_{fG} (zugehörige Adsorptionskonstante) bei der Regression voneinander abhängig sind, müssen sie in einem neuen Parameter b zusammengefasst werden:

$$q = s_{fG} \frac{b \sum_{i=1}^m i (K'_{Cl} p_r)^i}{1 + b \sum_{i=1}^m (K'_{Cl} p_r)^i} \quad \text{mit} \quad b = \left(\frac{K'_{fG}}{K'_{Cl}}\right)^f. \quad (3.7c)$$

Die beiden Summen im Nenner und im Zähler können berechnet und Gleichung (3.7c) kann nach

$$q = \frac{s_{fG} b (K'_{Cl} p_r)}{1 - (K'_{Cl} p_r)} \frac{1 - [(1+m)(K'_{Cl} p_r)^m] + [m(K'_{Cl} p_r)^{(m+1)}]}{1 + [(b-1)(K'_{Cl} p_r)] - [b(K'_{Cl} p_r)^{(m+1)}]}. \quad (3.7d)$$

umgeformt werden.

Aus der Ableitung des CF-Modells folgt auch, dass die PAC-Konzentration in Verbindung mit der Anzahl der Moleküle pro Cluster auf die maximal mögliche Anzahl adsorbierter Wassermoleküle führt, was der Maximalbeladung des Adsorbens entspricht: $q_{\max} = s_{fG} m$. Hieraus ergibt sich wiederum, dass man statt Gleichung (3.7d) auch die Beziehung

$$q = \frac{q_{\max}}{m} \frac{b (K'_{Cl} p_r)}{1 - (K'_{Cl} p_r)} \frac{1 - [(1+m)(K'_{Cl} p_r)^m] + [m(K'_{Cl} p_r)^{(m+1)}]}{1 + [(b-1)(K'_{Cl} p_r)] - [b(K'_{Cl} p_r)^{(m+1)}]}$$

zur Beschreibung von experimentellen Daten verwenden kann. Tests ergaben, dass diese Beziehung bei der Regression bevorzugt verwendet werden sollte. Im Weiteren wird jedoch stets auf Gleichung (3.7d) Bezug genommen, da durch die explizite Einbeziehung der PAC-Konzentration in die Modellgleichung besser zum Ausdruck kommt, dass ein Clusterwachstum an funktionellen Oberflächengruppen beschrieben wird.

Auf ein mathematisches Problem sei an dieser Stelle ebenfalls hingewiesen. Wie man anhand von Gleichung (3.7d) erkennen kann, tritt im Nenner des vorderen Bruches für $K'_{Cl} = 1/p_r$ eine Division durch null auf. Aus mathematischer Sicht handelt es sich hierbei um eine Lücke in der Funktion [30]. Anhand einer Grenzwertbetrachtung lässt sich zeigen, dass folgende Beziehung gilt:

$$q|_{p_r=(1/K'_{Cl})} = s_{fG} \frac{mb(m+1)}{2(1+mb)}.$$

Bei einer Parametervariation sollte man dies beachten, um die Darstellung eines kontinuierlichen Funktionsverlaufes zu gewährleisten. Bei einer Anpassung an experimentelle Daten könnte man eine Regression unter Beachtung der Nebenbedingung durchführen; die bisher gesammelten Erfahrungen zeigen jedoch, dass dies nicht notwendig ist.

Das CF-Modell hat vier Anpassungsparameter (s_{fG} , b , K'_{Cl} , m) und kann – wie durch die in Abschnitt 3.4.5.2 dargestellten Ergebnisse einer Parametervariation demonstriert wird – zur Beschreibung aller Isothermentypen der BDDT-Klassifikation [51] (Typ-I- bis Typ-V nach IUPAC) verwendet werden. Bevor auf diesen Aspekt genauer eingegangen wird, soll jedoch erst noch eine zusätzliche Gleichung vorgestellt werden, die sich aus der Ableitung des CF-Modells ergibt und die an späterer Stelle nochmals eine Rolle spielen wird (siehe Abschnitt 3.4.5.3).

Gleichung zur Beschreibung der Belegung der PAC. Mit Hilfe dieser zusätzlichen Gleichung kann die Belegung der funktionellen Oberflächengruppen in Abhängigkeit vom Relativdruck beschrieben werden (s. a. Gleichung (3.2), S. 60). Der entscheidende Unterschied zum CF-Modell besteht darin, dass nicht betrachtet wird, wie viele Wassermoleküle *insgesamt* adsorbiert wurden, sondern es wird beschrieben, an wie vielen PAC *mindestens ein* Wassermolekül gebunden ist:

$$q_{fG} = s_{fG} \frac{b \sum_{i=1}^m (K'_{Cl} p_r)^i}{1 + b \sum_{i=1}^m (K'_{Cl} p_r)^i}. \quad (3.8a)$$

q_{fG} steht hierbei für die Konzentration oder Anzahl der aktuell, d. h. bei einem bestimmten Relativdruck, belegten PAC. Berechnet man die Summen, so erhält man den Ausdruck:

$$q_{fG} = s_{fG} b (K'_{Cl} p_r) \frac{1 - (K'_{Cl} p_r)^m}{1 + [(b-1)(K'_{Cl} p_r)] - [b(K'_{Cl} p_r)^{(m+1)}]}. \quad (3.8b)$$

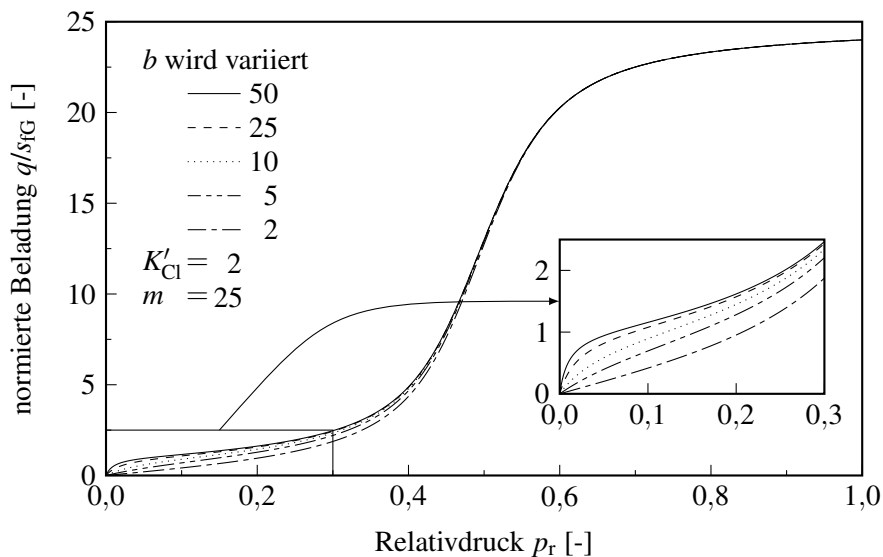
Wie man in Abschnitt 3.4.5.3 sehen wird, kann mit Hilfe dieser Gleichung nachgewiesen werden, dass unter bestimmten Bedingungen eine Absättigung der PAC erst dann auftritt, wenn man schon nahe an der Ausfüllung des Porenvolumens bzw. dem Erreichen der Sättigungsbeladung ist. Dies steht im Widerspruch zu der bisher vertretenen Auffassung, dass die PAC bereits unterhalb des steilen Anstiegs der Wasserdampfisotherme vollständig belegt sind.

3.4.5.2 Parametervariation

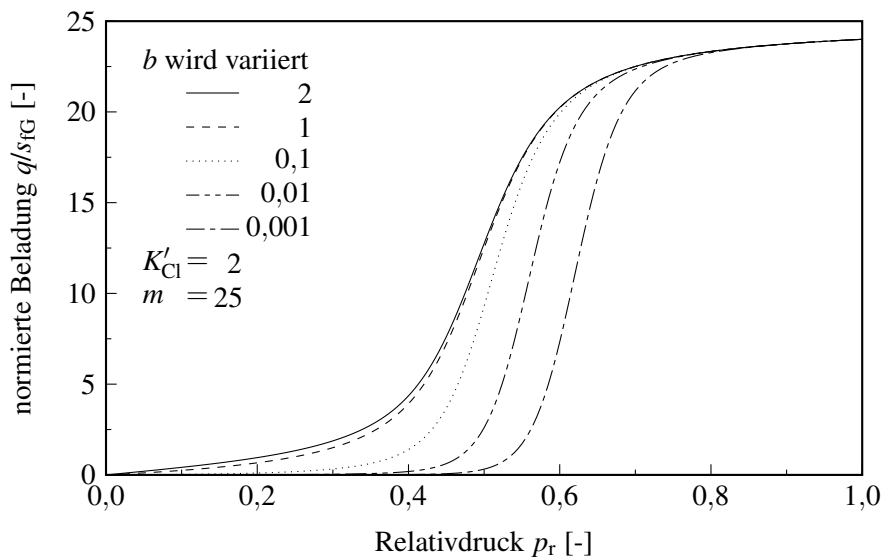
Auf den folgenden Seiten soll demonstriert werden, welchen Einfluss die Parameter b , K'_{Cl} und m des CF-Modells auf den Isothermenverlauf haben. Der Parameter s_{fG} wird nicht gesondert betrachtet, da er den Isothermenverlauf nicht beeinflusst. In allen nachfolgenden Abbildungen ist daher die auf s_{fG} normierte Beladung (q/s_{fG}) über dem Relativdruck p_r aufgetragen. Ausgangspunkt für alle Betrachtungen sind einerseits ein Typ-IV-Verlauf ($b = 25$, $K'_{Cl} = 2$, $m = 25$) und andererseits ein Typ-V-Verlauf ($b = 1$, $K'_{Cl} = 2$, $m = 25$).

Verhältnis der Adsorptions- zur Assoziationskonstante (Parameter b). Die Variation des Parameters b liefert die in Abbildung 3.6 dargestellten Kurvenverläufe. Abbildung 3.6(a) verdeutlicht, dass der Parameter für Zahlenwerte $b \geq 2$ den Anstieg der Isotherme vor allem im Bereich geringer Relativdrücke beeinflusst. Anhand weiterer Parametervariationen kann man zeigen, dass mit dem CF-Modell Isothermen vom Typ-IV nur dann wiedergegeben werden können, wenn $b > 2$ ist; eine Variation der Parameter K'_{Cl} und m führt für $b \leq 2$ *niemals* auf Typ-IV-Verläufe.²⁸ Da

²⁸Dies gilt in analoger Weise unter anderem auch für die BET-Gleichung (siehe z. B. [87]; s. a. Abschnitt 3.4.5.3).



(a) Typ-IV-Verläufe



(b) Typ-V-Verläufe

Abbildung 3.6. Zum Einfluss des Parameters b des CF-Modells auf den Isothermenverlauf

b das Verhältnis der Gleichgewichtskonstanten der Adsorption an der Oberfläche (K'_{fG}) und der Bindung der Wassermoleküle untereinander (K'_{Cl}) beschreibt, kann man schlussfolgern, dass die Adsorption an den PAC vor allem im Bereich geringer Relativdrücke zum Ausdruck kommt. Diese Feststellung stimmt mit der allgemein vertretenen Auffassung überein, dass der Typ-IV-Verlauf der Wasserdampfisotherme im Bereich niedriger Relativdrücke ($p_r < 0,3$) mit der Adsorption an den PAC der Aktivkohleoberfläche verbunden ist. Wie der Abbildung 3.6(b) zu entnehmen ist, kann der Parameter für $b \ll 2$ aber auch bis in den Bereich der Sättigung hinein von Einfluss sein. Eine Erhöhung der Bindungsstärke an den primären Adsorptionsplätzen begünstigt folglich auch die Adsorption zusätzlicher Wassermoleküle.

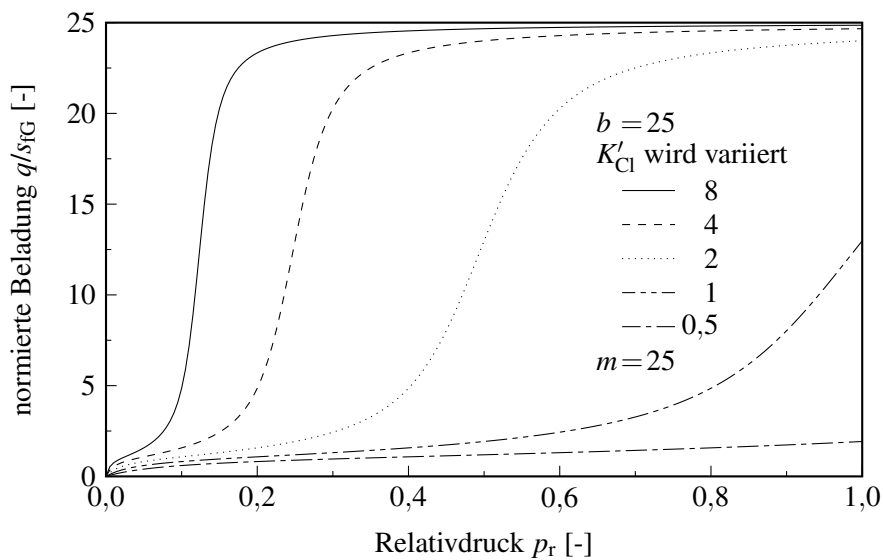
Die Assoziationskonstante K'_{Cl} . Welchen Einfluss die Assoziationskonstante K'_{Cl} auf den Isothermenverlauf hat, ist in Abbildung 3.7 wiedergegeben. Man erkennt, dass der Parameter zum einen die Steilheit und zum anderen den Beginn des ersten (Typ-V, Abbildung 3.7(b)) bzw. des zweiten Anstiegs beeinflusst (Typ-IV, Abbildung 3.7(a)). Größere Zahlenwerte führen zu einem früheren und gleichzeitig steileren Anstieg. Zu erwähnen ist, dass es nur durch die Begrenzung der Darstellung auf den Relativdruckbereich $p_r \leq 1$ zu einem Übergang von einer Typ-IV- über eine Typ-II- auf eine Typ-I-Isotherme bzw. von einer Typ-V- auf eine Typ-III-Isotherme kommt. Verlängert man die Abszisse bis zu einem *hypothetischen* Relativdruck $p_r \rightarrow \infty$, so erhält man den Grenzwert $s_{fG} m$. Der Parameter K'_{Cl} hat somit keinen Einfluss auf die *hypothetische* Sättigungsbeladung; der Isothermenverlauf ist immer vom Typ-IV bzw. vom Typ-V.

Die Clustergröße m . Auf welche Isothermenverläufe eine Variation der Clustergröße m führt, wird in Abbildung 3.8 aufgezeigt. Anhand der Grafiken wird deutlich, dass eine Verringerung des Zahlenwertes von m eine Abflachung der Isotherme und einen Übergang von einem Typ-IV- bzw. Typ-V-Verlauf auf einen Typ-I-Verlauf zur Folge hat. Diese Abflachung führt gleichzeitig zu einer Verringerung der Steilheit des Isothermenverlaufs. Das CF-Modell geht – ebenso wie das CA-Modell – für $m = 1$ in die Langmuir-Isotherme über. Auf weitere Parallelen zu aus der Literatur bekannten Isothermenmodellen soll im folgenden Abschnitt genauer eingegangen werden.

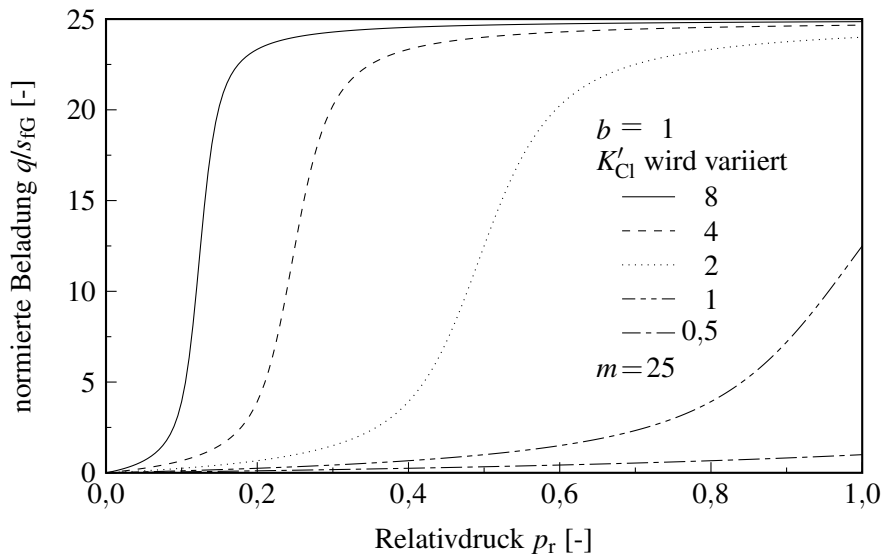
3.4.5.3 Parallelen zu anderen Modellen

Das CF-Modell kann, wie am Ende der Ausführungen zum WA-Modell bereits angedeutet, der Form nach auch als Spezialfall der Bakaev-Isotherme oder des von Langmuir vorgeschlagenen Modells entwickelt werden. Daneben existieren, wie nachfolgend aufgezeigt wird, Parallelen zu einem Modell von Do und Do und zu zwei Gruppen von Isothermenmodellen, und zwar der Gruppe der BET-Modelle und der Gruppe der Dubinin-Serpinsky-Modelle.

Die Gruppe der BET Modelle. Die in der Gruppe der BET-Modelle zusammengefassten Isothermengleichungen basieren auf einer Arbeit von Brunauer, Emmett und Teller aus dem Jahre 1938 [50]. In den Modellen wird vom Mechanismus her eine Mehrschichtadsorption an einer homogenen Feststoffoberfläche beschrieben. Im Weiteren soll nur auf die BET-Gleichung [50] eingegangen werden, da aus deren Zusammenhang mit dem CF-Modell, der Bakaev-Isotherme

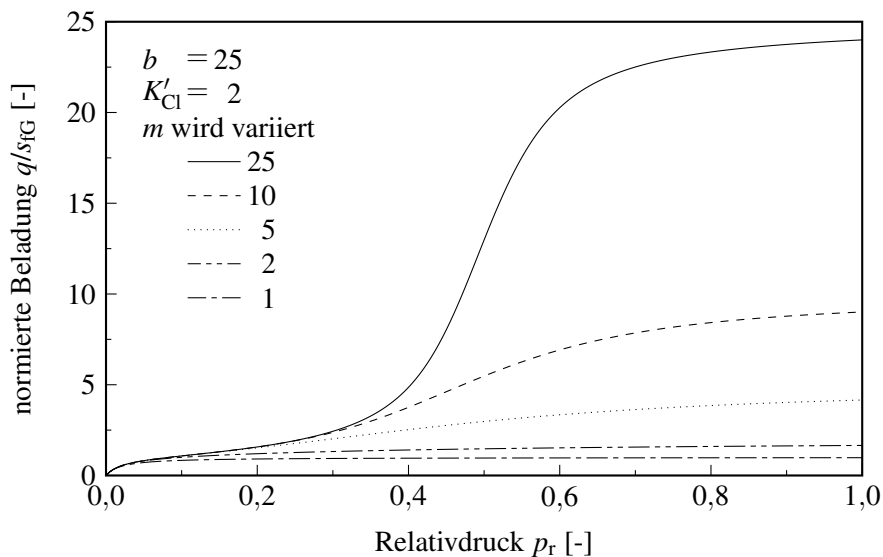


(a) Typ-IV-Verläufe

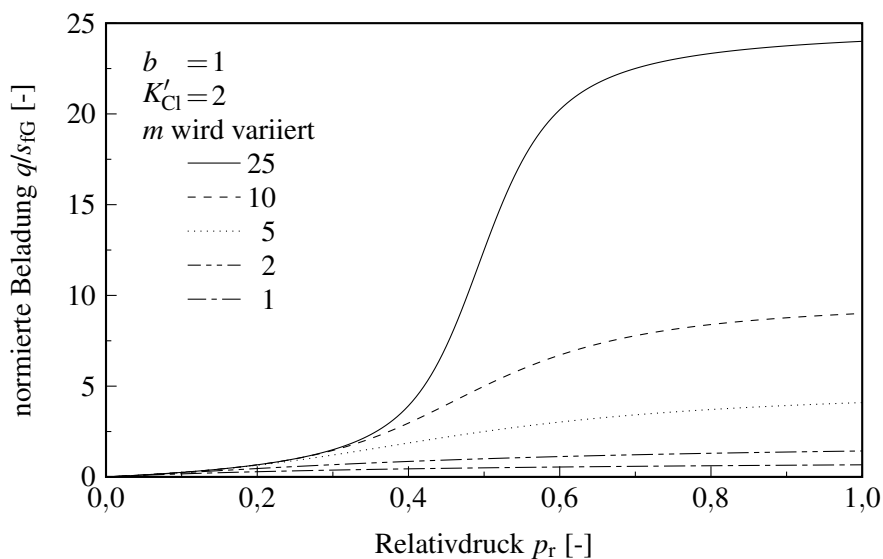


(b) Typ-V-Verläufe

Abbildung 3.7. Zum Einfluss des Parameters K'_{Cl} des CF-Modells auf den Isothermenverlauf



(a) Typ-IV-Verläufe



(b) Typ-V-Verläufe

Abbildung 3.8. Zum Einfluss des Parameters m im CF-Modell auf den Isothermenverlauf

und dem Langmuir'schen Case-IV-Modell (LC-IV-Modell) Konsequenzen für die Nutzung der BET-Gleichung zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche eines Adsorbens zu ziehen sind. Die Parallelen zur BET-Gleichung für endlich viele Schichten [50] sowie zu dem bereits erwähnten Langmuir'schen Case-VI-Modell [192,193]²⁹ werden wegen des Umfangs der notwendigen Ausführungen nicht näher erläutert, zumal sich diese Parallelen aus dem Vergleich zwischen CF- und BET-Modell sehr leicht ableiten lassen.³⁰

Zum Zusammenhang zwischen BET-Gleichung und CF-Modell. Die als BET-Gleichung bekannt gewordene Beziehung lautet [50]:

$$v = v_m \frac{c p_r}{(1 - p_r) [1 + (c - 1) p_r]} \quad \text{mit:} \quad c = k \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{R_{\text{uni}} T}\right). \quad (3.9)$$

Hierbei steht v für das vom Adsorbat eingenommene Volumen und v_m bezeichnet das Volumen der Monoschicht. E_1 ist die Energie, die bei der Adsorption in der ersten Schicht freigesetzt wird. E_L steht für die Kondensationsenthalpie; sie wird bei der Adsorption in allen höheren Schichten frei. Beide Größen sind definitionsgemäß mit einem positiven Vorzeichen behaftet [50]. k ist in der ursprünglichen Ableitung ein Faktor, in welchem die Verhältnisse der Ad- und Desorptionsraten in der ersten bzw. in den höheren Schichten berücksichtigt werden; der Parameter kann jedoch auch als Entropieterm interpretiert werden [52,87]. Da Brunauer u. a. bei der Ableitung von Gleichung (3.9) davon ausgingen, dass unendlich viele Schichten auf der Adsorbensoberfläche gebildet werden können, muss dies bei der Ableitung des CF-Modells ebenfalls berücksichtigt werden. Für $m \rightarrow \infty$ erhält man statt des CF-Modells dann die Beziehung:

$$q = s_{\text{fG}} \frac{b K'_{\text{Cl}} p_r}{(1 - p_r) [1 + (b - 1) K'_{\text{Cl}} p_r]} \quad \text{mit:} \quad b = \left(\frac{K'_{\text{fG}}}{K'_{\text{Cl}}}\right)^f. \quad (3.10)$$

Man erkennt bereits gut, dass Gleichung (3.10) für $K'_{\text{Cl}} = 1$ in die BET-Gleichung übergeht. Dieser Übergang ist jedoch nicht nur ein rein formaler Übergang, sondern er ergibt sich zwingend, wenn man folgende zwei Punkte bedenkt. Zum einen muss $f = 1$ gelten, da Brunauer u. a. nur die Adsorption in der ersten Schicht von der Adsorption in allen höheren Schichten unterscheiden. Zum anderen darf K'_{Cl} nur dann zu 1 gesetzt werden, wenn davon ausgegangen wird, dass bei der Adsorption in den höheren Schichten die Kondensationswärme freigesetzt wird; genau diese Annahme liegt der BET-Gleichung zugrunde.

²⁹In der älteren Literatur wird das Modell als modifizierte BET-Gleichung [11,52], in neueren Arbeiten jedoch als „Langmuir Case VI“-Modell [87,108,312] bezeichnet; außerdem findet man vor allem in Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Lebensmittelchemie den Namen GAB-Isotherme [368], der sich auf Guggenheim, Anderson und de Boer bezieht. Vreedenberg und van Noughys wiesen bereits 1946 darauf hin, dass die Gleichung schon im Jahr 1918 von Langmuir zur Beschreibung der Mehrschichtadsorption vorgeschlagen wurde; in Langmuir's Arbeit von 1915 [192] findet man die Beziehung ebenfalls. Da die BET-Gleichung lediglich ein Spezialfall der modifizierten BET-Gleichung ist, stammt die Idee zur Entwicklung der BET-Gleichung folglich von Langmuir, wie Vreedenberg und van Noughys anmerken. Interessanter Weise zitieren Brunauer u. a. die Arbeiten von Langmuir in ihrer Veröffentlichung nicht. Daher kann nicht mit Bestimmtheit gesagt werden, ob sich die Autoren über den eigentlichen Ursprung des Modells bereits 1938 im Klaren waren. Zumindest einem der Schöpfer der BET-Gleichung, und zwar Paul H. Emmett, war jedoch die Arbeit von Vreedenberg und van Noughys und folglich auch die Kritik an der Originalität der BET-Gleichung bereits frühzeitig bekannt (siehe Referenz 146 in [106]).

³⁰Weitere Modifikationen der BET-Gleichung, wie zum Beispiel die in [11,12,51,87,159,285,312] angegebenen Modelle, werden ebenfalls nicht betrachtet, da sie kaum Verbreitung hinsichtlich der Beschreibung und Interpretation von Adsorptionsgleichgewichtsdaten gefunden haben.

Um den Übergang nachvollziehen zu können sei zunächst noch einmal die Definition der Gleichgewichtskonstanten K'_{Cl} und K'_{fG} angegeben (vgl. Gleichung (3.1), S. 58):

$$K'_{Cl} = K_{Cl} p_S \quad (3.11a)$$

$$K'_{fG} = K_{fG} p_S. \quad (3.11b)$$

Da in einem nicht zu weiten Temperaturbereich und bei Gültigkeit des idealen Gasgesetzes der Sättigungsdampfdruck p_S mit Hilfe der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung über die Beziehung

$$p_S = C_L \exp\left(-\frac{E_L}{R_{uni} T}\right) \quad \text{mit: } E_L > 0 \quad (3.11c)$$

berechnet werden kann [87], folgt für die Gleichgewichtskonstante K_{Cl} bei $K'_{Cl} = 1$:

$$K_{Cl} = \frac{1}{p_S} = C_L \exp\left(\frac{E_L}{R_{uni} T}\right). \quad (3.11d)$$

E_L bezeichnet hierbei die Verdampfungsenthalpie und C_L ist ein Vorfaktor, der noch weiter aufgeschlüsselt werden könnte [254]. Für K_{fG} kann man aufgrund der Definition einer Gleichgewichtskonstante

$$K_{fG} = C_1 \exp\left(\frac{E_1}{R_{uni} T}\right) \left[= \exp\left(-\frac{\Delta H_1 - T \Delta S_1}{R_{uni} T}\right) \right] \quad \text{mit: } E_1 > 0 \quad (3.11e)$$

schreiben. E_1 steht hierbei für die Adsorptionenthalpie des ersten Moleküls. C_1 ist wiederum ein Vorfaktor, in den die Adsorptionentropie eingeht. Setzt man diese beiden Beziehungen in die Definition von b ein und beachtet, dass $f = 1$ gilt:

$$b = \left(\frac{K'_{fG}}{K'_{Cl}}\right)^1 = \left(\frac{K_{fG} p_S}{K_{Cl} p_S}\right)^1 = \left(\frac{C_1 \exp\left(\frac{E_1}{R_{uni} T}\right)}{C_L \exp\left(\frac{E_L}{R_{uni} T}\right)}\right)^1, \quad (3.11f)$$

so gelangt man zu:

$$b = k \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{R_{uni} T}\right) \quad \text{mit: } k = \frac{C_1}{C_L}. \quad (3.11g)$$

Dies entspricht der Definition des Parameters c in der BET-Gleichung. Die BET-Gleichung und das CF-Modell (für unendlich viele Moleküle pro Cluster) sind somit sowohl aus rein mathematischer als auch physiko-chemischer Sicht identisch – ein Unterschied besteht nur hinsichtlich des jeweils beschriebenen Adsorptionsmechanismus.

Anmerkungen zur Kritik an der BET-Gleichung. In der Literatur wird an der BET-Gleichung oftmals bemängelt, dass in der Ableitung zwei Annahmen getroffen werden, die das Problem der Adsorption zu stark vereinfachen. Einerseits wird kritisiert, dass die Adsorption an einer homogenen Oberfläche beschrieben wird und andererseits wird darauf hingewiesen, dass Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Molekülen nicht berücksichtigt werden (siehe z. B. [87,140,325]). Beide

Kritikpunkte werden mit der Ableitung des CF-Modells bzw. des WA-Modells hinfällig, denn in deren Ableitung wird zum einen von einer energetisch heterogenen Oberfläche ausgegangen – auch wenn hier nur zwei Energieniveaus zugelassen sind – und zum anderen werden Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Molekülen erfasst. Die Ableitung des CF-Modells aus der allgemeinen Modellgleichung (Gleichung (3.1)) verdeutlicht außerdem, dass die BET-Gleichung eines der einfachsten Isothermenmodelle ist. Wäre sie komplizierter, dann wäre sie zum Zeitpunkt ihrer Veröffentlichung wahrscheinlich nicht für die Analyse experimenteller Daten herangezogen worden und hätte vielleicht niemals eine derart weite Verbreitung gefunden. Man sollte hierbei bedenken, dass die rechentechnischen Hilfsmittel – nicht die Algorithmen –, die heutzutage für eine nichtlineare Regression zu Verfügung stehen, erst wesentlich später entwickelt wurden.

Konsequenzen für die Anwendung der BET-Gleichung. Die BET-Gleichung wird in der Praxis unter anderem zur Bestimmung der inneren Oberfläche poröser Adsorbentien genutzt.³¹ Dabei wird davon ausgegangen, dass der Parameter v_m die Monoschichtkapazität widerspiegelt. Bei bekannter Projektionsfläche eines Adsorptivmoleküls lässt sich aus v_m die spezifische Oberfläche des Adsorbens berechnen [262]. Problematisch ist nun, dass exakt dieselbe Isothermengleichung auch bei Zugrundelegung anderer Adsorptionsmechanismen abgeleitet werden kann. Um die nachfolgenden verbalen Aussagen zu veranschaulichen, sind in Abbildung 3.9 die unterschiedlichen Modellvorstellungen grafisch wiedergegeben. Im Falle des CF-Modells stellt der Parameter s_{FG} , der zu v_m äquivalent ist, die Anzahl der besonders aktiven Adsorptionszentren dar. Würde man hieraus

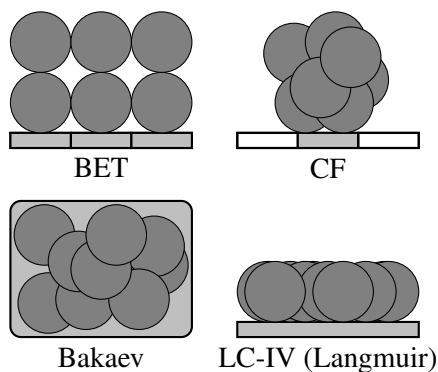


Abbildung 3.9. Vergleich der mit der BET-Gleichung, dem CF-Modell, der Bakaev-Isotherme und dem LC-IV-Modell beschriebenen Adsorptionsmechanismen (hellgraue Flächen: einzelne Adsorptionsplätze an der Adsorbensoberfläche; nur bei Bakaev-Isotherme: Adsorption im Porenvolumen)

eine Oberfläche berechnen, so würde man unter Umständen einen Wert ermitteln, der nur einen Bruchteil der tatsächlich vorhandenen Oberfläche ausmacht. Betrachtet man das Langmuir'sche LC-IV-Modell, in dem eine Adsorption in einer Monoschicht beschrieben wird, so würde der zu v_m äquivalente Parameter zwar auch die Monoschichtkapazität widerspiegeln; bei Zugrundelegung der Projektionsfläche eines Adsorptivmoleküls pro Adsorptionsplatz würde man aber ebenso wie

³¹Obwohl man die BET-Gleichung laut DIN 66131 [262] nicht zur Bestimmung der inneren Oberfläche mikroporöser Adsorbentien heranziehen sollte, werden für derartige Sorbentien in der Praxis oft spezifische Oberflächen angegeben, die mit Hilfe der BET-Gleichung ermittelt wurden (siehe z. B. [32,175]).

im CF-Modell möglicherweise einen Wert ermitteln, der wesentlich kleiner ist als der tatsächliche; das Problem besteht im Falle des LC-IV-Modells darin, dass das Adsorptivmolekül wesentlich kleiner ist, als der Adsorptionsplatz.³² Noch gravierender als beim CF- und beim LC-IV-Modell ist der Unterschied bei der Bakaev-Isotherme, denn hier wird durch den Parameter, welcher v_m entspricht, die Anzahl der Hohlräume eines (zeolithischen) Adsorbens bestimmt. Dieser Zahlenwert ist jedoch eher mit dem Gesamtporenvolumen als mit der Gesamtoberfläche in Verbindung zu bringen [111]. Bei der Interpretation des Monoschichtparameters v_m der BET-Gleichung sollte man folglich immer das untersuchte Adsorptionssystem einbeziehen. Die Nutzung der BET-Gleichung zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche sollte, wie in der DIN 66131 [262] angegeben, auf nichtporöse (bzw. meso- und makroporöse) Adsorbentien beschränkt bleiben, die eine nahezu homogene Oberfläche aufweisen. Untersucht man andere Materialien, so sollte man eher den Begriff „BET-Wert“ gebrauchen. Eine ähnliche Einschätzung zur Interpretation des Parameters v_m , die allerdings auf völlig anderen Überlegungen gründet – verbunden mit einer noch wesentlich schärferen Kritik –, findet man in einer Arbeit von Condon [74].

Die Gruppe der Dubinin-Serpinsky Modelle. Zur Gruppe der Dubinin-Serpinsky Modelle zählen die von Dubinin und Serpinsky (DS-1 [96], DS-2 [99]) bzw. die von Barton u. a. (DS-3 [27], DS-4 [28]) veröffentlichten Isothermengleichungen. Im Folgenden wird zunächst auf das DS-1-Modell eingegangen. Dabei wird aufgezeigt, dass das CF-Modell als Erweiterung dieses Modells angesehen werden darf. Des Weiteren wird aus dem Zusammenhang zwischen CF- und DS-1-Modell abgeleitet, in welcher Weise die drei anderen Typ-V-Isothermengleichungen (DS-2, DS-3, DS-4) modifiziert werden können, so dass auch mit diesen Modellen – ebenso wie mit dem CF-Modell – Typ-IV-Verläufe abbildbar sind. Abschließend wird außerdem dargestellt, welche Konsequenzen sich aus der Ableitung des CF-Modells für die Messung von Wasserdampfisothermen ergeben.

Zum Zusammenhang zwischen DS-1-Isotherme und CF-Modell. Das DS-1-Modell von Dubinin und Serpinsky ist, soweit bekannt, das erste Modell, das speziell für die Beschreibung des Gleichgewichts der Adsorption von Wasserdampf an Kohlenstoffadsorbentien entwickelt wurde (1954, [96]).³³ Ausgehend vom physikalischen Modell der Clusterbildung an PAC gelangten die Autoren über einen Ansatz zur Adsorptions-/Assoziationskinetik auf die Beziehung:

$$a = \frac{a_0 c h}{1 - c h}. \quad (3.12)$$

a steht hierbei für die Wasserdampfbeladung, a_0 ist die Konzentration an funktionellen Gruppen, c ist die Gleichgewichtskonstante des Ad-/Desorptionsprozesses und h bezeichnet den Relativdruck. Eine wesentliche Annahme bei der Ableitung dieses Modells ist, dass alle Bindungen innerhalb des an einer funktionellen Gruppe aufgewachsenen Clusters energetisch gleichwertig sind [96]. Dubinin und Serpinsky unterscheiden also nicht zwischen der Bindung eines Wassermoleküls an

³²Dies ist zwar eher ein hypothetischer Fall, aber man sollte ihn dennoch nicht unbeachtet lassen.

³³Es ist jedoch nicht das erste Modell, das zur Beschreibung von Isothermenverläufen des Systems Wasserdampf/Aktivkohle herangezogen wurde. Bangham und Fakhoury [21] schlugen bereits 1931 eine entsprechende Gleichung vor.

den PAC und der Bindung der Wassermoleküle untereinander. Auf das CF-Modell übertragen bedeutet dies, dass die Gleichgewichtskonstanten K'_{fG} und K'_{Cl} den gleichen Zahlenwert haben und folglich $b=1$ zu setzen ist. Gleichung (3.7d) auf S. 68 kann daher zu

$$q = \frac{s_{fG} (K'_{Cl} p_r)}{1 - (K'_{Cl} p_r)} \frac{1 - [(1+m)(K'_{Cl} p_r)^m] + [m(K'_{Cl} p_r)^{(m+1)}]}{1 - (K'_{Cl} p_r)^{(m+1)}} \quad (3.13)$$

vereinfacht werden. Stellt man diese Beziehung dem DS-1-Modell gegenüber, so wird deutlich, dass der erste Bruch der rechten Seite der Gleichung mit dem DS-1-Modell identisch ist. Da die Parameter in beiden Modellen dieselbe Bedeutung haben, bleibt zu klären, was der zweite Bruch in Gleichung (3.13) beschreibt. Hierzu muß man an den Anfang der Ableitung des CF-Modells zurückkehren. Dort wurde davon ausgegangen, dass die Größe der Cluster begrenzt ist. Nimmt man stattdessen an, dass ein Cluster unendlich viele Wassermoleküle enthält ($m \rightarrow \infty$), so fällt der hintere Bruch der Gleichung weg und man gelangt auf eine Formulierung die dem DS-1-Modell analog ist. Der zusätzliche Term beschreibt somit die Begrenzung des Clusterwachstums durch das verfügbare Porenvolumen. Gleichung (3.13) wird deshalb im weiteren Verlauf der Arbeit als DS-1RC-Modell bezeichnet (engl.: Restricted Cluster growth).

Eine zweite Modifikation der DS-1-Isotherme. Zu einer weiteren Modifikation des DS-1-Modells gelangt man, wenn man in der Ableitung für ein unbeschränktes Clusterwachstum ($m \rightarrow \infty$) berücksichtigt, dass die Bindungsstärke der Wassermoleküle an die funktionellen Gruppen verschieden von der Bindungsstärke der Wassermoleküle untereinander ist ($b \neq 1$). Die Ableitung führt in diesem Fall auf die Beziehung:

$$q = \frac{s_{fG} (K'_{Cl} p_r)}{1 - (K'_{Cl} p_r)} \frac{b}{1 + (b-1) K'_{Cl} p_r} \quad \text{mit:} \quad b = \left(\frac{K'_{fG}}{K'_{Cl}} \right)^f. \quad (3.14)$$

Der vorderer Bruch der rechten Seite der Gleichung ist auch hier identisch mit dem DS-1-Modell. Der hintere Bruch kann als „Einfluss der Bindungsstärke bei der Adsorption eines Wassermoleküls an einer funktionellen Gruppe“ interpretiert werden. Mit diesem Modell ist man in der Lage Isothermenverläufe des Typs I, des Typs II sowie des Typs III zu beschreiben. Es ist der Form nach identisch mit dem LC-VI-Modell (siehe Fußnote S. 74). Da aber nur eine rein formale Übereinstimmung besteht, weil die mit den Modellen beschriebenen Adsorptionsmechanismen unterschiedlich sind (Mehrschichtadsorption \leftrightarrow Clusterbildung), wird Gleichung (3.14) als DS-1DB-Modell bezeichnet (engl.: Different Bond energies).

Modifikation der DS-2-Isotherme. Die DS-2-Isotherme ist eines der am häufigsten zitierten und angewandten Modelle zur Beschreibung von Wasserdampfisothermen (siehe z. B. [64,245,344,358]). Die ebenfalls von Dubinin und Serpinsky vorgeschlagene Gleichung lautet [99]:

$$h = \frac{a}{c (a_0 + a) (1 - k a)}. \quad (3.15)$$

Der Term $(1 - k a)$ wurde von den Autoren eingeführt, um die Abnahme der Anzahl an freien Adsorptionsplätzen mit zunehmender Porenfüllung zu beschreiben. Der Faktor k ist ein empirischer Parameter, wodurch das DS-2-Modell – im Gegensatz zur theoriebasierten DS-1-Isotherme – als halbempirisches Modell anzusehen ist. Da durch die Einführung des Terms $(1 - k a)$ die

Begrenzung des verfügbaren Porenvolumens bereits berücksichtigt wird, ist es nahe liegend, die DB-Modifikation des DS-1-Modells auf das DS-2-Modell zu übertragen, um neben Typ-V- auch Typ-IV-Verläufe beschreiben zu können. Formt man das DS-1DB-Modell auf die Schreibweise des DS-2-Modells um

$$p_r = \frac{q}{K'_{Cl} (s_{fG} B + q)} \quad \text{mit: } B = \frac{b}{1 + (b-1) K'_{Cl} p_r} \quad \text{und } b = \left(\frac{K'_{fG}}{K'_{Cl}} \right)^f \quad (3.16)$$

und vergleicht beide Beziehungen, so wird deutlich, dass man unterschiedliche Bindungsenergien im DS-2-Modell berücksichtigen kann, indem man die Konzentration an funktionellen Gruppen mit dem Ausdruck B multipliziert:

$$p_r = \frac{q}{K'_{Cl} (s_{fG} B + q) (1 - k q)}. \quad (3.17)$$

Die Gleichung ist sowohl nach q als auch nach p_r auflösbar; in beiden Fällen erhält man jedoch quadratische Gleichungen, die an dieser Stelle nicht angegeben werden sollen (siehe Anhang D.2.1.4). In Analogie zum DS-1DB-Modell wird Gleichung (3.17) als DS-2DB-Modell bezeichnet.

Modifikation der beiden Modelle von Barton u. a. In gleicher Weise wie das DS-2-Modell kann man auch die Modelle von Barton u. a. (DS-3, DS-4) dahingehend modifizieren, dass man unterschiedliche Bindungsenergien berücksichtigt. Da sich das DS-3- und das DS-4-Modell vom DS-2-Modell lediglich bezüglich der Wahl des Terms $(1 - k a)$ unterscheiden, kann für das DS-3-Modell die Beziehung

$$p_r = \frac{q}{K'_{Cl} (s_{fG} B + q) (1 - k q^2)} \quad (3.18)$$

und für das DS-4-Modell die Beziehung

$$p_r = \frac{q}{K'_{Cl} (s_{fG} B + q) \{1 - \exp[-k^2 (q - q_C)]\}} \quad (3.19)$$

abgeleitet werden. Den Bezeichnungen beider Modelle wird wiederum das Kürzel „DB“ angefügt, um sie von den Originalgleichungen unterscheiden zu können. Sowohl das DS-3DB- als auch das DS-4DB-Modell sind nur nach p_r explizit auflösbar, was im Falle des DS-4DB-Modells allerdings auch für die Originalgleichung gilt (siehe Anhang D).

Die Absättigung der funktionellen Gruppen. Da das DS-1RC-Modell eine Vereinfachung des CF-Modells darstellt ($b = 1$), kann man Gleichung (3.8b) (siehe S. 69), durch die die Absättigung der PAC beschrieben wird, zu

$$q_{fG} = s_{fG} (K'_{Cl} p_r) \frac{1 - (K'_{Cl} p_r)^m}{1 - (K'_{Cl} p_r)^{(m+1)}} \quad (3.20)$$

vereinfachen. Für die Modellierung des Gleichgewichts der Wasserdampfadsorption wird sie wohl kaum jemals größere Bedeutung erlangen, aber auf indirektem Wege liefert sie einige wichtige Aussagen zur Messung und Interpretation von Wasserdampfisothermen, wie im Folgenden anhand eines Beispiels erläutert werden soll.

Konsequenzen für die Messung von Wasserdampfisothermen. Um zu erklären, warum obige Gleichung für die Isothermenmessung von Bedeutung ist, sind in Abbildung 3.10 die Ergebnisse der Anpassung des DS-1RC-Modells an die Daten von Dreisbach u. a. [94] sowie der zugehörige Verlauf der Absättigung der PAC (Gleichung (3.20)) dargestellt. Anhand der Grafik wird deutlich,

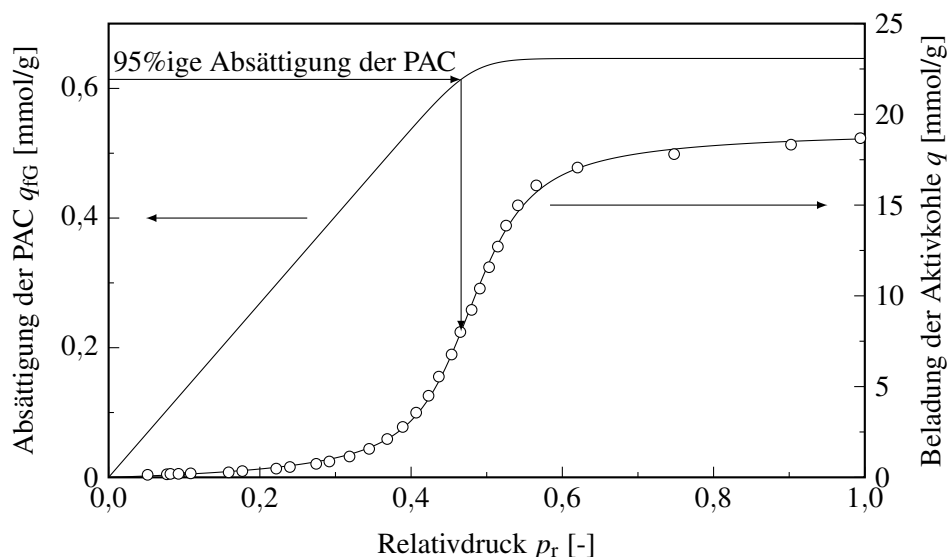


Abbildung 3.10. Absättigung der funktionellen Gruppen bei Anwendung des DS-1RC-Modells

dass selbst eine 95%ige Absättigung der funktionellen Gruppen erst dann erreicht wird, wenn man sich schon weit im Anstieg der Typ-V-Isotherme befindet.³⁴ Diese Tatsache steht im Widerspruch zu der allgemein vertretenen Auffassung, dass man die PAC-Konzentration aus der Wasserdampfbeladung unmittelbar unterhalb des steilen Anstiegs der Typ-V-Isotherme bestimmen kann (siehe z. B. [383]). Es stellt sich somit die Frage, ob entweder der Dubinin'sche Ansatz falsch ist – denn wenn man das DS-1RC-Modell ablehnt, so muss man auch die bisher vorgeschlagenen DS-Modelle ablehnen – oder ob die Konzentration der funktionellen Gruppen doch nicht aus der Beladung unterhalb des Anstiegs bestimmt werden kann. Es sei vorweg genommen, dass sich diese Frage anhand des im Rahmen der Arbeit verfügbaren Datenmaterials nicht eindeutig beantworten lässt. Trotzdem erscheint es sinnvoll einige theoretische Überlegungen wiederzugeben, weil man aufgrund dieser Überlegungen ableiten kann, in welchen Druck- bzw. Feuchtebereichen besonders viele Messwerte aufgenommen werden sollten.

Da das DS-1RC-Modell eines der einfachsten Isothermenmodelle zur Beschreibung des Clusterwachstums an PAC ist, ist es wahrscheinlich, dass der obige Widerspruch aus den vereinfachenden Annahmen bei der Modellentwicklung resultiert. Um dies zu verdeutlichen, sei auf Abbildung 3.11 verwiesen. In der Grafik sind das CF- und das DS-1RC-Modell einander gegenübergestellt. Der einzige Unterschied bei der Berechnung der fiktiven Isothermenverläufe besteht darin, dass im CF-Modell der Parameter $b = 100$ gesetzt wurde, während er im DS-1RC-Modell mit eins vorge-

³⁴Eine rein mathematische Analyse der Zusammenhänge zeigt auf, dass die vollständige Absättigung der funktionellen Gruppen laut DS-1RC-Modell keinesfalls vor dem Erreichen des Wendepunktes der Typ-V-Isotherme auftreten kann.

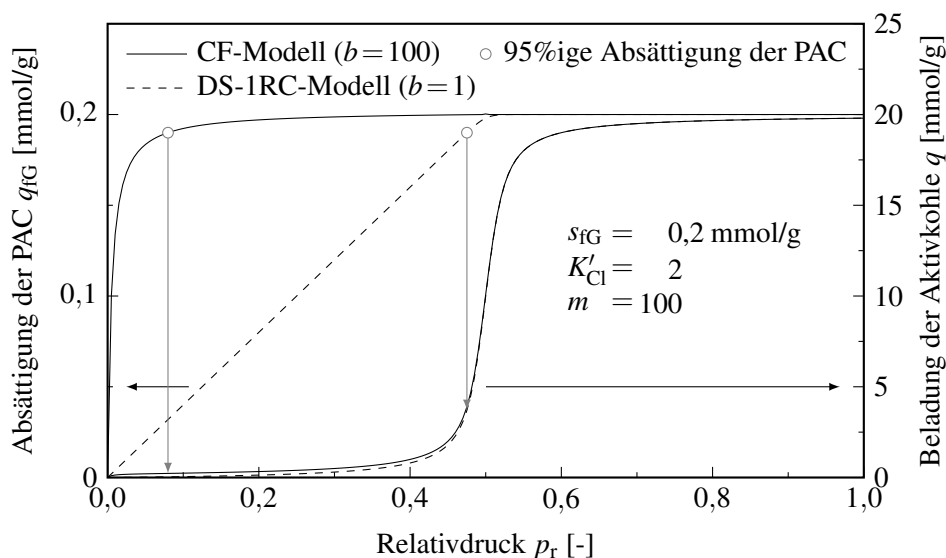


Abbildung 3.11. Absättigung der funktionellen Gruppen bei Anwendung des CF-Modells

geben ist.³⁵ Es ist gut zu erkennen, dass – obwohl die Unterschiede in den Isothermenverläufen nur minimal sind – die Absättigung der funktionellen Gruppen sehr unterschiedlich verläuft; mit dem CF-Modell wird eine wesentlich frühere Belegung der PAC beschrieben (95%ige Belegung bei $U \approx 8\%$). Die Diskrepanz zwischen Modell und praktischer Erfahrung wird also bereits durch die Anwendung eines geringfügig komplizierteren Modells aufgehoben – soweit zur Theorie. Unternimmt man nun den Versuch ein derartiges Modell auf die in der Literatur veröffentlichten Daten anzuwenden – und hier genügt oftmals schon das CF-Modell, welches nur einen einzigen zusätzlichen Parameter aufweist –, dann stellt man in der Regel fest, dass die Modellparameter nicht eindeutig bestimmt werden können (die Konfidenzintervalle sind sehr weit). Als Ursache lässt sich im Falle des CF-Modells der Einfluss des zusätzlichen Parameters b auf den Isothermenverlauf benennen. Wie man den Ausführungen in Abschnitt 3.4.5.2 entnehmen kann, wirkt sich eine Variation von b hauptsächlich im Bereich geringer Feuchten aus ($U \leq 10\%$). In diesem Bereich werden jedoch meist nur wenige oder gar keine Messungen vorgenommen. Dies führt dazu, dass der Parameter nicht eindeutig bestimmt und im Modell die unterschiedlichen Bindungsformen (an PAC bzw. im Cluster) nicht voneinander unterschieden werden können. Für genauere Aussagen darüber, ob die Belegung der funktionellen Gruppen tatsächlich unterhalb des Anstiegs der Typ-V-Isotherme nahezu abgeschlossen ist oder nicht, müssten folglich Messdaten verfügbar sein, die auch den Bereich niedriger Feuchten umfassen (möglichst auch relative Feuchten von $U \leq 1\%$).³⁶ Erste Ergebnisse von Untersuchungen, die zur Klärung dieses Problems beitragen

³⁵Nimmt man an, dass an einer funktionellen Gruppe jeweils 2 Wassermoleküle gebunden werden können, so entspricht der Werte $b=100$ einer Differenz der freien Adsorptionsenergien (ΔG_{fG} , ΔG_{Cl}) von etwa 6 kJ/mol, was durchaus realistisch ist. Zur Bestätigung könnte man in diesem Zusammenhang eine Arbeit von Stoeckli u. a. [344] zur Modellierung von Typ-IV-Isothermen mit Hilfe der Dubinin-Astachov-Isotherme heranziehen. (Die freie Adsorptionsenergie und das Polányi'sche Adsorptionspotential unterscheiden sich aufgrund ihrer Definition lediglich hinsichtlich des Vorzeichens; der absolute Zahlenwert ist derselbe; s. a. Abschnitt 3.4.4.3.)

³⁶Anhand der Abbildung wird deutlich, dass man die Messungen bei sehr niedrigen Feuchten auch benötigt, um zu entscheiden, ob es sich um einen Typ-IV- oder einen Typ-V-Verlauf handelt. Prinzipiell dürfte es so sein, dass Wasserdampfisothermen an Aktivkohlen zum überwiegenden Teil Typ-IV-Isothermen sind, bei denen man jedoch den An-

können, werden in Abschnitt 3.4.7.4 bzw. Anhang F.2 vorgestellt.

Für die Anwendung könnte dies in verschiedener Hinsicht von Interesse sein. So ist es beispielsweise sehr wahrscheinlich, dass es bei der Modellierung des Gleichgewichts der Koadsorption eine wichtige Rolle spielt, bei welcher relativen Feuchte die PAC durch den Wasserdampf besetzt und für die anderen Adsorptive möglicherweise nicht mehr zugänglich sind. Ebenso könnten die Resultate bezüglich der Berücksichtigung von Temperatureffekten bei der Modellierung von Durchbruchkurven Bedeutung erlangen, da die Menge an freigesetzter Adsorptionswärme unter anderem von der Bindungsstärke zwischen Wassermolekül und funktioneller Gruppe abhängig ist.

Das Modell von Do und Do. Do und Do veröffentlichten im Jahr 2000 [88] ein Modell, in dem ebenso wie im CF-Modell vom Mechanismus her die Bildung von Clustern an der Aktivkohleoberfläche beschrieben wird. Eine der von den Autoren im Rahmen der Ableitung angegebenen Gleichungen lautet:

$$q = s_{fG} \frac{\left(\frac{K_{fG}}{K_{Cl}}\right) \sum_{i=1}^m i (K_{Cl} [A])^i}{1 + \left(\frac{K_{fG}}{K_{Cl}}\right) \sum_{i=1}^m (K_{Cl} [A])^i}, \quad (3.21)$$

wenn man die Parameter des CF-Modells benutzt. [A] steht hierbei für die Konzentration des Wasserdampfes in der Gasphase. Bis auf die beiden Tatsachen, dass Do und Do nicht die Möglichkeit in Betracht ziehen, dass mehrere Wassermoleküle direkt an den funktionellen Gruppen gebunden sein können – f wird von den Autoren zu eins gesetzt – und dass mit Konzentrations- anstelle von Druckmaßen gerechnet wird, ist dieses Modell identisch mit dem CF-Modell. In der weiteren Ableitung setzen Do und Do jedoch den Ausdruck $(K_{Cl} [A])$ gleich dem Relativdruck p_r , so dass der Form nach die BET-Gleichung für endlich viele Schichten [50,87] resultiert. Erst diese Gleichung bezeichnen sie als Isothermengleichung und arbeiten im weiteren Verlauf auch nur noch mit diesem Modell. Es ist schwer nachzuvollziehen, warum die Autoren den Übergang $(K_{Cl} [A]) = p_r$ wählten, denn dadurch schränken sie die Möglichkeiten zur Beschreibung von Isothermenverläufen enorm ein: Typ-IV- und Typ-V-Verläufe sind nicht mehr darstellbar. Man kann nur vermuten, dass Do und Do stillschweigend davon ausgingen, dass die Gleichgewichtskonstante K'_{Cl} ($= K_{Cl} p_s$) zwangsläufig den Wert eins annehmen muss.³⁷ Dies würde beinhalten, dass die Clusterbildung einem Kondensationsvorgang in der freien Gasphase entspricht;³⁸ jegliche Beeinflussung der Clusterbildung durch die Nähe zur Feststoffoberfläche wird somit ausgeschlossen. Interessant ist hierbei, dass diese Sichtweise impliziert, dass Do und Do – höchstwahrscheinlich ohne dies zu bemerken – die Anwendung der DS-Modelle auf das System Wasserdampf/Aktivkohle in Frage stellen, da in diesen Modellen davon ausgegangen wird, dass K'_{Cl} im Falle von Typ-V-Isothermen ungleich eins sein muss [96,99].

fangsanstieg (Typ-I-Anteil) nicht deutlich erkennen kann, weil die Aktivkohle nur sehr wenige PAC aufweist.

³⁷Bezüglich der Formulierung $(K_{Cl} [A]) = p_r$ ist zu beachten, dass die Konzentration [A] lediglich dem Partialdruck p und nicht dem Relativdruck p_r gleichgesetzt werden darf [288]. Hieraus ergibt sich die obige Gleichgewichtskonstante K'_{Cl} , die mit der Gleichgewichtskonstante K'_{Cl} im CF-Modell bzw. der Konstante c in den Originalarbeiten zu den DS-Modellen identisch ist.

³⁸Man vergleiche hierzu die Anmerkungen zu den Parallelen zwischen dem BET- und dem CF-Modell in Abschnitt 3.4.5.3.

3.4.6 Zur Einordnung der neuen Modelle

Zusammenfassend soll in aller Kürze nochmals dargestellt werden, in welcher Beziehung die neuen Modelle zu verschiedenen, aus der Literatur bekannten Modellen stehen. Hierdurch soll dem Leser ein besserer Eindruck von der Vielseitigkeit des in der vorliegenden Arbeit gewählten Modellansatzes (WA-Modell) vermittelt werden. Um dies möglichst anschaulich zu gestalten, wurde eine Art „Stammbaum“ erarbeitet, der in Abbildung 3.12 wiedergegeben ist. Anhand dieses Stammbaums wird deutlich, dass sich aus dem WA-Modell zwei große Gruppen von Modellen ableiten lassen. Auf der einen Seite stehen Modelle, in denen eine schrittweise Adsorption beschrieben wird (Bakaev, BET usw.) und auf der anderen Seite findet man Modelle, mit deren Hilfe eine Clusteradsorption bzw. eine Kondensation beschrieben wird (Polányi, Kelvin usw.). Interessant ist, dass man in beiden Fällen auf die Langmuir- bzw. die Henry-Isotherme gelangt, wenn man die Adsorption eines einzelnen Moleküls betrachtet (Langmuir) bzw. bestimmte Vereinfachungen an den jeweiligen Modellen vornimmt (Henry).

Den zum überwiegenden Teil theoretischen Betrachtungen soll hiermit Genüge getan sein. Im nun folgenden Abschnitt wird stattdessen auf die Anwendung der Isothermenmodelle eingegangen.

3.4.7 Anwendung der Isothermenmodelle

Die Anwendung der neuen Isothermenmodelle soll in fünf Abschnitten dargestellt werden. Im ersten Abschnitt wird auf die Modellierung von Typ-V- und im zweiten auf die Modellierung von Typ-IV-Verläufen eingegangen. Warum eine strikte Trennung zwischen diesen beiden Isothermentypen sinnvoll ist, wird an späterer Stelle noch näher begründet. Im dritten und vierten Abschnitt wird auf die Nutzung des CA-Modells und des CF-Modells für die Ermittlung bestimmter charakteristischer Strukturkenngößen von Aktivkohlen eingegangen. Im fünften und letzten Abschnitt werden schließlich noch einige Überlegungen zur Vorausberechenbarkeit von Wasserdampfisothermenverläufen wiedergegeben. Genauere Informationen zur Modellierung (Software, Minimierungskriterium usw.) sind im Anhang G zu finden. Dort wird auch die in der vorliegenden Arbeit angewandte Methode des Modellvergleichs mittels Akaike-Gewichten (w_{AIC_c}) etwas ausführlicher vorgestellt; für eine erste, kurze Erläuterung sei auf Tabelle 3.4 (S. 86) verwiesen.

3.4.7.1 Vergleich der Isothermenmodelle zur Beschreibung von Typ-V-Verläufen

Wird ein neues Isothermenmodell entwickelt, so sollte wenn möglich ein Vergleich mit einer oder mehreren der bereits veröffentlichten Isothermengleichungen angestellt werden. Aus diesem Grund wurden drei der neuen (DS-1RC, CF, CA) den 14 aus der Literatur bekannten (Tabelle 3.3, S. 57) sowie zusätzlich zwei empirischen Modellen (Mahle, QHR) gegenübergestellt.^{39,40}

³⁹Die Modifikationen des DS-2-, des DS-3- und des DS-4-Modells wurden nicht in den Vergleich einbezogen, da im Rahmen der Arbeit festgestellt wurde, dass sie hinsichtlich der Beschreibung von Typ-V-Verläufen, wenn überhaupt, nur eine geringfügig bessere Anpassung ermöglichen, als das jeweilige Originalmodell.

⁴⁰Die Modelle von Neitsch u. a. sowie Vagner u. a. sind mit dem CA-Modell identisch und sind somit durch das CA-Modell berücksichtigt (siehe Anhang D.1.3.2).

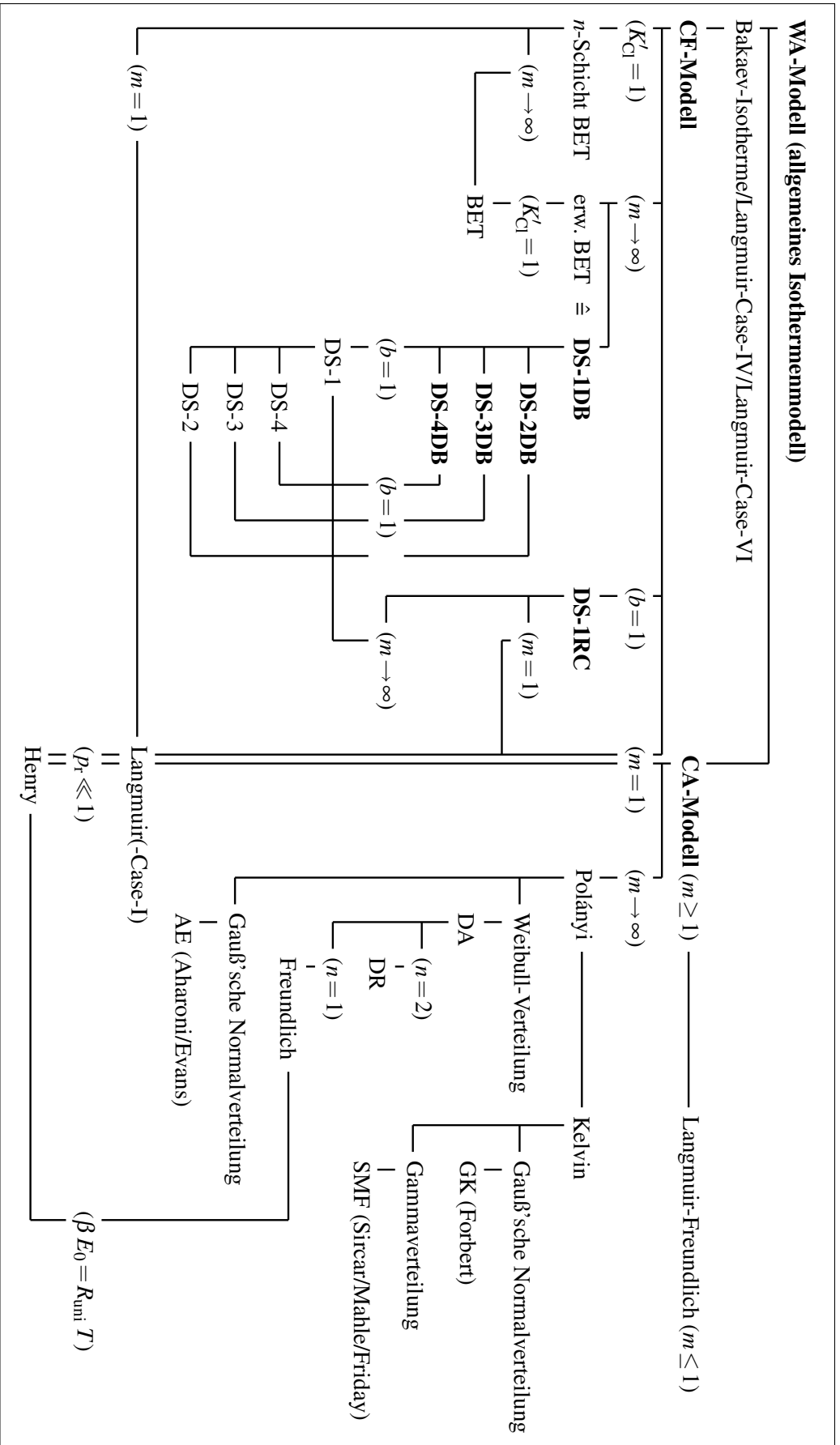


Abbildung 3.12. Zur Einordnung der neuen Isothermenmodelle

Um eine realistische Einschätzung bezüglich der Qualität der Modelle zu ermöglichen und um Empfehlungen für die Anwendung der Modelle geben zu können, wurden insgesamt 20 Datensätze aus der Literatur ausgewählt. Einziges Kriterium bei der Auswahl dieser Datensätze war, dass die Isothermenverläufe generell einem Typ-V-Verlauf entsprechen sollten. Typ-IV-Verläufe wurden nicht in den Vergleich einbezogen, weil dies einer Übervorteilung des CF- und des CDS-Modells gleichgekommen wäre, denn nur diese beiden Modelle gestatten es, neben Typ-V- auch Typ-IV-Verläufe abzubilden.

Die wichtigsten Ergebnisse des Vergleichs sollen im Folgenden wiedergegeben werden. Zur Veranschaulichung dienen dabei die Tabellen 3.4 und 3.5 sowie die Abbildung 3.13. In Tabelle 3.4 sind zunächst alle 19 getesteten Modelle anhand von vier der insgesamt 20 aus der Literatur entnommenen Datensätze einander gegenübergestellt. Die vier Datensätze wurden so ausgewählt, dass ein möglichst breites Spektrum an der Form nach unterschiedlichen Typ-V-Verläufen wiedergegeben wird. Die entsprechenden Isothermendaten sind in Abbildung 3.13 dargestellt. Um einen Eindruck davon zu vermitteln, wie gut die Beschreibung der experimentellen Daten gelingt, sind zusätzlich diejenigen Verläufe eingezeichnet, die mit dem jeweils am besten geeigneten Mo-

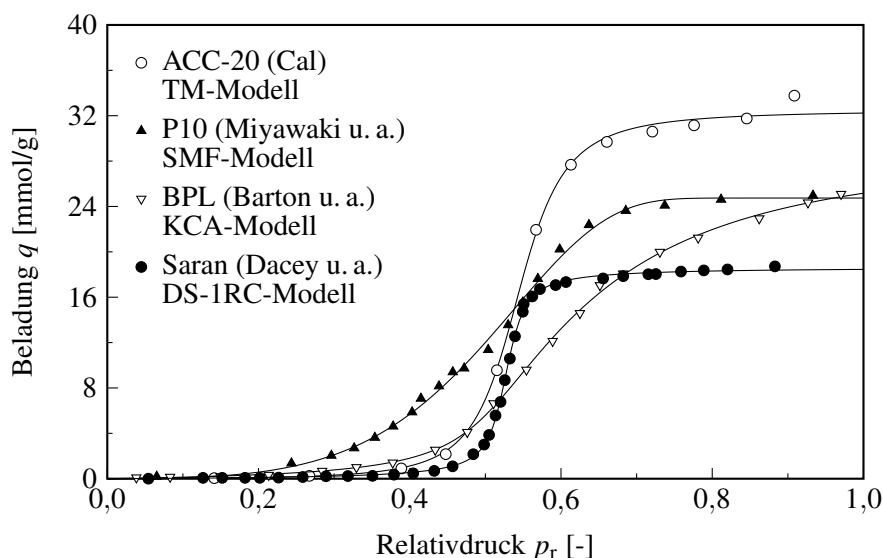


Abbildung 3.13. Zur Modellierung des Gleichgewichts der Wasserdampfadsorption an Aktivkohle

dell berechnet wurden. In Tabelle 3.5 sind des Weiteren die Ergebnisse für die drei neuen Modelle sowie für drei der derzeit am häufigsten angewandten Isothermengleichungen zusammengestellt.⁴¹ Der Übersichtlichkeit wegen wurde auf die Auflistung aller Modellierungsergebnisse verzichtet.⁴² Um die Orientierung in den Tabellen zu erleichtern, wurden Platzierungen für die einzelnen Modelle angegeben, die auf den jeweiligen w_{AIC_c} -Werten beruhen.

⁴¹Die Mehrzahl der bisher publizierten Modelle wurden meist nur von den Autoren selbst angewandt. Lediglich die in Tabelle 3.5 angeführten Modelle sowie die DS-3- und die DS-4-Isotherme haben eine weite Verbreitung gefunden.

⁴²Damit die präsentierten Ergebnisse trotzdem nachvollzogen werden können, ist in die pdf-Datei [an dieser Stelle](#) eine Datei eingebunden, die alle Ergebnisse (einschließlich der Ergebnisse aus den Abschnitten 3.4.7.2 bis 3.4.7.4) in Form von **Microsoft Excel**-Dateien enthält. Die Messdaten anderer Autoren mussten aus Gründen des Urheberrechtsschutzes entfernt werden (vgl. Anhang C.3).

Tabelle 3.4. Vergleich der bekannten und der neuen Modelle zur Beschreibung von Typ-V-Isothermenverläufen anhand experimentell ermittelter Datensätze

| Modell | Zahl der Modell- parameter | Datensätze | | | | | | | | |
|--|----------------------------------|---|---------------------|---|-----------|---|-----------|-----------------------------------|-------------|------------|
| | | Barton u. a. [28] BPL (Granulat) | | Miyawaki u. a. [235] P10 (Faser) | | Dacey u. a. [81] Saran (Staub) | | Cal [58] ACC-20 (Gewebe) | | |
| | | R* | $w_{AIC_C}^\dagger$ | $r^{2\ddagger}$ | R | w_{AIC_C} | r^2 | R | w_{AIC_C} | r^2 |
| <i>Clusterbildung an funktionellen Gruppen – halbempirische Modelle</i> | | | | | | | | | | |
| DS-2 | 3 | 15 | | 0.995 | 19 | 0.976 | 17 | 0.894 | 17 | 0.951 |
| DS-3 | 3 | 2 | 7 % | 0.999 | 16 | 0.984 | 16 | 0.940 | 15 | 0.978 |
| DS-4 | 4 | 3 | 2 % | 0.999 | 10 | 0.993 | 11 | 0.997 | 9 | 0.997 |
| CDS | 6 | 6 | | 0.999 | 18 | 0.987 | 15 | 0.979 | 19 | 0.990 |
| QL | 4 | 4 | 1 % | 0.999 | 15 | 0.987 | 14 | 0.977 | 14 | 0.992 |
| <i>Clusterbildung an funktionellen Gruppen – theoriebasierte Modelle</i> | | | | | | | | | | |
| Horn | 3 | 10 | | 0.997 | 5 | 0.995 | 7 | 0.997 | 8 | 0.996 |
| TM | 3 | 8 | | 0.998 | 8 | 0.993 | 5 | 0.998 | 1 | 51 % 0.998 |
| DS-1RC | 3 | 13 | | 0.997 | 7 | 0.994 | 1 | 75 % 0.999 | 3 | 14 % 0.997 |
| CF | 4 | 5 | | 0.998 | 9 | 0.994 | 2 | 19 % 0.999 | 2 | 20 % 0.998 |
| <i>Clusteradsorption in Mikroporen – theoriebasierte Modelle</i> | | | | | | | | | | |
| KCA | 4 | 1 | 87 % | 0.999 | 3 | 0.996 | 4 | 0.999 | 5 | 2 % 0.998 |
| DD-1 | 2 | 16 | | 0.993 | 11 | 0.989 | 18 | 0.871 | 16 | 0.938 |
| CA | 3 | 7 | | 0.998 | 12 | 0.990 | 8 | 0.997 | 6 | 1 % 0.996 |
| <i>Clusteradsorption in Mikroporen – Modelle, in denen eine Verteilungsfunktion benutzt wird</i> | | | | | | | | | | |
| DR | 2 | 17 | | 0.993 | 17 | 0.977 | 19 | 0.856 | 18 | 0.925 |
| DA | 3 | 12 | | 0.997 | 13 | 0.989 | 13 | 0.995 | 11 | 0.995 |
| SMF | 3 | 18 | | 0.992 | 1 | 62 % 0.997 | 10 | 0.997 | 12 | 0.995 |
| AE | 3 | 9 | | 0.997 | 14 | 0.988 | 12 | 0.996 | 10 | 0.995 |
| GK | 3 | 19 | | 0.987 | 2 | 37 % 0.997 | 9 | 0.997 | 13 | 0.994 |
| <i>empirische Modelle – Modelle, in denen eine Verteilungsfunktion benutzt wird</i> | | | | | | | | | | |
| Mahle | 3 | 14 | | 0.995 | 6 | 0.994 | 3 | 4 % 0.999 | 4 | 5 % 0.997 |
| QHR | 3 | 11 | | 0.997 | 4 | 0.995 | 6 | 0.997 | 7 | 0.996 |

*Rang/Platzierung des Modells unter den 19 getesteten Modellen. Als Basis für die Festlegung der Rangfolge dienen die w_{AIC_C} -Werte.

†Gewicht des AIC_C-Wertes/Akaike-Gewicht [237,391]. Der Zahlenwert gibt an, wie wahrscheinlich es ist, dass das gewählte Modell das beste unter allen betrachteten Modellen ist. Die Zahl der Parameter wird bei der Berechnung berücksichtigt (s. a. Anhang G). Die Werte wurden abgerundet und Werte unterhalb 1 % sind nicht angegeben.

‡Das Bestimmtheitsmaß dient als Maß für die Qualität der Anpassung. Je näher der Wert an eins liegt, desto besser gibt das Modell die Daten wieder (s. a. Anhang G). Ein Zahlenwert < 0,99 deutet im vorliegenden Fall auf eine unzureichend genaue Beschreibung des Kurvenverlaufes hin.

Tabelle 3.5. Vergleich der derzeit am häufigsten genutzten Isothermenmodelle mit den neuen Modellen anhand 20 verschiedener Datensätze

| Datensatz | Autor(en) | Aktivkohle | o/d* | Kurzbezeichnung des Modells und der mit dem Modell beschriebene Adsorptionsmechanismus | | | | | | | | | | | |
|-----------|------------------------------|--------------|------|--|----------------|----------|----------------|-------------------|----------------|-----------|----------------|-----------|----------------|-----------|----------------|
| | | | | Clusterwachstum | | | | Clusteradsorption | | | | | | | |
| | | | | DS-2 | | TM | | DS-IRC | | CF | | DA | | CA | |
| | | | | R [†] | r ² | R | r ² | R | r ² | R | r ² | R | r ² | R | r ² |
| | Alcañiz-Monge u. a. [8] | CFC20 | o | 18 | 0.934 | 5 | 0.998 | 2 | 0.999 | 3 | 0.999 | 13 | 0.990 | 9 | 0.994 |
| | | CFS79 | o | 17 | 0.882 | 1 | 0.999 | 6 | 0.998 | 2 | 0.999 | 12 | 0.995 | 7 | 0.998 |
| | | KUA1 | o | 18 | 0.927 | 2 | 0.999 | 8 | 0.998 | 3 | 0.999 | 9 | 0.998 | 1 | 0.999 |
| | Barton u. a. [28] | AX21 | d | 18 | 0.929 | 1 | 0.998 | 4 | 0.997 | 2 | 0.998 | 12 | 0.995 | 9 | 0.997 |
| | | BPL | d | 15 | 0.995 | 8 | 0.998 | 13 | 0.997 | 5 | 0.998 | 12 | 0.997 | 7 | 0.998 |
| | Cal [58] | ACC-15 | o | 18 | 0.963 | 4 | 0.999 | 2 | 0.999 | 5 | 0.999 | 11 | 0.997 | 7 | 0.997 |
| | | ACC-20 | o | 17 | 0.951 | 1 | 0.998 | 3 | 0.997 | 2 | 0.998 | 11 | 0.995 | 6 | 0.996 |
| | | ACC-25 | o | 17 | 0.979 | 3 | 0.997 | 4 | 0.996 | 10 | 0.997 | 12 | 0.995 | 5 | 0.996 |
| | Dacey u. a. [81] | Saran | d | 17 | 0.894 | 5 | 0.998 | 1 | 0.999 | 2 | 0.999 | 13 | 0.995 | 8 | 0.997 |
| | Dreisbach u. a. [94] | F300-10 | d | 18 | 0.954 | 5 | 0.998 | 1 | 0.999 | 2 | 0.999 | 13 | 0.992 | 10 | 0.996 |
| | Miyawaki u. a. [235] | P5 | o | 18 | 0.973 | 6 | 0.998 | 3 | 0.999 | 4 | 0.999 | 15 | 0.994 | 10 | 0.996 |
| | | P10 | o | 19 | 0.976 | 8 | 0.993 | 7 | 0.994 | 9 | 0.994 | 13 | 0.989 | 12 | 0.990 |
| | | P15 | o | 19 | 0.960 | 8 | 0.996 | 6 | 0.997 | 5 | 0.998 | 13 | 0.991 | 11 | 0.993 |
| | | P20 | o | 18 | 0.957 | 7 | 0.994 | 4 | 0.997 | 5 | 0.998 | 15 | 0.985 | 12 | 0.989 |
| | Knop u. a. [184] | Sorbonorit 4 | d | 10 | 0.996 | 8 | 0.998 | 12 | 0.995 | 2 | 0.999 | 6 | 0.999 | 1 | 0.999 |
| | Linders u. a. [205,206] | Norit R1 | o | 17 | 0.983 | 1 | 0.998 | 2 | 0.997 | 7 | 0.998 | 10 | 0.995 | 5 | 0.996 |
| | Neitsch u. a. [248] | G-BAC | o | 18 | 0.977 | 3 | 0.999 | 8 | 0.999 | 7 | 0.999 | 6 | 0.999 | 4 | 0.999 |
| | Pierce und Smith [286] | S84 | d | 17 | 0.939 | 1 | 0.998 | 4 | 0.997 | 2 | 0.998 | 10 | 0.996 | 5 | 0.997 |
| | Terzyk u. a. [366] | Carbon A | o | 17 | 0.927 | 1 | 0.996 | 5 | 0.996 | 2 | 0.996 | 12 | 0.993 | 8 | 0.995 |
| | Kraehenbuehl u. a. [185,358] | UO3-1 | d | 16 | 0.985 | 7 | 0.996 | 10 | 0.993 | 5 | 0.997 | 6 | 0.997 | 3 | 0.997 |

* o: Originaldatensatz, zur Verfügung gestellt von den Autoren; d: digitalisierter Datensatz

† Rang (Platzierung) des Modells unter den 19 getesteten Modellen. Als Basis für die Festlegung der Rangfolge dient der wAIC_c-Wert (Berücksichtigung der Zahl der Modellparameter). Der Wert für r² wird zusätzlich angegeben, um einen Eindruck von der Qualität der Anpassung zu vermitteln.

Die wichtigsten Aussagen, die aus dem Modellvergleich gewonnen werden können, lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Es ist nicht gerechtfertigt, ein bestimmtes Modell generell zu bevorzugen.
Besonders gut wird dies anhand des Datensatzes von Miyawaki u. a. deutlich, für den die beste Anpassung mit dem SMF-Modell erzielt wird, welches sonst nur im unteren Mittelfeld zu finden ist; ähnliches gilt für das DS-3- und das DS-4-Modell hinsichtlich der Daten von Barton u. a. (siehe Tabelle 3.4).
- Auf Basis der Modellierung kann nicht entschieden werden, welcher Adsorptionsmechanismus der Wasserdampfadsorption zugrunde liegt.
Das KCA-Modell (Clusteradsorption) ist ähnlich gut und oftmals sogar besser geeignet als Modelle, in denen ein Clusterwachstum beschrieben wird (z. B. TM oder CF).
- Die theoriebasierten Modelle sind in der Regel besser geeignet als die halbempirischen, die empirischen oder die halbtheoretischen.
Dies ist insofern überraschend, als man sich vor allem von der Entwicklung empirischer Modelle (Mahle, QHR) eine bessere Beschreibbarkeit der Messdaten verspricht.
- Die DS-2-Isotherme, die in der Literatur am häufigsten angewandt wird, ist das mit Abstand am schlechtesten geeignete dreiparametrische Isothermenmodell.
- Das Modell von Talu und Meunier (TM), welches in den letzten Jahren immer häufiger genutzt wird [13,14,184,235,238,361], ist unter den am besten geeigneten Modellen einzuordnen. Die in der Literatur zu findende Kritik, dass mit dem Modell der Anstieg nur unzureichend genau beschrieben werden kann [235], ist nicht gerechtfertigt. (siehe Anhang G.1.2).
- Von den drei neuen Modellen sind vor allem das CF- und das DS-1RC-Modell für die Anwendung zu empfehlen. Mit dem CA-Modell gelingt es in der Regel nicht, den Bereich unterhalb des Typ-V-Anstiegs hinreichend genau zu beschreiben. Allerdings gibt es auch Ausnahmen von dieser Regel, wie man anhand der Datensätze von Alcañiz-Monge u. a. (Probe KUA1) bzw. Knop u. a. (Sorbonorit 4) erkennen kann; in beiden Fällen ist das CA-Modell das am besten geeignete Modell (siehe Tabelle 3.5).
- Die Nutzung der zweiparametrischen Modelle (DD-1, DR) ist nicht zu empfehlen.
Dies ist von besonderer Bedeutung, da die DR-Isotherme in der Praxis unter anderem zur (Voraus-)Berechnung des Durchbruchverhaltens organischer Stoffe bei der Adsorption aus feuchten Luftströmen angewandt wird [400].
- Eine Erhöhung der Parameterzahl hat nicht in jedem Fall eine bessere Anpassung zur Folge.
Dies wird besonders gut am Beispiel des CDS-Modells sichtbar, welches in der Regel nicht unter den fünf am besten geeigneten Modellen zu finden ist; gleiches gilt für das DS-4- und das QL-Modell.

Um dem Anwender die Auswahl zu erleichtern, sind nachfolgend einige Empfehlungen gegeben, die auf den Erfahrungen beruhen, die im Rahmen der Arbeit gesammelt wurden:

- besonders zu empfehlende Modelle: TM, KCA, DS-1RC, CF, Mahle, Horn
- eingeschränkt empfehlbare Modelle: QHR, DS-4, CDS, QL, CA, AE, GK, SMF, DA
- nicht zu empfehlende Modelle: DS-2, DS-3, DD-1, DR

Letztlich wird es jedoch, wie bereits betont, vom Datensatz abhängen, welches der Modelle benutzt wird. Die Testung der unter Punkt 1 und 2 genannten Modelle ist in jedem Falle ratsam.⁴³

3.4.7.2 Modellierung von Typ-IV-Verläufen

Modelle zur Beschreibung von Typ-IV-Verläufen. Wie bereits erwähnt, sind das CDS-Modell von Gauden, das CF-Modell sowie die DB-Modifikationen des DS-2-, des DS-3- und des DS-4-Modells die einzigen eintermigen unter den speziell zur Beschreibung der Wasserdampfadsorption an Aktivkohlen entwickelten Isothermenmodellen, mit denen man Typ-IV-Verläufe abbilden kann.⁴⁴ Da folglich nur ein Vergleich mit einem einzigen aus der Literatur bekannten Modell möglich wäre und – wie man im vorigen Abschnitt sehen konnte (Tabelle 3.4, S. 86) – das CDS-Modell zumindest für die Beschreibung von Typ-V-Verläufen deutlich schlechter geeignet ist, als das CF-Modell, wurden abweichend vom Vorgehen bei der Typ-V-Isothermenmodellierung neben den eintermigen Modellen auch Modelle in den Vergleich einbezogen, die aus mehreren Termen bestehen. In der Literatur findet man verschiedene derartige Isothermengleichungen, so z. B. in [61,88,344,366,379,397]. Diese können entsprechend ihrem theoretischen Hintergrund in zwei Gruppen eingeteilt werden. Da wären zunächst einmal Isothermenmodelle, bei deren Ableitung angenommen wurde, dass sowohl eine Adsorption an PAC als auch eine Adsorption von Clustern in Mikroporen stattfinden kann [61,88,344,379]. Der Typ-I-Anteil der Typ-IV-Isotherme wird dabei der Adsorption an PAC und der Typ-V-Anteil der Clusteradsorption zugeordnet. In die andere Gruppe kann man all die Modelle einordnen, bei deren Entwicklung davon ausgegangen wurde, dass es stets zu einer Adsorption an PAC kommt, dass aber unterschiedliche Arten von PAC vorhanden sind; die Möglichkeit der Clusteradsorption wird nicht berücksichtigt. Auch hier zerlegt man die Typ-IV-Isotherme in einen Typ-I- und einen Typ-V-Anteil, wobei der Typ-I-Anteil generell über die Langmuir-Isotherme und der Typ-V-Anteil über eines der DS-Modelle beschrieben wird [366,397].

⁴³Im Rahmen der Arbeit wurde eine auf [Microsoft Excel](#) basierende Benutzeroberfläche erstellt, die für die Auswertung von Isothermendaten genutzt werden kann (siehe Anhang H).

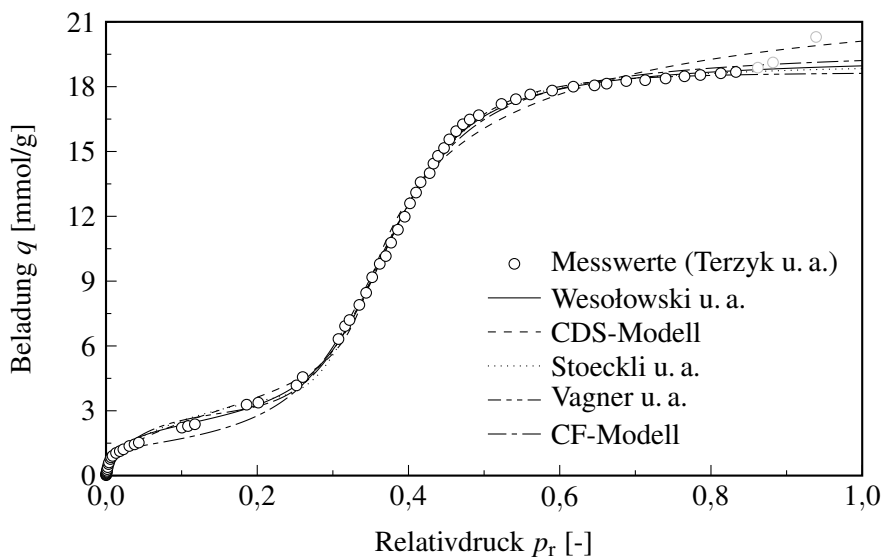
⁴⁴In Anhang D.2 werden noch eine Reihe weiterer eintermiger Modelle aufgeführt, die zur Beschreibung von Typ-IV-Verläufen geeignet sind. Die dort genannten Modelle basieren jedoch alle auf der Modellvorstellung der Ausbildung einer polymolekularen Adsorbatschicht und wurden daher nicht berücksichtigt. Zu ergänzen ist aber, dass drei dieser Modelle (BDDT-1, BDDT-2, Pickett) auch für die Bildung von Clustern an PAC abgeleitet werden könnten. In diesem Zusammenhang sei an die Parallelen zwischen dem CF-Modell und der BET-Gleichung erinnert (siehe Abschnitt 3.4.5.3); die drei genannten Modelle sind Erweiterungen der BET-Gleichung.

Zur Verfügbarkeit geeigneter Datensätze. Ein ebenso ausführlicher Vergleich wie für Typ-V-Isothermenverläufe wäre an dieser Stelle sicher wünschenswert, kann jedoch mangels einer ausreichenden Datenbasis nicht angestellt werden. Das Problem besteht hierbei nicht in der Verfügbarkeit von Daten zu Typ-IV-Verläufen, sondern darin, dass in dem für die Absättigung der PAC entscheidenden Relativdruckbereich ($p_r \leq 0,1$) in der Regel zu wenige Messungen durchgeführt werden; meist liegen nur ein oder zwei Werte vor, so dass eine gesicherte Beschreibung des Typ-I-Anstiegs nicht möglich ist. Trotz intensiver Recherche konnten lediglich zwei Veröffentlichungen gefunden werden, in denen geeignete Datensätze präsentiert wurden [61,366]. Die Anwendung der neuen Modelle soll daher lediglich demonstriert werden, und zwar anhand einer Messreihe aus einer Veröffentlichung von Terzyk u. a. (AK-Probe: Carbon D, [366]). Hierdurch soll aufgezeigt werden, an welcher Stelle Probleme bei der Modellierung auftreten und welche Möglichkeiten bestehen, um diese Probleme zu umgehen.

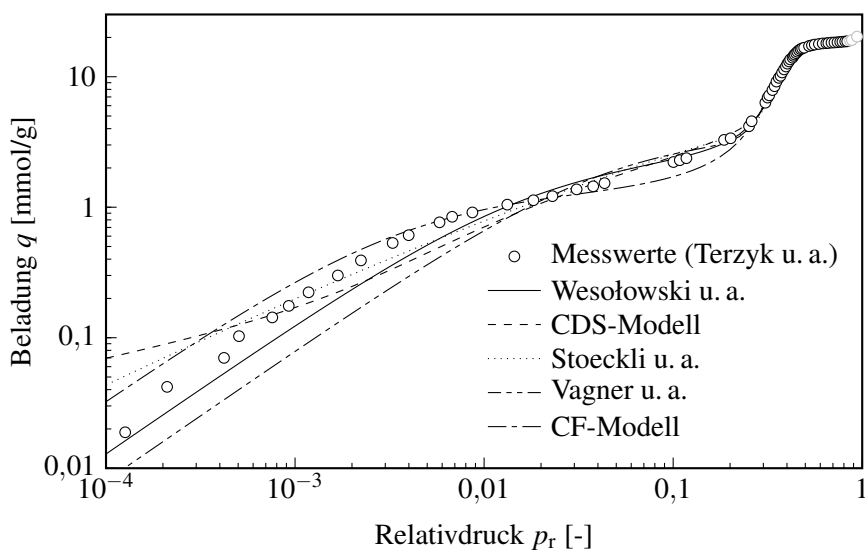
Ergebnisse der Modellierung. Die Ergebnisse der Modellierung mit dem CF-Modell, dem CDS-Modell, dem Modell von Stoeckli u. a. [344], dem Modell von Vagner u. a. [379] sowie dem Modell von Wesolowski u. a. [397] sind zusammen mit den Daten von Terzyk u. a. in Abbildung 3.14 dargestellt. Anhand von Abbildung 3.14(a) wird deutlich, dass sich die Modelle im Wesentlichen nur im Bereich geringer Feuchten, d. h. im Bereich unterhalb des Typ-V-Anstiegs, unterscheiden. Betrachtet man diesen Bereich genauer, so fällt auf, dass mit keinem der fünf Modelle die experimentellen Werte zufrieden stellend wiedergegeben werden können (Abbildung 3.14(b)). Da die additive Kopplung mehrerer Einzelmodell zu einer besseren Beschreibung des Isothermverlaufes führt – sowohl die neuen Modelle als auch das CDS-Modell von Gauden sind den zweitermigen Modellen klar unterlegen (siehe Tabelle 3.6, S. 95) –, wird man vermutlich dazu neigen, eine bessere Beschreibung durch die Einführung weiterer Terme ermöglichen zu wollen. Dass man diesen Weg nicht notwendigerweise beschreiten muss, soll im Folgenden anhand zweier Erweiterungen des CF-Modells demonstriert werden.

Erweiterungen des CF-Modells. Geht man an den Anfang der Ableitung des CF-Modells zurück und betrachtet, welche Möglichkeiten bezüglich der Erweiterung des Modells bestehen, so wird man feststellen, dass man lediglich weitere Gleichgewichtskonstanten einführen kann. Im Folgenden soll der einfachste Fall betrachtet werden, und zwar die Einführung nur einer einzigen, zusätzlichen Gleichgewichtskonstante.

Das CFOW-1-Modell. Im ersten der beiden Modelle wird davon ausgegangen, dass an den sich gegenüberliegenden Porenwänden jeweils ein Cluster aufwächst und dass es beim Erreichen einer bestimmten Größe ($m - 1$) zum Zusammenschluss der Cluster kommt. Vereinfachend wird angenommen, dass das, was an der einen Porenwand geschieht, in exakt der gleichen Weise auch an der anderen Porenwand abläuft (symmetrisches Clusterwachstum). Verschmelzen die Cluster, so kommt es zu einer stärkeren Bindung der an den beiden Einzelclustern zuletzt adsorbierten Wassermoleküle als es normalerweise der Fall ist ($K'_{Cl_2} \neq K'_{Cl}$). Außerdem wird der Einfachheit halber davon ausgegangen, dass nach dem Zusammenschluss der beiden Cluster kein weiteres Wachstum möglich ist. Unter dieser Annahme gelangt man ausgehend vom WA-Modell (Abschnitt 3.4.3) zu



(a) lineare Skalierung



(b) doppelt logarithmische Skalierung

Abbildung 3.14. Zur Modellierung von Typ-IV-Isothermen: Beschreibung der Daten von Terzyk u. a. [366] mit dem CF-Modell und vier anderen, aus der Literatur bekannten Modellgleichungen

der Formulierung:

$$q = s_{fG} \frac{b \sum_{i=1}^{m-1} i (K'_{Cl} p_r)^i + b a m (K'_{Cl} p_r)^m}{1 + b \sum_{i=1}^{m-1} (K'_{Cl} p_r)^i + b a (K'_{Cl} p_r)^m}. \quad (3.22)$$

Für die Summen im Nenner und im Zähler kann man jeweils eine eigene Berechnungsformel ableiten. Die Vereinfachung des resultierenden Ausdrucks führt schließlich auf die Beziehung:

$$q = \frac{s_{fG} b K'_{Cl} p_r}{1 - K'_{Cl} p_r} \frac{1 + (a-1)m (K'_{Cl} p_r)^{m-1} - [1 + m(2a-1)] (K'_{Cl} p_r)^m + a m (K'_{Cl} p_r)^{m+1}}{1 + (b-1) (K'_{Cl} p_r) + (a-1)b (K'_{Cl} p_r)^m - b a (K'_{Cl} p_r)^{m+1}}. \quad (3.23)$$

$$\text{mit: } b = \left(\frac{K'_{fG}}{K'_{Cl}} \right)^f \quad \text{und} \quad a = \left(\frac{K'_{Cl_2}}{K'_{Cl}} \right)$$

Diese Gleichung wird im Weiteren als CFOW-1-Modell bezeichnet. CFOW steht hierbei für „Cluster Formation on Opposite pore Walls“; die „1“ soll verdeutlichen, dass angenommen wird, dass nur eines, und zwar das letzte Molekül anders in den Cluster eingebunden wird als alle übrigen durch Assoziation gebundenen Moleküle.

Das CF-2-Modell. Das zweite Modell, welches der Einfachheit halber als CF-2-Modell bezeichnet wird, hat im Vergleich zum CFOW-1-Modell keinen sehr starken phänomenologischen Hintergrund.⁴⁵ Vereinfacht ausgedrückt, wird davon ausgegangen, dass die von der Clustergröße abhängigen Gleichgewichtskonstanten K'_i des WA-Modells in bestimmter, aufgrund der Struktur des CF-2-Modells nicht eindeutig zu bestimmender Weise variieren.⁴⁶ Ausgehend vom WA-Modell kann man folgende Gleichung formulieren:

$$q = s_{fG} \frac{b \sum_{i=1}^n i (K'_{Cl} p_r)^i + b a \sum_{i=n+1}^m i (K'_{Cl} p_r)^i}{1 + b \sum_{i=1}^n (K'_{Cl} p_r)^i + b a \sum_{i=n+1}^m (K'_{Cl} p_r)^i}. \quad (3.24)$$

Ebenso wie beim CFOW-1-Modell kann man für die Summen im Nenner und im Zähler Berechnungsformeln entwickeln und den so gewonnenen Ausdruck nach

$$q = \begin{cases} \frac{s_{fG} b K'_{Cl} p_r}{1 - K'_{Cl} p_r} \frac{1 + (a-1)(n+1) (K'_{Cl} p_r)^n - \dots}{1 + (b-1) (K'_{Cl} p_r) + \dots} \\ \frac{\dots - (a-1)n (K'_{Cl} p_r)^{n+1} - (m+1)a (K'_{Cl} p_r)^m + a m (K'_{Cl} p_r)^{m+1}}{\dots + (a-1)b (K'_{Cl} p_r)^{n+1} - b a (K'_{Cl} p_r)^{m+1}} \end{cases} \quad (3.25)$$

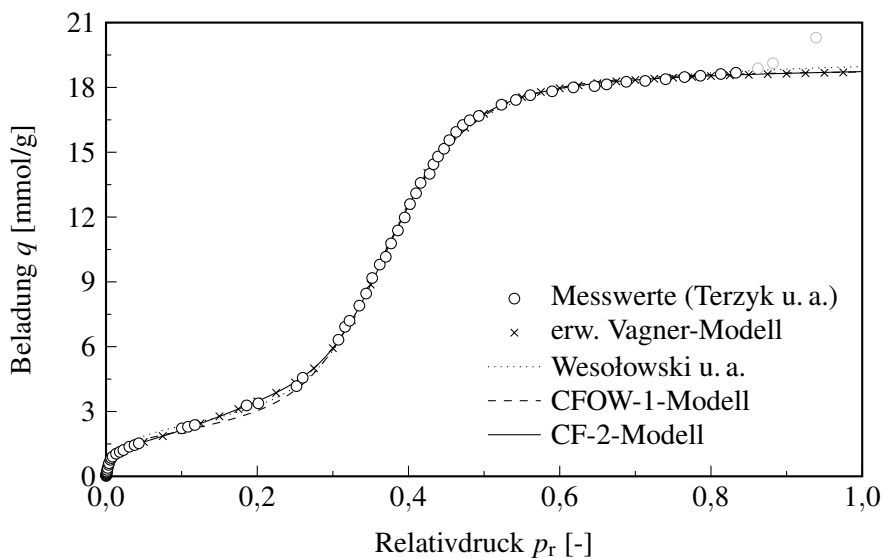
$$\text{mit: } b = \left(\frac{K'_{fG}}{K'_{Cl}} \right)^f \quad \text{und} \quad a = \left(\frac{K'_{Cl_2}}{K'_{Cl}} \right)$$

⁴⁵Ein möglicher phänomenologischer Interpretationsansatz wäre, dass zunächst der im CFOW-1-Modell beschriebene Zusammenschluss von Einzelclustern auftritt und dass daran anschließend weitere Moleküle in diesen neuen Cluster eingebunden werden.

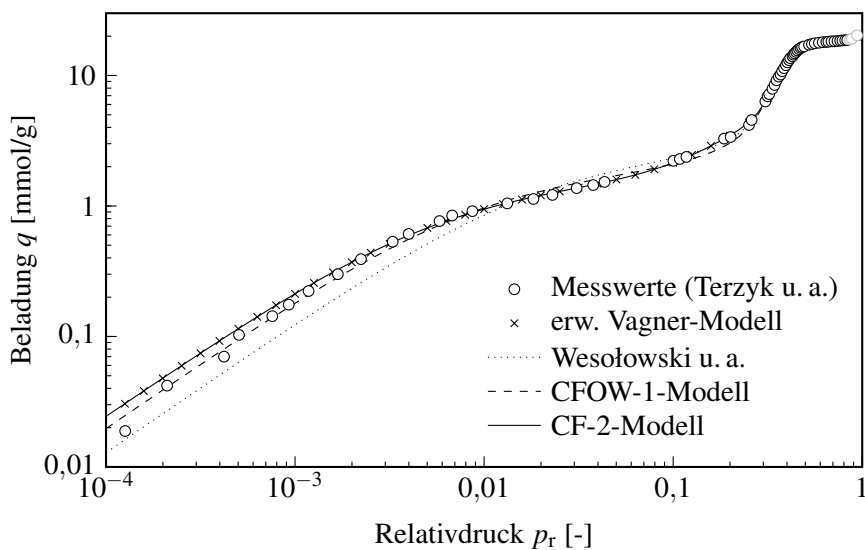
⁴⁶Zum Vergleich: Im DS-IRC-Modell wird beispielsweise davon ausgegangen, dass die Gleichgewichtskonstanten alle denselben Zahlenwert haben.

umformen. Stellt man die beiden Modellgleichungen einander gegenüber, so wird deutlich, dass das CF-2 Modell für $(n + 1) = m$ in das CFOW-1-Modell übergeht. Da der theoretische Hintergrund nicht völlig klar ist, könnte man kritisieren, dass das CF-2-Modell lediglich ein halbempirisches Modell ist. Bedenken sollte man jedoch, dass die Annahme einer linearen Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante von der Clustergröße, wie sie z. B. im CF-Modell getroffen wird, nur eine vereinfachende Annahme ist und dass derzeit keine experimentell abgesicherten Erkenntnisse zur Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante von der Clustergröße vorliegen.

Anwendung der Modifizierungen des CF-Modells. Die Ergebnisse der Anpassung des CF-2- und des CFOW-1-Modells an die Daten von Terzyk u. a. sind in Abbildung 3.15 dargestellt. Darüber hinaus sind die Ergebnisse der Modellierung mit einem zweitermigen Modell, bestehend aus CF- und CA-Isotherme, eingezeichnet; dieses Modell kann als Erweiterung des Modells von Vagner u. a. (Langmuir + CA) betrachtet werden. Zum Vergleich ist außerdem der mit dem Modell von Wesolowski u. a. berechnete Isothermenverlauf angegeben. Es ist gut zu erkennen, dass mit den drei neuen Modellen – zu den neuen Modellen zählt auch die Kombination von CF- und CA-Modell – insbesondere im Bereich des Anfangsanstiegs eine besser Wiedergabe der experimentellen Daten als mit dem Modell von Wesolowski u. a. möglich ist. Probleme bereitet bei der Anwendung des CFOW-1-Modells allerdings die Beschreibung des Übergangs vom Typ-I- zum Typ-V-Anteil der Isotherme (Abbildung 3.15(a)); in diesem Bereich werden, ebenso wie bei der Anwendung des CF-Modells, generell zu niedrige Beladungen berechnet. Interessant ist, dass man zwischen dem Verlauf des CF-2-Modells und dem des erweiterten Vagner-Modells über den gesamten Relativdruckbereich kaum Unterschiede ausmachen kann. Anhand der Modellierung von Typ-IV-Isothermen kann somit nicht entschieden werden, ob bei der Wasserdampfadsorption an stark oxidierten Aktivkohlen zwei verschiedene Adsorptionsmechanismen wirksam sind oder ob nur ein Mechanismus, und zwar die Clusterbildung an funktionellen Oberflächengruppen auftritt. Ergänzend sei auf Tabelle 3.6 verwiesen, in der alle Modelle anhand des Bestimmtheitsmaßes und der Akaike-Gewichte miteinander verglichen werden. Der Übersicht ist zu entnehmen, dass das CF-2-Modell und die Kombination von CF- und CA-Modell unter allen hier getesteten Modellen eindeutig zu bevorzugen sind. Den Werten für die Akaike-Gewichte zufolge beträgt die Wahrscheinlichkeit, dass eines dieser beiden Modelle die Daten von Terzyk u. a. am besten beschreibt, 99 %. Ob man diese Aussage bezüglich der Modellierung von Typ-IV-Isothermen verallgemeinern darf, kann derzeit nicht entschieden werden, da nur ein Datensatz ausgewertet wurde. Weitere theoretische Arbeiten, für die jedoch zunächst erst einmal die experimentelle Datenbasis geschaffen werden muss, wären hierfür notwendig.



(a) lineare Skalierung



(b) doppelt logarithmische Skalierung

Abbildung 3.15. Zur Modellierung von Typ-IV-Isothermen: Beschreibung der Daten von Terzyk u. a. [366] mit dem CFOW-1-, dem CF-2-Modell, dem erweiterten Vagner-Modell sowie dem Modell von Wesołowski u. a.

Tabelle 3.6. Vergleich einiger bekannter mit den neuen Modellen zur Beschreibung von Typ-IV-Isothermenverläufen anhand eines Datensatzes von Terzyk u. a. (AK-Probe: Carbon D; [366])

| Modell | Parameter | Terme (Einzelmodelle) | R* | w_{AIC_C} † | r^2 |
|--|-----------|------------------------------------|-----------|---------------|--------|
| <i>Aus der Literatur bekannte Modelle</i> | | | | | |
| Wesołowski u. a. [397] | 5 | 2 (Langmuir + DS-1RC) [‡] | 4 | | 0,9995 |
| Vagner u. a. [379] | 5 | 2 (Langmuir + CA) [§] | 5 | | 0,9993 |
| Stoekli u. a. [344] | 6 | 2 (DA + DA) | 6 | | 0,9992 |
| CDS [124] | 6 | 1 | 9 | | 0,9968 |
| <i>Neue Modelle</i> | | | | | |
| CF | 4 | 1 | 7 | | 0,9986 |
| DS-4DB | 5 | 1 | 8 | | 0,9985 |
| DS-3DB | 4 | 1 | 10 | | 0,9902 |
| DS-2DB | 4 | 1 | 11 | | 0,9823 |
| erw. Vagner-Modell | 7 | 2 (CF + CA) | 2 | 29 % | 0,9998 |
| <i>Neue Modelle – Erweiterungen des CF-Modells</i> | | | | | |
| CF-2 | 6 | 1 | 1 | 70 % | 0,9998 |
| CFOW-1 | 5 | 1 | 3 | | 0,9995 |

*Rang/Platzierung des Modells unter den elf getesteten Modellen. Als Basis für die Festlegung der Rangfolge dienen die Akaike-Gewichte (w_{AIC_C}).

†Die Werte wurden abgerundet und Werte unterhalb 1 % sind nicht angegeben.

‡Wesołowski u. a. wenden statt des DS-1RC-Modells die DS-3-Isotherme an. Die hier vorgenommene Modifizierung erfolgte, weil Typ-V-Verläufe mit dem DS-1RC-Modell in der Regel besser beschrieben werden können als mit dem DS-3-Modell (siehe Abschnitt 3.4.7.1). Das Modell von Wesołowski u. a. basiert auf einer Arbeit von D’Arcy und Watt [82].

§Vagner u. a. schlagen in ihrer Arbeit ein Modell vor, das dem CA-Modell äquivalent ist, geben diesem Modell jedoch keinen eigenen Namen (s. a. Anhang D.1.3.2).

3.4.7.3 Nutzung des CA-Modells zur Berechnung einer mittleren Mikroporenweite

In der Praxis wird zur Charakterisierung von Aktivkohlen anstelle einer Grafik zur Porenweitenverteilung gelegentlich eine mittlere Mikroporenweite angegeben (siehe z. B. die Arbeiten aus den Gruppen um Stoekli, Terzyk oder Dubinin). Viele der bekannten, in der Regel rein empirischen Beziehungen basieren dabei auf der Auswertung der Adsorptionsisothermendaten unpolarer Komponenten [84,232,341,363]. Daneben sind aber auch Modelle bekannt, die auf der Auswertung der Wasserdampfadsorptionsisotherme beruhen [117,221,329,386]. Prinzipiell bietet das CA-Modell ebenfalls diese Möglichkeit, wie im Folgenden demonstriert werden soll.

Ableitung des Berechnungsmodells. Um mit Hilfe des CA-Modells eine mittlere Mikroporenweite berechnen zu können, ist es notwendig, einen Zusammenhang zwischen der Clustergröße m (Anzahl der Moleküle pro Cluster), die aus den Isothermendaten mittels Regression bestimmt wird, und dem Volumen V_{Cl} eines Clusters herzustellen. Dies kann in Analogie zur Theorie der homogenen Keimbildung [2] geschehen. Generell, d. h. unabhängig von der Form des Clusters,

gilt:

$$V_{\text{Cl}} = \frac{m}{\hat{\rho}} \quad \text{mit:} \quad \hat{\rho} = \rho_{\text{ad, (W)}} \frac{N_{\text{A}}}{M_{(\text{W})}}. \quad (3.26)$$

In dieser Gleichung steht $\hat{\rho}$ für die Moleküldichte (Anzahl der Moleküle pro Volumen), die sich aus der Avogadro-Konstante N_{A} , der molaren Masse des Adsorptivs $M_{(i)}$ und der Adsorbatdichte $\rho_{\text{ad, (i)}}$ ergibt. Um die mittlere Mikroporenweite berechnen zu können, müssen weiterhin Annahmen über die Form des Clusters getroffen werden. Ebenso wie in der Keimbildungstheorie wird vereinfachend davon ausgegangen, dass der Cluster kugelförmig ist.⁴⁷ Über die Beziehung zwischen Volumen und Durchmesser einer Kugel sowie der Annahme, dass der Durchmesser des Clusters der mittleren Mikroporenweite \bar{w} entspricht, kann man letztere mit

$$\bar{w} = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} V_{\text{Cl}}} \quad (= d_{\text{Cl}}) \quad (3.27a)$$

$$= \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} \frac{m}{\rho_{\text{ad, (W)}}} \frac{M_{(\text{W})}}{N_{\text{A}}}} \quad (3.27b)$$

berechnen. Die Bestimmung der Mikroporenweite aus dem Parameter m des CA-Modell ist somit – im Gegensatz zur Anwendung der meisten anderen Korrelationen – rein theoriebasiert, auch wenn einige vereinfachende Annahmen getroffen werden mussten.

Anwendung des Modells und Vergleich mit anderen Korrelationen. Die Anwendung von Gleichung (3.27) soll anhand der Wasserdampfisothermendaten von sechs Aktivkohlen aus zwei verschiedenen Aktivierungsreihen demonstriert werden (Neitsch: AR 31, AR 33, AR 35; Cal [58]: ACC-15, ACC-20, ACC-25). Daten von Aktivkohlen aus Aktivierungsreihen wurden hier gewählt, weil es infolge des Aktivierungsprozesses mit zunehmender Aktivierung zu einer immer stärkeren Aufweitung der Poren kommt. Ist das Modell richtig, muss man folglich bei einer stärkeren Aktivierung auch eine Zunahme der mittleren Mikroporenweite berechnen.⁴⁸

Um zu überprüfen, ob die mit dem CA-Modell ermittelten Werte in einer realistischen Größenordnung liegen, wurden zusätzlich die Mikroporenweiten mit dem Modell von Terzyk u. a. [363], dem Modell von Stoeckli u. a. [341] und dem Modell von Forbert [117] berechnet.^{49,50} Die berechneten mittleren Mikroporenweiten sind in Tabelle 3.7 zusammengefasst. Für das Modell von Forbert und für das CA-Modell ist zusätzlich jeweils die Standardabweichung angegeben, die über eine Fehlerrechnung ermittelt wurde.⁵¹ Für die Korrelationen von Terzyk u. a. bzw. Stoeckli u. a. ist eine Berechnung der Standardabweichung nicht möglich, da die Autoren keine Angaben zur Genauigkeit der Zahlenwerte der Modellparameter machen (Standardabweichungen/Konfidenzintervalle

⁴⁷Berechnungen mittels molekularer Simulation deuten darauf hin, dass sich die Form eines Wasserclusters in Abhängigkeit von der Clustergröße verändert (siehe z. B. [67,83,107,393]).

⁴⁸Einschränkend ist anzumerken, dass die Aktivkohlen nicht zu stark aktiviert sein dürfen, weil es sonst zum „Zusammenbruch“ der Struktur und zur (Neu-)Bildung von Submikroporen kommen kann [25].

⁴⁹Die für die Berechnungen benötigten Modellgleichungen sind in Anhang C.1.4.2 (Terzyk u. a., Stoeckli u. a.) bzw. Anhang D.1.4.3 (Forbert) zu finden.

⁵⁰Auf ein neueres Modell von Vartapetjan u. a. [386] sei an dieser Stelle lediglich hingewiesen. Die Korrelation wurde nicht berücksichtigt, weil sie auf einem Vergleichsverfahren basiert, bei dem man Isothermendaten für die Adsorption von Wasserdampf an einem nichtporösen Referenzmaterial benötigt; entsprechende Daten standen nicht zur Verfügung. Man vergleiche hierzu z. B. das α_{S} -Verfahren, welches unter anderem in DIN 66135-2 [265] beschrieben wird.

⁵¹Zur Fehlerrechnung siehe Anhang D.1.3.2 (CA-Modell) bzw. Anhang D.1.4.3 (Forbert).

Tabelle 3.7. Berechnung der mittleren Mikroporenweite: Vergleich zwischen dem Modell von Terzyk u. a. [363], dem Modell von Stoeckli u. a. [341] (beide Stickstoffadsorption), dem Modell von Forbert [117] und dem auf der Auswertung der CA-Isotherme basierenden Modell (beide Wasserdampfadsorption)

| Autor | Aktivkohle | Mittlere Mikroporenweite \bar{w} in [Å] | | | |
|---------|------------|---|----------------|-----------------------|------------|
| | | Stickstoffadsorption | | Wasserdampfadsorption | |
| | | Terzyk u. a. | Stoeckli u. a. | CA-Modell* | Forbert |
| Cal | ACC-15 | 6,5 | 8,7 | 8,1 ± 0,4 (9,4) | 7,6 ± 3,5 |
| | ACC-20 | 7,0 | 12,0 | 9,8 ± 0,5 (16,3) | 9,1 ± 4,2 |
| | ACC-25 | 7,8 | 21,3 | 9,9 ± 0,5 (17,2) | 11,8 ± 5,5 |
| Neitsch | AR 31 | 7,0 | 12,2 | 7,7 ± 0,4 (7,9) | 8,2 ± 3,8 |
| | AR 33 | 7,4 | 16,1 | 7,8 ± 0,5 (8,4) | 10,6 ± 5,0 |
| | AR 35 | 7,9 | 22,3 | 9,3 ± 0,5 (14,3) | 13,7 ± 6,4 |

*In Klammern ist jeweils die mittlere Clustergröße m (Parameter des CA-Modells) angegeben.

der Parameter). Der Vergleich zeigt, dass die mit dem CA-Modell berechneten Werte von der Größenordnung her in guter Übereinstimmung mit den Werten der anderen Modelle stehen. Sie liegen generell etwas oberhalb der Werte des Modells von Terzyk u. a. und in jedem Fall unterhalb der Werte des Modells von Stoeckli. Im Vergleich zum Modell von Forbert ist ein derartiger Trend zwar nicht zu erkennen, jedoch liegen die Werte immer innerhalb der für das Modell von Forbert berechneten Standardabweichung.⁵² Negativ fällt auf, dass beim neuen Modell die Trends innerhalb einer Aktivierungsreihe anders verlaufen als bei den drei Vergleichsmodellen und dass für die Aktivierungsreihe ACC – anders als bei den Vergleichsmodellen – fast immer geringere Porenweiten berechnet werden als für die Aktivierungsreihe AR. Die Gründe für diese Differenzen sind vielfältig. So ist es beispielsweise möglich, dass die Datensätze einfach zu lückenhaft sind; in beiden Fällen wurden nur jeweils zwei bis vier Punkte im Anstiegsbereich der Wasserdampfisotherme bestimmt.⁵³ Außerdem könnte es sein, dass die Übereinstimmung der anderen drei Modelle lediglich darauf beruht, dass der theoretische Hintergrund dieser Modelle nahezu identisch ist. Die Korrelationen von Terzyk u. a. bzw. Stoeckli u. a. basieren beide auf der Anwendung der Dubinin-Raduškevič-Isotherme, so dass hier zwangsläufig ähnliche Trends zu erwarten sind. Das Modell von Forbert stützt sich auf die Anwendung der Kelvin-Isotherme unter Annahme einer Gauß'schen Verteilung der Porenweiten. Alle drei Modelle basieren also auf der Anwendung einer Kondensationstheorie (Polányi bzw. Kelvin) und der Zugrundelegung einer bestimmten Verteilungsfunktion (Weibull bzw. Gauß). Aufgrund dieser Ähnlichkeiten kann die verhältnismäßig gute Übereinstimmung zwischen den drei Vergleichsmodellen hinsichtlich der Trends nicht als Indiz für die Ungültigkeit des hier vorgeschlagenen Modells angesehen werden, zumal auch gering-

⁵²Das Modell von Forbert basiert auf der Auswertung der Kelvin-Gleichung. Die sehr großen Werte für die Standardabweichung ergeben sich hauptsächlich aus der geringen Genauigkeit mit der der Kontaktwinkel für die Adsorption von Wasserdampf an Aktivkohlen bzw. ganz allgemein an Kohlenstoffadsorbentien bestimmt werden kann.

⁵³Andere Datensätze für Aktivierungsreihen, die sowohl Daten zur Wasserdampf- als auch zur Stickstoffadsorption beinhalten, standen nicht zur Verfügung.

fürige Differenzen zwischen dem Modell von Forbert und den beiden anderen Modellen bestehen. Die Entwicklung und Anwendung einer weiteren, unabhängigen Methode zur Berechnung einer mittleren Mikroporenweite wäre daher notwendig.⁵⁴

Prinzipiell ist das CA-Modell also geeignet, um eine mittlere Mikroporenweite aus den Isothermendaten der Wasserdampfadsorption zu berechnen. Die Gültigkeit bzw. Anwendbarkeit des Modells muss jedoch in Folgearbeiten anhand weiterer Datensätze und durch den Vergleich mit anderen Korrelationen überprüft werden. Es sei ergänzend darauf hingewiesen, dass das CA-Modell keinesfalls für die Charakterisierung stark oxidiertes Aktivkohlen herangezogen werden sollte, da für derartige Aktivkohlen das alleinige bzw. dominierende Auftreten des Mechanismus der Clusteradsorption höchst unwahrscheinlich ist (siehe Abschnitt 3.4.7.2).

3.4.7.4 Zur Bestimmung der PAC-Konzentration mit Hilfe des CF-Modells

Da im CF-Modell und dessen Erweiterungen bzw. Modifikationen die Konzentration an PAC als Anpassungsparameter explizit berücksichtigt wird, ist es prinzipiell möglich, diese Modelle für die Bestimmung der PAC-Konzentration zu nutzen. Schwierigkeiten bereitet allerdings – wie nachfolgend dargestellt – der Nachweis der Richtigkeit der durch Anpassung ermittelten Werte.⁵⁵

Will man überprüfen, ob sich mit dem Isothermenmodell die PAC-Konzentration bestimmen lässt, so taucht das erste Problem bereits bei der Suche nach geeignetem Datenmaterial auf, denn Grundvoraussetzung für eine vergleichende Betrachtung ist, dass zum einen die Wasserdampfisotherme vermessen und zum anderen die PAC-Konzentration bestimmt wurde; letzteres z. B. mittels Titration [43,44,316].⁵⁶ Eine weitere Voraussetzung ist – wie schon bei der Modellierung von Typ-IV-Verläufen angesprochen –, dass Isothermendaten vorliegen müssen, die vor allem im Bereich geringer Feuchten viele Messwerte umfassen, da nur in diesem Falle eine aus statistischer Sicht zuverlässige Bestimmung der PAC-Konzentration mittels Regression möglich ist. Publikationen in denen Messergebnisse vorgestellt werden, die beiden Anforderungen genügen, findet man jedoch nur sehr selten [61,316]. Aus diesen wenigen Veröffentlichungen wurden zwei Datensätze aus einer Arbeit von Salame und Badosz [316] ausgewählt. Die Ergebnisse der Anpassung sind in Abbildung 3.16 dargestellt. Neben den Isothermenverläufen, die mit dem CF-2-Modell und dem erweiterten Vagner-Modell (CF + CA) ermittelt wurden, sind zusätzliche Linien eingezeichnet, die sich einerseits auf die berechneten PAC-Konzentrationen und andererseits auf die experimentell mittels Boehm-Titration bestimmten PAC-Konzentrationen beziehen; in letzterem Falle wurde zwischen der Konzentration an sauren PAC und der Gesamtkonzentration an PAC unterschieden.

⁵⁴Das bereits zitierte Modell von Vartapetjan u. a. [386] kann hierfür nicht verwendet werden, da es zum Teil auf der Anwendung der Korrelation von Stoekli u. a. beruht.

⁵⁵Die Möglichkeit der Zuordnung eines Modellparameters (s_{FG}) zu einer physikalischen Eigenschaft (PAC-Konzentration) bietet noch keinerlei Garantie dafür, dass der mittels Anpassung bestimmte Wert auch mit dem „wahren“ Wert übereinstimmt. Ein Beispiel hierfür liefert die Anwendung der DS-2-Isotherme. Die mit dem Modell und die im Experiment ermittelten PAC-Konzentrationen stimmen in der Regel nicht überein, so dass die Ergebnisse der Modellierung bzw. die Anwendbarkeit des DS-2-Modells von verschiedenen Autoren in Frage gestellt wurden [26,383].

⁵⁶Zu beachten ist, dass die Bestimmung der PAC-Konzentration nicht auf der Auswertung der Isothermendaten beruhen sollte, da der Sinn der Verknüpfung von Struktureigenschaft (PAC-Konzentration) und Modellparameter (s_{FG}) letztlich darin besteht, eine Vorausberechnung des Isothermenverlaufes zu ermöglichen (s. a. Abschnitt 3.4.7.5).

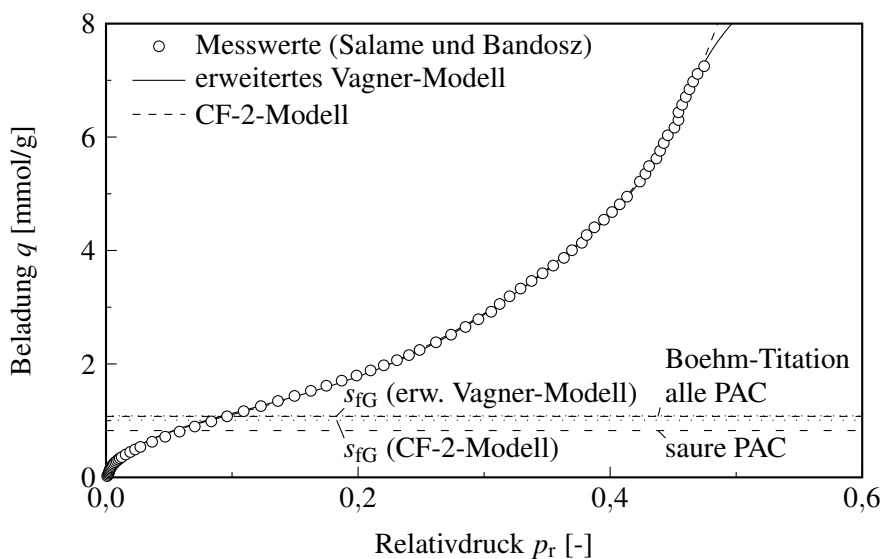
Die konkreten Zahlenwerte sind in Tabelle 3.8 nochmals zusammengefasst. Anhand der Daten erkennt man, dass die durch Regression bestimmten Werte im Falle der Aktivkohle W gut mit den durch Titration ermittelten Werten übereinstimmen, dass für die Aktivkohle W-APS jedoch sehr deutliche Abweichungen auftreten. Die bei der Probe W-APS zu beobachtenden Abweichungen können unterschiedliche Ursachen haben. Zum einen könnte man mutmaßen, dass die hier entwickelten Modelle nicht in der Lage sind, den Mechanismus der Wasserdampfadsorption korrekt wiederzugeben bzw. dass die Modelle das Problem der Wasserdampfadsorption zu stark vereinfachen. Es könnte beispielsweise sein, dass es nicht statthaft ist – so wie in den hier entwickelten Modellen geschehen – eine Mittelung der Gleichgewichtskonstanten für die direkte Bindung der Wassermoleküle an die funktionellen Gruppen über alle Arten von PAC vorzunehmen. Zum anderen – und dies wird beispielsweise durch Aussagen von Vartapetjan und Vološčuk gestützt [384] – wäre es durchaus vorstellbar, dass bei der Adsorption aus der Gasphase nur ein Teil der PAC durch Wasserdampfmoleküle besetzt wird, also nur ein Teil der PAC aktiv ist, während bei der von Salame und Bandosz angewandten Boehm-Titration, bei der in der wässrigen Phase gearbeitet wird, alle bzw. mehr PAC durch die Wassermoleküle belegt werden; eventuell spielt hierbei auch die Verteilung der PAC in der Aktivkohle eine wichtige Rolle.

Eine Bestimmung der Konzentration an funktionellen Gruppen ist folglich zwar durchaus möglich, jedoch darf man nicht erwarten, dass der aus der Isotherme ermittelte Werte in jedem Fall mit demjenigen Wert übereinstimmt, der mittels Titration bestimmt wurde. Ein Weg dieses Problem eventuell zu lösen, wurde kürzlich von Gogelashvili u. a. [131–133] aufgezeigt; bei der von den Autoren angewandten NMR-spektroskopischen Methode arbeitet man ebenso wie bei der Isothermenbestimmung in der Gasphase. Die kombinierte Anwendung aller drei experimenteller Methoden (Isothermenmessung, Titration, Spektroskopie) innerhalb einer einzigen Untersuchung wäre für zukünftige Arbeiten wünschenswert, um mehr über die Ursachen der auftretenden Differenzen in Erfahrung zu bringen.

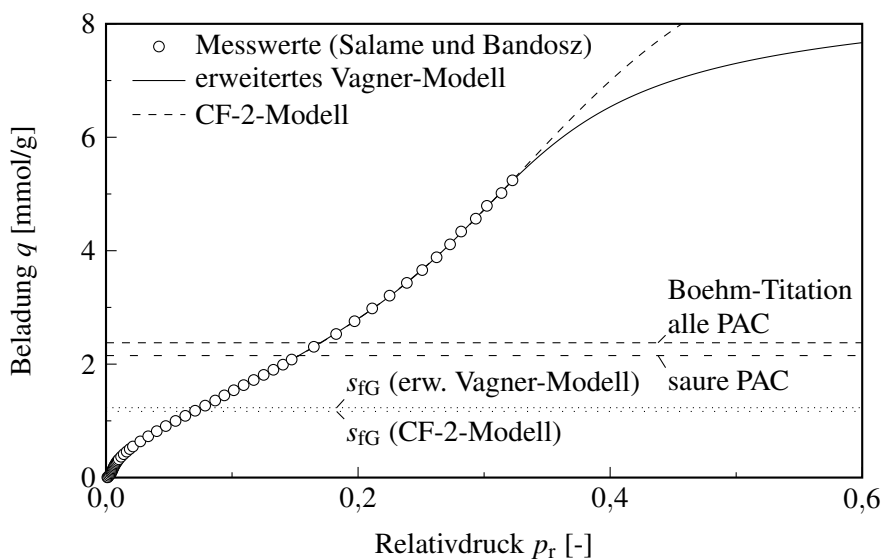
Tabelle 3.8. Vergleich der mittels Boehm-Titration und mittels Isothermenmodellierung ermittelten PAC-Konzentrationen für die Aktivkohlen W und W-APS (Daten: Salame und Bandosz [316])

| Aktivkohle | PAC-Konzentration in [mmol/l] | | | | |
|------------|-------------------------------|--------------|--------|---|---------------------------|
| | Boehm-Titration [316] | | | Isothermenmodellierung | |
| | saure PAC | basische PAC | gesamt | CF-2 | CF + CA |
| W | 0,825 | 0,250 | 1,075 | 1,007 ± 0,112* (0,9997) [†] | 1,085 ± 0,061 (0,9997) |
| W-APS | 2,151 | 0,113 | 2,377 | 1,166 ± 0,173 (0,9998) | 1,232 ± 0,399 (0,9998) |

*Standardabweichung des Anpassungsparameters
[†]Bestimmtheitsmaß r^2 der Anpassung



(a) Wasserdampfadsorption an der Aktivkohleprobe W bei 293 K



(b) Wasserdampfadsorption an der Aktivkohleprobe W-APS bei 293 K

Abbildung 3.16. Zur Bestimmung der PAC-Konzentration mittels Isothermenmodellierung (Daten: Salame und Bandosz [316])

3.4.7.5 Anmerkungen zur Vorausberechenbarkeit von Wasserdampfisothermen

Um die in der Regel aufwendigen Isothermenmessungen zu umgehen, wurden in der Vergangenheit verschiedene Versuche unternommen, Adsorptionsisothermen vorauszuberechnen. Die wahrscheinlich einfachste und am häufigsten genutzte Methode basiert auf der Anwendung der Dubinin-Raduškevič-Isotherme (s. a. Abschnitt 4.2.1 sowie Anhang D.1.4.2):

$$v = v_S \exp \left[- \left(\frac{R_{\text{uni}} T}{\beta E_0} \ln \frac{1}{p_r} \right)^2 \right]. \quad (3.28)$$

Für die Vorausberechnung der Adsorptionsisotherme eines beliebigen Stoffes an einem bestimmten Adsorbens wird angenommen, dass das Sättigungsvolumen v_S und die so genannte charakteristische Energie E_0 nur von den Eigenschaften des Adsorbens abhängen, dass der Affinitätskoeffizient β hingegen eine adsorptivspezifische Kenngröße ist. Durch Messung einer einzigen Isotherme, beispielsweise der Stickstoffisotherme bei 77 K, sollte es demzufolge möglich sein – da die Temperatur T im DR-Modell explizit berücksichtigt wird und der Affinitätskoeffizient β nicht vom Adsorbens abhängt –, aus der aufgenommenen Isotherme die Adsorptionsisotherme eines beliebigen anderen Adsorptivs an dem untersuchten Adsorbens vorauszuberechnen, sofern ein Zahlenwert für den Affinitätskoeffizienten des betreffenden Adsorptivs verfügbar ist.

Soweit bekannt, waren Lodewyckx und Vansant [211,213,215] die ersten, die die für organische Komponenten sehr oft angewandte Dubinin'sche Methode⁵⁷ auf die Adsorption von Wasserdampf übertrugen und einen Wert für den Affinitätskoeffizienten von Wasser angaben ($\beta_{(W)} = 0,063$).⁵⁸ Andere Autoren griffen diese Idee später zwar wieder auf [331,348,400], jedoch sind Lodewyckx und Vansant scheinbar bisher die einzigen, die versucht haben, den Wasserdampfisothermenverlauf vorauszuberechnen. Die erzielten Ergebnisse bezüglich der Bestimmung der Wasserdampfadsorptionsisotherme aus der bei 77 K aufgenommenen Stickstoffisotherme sind zwar teilweise sehr gut, allerdings lassen die in den vorangegangenen Abschnitten dargestellten Ergebnisse und Überlegungen die Anwendung der Polányi'schen Potentialtheorie sowie aller darauf basierenden Modelle sehr zweifelhaft erscheinen. Folgende drei Kritikpunkte sind hierbei besonders hervorzuheben:

1. Es ist nicht möglich den für die Wasserdampfadsorption typischen Typ-I-Anstieg im Bereich geringer Feuchten auf Grundlage der Stickstoffadsorptionsisotherme vorauszuberechnen.⁵⁹ (Die Ausführungen im vorigen Abschnitt verdeutlichen außerdem, dass es derzeit ebenfalls nicht möglich ist, den Verlauf dieses Typ-I-Anstiegs – der stets auftritt, da immer zumindest eine geringe Zahl an funktionellen Gruppen vorhanden ist – auf andere Weise, beispielsweise auf Basis von Titrationsmessungen, vorauszuberechnen.)

⁵⁷Die grundlegende Idee zur Einführung des von Dubinin als Affinitätskoeffizienten bezeichneten Parameters β stammt von Polányi [167,290], wurde jedoch von Dubinin und seinen Mitarbeitern weiterentwickelt.

⁵⁸Die Autoren nutzen in den zitierten Arbeiten die DA-Isotherme. Nach Auskunft von P. Lodewyckx verwendet er mittlerweile das DR-Modell [216]. Prinzipiell ist die Vorausberechnung – den Ideen Polányi's folgend – auch mit jeder anderen Isothermengleichung möglich, die auf der Polányi'schen Potentialtheorie aufbaut; dies schließt die Anwendung der DA-Isotherme ein. Anhand der Definition des Polányi'schen Adsorptionspotentials kann man zeigen, dass die von Dubinin eingeführten Affinitätskoeffizienten $\beta_{(i)}$ stets dieselben sein müssen wie bei Anwendung der DR-Gleichung.

⁵⁹Diese Kritik wird von Lodewyckx auch als gerechtfertigt anerkannt [216].

2. Es ist derzeit noch nicht ausreichend geklärt, ob es überhaupt zu einer Clusteradsorption bzw. einer spontanen Kondensation kommt, wie im DR-Modell angenommen wird. Die Ausführungen in Abschnitt 3.4.7.1 deuten darauf hin, dass es durchaus möglich ist, dass ausschließlich ein allmähliches Clusterwachstum erfolgt, auch wenn vieles für ein gleichzeitiges Auftreten beider Mechanismen spricht.
3. Es ist als problematisch anzusehen, dass im DR-Modell Annahmen über die Dichte des Adsorbates getroffen werden. Die allgemein übliche Annahme, dass die Dichte des adsorbierten Stoffes durch die Dichte der Flüssigkeit bei der Adsorptionstemperatur gut approximiert wird, ist bezüglich der Adsorption von Wasserdampf an Aktivkohle nicht gerechtfertigt (siehe Abschnitt 3.3.2). Folglich ist in Frage zu stellen, ob die Sättigungsbeladung bei der Wasserdampfadsorption zuverlässig vorausbestimmt werden kann.⁶⁰

Eine Vausberechnung scheint somit zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht möglich. Weitere experimentelle und theoretische Arbeiten wären unbedingt erforderlich, wobei die in Kapitel 2 gegebenen Hinweise zur Reproduzierbarkeit von Isothermendaten berücksichtigt werden sollten (siehe Abschnitt 2.4.2.2 bzw. 2.4.5).

Die Betrachtungen zur Modellierung von Wasserdampfisothermen sollen mit diesen Anmerkungen abgeschlossen sein. Bevor im übernächsten Abschnitt die wichtigsten Ergebnisse des Kapitels „Wasserdampfadsorption“ nochmals zusammengefasst werden, wird nachfolgend in aller Kürze auf die Dynamik der Wasserdampfadsorption im Festbett eingegangen.

3.5 Zur Dynamik der Wasserdampfadsorption

3.5.1 Aktueller Erkenntnisstand

Die Literaturrecherche zeigte auf, dass die Dynamik der Wasserdampfadsorption an Aktivkohle ein Thema ist, das bisher kaum untersucht wurde. Trotz intensiver Recherche konnten nur sechs Veröffentlichungen gefunden werden, in denen Durchbruchkurven (DBK) für das System Wasserdampf/Aktivkohle präsentiert wurden [13,45,101,125,250,374].⁶¹ Fast allen Arbeiten ist gemein, dass nur jeweils eine einzige DBK aufgenommen bzw. dargestellt wurde [13,45,101,125,250], so dass in keiner dieser Publikationen diskutiert werden konnte, wie sich eine Änderung der relativen Feuchte auf den Durchbruchverlauf auswirkt. Lediglich in der Arbeit von Ueli [374] sind DBK für drei verschiedene Feuchten dargestellt, wobei jedoch anzumerken ist, dass der Autor die Versuche bei hohen Feuchten aufgrund der langen Versuchszeiten (> 4 h) vorzeitig abbrach.

⁶⁰Das Auftreten von Molekularsiebeffekten kann hierbei zu zusätzlichen Komplikationen und Ungenauigkeiten führen.

⁶¹Nicht berücksichtigt ist eine Untersuchung von Lee u. a. [197]. Bisher existiert nur eine Kurzfassung dieser Arbeit, in der – mit Ausnahme der grafischen Darstellung mehrerer DBK – keinerlei Informationen zur experimentellen Durchführung enthalten sind. In der zugehörigen, etwas umfangreicheren Veröffentlichung im Tagungsband zur Konferenz [198,360] wird auf die Dynamik der alleinigen Adsorption von Wasserdampf wegen „der Kürze“ [198] des Artikels nicht eingegangen. Die Veröffentlichung einer ausführlicheren Fassung dürfte insbesondere deshalb von Interesse sein, weil die Autoren, soweit bekannt, erstmals auch die Temperaturabhängigkeit des Durchbruchverhaltens untersuchten.

Die im Folgenden dargestellten Ergebnisse sind somit die ersten, wenn auch nicht sehr umfangreichen Ergebnisse systematischer Untersuchungen zum Durchbruchverhalten von Wasserdampf an Aktivkohle bei verschiedenen relativen Feuchten.

3.5.2 Experimentelle Ergebnisse

Im Rahmen der experimentellen Arbeiten wurden fünf Wasserdampf-DBK für die Adsorption an der Aktivkohle G-BAC aufgenommen. Die Adsorptionstemperatur betrug 30 °C. Die relative Feuchte wurde im Bereich $45 \% \leq U \leq 93 \%$ variiert. Die ermittelten DBK sind in Abbildung 3.17 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass es unabhängig von der gewählten relativen Feuchte zu ei-

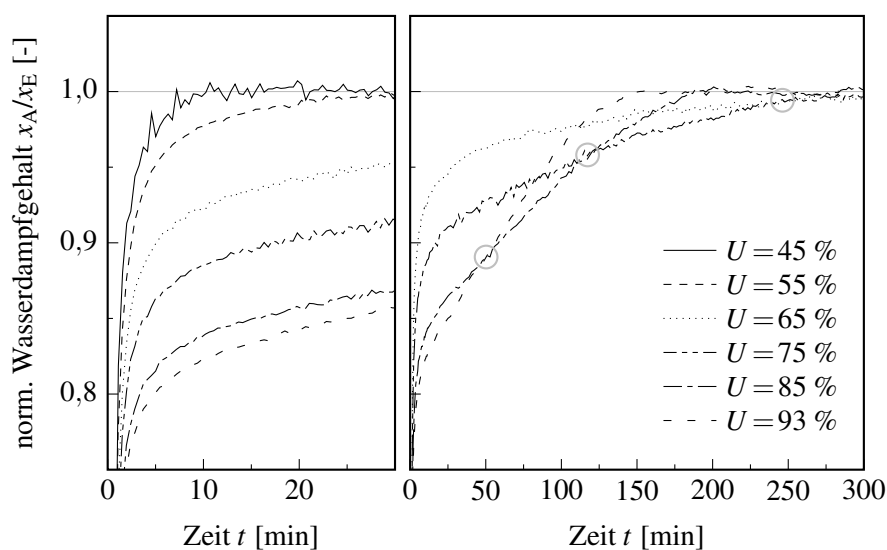


Abbildung 3.17. Durchbruchkurven für die Adsorption von Wasserdampf an der Aktivkohle G-BAC bei verschiedenen relativen Feuchten

nem so genannten Sofortdurchbruch kommt: Innerhalb der ersten Minute des Versuches, steigt die Austrittskonzentration auf ca. 60 % der Eintrittskonzentration. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren [13,45,101,125,250,374].^{62,63} Das Auftreten der Sofortdurchbrüche kann verschiedene Ursachen haben. So ist bei niedrigen Feuchten (45 % und 55 %) wahrscheinlich die geringe Adsorption des Wasserdampfes ausschlaggebend, während bei höheren Feuchten zusätzlich Temperatureffekte eine wichtige Rolle spielen (vgl. Börger und Jo-

⁶²In den genannten Arbeiten ist der Sofortdurchbruch weniger deutlich ausgeprägt, d. h. die Austrittskonzentration steigt nicht bis auf ca. 60 % sondern teilweise nur bis auf 20 % bis 50 % der Eintrittskonzentration an. Die wahrscheinlichste Ursache für die Unterschiede ist, dass in der vorliegenden Arbeit eine sehr hydrophobe, in den anderen Arbeiten jedoch stärker oxidierte Aktivkohlen verwendet wurden; die Porenweite dürfte ebenfalls eine sehr wichtige Rolle spielen.

⁶³In scheinbarem Widerspruch hierzu stehen die Ergebnisse einer Arbeit von Márban und Fuertes [226] zur Koadsorption von Wasserdampf und *n*-Butan. Die Autoren präsentierten DBK für die Koadsorption an trockener Aktivkohle bei denen die Wasserdampf-DBK keinen Sofortdurchbruch aufweist. Dies könnte zum einen daran liegen, dass Márban und Fuertes mit einer sehr engporigen Aktivkohlefaser arbeiteten (die Adsorption des Wasserdampfes setzt bei einer wesentlich geringeren Feuchte ein als bei der hier verwendeten G-BAC, was zu einer besseren Adsorption und folglich zu einem späteren Durchbruch führt). Zum anderen könnte es sich auch um ein Problem der Messwerterfassung handeln, denn die Autoren benutzten ein Online-Massenspektrometer, welches eine sehr hohe zeitliche Auflösung des Messsignals gestattet (ca. alle 7 s eine Messung). Der Abbildung 5 in [226] kann man entnehmen, dass der Durchbruch des Wasserdampfes nach etwa 100 Sekunden beginnt.

nas [45]). Die kurze Kontaktzeit von nur etwa 0,03 s scheidet als Ursache für den Sofortdurchbruch aus, weil die Wasserdampfbeladung bei einer relativen Feuchte von 65 % etwa genauso hoch ist wie die *n*-Butanbeladung bei einer *n*-Butankonzentration von 3500 ppm, der Durchbruch des *n*-Butans jedoch erst nach ca. 6 min beginnt. Anhand der Abbildung 3.17 wird außerdem deutlich, dass sich die DBK für hohe Feuchten schneiden; die Zeitspanne bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes ($x_A/x_E = 1$) ist bei einer relativen Feuchte von 65 % am größten. Stellt man die Durchbruchzeiten ($t|_{x_A/x_E=0,995}$) für eine bestimmte relative Feuchte den korrespondierenden Gleichgewichtsbeladungen gegenüber (Abbildung 3.18), so fällt auf, dass es im Bereich $55 \% \leq U \leq 65 \%$ zu einem deutlich ausgeprägten Übergang von einer sehr schnellen hin zu einer sehr langsamen Gleichgewichtseinstellung kommt. Ebenso wie in einigen Untersuchungen

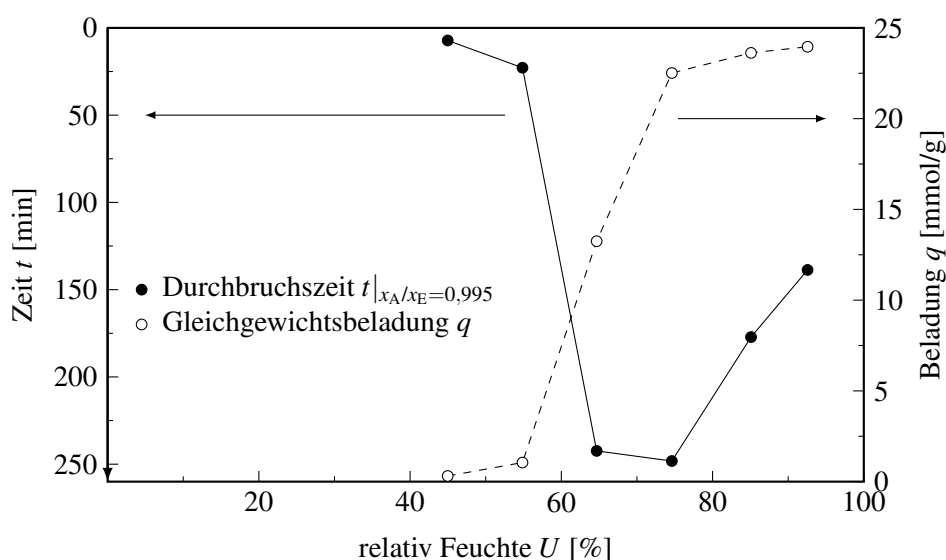


Abbildung 3.18. Adsorption von Wasserdampf an der Aktivkohle G-BAC: Vergleich der Durchbruchzeiten und Beladungswerte bei verschiedenen relativen Feuchten

zur Adsorptionskinetik [81,208] kann man diesen Übergang als einen Übergang zwischen zwei Stofftransportmechanismen interpretieren. Während bei niedrigen Feuchten die Moleküle gemäß dem Fick'schen Gesetz diffundieren, setzt bei höheren Feuchten Oberflächendiffusion ein. Eine Erklärung für diesen recht plötzlichen Übergang würde, wie bereits dargelegt, die Theorie der Adsorption von Wasserclustern liefern (siehe Abschnitt 3.3.2).

Aufgrund der wenigen Daten erscheint eine noch genauere Analyse, in der z. B. Temperatureffekte berücksichtigt werden müssten, wenig sinnvoll. In Folgearbeiten wären mehr Versuche, unter anderem bei verschiedenen Adsorptionstemperaturen, notwendig und die experimentellen Arbeiten sollten durch Simulationsrechnungen ergänzt werden.

3.6 Zusammenfassung und Ausblick

Vorrangiges Ziel der Arbeiten zum Thema „Adsorption von Wasserdampf an Aktivkohle“ war es, Isothermenmodelle zu entwickeln, die eine möglichst genaue Beschreibung von Typ-IV- und Typ-V-Isothermenverläufen gestatten und beispielsweise für die Vorausberechnung von Koadsorptionsgleichgewichten genutzt werden können. Darüber hinaus waren die derzeit diskutierten Adsorptionsmechanismen eingehender zu betrachten und es sollte anhand der Isothermenmodellierung sowie der Auswertung von Messungen zur Adsorptionsdynamik im Festbett untersucht werden, welcher Mechanismus der Wasserdampfadsorption tatsächlich zugrunde liegt. Die wichtigsten Ergebnisse der experimentellen und theoretischen Untersuchungen sind im Folgenden nochmals zusammengefasst, wobei die hier gewählte Reihenfolge weitestgehend der inhaltlichen Abfolge des Kapitels entspricht.

Isothermenklassifikation. Basierend auf einer Literaturrecherche wurde eine Isothermenklassifikation erarbeitet, die es dem Anwender erlaubt, einerseits anhand der Struktureigenschaften einer bestimmten Aktivkohle (Porenweite, Porenweitenverteilung, Konzentration an PAC) den Verlauf der Wasserdampfisotherme *a priori* abzuschätzen und andererseits aus dem Verlauf der Wasserdampfisotherme auf die Struktureigenschaften zu schließen. Die Anwendbarkeit der Klassifikation wurde anhand dreier Beispiele demonstriert.

Review zu den Adsorptionsmechanismen. Im Rahmen der Ausführungen konnte aufgezeigt werden, dass jeder der derzeit in der Literatur diskutierten Mechanismen der Wasserdampfadsorption zugrunde liegen kann, dass das Auftreten des jeweiligen Mechanismus jedoch an bestimmte strukturelle Eigenschaften der Aktivkohle gebunden ist (Porenweite, Konzentration an PAC). Durch die Aufarbeitung der verfügbaren Literatur wurde deutlich, dass bei der Wasserdampfadsorption in *mikroporösen* Aktivkohlen möglicherweise zwei unterschiedliche Adsorptionsmechanismen vorliegen, und zwar zum einen die Bildung von Clustern an funktionellen Oberflächengruppen und zum anderen die Adsorption von Clustern in den Mikroporen der Aktivkohle. Diese Einschätzung war Ausgangspunkt für die Entwicklung neuer Isothermenmodelle zur Beschreibung von Wasserdampfisothermenverläufen.

Isothermenmodellierung. Die Analyse der bisher publizierten Isothermenmodelle ergab, dass zum einen derzeit kein eintermiges Modell existiert, mit dem man Typ-IV-Verläufe über den gesamten Relativdruckbereich mit hoher Genauigkeit abbilden kann und dass zum anderen bisher nicht der Versuch unternommen wurde, ein Modell zu erarbeiten, mit dem sowohl die Clusterbildung als auch die Clusteradsorption beschrieben werden kann. Beide Aufgabenstellungen konnten durch die Ableitung eines allgemeinen Wasserdampfadsorptionsmodells gelöst werden (WA-Modell), da Vereinfachungen des Modells entweder die Beschreibung eines Clusterwachstums (CF-Modell) oder aber einer Clusteradsorption (CA-Modell) ermöglichen und mit Hilfe des CF-Modells Typ-IV-Verläufe wiedergegeben werden können. Mit dem WA-Modell sind darüber hinaus beliebig komplizierte Isothermenverläufe abbildbar; dies ist allerdings nur möglich, weil die Anzahl der freien Anpassungsparameter in diesem Modell nicht beschränkt ist. Zusätzlich

wurde, weil derzeit in der Literatur nicht zu finden, eine Übersicht zum Thema „Modelle zur Beschreibung von Typ-IV- und Typ-V-Verläufen“ erarbeitet (siehe Anhang D).

Das CA-Modell. Theoretische Betrachtungen zum CA-Modell führten zu der Erkenntnis, dass dieses Modell als Bindeglied zwischen den Theorien von Langmuir und Polányi angesehen werden kann, da die zu diesen beiden Theorien zugehörigen Isothermenmodelle Grenzfälle des CA-Modells sind. Diese Erkenntnis ist deshalb hervorzuheben, weil beide Theorien oftmals als einander ausschließend angesehen werden. Darüber hinaus ist die Verbindung zur Polányi'schen Adsorptionstheorie von Bedeutung, weil eine Reihe der für die Beschreibung des Systems Wasserdampf/Aktivkohle entwickelten bzw. darauf angewandten Isothermenmodelle auf der Modellvorstellung von Polányi basieren, so z. B. die Dubinin-Astachov-Isotherme; folglich besteht auch eine Verbindung zwischen diesen Modellen und dem CA-Modell.

Das CF-Modell. Im Rahmen der Betrachtungen zum CF-Modell wurde dargelegt, dass dieses Modell als theoretisch fundierte Erweiterung der DS-1-Isotherme von Dubinin und Serpinsky angesehen werden darf. In diesem Zusammenhang wurde eine Vereinfachung des CF-Modells eingeführt, die als DS-1RC-Modell bezeichnet wird. Der Unterschied zwischen dem DS-1RC- und dem CF-Modell besteht darin, dass mit erstgenanntem nur Typ-V-Verläufe wiedergegeben werden können, während mit dem CF-Modell auch Typ-IV-Verläufe abbildbar sind. Weiterhin wurde demonstriert, dass die bei der Ableitung des DS-1RC-Modells – und auch aller anderen bisher publizierten DS-Modelle – getroffenen Annahmen das Problem der Clusterbildung an PAC zu stark vereinfachen. Konkret wird in den Modellen nicht berücksichtigt, dass die Bindungsstärke der Wassermoleküle an die PAC von der Bindungsstärke der Wassermoleküle untereinander, also im Cluster, verschieden sein kann. Aufgrund theoretischer Überlegungen wurde geschlussfolgert, dass es für eine exakte Modellierung des Gleichgewichts der Wasserdampfadsorption unbedingt erforderlich ist, mehrere Beladungswerte im Bereich geringer bzw. geringster relativer Feuchten ($U \leq 10\%$ bzw. $U \leq 1\%$) zu ermitteln. Dies ist heutzutage nur selten der Fall. Meist werden nur ein oder zwei Punkte im angegebenen Feuchtebereich aufgenommen, was dazu führt, dass die Absättigung der PAC nicht genau genug beschrieben werden kann. Welche Auswirkungen dies beispielsweise auf die Modellierung von Koadsorptionsgleichgewichten haben kann, wurde kurz angedeutet. Basierend auf den gefundenen Zusammenhängen zwischen der DS-1-Isotherme und dem CF-Modell wurden außerdem Erweiterungen des DS-2-, des DS-3- und des DS-4-Modells hergeleitet. Die neuen Modelle ermöglichen, ebenso wie das CF-Modell, die Beschreibung von Typ-IV-Verläufen.

Anwendung der Modelle – Typ-V-Isothermen. Die Anwendung der neuen Modelle zeigte auf, dass insbesondere das CF- und das DS-1RC-Modell zur Beschreibung von Typ-V-Verläufen sehr gut geeignet sind. Im Gegensatz dazu kann man mit dem CA-Modell den Bereich geringer relativer Feuchten in der Regel nicht genau genug beschreiben; in seltenen Fällen ermöglicht es jedoch auch eine bessere Wiedergabe der experimentellen Daten als das CF- oder das DS-1RC-Modell, so dass man die Anwendung des CA-Modells nicht von vornherein ausschließen sollte. Neben den neuen Modellen können vor allem das Modell von Kisarov (KCA), das Modell von Talu und Meunier

(TM), das Modell von Horn sowie das empirische Modell von Mahle empfohlen werden. Wichtig für den Anwender ist hierbei, dass die in der Literatur zu findende Kritik am Modell von Talu und Meunier, mit welchem laut verschiedener Autoren der Typ-V-Anstieg nicht hinreichend genau beschrieben werden kann, nicht gerechtfertigt ist; die Fehleinschätzung beruht dabei wahrscheinlich auf der Wahl eines ungeeigneten Minimierungskriteriums bei der nichtlinearen Regression (siehe Anhang G.1.2). Im Gegensatz zur TM-Isotherme kann das DS-2-Modell, welches in der Vergangenheit sehr häufig zur Beschreibung von Typ-V-Isothermen genutzt wurde, nicht für die Anwendung empfohlen werden; unter allen 16 getesteten 3- und 4-Parameter-Modellen liefert es die mit Abstand schlechtesten Anpassungen und ist teilweise sogar weniger gut geeignet als die beiden getesteten zweiparametrischen Modelle. Darüber hinaus musste festgestellt werden, dass man durch die Isothermenmodellierung keinen entscheidenden Hinweis darauf erhält, ob der Wasserdampfadsorption der Mechanismus der Clusteradsorption oder der Mechanismus der Clusterbildung an PAC zugrunde liegt; teilweise gelingt mit den Clusteradsorptionsmodellen (z. B. KCA oder CA) und teilweise mit den Clusterbildungsmodellen (z. B. TM oder CF) die beste Anpassung.

Anwendung der Modelle – Typ-IV-Isothermen. Wie zu erwarten gestaltete sich die Modellierung von Typ-IV-Verläufen wesentlich schwieriger als die Modellierung von Typ-V-Verläufen. Die zunächst abgeleiteten Modelle (CF, DS-2DB, DS-3DB, DS-4DB) sind zwar prinzipiell geeignet für die Beschreibung experimenteller Daten, allerdings gelingt dies weniger gut. Daher wurden zwei alternative eintermige Modelle vorgeschlagen (CF-2, CFOW-1), von denen vor allem das CF-2-Modell eine sehr genaue Beschreibung von Typ-IV-Isothermendaten ermöglicht. Es ist jedoch anzumerken, dass diese Einschätzung auf der Auswertung nur eines einzigen Datensatzes beruht; somit handelt es sich hier keinesfalls um eine allgemein gültige Aussage. Eine weitere Prüfung der Modelle sollte in zukünftigen Arbeiten erfolgen, allerdings müsste dafür zunächst die notwendige experimentelle Datenbasis geschaffen werden, da derzeit kaum Datensätze verfügbar sind, die eine gesicherte Bestimmung der Modellparameter zulassen. Zu ergänzen ist, dass es – ebenso wie bei der Modellierung von Typ-V-Verläufen – nicht möglich ist, allein anhand der Modellierung von Gleichgewichtsdaten zu entscheiden, welcher Mechanismus der Wasserdampfadsorption zugrunde liegt. Es wäre einerseits denkbar, dass es sowohl zur Clusteradsorption als auch zur Clusterbildung an PAC kommt. Andererseits ist es aber auch vorstellbar, dass ausschließlich ein Clusterwachstum auftritt. Höchst unwahrscheinlich ist hingegen, dass die Wasserdampfadsorption an oxidierten Aktivkohlen (Typ-IV-Verlauf) einzig und allein auf dem Mechanismus der Clusteradsorption beruht.

Berechnung von Porenweiten mit dem CA-Modell. Es wurde demonstriert, dass man das CA-Modell zur Berechnung einer mittleren Mikroporenweite nutzen kann und dass die ermittelten Ergebnisse in etwa mit den Ergebnissen anderer Methoden übereinstimmen. Diese Erkenntnis spricht dafür, dass die Wasserdampfadsorption zumindest teilweise auf dem Mechanismus der Clusteradsorption beruht.

Berechnung der PAC-Konzentration. Anhand eines Vergleiches zwischen der Konzentration an funktionellen Gruppen, die mittels Boehm-Titration bestimmt wurde, und der aufgrund der Isothermenmodellierung berechneten PAC-Konzentration, wurde aufgezeigt, dass man mit beiden

Methoden teilweise nahezu identische Werte ermittelt, dass man teilweise jedoch auch eine deutlich höhere PAC-Konzentration mittels Titration bestimmt. Ob die auftretenden Differenzen durch zu starke Vereinfachungen im Isothermenmodell bedingt sind, konnte anhand der wenigen verfügbaren experimentellen Daten nicht zweifelsfrei geklärt werden.

Vorausberechnung von Wasserdampfisothermen. Eine sichere Vorausberechnung von Wasserdampfisothermenverläufen ist derzeit nicht möglich. Fortschritte, die hier in der Vergangenheit gemacht wurden, insbesondere durch die Anwendung der DR-Isotherme, werden durch die Erkenntnisse, die in der vorliegenden Arbeit gewonnen wurden, relativiert. An dieser Stelle sei ergänzt, dass aufgrund der im Rahmen der Arbeit gesammelten Erfahrungen von der Verwendung der DR-Isotherme zur Beschreibung von Typ-V-Isothermen abgeraten werden muss; in der Regel und insbesondere bei Verwendung stark hydrophober Aktivkohlen ist dieses zweiparametrische Isothermenmodell nicht geeignet, um Typ-V-Verläufe mit hinreichender Genauigkeit zu beschreiben.

Dynamik – Adsorption im Festbett. Soweit bekannt, wurden erstmals Ergebnisse systematischer Untersuchungen zur Adsorption von Wasserdampf im Festbett präsentiert. Die Auswertung der experimentellen Daten lieferte einen weiteren Hinweis darauf, dass bei der Wasserdampfadsorption tatsächlich zwei Adsorptionsmechanismen auftreten und dass diese parallel ablaufen. Ähnlich wie in Experimenten zur Kinetik der Wasserdampfadsorption konnte festgestellt werden, dass es zu einem rapiden Abfall der Stofftransportgeschwindigkeit kommt, wenn eine merkliche Adsorption des Wasserdampfes möglich ist. Die bisherigen Ergebnisse reichen allerdings noch nicht aus, um gesicherte Aussagen treffen zu können. Hier wären unbedingt weitere, systematische Untersuchungen notwendig, wobei unter anderem der Einfluss der Adsorptionstemperatur und der Einfluss der Aktivkohlestruktur (PAC-Konzentration, Porenweite) eingehender zu betrachten wären.

Anhand dieser Zusammenfassung wird deutlich, dass das eine Ziel – die Entwicklung besserer Isothermenmodelle – erreicht wurde. Die andere Aufgabe, die Aufklärung der Mechanismen der Wasserdampfadsorption, wurde jedoch nur teilweise erfüllt. Das Problem besteht derzeit darin, dass die verfügbaren experimentellen Daten insbesondere im Bezug auf die Dynamik bzw. die Kinetik der Wasserdampfadsorption nicht ausreichen, um entscheiden zu können, ob der Wasserdampfadsorption in mikroporösen Aktivkohlen ein (nur Clusterbildung an PAC) oder zwei Mechanismen (Clusterbildung und Clusteradsorption) zugrunde liegen.

Dass Untersuchungen zur Koadsorption von Wasserdampf und mit Wasser nichtmischbaren, organischen Komponenten zur Klärung der offenen Fragen ebenfalls beitragen können, wird im weiteren Verlauf der Arbeit noch dargestellt. Da für die Interpretation der Ergebnisse der Koadsorptionsversuche einige Vorkenntnisse bezüglich der Einkomponentenadsorption von organischen Komponenten benötigt werden, soll im Folgenden jedoch zunächst auf die wichtigsten Aspekte der Adsorption organischer Komponenten an Aktivkohle am Beispiel der *n*-Butanadsorption an der Aktivkohle G-BAC eingegangen werden.

Adsorption von *n*-Butan an Aktivkohle

Im Rahmen der nachfolgenden Ausführungen zur Einkomponentenadsorption von *n*-Butan an Aktivkohle wird besonderes Gewicht auf die Beschreibung der Adsorptionsmechanismen gelegt. Betrachtungen zum Gleichgewicht und zur Dynamik spielen in diesem Kapitel – anders als in den Kapiteln zur Wasserdampf- und zur Koadsorption – nur eine untergeordnete Rolle. Die Gründe für diese Wichtung sollen einleitend kurz erläutert werden.

Die Beschreibung der Adsorptionsmechanismen wurde in den Vordergrund gerückt, weil das Wissen um die Unterschiede zwischen den Mechanismen der Adsorption unpolarer (z. B. *n*-Butan) und stark polarer Stoffe (z. B. Wasserdampf) eine Grundvoraussetzung für das Verständnis der in Abschnitt 5.5 angestellten Überlegungen zum Mechanismus der Koadsorption von *n*-Butan und Wasserdampf ist. Die etwas umfangreichere Behandlung des Themas soll in erster Linie dazu beitragen, dass der Leser die in dem genannten Abschnitt dargelegten Gedankengänge besser nachvollziehen kann.

Die Ausführungen zum Gleichgewicht der Adsorption des *n*-Butans wurden demgegenüber auf ein Minimum beschränkt, weil theoretische Betrachtungen zum Gleichgewicht der Einkomponentenadsorption unpolarer Stoffe nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit waren (siehe hierzu z. B. das Buch von Do [87]). In Abschnitt 4.2 wird daher lediglich auf die Auswahl und Anwendung einiger bekannter Isothermenmodelle eingegangen.

Ergebnisse zur Dynamik des Adsorptionsvorganges werden im Folgenden nicht vorgestellt. Dies hat zwei Gründe. Zum einen existieren zu diesem Thema bereits eine Reihe von Veröffentlichungen, so z. B. die sehr ausführliche Dissertation von Otten [274]. Zum anderen wären aus der Betrachtung der Dynamik eines Einkomponentenadsorptionsversuches lediglich Aussagen über den dominierenden Stofftransportmechanismus ableitbar; aufgrund der wenigen Messungen zur Adsorption von *n*-Butan an der Aktivkohle G-BAC (insgesamt acht Messungen einschließlich dreier Wiederholversuche) könnten zudem keine gesicherten Erkenntnisse darüber gewonnen werden, welcher der möglichen Stofftransportmechanismen (freie Gas-, Knudsen-, Oberflächen- oder aktivierte Spaltdiffusion [175]) der dominierende ist. Umfang und Nutzen der Darstellung und Diskussion der DBK stünden somit in keinem angemessenen Verhältnis zueinander.

4.1 Zum Mechanismus der Adsorption unpolarer Stoffe

Bevor mit den Ausführungen zum Mechanismus der Adsorption unpolarer Stoffe an Aktivkohlen begonnen werden kann, sind zwei Vorbemerkungen notwendig. Einerseits muss darauf hingewiesen werden, dass nachfolgend fast ausschließlich auf die Adsorption in Mikroporen eingegangen wird; die Adsorption in Meso- oder gar Makroporen wird nur am Rande betrachtet.¹ Andererseits ist anzumerken, dass alle nachfolgenden Ausführungen auf Ergebnissen und Überlegungen anderer Autoren basieren und den aktuellen Erkenntnisstand widerspiegeln [84–86,140,168,170,172,229,251–253,307,328,355,356].

In der Literatur wird übereinstimmend die Auffassung vertreten, dass der Vorgang der Adsorption in mikroporösen Aktivkohlen als *Volumenausfüllung* beschrieben werden kann (siehe z. B. [87,140,175]). Das Modell der Volumenausfüllung liefert dabei allerdings nur ein Bild des Endzustandes der Adsorption – es beinhaltet keine Aussagen darüber, welche Mechanismen zur Ausfüllung des Porenvolumens führen. Aus diesem Grund soll der Vorgang der Mikroporenfüllung etwas genauer betrachtet werden. Um dies anschaulicher zu gestalten, ist in Abbildung 4.1(a) die Adsorption in schlitzförmigen Mikroporen für unterschiedliche Porenweiten und in Abhängigkeit vom Relativdruck schematisch dargestellt. Zusätzlich ist in Abbildung 4.1(b) zum einen die Veränderung des Adsorptionspotentials und zum anderen die Änderung der Potentialenergie (in Wandnähe bzw. im Zentrum der Pore) jeweils in Abhängigkeit von der Porenweite aufgetragen.

Adsorption in Submikroporen. Bezüglich der Adsorption in Submikroporen, deren Weite w in etwa dem effektiven Moleküldurchmesser σ_{eff} entspricht, kann man von einer direkten Füllung des Porenvolumens sprechen. In diesem Fall überlagern sich die Potentialfelder an den sich gegenüberliegenden Porenwände so stark, dass nur ein einzelnes Minimum in der Potentialkurve existiert. Die Adsorption erfolgt im Zentrum der Pore und führt zu deren Füllung.

Adsorption in Ultramikroporen. In Poren mit einer etwas größeren Weite ($1 \sigma_{\text{eff}} < w < 2 \sigma_{\text{eff}}$), den Ultramikroporen, kommt es im Gegensatz zur Porenfüllung zu einer schichtweisen Adsorption an den sich gegenüberliegenden Porenwänden. Eine Erklärung hierfür liefert die Betrachtung der Adsorptionspotentiale (Abbildung 4.1(b)). Für den Fall $w > 1 \sigma_{\text{eff}}$ existieren zwei Minima in der Potentialkurve, die sich jeweils in Wandnähe befinden. Folglich ist die Potential- bzw. Adsorptionsenergie dort am größten; die Moleküle bzw. Atome werden an der Porenwand und nicht im Zentrum der Pore adsorbiert. Da die Adsorptionsplätze an den sich gegenüberliegenden Porenwänden jedoch gleichzeitig besetzt werden, wird die Adsorption in den Ultramikroporen, ebenso wie die Adsorption in Submikroporen, in einem Schritt erfolgen. In beiden Fällen kann man also von einem einstufigen Adsorptionsprozess sprechen.

¹Die Darstellung wird im wesentlichen auf die Adsorption in Mikroporen beschränkt, weil man mit Hilfe der Kelvin-Gleichung abschätzen kann, dass es bei der gewählten Versuchstemperatur von $\vartheta = 30,0 \text{ }^\circ\text{C}$ erst ab einem *n*-Butanrelativdruck von $p_r > 0,3$ zur *Füllung* von Mesoporen, also zur Kapillarkondensation, kommen kann. Da die experimentelle Bestimmung von Isothermendaten jedoch nur bei Relativdrücken unterhalb von $p_r \approx 0,002$ erfolgte, kann die Füllung von Meso- und folglich auch die Füllung von Makroporen mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

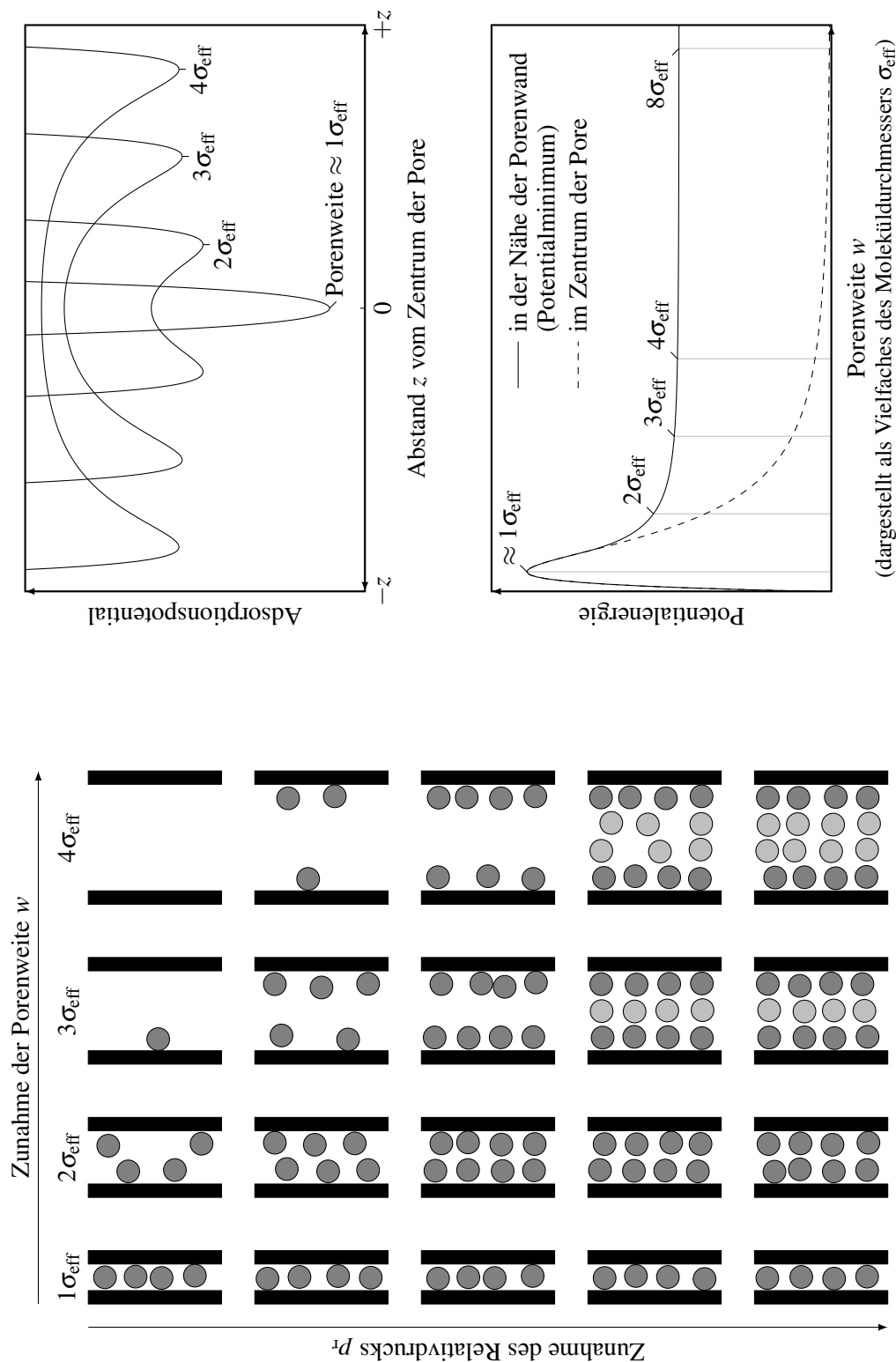


Abbildung 4.1. Zum Mechanismus der Mikroporenfüllung bei der Adsorption unpolare Komponenten an Aktivkohle

Adsorption in Supermikroporen. Betrachtet man Poren mit einer Weite oberhalb $2\sigma_{\text{eff}}$ (Supermikroporen), so kann man keinen einstufigen Adsorptionsprozess mehr ausmachen. Sind die Adsorptionsplätze an den Porenwänden nahezu vollständig besetzt, so wird es in Abhängigkeit von der Porenweite zur Porenfüllung ($w \approx 3\sigma_{\text{eff}}$) oder aber zur Adsorption in einer zweiten Schicht ($w \approx 4\sigma_{\text{eff}}$) kommen.²

Man muss somit zwei Prozesse klar voneinander trennen: einen einstufigen für Porenweiten unterhalb bzw. nahe $w = 2\sigma_{\text{eff}}$ (Sub- und Ultramikroporen) und einen zwei- oder mehrstufigen oberhalb dieses Wertes (Supermikroporen). Von Sing u. a. wurden hierfür die Begriffe „primäre“ ($w \leq 2\sigma_{\text{eff}}$) und „sekundäre“ ($w \leq 5\sigma_{\text{eff}}$) Mikroporenfüllung eingeführt [140,307,328].

Die bisherigen Überlegungen geben Aufschluss darüber, welche Mechanismen der Adsorption eines unpolaren Stoffes an Aktivkohle zugrunde liegen. Es wurden jedoch noch keine Aussagen darüber getroffen, wann die Adsorption in Poren unterschiedlicher Porenweite beginnt bzw. abgeschlossen ist. Hierfür ist es nützlich die Veränderung des Adsorptionspotentials in Abhängigkeit von der Porenweite zu betrachten (siehe Abbildung 4.1(b)).

Abhängigkeit des Verlaufs des Adsorptionspotentials von der Porenweite. Die Ursache für die bessere Adsorption in Mikroporen gegenüber der Adsorption an einer freien Oberfläche ist das höhere Adsorptionspotential in den Mikroporen [97,170,172]. Die Erhöhung des Potentials resultiert aus der Überlappung der Potentialfelder an den sich gegenüberliegenden Porenwänden. Je höher das Adsorptionspotential ist, desto geringer ist der Relativdruck bei dem eine Adsorption in den Poren möglich ist. Betrachtet man ausschließlich die Potentialminima für verschiedene Porenweiten (Adsorption in der Nähe der Porenwand), so würde man zu folgendem Schluss gelangen: Die Füllung der Poren muss von den engsten hin zu den weitesten erfolgen, wobei eine Adsorption in den größeren Poren erst dann möglich ist, wenn die engeren Poren vollständig gefüllt sind.³ Diese Sichtweise mag für Porenweiten unterhalb $w \approx 2\sigma_{\text{eff}}$ (Sub- und Ultramikroporen) zutreffend sein, für größere Porenweiten ist sie jedoch keinesfalls haltbar.⁴ Betrachtet man die Potentialkurven für die Porenweiten $3\sigma_{\text{eff}}$ und $4\sigma_{\text{eff}}$ so kann man feststellen, dass die Adsorption an der Porenwand zwar nacheinander erfolgen wird, dass aber die Adsorption im Zentrum der Pore mit der Porenweite $3\sigma_{\text{eff}}$ aufgrund des dort verringerten Adsorptionspotentials erst dann erfolgen wird, wenn bereits eine Adsorption an der Porenwand für Poren der Weite $4\sigma_{\text{eff}}$ erfolgt ist. Die Füllung der Poren verläuft somit keinesfalls nacheinander (sequentiell) sondern eher parallel, wenn auch

²Die Adsorption in einer dritten Schicht ($w = 2 \times 3\sigma_{\text{eff}} = 6\sigma_{\text{eff}}$) ist zwar vorstellbar, man muss jedoch bedenken, dass man nach der in Abschnitt 1.4 gegebenen Einteilung der Porenweitenbereiche dann bereits den Bereich der Mesoporen ($w \geq 6\sigma_{\text{eff}}$) betrachtet.

³Diese Modellvorstellung liegt beispielsweise dem Horvath-Kawazoe-Modell zugrunde, welches für die Berechnung von Porenweitenverteilungen genutzt wird (siehe z. B. [253,267]). Eine ausführliche Darstellung einschließlich einer kritischen Diskussion des Modells findet man unter anderem in der Arbeit von Forbert [117].

⁴Die Aussage muss relativiert werden, weil in den hier angestellten Betrachtungen nicht auf das Problem der Zugänglichkeit der Poren (Diffusion) eingegangen werden soll. Derartige Überlegungen würden beispielsweise die Aussage beinhalten, dass die Adsorption in Mikroporen nicht als ein spontaner Prozess, wie es die Kapillarkondensation in Mesoporen zweifellos ist, aufgefasst werden kann; Arbeiten zur molekularen Simulation [356] zeigen, dass die Füllung von sehr engen Mikroporen ($w \approx 1,5\sigma_{\text{eff}}$) nicht bei einem definierten Relativdruck vonstatten geht, sondern dass die Poren nur allmählich und über einen sehr weiten Relativdruckbereich (3 bis 4 Dekaden) aufgefüllt werden.

(bezogen auf den Beginn der Adsorption) etwas versetzt.⁵ Mag man eine derartige Unterscheidung zunächst für wenig sinnvoll halten, so hat sie doch Auswirkungen auf die Interpretation von Isothermendaten. In Abbildung 4.1(b) ist neben der Adsorptionsenergie bei den bisher betrachteten Porenweiten zusätzlich der Wert für eine Porenweite von $w = 8 \sigma_{\text{eff}}$ markiert. Man erkennt anhand dieser Darstellung sehr gut, dass das Adsorptionspotential in Wandnähe für diese Porenweite kaum von demjenigen bei einer Porenweite von $w = 4 \sigma_{\text{eff}}$ unterschieden werden kann; somit wird auch das Potential an der äußeren Oberfläche kaum geringer sein als das bei $w = 4 \sigma_{\text{eff}}$. Aus den vorherigen Betrachtungen ergibt sich daher, dass eine Adsorption sowohl an der Oberfläche von Meso- und Makroporen als auch an der äußeren Oberfläche bereits dann möglich ist, wenn die Mikroporen noch nicht vollständig gefüllt sind. Eine Bestätigung dieser Sichtweise findet man beispielsweise in den Arbeiten von Nguyen und Do [251–253]. Die Autoren entwickelten aufgrund von Überlegungen, die den hier dargelegten gleichen, ein Modell zur Bestimmung der Porenweitenverteilung (PSD) von Aktivkohlen und zeigen, dass schon bei Relativdrücken von $p_r \approx 0,003$ eine Adsorption von Stickstoff an der Mesoporenoberfläche möglich ist. Ähnliche Schlussfolgerungen zum mikroskopischen Bild des Adsorptionsmechanismus lassen sich auch aus Arbeiten zur molekularen Simulation (siehe z. B. Suzuki u. a. [356]) und aus der Dichtefunktionaltheorie (DFT) ableiten. Letztere wird ebenso wie das Modell von Nguyen und Do zur Berechnung der PSD genutzt und ist derzeit in der Fachwelt die bevorzugte Methode zur Berechnung der Porenweitenverteilung von mikroporösen Adsorbentien.

Das obige Beispiel der Ermittlung der Porenweitenverteilung aus der Einkomponentenadsorptionsisotherme wurde an dieser Stelle angebracht, um nochmals zu verdeutlichen, dass die konsequente Aufschlüsselung der Adsorptionsmechanismen von großer, durchaus auch praxisbezogener Bedeutung für das Verständnis und die Interpretation der Ergebnisse von Adsorptionsmessungen sein kann. Dass dies nicht nur für die Einkomponentenadsorption, sondern auch für die Adsorption von Stoffgemischen gilt, wird in Abschnitt 5.5 am Beispiel der Koadsorption von *n*-Butan und Wasserdampf an Aktivkohle aufgezeigt.

4.2 Das Gleichgewicht der *n*-Butanadsorption

4.2.1 Isothermenmodelle

In der Literatur werden zahlreiche Isothermenmodellen vorgestellt, die zur Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichts von unpolaren Kohlenwasserstoffen an Aktivkohle geeignet sind, so z. B. in [87,175,224,312,321,401,409]. Fünf der am häufigsten genutzten Modellgleichungen wurden ausgewählt und bezüglich ihrer Brauchbarkeit für die Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichts des Systems *n*-Butan/G-BAC getestet. Im Einzelnen sind dies:

⁵Schwierig gestaltet sich in diesem Zusammenhang die Beantwortung der von verschiedenen Autoren [84,229] aufgeworfenen Frage, ob es nicht möglich wäre, dass ein Adsorptivmolekül schon vor einer vollständigen Belegung der Porenwände im Zentrum der Pore adsorbiert werden kann. Berechnungen zur Adsorptionsdynamik mittels molekularer Simulation könnten hier Aufschluss geben; in der im Rahmen der Arbeit zugänglichen Literatur konnten jedoch keine Angaben zu dieser Problematik gefunden werden.

- die Langmuir-Isotherme (L),
- die Langmuir-Freundlich-Isotherme (LF),
- die Tóth-Isotherme (T),
- die Dubinin-Raduškevič-Isotherme (DR) und
- die Dubinin-Astachov-Isotherme (DA).

Die Modellgleichungen sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt. Da in den einschlägigen Fachbüchern, z. B. in [87,175,312,401], und auch in vielen Dissertationen, z. B. in [103,228,387], die theoretischen Grundlagen dieser Isothermenmodelle ausführlich dargestellt und diskutiert wurden, wird im Folgenden auf zusätzliche Angaben verzichtet.

Tabelle 4.1. Isothermenmodelle zur Beschreibung der Adsorption von unpolaren Stoffen an Aktivkohle

| Modell | Modellgleichung | freie Parameter |
|--------|--|----------------------------------|
| L* | $q = q_m \frac{b_L p}{1 + b_L p}$ $= q_m \frac{(b_L p_S) p_r}{1 + (b_L p_S) p_r} = q_m \frac{b'_L p_r}{1 + b'_L p_r}$ | 2: q_m und b'_L |
| LF*,† | $q = q_m \frac{b_{LF} p^n}{1 + b_{LF} p^n}$ $= q_m \frac{(b_{LF} p_S^n) p_r^n}{1 + (b_{LF} p_S^n) p_r^n} = q_m \frac{b'_{LF} p_r^n}{1 + b'_{LF} p_r^n}$ | 3: q_m , b'_{LF} und n |
| T* | $q = q_m \frac{p}{(b_T + p^m)^{1/m}} = q_m \frac{p}{b_T^{1/m} [1 + (1/b_T) p^m]^{1/m}}$ $= q_m \frac{(p_S^m/b_T)^{1/m} p_r}{[1 + (p_S^m/b_T) p_r^m]^{1/m}} = q_m \frac{b_T'^{1/m} p_r}{(1 + b_T' p_r^m)^{1/m}}$ $= q_m \left(\frac{b_T' p_r^m}{1 + b_T' p_r^m} \right)^{1/m}$ | 3: q_m , b_T' und m |
| DR | $q = q_S \exp \left[- \left(\frac{R_{uni} T}{\beta E_0} \ln \frac{1}{p_r} \right)^2 \right]$ | 2: q_S und (βE_0) |
| DA | $q = q_S \exp \left[- \left(\frac{R_{uni} T}{\beta E_0} \ln \frac{1}{p_r} \right)^n \right]$ | 3: q_S , (βE_0) und n |

*Die Isothermengleichung wurde ursprünglich für den Partialdruck p formuliert; die veränderte Bedeutung der Modellparameter beim Übergang auf den Relativdruck p_r gegenüber der ursprünglichen Formulierung ist deshalb in der Modellgleichung nachvollziehbar dargestellt.

†Die Langmuir-Freundlich-Isotherme wird in der Literatur unter anderem auch als Sips-Isotherme [87] oder als Bradley-Gleichung [312] bezeichnet.

4.2.2 Anwendung der Isothermenmodelle auf experimentelle Daten

Im Rahmen der Arbeit wurde nur eine einzige Einkomponentenadsorptionsisotherme für *n*-Butan an der Aktivkohle G-BAC, und zwar bei einer Adsorptionstemperatur von $\vartheta = 30,0$ °C, aufge-

nommen. Die im Experiment bestimmten Isothermendaten sind in Abbildung 4.2 dargestellt.⁶ Zusätzlich sind in der Grafik die Ergebnisse der Anpassung für die oben genannten Isothermenmodelle wiedergegeben. Die mittels nichtlinearer Regression bestimmten Anpassungsparameter sowie Angaben zur Anpassungsgüte der Modelle (Bestimmtheitsmaß r^2) und zur Modellselektion (Akaike-Gewichte w_{AIC_c}) sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.⁷ Der Abbildung 4.2 ist zu entnehmen, dass alle zur Auswertung der experimentellen Daten herangezogenen Modelle, mit Ausnahme der Langmuir-Isotherme, hervorragend für die Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichtes *n*-Butan/G-BAC geeignet sind; Unterschiede im Isothermenverlauf sind kaum zu erkennen. Eine genauere Differenzierung erlaubt erst die Betrachtung der Zahlenwerte für das jeweilige Akaike-Gewicht bzw. das jeweilige Bestimmtheitsmaß in Tabelle 4.2. Anhand der Daten wird deutlich, dass die beste Anpassung mit der Tóth-Isotherme gelingt. Dies stimmt mit den Erfahrungen anderer Autoren überein (siehe z. B. [228,387]).

Über die bisherigen Einschätzungen hinausgehende Aussagen sind nur in sehr geringem Umfang möglich, und zwar bezüglich der energetischen Heterogenität der untersuchten Aktivkohle. Die Werte der Exponenten der Dubinin-Astachov- ($n < 2$), der Langmuir-Freundlich- ($n < 1$) sowie der Tóth-Isotherme ($m < 1$) lassen übereinstimmend den Schluss zu, dass die Aktivkohle G-BAC eine recht heterogene Energieverteilung aufweist. Nimmt man vereinfachend an, dass die energetischen Heterogenitäten nicht durch Ungleichverteilungen in den Oberflächenladungen sondern ausschließlich durch die Variation der Adsorptionsenergie (des Adsorptionspotentials) in Abhängigkeit von der Porenweite verursacht sind, so kann man die energetischen Heterogenitäten auf den Einfluss der Porenweitenverteilung zurückführen: Das *n*-Butan muss – innerhalb des untersuchten Relativdruckbereiches – in einem verhältnismäßig großen Porenweitenbereich adsorbiert werden. Würde eine sehr enge Porenweitenverteilung vorliegen, so müsste der Heterogenitätsparameter der LF- sowie der der Tóth-Isotherme etwa 1 und derjenige der DA-Isotherme deutlich größer als 2 sein.⁸

Abschließend bleibt festzuhalten, dass sowohl mit den beiden Dubinin'schen Modellen als auch mit der Langmuir-Freundlich- und der Tóth-Isotherme das Adsorptionsgleichgewicht des Systems *n*-Butan/G-BAC im Bereich geringer Relativdrücke sehr gut beschrieben werden kann. Mit Hilfe der Langmuir-Isotherme lassen sich die experimentellen Daten hingegen nur unzureichend genau wiedergeben, so dass von der Verwendung dieser Isothermengleichung in Simulationsmodellen oder für die Berechnung von Gemischgleichgewichten auf der Grundlage von Einkomponentenadsorptionsdaten im vorliegenden Fall abzuraten ist.

⁶Zu den Messdaten siehe Anhang C.1.2.

⁷Der Vollständigkeit halber ist in die pdf-Datei [an dieser Stelle](#) eine Microsoft Excel-Datei eingebunden, die ebenfalls alle Ergebnisse der Modellierung enthält.

⁸Es sei darauf hingewiesen, dass der Parameter n der Langmuir-Freundlich-Isotherme nicht notwendigerweise als Maß für die Heterogenität des Adsorbens angesehen werden muss, sondern dass auch andere Interpretationen zulässig sind. Auf eine dieser Alternativen wird in Abschnitt 3.4.4.3 im Zusammenhang mit dem für die Beschreibung der Wasserdampfadsorption an Aktivkohlen entwickelten CA-Modell eingegangen (siehe S. auf Seite 64).

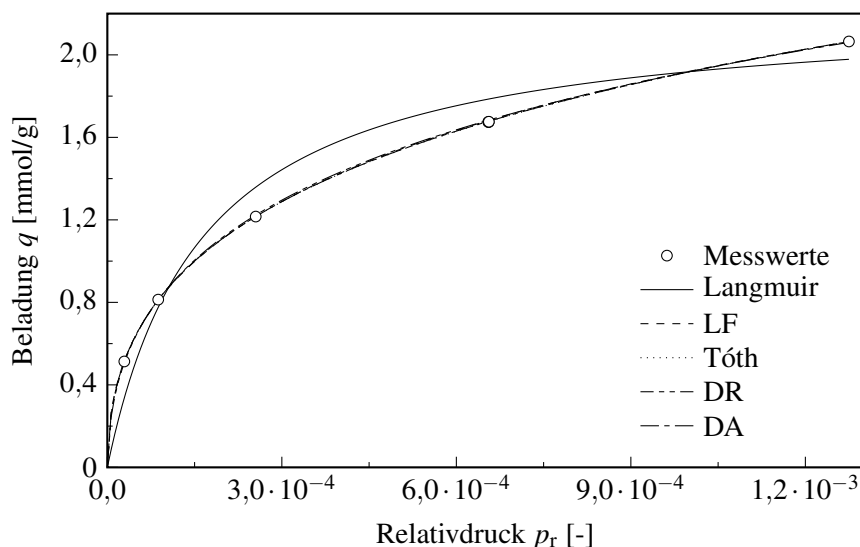


Abbildung 4.2. Adsorption von *n*-Butan an der Aktivkohle G-BAC: Experimentelle Daten und Anpassung der Isothermenmodelle (Adsorptionstemperatur: $\vartheta = 30,0\text{ }^\circ\text{C}$)

Tabelle 4.2. Ergebnisse der Anwendung verschiedener Isothermenmodelle auf die Daten der *n*-Butanadsorption an der Aktivkohle G-BAC (Adsorptionstemperatur: $\vartheta = 30,0\text{ }^\circ\text{C}$)

| Modell | ermittelte Modellparameter absoluter Zahlenwert \pm Standardfehler | | | R* | $w_{\text{AIC}_c}^\dagger$ [%] | $r^{2\ddagger}$ [-] |
|--------|---|---|-----------------------------|----------|-----------------------------------|------------------------|
| L | q_m in [mmol/g] $2,23 \pm 0,16$ | b'_L [-] 6084 ± 1382 | | 5 | | 0,955957 |
| LF | q_m in [mmol/g] $5,55 \pm 0,24$ | b'_{LF} [-] $13,04 \pm 1,43$ | n [-] $0,46 \pm 0,007$ | 4 | | 0,999956 |
| T | q_m in [mmol/g] $20,60 \pm 0,77$ | b'_T [-] $6,55 \pm 0,12$ | m [-] $0,16 \pm 0,003$ | 1 | 96,4 | 0,999997 |
| DR | q_S in [mmol/g] $5,40 \pm 0,04$ | (βE_0) in [kJ/mol] $17,11 \pm 0,05$ | | 3 | 0,3 | 0,999886 |
| DA | q_S in [mmol/g] $6,14 \pm 0,10$ | (βE_0) in [kJ/mol] $16,03 \pm 0,13$ | n [-] $1,83 \pm 0,02$ | 2 | 3,3 | 0,999992 |

*Rang/Platzierung des Modells unter den fünf getesteten Modellen. Als Basis für die Festlegung der Rangfolge dienen die w_{AIC_c} -Werte.

† Gewicht des AIC_c -Wertes/Akaike-Gewicht (siehe z. B. [237,391] bzw. Anhang G.1.1). Der Zahlenwert gibt an, wie wahrscheinlich es ist, dass das gewählte Modell das beste unter allen betrachteten Modellen ist. Die Zahl der Parameter wird bei der Berechnung berücksichtigt. Zahlenwerte unterhalb 0,1 % sind nicht angegeben.

‡ Das Bestimmtheitsmaß dient als Maß für die Qualität der Anpassung (s. a. Anhang G.1.1). Je näher der Wert an eins liegt, desto besser gibt das Modell die Daten wieder. Ein Zahlenwert $< 0,99$ deutet im vorliegenden Fall auf eine unzureichend genaue Beschreibung des Kurvenverlaufes hin.

Koadsorption von *n*-Butan und Wasserdampf an trockener Aktivkohle

Neben dem Kapitel zur Wasserdampfadsorption bildet das Kapitel zur Koadsorption von Wasserdampf und *n*-Butan einen der beiden Schwerpunkte der vorliegenden Dissertation. Der besseren Übersichtlichkeit wegen sind die Betrachtungen in sechs Abschnitte gegliedert. Am Beginn des Kapitels steht ein kurzer Literaturreblick. Anschließend werden die in der vorliegenden Arbeit ermittelten Ergebnisse zur Dynamik und zum Gleichgewicht der Koadsorption dargestellt und diskutiert. Auf Grundlage der vorhandenen Literaturdaten und der neuen Erkenntnisse wird in einem weiteren Abschnitt eine Theorie zum Mechanismus der gleichzeitigen Adsorption von Wasserdampf und mit Wasser nichtmischbaren organischen Komponenten entwickelt. Am Ende des Kapitels werden schließlich die wichtigsten Erkenntnisse zusammengefasst und es werden Vorschläge für zukünftige experimentelle und theoretische Arbeiten unterbreitet.

Zum Inhalt des Kapitels und vor allem zum Literaturreblick sind an dieser Stelle noch zwei Vorbemerkungen notwendig, um Missverständnisse von vornherein zu vermeiden.

Zum einen ist darauf hinzuweisen, dass auf die Koadsorption von Wasserdampf und mit Wasser mischbaren organischen Komponenten nur am Rande eingegangen wird, da aufgrund der Mischbarkeit qualitativ andere Auswirkungen zu erwarten sind als bei der Koadsorption von Wasserdampf und mit Wasser nichtmischbaren organischen Stoffen (siehe z. B. [42,230,303,374,396]). Zum anderen ist zu beachten, dass sich bei der Koadsorption von Wasserdampf und einer mit Wasser nichtmischbaren organischen Komponente an trockener Aktivkohle ein anderer Gleichgewichtszustand einstellen kann als bei der Koadsorption an einer Aktivkohle, die mit einer der beiden Komponenten vorbeladen ist (siehe z. B. [101,117,205,303]). Da die experimentellen Arbeiten ausschließlich auf Untersuchungen zur Dynamik und zum Gleichgewicht der Koadsorption an trockener Aktivkohle ausgerichtet waren, wird auf Untersuchungen, die nicht dieser Versuchsdurchführung entsprechen, ebenfalls nur am Rande eingegangen; folglich bleiben eine ganze Reihe von Arbeiten zum allgemeiner gefassten Thema „Koadsorption von Wasserdampf und mit Wasser nichtmischbaren organischen Komponenten an Aktivkohle“ weitgehend unberücksichtigt (siehe z. B. [55,173,188,206,214,311,347]).

5.1 Aktueller Erkenntnisstand

Im folgenden Literaturüberblick¹ werden zunächst die Arbeiten zum Thema „Koadsorption an trockener Aktivkohle“ aufgelistet.² Da in den Veröffentlichungen meist nur eines der beiden Themen „Dynamik“ bzw. „Gleichgewicht“ behandelt wurde, werden sie der besseren Übersichtlichkeit wegen in separaten Abschnitten dargestellt. In beiden Fällen wird auf Probleme hingewiesen, die sich entweder aus der Versuchsdurchführung oder aber aus der Präsentation des Datenmaterials ergeben.³ Im Anschluss daran werden die bisher gewonnenen Erkenntnisse zusammengefasst und es wird erläutert, warum eine Einschränkung des Aufgabenfeldes unumgänglich war.

Literatur zur Dynamik. Zur Dynamik der gleichzeitigen Adsorption von Wasserdampf und einer organischen Komponente an trockener Aktivkohle konnten in der Literatur zwölf Veröffentlichungen gefunden werden [41,101,135,164,198,203,205,210,226,298,357,406]. Der überwiegende Teil der Arbeiten war auf die Anwendung ausgerichtet. Aus diesem Grund wurde meist nur das Durchbruchverhalten der organischen Komponente bestimmt [135,298,406], wobei die jeweilige Durchbruchskurve (DBK) teilweise nicht bis zum vollständigen Durchbruch aufgenommen wurde [164,210,357]. Nur in sechs der zwölf Publikationen [41,101,198,203,205,226] werden sowohl für Wasserdampf als auch für die organische Komponente die DBK wiedergegeben. Allerdings beschränken sich die Autoren jeweils auf die Darstellung der Ergebnisse für ein [41,101,205,226], zwei [203] oder drei [198] Gemische, so dass man festhalten kann, dass derzeit nur sehr wenig, allgemein zugängliches Datenmaterial zum Durchbruchverhalten des Wasserdampfes für den Fall der Koadsorption an trockener Aktivkohle zur Verfügung steht.⁴ Dieses Datenmaterial ist aber unbedingt notwendig, um beispielsweise Simulationsmodelle zu validieren, die zur Vorausberechnung von DBK eingesetzt werden sollen.

Literatur zum Gleichgewicht. Innerhalb der großen Anzahl an Arbeiten zu Koadsorptionsgleichgewichten existieren nur verhältnismäßig wenige Veröffentlichungen zur Adsorption von Wasserdampf und einer mit Wasser nichtmischbaren organischen Komponente an trockener Aktivkohle [31,45,59,72,77,121,139,184,230,271,303,313,319,396,398,399]. Bei der Analyse des Datenmaterials fallen drei Dinge auf, die sich vor allem auf die Erarbeitung eines Modells zur Vorausberechnung des Gleichgewichtszustandes (Gemischmodell) auswirken und die die Beurteilung der

¹Die pdf-Datei enthält [an dieser Stelle](#) – in Analogie zur Literaturliste zum Thema „Wasserdampfadsorption an Aktivkohle“ – eine Liste aller gefundenen Veröffentlichungen zum Thema „Koadsorption von Wasserdampf und organischen Komponenten an Aktivkohle“ in Form einer eingebetteten pdf-Datei.

²Die Aufzählung umfasst höchstwahrscheinlich nicht alle Arbeiten, die zum Thema existieren, da einige Veröffentlichungen nicht beschafft werden konnten (siehe z. B. [141,150,337]). Weiterhin wurden einige Arbeiten nicht in den Literaturrückblick einbezogen, weil die jeweiligen Autoren keine bzw. keine genauen Angaben zur Versuchsdurchführung machen (siehe z. B. [104,256,282–284]). Und schließlich wurden drei Arbeiten zur molekularen Simulation [165,240,241] aus den auf Seite 42 (Abschnitt 3.1) genannten Gründen nicht berücksichtigt.

³Auf eine ausführliche Darstellung muss hier verzichtet werden, weil die in diesem Falle zwingend notwendige Darstellung und Diskussion der jeweiligen experimentellen Rahmenbedingungen von enormem Umfang wäre.

⁴Die Angaben in der Dissertation von Ueli (neun CCl₄/Wasser-Gemische bei drei unterschiedlichen CCl₄-Konzentrationen und drei relativen Feuchten [374]) sind hierbei nicht berücksichtigt, weil der Autor Aktivkohlen untersuchte, die mit Schwermetallsalzen imprägniert wurden; der Einfluss dieser Imprägnierung auf die Dynamik bzw. das Gleichgewicht bei der Koadsorption an trockener Aktivkohle kann anhand der Angaben von Ueli nicht abgeschätzt werden, da der Autor keine Ergebnisse von Vergleichsmessungen an nichtimprägnierten Aktivkohlen vorstellte.

Anwendbarkeit eines solchen Modells erschweren. Erstens geben einige Autoren nicht die adsorbierte Wasserdampfmenge an [45,72,77,121,139,230,319,396], so dass Aussagen zur Gültigkeit des Gemischmodells bezüglich der Adsorption des Wasserdampfes nicht möglich sind. Zweitens beschränken sich einige Autoren auf Untersuchungen bei ein bzw. zwei verschiedenen Konzentrationen der organischen Komponente oder des Wasserdampfes [45,59,72,139,184,230,303,313], was zur Folge hat, dass man nicht beurteilen kann, ob der Verlauf der vorausberechneten Gemischisotherme mit dem tatsächlichen, experimentell ermittelbaren Verlauf übereinstimmt. Und drittens fehlt in einigen Untersuchungen die für eine eindeutige Interpretation der Versuchsergebnisse notwendige Systematik bei der Versuchsplanung [31,271,398,399].⁵ Eine Veröffentlichung, die allen drei Kritikpunkten standhält, ist derzeit nicht bekannt. Dies hat zur Folge, dass es bisher nicht möglich ist, die in der Literatur vorgeschlagenen Gemischisothermenmodelle dahingehend zu testen, ob man mit ihrer Hilfe sowohl den Verlauf der Partialisotherme der organischen Komponente als auch den Verlauf der Wasserdampfpartialisotherme vorausberechnen kann.

Zur Arbeit von Wintgens u. a. [399] sind an dieser Stelle einige zusätzliche Anmerkungen notwendig. Die Autoren untersuchten über 150 Benzen/Wasserdampf-Gemische mittels Headspace-Gaschromatographie. Es ist die bisher umfangreichste Untersuchung, so dass die Ergebnisse dazu geeignet erscheinen, die verfügbaren Gemischmodelle ausführlich zu testen. Da bei der gewählten statischen Adsorptionsmethode jedoch die Gasphasenkonzentration durch die Adsorption beeinflusst wird und keine gegebene sondern eine am Ende des Experiments zu berechnende Größe ist (vgl. Fischer [113]) und im Artikel die Gemischgleichgewichtsdaten weder explizit angegeben werden noch aus den Diagrammen rekonstruierbar sind, können die Daten nicht weiter verwendet werden. Hinzu kommt, dass – selbst wenn konkrete Zahlenwerte vorliegen würden – die auf Seite 132 angebrachte Kritik zur experimentellen Bestimmung der Gleichgewichtsdaten noch immer nicht ausgeräumt wäre.

Bisherige Erkenntnisse. Analysiert man die verfügbaren Arbeiten, so gelangt man zu der Einschätzung, dass fünf Faktoren von besonderer Bedeutung für das Durchbruchverhalten bzw. das sich einstellende Gleichgewicht sind und dass sie sich, wie nachfolgend angegeben, auswirken:⁶

1. Die Konzentration der organischen Komponente in der Gasphase:

Je höher die Konzentration der organischen Komponente ist, desto stärker ist der Einfluss selbiger Komponente auf die Adsorption des Wasserdampfes. Während diese Aussage allgemein gültig zu sein scheint, lassen sich Aussagen über den Einfluss des Wasserdampfes auf die Adsorption der organischen Komponente bei Erhöhung der Konzentration des organischen Stoffes nicht verallgemeinern. Börger und Jonas [45] stellen beispielsweise fest, dass der Einfluss des Wasserdampfes mit steigender Konzentration der organischen Komponente abnimmt; die Untersuchungen von Knop u. a. [184] zeigen hingegen, dass der Einfluss mit steigender Konzentration zunimmt. Zu beachten ist hierbei, dass in beiden Fällen als organische Komponente Toluol verwendet wurde. Ohne zu stark vorgreifen zu wollen, sei darauf verwiesen, dass in Abschnitt 5.4.1 auf Seite 131 dargestellt wird, wie man diese beiden widersprüchlichen Aussagen in Einklang bringen kann.

⁵Der Begriff „Systematik“ meint hierbei, dass die Konzentration einer der beiden Komponenten möglichst konstant gehalten und nur die Konzentration der anderen Komponente variiert wird.

⁶Dass die genannten Faktoren von Bedeutung sind, wird man auch ohne experimentellen Beleg vermuten, da jeder Mehrkomponentenadsorptionsprozess von ihnen abhängig ist. Von Bedeutung sind bei der hier angegebenen Aufzählung nicht die Faktoren an sich, sondern wie sie sich auswirken.

2. Die relative Feuchte des Gasgemisches:

Je höher die Feuchte ist, desto stärker wird in der Regel die Adsorption der organischen Komponente beeinflusst [210]. Bei der Verwendung einer leicht flüchtigen organischen Komponente, wie zum Beispiel *n*-Butan, kann es sogar zur Verdrängung dieser Komponente durch den Wasserdampf kommen [135,298].⁷

Gelegentlich wurden Abweichungen von diesem Verhalten beobachtet. Eine Grundvoraussetzung hierfür scheint allerdings zu sein, dass die Aktivkohle mit Wasser vorbeladen wurde. So stellt Lodewyckx [210] fest, dass bei einer geringen Vorbeladung der Aktivkohle (Beladung bei $U = 20\%$) der 1 %-Durchbruch des organischen Stoffes (Heptan) durchaus später erfolgen kann als bei der Adsorption aus trockener Luft; zur Bestätigung dieses Befundes zitiert der Autor eine Arbeit von Yoon und Nelson [407]. Karpowicz u. a. [173] geben an, dass es sogar bei hohen Feuchten ($U = 80\%$) an einer mit Wasserdampf vorbeladenen Aktivkohle zu einer verbesserten Adsorption der organischen Komponente (CCl_4) kommen kann. In beiden Fällen werden keine Vorschläge zur Interpretation der beobachteten Phänomene unterbreitet. Es deutet sich jedoch an, dass nicht nur die Mischbarkeit der Komponenten in der flüssigen Phase sondern auch die Eigenschaften der Aktivkohle (PAC-Konzentration, PSD) und die unterschiedlichen Adsorptionsmechanismen eine entscheidende Rolle spielen.⁸

3. Die Flüchtigkeit der organischen Komponente (Dampfdruck, Siedetemperatur):

Je leichter die organische Komponente flüchtig ist, desto stärker wird deren Adsorption durch den Wasserdampf beeinflusst [173,210]. Aufgrund der bisherigen Erkenntnisse kann man vermuten, dass nur leicht flüchtige Komponenten vom Wasserdampf verdrängt werden können (siehe hierzu die Daten von Gong und Keener [135]).

4. Die Eigenschaften der Aktivkohle:

Je mehr funktionelle Gruppen die Aktivkohle aufweist, desto stärker ist der Einfluss des Wasserdampfes [230], da selbiger schon bei geringen relativen Feuchten an die PAC gebunden wird und dadurch die Adsorption der organischen Komponente beeinträchtigt. Aus eben diesem Grund verwendet man in der Luftfiltration vornehmlich Aktivkohlen, die nur wenige PAC aufweisen (vgl. Abschnitt 2.3.1.1).

Wie sich eine Veränderung der Porenstruktur (PSD, mittlere Porenweite) auf die Koadsorption auswirkt, wurde – soweit bekannt – bisher nicht untersucht.

5. Die Temperatur:

Eine Temperaturerhöhung führt bei konstanter relativer Feuchte zu einer stärkeren Verminderung der Adsorption der organischen Komponente [45,72]. Dies ist höchstwahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die für die Adsorption des Wasserdampfes ausschlaggebende Bindungsstärke der Wasserstoffbrücken weniger stark abnimmt als die Bindungsstärke der organischen Moleküle an die Aktivkohleoberfläche.

⁷Die Verdrängung ist im DBK-Verlauf dadurch zu erkennen, dass die Austrittskonzentration des organischen Stoffes höher ist als dessen Eintrittskonzentration. Man spricht in diesem Zusammenhang vom „Überschwingen“ der DBK.

⁸Vgl. hierzu die Anmerkungen zur Koadsorption von Methan und Wasser auf Seite 131 (Abschnitt 5.4.1).

Wie man sich leicht vorstellen kann, wirken alle fünf Faktoren sehr eng zusammen. Hieraus ergibt sich ein schwerwiegendes Problem: Die Deutung der bei der Koadsorption zu beobachtenden Phänomene wird äußerst schwierig. Eine einigermaßen klare Trennung der Auswirkungen der Einflussfaktoren wäre nur dann möglich, wenn alle fünf Faktoren innerhalb einer einzelnen Untersuchung systematisch variiert würden. Dies würde jedoch eine Vielzahl von Experimenten erfordern, was wiederum sehr viel Zeit in Anspruch nehmen würde. In allen bekannten Untersuchungen wurde daher das Aufgabenfeld stark eingeschränkt und auch in der vorliegenden Arbeit war die im nachfolgenden Abschnitt dargestellte Eingrenzung unumgänglich.

Das folgende Rechenbeispiel soll verdeutlichen, wie aufwendig eine Untersuchung wäre, die alle fünf Einflussfaktoren berücksichtigt. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente dauerten exklusive der Wiederholbarkeitsversuche und der Einkomponentenversuche etwa 2 Monate; mehr Zeit stand aufgrund verschiedener technischer Probleme an der Versuchsanlage nicht zur Verfügung. Würde man den Umfang der Untersuchungen auf die Temperaturabhängigkeit ($\times 3$), den Einfluss der Aktivkohlestruktur (PAC-Konzentration: $\times 2$, Porenweite: $\times 2$) und der Flüchtigkeit der organischen Komponente ($\times 3$) ausdehnen, so würde das gesamte Versuchsprogramm (ca. 1000 Versuche) selbst bei einer optimistischen Schätzung etwa 6 Jahre in Anspruch nehmen, sofern lediglich eine einzige Versuchsanlage zur Verfügung steht. Dabei wären dann noch keinerlei Untersuchungen zum Einfluss der Vorbeladung und der Mischbarkeit enthalten. Ebenso wäre der Einfluss der Porenweitenverteilung noch nicht erfasst und es würde nach wie vor nur ein Zweikomponentengemisch betrachtet werden. Die Bildung einer größeren Arbeitsgruppe und die Nutzung mehrerer (baugleicher) Adsorptionsanlagen bzw. einer Anlage, in der mehrere Experimente parallel durchgeführt werden können, ist daher zu empfehlen.

5.2 Eingrenzung des Aufgabenfeldes und Ziele der Untersuchungen

Im Rahmen der Dissertation wurden nur der Einfluss der Konzentration der organischen Komponente und der Einfluss der relativen Feuchte auf die Koadsorption untersucht; der Einfluss der Adsorptionstemperatur, der Aktivkohlestruktur und der Flüchtigkeit der organischen Komponente wurden nicht betrachtet. Zu letztgenanntem Thema sei an dieser Stelle auf die Dissertation von Lodewyckx verwiesen (Antwerpen, 1998, [210]).

Hauptziel der experimentellen Arbeiten war die Ermittlung eines Datensatzes (Dynamik, Gleichgewicht), der für erste theoretische Betrachtungen genutzt werden sollte und in späteren Arbeiten beispielsweise auch für die Validierung von Simulationsmodellen zur Adsorptionsdynamik herangezogen werden kann. Besonderer Wert wurde darauf gelegt, dass die entsprechenden Daten (DBK, Partialisothermen) sowohl für die organische Komponente als auch für den Wasserdampf bestimmt wurden.

Durch die Untersuchungen zur Koadsorption sollten folgende Fragen beantwortet werden: Wie wirkt sich einerseits die Variation der relativen Feuchte auf die *n*-Butanadsorption aus? Und in welcher Weise wird andererseits die Wasserdampfadsorption durch die gleichzeitige Adsorption des *n*-Butans beeinflusst? Daher wurde eine 5×5 Matrix abgearbeitet, bei der jeweils die Konzentration des einen Adsorptivs konstant gehalten und die des anderen variiert wurde (vgl. Abschnitt 2.3.6). Auf diese Weise konnten neben den DBK auch die Partialisothermen der beiden Adsorptive bestimmt werden.

Bei der Auswertung und Interpretation der DBK standen Überlegungen zu möglichen Adsorptionsmechanismen im Vordergrund, um ein besseres theoretisches Verständnis für die ablaufenden

Vorgänge zu erlangen. Derartige Überlegungen sind in der Literatur bislang kaum zu finden.⁹

Die Ermittlung der Gleichgewichtsdaten war demgegenüber primär auf die Testung der derzeit bekannten Gemischisothermenmodelle ausgerichtet, um zu prüfen, ob ein bestimmtes Modell besonders gut geeignet bzw. gegenüber den anderen Modellen zu bevorzugen ist.

5.3 Zur Dynamik der Koadsorption

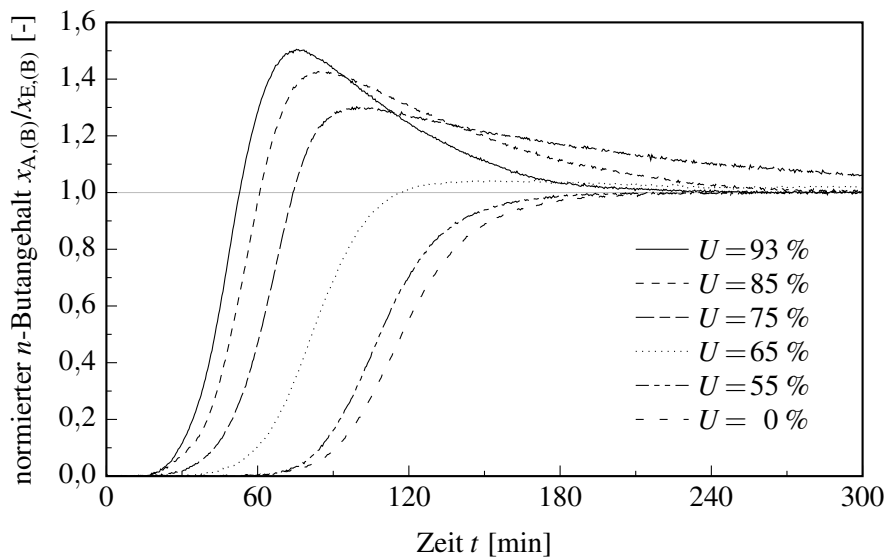
Entsprechend der Eingrenzung des Aufgabenfeldes werden die experimentellen Ergebnisse zur Dynamik der Koadsorption in zwei Abschnitten dargestellt. Zunächst wird auf den Einfluss der relativen Feuchte auf die *n*-Butanadsorption eingegangen und anschließend wird der Einfluss der *n*-Butankonzentration auf die Wasserdampfadsorption diskutiert.

5.3.1 Einfluss der relativen Feuchte auf die *n*-Butanadsorption

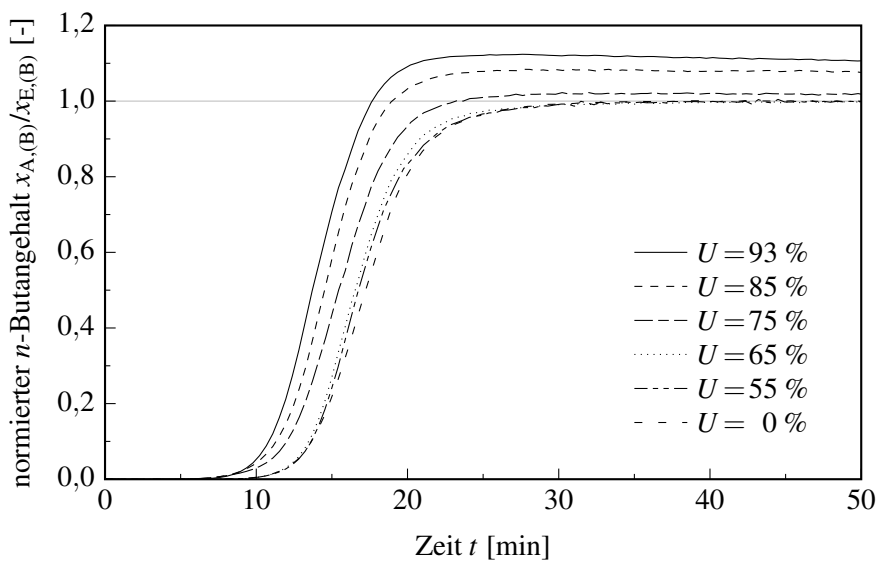
Der Einfluss der relativen Feuchte auf die *n*-Butanadsorption ist in Abbildung 5.1(a) für eine niedrige ($x_{(B)} = 80$ ppm) und in Abbildung 5.1(b) für eine hohe ($x_{(B)} = 1800$ ppm) *n*-Butankonzentration dargestellt. Zunächst kann festgehalten werden, dass eine Erhöhung der relativen Feuchte generell zu einem schnelleren Durchbruch des *n*-Butans führt. Identische Aussagen findet man beispielsweise in [101,135,203,298]. Darüber hinaus wird deutlich, dass es bei höheren relativen Feuchten zur Verdrängung des *n*-Butans durch den Wasserdampf kommt. Von einer derartigen Verdrängung einer organischen Komponente durch Wasserdampf wurde bisher nur in den Veröffentlichungen von Radeke u. a. [298] bzw. Gong und Keener [135] sowie in einer Arbeit von Németh u. a. [250] berichtet.¹⁰ Auch dieses Ergebnis stimmt also mit den verfügbaren Literaturdaten überein. Neu ist die Erkenntnis, dass die Verdrängung mit zunehmender relativer Feuchte immer stärker wird (höheres Überschwingen). Dieser Effekt konnte in [135,250,298] nicht beobachtet werden, weil in allen drei Fällen nur jeweils eine Messung im Bereich hoher Feuchten ($U \geq 60$ %) durchgeführt wurde. Aus dem Vergleich von Abbildung 5.1(a) und Abbildung 5.1(b) können noch zwei andere Aussagen gewonnen werden. Zum einen erkennt man, dass die Verdrängung des *n*-Butans mit steigender *n*-Butankonzentration weniger deutlich ausgeprägt ist (flacheres Überschwingen). Zum anderen setzt die Verdrängung erst bei höheren relativen Feuchten ein, wenn man den *n*-Butangehalt erhöht (80 ppm: $U > 55$ %; 1800 ppm: $U > 65$ %). Beides ist für den praktischen Einsatz von Luftfiltern von Bedeutung, denn der Trend lässt vermuten, dass bei sehr geringen *n*-Butankonzentrationen ($x_{(B)} \ll 80$ ppm) die Adsorption des *n*-Butans bereits durch geringste Mengen adsorbierbaren bzw. bereits adsorbierten Wasserdampfes sehr stark beeinflusst wird (siehe Abschnitt 6.2).

⁹In den bekannten Arbeiten beschränkt man sich zumeist darauf, dass Porenblockierungseffekte durch die Adsorption des Wasserdampfes an den PAC auftreten oder dass es zur Verdrängung des Wasserdampfes durch die organische Komponente kommt.

¹⁰Die Arbeit von Németh u. a. wurde im Literaturreview nicht erwähnt, weil die Autoren die Adsorptionsdynamik von Methanol/Wasserdampf-Gemischen untersuchten. Da Methanol und Wasserdampf mischbar sind, hätte das Durchbruchverhalten durch kooperative Effekte (Bildung von Methanol-Wasser-Cluster) bedingt sein können.



(a) *n*-Butangehalt $x_{(B)} = 80$ ppm



(b) *n*-Butangehalt $x_{(B)} = 1800$ ppm

Abbildung 5.1. Einfluss der relativen Feuchte auf die *n*-Butanadsorption

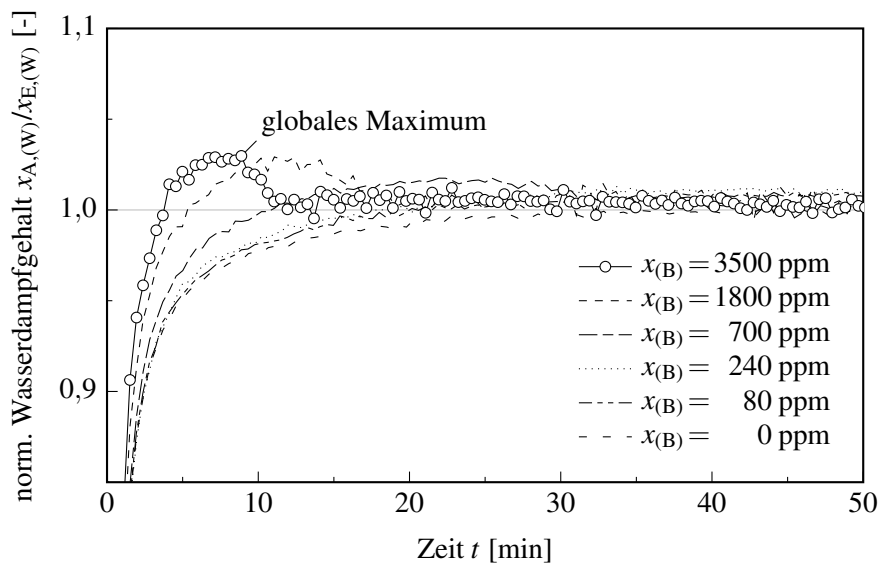
5.3.2 Beeinflussung der Wasserdampfadsorption durch *n*-Butan

Die Abhängigkeit der Dynamik der Wasserdampfadsorption von der *n*-Butankonzentration ist in den Abbildungen 5.2(a) bzw. 5.2(b) für eine relative Feuchte von $U = 55\%$ bzw. $U = 93\%$ wiedergegeben. Es ist zu erkennen, dass nicht nur *n*-Butan von Wasserdampf verdrängt wird (Abbildung 5.1), sondern dass auch der umgekehrte Fall auftritt: Die *n*-Butanadsorption führt zu einer Desorption des Wasserdampfes. Diese Desorption kann bei allen untersuchten Adsorptivzusammensetzungen beobachtet werden; bei hohen relativen Feuchten und gleichzeitig niedrigem *n*-Butangehalt ist sie allerdings kaum noch wahrnehmbar. Anhand der Grafiken wird deutlich, dass man bezüglich des Verlaufes der Wasserdampf-DBK zwischen der Adsorption bei niedrigen und hohen relativen Feuchten zu unterscheiden hat: Während bei niedrigen Feuchten ein globales Maximum auftritt, ist bei hohen Feuchten lediglich ein lokales Maximum zu beobachten.

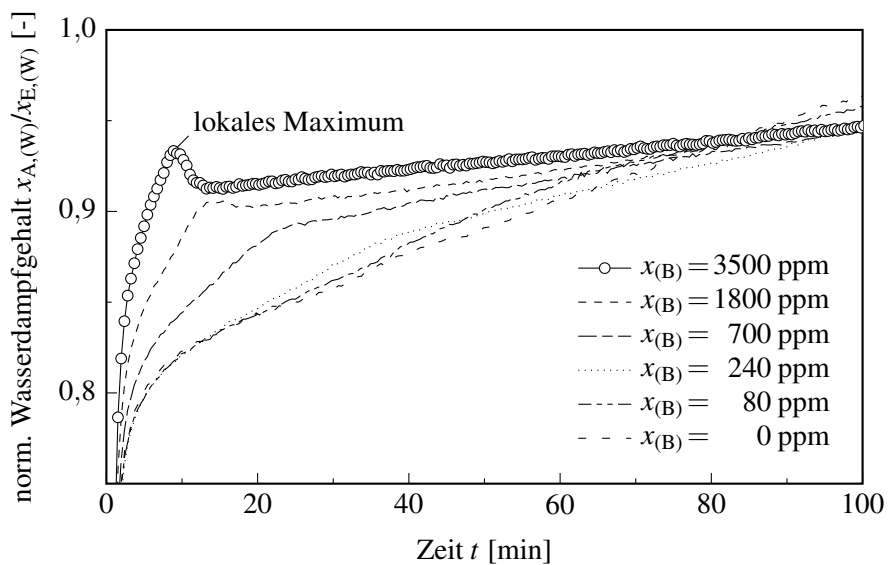
Wasserdampf-DBK bei hohen relativen Feuchten. Die einzige bekannte Veröffentlichung zum Thema „Koadsorption von Wasserdampf und organischen Komponenten“ in der davon berichtet wird, dass die Wasserdampf-DBK ein lokales Maximum aufweisen können, ist die bereits zitierte Arbeit von Németh u. a. [250].¹¹ Nach Meinung der Autoren sind zwei Gründe für das Auftreten des lokalen Maximums denkbar. Zum einen kann es zur Verdrängung des bereits adsorbierten Wasserdampfes durch die organische Komponente (Methanol, [250]) kommen. Zum anderen können Mischungseffekte, z. B. bedingt durch die Bildung von Methanol-Wasser-Clustern, eine Rolle spielen. Da in der vorliegenden Arbeit mit nichtmischbaren Komponenten gearbeitet wurde, scheidet der letztgenannte Grund aus. Man kann daher zunächst einmal vermuten, dass es tatsächlich zu einer Verdrängung des Wasserdampfes durch das *n*-Butan kommt. Aus Untersuchungen zum Durchbruchverhalten von Adsorptionsazeotropen¹² ist allerdings bekannt, dass auch Temperatureffekte eine entscheidende Rolle spielen können [32,277]. Durch Simulationsrechnungen konnte Persichini [277] beispielsweise nachweisen, dass ein lokales Maximum immer dann auftritt, wenn es aufgrund der Temperaturerhöhung, die durch die Adsorption der stärker adsorbierbaren Komponente verursacht wird, zu einer Desorption der schwächer adsorbierbaren Komponente kommt. Um diese Möglichkeit im vorliegenden Fall zu überprüfen, sind in Abbildung 5.3 zum einen die Durchbruchkurven sowie der Temperaturverlauf für die Koadsorption von Wasserdampf und *n*-Butan (Abbildung 5.3(a)) und zum anderen die Temperaturverläufe bei der Einkomponenten- sowie der Koadsorption dargestellt (Abbildung 5.3(b)). Man sieht – wenn auch nicht sehr deutlich –, dass das lokale Maximum (Schraffur) in etwa in dem Zeitraum auftritt, in dem die Temperaturfront der *n*-Butanadsorption durch die Schüttung wandert (Ellipse). Es ist also durchaus möglich, dass es hier nicht zu einer „echten“ Verdrängung des Wasserdampfes durch das *n*-Butan kommt, sondern dass die Wassermoleküle allein aufgrund der Temperaturerhöhung desorbiert

¹¹Németh u. a. messen – im Gegensatz zur vorliegenden Untersuchung – auch bei niedrigen relativen Feuchten ($U \approx 30\%$) Durchbruchkurven die nur ein lokales Maximum aufweisen. Möglicherweise ist dies auf die abweichenden Versuchsbedingungen (Betthöhe, Kontaktzeit) zurückzuführen. Darauf, dass man bei stark unterschiedlichen Laborapparaturen/Versuchsbedingungen unterschiedliche Durchbruchverläufe und daraus resultierend auch unterschiedliche Gleichgewichtswerte erhalten kann, wurde bereits von anderen Autoren hingewiesen [174,277].

¹²Unter dem Begriff Adsorptionsazeotrop fasst man all jene Adsorptionssysteme zusammen, bei denen es in Abhängigkeit von der Gasphasenzusammensetzung zu einer Selektivitätsumkehr kommt (s. a. Abschnitt 5.4.1, S. 134 ff.).

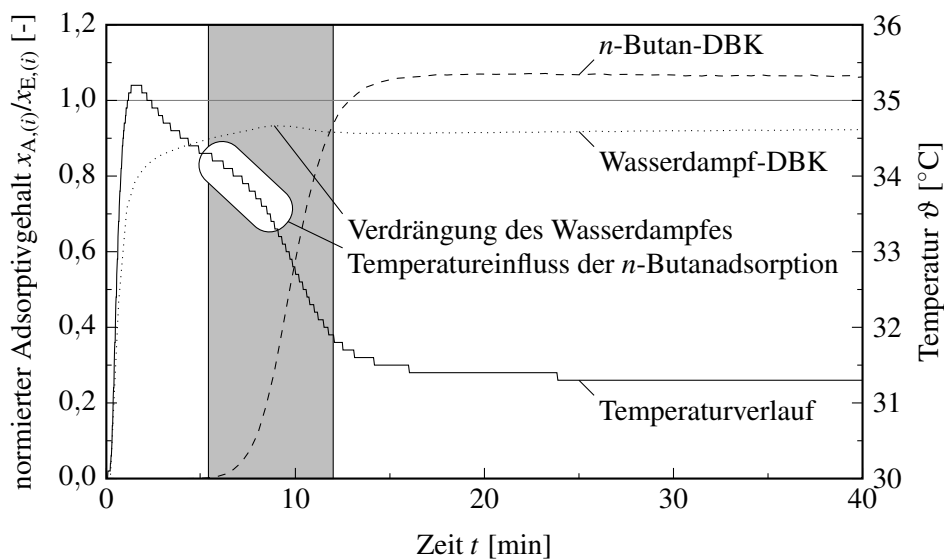


(a) Relative Feuchte $U = 55\%$

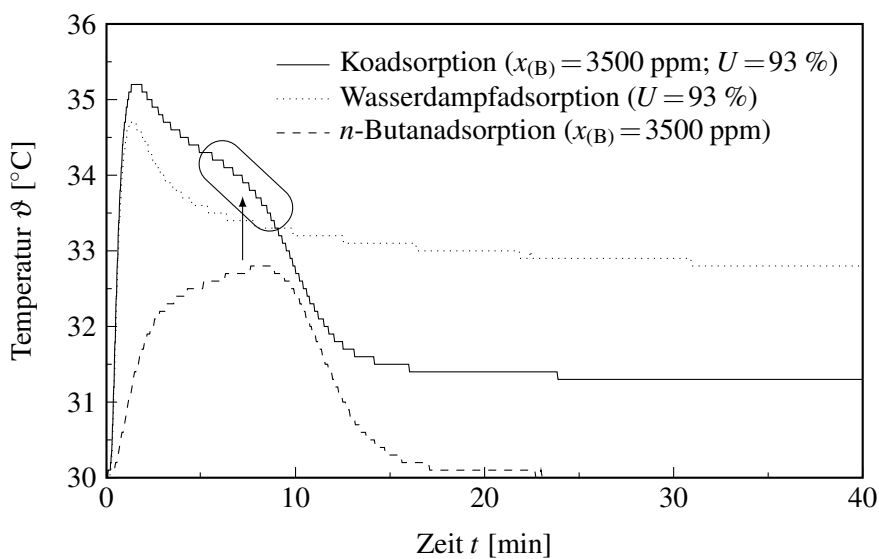


(b) Relative Feuchte $U = 93\%$

Abbildung 5.2. Einfluss der n -Butankonzentration auf die Wasserdampfadsorption (die Messpunkte wurden eingezeichnet, um zu verdeutlichen, dass das Überschwingen nicht auf Messungenauigkeiten zurückzuführen ist)



(a) Durchbruchkurven und Temperaturverlauf bei der Koadsorption



(b) Temperaturverlaufe bei der Einkomponenten- und der Koadsorption

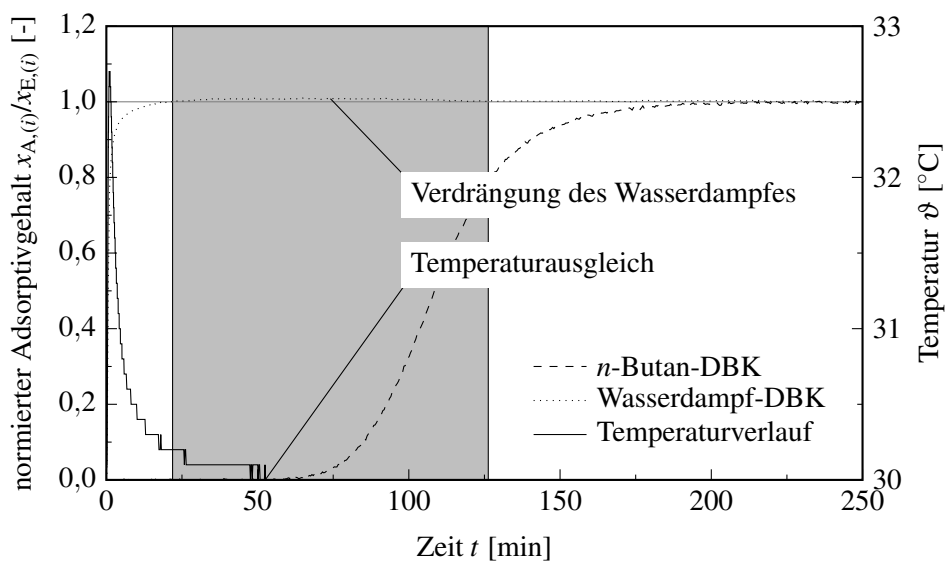
Abbildung 5.3. Zum Durchbruchverhalten des Wasserdampfes bei der Koadsorption bei hohen relativen Feuchten

werden. Anhand der Grafik ist auch zu erkennen, dass sich die DBK-Verläufe bei der Koadsorption schneiden. Laut Persichini [277] tritt dieser Effekt bei Adsorptionsazeotropen immer dann auf, wenn es über den Versuchszeitraum zu einer Selektivitätsumkehr kommt. Wie man bei der Darstellung der Gleichgewichtswerte noch sehen wird, tritt diese Umkehr auch bei der Adsorption von Wasserdampf und *n*-Butan auf (s. Abschnitt 5.4.1, S. 134).

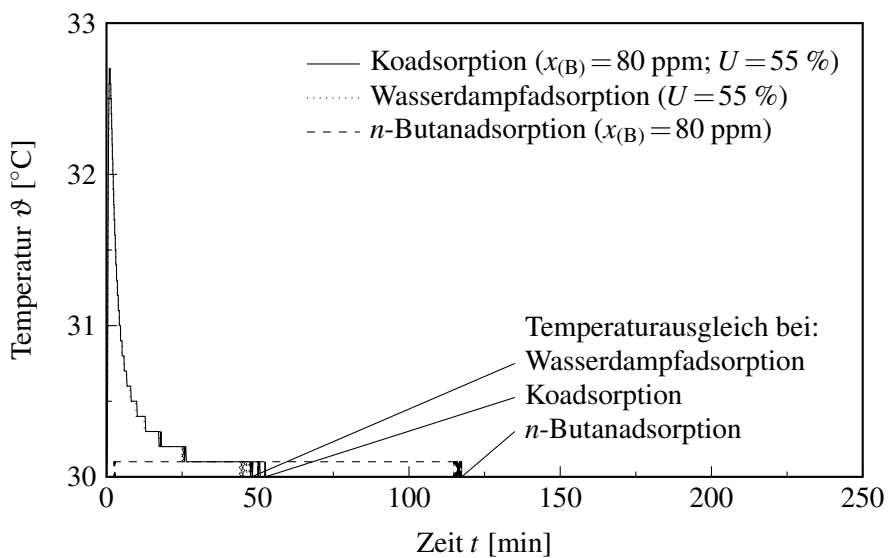
Wasserdampf-DBK bei niedrigen relativen Feuchten. Bei niedrigen relativen Feuchten treten die bei einer Mehrkomponentenadsorption üblicherweise zu beobachtenden Konzentrationsüberhöhungen auf (Abbildung 5.2(a)), d. h. man misst am Adsorberaustritt Wasserdampfkonzentrationen die oberhalb der Eintrittskonzentration liegen (vgl. z. B. Kast [175]); Untersuchungen anderer Autoren bestätigen dieses Ergebnis [198,203,374]. Als Ursache für den Kurvenverlauf wird in der Regel die Verdrängung der schwächer gebundenen Komponente (hier Wasserdampf) durch die stärker gebundene angesehen. Da gezeigt wurde, dass für die Adsorption bei hohen relativen Feuchten Temperatureffekte eine Rolle spielen können, muss der Frage nachgegangen werden, ob der Einfluss der Adsorptionswärme bei niedrigen Feuchten vernachlässigt werden kann und ob demzufolge eine „echte“ Verdrängung auftritt. Zur Klärung dieser Frage dient Abbildung 5.4(a). Neben den Durchbruchkurven für Wasserdampf ($U = 55\%$) und *n*-Butan ($x_{(B)} = 80$ ppm) ist hier auch der Temperaturverlauf hinter der Schüttung dargestellt. Man erkennt, dass auch dann, wenn die Temperatur bereits wieder ausgeglichen ist, noch eine Verdrängung des Wasserdampfes beobachtet werden kann. Da nicht direkt in der Schüttung gemessen wurde, kann man zwar noch keine definitive Aussage treffen, aber zumindest besteht der starke Verdacht, dass die *n*-Butanmoleküle tatsächlich einige der bereits adsorbierten Wassermoleküle verdrängen. Für diese Hypothese spricht, dass die Wärme die durch die *n*-Butanadsorption frei wird, im hier betrachteten Fall einen Temperaturanstieg von lediglich 0,1 K zur Folge haben kann, wie aus dem bei der Einkomponentenadsorption von *n*-Butan gemessenen Temperaturverlauf hervorgeht (Abbildung 5.4(b)).¹³ Dass eine derart geringe Temperaturerhöhung eine Desorption des Wasserdampfes verursacht, ist eher unwahrscheinlich. Sollte sich diese Vermutung in künftigen Untersuchungen bestätigen, dann folgt daraus, dass die Wassermoleküle zumindest einige Adsorptionsplätze schneller besetzen können.

Anhand der hier präsentierten Ergebnisse erkennt man bereits gut, dass sich aus den DBK und den Temperaturverläufen eine ganze Reihe von Aussagen zu den Adsorptionsmechanismen der Koadsorption ableiten lassen. Bevor jedoch in Abschnitt 5.5 eine entsprechende Theorie vorgestellt wird, soll im nächsten Abschnitt erst noch das Gleichgewicht der Koadsorption betrachtet werden.

¹³Sofern keine chemischen Reaktionen oder etwaige Mischungseffekte auftreten, muss die Temperaturerhöhung, die bei einem Einkomponentenversuch gemessen wird, immer größer oder gleich der durch die Adsorption der jeweiligen Komponente verursachten „partiellen“ Temperaturerhöhung bei einem Zwei- bzw. Mehrkomponentenversuch sein.



(a) Durchbruchkurven und Temperaturverlauf bei der Koadsorption



(b) Temperaturverlaufe bei der Einkomponenten- und der Koadsorption

Abbildung 5.4. Zum Durchbruchverhalten des Wasserdampfes bei der Koadsorption bei niedrigen relativen Feuchten

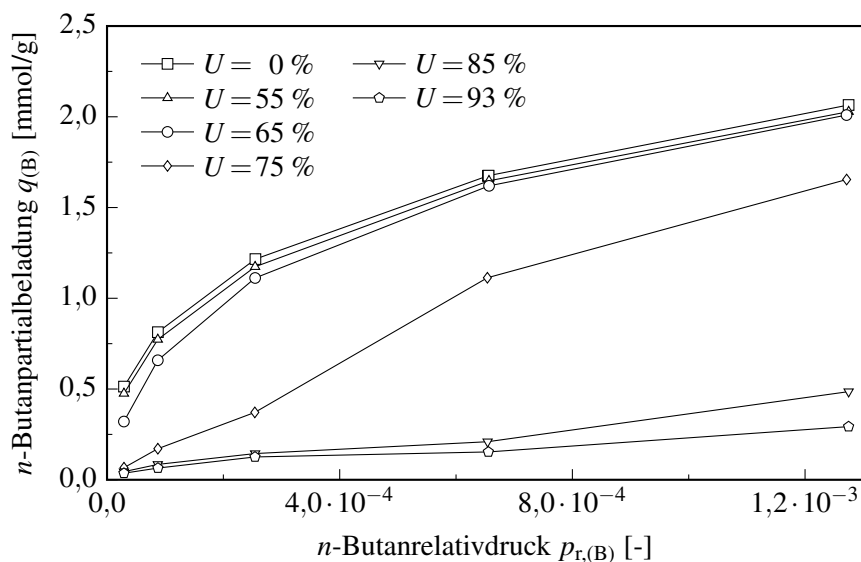
5.4 Das Gleichgewicht der Koadsorption

5.4.1 Darstellung und Interpretation der Gleichgewichtsdaten

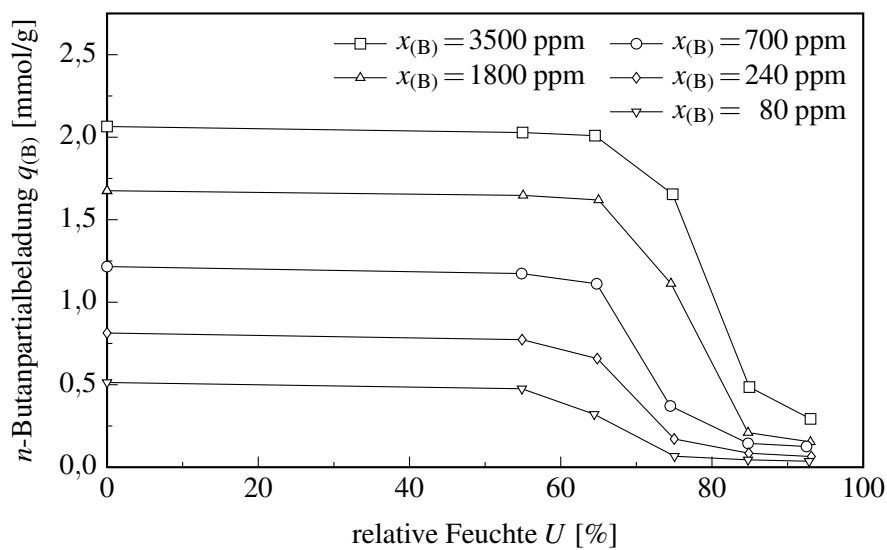
Die Darstellung und Interpretation der Gleichgewichtsdaten erfolgt anhand der Partialisothermen der beiden Adsorptive. Darüber hinaus werden Angaben zur Selektivität gemacht, so dass der gesamte Abschnitt in drei Teile gegliedert ist.¹⁴

Partialisothermen *n*-Butan. Die *n*-Butanpartialisothermen sind in Abbildung 5.5(a) wiedergegeben. Zusätzlich ist die Isotherme der Einkomponentenadsorption dargestellt. Anhand der Grafik erkennt man gut, dass die Partialisothermen generell unterhalb der Einkomponentenisotherme verlaufen. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den Angaben anderer Autoren (siehe z. B. [58,184,230]). Weiterhin wird deutlich, dass einerseits mit zunehmender relativer Feuchte immer weniger *n*-Butan adsorbiert werden kann, andererseits aber der Einfluss des Wasserdampfes mit steigender *n*-Butankonzentration immer geringer wird. Letzteres lässt sich noch besser veranschaulichen, wenn man, wie in Abbildung 5.5(b) geschehen, die *n*-Butanpartialbeladung über der relativen Feuchte aufträgt. Es ist gut zu erkennen, dass eine Verminderung der *n*-Butanpartialbeladung bei einer Erhöhung der relativen Feuchte um so später auftritt, je höher die *n*-Butankonzentration ist. Der Abbildung 5.5(b) kann man darüber hinaus entnehmen, dass – unabhängig von der gewählten relativen Feuchte – selbst bei einer sehr niedrigen *n*-Butankonzentration noch eine geringe Menge *n*-Butan in der Aktivkohle gebunden werden kann. Veröffentlichungen anderer Autoren bestätigen die hier beobachteten Trends (siehe z. B. [45,58,230]). Nicht zu erwarten war jedoch, dass sich der Charakter der *n*-Butanisotherme grundlegend verändert. Während man bei mittleren relativen Feuchten ($U = 55\%$ bzw. $U = 65\%$) noch immer von einem Typ-I-Verlauf sprechen kann, ist bei einer relativen Feuchte von $U = 75\%$ ein deutlich ausgeprägter Typ-IV-Verlauf zu erkennen. Bei noch höheren Feuchten geht dieser Typ-IV-Verlauf wiederum in einen Typ-II-Verlauf über. Der letztgenannte Übergang könnte dadurch zustande kommen, dass die *n*-Butankonzentration in einem zu engen Bereich variiert wurde. Würde man beispielsweise Isothermenmessungen bei *n*-Butangehalten deutlich oberhalb 3500 ppm und einer relativen Feuchte von 85 % bzw. 93 % durchführen, so wäre auch für diese Feuchten ein Typ-IV-Verlauf zu erwarten, da die Beladung der Aktivkohle mit *n*-Butan bei der Koadsorption unter den hier gewählten Versuchsbedingungen nicht höher sein kann als im Einkomponentenexperiment. Folglich würde sich bei sehr hohen *n*-Butankonzentrationen ein Plateau im Isothermenverlauf ausbilden und der Typ-II-Verlauf würde in einen Typ-IV-Verlauf übergehen. Verfolgt man diesen Gedankengang weiter, so liegt für die Adsorption des *n*-Butans bei geringen relativen Feuchten die Vermutung nahe, dass man bezüglich dieser Partialisothermen ebenfalls einen Typ-IV-Verlauf registrieren könnte, wenn man bei noch geringeren *n*-Butangehalten ($x_{(B)} \ll 80$ ppm) messen würde. Es wäre durchaus möglich, dass eine immer stärkere Verminderung der *n*-Butanadsorption im Vergleich zur Einkomponentenadsorption auftritt, wenn die *n*-Butankonzentration weiter reduziert wird; für $U = 65\%$ ist dies andeutungsweise schon zu erkennen. Auch wenn diese Vermutungen durch die Experi-

¹⁴Die für binäre Gemische übliche Darstellung im x - y -Diagramm (Adsorbatzusammensetzungsdiagramm) ist hier nicht sinnvoll, da der Molanteil des *n*-Butans in der „aktiven“ Gasphase nur im Bereich $0 \leq Y_{(B)} \leq 0,12$ variiert wurde.



(a) *n*-Butanpartialisothermen



(b) *n*-Butanpartialbeladung in Abhängigkeit von der relativen Feuchte

Abbildung 5.5. *n*-Butanpartialbeladung bei der Koadsorption von *n*-Butan und Wasserdampf an der Aktivkohle G-BAC

mente noch nicht stark genug abgesichert sind, so kann man doch in jedem Fall konstatieren, dass der zweite Anstieg im (derzeit noch hypothetischen) Typ-IV-Verlauf der n -Butanpartialisothermen um so später auftritt, je höher die relative Feuchte ist.

Soweit bekannt, wurde bisher nur in einer Arbeit von Bering und Serpinsky (1953, [38]) ausdrücklich auf die oben beschriebene Veränderung des Charakters der Partialisotherme der organischen Komponente bei der Koadsorption mit Wasserdampf hingewiesen (Typ-I \rightarrow Typ-V); aus einer späteren Arbeit der Autoren (1959, [39]) lässt sich mit Hilfe der tabellierten Messwerte die gleiche Aussage ableiten. Im Unterschied zur vorliegenden Arbeit untersuchten Bering und Serpinsky in beiden Fällen die Koadsorption an einer mit Chlorethan vorbeladenen Aktivkohle, was wahrscheinlich auf den Aufbau der nach dem volumetrisch-gravimetrischen Prinzip arbeitenden Versuchsapparatur zurückzuführen ist. Ein Grund dafür, dass lediglich die beiden zitierten Arbeiten zur Bestätigung der hier ermittelten Ergebnisse herangezogen werden können, ist möglicherweise, dass in fast allen anderen Untersuchungen mit wesentlich schwerer flüchtigen organischen Komponenten (meist Toluol oder Benzen) gearbeitet wurde. In Abschnitt 5.5 wird auf diesen Sachverhalt noch etwas genauer eingegangen.

Es sei angefügt, dass eine Veränderung des Isothermencharakters der organischen Komponente auch bei der Adsorption von Wasserdampf und Methan beobachtet wurde [410,411]. Diese Veränderung äußert sich in einer verbesserten Methanadsorption im Vergleich zu dessen Reinstoffadsorption und führt zur Ausbildung eines Typ-IV-Verlaufes, wobei der erneute Anstieg in der Isotherme erst bei höheren Adsorptionsdrücken (≥ 5 MPa) auftritt. Der Effekt ist, anders als im vorliegenden Fall, auf die Bildung von so genannten Gashydraten/Clathrathen zurückzuführen [410,411]. Theoretisch sollte er auch bei der Koadsorption von Wasserdampf und anderen kurzkettigen Alkanen zu beobachten sein (zu einigen anderen Alkanhydraten siehe z. B. [19,62]); entsprechende Veröffentlichungen sind jedoch nicht bekannt. Außerdem ist zu beachten, dass der Effekt vermutlich an die Verwendung weitporiger Aktivkohlen gebunden ist, da Clathrate verhältnismäßig große, kugelförmige Moleküleverbände sind (zu möglichen Strukturen siehe z. B. [68,200]).

Die beobachtete Veränderung des Isothermencharakters kann auch zur Klärung der bereits erwähnten Widersprüche bezüglich des Einflusses des Wasserdampfes auf die Adsorption der organischen Komponente bei Erhöhung der Konzentration der organischen Komponente herangezogen werden. Zur Erinnerung: Börger und Jonas [45] stellten fest, dass der Einfluss des Wasserdampfes mit steigender Konzentration des organischen Stoffes abnimmt; die Daten von Knop u. a. [184] zeigen hingegen, dass der Einfluss mit steigender Konzentration zunimmt. Abbildung 5.6 dient der Veranschaulichung des Problems. Dargestellt sind hier die Einkomponentenisotherme und die Partialisotherme ($U = 75\%$) des n -Butans zum einen im Bereich niedriger n -Butangehalte ($x_{(B)}$: 80, 240, 700 ppm) und zum anderen im Bereich höherer n -Butangehalte ($x_{(B)}$: 700, 1800,

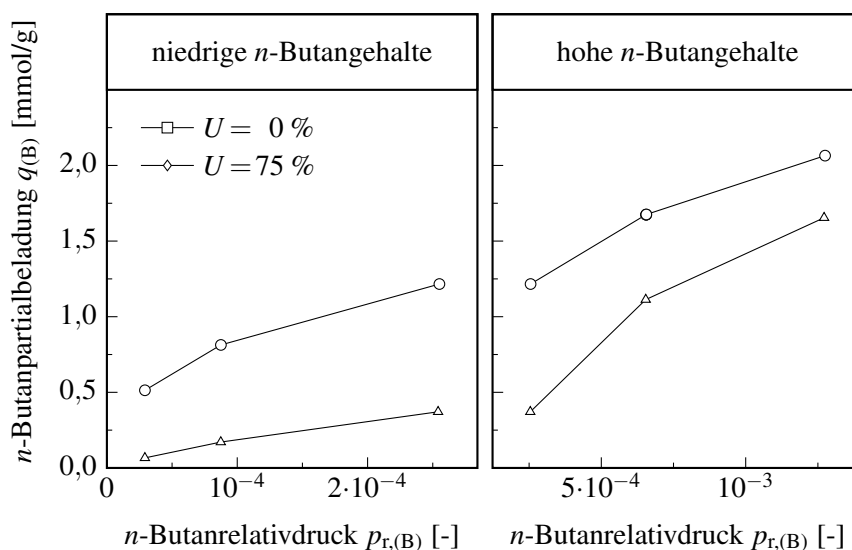


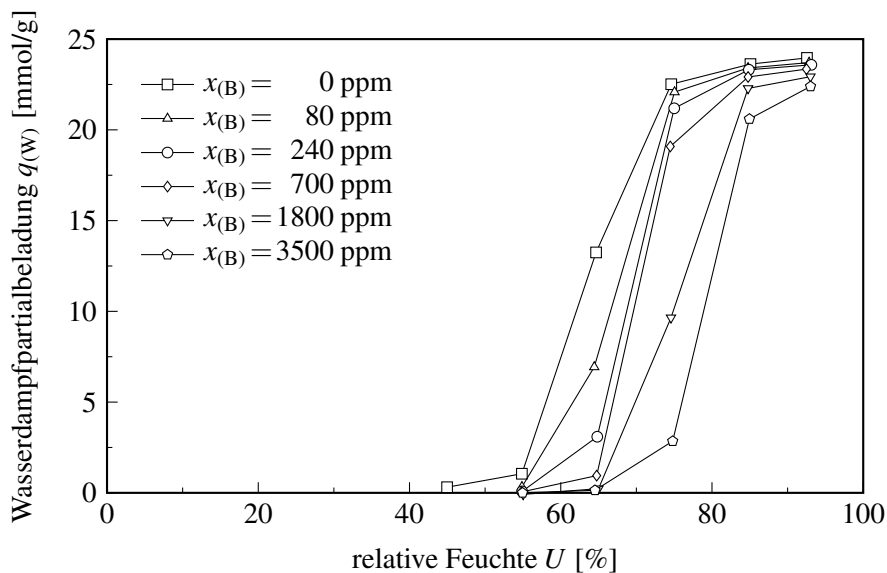
Abbildung 5.6. Vergleich der n -Butanpartialisothermenverläufe bei hohen und niedrigen n -Butankonzentrationen ($U = 75\%$)

3500 ppm), d. h. die bereits in Abbildung 5.5(a) wiedergegebenen Verläufe wurden in zwei Abschnitte unterteilt. Analysiert man ausschließlich den Bereich niedriger *n*-Butankonzentrationen (linke Hälfte), so kommt man zu dem Schluss, dass der Einfluss des Wasserdampfes mit steigender *n*-Butankonzentrationen zunimmt; die Differenz zwischen den *n*-Butanbeladungen bei der Einkomponenten- und der Koadsorption wird größer. Betrachtet man nur den Bereich erhöhter *n*-Butankonzentrationen (rechte Hälfte), dann muss man feststellen, dass der Einfluss des Wasserdampfes abnimmt. Möglicherweise sind die in der Literatur vorhandenen Widersprüche also darauf zurückzuführen, dass die Konzentration der organischen Komponente in einem zu engen Bereich variiert wurde. Mangels experimenteller Daten sind derzeit leider noch keine Vorhersagen darüber möglich, unter welchen Bedingungen eine Veränderung des Isothermencharakters auftritt. Es ist somit zu empfehlen die Konzentration der organischen Komponente in einem möglichst weiten Bereich zu variieren. Die Schrittweite zwischen den einzelnen Konzentrationen sollte hierbei nicht zu groß gewählt werden, um zu gewährleisten, dass man den erneuten Anstieg im Typ-IV-Verlauf auch tatsächlich erfasst.

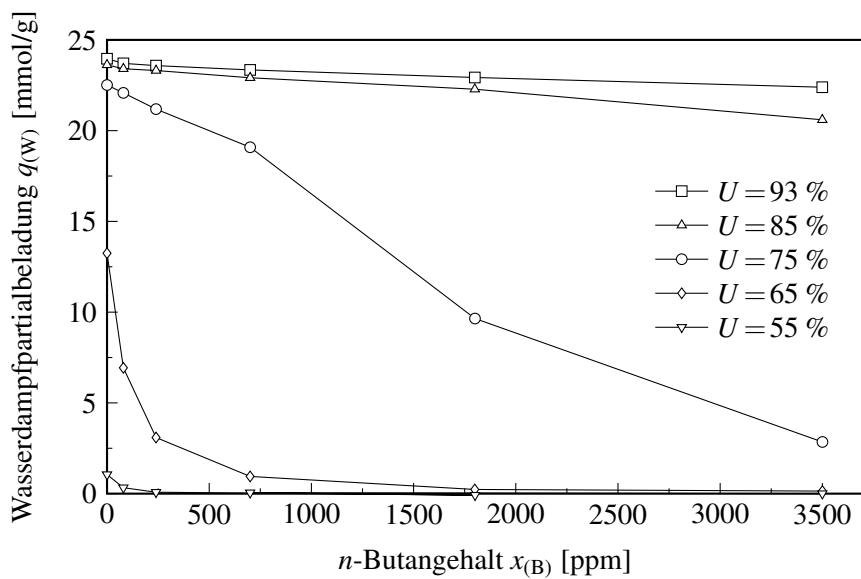
Partialisothermen Wasserdampf. Die Wasserdampfpartialisothermen sind gemeinsam mit der Einkomponentenisotherme in Abbildung 5.7(a) dargestellt. Eine grundlegende Veränderung des Isothermencharakters, wie sie für *n*-Butan auftritt, kann für Wasserdampf nicht beobachtet werden; der Typ-V-Verlauf bleibt auch bei einer deutlichen Erhöhung der *n*-Butankonzentration erhalten. Man kann der Abbildung jedoch entnehmen, dass es zu einer Verschiebung des Beginns des steilen Anstiegs der Isotherme hin zu höheren Relativdrücken kommt. Untersuchungen von Cal u. a. [58,59] zur Adsorption von Benzen/Wasserdampf-Gemischen, bestätigen diese Verschiebung des Anstiegsbeginns.

Wintgens u. a. [399] stellen demgegenüber keine derartige Verschiebung, sondern lediglich eine Abflachung des Anstiegs der Wasserdampfpartialisotherme bei der Koadsorption von Benzen und Wasserdampf fest. Letztere Messungen basieren jedoch auf einer statischen Methode und dem Artikel ist zu entnehmen, dass die Autoren davon ausgingen, dass bereits nach nur einem Tag der Gleichgewichtszustand erreicht sein würde. Eine derart schnelle Gleichgewichtseinstellung wird nicht einmal bei der statischen Reinstoffadsorption von Wasserdampf erreicht (vgl. z. B. Linders u. a. [206], die das gleiche Messverfahren anwandten wie Wintgens u. a.). Es ist daher zu vermuten, dass in den Untersuchungen von Wintgens u. a. kein Gleichgewichtszustand vorlag, was die präsentierten Ergebnisse zweifelhaft erscheinen lässt. Da die Untersuchungen von Cal u. a. mit dem in der vorliegenden Arbeit beobachteten Trend der Verschiebung des Anstiegsbeginns in Übereinstimmung stehen, deuten beide Untersuchungen darauf hin, dass diese Verschiebung charakteristisch für die Koadsorption von Wasserdampf und mit Wasser nichtmischbaren organischen Komponenten ist.

Darüber hinaus wird deutlich, dass bei hohen relativen Feuchten die Adsorption des Wasserdampfes kaum durch die gleichzeitige Anwesenheit von *n*-Butan beeinflusst wird. Bei niedrigen Feuchten kann hingegen schon eine geringe *n*-Butankonzentration zu einer starken Verminderung der Wasserdampfpartialbeladung führen (vgl. hierzu Russel und LeVan [313]). Diese Zusammenhänge werden besonders gut bei der Auftragung der adsorbierten Wasserdampfmenge über dem *n*-Butangehalt in der Gasphase erkennbar (Abbildung 5.7(b)). Beachtet man, dass im Rahmen der vorliegenden Arbeit der maximale *n*-Butanrelativdruck nur $p_{r,(B)} = 0,0013$ betrug, so kann man vermuten, dass bei einer genügend hohen *n*-Butankonzentration selbst aus einem sehr feuchten Gasstrom nur noch wenig Wasserdampf in der Aktivkohle gebunden werden kann. Die obige Feststellung, dass die Wasserdampfadsorption bei hohen Feuchten kaum durch die Anwesenheit von *n*-Butan beeinflusst wird, wäre dann allerdings nicht mehr haltbar. Bewahrheitet sich dies,



(a) Wasserdampfpartialisothermen



(b) Wasserdampfpartialbeladung in Abhängigkeit vom n -Butangehalt in der Gasphase

Abbildung 5.7. Wasserdampfpartialbeladung bei der Koadsorption von n -Butan und Wasserdampf an der Aktivkohle G-BAC

dann sollte der bisher noch gut zu erkennende Typ-V-Verlauf der Wasserdampfpartialisotherme in einen Typ-III-Verlauf übergehen. Arbeiten anderer Autoren können leider nicht für einen Vergleich herangezogen werden; soweit bekannt, wurden bisher nur Untersuchungen bei ein [313] oder zwei [184,271,303] relativen Feuchten bzw. zwei Konzentrationen der organischen Komponente [58,59] durchgeführt, so dass Trendaussagen bisher nicht möglich waren.¹⁵

Zusammenfassend lässt sich für die Betrachtung der Partialisothermen festhalten, dass eine wechselseitige Beeinflussung auftritt, da sich sowohl die *n*-Butan- als auch die Wasserdampfisotherme verändern. Die beiden Adsorptive beanspruchen offensichtlich die gleichen Porenräume und konkurrieren um das verfügbare Porenvolumen (vgl. Forbert [117]).

Selektivität. Eine Möglichkeit den Einfluss der Erhöhung der *n*-Butankonzentration und des Wasserdampfrelativdrucks in einem einzigen Diagramm darzustellen, bietet nach Kast [175] die Auftragung des Trennfaktors $\alpha_{(B,W)}$, der auch als Selektivität bezeichnet wird, über dem aktiven Gesamtdruck p^* . Letzterer ergibt sich aus der Summe der Partialdrücke der zu adsorbierenden Komponenten. Der Trennfaktor ist folgendermaßen definiert [175]:

$$\alpha_{(B,W)} = \frac{Y_{(B)}/X_{(B)}}{Y_{(W)}/X_{(W)}} = \frac{Y_{(B)}}{1 - Y_{(B)}} \frac{1 - X_{(B)}}{X_{(B)}} \quad (5.1)$$

$$\text{mit: } Y_{(B)} = p_{(B)}/p^* \quad \text{bzw.} \quad Y_{(W)} = p_{(W)}/p^*$$

$$p^* = p_{(B)} + p_{(W)}$$

$$X_{(B)} = \frac{q_{(B)}}{q_{(B)} + q_{(W)}} \quad \text{bzw.} \quad X_{(W)} = \frac{q_{(W)}}{q_{(B)} + q_{(W)}}$$

$Y_{(B)}$ und $X_{(B)}$ bezeichnen hierbei den Stoffmengenanteil des *n*-Butans in der Gas- bzw. in der adsorbierten Phase. Entsprechend steht der Index (W) für den jeweiligen Stoffmengenanteil des Wasserdampfes. Ist der Zahlenwert von $\alpha_{(B,W)} < 1$, so wird *n*-Butan bevorzugt adsorbiert; ist $\alpha_{(B,W)} > 1$, so wird Wasserdampf bevorzugt gebunden (vgl. [175]). Die Abhängigkeit des Trennfaktors vom aktiven Gesamtdruck p^* sowie vom Stoffmengenanteil $Y_{(B)}$ des *n*-Butans in der Gasphase ist in Abbildung 5.8 dargestellt.¹⁶ Da die eingezeichnete 3D-Fläche für sich allein betrachtet, nur schwer zu deuten ist, wurden zusätzlich auf den 2D-Projektionsflächen so genannte Isohygren¹⁷ sowie eine Linie zur Markierung der Selektivitätsumkehr ($\alpha_{(B,W)} = 1$) eingezeichnet. Es wird deutlich, dass bei geringen relativen Feuchten bevorzugt *n*-Butan gebunden wird ($\alpha_{(B,W)} < 1$) und mit steigender relativer Feuchte der Wasserdampf immer besser adsorbiert werden kann ($\alpha_{(B,W)} > 1$). Auffällig ist auch, dass die Isohygren für $U = 75\%$, 85% und 93% ein Maximum aufweisen, was darauf hindeutet, dass ab einer bestimmten *n*-Butankonzentration wiederum eine bessere – wenn auch nicht

¹⁵Die bereits zitierte Arbeit von Bering und Serpinsky [38] zur Koadsorption von Chlorethan und Wasserdampf an einer mit Chlorethan vorbeladenen Aktivkohle würde einige der hier beobachteten Trends bestätigen. Da jedoch Chlorethan zuerst adsorbiert wurde, sind die Ergebnisse nicht direkt miteinander vergleichbar.

¹⁶Gibt man die Selektivität nur in Abhängigkeit vom aktiven Gesamtdruck an, so ist diese Darstellung nicht eindeutig, da sich der aktive Gesamtdruck aus der Summe der Partialdrücke der beiden Adsorptive ergibt; diese können bei konstantem aktivem Gesamtdruck beliebig variiert werden. Die dreidimensionale Darstellung unter Einbeziehung des Stoffmengenanteils von *n*-Butan in der Gasphase wurde daher gewählt, weil ein 2D-Diagramm, wie es z. B. bei Kast [175] zu finden ist, keine eindeutige Interpretation zulässt.

¹⁷Dies sind Verbindungslinien zwischen Daten von Koadsorptionmessungen, bei denen der Gasstrom die gleiche relative Feuchte aufweist.

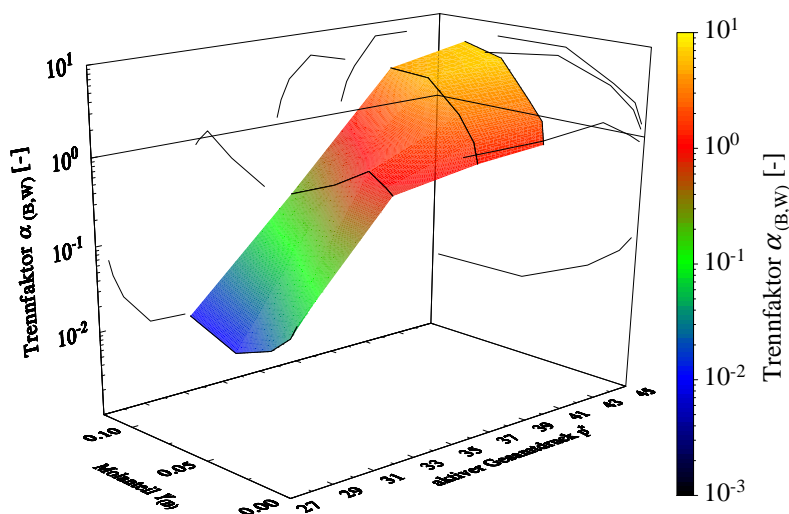


Abbildung 5.8. Selektivität bei der Koadsorption von *n*-Butan und Wasserdampf

unbedingt eine bevorzugte – Adsorption des *n*-Butans einsetzt. Diese Maxima korrespondieren mit dem Beginn des Typ-IV-Anstiegs der *n*-Butanpartialisotherme (siehe Abbildung 5.5(a)). Die Darstellung des Trennfaktors untermauert somit nochmals die bereits weiter oben beschriebenen Vermutungen zur Ausbildung des Typ-IV-Verlaufes in Abhängigkeit von der relativen Feuchte. Wichtig ist außerdem, dass es bei einer Feuchte von $U = 75\%$ zu einer reversiblen Selektivitäts-umkehr kommt (erst $\alpha_{(B,W)} < 1 \rightarrow \alpha_{(B,W)} > 1$, dann $\alpha_{(B,W)} > 1 \rightarrow \alpha_{(B,W)} < 1$). Folgt man den Angaben von Kast [175], so sollte ein derartiges Maximum im Kurvenverlauf nicht auftreten. Es könnte höchstens – in Analogie zu einem Flüssigkeitsazeotrop – zu einer nichtreversiblen Selektivitäts-umkehr kommen. Ein kurzzeitiger Übergang, wie er für eine Feuchte von $U = 75\%$ zu erkennen und für höhere Feuchten aufgrund theoretischer Überlegungen zu vermuten ist, wird in [175] nicht erwähnt und, soweit bekannt, wurde in der Literatur bisher auch nicht davon berichtet.¹⁸

¹⁸Im Rahmen der Arbeit durchgeführte theoretische Berechnungen zur Koadsorption binärer Gemische mit Hilfe der MIAS-Theorie von Eiden [103] zeigen auf, dass es bei Zugrundelegung einer Typ-I-Isotherme (Komponente 1) und einer Typ-V-Isotherme (Komponente 2) für den Fall der Reinstoffadsorption der Komponenten zu einer derartigen reversiblen Selektivitäts-umkehr kommt. (Im x - y -Diagramm entspricht dies dem zweimaligen Schneiden der üblicherweise eingezeichneten Diagonale.) Will man diese Theorie experimentell überprüfen, so ist zu beachten, dass die MIAS-Theorie nur unter der Voraussetzung anwendbar ist, dass die beiden Adsorptive vollständig mischbar sind. Ein Adsorptionssystem, das diese Bedingung erfüllt, ist beispielsweise das System Methanol/Wasserdampf/Aktivkohle.

5.4.2 Zur Vorausberechnung des Gleichgewichtszustandes bei der Koadsorption

5.4.2.1 Modellübersicht

Im Rahmen der Literaturrecherche konnten insgesamt elf Modelle gefunden werden, die eine *Vorausberechnung* des Gleichgewichtszustandes bei der Koadsorption von Wasserdampf und eines mit Wasser *nichtmischbaren* organischen Stoffes gestatten. Von wem diese Modelle entwickelt wurden und welche Isothermenmodelle zur Beschreibung der Einkomponentenadsorption des Wasserdampfes bzw. des organischen Stoffes angewendet werden müssen, ist in Tabelle 5.1 angegeben.¹⁹ Um zu beurteilen, mit welchem der Modelle die Vorausberechnung des Gemischgleichgewichtszustandes am besten gelingt, wurde ein Modellvergleich angestellt.

Das Modell von Liger u. a. wurde hierbei nicht berücksichtigt, weil die theoretischen Grundlagen in der Veröffentlichung nicht nachvollziehbar dargestellt sind. So bleibt unter anderem unklar, warum zur Vorausberechnung des im Modell zu berücksichtigenden Gleichgewichts der Adsorption der organischen Komponente in der flüssigen (wässrigen) Phase ein Ansatz von Sircar und Myers [330] benutzt wird, welcher nur unter der Voraussetzung anwendbar ist, dass die beiden Komponenten bei einer Gasphasenadsorption in der adsorbierten Phase vollständig miteinander mischbar sind (siehe auch Anhang E.1.5); diese Voraussetzung ist bei den hier betrachteten Adsorptionssystemen nicht erfüllt.

Neben dem in der vorliegenden Arbeit ermittelten Datensatz (organische Komponente: *n*-Butan) wurden auch die Datensätze von Okazaki u. a. (Benzen/Toluen, [271]), Ripperger (Toluen, [303]), Cal (Benzen, [58]), Russel und LeVan (Ethan/Propan, [313]), Knop u. a. (Toluen, [184]) sowie Gao u. a. (Benzen/Toluen/Chloroform, [121]) in die Betrachtungen einbezogen, um aus dem Modellvergleich möglichst allgemein gültige Aussagen zur Brauchbarkeit der elf Gemischmodelle gewinnen zu können.^{20,21} Die wichtigsten Ergebnisse dieses Vergleichs werden im nächsten Abschnitt dargestellt und diskutiert.²² Anmerkungen zur Durchführung der Berechnungen findet man hingegen in Anhang E und Anhang G.2.

Der Vollständigkeit halber seien noch diejenigen Arbeiten genannt, in denen Modelle vorgeschlagen wurden, die *keine Vorausberechnung* gestatten: Okazaki u. a. (1978, [271,272,367]), Ripperger (1982, [303]), Underhill (1987, [376]), Jędrzejak u. a. (1989, [162]), Kut'kov und Poljakov (1995, [189]), Russell und LeVan (1997, [313]), Chou und Chiou (1997, [72]), Appel u. a. (1998, [13,14,361]), Talu und Staudt (1999, [184]), Wintgens (1999, [398]), Ye u. a. (2003, [404]) sowie Qi und LeVan (2005, [292,293]). In fast allen Modellen werden neben den Einkomponentenisothermendaten auch Daten der Koadsorption aus der Gasphase benötigt; einzige Ausnahme ist das Modell von Okazaki u. a., bei dem Daten der Flüssigphasenadsorption in die Berechnungen eingehen.

5.4.2.2 Vergleich zwischen Theorie und Experiment

Vergleich über alle Datensätze. In Tabelle 5.2 sind für jedes Modell die mittleren relativen Abweichungen zwischen den experimentell ermittelten und den theoretisch berechneten Werten sowohl für die organische Komponente als auch für Wasserdampf angegeben. Bei der Berechnung

¹⁹Eine ausführlichere Darstellung der Modelle einschließlich einiger im Rahmen der Arbeit eingeführter Korrekturen und Neuerungen findet man in Anhang E.

²⁰Ein Datensatz aus der Masters Thesis von Basu (*m*-Xylen, [31]) wurde nicht berücksichtigt, weil die aufgenommene Wasserdampfisotherme an der vom Autor untersuchten Aktivkohle BPL sehr deutlich von denjenigen Wasserdampfisothermenverläufen abweicht, die andere Autoren für die genannte Aktivkohlesorte ermittelten (vgl. z. B. [29,147,311]); mit hoher Wahrscheinlichkeit lag in den Experimenten von Basu kein Gleichgewichtszustand vor.

²¹Weitere Datensätze, in denen die Einkomponentenisothermen sowohl für Wasserdampf als auch für die organische(n) Komponente(n) angegeben wurden, sind nicht bekannt.

²²Ergänzend ist in die pdf-Datei [an dieser Stelle](#) eine Datei eingebunden, die alle Ergebnisse in Form von **Microsoft Excel**-Dateien enthält. Die Messdaten anderer Autoren mussten allerdings aus Gründen des Urheberrechtsschutzes entfernt werden (vgl. Anhang C.3).

Tabelle 5.1. Isothermenmodelle zur Vorausberechnung des Gleichgewichts bei der Koadsorption von Wasserdampf und mit Wasser nichtmischbaren organischen Komponenten

| Modell | Jahr | Einkomponentenisothermenmodelle | | Literaturverweise |
|-----------------------------|------|---------------------------------|----------------------|-------------------|
| | | Wasserdampf | organische Komp. | |
| Petrova/Nikolaev | 1982 | beliebig | beliebig | [281,282] |
| Manes | 1984 | beliebig | beliebig | [117,225,297,367] |
| Doong/Yang | 1987 | DS-2 + DR | mod. DR* | [91,117,154,367] |
| Jędrzejak/Jabłoński | 1988 | Henry + mod. DR [†] | Langmuir | [117,161] |
| Forbert | 1994 | beliebig | beliebig | [117] |
| Stoekli u. a. | 1998 | beliebig | beliebig | [196,347,399] |
| Liger u. a. ^{‡,§} | 1998 | Kelvin [‡] | beliebig | [203] |
| Wintgens u. a. [§] | 1999 | DA | beliebig | [399] |
| Nastaj/Ambrożek | 2001 | beliebig | beliebig | [245] |
| Gao u. a. | 2001 | beliebig | beliebig | [121] |
| Ye u. a. [§] | 2003 | –# | mod. DR [◊] | [404] |

*Die modifizierte DR-Isotherme stammt nach Angaben von Doong und Yang von Dubinin u. a.

[†]Die modifizierte DR-Isotherme ist der Arbeit von Ripperger [303] entnommen.

[‡]Das Modell basiert auf einem Modell von Okazaki u. a. [271], welches keine Vorausberechnung gestattet.

[§]Das Modell ist auch auf die Adsorption von Wasserdampf und mit Wasser mischbaren organischen Komponenten anwendbar, da Wechselwirkungen berücksichtigt werden.

[‡]Entsprechend den Angaben von Okazaki u. a. [271] benötigt man den Desorptionsast der Wasserdampfisotherme. Um den Isothermenverlauf mit möglichst hoher Genauigkeit zu beschreiben, kann man die Kelvin-Gleichung mit einer beliebigen Verteilungsfunktion verknüpfen; Liger u. a. verwenden die Gammaverteilung in Anlehnung an die Arbeiten von Mahle und Friday [221] bzw. Sircar [329].

[§]Das Modell ist eine Modifizierung des Modells von Stoekli u. a.

#Die Daten der Wasserdampfadsorption werden nicht benötigt. Allerdings kann im Gegenzug die Wasserdampfpartialbeladung mit dem Modell nicht berechnet werden.

◊Die Modifikation der DR-Isotherme wird in einer anderen Arbeit der Autoren näher erläutert (Ye u. a. [403]).

der Mittelwerte wurden alle im vorigen Abschnitt genannten Datensätze berücksichtigt. Neben dem jeweiligen Mittelwert über alle Messwerte (Spalte 2 bzw. 3), ist in Tabelle 5.2 auch der Mittelwert für diejenigen Messwerte angegeben, bei deren Bestimmung die Wasserdampfbeladung bei der Einkomponentenadsorption des Wasserdampfes oberhalb der halben Sättigungsbeladung lag (Spalte 4 bzw. 5; $\theta_{(W),EKA}$: Porenfüllungsgrad bei der Einkomponentenadsorption). Letztgenannter Mittelwert berücksichtigt den Einfluss des Wasserdampfes auf die Adsorption der organischen Komponente stärker, da man davon ausgehen kann, dass bei niedrigeren Wasserdampfbeladungen in der Einkomponentenadsorption kaum eine Beeinflussung der Adsorption der organischen Komponente bei der Koadsorption auftritt (vgl. Abschnitt 5.3.2). Zwei Punkte fallen bei der Betrachtung der Werte besonders auf. Zum einen kann man erkennen, dass die mittlere relative Abweichung bezüglich der organischen Komponente für hohe Wasserdampfbeladungen (Spalte 4) stets oberhalb der entsprechenden Abweichung über alle Messwerte (Spalte 2) liegt. Dieser Trend lässt vermuten, dass der Einfluss des Wasserdampfes auf die Adsorption der organischen Komponente in allen Modellen noch nicht genau genug erfasst wird; wäre der Einfluss korrekt berücksichtigt, so dürfte kein Trend erkennbar sein. Zum anderen wird deutlich, dass bei allen Modellen

Tabelle 5.2. Isothermenmodelle zur Vorausberechnung des Koadsorptionsgleichgewichts: Vergleich der mittleren relativen Abweichung bei Einbeziehung aller Datensätze (Alle Angaben in [%])

| Modell | Mittlere relative Abweichung ($ q_{\text{Messung}} - q_{\text{berechnet}} /q_{\text{Messung}}$) | | | |
|---------------------|---|-------------|---|-------------|
| | alle Werte | | Werte bezüglich $\theta_{(W),EKA} \geq 0,5$ | |
| | organische Komp. | Wasserdampf | organische Komp. | Wasserdampf |
| Petrova/Nikolaev | 49 | 695 | 83 | 723 |
| Manes | 37 | 142 | 52 | 145 |
| Doong/Yang | 80 | 298 | 137 | 231 |
| Jędrzejak/Jabłoński | 46 | 145 | 78 | 57 |
| Forbert | 24 | 64 | 38 | 65 |
| Stoekli u. a. | 38 | 377 | 64 | 528 |
| Wintgens u. a. | 19 | 150 | 29 | 43 |
| Nastaj/Ambrožek | 36 | 318 | 60 | 298 |
| Gao u. a. | 16 | 93 | 24 | 71 |
| Ye u. a. | 23 | | 34 | |

die Vorausberechnung der Wasserdampfpartialbeladung wesentlich schlechter gelingt als die Vorausberechnung der Partialbeladung der jeweiligen organischen Komponente; Abweichungen von über 50 % sind im Falle des Wasserdampfes die Regel. Dies führt zu der Aussage, dass mit *keinem* Modell die Wasserdampfpartialbeladung zufrieden stellend vorausberechnet werden kann. An und für sich könnte man den Vergleich an dieser Stelle bereits abbrechen, da gezeigt ist, dass sich keines der Modelle für die Vorausberechnung des Gleichgewichts bei der Koadsorption an trockener Aktivkohle eignet.²³ Dennoch sollen die Daten im Folgenden noch ein wenig genauer analysiert werden, da man weitere Erkenntnisse aus dem Vergleich gewinnen kann.

Vergleich der einzelnen Datensätze. Betrachtet man die in Tabelle 5.2 angegebenen Werte, so kommt man zu dem Schluss, dass mit dem Modell von Gao u. a. die experimentellen Werte am besten wiedergegeben werden können. Aufgrund dieser Werte, die ja lediglich den Mittelwert über alle Datensätze widerspiegeln, kann man allerdings nicht beurteilen, ob das genannte Modell generell zu bevorzugen ist. Daher sind in Tabelle 5.3 beispielhaft die mittleren relativen Abweichungen bei der Vorausberechnung der Partialbeladungen der jeweiligen organischen Komponente für die einzelnen Datensätze gegenübergestellt.²⁴ Anhand der Tabelle wird einerseits deutlich, dass das Modell von Gao u. a. nicht in jedem Fall am besten geeignet ist. Andererseits ist gut zu erkennen, dass meist starke Schwankungen zwischen den einzelnen Datensätzen bei Betrachtung eines Modells auftreten; für das Modell von Manes ermittelt man beispielsweise Abweichungen zwi-

²³Man kann durchaus die Auffassung vertreten, dass im vorliegenden Anwendungsfall ein Gemischmodell auch dann als „für die Praxis geeignet“ eingestuft werden kann, wenn zumindest die Berechnung der Partialbeladung der organischen Komponente gut gelingt; auf eine derartige Betrachtungsweise ist zum Beispiel das Modell von Ye u. a. ausgerichtet. Will man jedoch das Gesamtsystem beschreiben – und dies sollte das Ziel einer jeden wissenschaftlichen Arbeit sein –, so muss man alle Teilsysteme hinreichend genau beschreiben können; im vorliegenden Fall also auch die Adsorption des Wasserdampfes.

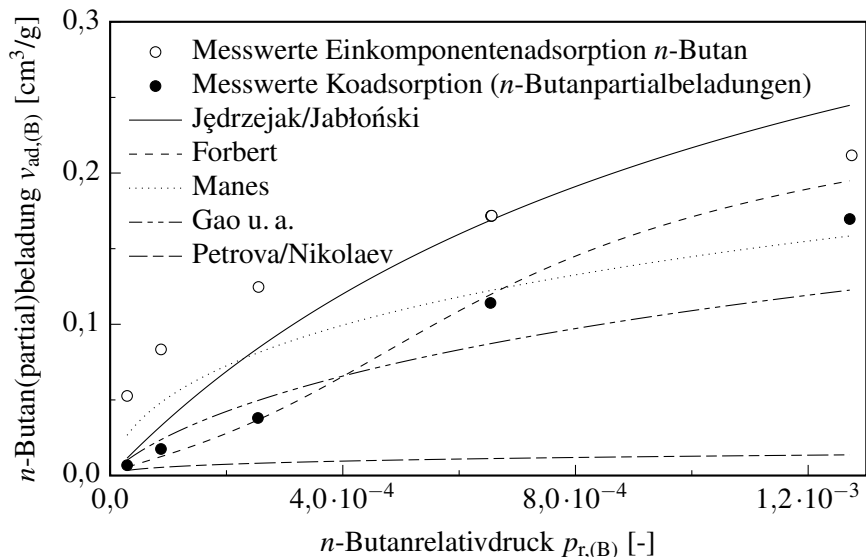
²⁴Es wurden nur die Daten berücksichtigt, bei denen die Bedingung $\theta_{(W),EKA} \geq 0,5$ erfüllt war. Die Datensätze von Russel und LeVan (Ethan/Propan) sind in Tabelle 5.3 nicht mit aufgeführt, weil die Autoren die Koadsorption nur bei einer relativen Feuchte von 50 % untersuchten, was einem Porenfüllungsgrad von $\theta_{(W),EKA} \approx 0,34$ entspricht.

Tabelle 5.3. Isothermenmodelle zur Vorausberechnung des Koadsorptionsgleichgewichts: Vergleich der mittleren relativen Abweichung der einzelnen Datensätze bezüglich $\theta_{(W),EKA} \geq 0,5$ (alle Angaben in [%])

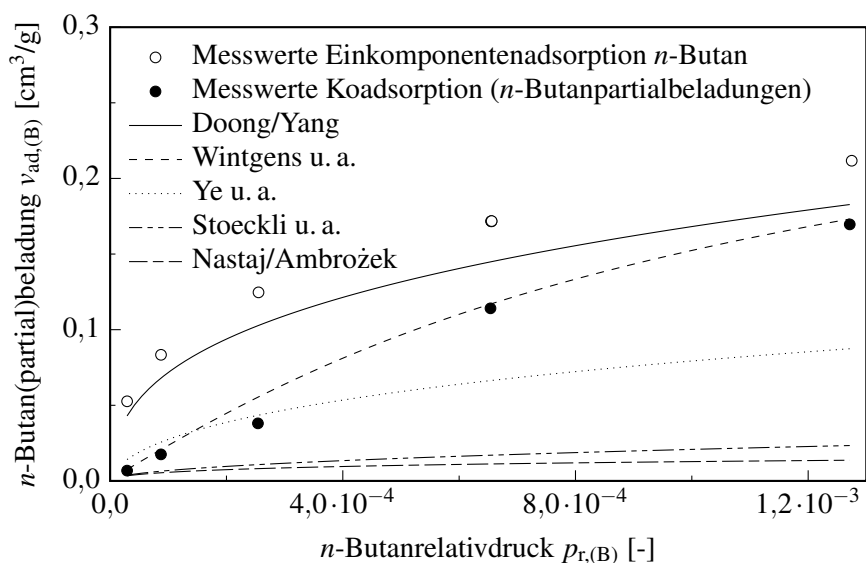
| Modell | Datensatz | | | | | | | | |
|---------------------|-----------|------------|---------------|-----------|----------|-----------|---------------|---------------------------|-------------------------------|
| | Toluen | | | | Benzen | | | | |
| | Gao u. a. | Knop u. a. | Okazaki u. a. | Ripperger | Cal | Gao u. a. | Okazaki u. a. | Gao u. a. (Chloroform) | Neitsch (<i>n</i> -Butan) |
| Petrova/Nikolaev | 86 | 74 | 74 | 95 | 88 | 79 | 95 | 70 | 84 |
| Manes | 17 | 70 | 11 | <u>11</u> | <u>8</u> | 32 | 51 | 44 | 225 |
| Doong/Yang | 29 | 31 | 43 | 86 | 52 | 122 | 177 | 83 | 609 |
| Jędrzejak/Jabłoński | 29 | <u>21</u> | 10 | 21 | 60 | 44 | 83 | 93 | 344 |
| Forbert | 16 | 38 | 11 | 60 | 35 | 39 | 19 | 68 | 53 |
| Stoeckli u. a. | 59 | 44 | 30 | 89 | 68 | 61 | 88 | 53 | 79 |
| Wintgens u. a. | 24 | 35 | 9 | 40 | 15 | 27 | <u>17</u> | 46 | <u>53</u> |
| Nastaj/Ambrożek | 17 | 43 | 38 | 22 | 93 | 79 | 95 | 70 | 84 |
| Gao u. a. | <u>10</u> | 34 | <u>6</u> | 13 | 10 | <u>7</u> | 20 | <u>30</u> | 86 |
| Ye u. a. | 10 | 26 | 13 | 23 | 11 | 32 | 34 | 87 | 74 |
| <i>bester Wert</i> | 10 | 21 | 6 | 11 | 8 | 7 | 17 | 30 | 53 |

schen 8 % und 225 %. Für den Praktiker folgt hieraus, dass er sich nicht auf die Anwendung eines bestimmten Modells verlassen bzw. beschränken kann. Dies führt – im Zusammenhang mit den Feststellungen im vorherigen Absatz – wiederum zu der Aussage, dass es nicht möglich ist, das Koadsorptionsgleichgewicht *a priori* vorauszuberechnen. Man ist also derzeit unbedingt auf die Messung des Gemischgleichgewichtes angewiesen, wenn man beispielsweise das Durchbruchverhalten der beiden Komponenten simulieren will. Aus Tabelle 5.3 kann jedoch noch eine weitere wichtige Erkenntnis gewonnen werden. Vergleicht man die Werte für die vier bisher untersuchten organischen Komponenten, so wird deutlich, dass eine Vorausberechnung um so besser gelingt, je schwerer die Komponente flüchtig ist, d. h. je höher der Siedepunkt der organischen Komponente liegt ($\vartheta_{S,(Toluen)} > \vartheta_{S,(Benzen)} > \vartheta_{S,(Chloroform)} > \vartheta_{S,(B)}$). Bedenkt man hierbei, dass eine Beeinflussung der Adsorption der jeweiligen organischen Komponente durch den Wasserdampf um so schwächer ist, je schwerer die organische Komponente flüchtig ist [173,210], so kommt man einmal mehr zu dem Schluss, dass die Beeinflussung der Adsorption der organischen Komponente in nur unzureichendem Maße in den Modellen berücksichtigt wird.

Ein grafisches Beispiel. Um abschließend und in Ergänzung zu den bisherigen Betrachtungen die extremen Unterschiede bei der Anwendung der Modelle nochmals klar hervorzuheben, werden die Modelle in Abbildung 5.9 anhand eines konkreten Beispiels miteinander verglichen. Dargestellt ist in dieser Grafik die Partialisotherme von *n*-Butan bei dessen Gemischadsorption mit Wasserdampf an der Aktivkohle G-BAC bei einer relativen Feuchte von 75 %. Es ist gut zu erkennen, dass mit einigen Modellen viel zu hohe, mit anderen Modellen viel zu niedrige *n*-Butanbeladungen vor-



(a) Die Modelle von Jędrzejak und Jabłoński, Forbert, Manes, Gao u. a. sowie Petrova und Nikolaev



(b) Die Modelle von Doong und Yang, Wintgens u. a., Ye u. a., Stoeckli u. a. sowie Nastaj und Ambrożek

Abbildung 5.9. Isothermenmodelle zur Vorausberechnung des Koadsorptionsgleichgewichts: Vergleich der Modelle am Beispiel der *n*-Butanpartialisotherme bei der Koadsorption von *n*-Butan und Wasserdampf an der Aktivkohle G-BAC bei einer relativen Feuchte von $U = 75\%$

ausberechnet werden. Teilweise wird der Einfluss des Wasserdampfes also stark unterschätzt und teilweise wird er deutlich überschätzt. Einzig mit den Modellen von Forbert und von Wintgens u. a. gelingt eine zufrieden stellende Vorausberechnung – wohlgemerkt: in diesem speziellen Beispiel.

Wie der Vergleich der experimentellen mit den theoretischen Werten gezeigt hat, ist es zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht möglich, das Gleichgewicht der Koadsorption von Wasserdampf und mit Wasser nichtmischbaren organischen Komponenten vorauszuberechnen. Die wahrscheinlichste Ursache für das Auftreten der sehr deutlichen Abweichungen ist eine nicht hinreichend genaue Berücksichtigung der unterschiedlichen Adsorptionsmechanismen von unpolaren organischen Komponenten auf der einen und des Wasserdampfes auf der anderen Seite. Im nächsten Abschnitt werden daher einige Überlegungen zum Mechanismus der Koadsorption vorgestellt.

5.5 Überlegungen zu den Mechanismen der Koadsorption

Sucht man in der Literatur nach Modellvorstellungen zum Mechanismus der Koadsorption, so findet man in der Regel lediglich die Aussagen, dass es bei einer Zweikomponentenadsorption zur Verdrängung einer der beiden Komponenten durch die jeweils andere kommt, dass die organischen und die Wasserdampfmoleküle um dieselben Adsorptionsplätze konkurrieren (siehe Forbert [117]) und dass Porenblockierungen auftreten können (siehe z. B. [71,109]). Ausführlichere Betrachtungen, wie sie für die Adsorption einer einzelnen Komponente üblich sind (siehe z. B. Abschnitt 3.3.2 und Abschnitt 4.1), sind derzeit nur aus einer Arbeit von Márban und Fuertes [226] bekannt.²⁵ Daher soll im Folgenden eine mehr ins Detail gehende Theorie zum Mechanismus der Koadsorption vorgestellt werden. Sie basiert einerseits auf den Erkenntnissen, die in der vorliegenden Arbeit gewonnen wurden, stützt sich andererseits aber auch auf die Auswertung und Interpretation der verfügbaren Literaturdaten. Ebenso wie bei der Darstellung der Ergebnisse zur Dynamik der Wasserdampfadsorption in Abschnitt 5.3.2 wird zwischen der Adsorption bei niedrigen und hohen relativen Feuchten unterschieden.²⁶

5.5.1 Adsorption bei einer niedrigen relativen Feuchte

Wie man den Ausführungen in Abschnitt 5.3.2 entnehmen kann, kommt es bei niedrigen relativen Feuchten zu einer Verdrängung des Wasserdampfes durch das *n*-Butan. Die Wassermoleküle müssen folglich einige der Adsorptionsplätze – mit hoher Wahrscheinlichkeit die PAC – früher besetzen als die *n*-Butanmoleküle. Eine einfache Erklärung hierfür würden die Diffusionsgeschwindigkeiten der beiden Komponenten liefern: Da die Wassermoleküle kleiner sind als die *n*-Butanmoleküle – und auch kleiner als jedes andere organische Molekül – diffundieren sie schneller

²⁵Hierzu ist anzumerken, dass die Autoren die Adsorption an Monolithstrukturen und nicht die Adsorption im Festbett untersuchten, so dass die Ergebnisse der Arbeit – aufgrund der unterschiedlichen Strömungsverhältnisse – und folglich auch die entwickelten Modellvorstellungen möglicherweise nicht direkt auf die vorliegende Arbeit übertragbar sind.

²⁶Im Weiteren wird der besseren Lesbarkeit wegen zwischen der Adsorption bei hohen und niedrigen relativen Feuchten unterschieden, obwohl dies nicht ganz korrekt ist, denn nicht die relative Feuchte sondern die Beladbarkeit der Aktivkohle mit Wasserdampf ist für die auftretenden Phänomene ausschlaggebend. Letztere kann, in Abhängigkeit von der Porenstruktur, auch bei niedrigen relativen Feuchten sehr hoch sein, z. B. bei Kohlenstoffmolekularsieben.

durch die Aktivkohle und besetzen die PAC noch bevor das *n*-Butan dort adsorbiert werden kann. Ob es auch schon zu einer Clusterbildung an den PAC kommt, kann nicht mit Bestimmtheit gesagt werden; vorstellbar wäre es in jedem Fall. Wird nun das *n*-Butan an der Oberfläche der Aktivkohle gebunden, so treten zwei Effekte auf, die die Adsorption des Wasserdampfes beeinflussen. Einerseits wird infolge der *n*-Butanadsorption Wärme frei und die Temperatur in der Schüttung steigt an. Diese Temperaturerhöhung, die mit steigender *n*-Butankonzentration stärker wird, führt dazu, dass ein Teil der bereits adsorbierten Wassermoleküle wieder desorbiert wird; möglicherweise zerfallen durch die Temperaturerhöhung auch die Cluster, die sich an den funktionellen Gruppen gebildet haben. Andererseits kann es, in Abhängigkeit von der Bindungsstärke der Wassermoleküle an die PAC, zu einer „echten“ Verdrängung des Wassers kommen, d. h. die *n*-Butanmoleküle besetzen Adsorptionsplätze, die bisher vom Wasser beansprucht wurden. Letzteres beinhaltet, dass die Bindung der *n*-Butanmoleküle an die Aktivkohleoberfläche stärker sein muss als die Bindung der Wassermoleküle an die PAC, was für die nachfolgenden Betrachtungen zur Koadsorption bei hohen Feuchten von Bedeutung ist.

Experimentell ließe sich dies überprüfen, indem man mit organischen Komponenten unterschiedlicher Flüchtigkeit arbeitet. Die Verwendung schwerer flüchtiger Komponenten sollte zu einer stärkeren Verdrängung des Wasserdampfes von den PAC führen, da schwerer flüchtige Komponenten stärker an die Aktivkohle gebunden werden als leicht flüchtige. Möglicherweise lässt sich auf diese Weise auch feststellen, wie stark die Bindung des Wasserdampfes an die PAC ist; man könnte vielleicht sogar zwischen verschiedenen Arten von PAC unterscheiden. Außerdem ließe sich der Effekt eventuell nutzen, um die Konzentration an PAC zu bestimmen. In einer Arbeit von Russel und LeVan [313] wird eben dieser Aspekt angesprochen und die ermittelten Ergebnisse scheinen durchaus realistisch zu sein (demnach beträgt der Anteil der PAC an der gesamten inneren Oberfläche der untersuchten Aktivkohle etwa 6 %). Führt man derartige Untersuchungen durch, sollte man aber unbedingt im Hinterkopf behalten, dass die Adsorptionsenergie der organischen Komponente stark von der Porenweite abhängig ist. Eine Abhängigkeit der Verdrängung der an den PAC adsorbierten Wassermoleküle von der Porenweite wäre die logische Konsequenz.

5.5.2 Adsorption bei einer hohen relativen Feuchte

Bei der Darstellung der Versuchsergebnisse zur Dynamik der Koadsorption wurde aufgezeigt, dass es mit zunehmender Feuchte zu einer Verdrängung des *n*-Butans durch den Wasserdampf kommt. Es wurde auch ausgeführt, dass am Beginn der Versuche eine Verdrängung des Wasserdampfes durch das *n*-Butan erfolgt und zwar bei allen untersuchten Gemischzusammensetzungen. In Verbindung mit den obigen Überlegungen zum Mechanismus der Koadsorption bei niedrigen Feuchten lassen die experimentellen Ergebnisse nur den Schluss zu, dass anfangs das *n*-Butan, später jedoch der Wasserdampf stärker gebunden wird. Es stellt sich die Frage, warum es zu dieser Umkehr kommt. Eine Möglichkeit, diese Frage zu beantworten, ergibt sich, wenn man annimmt, dass der Adsorptionsmechanismus des Wasserdampfes bei niedrigen Feuchten eine anderer ist als bei hohen Feuchten: Während im ersten Fall ausschließlich eine Adsorption an den PAC auftritt, setzt im zweiten Fall zusätzlich eine Clusteradsorption in den Mikroporen ein. Im Detail könnte man sich den Prozess wie folgt vorstellen. Zunächst kommt es zur Bindung der Wassermoleküle an die funktionellen Gruppen. Daran schließt sich die Adsorption des *n*-Butans in den Poren der Aktivkohle an, die mit einer (teilweisen) Verdrängung der an den PAC gebundenen Wassermoleküle einhergeht. Parallel zur *n*-Butanadsorption werden sich in den Poren Wassercluster bilden, wobei diese Clusterbildung jedoch stark davon abhängig sein wird, wie weit die jeweilige Pore

bereits mit n -Butan gefüllt ist. Berücksichtigen muss man hierbei nämlich den Mechanismus der n -Butanadsorption. Wie in Abschnitt 4.1 dargestellt wurde, erfolgt die Adsorption des n -Butans schichtweise, d. h. das n -Butan wird zunächst an den Porenwänden gebunden und in Abhängigkeit von der Porenweite und vom Partialdruck des n -Butans kommt es anschließend zur Adsorption in einer zweiten und dritten Schicht bis die (Mikro-)Pore schließlich vollständig gefüllt ist. Tritt letztgenannter Fall ein, so besteht nicht die Möglichkeit einer Clusterbildung; ist die Pore jedoch noch nicht vollständig gefüllt, so können die Wassermoleküle Cluster bilden, deren Adsorption dann dazu führt, dass das bereits adsorbierte n -Butan durch das Wasser verdrängt wird.²⁷ Im Experiment sollte folglich zu beobachten sein, dass die Verdrängung des n -Butans mit zunehmender n -Butankonzentration bei gleicher relativer Feuchte immer schwächer ausfällt, da die Poren bei hohen n -Butankonzentrationen besser gefüllt werden als bei niedrigen; genau dieser Trend tritt in den Versuchen auf (siehe Abbildung 5.1, S. 123). Außerdem sollte man feststellen können, dass das n -Butan selbst bei sehr hohen relativen Feuchten und gleichzeitig sehr niedrigen n -Butankonzentrationen nicht mehr vollständig durch das Wasser verdrängt werden kann, weil die engsten Poren bereits bei sehr geringen n -Butankonzentrationen mit n -Butan ausgefüllt werden. Die logische Konsequenz wäre, dass man im Experiment bei hohen relativen Feuchten n -Butanpartialisothermen ermittelt die einem Typ-IV-Verlauf folgen; das untere Plateau im Typ-IV-Verlauf entspräche dabei der Menge an nicht mehr desorbierbarem n -Butan. Auch dieser Effekt wurde im Experiment beobachtet (siehe Abbildung 5.5, S. 130).²⁸ Und schließlich sollte, bedingt durch die Füllung der Poren mit n -Butan, eine Verschiebung des Anstiegsbeginns der Wasserdampfpartialisotherme hin zu höheren relativen Feuchten auftreten – analog zur Verschiebung des Anstiegsbeginns bei der Einkomponentenadsorption des Wasserdampfes bei Zunahme der mittleren Mikroporenweite (vgl. Abschnitt 3.3.2 bzw. Abschnitt 3.4.7.3). Wie man der Abbildung 5.7 auf Seite 133 entnehmen kann, stimmen auch in diesem Punkt Modellvorstellung und experimentelle Ergebnisse überein.

Fraglich ist, ob die Kinetik der Clusterbildung bei der Gleichgewichtseinstellung eine entscheidende Rolle spielt, ob also z. B. eine sehr schnell ablaufende Clusterbildung dazu führen kann, dass es in einer Pore, die prinzipiell vollständig mit n -Butan gefüllt werden könnte, zu einer Verdrängung des n -Butans kommt. Treten derartige Effekte auf, so würde man in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen (Kontaktzeit, Strömungsverhältnisse) möglicherweise unterschiedliche Partialbeladungen bestimmen. Man stünde in diesem Falle vor einem schwerwiegenden Problem in Bezug auf die Entwicklung eines Modells zur Vorausberechnung des Gleichgewichtszustandes, denn man käme nicht umhin die Dynamik/Kinetik des Prozesses, d. h. dessen Abhängigkeit von der Zeit, im Isothermenmodell zu berücksichtigen. Für eine Vorausberechnung müssten demzufolge die Mechanismen der Clusterbildung (Assoziationskinetik)

²⁷Die Modellvorstellung impliziert somit, dass die Wassercluster stärker adsorbiert werden, als die n -Butanmoleküle. Bewahrheitet sich diese Hypothese, so steht sie im Widerspruch zu der von Márban und Fuertes [226] vertretenen Auffassung, dass bei der Adsorption der n -Butanmoleküle die Bindungen innerhalb des Cluster geschwächt oder gar zerstört werden. Eventuell ist aber die Größe der Cluster entscheidend, so dass der Widerspruch nicht so groß ist, wie er erscheinen mag. Bekannt ist nämlich, dass die Bindungen innerhalb eines großen Clusters stärker sind als innerhalb eines kleinen (kooperative Effekte [220]). Da Márban und Fuertes ein sehr engporiges Aktivkohlematerial untersuchten (kleine Cluster), in der vorliegenden Arbeit jedoch mit einer vergleichsweise weitporigen Aktivkohle gearbeitet wurde (größere Cluster), wird der scheinbare Widerspruch aufgehoben.

²⁸Die Abhängigkeit der Verdrängung des n -Butans von der Porenweite würde auch erklären, warum Márban und Fuertes bei dem von ihnen verwendeten sehr engporigen Aktivkohlematerial keinerlei Verdrängungseffekt beobachten, obwohl sie bei ähnlich niedrigen n -Butankonzentrationen arbeiten. Interessant ist hierbei, dass in diesen Versuchen weder eine Verdrängung des n -Butans durch den Wasserdampf noch umgekehrt auftritt. Untersuchungen zum Einfluss der Porenstruktur auf die Koadsorption könnten daher eventuell entscheidend zur Klärung noch offener Fragen zum Mechanismus der Koadsorption beitragen.

bekannt und im Modell explizit beschreibbar sein. Wie man den Ausführungen zur Wasserdampfadsorption entnehmen kann, ist die Clusteradsorption allerdings ein Prozess, der von der Porenweite abhängig ist. Im Gemischisothermenmodell wäre folglich auch die Porenweitenverteilung zu berücksichtigen. Die Beschreibung bzw. Vorausberechnung des Koadsorptionsgleichgewichts wäre somit um ein Vielfaches komplexer als bisher angenommen.

Ob der Koadsorption von Wasserdampf und organischen Komponenten tatsächlich der eben beschriebene Mechanismus zugrunde liegt, muss durch weitere Experimente geklärt werden, wobei vor allem die Temperaturabhängigkeit der Adsorption und der Einfluss der Porenstruktur genauer zu untersuchen wären. Denn alternativ wäre auch eine alleinige Clusterbildung an den funktionellen Gruppen vorstellbar, bei der jedoch Temperatureffekte wahrscheinlich eine sehr wichtige Rolle spielen würden. Die obigen Betrachtungen sollten lediglich eine Möglichkeit der Interpretation der hier ermittelten Versuchsergebnisse aufzeigen und Ansätze für zukünftige Arbeiten liefern.

5.6 Zusammenfassung

Ziel der theoretischen Arbeiten zur Koadsorption von Wasserdampf und n -Butan an trockener Aktivkohle war es, zum einen ein besseres Verständnis für die Mechanismen, die der Koadsorption zugrunde liegen, zu gewinnen, und zum anderen sollte die Modellierung des Gleichgewichts genauer betrachtet werden. Aus experimenteller Sicht war dafür ein Datensatz bestehend aus Durchbruchkurven und Gleichgewichtsdaten zu ermitteln. Die wichtigsten Ergebnisse der experimentellen und theoretischen Untersuchungen sind im Folgenden nochmals zusammengefasst.

Adsorptionsdynamik – Interpretation der Durchbruchkurven. Die Untersuchungen zur Dynamik der Koadsorption bestätigten viele der Beobachtungen, von denen in der Literatur bereits berichtet wurde. Als Beispiele seien hier der früherer Durchbruch des n -Butans im Vergleich zu dessen Einkomponentenadsorption, die Verdrängung des n -Butans durch den Wasserdampf bei hohen Feuchten sowie die Verdrängung des Wasserdampfes durch n -Butan bei niedrigen Feuchten genannt. Da erstmals umfangreichere systematische Untersuchungen zur Koadsorption an trockener Aktivkohle durchgeführt wurden, konnte – über die bisher vorliegenden Erkenntnisse hinausgehend – festgestellt werden, dass die Verdrängung des n -Butans einerseits mit steigender Feuchte immer stärker wird, dass sie andererseits jedoch bei hohen n -Butankonzentrationen weniger deutlich ausgeprägt ist. Weiterhin weisen die experimentellen Ergebnisse aus, dass es innerhalb eines einzigen Versuches sowohl zu einer Verdrängung des Wasserdampfes durch das n -Butan als auch zu einer Verdrängung des n -Butans durch den Wasserdampf kommen kann; von ähnlichen Ergebnissen wurde bisher nur im Zusammenhang mit der Untersuchung der Koadsorption von Wasserdampf und Methanol, also einer mit Wasser mischbaren organischen Komponente, berichtet (siehe Németh u. a. [250]). Im Zusammenhang mit der Deutung dieses Phänomens wurde ebenfalls aufgezeigt, dass es unbedingt erforderlich ist, neben den DBK auch die Temperatur in oder zumindest kurz hinter der Schüttung zu messen, um Fehlinterpretationen bei der Auswertung der Experimente zu vermeiden.

Gleichgewicht – Analyse der Partialisothermen. Auf Grundlage der Auswertung der Durchbruchkurven wurde ein Satz Gemischisothermen bestimmt. Die Auswertung dieses Datensatz-

zes brachte ein überraschendes Ergebnis, und zwar wurde deutlich, dass sich der Charakter der *n*-Butanpartialisotherme grundlegend verändert, wenn man die Feuchte des Gasstromes erhöht; es kommt zu einem Übergang von dem für unpolare organische Adsorptive typischen Typ-I-Verlauf hin zu einem Typ-IV-Verlauf. Soweit bekannt wurde in der Literatur von einem derartigen Phänomen für den Fall der Koadsorption an trockener Aktivkohle bisher noch nicht berichtet; vergleichbare Ergebnisse findet man, soweit bekannt, nur in zwei älteren Arbeiten von Bering und Serpinsky [38,39] zur Koadsorption von Wasserdampf und Chlorethan an einer mit Chlorethan vorbeladenen Aktivkohle. Dass dieses Phänomen bisher nur sehr selten beobachtet wurde, ist wahrscheinlich dadurch bedingt, dass in der Regel mit wesentlich schwerer flüchtigen organischen Komponenten, wie z. B. Benzen oder Toluol, gearbeitet wurde. Ein zweites, ebenfalls überraschendes Ergebnis war, dass es bei der Koadsorption von Wasserdampf und *n*-Butan unter bestimmten Umständen zu einer reversiblen Selektivitätsumkehr kommen kann. Diese reversible Selektivitätsumkehr stellt sich wie folgt dar. Während bei niedrigen *n*-Butankonzentrationen und niedrigen Feuchten das *n*-Butan bevorzugt adsorbiert wird, kann bei niedrigen *n*-Butankonzentrationen und hohen Feuchten der Wasserdampf besser gebunden werden. Erhöht man jedoch die *n*-Butankonzentration so wird das *n*-Butan wieder bevorzugt adsorbiert, und zwar auch bei sehr hohen relativen Feuchten. Trotz intensiver Recherche konnte in der Literatur keine Arbeit gefunden werden, in der von ähnlichen Ergebnissen berichtet wurde.

Gleichgewichtsmodellierung. Die Gleichgewichtsmodellierung führte zu der für den Anwender unbefriedigenden Aussage, dass man mit keinem der elf bisher publizierten Gemischisothermenmodelle in der Lage ist, das Koadsorptionsgleichgewicht mit hinreichender Genauigkeit vorauszuberechnen. Diese Einschätzung stützt sich nicht nur auf den in der vorliegenden Arbeit ermittelten Datensatz, sondern basiert auf der Auswertung aller im Rahmen der Literaturrecherche gefundenen Datensätze zur Koadsorption an trockener Aktivkohle. Am ehesten können noch das Modell von Gao u. a., das Modell von Wintgens u. a. sowie das Modell von Forbert empfohlen werden; auch das Modell von Ye u. a. ist hier zu nennen, wobei jedoch zu betonen ist, dass mit diesem Modell nur die Partialbeladungen für die organische Komponente berechnet werden können. Die Entwicklung eines neuen Modells wäre zwar sicher wünschenswert gewesen, wurde jedoch aus den im nächsten Absatz genannten Gründen zurückgestellt. Einige wichtige Erkenntnisse, denen in zukünftigen Arbeiten Beachtung geschenkt werden sollte, konnten dennoch gewonnen werden. So fiel bei der Analyse der Berechnungsergebnisse beispielsweise auf, dass die Vorausberechnung der Wasserdampfpartialbeladung mit allen Gemischmodellen wesentlich schlechter gelingt, als die Berechnung der Partialbeladung der jeweiligen organischen Komponente; man sollte daher in Zukunft stärker als bisher darauf achten, dass auch die Wasserdampfadsorption möglichst genau durch das Modell wiedergegeben wird. Außerdem war festzustellen, dass eine Vorausberechnung der Partialbeladungen der organischen Komponente um so besser gelingt, je schwerer die Komponente flüchtig ist. Da die Beeinflussung der Adsorption einer organischen Komponente durch den Wasserdampf mit abnehmender Flüchtigkeit ebenfalls abnimmt, sollte man in zukünftigen Arbeiten das Augenmerk stärker auf die Untersuchung leicht flüchtiger Komponenten richten.

Mechanismus. Aufbauend auf der Literaturlauswertung und den neu gewonnenen Erkenntnissen wurde eine Theorie zum Mechanismus der Koadsorption entwickelt, mit deren Hilfe die auftretenden Phänomene, wie z. B. die Umkehr der Verdrängung, erklärt werden können. Im Wesentlichen basiert diese Theorie auf der Vermutung, dass das Gleichgewicht der Koadsorption entscheidend durch den Vorgang der Bildung von Wasserclustern beeinflusst wird. Die Clusterbildung führt demnach zu einer Verdrängung bereits adsorbierter *n*-Butanmoleküle, wobei die Stärke des Verdrängungseffektes davon abhängig ist, ob eine Pore bereits vollständig gefüllt ist oder nicht. Nur wenn die Pore *nicht* vollständig gefüllt ist, kann es zur Clusterbildung und zur Verdrängung des *n*-Butans durch den Wasserdampf kommen.

Man kann somit festhalten, dass die gesteckten Ziele weitestgehend erreicht wurden und dass eine Reihe neuer Erkenntnisse gewonnen werden konnte. Wichtig ist außerdem, dass anhand der Ergebnisse deutlich wird, dass die dynamische Festbettmethode die Möglichkeit bietet, mit vergleichsweise einfachen experimentellen Mitteln die Mechanismen der Koadsorption genauer zu erforschen. Welche Aspekte in Zukunft eingehender zu untersuchen wären, soll abschließenden in einem kurzen Ausblick dargestellt werden.

5.7 Ein kurzer Ausblick auf zukünftige experimentelle Arbeiten

In den bisherigen Ausführungen wurde mehrfach angedeutet, dass zukünftig noch eine ganze Reihe von experimentellen Arbeiten wünschenswert wären. Der besseren Übersichtlichkeit wegen sind die wichtigsten Aspekte im Folgenden stichpunktartig zusammengefasst. Um dem Leser eine erste Einschätzung der Bedeutung des jeweiligen Aspektes zu ermöglichen, wird angegeben, welche Untersuchungen bisher durchgeführt wurden und welche Fragen durch die weiteren Arbeiten unter anderem geklärt werden könnten. Die Angaben beziehen sich ausschließlich auf die Koadsorption an trockener Aktivkohle; Anmerkungen zum Durchbruchverhalten sind in der Regel auf die Aufnahme beider DBK bis zum Erreichen eines stabilen Gleichgewichtszustandes bezogen.

- **Einfluss der Konzentration an funktionellen Gruppen**

Aktueller Stand: Bisher wurde nur festgestellt, dass die Adsorption von organischen Komponenten stärker beeinflusst wird, wenn die Aktivkohle viele funktionelle Gruppen aufweist [230]. Angaben zur Partialbelastung des Wasserdampfes fehlen ebenso wie Angaben zum Durchbruchverhalten der beiden Komponenten.

Mögliche Aussagen: Durch die Untersuchungen zur Koadsorption könnte eventuell geklärt werden, ob der Einkomponentenadsorption des Wasserdampfes tatsächlich zwei verschiedene Adsorptionsmechanismen zugrunde liegen (Clusterbildung an PAC, Clustersorption in Mikroporen).

- **Einfluss der Porenweite/Porenweitenverteilung**

Aktueller Stand: Systematische Untersuchungen, beispielsweise mit Aktivierungsreihen, sind derzeit nicht bekannt.

Mögliche Aussagen: Anhand der experimentellen Daten könnte geklärt werden, ob die Verwendung sehr engporiger Aktivkohlen für bestimmte Anwendungen, wie z. B. die Adsorption organischer Komponenten im Spurenkonzentrationsbereich, möglicherweise günstiger ist als die Verwendung weitporiger Aktivkohlen (vgl. die Ergebnisse von Márban und Fuerter [226] mit den hier ermittelten). Darüber hinaus könnten eventuell weitere Erkenntnisse zum Mechanismus der Koadsorption gewonnen werden.

- **Einfluss der Flüchtigkeit der organischen Komponente**

Aktueller Stand: Umfassender wurde bislang nur der Einfluss der Flüchtigkeit auf das 1 %-Durchbruchverhalten der organischen Komponente untersucht [210]. Datensätze zum Koadsorptionsgleichgewicht (Partialbeladungen der organischen Komponente *und* des Wasserdampfes) sind derzeit kaum verfügbar; darüber hinaus sind diese Datensätze auf die drei organischen Komponenten Benzen [58,271], Toluol [184,271,303] und *n*-Butan [vorliegende Arbeit] beschränkt.

Mögliche Aussagen: Die Arbeiten würden beispielsweise Aussagen darüber liefern, unter welchen Bedingungen eine Verdrängung der organischen Komponente durch den Wasserdampf auftritt. Eine Verknüpfung mit Untersuchungen zum Einfluss der Porenweite bzw. zum Einfluss der PAC-Konzentration wäre hier wünschenswert.

- **Einfluss der Temperatur**

Aktueller Stand: Bisher sind nur eine Untersuchung an mikroporöser [45] und eine an mikro-/ mesoporöser Aktivkohle [72] bekannt.

Mögliche Aussagen: Die Ergebnisse könnten unter anderem herangezogen werden, um zu überprüfen, ob in den bekannten bzw. in neu entwickelten Gemischisothermenmodellen die Temperaturabhängigkeit der Adsorption korrekt berücksichtigt wird.

- **Einfluss der Kontaktzeit (Volumenstrom, Reaktordurchmesser, Schütthöhe)**

Aktueller Stand: Es sind keine derartigen Untersuchungen bekannt.

Mögliche Aussagen: Die Untersuchungen könnten zur Klärung der Frage beitragen, ob der Gleichgewichtszustand – wie im vorherigen Abschnitt postuliert – von den Strömungsbedingungen abhängig ist.

Für ein noch besseres Verständnis der Mechanismen der Koadsorption wären weiterhin Untersuchungen zum Einfluss der Vorbeladung und zum Einfluss der Ad-/Desorptionshysterese der Wasserdampfisotherme notwendig. Insbesondere zu letztgenanntem Thema ist nahezu kein Datenmaterial verfügbar, obwohl gerade dieses für die technische Anwendung von großer Bedeutung ist (siehe Russell und LeVan [313]). Der Einfluss der Vorbeladung wurde im Gegensatz dazu recht intensiv untersucht; jedoch a) nur für den Fall der Vorbeladung mit Wasserdampf und b) in der Regel nur in Bezug auf das Durchbruchverhalten (siehe z. B. [55,210,249]). Gleichgewichtsdaten sind bisher nur selten publiziert worden (siehe z. B. [206]) und Veröffentlichungen zum Durchbruchverhalten bei einer Vorbeladung mit der organischen Komponente sind nicht bekannt.

Neben diesen Arbeiten, die sich nur auf Untersuchungen zur Koadsorption von Wasserdampf und

mit Wasser nichtmischbaren organischen Komponenten beziehen, wären auch Untersuchungen zum Einfluss der Mischbarkeit (polare organische Komponenten) notwendig. Vor allem zur Koadsorption an trockener Aktivkohle ist nur sehr wenig Datenmaterial verfügbar [250].

Anhand des hier gegebenen Ausblicks wird gut deutlich, dass die vorliegende Arbeit nur ein erster, sehr kleiner Schritt ist, in dem Bemühen die Mechanismen der Koadsorption von Wasserdampf und organischen Komponenten aufzuklären. Eine ganze Reihe von Arbeiten sind noch notwendig, bevor man auch nur ein halbwegs umfassendes Verständnis der Mechanismen erlangt haben wird, welches dann aber auch dazu führen wird, dass technische Prozesse, die das hier behandelte Thema streifen oder in direktem Zusammenhang damit stehen, besser beherrschbar werden. Die Bearbeitung und Lösung der noch nicht geklärten Fragen bleibt diesen Arbeiten vorbehalten.

Bedeutung der Ergebnisse der Arbeit für die ingenieurtechnische Praxis

Um von den zahlreichen, mehr auf die theoretischen Grundlagen ausgerichteten Betrachtungen wieder auf die ingenieurtechnische Anwendung und speziell auf die Filtration von Innenraum- und Umgebungsluft zurückzukommen, sollen im Folgenden die für den Praktiker wichtigsten Ergebnisse nochmals zusammengefasst werden. Hierbei wird teilweise auch ausführlicher als bisher auf Aspekte eingegangen, die in den vorherigen Kapiteln lediglich kurz gestreift wurden, wie z. B. die Bedeutung der Ergebnisse für die Festlegung von Prüfnormen. Entsprechend der Einteilung der Arbeit wird auf die Wasserdampfadsorption und die Koadsorption von *n*-Butan und Wasserdampf getrennt voneinander eingegangen.

6.1 Adsorption von Wasserdampf an Aktivkohle

Aus den umfangreichen Ausführungen zur Wasserdampfadsorption in Kapitel 3 dürften für den Praktiker vor allem die in Abschnitt 3.3.1 angegebene Klassifizierung von Wasserdampfisothermenverläufen und die in Abschnitt 3.4 vorgestellten Isothermenmodelle von Interesse sein.

Die *Isothermenklassifikation* kann, wie anhand mehrerer Beispiele demonstriert wurde, für einen Vergleich unterschiedlicher Aktivkohlen bezüglich der Strukturmerkmale dieser Aktivkohlen herangezogen werden. Bei sehr hydrophoben Aktivkohlen liefert ein derartiger Vergleich dieselben Aussagen wie die Analyse der üblicherweise aufgenommenen Stickstoffisotherme. Vor allem für kleinere Unternehmen könnte diese Parallele zwischen der Auswertung von Wasserdampfisothermen einerseits und Stickstoffisothermen andererseits interessant sein, da die Messung von Wasserdampfisothermen – sofern man nicht auf hochgenaue Messungen angewiesen ist – wesentlich kostengünstiger erfolgen kann (vgl. Abschnitt 2.2). Sollen jedoch stark oxidierte Aktivkohlen charakterisiert werden, so ist davon abzuraten, sich einzig und allein auf die Analyse der Wasserdampfisotherme zu beschränken, da der Einfluss der Porenstruktur (mittlere Porenweite, Porenweitenverteilung) und der Einfluss der funktionellen Oberflächengruppen nicht eindeutig voneinander getrennt werden können. Die Aufnahme von Wasserdampfisothermen sollte in diesem Falle lediglich als eine mögliche Ergänzung zu den Stickstoffsorptionsmessungen verstanden werden. Die *Isothermenmodelle* können für die Beschreibung experimenteller Gleichgewichtsdaten heran-

gezogen werden. Ausgehend vom WA-Modell (Abschnitt 3.4.3 bzw. Anhang F) ist die Ableitung beliebig komplizierter Isothermengleichungen möglich, mit denen experimentelle Daten sehr genau beschrieben werden können; in der Regel wird man jedoch bereits mit den drei einfachsten Modellen (CF, DS-1RC und CA) gute Ergebnisse erzielen. Das CF-Modell (Abschnitt 3.4.5) sowie die daraus abgeleiteten Modelle (CF-2, CFOW) können darüber hinaus zur Bestimmung der Konzentration an funktionellen Oberflächengruppen genutzt werden (Abschnitt 3.4.7.4). Das CA-Modell (Abschnitt 3.4.4) kann stattdessen für die Berechnung einer mittleren Mikroporenweite herangezogen werden (Abschnitt 3.4.7.3); die Anwendung dieses Modells sollte jedoch auf stark hydrophobe Aktivkohlen beschränkt bleiben. Ergänzend sei im Zusammenhang mit der Isothermenmodellierung auch auf die in Anhang D zu findende Übersicht zu den bisher publizierten und den in der vorliegenden Arbeit entwickelten Isothermenmodellen hingewiesen, die dem Praktiker bei der Wahl eines für einen bestimmten Anwendungsfall – beispielsweise für die Vorausberechnung von Koadsorptionsgleichgewichten – geeigneten Isothermenmodells hilfreich sein kann.

Trotz der eben genannten, für den Anwender überwiegend positiven Ergebnisse muss auch an die im Kapitel zu den experimentellen Arbeiten angesprochenen Probleme der Reproduzierbarkeit von Wasserdampfisothermenmessungen (Abschnitt 2.4.2.2) und die daraus abgeleiteten Empfehlungen für die Praxis (Abschnitt 2.4.5) erinnert werden. Die wahrscheinlich wichtigste, dort getroffene Aussage ist, dass die Gleichgewichtswerte möglichst nach einer Methode bestimmt werden sollten, die die Bedingungen im konkreten Anwendungsfall in guter Näherung widerspiegelt. Dies gilt insbesondere dann, wenn die Isothermendaten nicht nur zur Charakterisierung der Aktivkohlen sondern beispielsweise auch zur Simulation von Durchbruchkurven genutzt werden sollen.

6.2 Adsorption von Wasserdampf und *n*-Butan an Aktivkohle

Bezüglich der Koadsorption von Wasserdampf und *n*-Butan sind für die praktische Anwendung insbesondere die in Abschnitt 5.3 dargestellten experimentellen Ergebnisse zur Adsorptionsdynamik von Bedeutung, wie weiter unten noch aufgezeigt werden wird. Die Überlegungen zum Mechanismus der Koadsorption spielen demgegenüber derzeit nur eine untergeordnete Rolle. Sie könnten aber – sofern sich die in Abschnitt 5.5 aufgestellten Hypothesen als zutreffend erweisen – zukünftig von Interesse sein. Es sei beispielsweise an die Vermutung erinnert, dass der Gleichgewichtszustand eventuell durch die Kinetik der Clusterbildung der Wassermoleküle beeinflusst wird, was zur Folge hätte, dass es nicht möglich wäre, den Gleichgewichtszustand bei der Koadsorption allein aufgrund der Einkomponentenisothermendaten vorzuberechnen. In diesem Zusammenhang sei auch die wichtigste Aussage zur Modellierung des Koadsorptionsgleichgewichts erwähnt: Mit keinem der elf bisher publizierten Gemischmodelle gelingt eine hinreichend genaue Vorausberechnung des Gleichgewichtszustandes (siehe Abschnitt 5.4.2). Ob die in Anhang E zu findende Zusammenstellung der Gemischmodelle für den Anwender ebenso nützlich sein kann wie die Übersicht zu den Wasserdampfisothermenmodellen, ist daher fraglich.

Wie eingangs angedeutet, soll im Folgenden nochmals genauer auf die experimentellen Ergebnis-

se der Untersuchungen zur Adsorptionsdynamik eingegangen werden. Aus ingenieurtechnischer Sicht und speziell in Bezug auf die Raumlufthfiltration sind dabei vor allem folgende Aussagen von Interesse: Die Behinderung der n -Butanadsorption sowie die Verdrängung des n -Butans durch den Wasserdampf treten um so stärker zu Tage, je geringer die n -Butankonzentration ist; der im Experiment beobachtete Trend deutet darauf hin, dass eine Adsorption von n -Butan im Spurenkonzentrationsbereich ($x_{(B)} \ll 100$ ppm) bereits durch eine sehr geringe Menge adsorbierten Wasserdampfes sehr stark beeinflusst wird. Um eine Beeinflussung der Adsorption des n -Butans zu verhindern, muss also gewährleistet sein, dass man sich in der Wasserdampfisotherme möglichst noch unterhalb des Typ-V-Anstiegs aufhält.¹

Während die letzte Feststellung unter anderem Auswirkungen auf die Auswahl eines für die Luftfiltration geeigneten Adsorbens hat, ergeben sich aus der Erkenntnis, dass die Beeinflussung der n -Butanadsorption sowohl von der n -Butan- als auch von der Wasserdampfkonzentration sehr stark abhängig ist, Konsequenzen für die Festlegung von Richtlinien zur Prüfung adsorptiver Luftfilter. Diese beiden Aspekte sollen nachfolgend als Beispiele für die Praxisrelevanz der ermittelten Ergebnisse eingehender betrachtet werden.

Empfehlungen zur Aktivkohleauswahl. Da die in Abschnitt 3.3.1 zu findende Auswertung von Literaturdaten zum Gleichgewicht der Wasserdampfadsorption aufgezeigt hat, dass der Beginn des Anstiegs der Wasserdampfisotherme stark von der Porenweite abhängig ist, kann man zunächst einmal pauschal aussagen, dass die Adsorption des n -Butans weniger deutlich durch den Wasserdampf beeinflusst werden wird, wenn die gewählte Aktivkohle weitporiger ist.² Man muss jedoch ebenfalls bedenken, dass auch die Adsorption des n -Butans ein von der Porenweite abhängiger Prozess ist (siehe Abschnitt 4.1). Eine zu starke Aufweitung der Poren kann zu erheblichen Einbußen bezüglich der Beladbarkeit mit n -Butan im Spurenkonzentrationsbereich führen (siehe z. B. die Arbeit von Cal [58]). Man steht somit vor einer Art Optimierungsproblem: Wie stark darf man die Poren aufweiten, um erst bei möglichst hohen Feuchten Wasserdampf zu adsorbieren und gleichzeitig dennoch eine hohe Beladungskapazität für n -Butan zu gewährleisten? Ob bzw. wann man diese Frage beantworten können wird, hängt davon ab, wie intensiv das Thema der Koadsorption bearbeitet werden wird; das derzeit verfügbare Datenmaterial reicht dafür noch nicht aus. Neben diesem Problem der Porenweitenoptimierung muss außerdem beachtet werden, dass die experimentellen Ergebnisse ausweisen, dass es zu einer Behinderung der n -Butanadsorption bei der Koadsorption mit Wasserdampf kommt (früherer Durchbruch des n -Butans, Verdrängung von Wasserdampf). Die folgende Aussage kann zwar nicht als gesichert gelten, da nur eine – und

¹Auch bezüglich anorganischer Schadstoffe, wie beispielsweise SO_2 , ist eine Adsorption des Wasserdampfes zu vermeiden, da von der Bildung anorganischer Säuren in der Aktivkohle ausgegangen werden muss [32,151]. Hierzu ein Zitat aus einer Veröffentlichung der Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen [190]: „ SO_2 ist ein Reizgas und wirkt vorwiegend auf die Schleimhäute der Atemwege und der Augen. Die Wirkung kann noch *deutlich verstärkt* werden, wenn SO_2 zu Sulfat bzw. Schwefelsäure umgesetzt wird. Als direkte Wirkung auf den Atemtrakt können Bronchitis und Tracheitis (Lufttröhrentzündung) hervorgerufen werden.“ [im Original nicht kursiv]. Da man aufgrund der Literaturrecherche zu dem Schluss kommt, dass ein deutlicher und positiver Einfluss des Wasserdampfes nur bei der Adsorption von Methanol und Ethanol auftritt, diese Stoffe jedoch bei der Raumlufthfiltration von untergeordneter Bedeutung sind, kann man auch ohne weitere Untersuchungen konstatieren, dass eine Wasserdampfadsorption in jedem Fall vermieden werden sollte.

²Vgl. hierzu z. B. die Arbeit von Turov u. a. [372], in der der Einsatz mesoporöser Aktivkohlen empfohlen wird.

noch dazu eine sehr hydrophobe – Aktivkohle untersucht wurde, jedoch liegt aufgrund der bisherigen Erkenntnisse die Vermutung nahe, dass die Behinderung zumindest teilweise auf die Ab-sättigung der funktionellen Oberflächengruppen zurückzuführen ist. Nimmt man dies als gegeben hin, so kommt man zu dem Schluss, dass die Adsorption des *n*-Butans durch eine Verringerung der Anzahl der funktionellen Gruppen verbessert werden kann. Eine derartige Reduzierung der PAC-Konzentration kann dadurch erreicht werden, dass man eine Aktivkohle, die sehr viele funktionelle Gruppen aufweist, einer Vakuumhochtemperaturbehandlung unterzieht [8,22]. Das Problematische an einer solchen Vorgehensweise ist jedoch, dass man Langzeiteffekte bei der Lagerung der Aktivkohle und beim Betrieb der Adsorptionsfilter vernachlässigt. Untersuchungen von Adams u. a. [1] zeigen, dass durch eine Alterung die Adsorptionskapazität für eine organische Komponente bei der Koadsorption mit Wasserdampf unter Umständen drastisch reduziert wird. Es besteht daher der Verdacht, dass eine Nachbehandlung der Aktivkohle zwar anfangs zu einer sehr guten Adsorption des *n*-Butans führen wird, dass diese Verbesserung aber nur über einen relativ kurzen Zeitraum aufrecht erhalten werden kann, weil sich die PAC neu bilden.³ Zu einer anderen Lösung des Problems gelangt man, wenn man von vornherein eine Aktivkohle verwendet, die nur sehr wenige funktionelle Oberflächengruppen aufweist. Bedenkt man, dass bei Aktivkohlen, die aus natürlichen Materialien (Kohle, Holz, Fruchtkerne usw.) hergestellt werden, die Konzentration an funktionellen Oberflächengruppen in der Regel höher ist als bei den auf synthetischen Polymeren basierenden Aktivkohlen (z. B. Saran [80], PF [22] oder S-DVB [239]), so stellt die Verwendung letztgenannter Materialien eine Alternative zur Nachbehandlung naturstoffbasierter Aktivkohlen dar – auch wenn mit der Verwendung polymerer Ausgangsstoffe eine erhebliche Preiserhöhung für die adsorptiven Filter verbunden ist.⁴

Kommt man an dieser Stelle wieder auf das oben beschriebene Problem der Optimierung der Porenweite zurück, so muss man feststellen, dass polymerbasierte Aktivkohlen sogar eindeutig zu bevorzugen sind. Bei diesen Materialien kann sowohl die Porenstruktur als auch die Konzentration an funktionellen Oberflächengruppen durch den Produktionsprozess und die Wahl des Ausgangsstoffes sehr gezielt beeinflusst werden, d. h. die Adsorptionseigenschaften der Aktivkohle können dem Anwendungszweck angepasst werden. Beispiele für ein derartiges „Maßschneidern“ von Aktivkohlen findet man in den Arbeiten von Müller [239] und Günther [143].⁵

Ein weiterer Aspekt, der bei der Auswahl einer Aktivkohle zu beachten ist, soll an dieser Stelle ebenfalls kurz besprochen werden: die Hysterese der Wasserdampfisotherme. Da man unter extremen Umgebungsbedingungen (Nebel- oder Regensituationen) eine Wasserdampfadsorption nicht vermeiden kann, den adsorbierten Wasserdampf jedoch möglichst bald wieder desorbieren will,

³Über die Alterung *nachbehandelter* Aktivkohlen existieren, soweit bekannt, keinerlei Untersuchungen. Es ist zu vermuten, dass die Alterung wesentlich schneller abläuft als bei Aktivkohlen, die nicht nachbehandelt wurden, da gerade durch die Nachbehandlung viel mehr Möglichkeiten (Reaktionsplätze) für die Bildung neuer PAC geschaffen werden.

⁴Die Aktivkohle G-BAC nimmt hier eine Sonderstellung ein. Da sie aus Erdölpech hergestellt wird, ist sie im strengen Sinne als naturstoffbasierte Aktivkohle zu betrachten. Von ihren Eigenschaften und von den Produktionskosten steht sie jedoch den polymerbasierten Aktivkohlen näher.

⁵Eine Alternative stellt die Verwendung so genannter Mischadsorbentien dar. Nach Informationen von Schlicht [320] lässt sich die Standzeit bzw. die Reinigungsleistung von Abluftfiltern deutlich steigern, wenn man statt Aktivkohle allein ein Gemisch aus Zeolith und Aktivkohle verwendet. Die Verbesserung der Filterleistung ist hierbei wahrscheinlich auf die bevorzugte Adsorption des im Abluftstrom enthaltenen Wasserdampfes an den stark polaren Adsorptionszentren des Zeolithen zurückzuführen.

liegt die Idee nahe, eine Aktivkohle auszuwählen, bei der eine sehr enge bzw. gar keine Hysterese zwischen Ad- und Desorption auftritt; dass derartige mikroporöse Aktivkohlen hergestellt werden können, zeigt beispielsweise die Arbeit von Dacey u. a. [81]. Es muss jedoch bedacht werden, dass die Hysterese – bei Vernachlässigung des Einflusses funktioneller Oberflächengruppen – die Breite der Porenweitenverteilung widerspiegelt. Ist im Experiment keine Hysterese festzustellen, so deutet dies darauf hin, dass die untersuchte Aktivkohle eine sehr enge Porenweitenverteilung aufweist. Unter realen Bedingung ist jedoch eine Vielzahl von organischen und anorganischen Schadstoffen mit unterschiedlichsten Molekülgrößen aus dem Luftstrom zu entfernen.⁶ Eine zu enge Porenweitenverteilung würde dazu führen, dass man vor allem höhermolekulare Stoffe auf Grund von Molekularsiebeffekten nicht im Filter adsorbieren kann (vgl. [80,103]). Für den praktischen Einsatz wird eine derart enge Porenweitenverteilung somit kaum wünschenswert sein.

Hinweise zur Festlegung von Prüfvorschriften. Welche Bedeutung die Versuchsergebnisse für die Festlegung von Prüfverfahren haben können, soll am Beispiel der DIN 71460-2 [263], auf die bereits in Abschnitt 2.3 Bezug genommen wurde und in der die Prüfbedingungen für Kraftfahrzeuginnenraumluftfilter festgelegt sind, demonstriert werden.

Die DIN-Norm, die derzeit lediglich als Entwurf vorliegt, schreibt vor, dass die Prüfung der Filterleistung bei einer relativen Feuchte von 50 % und einer *n*-Butankonzentration von 80 ppm durchzuführen ist. Entspricht die festgelegte Feuchte einem durchaus realistischen Alltagswert, so liegt der Wert für *n*-Butan um *mehrere Größenordnungen* darüber [58,236,323]. Da die vorliegenden Untersuchungen zeigen, dass der Einfluss der Wasserdampfadsorption mit steigender *n*-Butankonzentration abnimmt, wäre es ratsam die DIN-Norm dahingehend zu verändern, dass man den Filtertest bei einer höheren relativen Feuchte durchführt, wenn man von der in Bezug auf Umweltbedingungen unrealistisch hohen *n*-Butankonzentration von 80 ppm nicht Abstand nehmen will. Auf diese Weise wären Versuchsbedingungen gegeben, die die wirklichen Verhältnisse besser widerspiegeln. Dies bringt allerdings auch ein Problem mit sich, das durch die Festlegung der vergleichsweise hohen *n*-Butankonzentration wahrscheinlich umgangen werden sollte: Die Versuche werden in Abhängigkeit von den Eigenschaften der Aktivkohle wesentlich länger dauern. Neben den Festlegungen zur Konzentration des Prüfstoffes wird in der DIN-Norm nämlich zusätzlich festgelegt, dass der zu prüfende Filter in trockenem Zustand in den Prüfkanal einzusetzen und dann mit der mit Wasserdampf konditionierten Luft zu beaufschlagen ist. Erst wenn konstante Prüfbedingungen vorliegen, d. h. erst wenn am Austritt des Filters die gleiche relative Feuchte gemessen wird wie am Eintritt, darf die eigentliche Prüfung des Filters erfolgen.⁷ Wird die Wasserdampfadsorption jedoch bei einer sehr hohen relativen Feuchte durchgeführt, so wird die Konditionierung des zu prüfenden Filters sehr viel Zeit in Anspruch nehmen, da sich das Ad-

⁶Cal [58] zitiert z. B. eine Arbeit von Samfield, welcher in einer Liste 220 Komponenten aufführt, die in der Innenraumluft nachweisbar sind und die eine molare Masse im Bereich $30 \text{ mol/g} \leq M_{(i)} \leq 446 \text{ mol/g}$ aufweisen.

⁷Man erkennt, dass in der DIN-Norm von einer mit Wasserdampf beladenen Aktivkohle ausgegangen wird. Dies steht zwar nicht in Übereinstimmung mit den hier angestellten Untersuchungen zur Koadsorption ohne Vorbeladung, die sehr allgemeine Aussage, dass eine Verringerung der *n*-Butankonzentration eine stärkere Beeinflussung der *n*-Butanadsorption durch den Wasserdampf nach sich zieht, sollte davon jedoch nicht beeinträchtigt werden. Möglicherweise wird man bei einer Vorbeladung sogar noch eine viel geringere *n*-Butanadsorption beobachten, da die Wassermoleküle bei einer Vorbeladung auch diejenigen Adsorptionsplätze beanspruchen, die bei einer gleichzeitigen Adsorption für das *n*-Butan noch zugänglich sind.

sorptionsgleichgewicht des Systems Wasserdampf/Aktivkohle nur sehr langsam einstellt (siehe Abschnitt 3.5).

Positiv ist demgegenüber die Festlegung zu bewerten, dass bei der Prüfung des Filters von einem unbeladenen und erst in der Versuchsvorbereitung zu konditionierenden Filter ausgegangen werden soll. Als Versuchsdurchführender könnte man der Versuchung erliegen, den zu prüfenden Filter aus Zeitgründen in einem statischen System mit Wasserdampf vorzubeladen und diesen Filter im Versuchsstand zu testen. Wie die Ausführungen in Abschnitt 2.4.2.2 zur Vergleichbarkeit von statischen und dynamischen Adsorptionsmethoden gezeigt haben, ist eine derartige Vergleichbarkeit jedoch nicht gegeben. Der Filter sollte daher unbedingt, wie in der DIN-Norm gefordert, unter dynamischen Bedingungen konditioniert werden.

Am Entwurf der DIN-Norm ist darüber hinaus zu kritisieren, dass keine klaren Aussagen zur Messung der relativen Feuchte gemacht werden. Es müsste eindeutig festgelegt sein, dass sowohl vor als auch hinter dem Filter eine Feuchtemessung zu erfolgen hat. Da pauschale Aussagen über die bei der Wasserdampfadsorption zur Gleichgewichtseinstellung benötigte Zeit nicht zulässig sind, weil ein Adsorptionsgleichgewicht niemals durch den Faktor Zeit sondern immer durch die Eigenschaften von Adsorbens und Adsorptiv sowie deren Wechselwirkungen bestimmt wird, kann nur durch die Feuchtemessung *hinter* dem Filter sichergestellt werden, dass der Filter ordnungsgemäß konditioniert ist. Darüber wie diese Feuchtemessung zu erfolgen hat, kann man diskutieren. Zu empfehlen wäre jedoch aufgrund der bisherigen Erfahrungen die Benutzung eines Gasanalysators (FTIR- oder Massenspektrometer bzw. GC mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor) statt eines Feuchtesensors.

Den Ausführungen zur Praxisrelevanz der gewonnenen Erkenntnisse soll mit diesen beiden Beispielen Genüge getan sein. Erwähnt sei abschließend jedoch, dass man auch auf die Bedeutung der Temperatur für den Betrieb des Filtersystems ausführlicher hätte eingehen können. Ueli [374] wies bereits 1972 im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Gasreinigung bzw. Lösungsmittelrückgewinnung darauf hin, dass man durch eine Vorwärmung des zu reinigenden Gasstromes eine erhebliche Verbesserung der Adsorption der organischen Komponenten erreichen kann, und zwar weil man durch die Erwärmung die relative Feuchte des Gasstromes absenkt und auf der Wasserdampfisotherme nach unten, also in den Bereich unterhalb des Typ-V-Anstiegs, wandert.⁸ Vor allem dieser ingenieurtechnische Aspekt sollte in zukünftigen Arbeiten noch genauer untersucht werden, da insbesondere bezüglich der Auslegung des Filtersystems – im Falle der Filtration von Kraftfahrzeuginnenraumluft also der Konstruktion der Klimaanlage – sicherlich noch zahlreiche Verbesserungen möglich sind, wobei die Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten mit Untersuchungen zur Durchströmung des Filtersystems gekoppelt werden könnten.

⁸Ähnliche Aussagen findet man in einer Arbeit von Gawryś u. a. [126], in der sich die Autoren mit der Verwendung von Kohlenstoffmolekularsieben für die gaschromatographische Analyse feuchter Luftströme auseinandersetzen. Beide Beispiele verdeutlichen gut, dass die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit durchaus auch in anderen Anwendungsfeldern von Interesse sein könnten.

Schlusswort

Wie man den Zusammenfassungen in den einzelnen Kapiteln sowie den vorherigen Ausführungen zur Praxisrelevanz der Ergebnisse entnehmen kann, konnten in der vorliegenden Arbeit eine ganze Reihe neuer Erkenntnisse gewonnen werden. Auf eine nochmalige Wiedergabe dieser Erkenntnisse soll wegen deren Fülle an dieser Stelle verzichtet werden. Stattdessen wird abschließend kurz umrissen, welchen Aspekten der hier behandelten Themen zukünftig besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden sollte.

Bezüglich der Wasserdampfadsorption ist im Grunde genommen nur die Untersuchung der Adsorptionsdynamik (und -kinetik) zu nennen, da zu diesem Thema nur sehr wenig Datenmaterial verfügbar ist. Anders verhält es sich bei der Koadsorption. Hier sollten, wenn möglich innerhalb einer größeren Arbeitsgruppe, systematische Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur, der Aktivkohlestruktur sowie der Konzentration und der physikalischen Eigenschaften der organischen Komponenten durchgeführt werden, denn das größte Manko aller bisherigen Arbeiten – einschließlich der vorliegenden – besteht darin, dass immer nur einzelne Aspekte genauer betrachtet wurden. Darauf aufbauend könnten die in der vorliegenden Arbeit aufgestellten Hypothesen zum Mechanismus der Koadsorption überprüft werden; gegebenenfalls wären neue Modellvorstellungen zu entwickeln. Diese könnten wiederum in die Erarbeitung besserer Modelle zur Vorausberechnung des Gleichgewichts der Koadsorption einfließen. Darüber hinaus sollte man auch einem Hinweis Beachtung schenken, den Bering und Serpinsky [38] bereits vor über 50 Jahren gaben, und zwar dass man auf indirektem Wege durch die Experimente zur Koadsorption eventuell auch zusätzliche Erkenntnisse zum Mechanismus der Wasserdampfadsorption an Aktivkohle gewinnen kann.

Anhand dieser kurzen Aufzählung, wird bereits gut deutlich, dass vor allem das Thema Koadsorption noch keinesfalls vollständig bearbeitet wurde und dass die auftretenden Effekte noch nicht auf theoretischem Wege, also beispielsweise durch Gemischisothermenmodelle, erklärt werden können. Es bleibt zu hoffen, dass die hier ermittelten Ergebnisse Anstoß für weitere theoretische und experimentelle Untersuchungen geben werden. Die an und für sich dringend notwendigen experimentellen Arbeiten mögen zwar zeit- und kostenintensiv sein, ohne diese Arbeiten haben jedoch selbst die besten theoretischen Untersuchungen, wie zum Beispiel Untersuchungen mittels molekularer Simulation, nur einen geringen Wert, da der Vergleich mit realen Daten fehlt.

Anhang

Ergänzende Angaben zu den experimentellen Arbeiten

A.1 Ergänzende Angaben zur Versuchsdurchführung

A.1.1 Statische Exsikkatormethode

Die eigentliche Versuchsdurchführung beschränkte sich auf einige wenige Wägungen, die Probenvor- und -nachbehandlung sowie das Be- und Entlüften der Exsikkatoren; sie ist der besseren Übersichtlichkeit wegen in Form eines Versuchsablaufplanes auf der nächsten Seite dargestellt.

A.1.2 Dynamische Festbettmethode

Ebenso wie für die statische Wasserdampfsorption ist auf Seite 161 ein Versuchsablaufplan angegeben, der alle wesentlichen Schritte der Versuchsdurchführung beinhaltet. Auf eine detailliertere Darstellung der Versuchsdurchführung wird – ebenfalls der Übersichtlichkeit wegen – verzichtet.

A.2 Ergänzende Angaben zur Versuchsauswertung

A.2.1 Statische Exsikkatormethode

Ausgangspunkt für die Berechnung der Wasserdampfbeladung ist die Bestimmung der Masse des leeren Wägegläschens m_L . Nach dem Einfüllen der Probe und der anschließenden Trocknung wird die eingesetzte Aktivkohlemasse m_{AK} über die Wägung der getrockneten Probe inkl. Wägeglas (Gesamttrockenmasse m_T) berechnet:

$$m_{AK} = m_T - m_L. \quad (A.1)$$

Die Masse des adsorbierten (bzw. des in der abschließenden Trocknung nicht mehr desorbierbaren) Wasserdampfes m_{ad} wird im Anschluss an den jeweiligen Versuchsabschnitt bestimmt:

$$m_{ad} = m_B - m_T. \quad (A.2)$$

Versuchsablaufplan „Statische Wasserdampfsorption“

1. Bestimmung des Leergewichts der geschlossenen Wägegläschen*
2. Einfüllen der Probe und erneute Wägung der geschlossenen Wägegläschen zur Bestimmung der Probenmasse im Anlieferungs- bzw. Lagerzustand
3. Probenvorbehandlung durch Trocknung der geöffneten Probengläser über 4 h bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank unter einem Druck von ca. 5 mbar
4. Entnahme und Verschluss der Proben im heißen Zustand und Abkühlung in einem mit Trockenmittel gefüllten Exsikkator (Trockenperlen der [Fa. Engelhard Process Chemicals](#); versehen mit einem Farbindikator „Blau → Rosa“)
5. Wägung der verschlossenen Probengläser zur Bestimmung des Trockengewichts der Proben
6. Sequentielle Befüllung und Evakuierung der Exsikkatoren auf einen Enddruck von ca. 80 mbar mit den während der Befüllung geöffneten Wägegläschen
7. Sequentielle Entnahme nach 8-tägiger Standzeit,[†] gefolgt vom sofortigen Verschluss der Proben; Bestimmung der Adsorptionswerte der einzelnen Proben durch Wägung
8. Öffnen aller Probengläser sowie Befüllung und Evakuierung des Exsikkators mit der höchsten relativen Feuchte (K₂SO₄-Lösung: ca. 97 % relative Feuchte) mit allen Proben zum Zwecke der Desorptionsvorbeladung[‡]
9. Entnahme und sofortiger Verschluss aller Proben nach wiederum 8-tägiger Standzeit und Bestimmung der Werte der Desorptionsvorbeladung der einzelnen Proben durch Wägung[§]
10. Sequentielle Befüllung und Evakuierung der Exsikkatoren mit den während der Befüllung geöffneten Probengläsern
11. Sequentielle Entnahme nach 10-tägiger Standzeit, gefolgt vom sofortigen Verschluss der Proben; Bestimmung der Desorptionswerte der einzelnen Proben durch Wägung
12. Probennachbehandlung durch Trocknung der geöffneten Probengläser über 4 h bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank unter einem Druck von ca. 5 mbar
13. Entnahme und Verschluss der Proben im heißen Zustand und Abkühlung in dem mit Trockenmittel gefüllten Exsikkator
14. Wägung der verschlossenen Probengläser zur Bestimmung der Restbeladung nach dem vollständigen Sorptionszyklus

*Dass die mittels Wägung bestimmte Masse sowohl das Gewicht des Wägeglases inkl. Deckel als auch die beladene oder unbeladene Aktivkohleprobe selbst beinhaltet, wird nachfolgend nicht gesondert betont. Es wird lediglich angegeben, wann die Wägegläschen geöffnet oder geschlossen werden.

[†]Die notwendigen Standzeiten wurden in Vorversuchen ermittelt. Als Bestätigung für das Erreichen des Gleichgewichtszustandes können außerdem die nach Adsorption, Desorptionsvorbeladung bzw. Desorption ermittelten Beladungswerte derjenigen Probe herangezogen werden, die über den gesamten Versuchszyklus (26 Tage) im Exsikkator mit der höchsten relativen Feuchte (K₂SO₄-Lösung) gelagert wurde (Daten siehe Anhang [C.1.1](#)).

[‡]Die Desorptionsvorbeladung ist notwendig, um gleichwertige Ausgangsbedingungen für die Desorption zu schaffen. Alle Proben werden in diesem Schritt mit nahezu der gleichen Menge Wasser vorbeladen; leichte Beladungsunterschiede, die aus der strukturellen Heterogenität des Probenmaterials resultieren, sind unvermeidbar.

[§]Die Ermittlung dieser Werte kann unter anderem für eine erste Beurteilung der Homogenität der Adsorbenscharge herangezogen werden (s. a. Daten in Anhang [C.1.1](#)).

Versuchsablaufplan „Dynamische Adsorption im Festbett“

1. Spülen der Anlage über den Reaktor mit Trägergas bis annähernd konstante Werte bezüglich CO₂ und H₂O am FTIR gemessen werden*
2. Einstellen des Adsorptionsdrucks durch Feinjustierung des Ventils V1. Die Ablesung des Drucks erfolgt am Sensor PIR2[†]
3. Aufnahme des Hintergrundspektrums am FTIR
4. Einfüllen der kurz zuvor eingewogenen, im Vakuumtrockenschrank vorbehandelten Aktivkohleprobe in den Probenraum des Reaktors
5. Spülen der Anlage über den Reaktor mit dem Trägergas zur Entfernung von noch in der Probe adsorbierten Stoffen, insbesondere CO₂ und H₂O[‡]
6. Vorbereiten des Prüfstoffgemisches; Ableitung des Prüfstoffstromes hinter dem Verdampfer in die Umgebung (Kugelhahn K3 auf Ausgang)[§]
7. Kontrolle bzw. Nachjustierung des eingestellten Adsorptionsdrucks am Drucksensor PIR2[†]
8. Erneute Aufnahme des Hintergrundspektrums am FTIR
9. Start der Messung und Beginn der Messwerterfassung innerhalb eines möglichst kurzen Zeitintervalls; folgende Schritte sind auszuführen:
 - (a) Abschalten des Spülgasstromes am MFC-Steuergerät
 - (b) Umlegen des Kugelhahns K3 vom Ausgang auf die Anlage
 - (c) Starten der Messung der Gaskonzentration am FTIR
 - (d) Starten der Messwerterfassung für den Temperatur- und Feuchtesensor MTIR1 am PC
 - (e) Starten der Messwerterfassung für den Drucksensor PIR2 am PC
10. Regelmäßige Kontrolle der Messung und Abbruch der Messung, wenn die am FTIR bestimmte Gaskonzentration der Eingangsgaskonzentration annähernd entspricht und über einen Zeitraum von ca. 1 h konstant bleibt; folgende Schritte sind auszuführen:
 - (a) Abbruch der Messwerterfassung für den Temperatur- und Feuchtesensor MTIR1 am PC.
 - (b) Abbruch der Messwerterfassung für den Drucksensor PIR2 am PC
 - (c) Abbruch der Messung der Gaskonzentration am FTIR
11. Umschalten des Gasstromes auf den Bypass und Start der Kontrollmessung der Gaskonzentrationen am FTIR
12. Entnahme der Probe aus dem Probenraum des Reaktors und Rückwaage der Probenmasse
13. Abbruch der Kontrollmessung nach Aufnahme von 10 bis 20 Spektren
14. Stoppen der Zufuhr der Prüfstoffe am jeweiligen MFC-Steuergerät
15. Spülen der Anlage mit dem Trägergas über den Bypass für 20 bis 30 min
16. Umschalten des Gasstromes vom Bypass auf den Reaktor und Spülung der Anlage

*Eine vollkommene Konstanz der Werte kann nicht erreicht werden, da das verwendete Trägergas „technischer Stickstoff“ nur eine Reinheit von 99,8 Vol.-% aufweist und der Gehalt an Verunreinigungen bei der Gasentnahme zeitlich schwankt. Nach Angabe des Gaslieferanten Messer-Griesheim sind hauptsächlich Argon, Sauerstoff und Wasser in Spuren enthalten. Die zeitliche Schwankung des Wasserdampfgehaltes im Trägergas ist ein wesentliches Problem bei der Gasanalyse und der darauf aufbauenden Berechnung der in der Aktivkohle adsorbierten Wasserdampfmenge, weil die Schwankung nicht quantifiziert werden können (s. a. Anhang A.3.3.4).

[†]Der Aufbau der Anlage ist in Abschnitt 2.3.4 beschrieben. Ein Schema der Anlage ist in Abbildung 2.2 auf Seite 19 zu finden.

[‡]Streng genommen kann hier nur ein Gleichgewicht zwischen der Konzentration der in der Probe adsorbierten Stoffe und der Konzentration dieser Stoffe im Trägergas eingestellt werden. Kritisch ist dies im Hinblick auf den im Trägergas enthaltenen Wasserdampf (vgl. erste Fußnote).

[§]Dieser Schritt hat den Zweck, die Einschwingzeit für die Regelung der Gas- bzw. des Flüssigkeits-MFC, die im Falle von Wasser bis zu 5 min betragen kann, als Fehlerquelle bei der Bilanzierung zu eliminieren.

[‡]Die Kontrolle ist notwendig, weil die Anlage offen ist und somit gegen den Umgebungsdruck gefahren wird. Schwankungen des Umgebungsdrucks haben Schwankungen des Drucks im Adsorptionsreaktor zur Folge.

m_B bezeichnet hierbei das Gewicht der beladenen Probe inkl. Wägeglast. Die Massebeladung q_m des Adsorbens kann nun aus den Gleichungen (A.1) und (A.2) berechnet werden:

$$q_m = \frac{m_{ad}}{m_{AK}} = \frac{m_B - m_T}{m_T - m_L}. \quad (\text{A.3})$$

Die Umrechnung in die Stoffmengenbeladung q_n , angegeben z. B. in mmol/g, erfolgt über die molare Masse M .

A.2.2 Dynamische Festbettmethode

Die Auswertung der Versuche zur dynamischen Adsorption beinhaltete zum einen die Berechnung der Gleichgewichtsbeladungen der Aktivkohle für n -Butan und Wasserdampf, wobei die Beladungen sowohl aus der Durchbruchskurve als auch aus der Rückwaage der eingesetzten Aktivkohlemasse ermittelt wurden. Zum anderen war der Partial- bzw. der Relativdruck der beiden Adsorptive zu bestimmen.

A.2.2.1 Berechnung der Gleichgewichtsbeladung aus der Durchbruchskurve

Für die Berechnung der Gleichgewichtsbeladungen bezüglich n -Butan und Wasserdampf ist die Kenntnis der Volumenströme der drei Komponenten Stickstoff (S), n -Butan (B) und Wasserdampf (W) am Eintritt (E) und am Austritt (A) des Adsorptionsreaktors notwendig. Zunächst wird deshalb die Berechnung der Volumenströme und daran anschließend die Berechnung der Gleichgewichtsbeladungen dargestellt. Zur Bilanzierung des Stickstoffs ist anzumerken, dass er zwar als nicht adsorbierbar (inert) unter Versuchsbedingungen angesehen wird, dass aber die Kenntnis des Trägergasvolumenstromes unerlässlich für die Berechnung der Volumenströme der adsorbierbaren Komponenten ist. Daher kann auf die Darstellung der Berechnung des Trägergasvolumenstromes nicht verzichtet werden. Zu beachten ist außerdem, dass das Adsorptiv n -Butan in einer Prüfgasmischung mit Stickstoff zugeführt wird und dass die Zudosierung des Wassers messtechnisch in Masseinheiten eingestellt und erfasst wird. Da sich die Berechnungsgleichungen somit nicht in einer einheitlichen mathematischen Form wiedergeben lassen, erfolgt die Darstellung für jede Komponente separat – allerdings wird nur auf die Bilanzierung der Koadsorption von n -Butan und Wasserdampf eingegangen, weil darin bereits die Bilanzierung der jeweiligen Einkomponentenadsorptionsversuche enthalten ist. Der Index N steht im Übrigen für den Bezug auf den Normzustand ($p_N = 1013,25 \text{ mbar}$, $T_N = 273,15 \text{ K}$).

Stickstoffvolumenströme. Der eingangsseitige Volumenstrom ergibt sich als Summe der Volumenströme von Trägergas (TG) und Prüfgasmischung (PGM). Dabei ist bezüglich der Prüfgasmischung nur der darin enthaltene Volumenanteil an Stickstoff zu berücksichtigen. Dieser lässt sich bei Kenntnis des n -Butangehaltes über letzteren berechnen, weil es sich bei der Prüfgasmischung um ein 2-Komponenten-Gasgemisch handelt:

$$\dot{V}_{E,(S),N} = \dot{V}_{E,TG,N} + x_{PGM,(S)} \dot{V}_{E,PGM,N} \quad (\text{A.4a})$$

$$= \dot{V}_{E,TG,N} + (1 - x_{PGM,(B)}) \dot{V}_{E,PGM,N}. \quad (\text{A.4b})$$

Da Stickstoff als nicht adsorbierbar angesehen wird, folgt für den ausgangsseitigen Volumenstrom, dass dieser dem eingangsseitigen Volumenstrom entspricht:

$$\dot{V}_{A,(S),N} = \dot{V}_{E,(S),N}. \quad (\text{A.5})$$

***n*-Butanvolumenströme.** Der eingangsseitige Volumenstrom errechnet sich aus dem Volumenstrom der Prüfgasmischung und dem darin enthaltenen Volumenanteil an *n*-Butan:

$$\dot{V}_{E,(B),N} = x_{\text{PGM,(B)}} \dot{V}_{E,\text{PGM},N}. \quad (\text{A.6})$$

Der ausgangsseitige Volumenstrom an *n*-Butan kann unter der Bedingung, dass das Trägergas Stickstoff als nicht adsorbierbar betrachtet wird, aus der Gasanalyse (IR) ermittelt werden. Durch die Änderung des *n*-Butangehaltes im Abgasstrom infolge des Sorptionsvorganges ist der ausgangsseitige Volumenstrom zeitabhängig:

$$\dot{V}_{A,(B),N}(t) = x_{\text{IR,(B)}}(t) \dot{V}_{E,(S+B+W),N} = x_{\text{IR,(B)}}(t) \dot{V}_{E,N} \quad (\text{A.7a})$$

$$= x_{\text{IR,(B)}}(t) \frac{\dot{V}_{E,(S),N}}{x_{(S)}(t)} \quad (\text{A.7b})$$

$$= x_{\text{IR,(B)}}(t) \frac{\dot{V}_{E,(S),N}}{1 - (x_{\text{IR,(B)}}(t) + x_{\text{IR,(W)}}(t))}. \quad (\text{A.7c})$$

***Wasserdampf*volumenströme.** Da am Steuergerät für den Wasser-MFC statt Volumenströmen Masseströme eingestellt werden, ergibt sich der eingangsseitige Volumenstrom aus der Umrechnung von Masse- in Volumeneinheiten nach dem Idealgasgesetz:

$$\dot{V}_{E,(W),N} = \frac{R_{\text{uni}} T_N}{p_N} \frac{1}{M_{(W)}} \dot{m}_{E,(W)} = \frac{1}{\rho_{\text{gas,(W),N}}} \dot{m}_{E,(W)}. \quad (\text{A.8})$$

Der ausgangsseitige Volumenstrom an Wasserdampf kann ebenso wie der *n*-Butanvolumenstrom aus der Gasanalyse (IR) berechnet werden; auch er ist infolge der Wasserdampfsorption zeitabhängig:

$$\dot{V}_{A,(W),N}(t) = x_{\text{IR,(W)}}(t) \frac{\dot{V}_{E,(S),N}}{1 - (x_{\text{IR,(B)}}(t) + x_{\text{IR,(W)}}(t))}. \quad (\text{A.9})$$

***n*-Butan- und Wasserdampfgleichgewichtsbeladung.** Für die beiden Adsorptive *n*-Butan und Wasserdampf kann, aufbauend auf diesen Gleichungen, die pro Zeitschritt ($t_j - t_{j-1}$) adsorbierte Stoffmenge berechnet werden. Die Darstellung der Berechnungsgleichung kann einheitlich erfolgen, weshalb nachfolgend der Index (*i*) zur Beschreibung der Komponenten eingeführt wird:

$$n_{(i)}|_{t_{j-1}}^{t_j} = (\dot{V}_{E,(i),N} - \dot{V}_{A,(i),N}(t)) \frac{1}{V_{\text{m, gas},N}} (t_j - t_{j-1}) \quad \text{mit: } \frac{1}{V_{\text{m, gas},N}} = \frac{p_N}{R_{\text{uni}} T_N}. \quad (\text{A.10})$$

Aus der Summation der pro Zeitschritt sorbierten Stoffmenge vom Beginn der Messung (Zeitpunkt t_0) bis zum Ende der Messung (Zeitpunkt t_G ; Gleichgewichtszustand) ermittelt man schließlich die gesamte adsorbierte Stoffmenge:

$$n_{(i)}|_{t_0}^{t_G} = n_{(i)}|_{t_0}^{t_1} + n_{(i)}|_{t_1}^{t_2} + \dots + n_{(i)}|_{t_{G-1}}^{t_G} = \sum_{j=1}^G n_{(i)}|_{t_{j-1}}^{t_j}. \quad (\text{A.11})$$

Werden die auf diese Weise berechneten Werte auf die Aktivkohleeinwaage bezogen, so ergibt sich die Stoffmengenbeladung der Probe mit der Komponente (i):

$$q_{n,(i)} = \frac{n_{(i)}}{m_{AK}} \quad \text{mit: } n_{(i)} = n_{(i)}|_{t_0}^{t_G}. \quad (\text{A.12})$$

Ergänzend sei darauf hingewiesen, dass bei der Berechnung der Beladung aus der Durchbruchskurve (DBK) selbstverständlich die Eigenadsorption der Versuchsanlage und die „Totzeit“ (die Zeit, die zur Einstellung einer konstanten Prüfstoffkonzentration über die Länge der Versuchsanlage vom Gaseintritt/Kugelhahn K3 bis zur Messzelle des FTIR-Analysators laut Gasanalyse benötigt wird; siehe Abbildung 2.2 auf Seite 19) berücksichtigt wurden. Dazu wurden Leerversuche durchgeführt und der Konzentrationsverlauf wurde mittels Gasanalyse bestimmt. Anschließend wurde der Konzentrationsverlauf für die jeweilige Gaskonzentration in Analogie zur Berechnung der Beladung aus der DBK ausgewertet. Die auf diese Weise ermittelte, im Leerversuch scheinbar adsorbierte Stoffmenge wurde zur Korrektur der im Adsorptionsversuch ermittelten adsorbierten Stoffmenge herangezogen; der Leerversuchswert (L) wurde vom eigentlichen Versuchswert (DBK) subtrahiert ($n_{ad} = n_{DBK} - n_L$).

A.2.2.2 Berechnung der Gleichgewichtsbeladung aus der Rückwaage der eingesetzten Aktivkohlemasse

Die Bestimmung der Gleichgewichtsbeladung aus der Rückwaage der eingesetzten Aktivkohlemasse erfolgte, um zu überprüfen, ob die aus der Stoffbilanz bestimmten Beladungswerte realistisch sind. Die Berechnungen sind sehr einfach und analog zu den Berechnungen für die statische Exsikkatormethode in Anhang A.2.1; sie sollen nur der Vollständigkeit halber wiedergegeben werden. Bei einem Einkomponentenadsorptionsversuch ermittelt man die Stoffmengenbeladung $q_{n,(i)}$ aus der Wägung des leeren (m_L), des mit trockener (unbeladener) Aktivkohle gefüllten (m_T) und des mit beladener Aktivkohle gefüllten (m_B) Probenbehälters sowie der molaren Masse $M_{(i)}$:

$$q_{n,(i)} = \frac{m_B - m_T}{m_T - m_L} \frac{1}{M_{(i)}} = \frac{m_{ad}}{m_{AK}} \frac{1}{M_{(i)}}. \quad (\text{A.13})$$

Für die Koadsorptionsversuche muss die Beladung einer der beiden Komponenten aus der Stoffbilanz ermittelt werden. Aufgrund der in Anhang A.3.3.4 beschriebenen Probleme bei der Analyse des Wasserdampfes wird im vorliegenden Fall die n -Butanbeladung aus der Durchbruchskurve bestimmt. Für die Berechnung der Wasserdampfbeladung aus der Rückwaage der eingesetzten Aktivkohlemasse ergibt sich dann die Beziehung:

$$q_{n,(W)} = \left(q_m - q_{n,(B)} M_{(B)} \right) \frac{1}{M_{(W)}} \quad \text{mit: } q_m = \frac{m_B - m_T}{m_T - m_L} = \frac{m_{ad}}{m_{AK}}, \quad (\text{A.14})$$

wobei q_m die Gesamtmassebeladung der Aktivkohle bezeichnet.

A.2.2.3 Berechnung der Partial- und Relativdrücke

Partialdruck. Die Partialdrücke für n -Butan und Wasserdampf ergeben sich aus dem gemessenen Adsorptionsdruck p_{ad} , welcher direkt hinter der Adsorbensschüttung bestimmt wurde (Sen-

sor PIR2), und dem Volumenanteil $x_{E,(i)}$ der jeweiligen Komponente im Prüfstoffgemisch:

$$p_{(i)} = x_{E,(i)} p_{\text{ad}} \quad \text{mit:} \quad x_{E,(i)} = \frac{\dot{V}_{E,(i),N}}{\dot{V}_{E,N}}. \quad (\text{A.15})$$

Für n -Butan erhält man durch Einsetzen der entsprechenden Berechnungsgleichungen für den jeweiligen Volumenstrom (siehe Anhang A.2.2.1) die Beziehung:

$$p_{(B)} = \frac{x_{\text{PGM,(B)}} \dot{V}_{E,\text{PGM},N}}{\dot{V}_{E,\text{TG},N} + \dot{V}_{E,\text{PGM},N} + (\dot{m}_{E,(W)}/\rho_{\text{gas,(W),N}})} p_{\text{ad}}. \quad (\text{A.16})$$

Analog gilt für Wasserdampf:

$$p_{(W)} = \frac{\dot{m}_{E,(W)}/\rho_{\text{gas,(W),N}}}{\dot{V}_{E,\text{TG},N} + \dot{V}_{E,\text{PGM},N} + (\dot{m}_{E,(W)}/\rho_{\text{gas,(W),N}})} p_{\text{ad}}. \quad (\text{A.17})$$

Relativdruck. Zur Berechnung des Relativdrucks der Adsorptive

$$p_{r,(i)} = \frac{p_{(i)}}{p_{S,(i)}(T_{\text{ad}})} \left(= \frac{U}{100} \quad \text{für Wasserdampf} \right) \quad (\text{A.18})$$

muss der von der Temperatur abhängige Sättigungsdampfdruck $p_{S,(i)}(T)$ der jeweiligen Komponente bei der gewählten Adsorptionstemperatur T_{ad} bekannt sein. In der Literatur sind verschiedene empirische Zahlenwertgleichungen zur Beschreibung dieser Temperaturabhängigkeit veröffentlicht worden. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Beziehungen sind in Anhang B zusammengestellt.

A.3 Ergänzende Angaben zur Fehlerbetrachtung

A.3.1 Vorbemerkungen

Sowohl bei Anwendung der statischen Exsikkatormethode als auch bei Anwendung der dynamischen Festbettmethode wurden die Gleichgewichtsdaten aus Einzelmessungen bestimmt. Aus diesem Grunde wurde der Maximalfehler¹ und nicht der mittlere Fehler (Gauß'sches Fehlerfortpflanzungsgesetz) des berechneten Messergebnisses ermittelt (vgl. hierzu auch die Erläuterungen in [137,138,187]).

Für Leser, die diese Vorgehensweise ablehnen, sei angemerkt, dass die Tatsache, dass der Maximalfehler und nicht der mittlere Fehler berechnet wurde, nichts an den allgemeinen Aussagen der Fehlerrechnung ändert. Die bereits in Abschnitt 2.4.3 vorgebrachte Kritik zur Aussagekraft des Maximalfehlers bei der Ermittlung der Beladung mittels der dynamischen Festbettmethode bleibt auch bei Anwendung des Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetzes bestehen, denn die Berechnungsgleichung für den Maximalfehler und die Gleichung zur Berechnung des mittleren Fehlers unterscheiden sich nur in der Art der Addition, so dass letztlich nur ein Unterschied hinsichtlich der Größenordnung des jeweils berechneten Fehlers auftritt. Aufgrund der unterschiedlichen Additionsarten kann man von vornherein abschätzen, dass der mittlere Fehler stets kleiner sein wird als der Maximalfehler.

In der neueren Literatur, z. B. in [3,362], wird auch dann das Gauß'sche Fehlerfortpflanzungsgesetz angewandt, wenn für die Fehlerrechnung lediglich Herstellerangaben zur Messunsicherheit der Geräte verfügbar sind bzw. wenn nur Einzelmessungen durchgeführt wurden. In diesem Fall muss man aber Annahmen zu einer mit der jeweiligen Messunsicherheit verbundene Verteilungsfunktion treffen [3,362], wodurch die Ausführungen noch umfangreicher gewesen wären, ohne jedoch zusätzliche Aussagen zur Anwendbarkeit der Fehlerrechnung zu ermöglichen.

¹Den Angaben von Adunka [3] folgend, sollte der Begriff „Messfehler“ nicht mehr für die Angabe von Messunsicherheiten verwendet werden. Aus rein stilistischen Gründen wird im Folgenden trotzdem auch der Begriff „Messfehler“ an Stelle des Begriffes „Messunsicherheit“ benutzt.

Allgemein gilt für die Berechnung des absoluten Maximalfehlers $u(y)$ bei einer aus anderen Messgrößen (x_i) berechneten Größe y die Beziehung [30]:

$$u(y) = \left| \frac{\partial y}{\partial x_1} u(x_1) \right| + \left| \frac{\partial y}{\partial x_2} u(x_2) \right| + \cdots + \left| \frac{\partial y}{\partial x_n} u(x_n) \right| = \sum_{i=1}^n \left| \frac{\partial y}{\partial x_i} u(x_i) \right|. \quad (\text{A.19})$$

Gleichung (A.19) besagt, dass sich der absolute Maximalfehler aus der Summe der Beträge der Einzelfehler ergibt. Die Einzelfehler ergeben sich wiederum aus dem Produkt der partiellen Ableitung nach der jeweiligen Messgröße und der Messunsicherheit dieser Messgröße.

Als aussagekräftiger als der absolute Maximalfehler wird zumeist der relative Maximalfehler angesehen, der als Quotient des absoluten Maximalfehlers und des Betrages des berechneten Messergebnisses definiert ist [30]:

$$u_{\text{rel}}(y) = \frac{u(y)}{|y|}. \quad (\text{A.20})$$

Da die Gleichungen zur Berechnung des absoluten Fehlers im Folgenden stets angegeben werden und der funktionale Zusammenhang zwischen absolutem und relativem Fehler sehr einfach ist, wird auf die Darstellung der Berechnungsgleichungen für den relativen Fehler in der Regel verzichtet; sie erfolgt nur dann, wenn deutliche Vereinfachungen möglich sind.²

A.3.2 Statische Exsikkatormethode

Die Ergänzungen zur Fehlerbetrachtung für die statische Exsikkatormethode werden in drei Abschnitten dargelegt. Zunächst wird auf die Ermittlung der Beladung und daran anschließend auf die Bestimmung der relativen Feuchte über den verwendeten Salzlösungen eingegangen. Darüber hinaus werden im dritten und letzten Abschnitt einige in die Fehlerrechnung nichteinbeziehbare Fehlerquellen genannt und diskutiert.

A.3.2.1 Fehlerrechnung für die Ermittlung der Beladung

Ausgangspunkt für die Berechnung des Maximalfehlers der Messung ist die Berechnung der Stoffmengenbeladung q_n aus der Wägung des leeren (m_L), des mit trockener (unbeladener) Aktivkohle gefüllten (m_T) und des mit beladener Aktivkohle gefüllten (m_B) Wägegläschens:

$$q_n = \frac{m_B - m_T}{m_T - m_L} \frac{1}{M_{(W)}} = \frac{m_{\text{ad}}}{m_{\text{AK}}} \frac{1}{M_{(W)}}. \quad (\text{A.21})$$

Da der Wert für die molare Masse des Wassers ($M_{(W)} = 18,015 \text{ g/mol}$) als nicht fehlerbehaftet angesehen wird, ergibt sich der absolute Fehler aus drei Wägungen:

$$u(q_n) = \left| \frac{\partial q_n}{\partial m_L} u(m_L) \right| + \left| \frac{\partial q_n}{\partial m_T} u(m_T) \right| + \left| \frac{\partial q_n}{\partial m_B} u(m_B) \right|. \quad (\text{A.22})$$

²Alle nachfolgend dargestellten Ergebnisse der Fehlerrechnung wurden mit dem Programmpaket [Mathcad 2001 Professional](#) der [Fa. Mathsoft](#) ermittelt.

Für die Wägungen wurde immer ein und dieselbe Waage benutzt, und zwar eine Analysenwaage der Fa. Sartorius vom Typ AC211S, die eine Genauigkeit von $u(m) = 0,0004$ g (Ablesbarkeit, Reproduzierbarkeit und Nichtlinearität) aufweist. Somit kann man Gleichung (A.22) zu

$$u(q_n) = \left(\left| \frac{\partial q_n}{\partial m_L} \right| + \left| \frac{\partial q_n}{\partial m_T} \right| + \left| \frac{\partial q_n}{\partial m_B} \right| \right) u(m) \quad (\text{A.23a})$$

vereinfachen. Die partiellen Ableitungen führen auf folgende drei Beziehungen:

$$\left| \frac{\partial q_n}{\partial m_L} \right| = \left| \frac{m_B - m_T}{(m_T - m_L)^2} \frac{1}{M_{(W)}} \right|, \quad (\text{A.23b})$$

$$\left| \frac{\partial q_n}{\partial m_T} \right| = \left| \frac{m_L - m_B}{(m_T - m_L)^2} \frac{1}{M_{(W)}} \right|, \quad (\text{A.23c})$$

$$\left| \frac{\partial q_n}{\partial m_B} \right| = \left| \frac{1}{m_T - m_L} \frac{1}{M_{(W)}} \right|. \quad (\text{A.23d})$$

Berücksichtigt man an dieser Stelle, dass die Zusammenhänge

$$m_B - m_T = m_{\text{ad}}, \quad (\text{A.24a})$$

$$m_T - m_L = m_{\text{AK}}, \quad (\text{A.24b})$$

$$m_L - m_B = -(-m_L + m_B) = -((m_{\text{AK}} - m_T) + (m_{\text{ad}} + m_T)) = -(m_{\text{AK}} + m_{\text{ad}}) \quad (\text{A.24c})$$

gelten, so kann man Gleichung (A.23) zu:

$$u(q_n) = \left[\left(\left| \frac{m_{\text{ad}}}{m_{\text{AK}}^2} \right| + \left| \frac{-(m_{\text{AK}} + m_{\text{ad}})}{m_{\text{AK}}^2} \right| + \left| \frac{1}{m_{\text{AK}}} \right| \right) \frac{1}{M_{(W)}} u(m) \right] \quad (\text{A.25})$$

umformen. Da sowohl die adsorbierte Masse als auch die Aktivkohlemasse stets positive Werte sind, gelangt man durch Auflösung der Betragszeichen auf die Berechnungsgleichung für den absoluten Fehler:

$$u(q_n) = \frac{2(m_{\text{AK}} + m_{\text{ad}})}{m_{\text{AK}}^2} \frac{1}{M_{(W)}} u(m). \quad (\text{A.26})$$

Zur Veranschaulichung des Einflusses der adsorbierten Wasserdampfmenge und der Aktivkohleinwaage auf den Zahlenwert des absoluten sowie des relativen Maximalfehlers sind in Tabelle A.1 Ergebnisse von Beispielrechnungen zusammengestellt.³

Anhand der Daten erkennt man gut, dass der relative Fehler stark von der eingesetzten Aktivkohlemasse und auch vom Arbeitspunkt auf der Isotherme abhängig ist. Da der Arbeitspunkt durch die untersuchte Probe vorgegeben ist, lässt sich der Fehler – laut Fehlerrechnung – folglich nur minimieren, indem man eine möglichst große Masse an Adsorbens einsetzt. Bei allen Messungen mit Ausnahme der Aktivkohlen aus der Aktivierungsreihe (AR 31, AR 33 und AR 35) wurde daher mit einer Probeneinwaage von mindestens 1 g gearbeitet; für die Aktivkohlen der Aktivierungsreihe stand lediglich eine Probenmenge von je 0,4 g zur Verfügung.

³Zu den für die untersuchten Aktivkohleproben berechneten Fehlerwerten siehe Anhang C.1.1.

Tabelle A.1. Beispiele zur Fehlerrechnung bezüglich der mit der statischen Exsikkatormethode bestimmten Wasserdampfbelastung

| | | Bsp. 1a | Bsp. 1b | Bsp. 2a | Bsp. 2b | Bsp. 3a | Bsp. 3b |
|----------------|-------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| m_{AK} | in [g] | 4,00 | 4,00 | 1,00 | 1,00 | 0,40 | 0,40 |
| m_{ad} | in [mg] | 800,0 | 20,0 | 200,0 | 5,0 | 80,0 | 2,0 |
| q_m | in [mg/g] | 200,0 | 5,0 | 200,0 | 5,0 | 200,0 | 5,0 |
| q_n | in [mmol/g] | 11,10 | 0,28 | 11,10 | 0,28 | 11,10 | 0,28 |
| $u(q_n)$ | in [mmol/g] | 0,01 | 0,01 | 0,04 | 0,03 | 0,10 | 0,08 |
| $u_{rel}(q_n)$ | in [%] | 0,09 | 3,02 | 0,36 | 12,06 | 0,90 | 30,15 |

A.3.2.2 Fehlerschätzung für die Bestimmbarkeit der relativen Feuchte über den verwendeten Salzlösungen

Bezüglich der Bestimmung der relativen Feuchte U über den Salzlösungen ist die Durchführung einer Fehlerrechnung nicht möglich, weil die in der Auswertung verwendeten Daten zur relativen Feuchte nicht auf eigenen Messungen basieren, sondern aus einem Tabellenwerk [202] entnommen wurden.⁴ Durch einen Vergleich der von verschiedenen Forschergruppen experimentell ermittelten Werte kann jedoch eine Abschätzung des Unsicherheitsbereiches erfolgen. Dazu sind in Tabelle A.2 Werte für die relative Feuchte über den wässrigen Lösungen der drei Salze Lithiumchlorid (LiCl), Magnesiumnitrat ($Mg(NO_3)_2$) und Kaliumsulfat (K_2SO_4) aufgeführt.

Tabelle A.2. Vergleich verschiedener Literaturquellen zur Bestimmung der relativen Feuchte über gesättigten Salzlösungen bei 20 °C (alle Angaben in %relative Feuchte)

| | LiCl | $Mg(NO_3)_2$ | K_2SO_4 |
|--------------------------------|------------------|------------------|-------------------|
| Greenspan [60,202] | $11,31 \pm 0,31$ | $54,38 \pm 0,23$ | $97,59 \pm 0,53$ |
| Carotenuto und Dell'Isola [60] | $10,95 \pm 0,19$ | $54,25 \pm 0,35$ | $98,33 \pm 0,62$ |
| Wyzykowska-Szerszen [60] | $12,6 \pm 1,0$ | $56,2 \pm 2,2$ | $98,9 \pm 1,3$ |
| Wexler und Hasegawa [118] | 12,4 | 54,9 | 97,2 |
| Minimalwert* | 10,76 | 53,90 | 97,06 |
| Maximalwert* | 13,6 | 58,4 | $(100,2)^\dagger$ |

*Bei der Berechnung wurden die in der jeweiligen Veröffentlichung angegebenen Messunsicherheiten berücksichtigt.
[†]Der Wert wurde in Klammern gesetzt, weil Werte oberhalb 100 %relative Feuchte hier nicht sinnvoll sind.

Die Gegenüberstellung verdeutlicht, dass eine Bestimmung der relativen Feuchte bestenfalls mit einer Genauigkeit von $u(U) = 1,5 \%$ möglich ist. Dieser Wert kann daher als Schätzwert für die absolute Messunsicherheit bei der Bestimmung der relativen Feuchte festgelegt werden.

Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass in der Literatur keinerlei Hinweise darauf gefunden werden

⁴Es wurden Testmessungen mit dem Feuchtesensor durchgeführt, der auch an der Festbettadsorptionsanlage eingesetzt wurde (Fa. Testo, Modell testo 650). Da bei Messungen unter Wiederholbedingungen voneinander abweichende Werte für die relative Feuchte ermittelt wurden, die Streuung der Messwerte deutlich oberhalb der vom Hersteller angegebenen Messunsicherheit lag und die experimentellen Werte zum Teil auch deutlich von den Literaturdaten abwichen, wurden die Messwerte nicht für die Ermittlung der relativen Feuchte über den Salzlösungen herangezogen.

konnten, ob die Anwendung der Gaschromatographie bzw. der (FT)IR- oder der Massenspektroskopie bereits für die Bestimmung der relativen Feuchte über Salzlösungen in Betracht gezogen wurde. Die Nutzung derartiger Analysemethoden wäre zum einen mit einem verhältnismäßig geringen Versuchsaufwand verbunden – wenn man von der Kalibrierung der Analysengeräte absieht – und zum anderen würde die Bestimmung der relativen Feuchte mit hoher Genauigkeit erfolgen können. Außerdem wäre man nicht an Literaturangaben gebunden, sondern könnte auch Salzlösungen für die Bestimmung von Wasserdampfisothermen verwenden, für die bisher keinerlei Angaben zur sich einstellenden relativen Feuchte verfügbar sind.

A.3.2.3 Weitere Fehlerquellen

Neben den bisher beschriebenen, im Rahmen einer Fehlerrechnung quantifizierbaren bzw. zumindest anhand von Literaturdaten abschätzbaren Messunsicherheiten existieren weitere Fehlerquellen, für die der jeweilige Fehler nicht zahlenmäßig bestimmbar ist. Zu nennen sind hier

- der Austrag von Probenmaterial aus den Wägegläschen bei der Belüftung der Exsikkatoren,
- Sorptionseffekte durch Schwankungen der Temperatur im Klimaraum und den damit verbundenen Schwankungen der relativen Feuchte über den Salzlösungen sowie
- Sorptionseffekte bei der Belüftung der Exsikkatoren und dem Verschließen der Wägegläschen, die durch den Ausgleich des Unterschiedes zwischen der Umgebungsfeuchte im Klimaraum und der Feuchte im Exsikkator bedingt sind.

Punkt 1 kann und muss durch eine vorsichtige Arbeitsweise des Versuchsdurchführenden ausgeschlossen werden. Ein derartiger Fehler wäre in die Klasse der groben Fehler einzuordnen; die Messung wäre zu wiederholen.

Die in Punkt 2 genannte Fehlerquelle kann als Fehlerquelle nur ausgeschlossen werden, wenn die Regelung der Raumtemperatur gut funktioniert. Unter Anwendung der Funktionen, die die Temperaturabhängigkeit der relativen Feuchte über den Salzlösungen beschreiben (siehe Tabelle 2.2, S. 13), kann man zeigen, dass die mit dem verwendeten Regler erreichbare Präzision von $\pm 0,5$ K keine stärkeren Änderungen der relativen Feuchte über den Salzlösungen zur Folge hat. Der Fehler wird im Bereich der im vorigen Abschnitt beschriebenen Möglichkeiten der Bestimmbarkeit der relativen Feuchte liegen.

Die in Punkt 3 angesprochenen Sorptionseffekte können durch eine rasche und zugleich sorgfältige Vorgehensweise zwar niemals vollkommen eliminiert, jedoch sehr deutlich minimiert werden. Da das Belüften eines Exsikkators und das Schließen der Wägegläschen weniger als eine Minute in Anspruch nimmt, ist nicht davon auszugehen, dass der hierdurch verursachte Fehler sehr groß ist; abschätzbar ist die Größenordnung des Fehlers jedoch nicht. Lösen ließe sich dieses Problem indem man eine Vorrichtung baut, die es erlaubt, die Wägegläschen zu schließen ohne den Exsikkator zu öffnen. Zwei derartige Konstruktionen werden beispielsweise in der Arbeit von Gál [118] beschrieben. Die Möglichkeit, die Probengläschen noch vor Öffnung des Exsikkators verschließen

zu können, würde darüber hinaus absichern, dass es keinesfalls zu einem Probenaustrag aus den Wägegläschen beim Evakuieren bzw. beim Belüften der Exsikkatoren kommen kann.

A.3.3 Dynamische Festbettmethode

Wie bereits in Abschnitt 2.4.3 beschrieben, wird in der Literatur zum Thema der Bestimmung von Isothermendaten nach der in der vorliegenden Arbeit angewandten dynamischen Festbettmethode oftmals hervorgehoben, dass die Isothermenpunkte weniger genau bestimmt werden können als mit anderen Methoden [95,113,359]. In Abschnitt 2.4.2 wurde anhand von Betrachtungen zur Reproduzierbarkeit der Ergebnisse auch dargelegt, dass die dynamische Methode richtige Werte liefert, d. h. es werden keine oder nur sehr geringe systematische Fehler gemacht. Die unzureichende Genauigkeit kann somit nur aus einer verhältnismäßig großen zufälligen Messunsicherheit resultieren. Um diese Aussage zu prüfen, wurde eine Fehlerrechnung für die Ermittlung der Aktivkohlebeladung auf Basis der Auswertung der Durchbruchkurve durchgeführt. Außerdem wurde auch für die Ermittlung der Beladung aus der Rückwaage der eingesetzten Aktivkohlemasse und für die Ermittlung des Partial- und des Relativdruckes der Adsorptive im Reaktor der Maximalfehler berechnet. In den folgenden Abschnitten soll auf diese drei Punkte eingegangen werden. Alle in den Berechnungen berücksichtigten, fehlerbehafteten Größen sind vorab in Tabelle A.3 zusammengestellt. Auf den ersten Blick mag es etwas ungewöhnlich erscheinen, dass auch der Fehler der Zeitmessung erfasst wird. Da aber die Zeit nun einmal als Messgröße in die Berechnungen eingeht, muss sie auch in der Fehleranalyse Berücksichtigung finden. Im Folgenden wird man sehen, dass gerade die Zeitmessung der kritischste Punkt hinsichtlich der Anwendbarkeit der Fehlerrechnung auf die dynamische Festbettmethode ist.

Es sei ergänzend darauf hingewiesen, dass diejenige Fehlerrechnung, die zur Ermittlung des Maximalfehlers des Volumenstroms der im Rahmen der Arbeit rekalierten MFC bzw. der neu bestimmten *n*-Butangehalte der verwendeten *n*-Butan/Stickstoff-Prüfgasgemische durchgeführt wurde, hier nicht wiedergegeben wird. Der Leser möge darauf vertrauen, dass die in Tabelle A.3 angegebenen Intervalle auf einer gewissenhaft durchgeführten Fehleranalyse basieren und dass die Angaben den Maximalfehler widerspiegeln.

A.3.3.1 Ermittlung der Beladung aus der Durchbruchkurve

Die Darstellung der Fehlerrechnung für die Ermittlung der Beladung aus der Durchbruchkurve soll der besseren Übersichtlichkeit wegen in vier Schritten erfolgen. Durch diese Aufteilung lässt sich besser erläutern, ab welchem Punkt die Berechnung des Maximalfehlers (bzw. die Anwendung des Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetzes) nicht mehr sinnvoll ist.

Der Abschnitt ist so aufgebaut, dass zunächst auf die Berechnung der Stoffmengenströme eingegangen wird, d. h. es wird der Fehler der abhängigen Variable der DBK für einen einzelnen Punkt der DBK ermittelt. Daran schließt die Fehlerbetrachtung für die in einem einzelnen Zeitschritt adsorbierte Stoffmenge an; hierbei wird zusätzlich der Fehler der Zeitmessung berücksichtigt. Danach wird der Fehler für die Berechnung der im Versuch insgesamt adsorbierten Stoffmenge

Tabelle A.3. Angaben zur Messunsicherheit der verwendeten Messgeräte und der erfassten Messgrößen

| Gerät/Messgröße | | Maximalfehler | Wert basiert auf |
|---|-----------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|
| <i>Ermittlung der Beladung aus der Durchbruchskurve</i> | | | |
| MFC (Trärgas) | $u(\dot{V}_{\text{TG,N}})$ | 1,2 % v. MW | Fehlerrechnung* |
| MFC (Prüfgasgemisch) | $u(\dot{V}_{\text{PGM,N}})$ | 1,4 % v. MW [†] | Fehlerrechnung* |
| MFC (Wasser) | $u(\dot{m}_{\text{(W)}})$ | 1,0 % v. MW | Fehlerrechnung [‡] |
| <i>n</i> -Butangehalt im Prüfgasgemisch | $u(x_{\text{PGM,(B)}})$ | 2,0 % v. MW | Fehlerrechnung [§] |
| Gasanalyse | $u(x_{\text{IR,(i)}})$ | 4,0 % [‡] | Angabe des Herstellers |
| Genauigkeit [§] | | 2,0 % [‡] | |
| Nichtlinearität | | 2,0 % [‡] | |
| Zeitmessung | $u(t)$ | 1 s | Schätzung [#] |
| <i>Ermittlung der Beladung aus der Rückwaage der eingesetzten Aktivkohlemenge</i> | | | |
| Waage | $u(m)$ | 0,0004 g | Angabe des Herstellers |
| Ablesbarkeit | | 0,0001 g | |
| Reproduzierbarkeit [§] | | 0,0001 g | |
| Nichtlinearität | | 0,0002 g | |
| <i>Ermittlung der Partialdrücke, der Sättigungsdampfdrücke und der Relativdrücke der Adsorptive</i> | | | |
| Temperatur | $u(T_{\text{ad}})$ | 0,4 K | Angabe des Herstellers |
| Sensor | | 0,2 K | (NTC Sensor) |
| Messwertaufnehmer | | 0,2 K | (testo 650) |
| Absolutdruck | $u(p_{\text{ad}})$ | 9,1 mbar | Angabe des Herstellers |
| Sensor | | 1,3 mbar ($\hat{=}$ 0,1 % v. EW) | (GMSD 1.3 BA) |
| Messwertaufnehmer | | 7,8 mbar* ($\hat{=}$ 0,6 % v. EW) | (GMH 3150) |

Symbolik: v. MW ... vom Messwert, v. EW ... vom Messbereichsendwert

*Hauptproblem ist die Genauigkeit des Primärstandards zur Volumenstrommessung (1,0 % v. MW).

[†]Der Wert ist etwas höher als der Wert für das Trärgas, weil laut Hersteller (Fa. Brooks) zusätzlich noch ein Umrechnungsfaktor für das im Prüfgasgemisch enthaltene *n*-Butan bei der Berechnung des Maximalfehlers berücksichtigt werden muss.

[‡]Hauptproblem ist die recht selbstkritische Schätzung, dass die in einer mit Adsorptionsmittel gefüllten Kühlfalle adsorbierte Wassermasse (Kalibrierung nach einem adsorptiv-gravimetrischen Verfahren; siehe Abschnitt 2.3.5.1) nur auf ca. 1,0 % genau bestimmt werden kann. Die Annahme beruht darauf, dass es z. B. zur Kondensation von in der Umgebungsluft enthaltenem Wasserdampf an der Wandung der Kühlfalle kommt. Würde man lediglich den Fehler der Analysenwaage zugrunde legen, so betrüge der Fehler weniger als 0,1 % v. MW.

[§]Hauptproblem ist die Genauigkeit der Volumenstrommessung (siehe erste und zweite Fußnote). Würde man die statistische Auswertung der Dreifachbestimmung der *n*-Butankonzentration zugrunde legen, so betrüge der Fehler lediglich 0,7 % v. MW.

[‡]Der angegebene Prozentwert bezieht sich auf den Messbereichsendwert des kleinsten Messbereiches.

[§]Die Verwendung des Begriffes „Genauigkeit“ basiert auf den Angaben des Herstellers. Vom Hersteller wird nicht eindeutig angegeben, was unter diesem Begriff zu verstehen ist. Möglicherweise steht die Bedeutung des verwendeten Begriffes nicht mit den in Abschnitt 2.4.1 angegebenen Definitionen in Übereinstimmung.

[#]Die Software zur Steuerung des FTIR-Analysators und zur Auswertung der Analysenergebnisse gestattet die Aufzeichnung des zur Analyse benötigten Zeitraumes nur mit einer Auflösung von 1 s. Die Wahl dieses Wertes als Messunsicherheit der Zeitmessung entspricht den üblichen Annahmen bei einer Fehlerschätzung für digital erfasste Messwerte [138].

*In dem Wert sind Hysterese und Linearität sowie der Temperatureinfluss berücksichtigt.

ermittelt – also der Fehler, der sich aus der Summation der Fehler über alle Einzelzeitschritte ergibt. Zum Abschluss wird die Berechnung des Fehlers der Beladung dargestellt; hierbei wird die Wägung der im Versuch eingesetzten Aktivkohlemasse berücksichtigt.

Die schriftlichen Ausführungen werden durch grafische Darstellungen ergänzt, um die auftretenden Probleme besser veranschaulichen zu können. Um Missverständnisse bei der Interpretation der Grafiken zu vermeiden, ist eine kurze Vorbemerkung notwendig.

In den nachfolgenden Diagrammen wird stets der adsorbierte Stoffmengenstrom über der Zeit aufgetragen. Dies entspricht nicht der üblichen Darstellung einer Durchbruchkurve, denn dabei würde der Gehalt des Adsorptivs im Prüfstoffgemisch am Austritt der Adsorbenschüttung in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt werden, was der Auftragung des *nicht* adsorbierten Stoffmengenstromes des Adsorptivs über der Zeit entsprechen würde; die abhängige Variable wird also transformiert (Abbildung A.1). Weiterhin ist anzumerken, dass nur ein Ausschnitt aus dem Adsorptionsverlauf dargestellt wird, und zwar wird die Adsorption zu einem Zeitpunkt betrachtet, zu dem noch die gesamte auf die Schüttung zuströmende Adsorptivmenge gebunden werden kann; der genannte Bereich ist in Abbildung A.1 durch ein dunkles Grau hervorgehoben. Die Wahl dieses Bereiches hat keinen Einfluss auf die grundsätzlichen Aussagen der Fehlerrechnung; sie erleichtert lediglich die Veranschaulichung der auftretenden Probleme.

Ermittlung der Stoffmengenströme. Bei der Darstellung der Berechnungsgleichungen für den Fehler, der bei der Ermittlung der Stoffmengenströme der Adsorptive gemacht wird, muss zwischen beiden Adsorptiven unterschieden werden, da sich die Berechnungsgleichungen nicht in einer einheitlichen mathematischen Form darstellen lassen (vgl. Anhang A.2.2.1).

n-Butan. Der zu einem bestimmten Zeitpunkt t_j adsorbierte Stoffmengenstrom $\dot{n}_{\text{ad,(B)}}$ des *n*-Butans wird über folgende Beziehung berechnet:^{5,6}

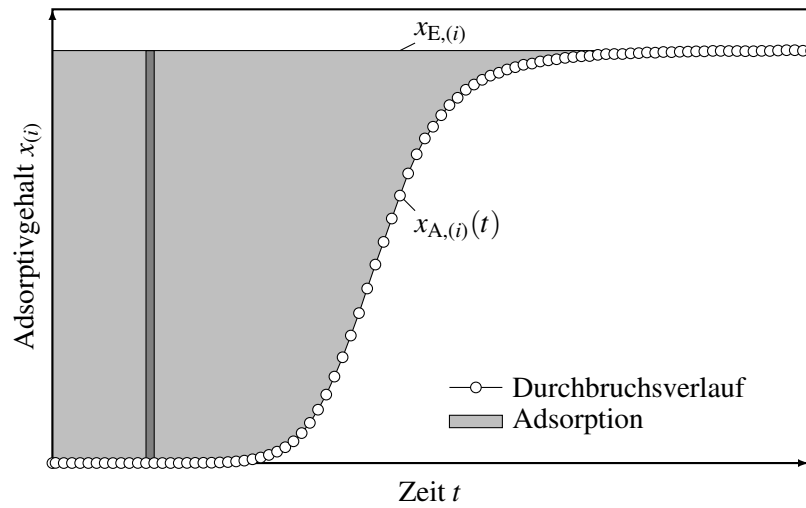
$$\dot{n}_{\text{ad,(B)}}|_{t_j} = \left\{ x_{\text{PGM,(B)}} \dot{V}_{\text{E,PGM,N}} - \frac{x_{\text{IR,(B)}}(t)}{1 - (x_{\text{IR,(B)}}(t) + x_{\text{IR,(W)}}(t))} \cdot \dots \right. \\ \left. \dots \cdot [\dot{V}_{\text{E,TG,N}} + (1 - x_{\text{PGM,(B)}}) \dot{V}_{\text{E,PGM,N}}] \right\} \frac{1}{V_{\text{m,gas,N}}}. \quad (\text{A.27})$$

Da bis auf das molare Volumen unter Normbedingungen $V_{\text{m,gas,N}}$ alle Größen fehlerbehaftet sind, gilt für die Berechnung des absoluten Fehlers:

$$u(\dot{n}_{\text{ad,(B)}})|_{t_j} = \left| \frac{\partial \dot{n}_{\text{ad,(B)}}}{\partial \dot{V}_{\text{E,TG,N}}} u(\dot{V}_{\text{E,TG,N}}) \right| + \left| \frac{\partial \dot{n}_{\text{ad,(B)}}}{\partial \dot{V}_{\text{E,PGM,N}}} u(\dot{V}_{\text{E,PGM,N}}) \right| + \dots \\ \dots + \left| \frac{\partial \dot{n}_{\text{ad,(B)}}}{\partial x_{\text{PGM,(B)}}} u(x_{\text{PGM,(B)}}) \right| + \left| \frac{\partial \dot{n}_{\text{ad,(B)}}}{\partial x_{\text{IR,(B)}}} u(x_{\text{IR,(B)}}) \right| + \dots \\ \dots + \left| \frac{\partial \dot{n}_{\text{ad,(B)}}}{\partial x_{\text{IR,(W)}}} u(x_{\text{IR,(W)}}) \right|. \quad (\text{A.28a})$$

⁵Dass der *n*-Butangehalt $x_{\text{IR,(B)}}$ und der Wasserdampfgehalt $x_{\text{IR,(W)}}$ im zu analysierenden Prüfstoffstrom vom Durchbruchverlauf und damit auch von der Versuchszeit t abhängen, wird nachfolgend der Einfachheit halber nicht mehr in den Formeln dargestellt.

⁶Zur Herleitung der Beziehungen zur Berechnung des *n*-Butan- und des Wasserdampfstoffmengenstromes sowie zur Bedeutung der verwendeten Indizes siehe Anhang A.2.2.1.



$$\downarrow \dot{n}_{ad,(i)}(t) = (x_{E,(i)} \dot{V}_{E,N} - x_{A,(i)}(t) \dot{V}_{A,N}(t)) \frac{p_N}{R_{uni} T_N} \downarrow$$

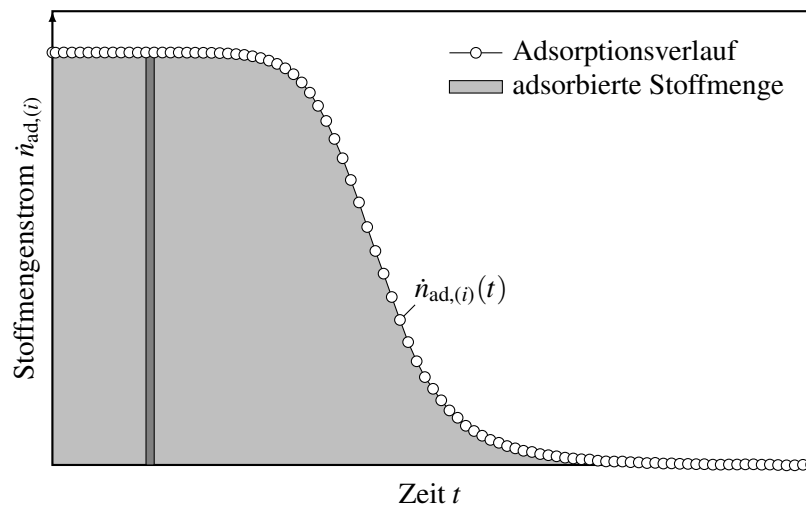


Abbildung A.1. Zur Darstellung der Durchbruchkurve: Transformation der abhängigen Variable

Die Berechnung der partiellen Ableitungen führt hierbei auf die Gleichungen:

$$\left| \frac{\partial \dot{n}_{\text{ad,(B)}}}{\partial \dot{V}_{\text{E,TG,N}}} \right| = \left| \frac{x_{\text{IR,(B)}}}{(-1 + x_{\text{IR,(B)}} + x_{\text{IR,(W)}})} \frac{1}{V_{\text{m, gas,N}}} \right|, \quad (\text{A.28b})$$

$$\left| \frac{\partial \dot{n}_{\text{ad,(B)}}}{\partial \dot{V}_{\text{E,PGM,N}}} \right| = \left| \frac{x_{\text{PGM,(B)}}(-1 + x_{\text{IR,(W)}}) + x_{\text{IR,(B)}}}{(-1 + x_{\text{IR,(B)}} + x_{\text{IR,(W)}})} \frac{1}{V_{\text{m, gas,N}}} \right|, \quad (\text{A.28c})$$

$$\left| \frac{\partial \dot{n}_{\text{ad,(B)}}}{\partial x_{\text{PGM,(B)}}} \right| = \left| \frac{\dot{V}_{\text{E,PGM,N}}(-1 + x_{\text{IR,(W)}})}{(-1 + x_{\text{IR,(B)}} + x_{\text{IR,(W)}})} \frac{1}{V_{\text{m, gas,N}}} \right|, \quad (\text{A.28d})$$

$$\left| \frac{\partial \dot{n}_{\text{ad,(B)}}}{\partial x_{\text{IR,(B)}}} \right| = \left| \frac{[\dot{V}_{\text{E,TG,N}} + (1 - x_{\text{PGM,(B)}})\dot{V}_{\text{E,PGM,N}}](-1 + x_{\text{IR,(W)}})}{(-1 + x_{\text{IR,(B)}} + x_{\text{IR,(W)}})^2} \frac{1}{V_{\text{m, gas,N}}} \right|, \quad (\text{A.28e})$$

$$\left| \frac{\partial \dot{n}_{\text{ad,(B)}}}{\partial x_{\text{IR,(W)}}} \right| = \left| \frac{x_{\text{IR,(B)}}[\dot{V}_{\text{E,TG,N}} + \dot{V}_{\text{E,PGM,N}}(1 - x_{\text{PGM,(B)}})]}{(-1 + x_{\text{IR,(B)}} + x_{\text{IR,(W)}})^2} \frac{1}{V_{\text{m, gas,N}}} \right|. \quad (\text{A.28f})$$

Wasserdampf. Der zum Zeitpunkt t_j adsorbierte Stoffmengenstrom $\dot{n}_{\text{ad,(W)}}$ des Wasserdampfes wird über die Beziehung

$$\dot{n}_{\text{ad,(W)}} \Big|_{t_j} = \left\{ \frac{1}{\rho_{\text{gas,(W),N}}} \dot{m}_{\text{E,(W)}} - \frac{x_{\text{IR,(W)}}}{1 - (x_{\text{IR,(B)}} + x_{\text{IR,(W)}})} \cdot \dots \right. \\ \left. \dots \cdot [\dot{V}_{\text{E,TG,N}} + (1 - x_{\text{PGM,(B)}})\dot{V}_{\text{E,PGM,N}}] \right\} \frac{1}{V_{\text{m, gas,N}}} \quad (\text{A.29})$$

bestimmt. In dieser Bilanzgleichung sind alle Größen bis auf das molare Volumen unter Normbedingungen $V_{\text{m, gas,N}}$ und die Dichte des Wasserdampfes im Normzustand $\rho_{\text{gas,(W),N}}$ fehlerbehaftet. Daher gilt für die Berechnung des absoluten Fehlers die Beziehung

$$u(\dot{n}_{\text{ad,(W)}}) \Big|_{t_j} = \left| \frac{\partial \dot{n}_{\text{ad,(W)}}}{\partial \dot{V}_{\text{E,TG,N}}} u(\dot{V}_{\text{E,TG,N}}) \right| + \left| \frac{\partial \dot{n}_{\text{ad,(W)}}}{\partial \dot{V}_{\text{E,PGM,N}}} u(\dot{V}_{\text{E,PGM,N}}) \right| + \dots \\ \dots + \left| \frac{\partial \dot{n}_{\text{ad,(W)}}}{\partial x_{\text{PGM,(B)}}} u(x_{\text{PGM,(B)}}) \right| + \left| \frac{\partial \dot{n}_{\text{ad,(W)}}}{\partial x_{\text{IR,(B)}}} u(x_{\text{IR,(B)}}) \right| + \dots \\ \dots + \left| \frac{\partial \dot{n}_{\text{ad,(W)}}}{\partial x_{\text{IR,(W)}}} u(x_{\text{IR,(W)}}) \right| + \left| \frac{\partial \dot{n}_{\text{ad,(W)}}}{\partial \dot{m}_{\text{E,(W)}}} u(\dot{m}_{\text{E,(W)}}) \right|, \quad (\text{A.30a})$$

wobei folgende Berechnungsgleichungen für die partiellen Ableitungen zu nutzen sind:

$$\left| \frac{\partial \dot{n}_{\text{ad,(W)}}}{\partial \dot{V}_{\text{E,TG,N}}} \right| = \left| \frac{x_{\text{IR,(W)}}}{(-1 + x_{\text{IR,(B)}} + x_{\text{IR,(W)}})} \frac{1}{V_{\text{m, gas,N}}} \right|, \quad (\text{A.30b})$$

$$\left| \frac{\partial \dot{n}_{\text{ad,(W)}}}{\partial \dot{V}_{\text{E,PGM,N}}} \right| = \left| \frac{x_{\text{IR,(W)}}(-1 + x_{\text{PGM,(B)}})}{(-1 + x_{\text{IR,(B)}} + x_{\text{IR,(W)}})} \frac{1}{V_{\text{m, gas,N}}} \right|, \quad (\text{A.30c})$$

$$\left| \frac{\partial \dot{n}_{\text{ad,(W)}}}{\partial x_{\text{PGM,(B)}}} \right| = \left| \frac{x_{\text{IR,(W)}}\dot{V}_{\text{E,PGM,N}}}{(-1 + x_{\text{IR,(B)}} + x_{\text{IR,(W)}})} \frac{1}{V_{\text{m, gas,N}}} \right|, \quad (\text{A.30d})$$

$$\left| \frac{\partial \dot{n}_{\text{ad,(W)}}}{\partial x_{\text{IR,(B)}}} \right| = \left| \frac{x_{\text{IR,(W)}}[\dot{V}_{\text{E,TG,N}} + (1 - x_{\text{PGM,(B)}})\dot{V}_{\text{E,PGM,N}}]}{(-1 + x_{\text{IR,(B)}} + x_{\text{IR,(W)}})^2} \frac{1}{V_{\text{m, gas,N}}} \right|, \quad (\text{A.30e})$$

$$\left| \frac{\partial \dot{n}_{\text{ad,(W)}}}{\partial x_{\text{IR,(W)}}} \right| = \left| \frac{[\dot{V}_{\text{E,TG,N}} + \dot{V}_{\text{E,PGM,N}}(1 - x_{\text{PGM,(B)}})](-1 + x_{\text{IR,(B)}})}{(-1 + x_{\text{IR,(B)}} + x_{\text{IR,(W)}})^2} \frac{1}{V_{\text{m, gas,N}}} \right|, \quad (\text{A.30f})$$

$$\left| \frac{\partial \dot{n}_{\text{ad,(W)}}}{\partial \dot{m}_{\text{E,(W)}}} \right| = \left| \frac{1}{\rho_{\text{gas,(W),N}} V_{\text{m,gas,N}}} \right| = \left| \frac{1}{M_{\text{(W)}}} \right|. \quad (\text{A.30g})$$

Können die Adsorptive noch vollständig gebunden werden, liegt also noch kein Durchbruch vor, so ist der Fehler $u(\dot{n}_{\text{ad,(i)}})$ zu jedem Zeitpunkt nahezu der gleiche, da die Eingangsgrößen ($x_{\text{PGM,(B)}}$, $\dot{V}_{\text{E,TG,N}}$ usw.) konstant und die Ausgangsgrößen ($x_{\text{IR,(i)}}$) annähernd konstant sind (Abbildung A.2). Kommt es zum Durchbruch, so wird der Fehler $u(\dot{n}_{\text{ad,(i)}})|_{t_j}$ etwas größer, da die Werte für $x_{\text{IR,(i)}}$ größer werden, was beispielsweise zu einem Anwachsen des Fehlers bei der Bestimmung des Trägergasvolumenstromes führt (siehe Gleichung (A.30b)).

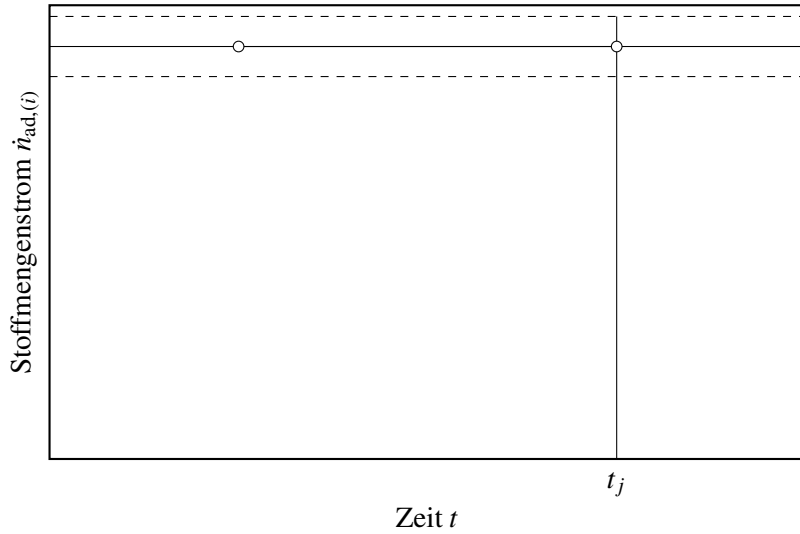


Abbildung A.2. Messunsicherheit bei der Ermittlung des Stoffmengenstromes zum Zeitpunkt t_j

Ermittlung der je Zeitschritt adsorbierten Stoffmenge. Die in jedem einzelnen Zeitschritt adsorbierte Stoffmenge errechnet man aus dem für diesen Zeitschritt ermittelten Stoffmengenstrom und der Länge des Zeitschrittes:

$$n_{(i)}|_{t_{j-1}}^{t_j} = \dot{n}_{(i)}|_{t_{j-1}}^{t_j} (t_j - t_{j-1}). \quad (\text{A.31})$$

Nimmt man an, dass die Zeitmessung mit einem Fehler behaftet ist, so ergibt sich der absolute Fehler aus folgender Summation:

$$u(n_{(i)})|_{t_{j-1}}^{t_j} = \left| \frac{\partial n_{(i)}}{\partial \dot{n}_{(i)}} u(\dot{n}_{(i)}) \right| + \left| \frac{\partial n_{(i)}}{\partial t_{j-1}} u(t_{j-1}) \right| + \left| \frac{\partial n_{(i)}}{\partial t_j} u(t_j) \right|. \quad (\text{A.32a})$$

Die Berechnung der partiellen Ableitungen führt auf folgende Gleichungen:

$$\left| \frac{\partial n_{(i)}}{\partial \dot{n}_{(i)}} \right| = |t_j - t_{j-1}|, \quad (\text{A.32b})$$

$$\left| \frac{\partial n_{(i)}}{\partial t_{j-1}} \right| = |\dot{n}_{(i)}|, \quad (\text{A.32c})$$

$$\left| \frac{\partial n_{(i)}}{\partial t_j} \right| = |\dot{n}_{(i)}|. \quad (\text{A.32d})$$

Da der Fehler der Zeitmessung stets gleich ist und der Zahlenwert für das Zeitintervall $t_j - t_{j-1}$ niemals negativ sein kann, ist es möglich Gleichung (A.32) zu vereinfachen:

$$u(n_{(i)}) \Big|_{t_{j-1}}^{t_j} = (t_j - t_{j-1}) u(\dot{n}_{(i)}) + 2 |\dot{n}_{(i)} u(t_j)| \quad \text{mit: } u(t_j) = u(t_{j-1}). \quad (\text{A.33})$$

Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass es nicht gestattet ist, die verbliebenen Betragszeichen in Gleichung (A.33) aufzulösen, denn der Zahlenwert für den Stoffmengenstrom ist im Falle einer Desorption mit einem negativen Vorzeichen versehen. Eine solche Desorption kann beispielsweise bei einer Zweikomponentenadsorption auftreten, wenn Komponente A zwar zunächst adsorbiert, später jedoch durch Komponente B verdrängt wird.

In Abbildung A.3 sind die Anteile der Berechnung des Stoffmengenstromes ($(t_j - t_{j-1})u(\dot{n}_{(i)})$) und der Zeitmessung ($2|\dot{n}_{(i)} u(t_j)|$) dargestellt. Anhand der Grafiken wird deutlich, dass für beide Fehleranteile völlig unterschiedliche Trends auftreten. Derjenige Anteil am absoluten Fehler, der aus der Berechnung des Stoffmengenstromes resultiert, wird mit Vergrößerung des Zeitintervalls größer; der entsprechende relative Fehler bleibt konstant. Für den Fehler der Zeitmessung ergibt sich ein entgegengesetzter Trend: Der absolute Fehler ist konstant und der relative Fehler wird mit Verringerung des Zeitintervalls immer größer. Bereits hier kann man erkennen, dass eine Verringerung des Messzeitintervalls – laut Fehlerrechnung – eine Vergrößerung des (relativen) Messfehlers mit sich bringt; noch deutlicher wird dies im nächsten Abschnitt.

Ermittlung der über die gesamte Versuchszeit adsorbierten Stoffmenge. Die über die gesamte Versuchsdauer, d. h. vom Zeitpunkt t_0 (Beginn der Messung) bis zum Zeitpunkt t_G (Ende der Messung; Gleichgewichtszustand), adsorbierte Stoffmenge wird aus den pro Zeitintervall adsorbierten Stoffmengen berechnet:

$$n_{(i)} \Big|_{t_0}^{t_G} = n_{(i)} \Big|_{t_0}^{t_1} + n_{(i)} \Big|_{t_1}^{t_2} + \dots + n_{(i)} \Big|_{t_{G-1}}^{t_G} = \sum_{j=1}^G n_{(i)} \Big|_{t_{j-1}}^{t_j}. \quad (\text{A.34})$$

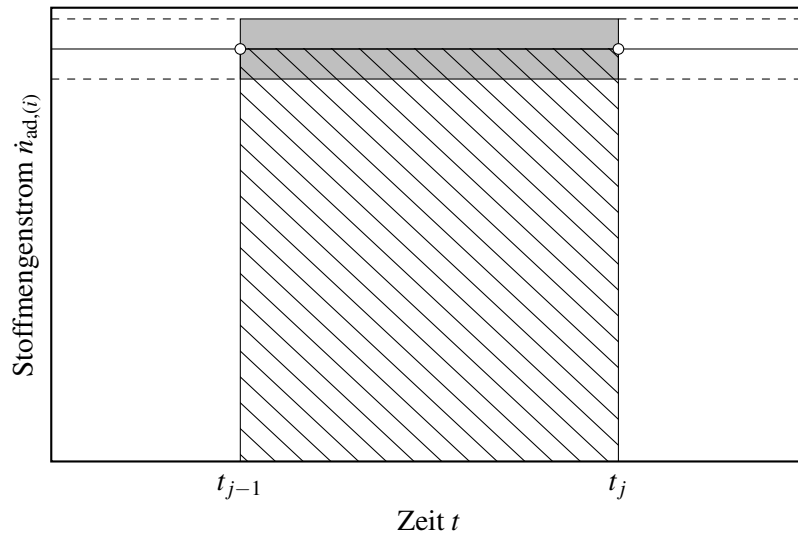
Für den absoluten Maximalfehler erhält man die Formulierung

$$u(n_{(i)}) \Big|_{t_0}^{t_G} = \left| \frac{\partial n_{(i)} \Big|_{t_0}^{t_G}}{\partial n_{(i)} \Big|_{t_0}^{t_1}} u(n_{(i)}) \Big|_{t_0}^{t_1} \right| + \left| \frac{\partial n_{(i)} \Big|_{t_0}^{t_G}}{\partial n_{(i)} \Big|_{t_1}^{t_2}} u(n_{(i)}) \Big|_{t_1}^{t_2} \right| + \left| \frac{\partial n_{(i)} \Big|_{t_0}^{t_G}}{\partial n_{(i)} \Big|_{t_{G-1}}^{t_G}} u(n_{(i)}) \Big|_{t_{G-1}}^{t_G} \right|, \quad (\text{A.35})$$

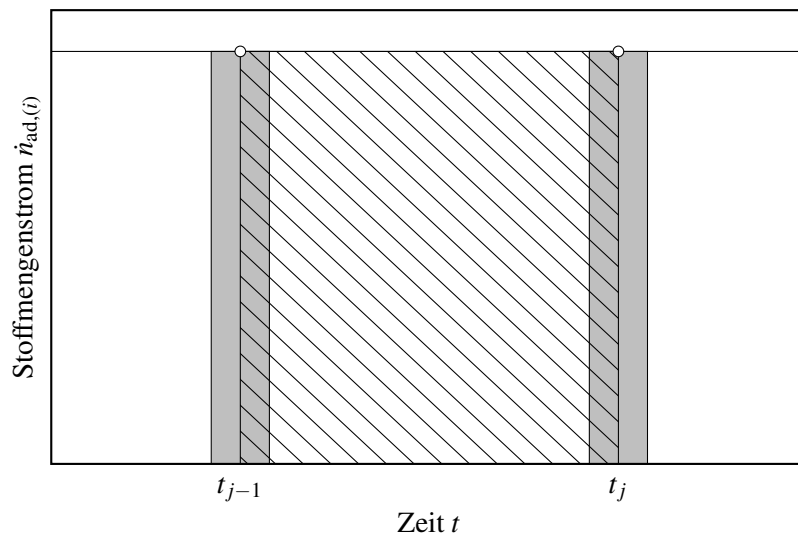
deren Ableitung zu der Beziehung

$$u(n_{(i)}) \Big|_{t_0}^{t_G} = u(n_{(i)}) \Big|_{t_0}^{t_1} + u(n_{(i)}) \Big|_{t_1}^{t_2} + \dots + u(n_{(i)}) \Big|_{t_{G-1}}^{t_G} = \sum_{j=1}^G u(n_{(i)}) \Big|_{t_{j-1}}^{t_j} \quad (\text{A.36})$$

führt. Der grafischen Darstellung (Abbildung A.4) ist zu entnehmen, dass sowohl der absolute als auch der relative Fehler der Messung um so größer werden, je mehr Messpunkte man im Zeitintervall $t_j - t_{j-1}$ aufnimmt, denn mit jedem aufgenommenen Messpunkt kommt ein weiterer Fehlerbetrag der Zeitmessung hinzu. Der absolute Maximalfehler bei der Berechnung der adsorbierten Stoffmenge aus der Durchbruchkurve ergibt sich somit als Summe der absoluten Maximalfehler der Einzelmessungen. In dieser mathematischen Formulierung ist folgende Aussage enthalten:

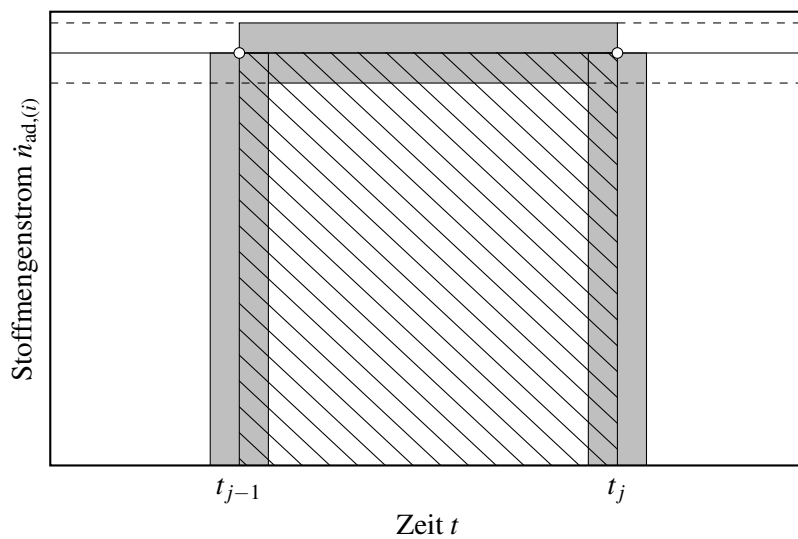


(a) Fehler für den berechneten Stoffmengenstrom

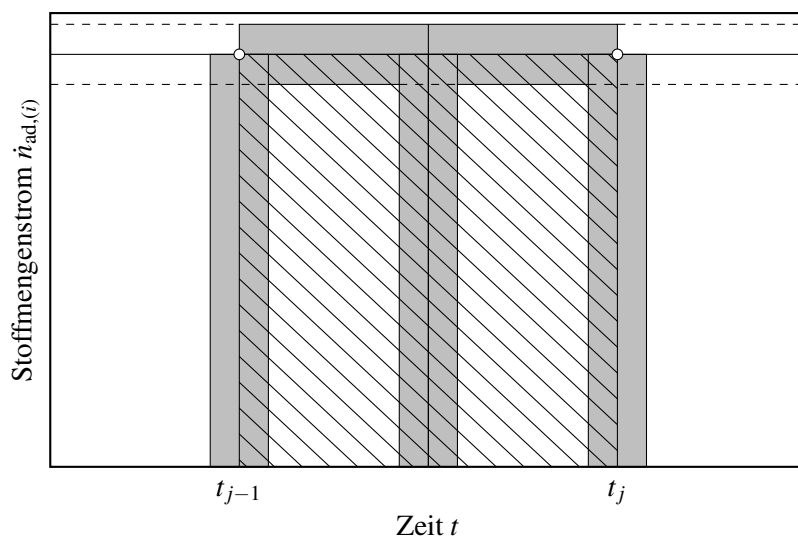


(b) Fehler der Zeitmessung

Abbildung A.3. Zur Messunsicherheit bei der Ermittlung der adsorbierten Stoffmenge im Zeitschritt $t_j - t_{j-1}$



(a) Ein Messpunkt im Intervall $t_j - t_{j-1}$



(b) Zwei Messpunkte im Intervall $t_j - t_{j-1}$

Abbildung A.4. Zur Messunsicherheit bei der Ermittlung der adsorbierten Stoffmenge im Zeitschritt $t_j - t_{j-1}$ bei Verdopplung der Messpunkte

Der absolute Fehler ist um so größer, je mehr Einzelmessungen durchgeführt werden. Dies widerspricht vollständig dem Gedanken, dass die Berechnung der adsorbierten Stoffmenge aus der Messung von Durchbruchkurven um so genauer ist, je mehr Messpunkte aufgenommen werden. Es ist somit klar, dass die Anwendung der Fehlerrechnung zu einer Fehlinterpretation der Genauigkeit der Versuchsmethode führt. Stattdessen ist die Durchführung von Wiederholversuchen angezeigt (siehe Abschnitt 2.4.4.2).

A.3.3.2 Fehlerrechnung für die Ermittlung der Beladung aus der Rückwaage der eingesetzten Aktivkohlemenge

Die folgenden Betrachtungen zur Fehlerrechnung für die Ermittlung der Beladung aus der Rückwaage der eingesetzten Aktivkohlemenge beziehen sich auf den idealisierten Fall, dass beim Öffnen des Adsorptionsreaktors und der Entnahme der beladenen Aktivkohle keinerlei Ad- und Desorptionseffekte auftreten und dass die gesamte in den Reaktor hineingegebene Probenmenge auch wieder aus dem Reaktor entnommen werden kann. Wegen der derzeitigen Bauweise des Adsorptionsreaktors kann dieser idealisierte Fall nicht eingehalten werden, da zum einen Sorptionseffekte auftreten, die durch die veränderten Umgebungsbedingungen nach dem Öffnen des Reaktors (Adsorptions-/Umgebungstemperatur, Adsorptions-/Umgebungsdruck, Prüfstoffgemisch-/Luftzusammensetzung) bedingt sind und zum anderen beim Entleeren des Reaktors in der Regel einige wenige Adsorbenskörner an der Quarzglasfritte, auf der die Aktivkohle während des Versuches aufliegt, und an der Reaktorinnenwand haften bleiben. Wie man sich dem hier behandelten Idealfall in Folgearbeiten annähern könnte, wird in Anhang A.3.3.4 dargelegt. Zum Aufbau des Abschnittes ist anzumerken, dass zwischen der Ein- und der Mehrkomponentenadsorption unterschieden werden muss, da die Auswertungsmethodik für diese beiden Fälle eine jeweils andere ist (s. a. Anhang A.2.2.2).

Einkomponentenadsorption. Die Betrachtungen zur Einkomponentenadsorption können kurz gehalten werden, da die Herleitung der Berechnungsgleichung für den Maximalfehler vollkommen analog zur Berechnung des Maximalfehlers der Beladung bei den Versuchen zur statischen Wasserdampfadsorption ist (siehe Anhang A.3.2.1). Wendet man die gleiche Vorgehensweise an, so gelangt man am Ende zu folgender Beziehung:

$$u(q_n) = \frac{2(m_{AK} + m_{ad})}{m_{AK}^2} \frac{1}{M_{(i)}} u(m). \quad (\text{A.37})$$

m_{AK} bezeichnet hierbei die Masse der eingesetzten Aktivkohle, m_{ad} steht für die adsorbierte Masse des Prüfstoffes und $M_{(i)}$ ist die molare Masse des jeweiligen Adsorptivs. In Gleichung (A.37) wird angenommen, dass bei den Wägungen vor Versuchsbeginn und nach Versuchsende immer mit ein und derselben Waage gearbeitet wird, d. h. der Zahlenwert von $u(m)$ ist für alle Wägungen gleich. In den Versuchen zur Festbettadsorption wurde dieselbe Waage benutzt wie bei der statischen Exsikkatormethode (Fa. Sartorius, Typ AC211S; Genauigkeit: $u(m) = 0,0004$ g inkl. Ablesbarkeit, Reproduzierbarkeit und Nichtlinearität).

Einige Zahlenbeispiele für die Fehlerrechnung sind in Tabelle A.4 wiedergegeben. Die Beispiele

beziehen sich näherungsweise auf die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemessenen Minimal- und Maximalbeladungen der beiden verwendeten Adsorptive. Da auch die für die Berechnungen herangezogene Aktivkohlemasse (m_{AK}) in etwa der im Versuch eingesetzten Masse entspricht, stellen die Zahlenwerte für den absoluten und den relativen Fehler der Beladung realistische Werte dar. Man erkennt anhand der Daten, dass der relative Fehler bezüglich der n -Butanbeladung generell nahe bei bzw. unterhalb 0,5 % liegt. Für Wasserdampf ermittelt man relative Fehler, die unterhalb des Anstiegs der Typ-V-Isotherme über 3 % liegen; im Bereich der Sättigung beträgt der relative Fehler hingegen weniger als 0,1 % (vgl. Anhang A.3.2.1).

Zu ergänzen ist, dass Gleichung (A.37) nicht angewandt werden kann, wenn der Maximalfehler für die Berechnung der Gesamtstoffmengenbeladung ($u(q_n)$) bei einem Mehrkomponentenadsorptionsversuch ermittelt werden soll, da man für die Berechnung des absoluten Fehlers Informationen über die Partialbeladungen bräuchte, um eine „mittlere“ molare Masse des adsorbierten Gemisches zu errechnen. Stattdessen kann man den Maximalfehler bei der Berechnung der Gesamtmassebeladung ($u(q_m)$) für die Betrachtungen heranziehen:

$$u(q_m) = \frac{2(m_{AK} + m_{ad})}{m_{AK}^2} u(m). \quad (\text{A.38})$$

Diese Gleichung kann selbstverständlich auch zur Berechnung des Maximalfehlers bei der rechnerisch ermittelten Massebeladung für einen Einkomponentenversuch verwendet werden. Soll der relative Fehler der Messung ermittelt werden, so bleibt es dem Anwender überlassen, ob er mit Masse- oder mit Stoffmengeneinheiten rechnet. Das Ergebnis ist stets dasselbe, da Masse und Stoffmenge über die molare Masse, die in der Fehlerrechnung als nichtfehlerbehaftete Größe angesehen wird, ineinander umgerechnet werden.

Koadsorption zweier Adsorptive. Bei der gleichzeitigen Adsorption zweier Komponenten muss zur Berechnung der Partialbeladung der einen Komponente (Index: i) neben der Gesamtmassebeladung (q_m) auch die Partialbeladung der anderen Komponente ($q_{n,(j)}$) bekannt sein; die Gesamtmassebeladung kann über mehrere Wägungen und die Partialbeladung der Komponente j aus der

Tabelle A.4. Beispiele zur Fehlerrechnung bezüglich der mit der Festbettmethode gravimetrisch aus der Rückwaage der eingesetzten Aktivkohlemenge bestimmten Adsorptivbeladung bei einer Einkomponentenadsorption

| | | n -Butan (B) | | Wasserdampf (W) | |
|----------------------|-------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | | min. $q_{n,(B)}$ | max. $q_{n,(B)}$ | min. $q_{n,(W)}$ | max. $q_{n,(W)}$ |
| m_{AK} | in [g] | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 |
| $m_{ad,(i)}$ | in [mg] | 150,0 | 600,0 | 25,0 | 2250,0 |
| $q_{m,(i)}$ | in [mg/g] | 30,0 | 120,0 | 5,00 | 450,0 |
| $q_{n,(i)}$ | in [mmol/g] | 0,516 | 2,065 | 0,278 | 24,979 |
| $u(q_{n,(i)})$ | in [mmol/g] | 0,003 | 0,003 | 0,009 | 0,013 |
| $u_{rel}(q_{n,(i)})$ | in [%] | 0,55 | 0,15 | 3,22 | 0,05 |

Durchbruchskurve der Komponente j ermittelt werden:

$$q_{n,(i)} = (q_m - q_{n,(j)} M_{(j)}) \frac{1}{M_{(i)}} \quad \text{mit } i \neq j. \quad (\text{A.39})$$

Da die molaren Massen der beiden Adsorptive als nichtfehlerbehaftete Größen angesehen werden, ergibt sich der Maximalfehler aus den Fehlern bei der Gesamtmassebestimmung und dem Fehler, der für die Berechnung der Partialbeladung der Aktivkohle mit der Komponente j aus der Durchbruchskurve dieser Komponente ermittelt wurde (zu letzterem Punkt siehe Anhang A.3.3.1):

$$u(q_{n,(i)}) = \left| \frac{\partial q_{n,(i)}}{\partial q_m} u(q_m) \right| + \left| \frac{\partial q_{n,(i)}}{\partial q_{n,(j)}} u(q_{n,(j)}) \right|. \quad (\text{A.40a})$$

Für die partiellen Ableitungen gelten folgende Beziehungen:

$$\left| \frac{\partial q_{n,(i)}}{\partial q_m} \right| = \left| \frac{1}{M_{(i)}} \right|, \quad (\text{A.40b})$$

$$\left| \frac{\partial q_{n,(i)}}{\partial q_{n,(j)}} \right| = \left| -M_{(j)} \frac{1}{M_{(i)}} \right|. \quad (\text{A.40c})$$

Einsetzen und Umstellen führt schließlich auf:

$$u(q_{n,(i)}) = (u(q_m) + M_{(j)} u(q_{n,(j)})) \frac{1}{M_{(i)}}. \quad (\text{A.41})$$

Anhand dieser Gleichung wird deutlich, dass man für die Berechnung des Maximalfehlers lediglich den Fehler bei der Ermittlung der Gesamtbeladung (siehe vorheriger Abschnitt) und den Fehler für die Ermittlung der Beladung aus der Durchbruchskurve der Komponente j (siehe Anhang A.3.3.1) zu addieren hat, wobei die Umrechnung von Masse- und Stoffmengeneinheiten über die molare Masse zu berücksichtigen ist. Prinzipiell wäre es somit möglich, die Fehler für die ermittelten Partialbeladungen anzugeben. erinnert man sich jedoch an die Ausführungen zum Sinn einer Fehlerrechnung für die Bestimmung von Isothermendaten aus Durchbruchskurven in Anhang A.3.3.1, so muss man zu dem Schluss kommen, dass die dort geübte Kritik auch hier gültig ist und eine Berechnung des Fehlers für die Bestimmung der Partialbeladungen nicht sinnvoll ist.

A.3.3.3 Fehlerrechnung für die Ermittlung der Partialdrücke, der Sättigungsdampfdrücke und der Relativdrücke der Adsorptive

Im folgenden Abschnitt sind zunächst die Berechnungsgleichungen für die Ermittlung des Maximalfehlers bei der Berechnung der Partialdrücke, der Sättigungsdampfdrücke und der Relativdrücke der beiden Adsorptive n -Butan und Wasserdampf dargestellt. Im Anschluss daran werden konkrete Zahlenbeispiele wiedergegeben, anhand derer kurz erläutert werden soll, bei welchen Anlagenkomponenten – laut Fehlerrechnung – eine Verbesserung, z. B. durch Einsatz eines Sensors mit einer höheren Messgenauigkeit, empfehlenswert wäre.

Partialdruck. Der Partialdruck des jeweiligen Adsorptivs wird allgemein über die Beziehung

$$p^{(i)} = x_{E,(i)} p_{\text{ad}} = \frac{\dot{V}_{E,(i),N}}{\dot{V}_{E,N}} p_{\text{ad}} = \frac{\dot{V}_{E,(i),N}}{\dot{V}_{E,(S),N} + \dot{V}_{E,(B),N} + \dot{V}_{E,(W),N}} p_{\text{ad}} \quad (\text{A.42})$$

berechnet. Weil eine einheitliche Darstellung der Berechnungsgleichungen für die beiden Adsorptive im vorliegenden Fall aufgrund der Anlagenkonzeption nicht möglich ist, wird nachfolgend in separaten Abschnitten auf die Berechnungen für *n*-Butan und Wasserdampf eingegangen.

n-Butan. Da *n*-Butan nicht als Reinstoff, sondern in einem Gemisch mit Stickstoff vorliegt und die Zudosierung des Wassers in Masse- und nicht in Volumeneinheiten messtechnisch erfasst wird, muss Gleichung (A.42) neu formuliert werden (vgl. Anhang A.2.2.3, S. 164):

$$p^{(B)} = \frac{x_{\text{PGM,(B)}} \dot{V}_{E,\text{PGM},N}}{\dot{V}_{E,\text{TG},N} + \dot{V}_{E,\text{PGM},N} + (\dot{m}_{E,(W)}/\rho_{\text{gas,(W),N}})} p_{\text{ad}}. \quad (\text{A.43})$$

In dieser Beziehung sind außer der Dichte des Wasserdampfes im Normzustand $\rho_{\text{gas,(W),N}}$ alle Größen fehlerbehaftet. Der absolute Fehler bei der Berechnung des Partialdrucks des *n*-Butans ergibt sich demzufolge aus der Summation:

$$u(p^{(B)}) = \left| \frac{\partial p^{(B)}}{\partial p_{\text{ad}}} u(p_{\text{ad}}) \right| + \left| \frac{\partial p^{(B)}}{\partial x_{\text{PGM,(B)}}} u(x_{\text{PGM,(B)}}) \right| + \left| \frac{\partial p^{(B)}}{\partial \dot{V}_{E,\text{PGM},N}} u(\dot{V}_{E,\text{PGM},N}) \right| + \dots \\ \dots + \left| \frac{\partial p^{(B)}}{\partial \dot{V}_{E,\text{TG},N}} u(\dot{V}_{E,\text{TG},N}) \right| + \left| \frac{\partial p^{(B)}}{\partial \dot{m}_{E,(W)}} u(\dot{m}_{E,(W)}) \right|, \quad (\text{A.44a})$$

wobei für die partiellen Ableitungen folgende Beziehungen einzusetzen sind:

$$\left| \frac{\partial p^{(B)}}{\partial p_{\text{ad}}} \right| = \left| \frac{x_{\text{PGM,(B)}} \dot{V}_{E,\text{PGM},N} \rho_{\text{gas,(W),N}}}{\rho_{\text{gas,(W),N}} (\dot{V}_{E,\text{TG},N} + \dot{V}_{E,\text{PGM},N}) + \dot{m}_{E,(W)}} \right|, \quad (\text{A.44b})$$

$$\left| \frac{\partial p^{(B)}}{\partial x_{\text{PGM,(B)}}} \right| = \left| \frac{\dot{V}_{E,\text{PGM},N} p_{\text{ad}} \rho_{\text{gas,(W),N}}}{\rho_{\text{gas,(W),N}} (\dot{V}_{E,\text{TG},N} + \dot{V}_{E,\text{PGM},N}) + \dot{m}_{E,(W)}} \right|, \quad (\text{A.44c})$$

$$\left| \frac{\partial p^{(B)}}{\partial \dot{V}_{E,\text{PGM},N}} \right| = \left| \frac{x_{\text{PGM,(B)}} \rho_{\text{gas,(W),N}} p_{\text{ad}} (\dot{V}_{E,\text{TG},N} \rho_{\text{gas,(W),N}} + \dot{m}_{E,(W)})}{(\rho_{\text{gas,(W),N}} (\dot{V}_{E,\text{TG},N} + \dot{V}_{E,\text{PGM},N}) + \dot{m}_{E,(W)})^2} \right|, \quad (\text{A.44d})$$

$$\left| \frac{\partial p^{(B)}}{\partial \dot{V}_{E,\text{TG},N}} \right| = \left| -\frac{x_{\text{PGM,(B)}} \dot{V}_{E,\text{PGM},N} \rho_{\text{gas,(W),N}}^2 p_{\text{ad}}}{(\rho_{\text{gas,(W),N}} (\dot{V}_{E,\text{TG},N} + \dot{V}_{E,\text{PGM},N}) + \dot{m}_{E,(W)})^2} \right|, \quad (\text{A.44e})$$

$$\left| \frac{\partial p^{(B)}}{\partial \dot{m}_{E,(W)}} \right| = \left| -\frac{x_{\text{PGM,(B)}} \dot{V}_{E,\text{PGM},N} \rho_{\text{gas,(W),N}} p_{\text{ad}}}{(\rho_{\text{gas,(W),N}} (\dot{V}_{E,\text{TG},N} + \dot{V}_{E,\text{PGM},N}) + \dot{m}_{E,(W)})^2} \right|. \quad (\text{A.44f})$$

Wasserdampf. Der Partialdruck des Wasserdampfes im Prüfstoffgemisch wird im vorliegenden Fall mit Hilfe der Gleichung

$$p^{(W)} = \frac{\dot{m}_{E,(W)}/\rho_{\text{gas,(W),N}}}{\dot{V}_{E,\text{TG},N} + \dot{V}_{E,\text{PGM},N} + (\dot{m}_{E,(W)}/\rho_{\text{gas,(W),N}})} p_{\text{ad}} \quad (\text{A.45})$$

ermittelt (vgl. Anhang A.2.2.3, S. 164). In dieser Gleichung ist berücksichtigt, dass die Zugabe des Wassers zum Trägergas bzw. zum Prüfgasgemisch in Masse- und nicht in Volumeneinheiten messtechnisch erfasst wird und demzufolge eine Umrechnung über die Dichte erfolgen muss.

In Analogie zu Gleichung (A.43) sind auch in dieser Beziehung alle Größen mit Ausnahme der Dichte des Wasserdampfes im Normzustand $\rho_{\text{gas,(W),N}}$ fehlerbehaftet. Der absolute Fehler bei der Berechnung des Partialdrucks ergibt sich daher zu:

$$u(p_{(W)}) = \left| \frac{\partial p_{(W)}}{\partial p_{\text{ad}}} u(p_{\text{ad}}) \right| + \left| \frac{\partial p_{(W)}}{\partial \dot{m}_{E,(W)}} u(\dot{m}_{E,(W)}) \right| + \dots \\ \dots + \left| \frac{\partial p_{(W)}}{\partial \dot{V}_{E,\text{PGM},N}} u(\dot{V}_{E,\text{PGM},N}) \right| + \left| \frac{\partial p_{(W)}}{\partial \dot{V}_{E,\text{TG},N}} u(\dot{V}_{E,\text{TG},N}) \right|. \quad (\text{A.46a})$$

Die partiellen Ableitungen sind hierbei durch folgende Terme zu ersetzen:

$$\left| \frac{\partial p_{(W)}}{\partial p_{\text{ad}}} \right| = \left| \frac{\dot{m}_{E,(W)}}{\rho_{\text{gas,(W),N}} (\dot{V}_{E,\text{TG},N} + \dot{V}_{E,\text{PGM},N}) + \dot{m}_{E,(W)}} \right|, \quad (\text{A.46b})$$

$$\left| \frac{\partial p_{(B)}}{\partial \dot{m}_{E,(W)}} \right| = \left| \frac{\rho_{\text{gas,(W),N}} (\dot{V}_{E,\text{TG},N} + \dot{V}_{E,\text{PGM},N}) p_{\text{ad}}}{(\rho_{\text{gas,(W),N}} (\dot{V}_{E,\text{TG},N} + \dot{V}_{E,\text{PGM},N}) + \dot{m}_{E,(W)})^2} \right|, \quad (\text{A.46c})$$

$$\left| \frac{\partial p_{(B)}}{\partial \dot{V}_{E,\text{PGM},N}} \right| = \left| -\frac{\rho_{\text{gas,(W),N}} \dot{m}_{E,(W)} p_{\text{ad}}}{(\rho_{\text{gas,(W),N}} (\dot{V}_{E,\text{TG},N} + \dot{V}_{E,\text{PGM},N}) + \dot{m}_{E,(W)})^2} \right|, \quad (\text{A.46d})$$

$$\left| \frac{\partial p_{(B)}}{\partial \dot{V}_{E,\text{TG},N}} \right| = \left| -\frac{\rho_{\text{gas,(W),N}} \dot{m}_{E,(W)} p_{\text{ad}}}{(\rho_{\text{gas,(W),N}} (\dot{V}_{E,\text{TG},N} + \dot{V}_{E,\text{PGM},N}) + \dot{m}_{E,(W)})^2} \right| = \left| \frac{\partial p_{(B)}}{\partial \dot{V}_{E,\text{PGM},N}} \right|. \quad (\text{A.46e})$$

Sättigungsdampfdruck. Der Sättigungsdampfdruck $p_{S,(i)}$ einer beliebigen Komponente i ist ausschließlich von der Temperatur abhängig:

$$p_{S,(i)} = f(T). \quad (\text{A.47})$$

Die Genauigkeit, mit der man den Sättigungsdampfdruck berechnen kann, ist daher auch nur von der Genauigkeit der Temperaturmessung abhängig:⁷

$$u(p_{S,(i)}) = \left| \frac{\partial p_{S,(i)}}{\partial T_{\text{ad}}} u(T_{\text{ad}}) \right|. \quad (\text{A.48})$$

Zur Berechnung des absoluten Fehlers muss folglich auch nur die Ableitung der jeweiligen empirischen Gleichung nach der Temperatur ermittelt werden. Nachfolgend ist dies für beide Adsorptive (getrennt voneinander) dargestellt.

n-Butan. Die Gleichung zur Berechnung des Sättigungsdampfdrucks von *n*-Butan kann dem Anhang B entnommen werden (Gleichung (B.1), S. 195). Die Bildung der partiellen Ableitung führt auf die Beziehung:

$$u(p_{S,(B)}) = \left| \left[\left(\frac{1904,9}{T_{\text{ad}}^2} - \frac{7,1805}{\ln(10) \cdot T_{\text{ad}}} - 6,6845 \cdot 10^{-11} + \dots \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. \dots + 8,438 \cdot 10^{-6} T_{\text{ad}} \right) \ln(10) \cdot p_{S,(B)}(T) \right] u(T_{\text{ad}}) \right| \quad \text{in [mmHg]} \quad (\text{A.49})$$

Der Term $p_{S,(B)}(T)$ steht hierbei für die ursprüngliche Gleichung zur Berechnung des Sättigungsdampfdrucks von *n*-Butan (Gleichung (B.1), S. 195).

⁷Der Fehler der jeweiligen empirischen Gleichung, die zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Sättigungsdampfdrucks genutzt wird, ist wesentlich geringer als der hier berechnete Fehler; der Fehler der Gleichung wird daher vereinfachend vernachlässigt.

Wasserdampf. Der Sättigungsdampfdruck von Wasser kann mit der in Anhang B angegebenen empirischen Beziehung ermittelt werden (Gleichung (B.3), S. 195). Zur Berechnung des absoluten Fehlers ist somit die Beziehung

$$\begin{aligned}
 u(p_{S,(w)}) = & \left| \left[\left(10,79574 \frac{T_{Tr}}{T_{ad}^2} - \frac{5,028}{\ln(10) \cdot T_{ad}} + 1,50475 \cdot 10^{-4} \dots \right. \right. \right. \\
 & \dots 8,2969 \frac{10^{8,2969(1-(T_{ad}/T_{Tr}))}}{T_{Tr}} \ln(10) + 4,2873 \cdot 10^{-4} \dots \\
 & \left. \left. \left. \dots 4,76955 \cdot 10^{4,76955(1-(T_{Tr}/T_{ad}))} \frac{T_{Tr}}{T_{ad}^2} \ln(10) \right) \ln(10) \dots \right. \right. \\
 & \left. \left. \left. \dots p_{S,(w)}(T) \right] u(T_{ad}) \right| \quad \text{in [mbar]} \quad (A.50)
 \end{aligned}$$

anzuwenden. In Analogie zu Gleichung (A.49) steht der Term $p_{S,(w)}(T)$ für die ursprüngliche empirische Gleichung zur Berechnung des Sättigungsdampfdrucks des Wassers (Gleichung (B.3), S. 195).

Es bleibt anzumerken, dass es sowohl in Gleichung (A.49) als auch in Gleichung (A.50) genügt, den jeweiligen Term $p_{S,(i)}(T)$ unberücksichtigt zu lassen, wenn man den relativen Fehler bei der Ermittlung des Sättigungsdampfdrucks der jeweiligen Komponente berechnen will.

Relativdruck. Der Relativdruck einer Komponente wird aus Partialdruck und Sättigungsdampfdruck berechnet:

$$p_{r,(i)} = \frac{p_{(i)}}{p_{S,(i)}}. \quad (A.51)$$

Die Gleichung zur Berechnung des absoluten Fehlers kann für beide Adsorptive in einheitlicher mathematischer Form dargestellt werden:

$$u(p_{r,(i)}) = \left| \frac{\partial p_{r,(i)}}{\partial p_{(i)}} u(p_{(i)}) \right| + \left| \frac{\partial p_{r,(i)}}{\partial p_{S,(i)}} u(p_{S,(i)}) \right|. \quad (A.52a)$$

Die Berechnung der partiellen Ableitungen führt auf folgende Beziehungen:

$$\left| \frac{\partial p_{r,(i)}}{\partial p_{(i)}} \right| = \left| \frac{1}{p_{S,(i)}} \right|, \quad (A.52b)$$

$$\left| \frac{\partial p_{r,(i)}}{\partial p_{S,(i)}} \right| = \left| -\frac{p_{(i)}}{p_{S,(i)}^2} \right|. \quad (A.52c)$$

Bedenkt man, dass sowohl der Wert des Partialdrucks als auch der Wert des Sättigungsdampfdrucks stets positiv ist, so kann man den absoluten Fehler mit

$$u(p_{r,(i)}) = \frac{1}{p_{S,(i)}} u(p_{(i)}) + \frac{p_{(i)}}{p_{S,(i)}^2} u(p_{S,(i)}) = \frac{p_{S,(i)} u(p_{(i)}) + p_{(i)} u(p_{S,(i)})}{p_{S,(i)}^2} \quad (A.53)$$

angeben.

Zahlenbeispiele und Empfehlungen für Folgearbeiten. Vier Zahlenbeispiele für die Ermittlung des Maximalfehlers bei der Berechnung des Partialdrucks, des Sättigungsdampfdrucks und des Relativdrucks der Adsorptive bei Anwendung der Festbettadsorptionsmethode sind in Tabelle A.5 zusammengestellt. Dabei werden sowohl Angaben zum absoluten als auch zum relativen Maximalfehler gemacht. Die Beispiele sind so gewählt, dass für die beiden Adsorptive jeweils der kleinst- und der größtmögliche Maximalfehler in Bezug auf die im Rahmen der Untersuchungen gewählten Versuchsbedingungen aufgeführt sind.

Anhand der Daten wird deutlich, dass der Anteil desjenigen Fehlers, der aus der Berechnung des Sättigungsdampfdrucks resultiert ($u(p_{S,(i)})$), verhältnismäßig hoch ist. Für Wasserdampf beträgt dieser Anteil gut die Hälfte (Tabelle A.5: „Anteil $u(p_{S,(W)})$ “) und für *n*-Butan im ungünstigsten Fall, also bei der höchsten *n*-Butankonzentration, immerhin auch ein Fünftel (Tabelle A.5: „Anteil $u(p_{S,(B)})$ “) des Gesamtmaximalfehlers. Da nur die Temperaturmessung in die Berechnung dieses Anteils eingeht, sollte man in Folgearbeiten einen Temperatursensor mit einer höheren Messgenauigkeit verwenden. Zu empfehlen wäre beispielsweise ein Pt-100 Sensor mit einer Genauigkeit 1/10 Klasse B (DIN), d. h. mit 10fach höherer Genauigkeit als „normale“ Pt-100 Sensoren ($u(T) = 0,045$ K bei 30 °C; bisher eingesetzter NTC Sensor zum Vergleich: $u(T) = 0,2$ K). Wird ein Pt-100 Sensor verwendet, so sollte dessen Einsatz allerdings auf die Temperaturmessung am Beginn und Ende des Versuches beschränkt bleiben. Er sollte nicht für die Messung bzw. für die Auswertung und Interpretation des Temperaturverlaufs – der Änderung der Reaktorinnentemperatur infolge der freiwerdenden Adsorptionswärme – genutzt werden, da Sensoren dieses Typs eine sehr lange Ansprechzeit haben ($\gg 10$ s in Luft); die sehr schnellen Temperaturänderungen zu Beginn des Versuches können bei Verwendung eines Pt-100 Sensors nicht mehr erfasst werden. Zum Vergleich sei angeführt, dass der bisher genutzte NTC Sensor eine Ansprechzeit von etwa 1 s hat. Zu beachten ist bei der Nutzung eines Pt-100 Sensor auch, dass der Messwertaufnehmer/-wandler, an den der Sensor angeschlossen ist, ebenfalls eine sehr hohe Genauigkeit aufweisen muss, da man ansonsten die hohe Genauigkeit des Sensors nicht voll ausnutzen kann (vgl. hierzu beispielsweise die Angaben in der Arbeit von Voss [387]). Die Fehleranalyse zeigt weiterhin, dass es ebenfalls von Vorteil wäre, einen Drucksensor mit noch höherer Genauigkeit zu benutzen; der Anteil des Fehlers der Druckmessung am Gesamtfehler der Partialdruckberechnung beträgt im ungünstigsten Fall etwa 30 % (Tabelle A.5: „Anteil $u(p_{ad})$ “). Außerdem wäre es wichtig, eine Methode auszuarbeiten, mit der eine genauere Bestimmung der *n*-Butankonzentration in der Prüfgasflasche, und zwar im ppm-Bereich, möglich ist; der Anteil der Messunsicherheit bei der Ermittlung der *n*-Butankonzentration in der Prüfgasflasche an der Gesamtmessunsicherheit der Partialdruckberechnung beträgt selbst im günstigsten Fall über 30 % (Tabelle A.5: „Anteil $u(x_{PGM,(B)})$ “).

A.3.3.4 Weitere Fehlerquellen

In Ergänzung zu den Betrachtungen zur Fehlerrechnung soll noch auf einige Fehler hingewiesen werden, die in den Versuchen auftraten und (hauptsächlich aus finanziellen Gründen) nicht vermieden werden konnten; Vorschläge zur Vermeidung dieser Fehler werden unterbreitet.

Tabelle A.5. Ergebnisse von Beispielrechnungen zur Ermittlung des Maximalfehlers bei der Berechnung des Partialdrucks, des Sättigungsdampfdrucks und des Relativdrucks der Adsorptive bei Anwendung der dynamischen Festbettmethode ($\vartheta_{\text{ad}} = 30\text{ °C}$, $p_{\text{ad}} = 1035\text{ mbar}$, $\dot{V}_{\text{E,N}} = 180\text{ l}_\text{N}/\text{h}$, $x_{\text{PGM,(B)}} = 5000\text{ ppm}$)

| | | <i>n</i> -Butan ($u(p_{\text{(B)}})/p_{\text{(B)}}$) | | Wasserdampf ($u(p_{\text{(W)}})/p_{\text{(W)}}$) | |
|--|---------------------------|---|------|---|------|
| | | max. | min. | max. | min. |
| <i>n</i> -Butangehalt $x_{\text{(B)}}$ | in [ppm] | 80 | 3500 | 3500 | 0 |
| relative Feuchte U | in [%] | 0 | 93 | 55 | 93 |
| <i>Partialdruck</i> | | | | | |
| $u(p_{\text{(B)}})$ | in [Pa] | 0,45 | 13,2 | | |
| Anteil $u(p_{\text{ad}})$ | in [%] | 16 | 24 | | |
| Anteil $u(x_{\text{PGM,(B)}}$ | in [%] | 37 | 55 | | |
| Anteil $u(V_{\text{E,PGM,N}})$ | in [%] | 25 | 12 | | |
| Anteil $u(V_{\text{E,TG,N}})$ | in [%] | 22 | 9 | | |
| Anteil $u(m_{\text{E,(W)}}$ | in [%] | | 1 | | |
| $u(p_{\text{(B)}}) / p_{\text{(B)}}$ | in [%] | 5,4 | 3,7 | | |
| $u(p_{\text{(W)}})$ | in [Pa] | | | 74,0 | 118 |
| Anteil $u(p_{\text{ad}})$ | in [%] | | | 28 | 29 |
| Anteil $u(V_{\text{E,PGM,N}})$ | in [%] | | | 31 | |
| Anteil $u(V_{\text{E,TG,N}})$ | in [%] | | | 10 | 39 |
| Anteil $u(m_{\text{E,(W)}}$ | in [%] | | | 31 | 32 |
| $u(p_{\text{(W)}}) / p_{\text{(W)}}$ | in [%] | | | 3,2 | 3,0 |
| <i>Sättigungsdampfdruck</i> | | | | | |
| $u(p_{\text{S,(B)}}$ | in [Pa] | 3402 | 3402 | | |
| $u(p_{\text{S,(B)}}) / p_{\text{S,(B)}}$ | in [%] | 1,2 | 1,2 | | |
| $u(p_{\text{S,(W)}}$ | in [Pa] | | | 97,4 | 97,4 |
| $u(p_{\text{S,(W)}}) / p_{\text{S,(W)}}$ | in [%] | | | 2,3 | 2,3 |
| <i>Relativdruck</i> | | | | | |
| $u(p_{\text{r,(B)}}$ | in [-] · 10 ⁻⁶ | 1,94 | 61,8 | | |
| Anteil $u(p_{\text{(B)}}$ | in [%] | 82 | 75 | | |
| Anteil $u(p_{\text{S,(B)}}$ | in [%] | 18 | 25 | | |
| $u(p_{\text{r,(B)}}) / p_{\text{r,(B)}}$ | in [%] | 6,6 | 4,9 | | |
| $u(p_{\text{r,(W)}}$ | in [-] · 10 ⁻² | | | 3,01 | 4,92 |
| Anteil $u(p_{\text{(W)}}$ | in [%] | | | 58 | 57 |
| Anteil $u(p_{\text{S,(W)}}$ | in [%] | | | 42 | 43 |
| $u(p_{\text{r,(W)}}) / p_{\text{r,(W)}}$ | in [%] | | | 5,5 | 5,3 |

- Bei sehr lang andauernden Versuchen traten über den Versuchszeitraum Schwankungen des Umgebungsdrucks auf. Bei einer – wie im vorliegenden Fall – gegen die Umgebung offenen Anlage beeinflussen diese Schwankungen sowohl den Adsorptionsprozess (genau genommen den Adsorptionsdruck im Reaktor) als auch die Gasanalyse mittels FTIR. Traten starke Schwankungen auf, so wurde der Versuch abgebrochen bzw. verworfen und anschließend wiederholt. Das beschriebene Problem könnte in zukünftigen Arbeiten durch den Einsatz eines Absolutdruckreglers, der der Anlage nachgeschaltet ist, vermieden werden; Schwankungen des Umgebungsdruckes hätten dann keinen Einfluss mehr auf Gasanalyse und Adsorptionsprozess. Am Markt sind [Geräte](#) verfügbar, die den Vordruck, d. h. den Druck vor dem Gerät bzw. in der Anlage, bis auf $\pm 0,4$ mbar konstant halten können.
- Es traten Schwankungen des Wasserdampfgehaltes des Spül- und Trägergases auf, die die Ergebnisse der FTIR-Analyse bezüglich der Wasserdampfkonzentration verfälschten. Dies betraf sowohl den Trägergasstrom des zu analysierenden Stoffgemisches als auch den Gasstrom, der zur Spülung des Interferometers sowie des Detektors des FTIR-Analysators diente. (Der Fehler war bei den experimentellen Arbeiten nicht vermeidbar, da aus finanziellen Gründen nur mit Stickstoff der Reinheit 2.8 gearbeitet werden konnte.) Für Folgearbeiten sollte ins Auge gefasst werden, entweder mit einem Spül- und Trägergas einer Reinheit ab 4.0 (entspricht 100 ppm an Verunreinigungen) zu arbeiten oder den Gasstrom vor Eintritt in die Anlage bzw. in den FTIR-Analysator zumindest mittels Zeolithen zu trocknen. In Bezug auf die Spülung des FTIR-Analysators sollte außerdem darüber beraten werden, ob man nicht den gesamten Analysator in einem Gehäuse unterbringt und dieses Gehäuse spült. Auf diese Weise könnte man den Analysator vollständig von der Umgebungsluft – und den darin enthaltenen Verunreinigungen – sowie dem in der Umgebungsluft enthaltenen Wasserdampf abschirmen.
- Bei der Bestimmung der Beladung aus der Rückwaage der Aktivkohlemasse war es unvermeidbar, dass es zu einer Desorption der Adsorptive aus dem Adsorbens bzw. zu einer Adsorption von Komponenten aus der Umgebungsluft an das Adsorbens kam. Dies ist der derzeitigen Anlagenkonzeption geschuldet, denn um die eingesetzte Aktivkohlemenge aus dem Reaktor zu entnehmen, muss der Reaktor geöffnet werden. Beim Öffnen des Reaktors wird die Probe jedoch den Umgebungsbedingungen ausgesetzt, was zum sofortigen Auftreten von Ad- und/oder Desorptionseffekten führt, da sich die Umgebungsbedingungen (Druck, Temperatur, Zusammensetzung Prüfstoffgemisch/Umgebungsluft) ändern. Außerdem blieben beim Entleeren des Reaktors zumeist ein paar wenige Adsorbenskörner an der Reaktorwandung bzw. an der Glasfritte, auf der die Schüttung im Versuch aufliegt, haften; die Masse dieser Körner wurde bei der Rückwaage nicht erfasst. Durch Konstruktion einer geeigneten Vorrichtung, die verschließbar sein muss und die die zu untersuchende Probe enthält, wären diese Fehler vermeidbar. Praktisch ist dies mit dem Bau eines neuen Adsorptionsreaktors und einem erhöhten konstruktiven Aufwand verbunden, da zwei Forderungen bestehen. Zum einen muss die in der Vorrichtung befindliche Probe während des Versuches durchströmt werden – folglich muss auch die Vorrichtung durchströmbar sein. Zum anderen

muss die im Reaktor befindliche Probe vor Öffnung desselbigen gegen Umgebungseinflüsse abgeschirmt werden. Die Vorrichtung muss also vor Öffnung des Adsorptionsreaktors verschlossen bzw. nach dem Schließen des Reaktors geöffnet werden können. Eine derartige Vorrichtung könnte ähnlich aufgebaut sein, wie die in der Arbeit von Gál [118] dargestellten Konstruktionen zum Verschließen von Wägegäslchen im Inneren von geschlossenen Exsikkatoren. Ein weiterer Vorteil des Einsatzes einer derartigen Vorrichtung wäre, dass man auf diese Weise anhand von Einkomponentenversuchen einen Vergleich von einerseits gravimetrisch bestimmten und andererseits aus Durchbruchkurven berechneten Beladungswerten ermöglichen und somit auch die Ergebnisse der Festbettmethode durch ein zweites, von der Auswertung der Durchbruchkurve unabhängiges Verfahren überprüfen könnte.

A.4 Entwurf einer Anlagenschaltung zur Durchführung definierter Ad-/Desorptionsversuche

Auf den folgenden Seiten wird in aller Kürze auf ein Konzept zur Anlagenschaltung eingegangen, das im Hinblick auf zukünftige experimentelle Untersuchungen erarbeitet wurde. Hauptbeweggrund für die Ausarbeitung des Konzepts war die Tatsache, dass die Festbettadsorptionsanlage aufgrund ihres derzeitigen Aufbaus nicht für die Durchführung definierter Ad-/Desorptionsversuche⁸ genutzt werden kann. Es sei darauf hingewiesen, dass sich die folgenden Ausführungen zwar auf die in Abschnitt 2.3.4 vorgestellte Versuchsanlage beziehen, dass eine Verallgemeinerung jedoch ohne Weiteres möglich ist,⁹ so dass die Ausführungen durchaus von allgemeinem Interesse sein dürften; aus eben diesem Grund wurde die Darstellung des Konzeptes in die vorliegende Arbeit aufgenommen.

A.4.1 Allgemeines Schaltschema

Bevor auf die Schaltungsvarianten eingegangen wird, die durch das neue Konzept ermöglicht werden, erscheinen zunächst einige allgemeine Anmerkungen zu der in Abbildung A.5 schematisch dargestellten Anlagenschaltung notwendig.

Die wichtigsten Armaturen sind die beiden Kreuzhähne. Der Zweck dieser Kreuzhähne ist es, eine Umschaltung zwischen zwei Stoffströmen innerhalb von Bruchteilen einer Sekunde zu ermöglichen. Hierdurch werden zum einen Druckschwankungen in der Anlage vermieden (sofern die Volumenströme der beiden Stoffströme gleich sind) und zum anderen können definierte Ad-/Desorptionsversuche durchgeführt werden. Mit dem Begriff „definierte Ad-/Desorptionsversuche“ ist hierbei gemeint, dass es zum Beispiel möglich ist, von einem Spülgas-/Desorptionsgasstrom auf einen Prüfgasstrom umzuschalten (und umgekehrt) ohne Schwankungen bezüglich des Volumenstromes in Kauf nehmen zu müssen.¹⁰

⁸Eine Begriffsklärung erfolgt weiter unten.

⁹Hierfür müssten lediglich der Wasser-MFC und der nachgeschaltete Verdampfer (einschließlich des Mischventils) durch eine Gas- oder Dampfzuleitung und einen Mischer ersetzt werden (siehe Abbildung A.5).

¹⁰Würde man beispielsweise nach einer Koadsorption von Wasserdampf und einer organischen Komponente den Wasser-MFC einfach abschalten, so hätte dies eine Verminderung des Volumenstromes und folglich auch eine Ver-

Wie man dem Schema weiterhin entnehmen kann, sind außerdem acht 2-Wege-Kugelhähne (Absperrhähne) und zwei 3-Wege-Kugelhähne (Umschalthähne) notwendig; letztere könnten auch durch je zwei Absperrhähne ersetzt werden. Darüber hinaus sind zwei Gas-MFC unabdingbar; sie werden für die Dosierung des Spül- oder Desorptionsgases bzw. des Trägergases benötigt. Beheizungen, die bei der Arbeit mit Dämpfen unerlässlich sind, wurden der Einfachheit halber nicht in das Schema aufgenommen.

A.4.2 Schaltschemata für verschiedene Aufgabenstellungen

Die folgenden Schaltschemata basieren alle auf dem in Abbildung A.5 wiedergegebene Grundschema. Doppelpfeile an den Kreuzhähnen sollen verdeutlichen, dass an dem jeweiligen Kreuzhahn zwischen zwei Zuständen, z. B. Ad- und Desorption, hin- und hergeschaltet werden kann. Zusätzlich ist angegeben, welche 2- bzw. 3-Wege-Kugelhähne bei der jeweiligen Untersuchung zu schließen sind und ob der Wasser-MFC in Betrieb ist. Die zu schließenden Armaturen sind zusätzlich mit roter Farbe gekennzeichnet. Die Stoffströme sind ebenfalls farbig hervorgehoben, und zwar mit folgender Farbkodierung: Wasserdampf – violett, organische Komponenten – dunkelgrün, Gemische aus Wasserdampf und organischen Komponenten – ocker, Trägergas – blau. Bei der Beschreibung der Schaltschemata werden, wenn möglich, auch Beispiele für das Auftreten der dargestellten Konstellation angegeben. Darauf dass in allen Fällen Durchbruchkurven aufgenommen werden, die zur Überprüfung bzw. Entwicklung von Simulationsmodellen genutzt werden können, und dass aus den Durchbruchkurven Gleichgewichtsdaten berechnet und teilweise auch Aussagen zu den Adsorptionsmechanismen gewonnen werden können, wird nicht gesondert eingegangen.

Ad- und Desorption organischer Gase und Dämpfe. Die Ad- und Desorption organischer Gase und Dämpfe kann entsprechend der in Abbildung A.6 angegebenen Strömungsführung erfolgen (siehe S. 191). Ein Anwendungsfall wäre die Adsorption aus trockenen Luftströmen.

Ad- und Desorption von Wasserdampf. Will man die Wasserdampfad- und -desorption untersuchen, so kann die in Abbildung A.7 auf Seite 192 dargestellte Schaltung angewandt werden. Untersuchen ließe sich hiermit das Trocknungs- bzw. Benetzungsverhalten verschiedener Adsorbentien. Ebenso wären Untersuchungen zur Alterung (Oxidation) von Aktivkohlen vorstellbar.

Koadsorption und Desorption von Wasserdampf und organischen Komponenten. Die Koadsorption von Wasserdampf und organischen Komponenten kann mit Hilfe der in Abbildung A.8 wiedergegebenen Schaltung untersucht werden (siehe S. 192). Eine Koadsorption an trockener Aktivkohle wird recht selten in der Praxis auftreten. Ein Grenzfall wäre jedoch unter anderem die Koadsorption an einem fabrikneuen Luftfilter in einer Klimaanlage. Wesentlich praxisnäher ist die Untersuchung die Koadsorption an Zeolithen oder Silicagel für den Fall der (Erd-)Gastrocknung.

minderung des Reaktorinnendrucks sowie einen Anstieg der Konzentration der organischen Komponente im Trägergas zur Folge. Es wäre folglich nicht möglich Ad-/Desorptionszyklen bei einer konstanten („definierten“) Konzentration der organischen Komponenten durchzuführen.

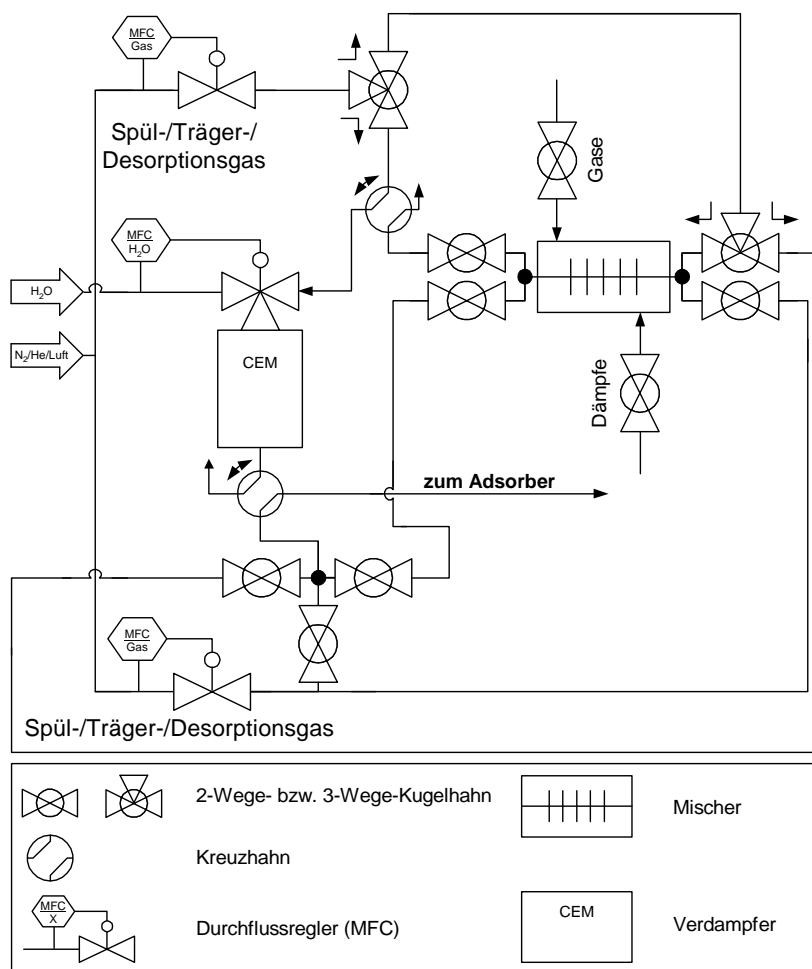


Abbildung A.5. Allgemeines Schaltschema für eine Anlage zur Durchführung definierter Ad-/Desorptionsversuche

Koadsorption von Wasserdampf und organischen Komponenten bei Preadsorption von Wasserdampf. Das Schaltschema für die Untersuchung der Koadsorption an einem mit Wasserdampf vorbeladenen Adsorbens ist in [Abbildung A.9](#) auf Seite [193](#) dargestellt. Zusätzlich ist in [Abbildung A.10](#) auf Seite [193](#) die Schaltung für eine vollständige Desorption, d. h. für die Desorption aller Komponenten, angegeben, weil gegenüber der Koadsorption an einem nichtvorbeladenen Adsorbens eine etwas andere Strömungsführung gewählt werden muss (vgl. [Abbildung A.8](#); S. [192](#)). Als Anwendungsbeispiel kann hier die Adsorption organischer Komponenten aus Umgebungsluft, welche stets einen gewissen Wasserdampfgehalt hat, angeführt werden.

Koadsorption von Wasserdampf und organischen Komponenten bei Preadsorption organischer Komponenten. Bei der Untersuchung der Koadsorption an einem mit einer organischen Komponente vorbeladenen Adsorbens ist das in [Abbildung A.11](#) angegebene Schaltschema anzuwenden (siehe S. [194](#)). In diesem speziellen Fall ist eine geringfügige Modifizierung der Anlagenschaltung notwendig. Und zwar muss der Auslass des unteren Kreuzzahns mit dem Einlass des oberen Kreuzzahns verbunden werden. Um von der Preadsorption auf die Koadsorption umzuschalten, müssen beide Kreuzhähne gleichzeitig betätigt werden. Eine vollständige Desorption nach der

Koadsorption ist analog zu der in Abbildung A.10 auf Seite 193 dargestellten Schaltung möglich; lediglich die Verbindung zwischen den Kugelhähnen wäre zu ergänzen.

Adsorption von Wasserdampf bei Preadsorption organischer Komponenten. Welche Anlagenschaltung einzuhalten ist, wenn man die Adsorption von Wasserdampf nach einer Preadsorption organischer Komponenten untersuchen will, ist in Abbildung A.12 angegeben (siehe S. 194). Für die Desorption des Wasserdampfes kann die in Abbildung A.7 dargestellte Strömungsführung angewandt werden (siehe S. 192). Als Praxisbeispiel ist hier die Lösungsmittelrückgewinnung mit Wasserdampfregeneration zu nennen.

Adsorption organischer Komponenten bei Preadsorption von Wasserdampf. Die Anlagenschaltung ist mit der in Abbildung A.12 dargestellten identisch (siehe S. 194). Will man die organische Komponente desorbieren, so kann die Strömungsführung wie in Abbildung A.6 angegeben erfolgen (siehe S. 191).

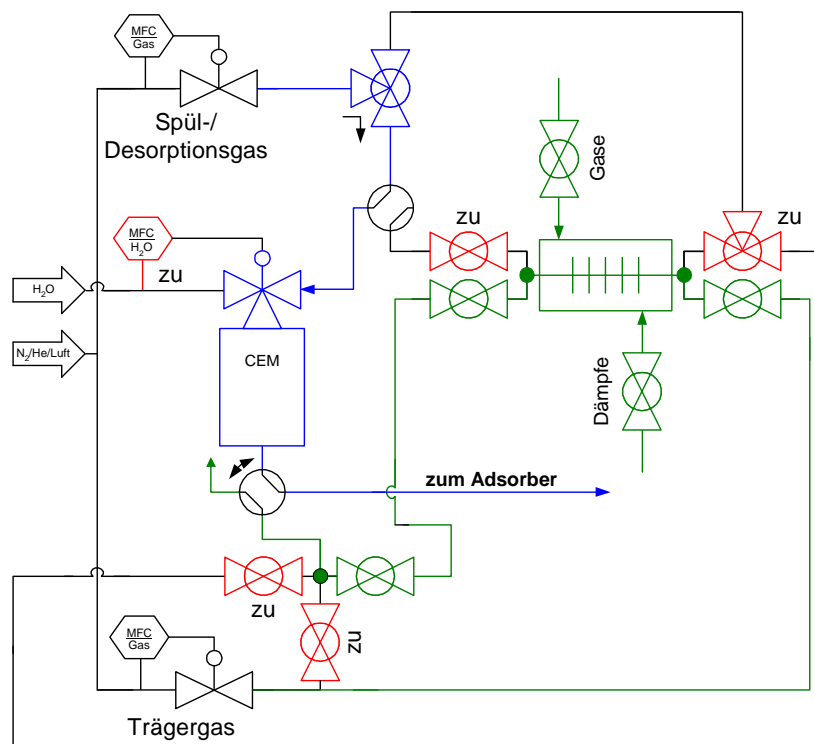


Abbildung A.6. Schaltschema für die Ad- und Desorption organischer Komponenten

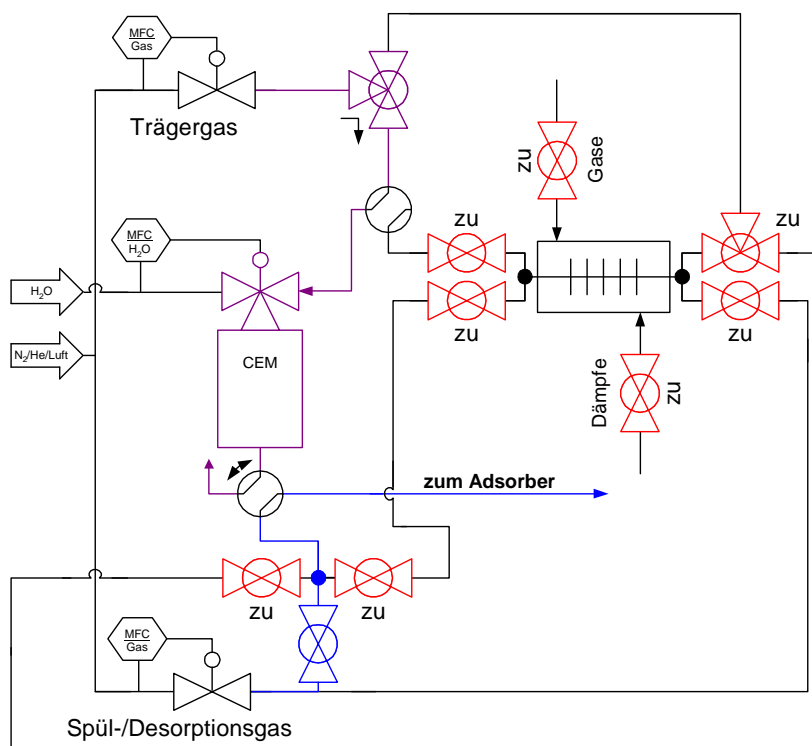


Abbildung A.7. Schaltschema für die Ad- und Desorption von Wasserdampf

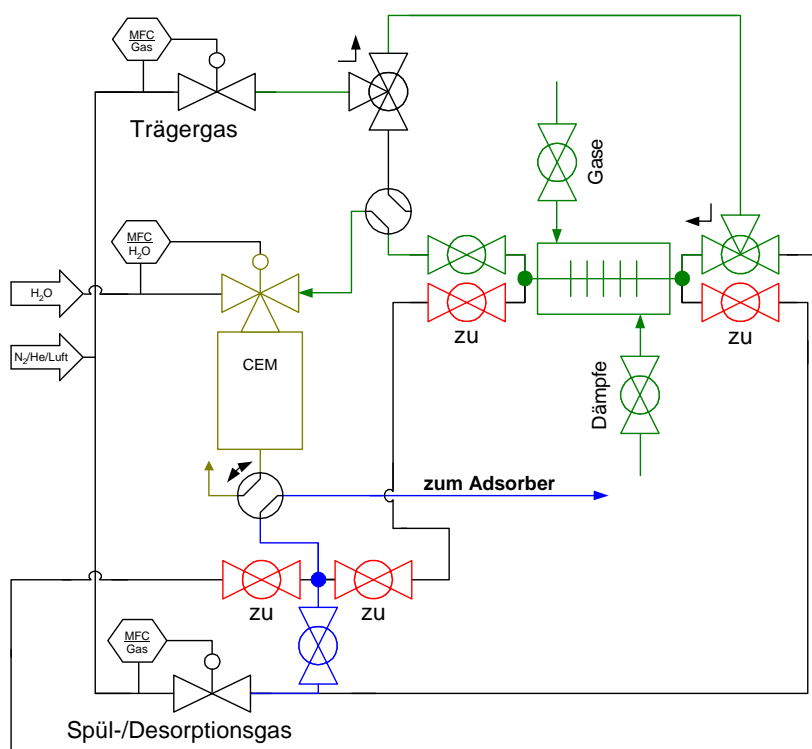


Abbildung A.8. Schaltschema für die Koad- und -desorption von Wasserdampf und organischen Stoffen

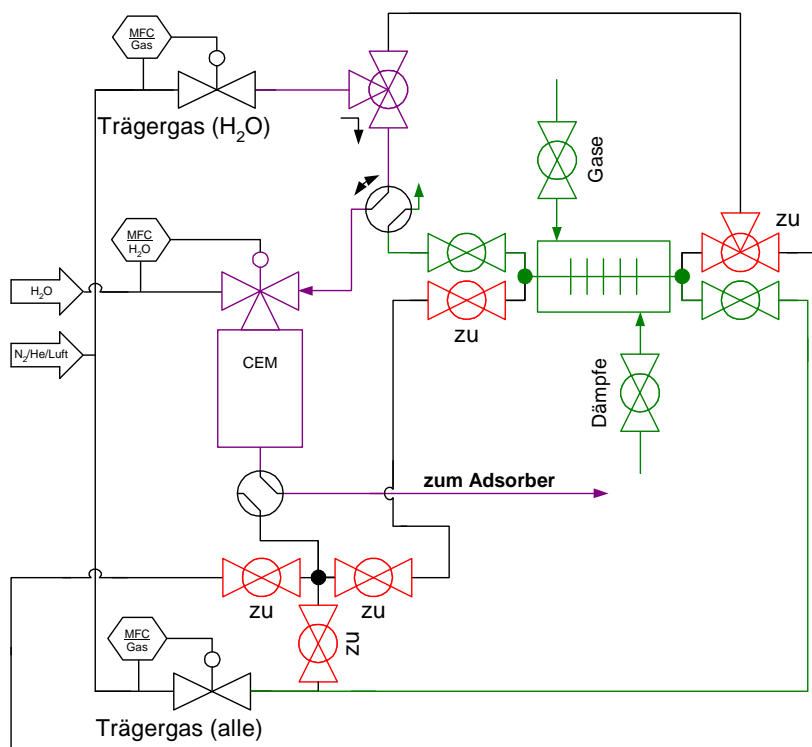


Abbildung A.9. Schaltschema für die Koadsorption von Wasserdampf und organischen Stoffen mit vorhergehender Preadsorption von Wasserdampf

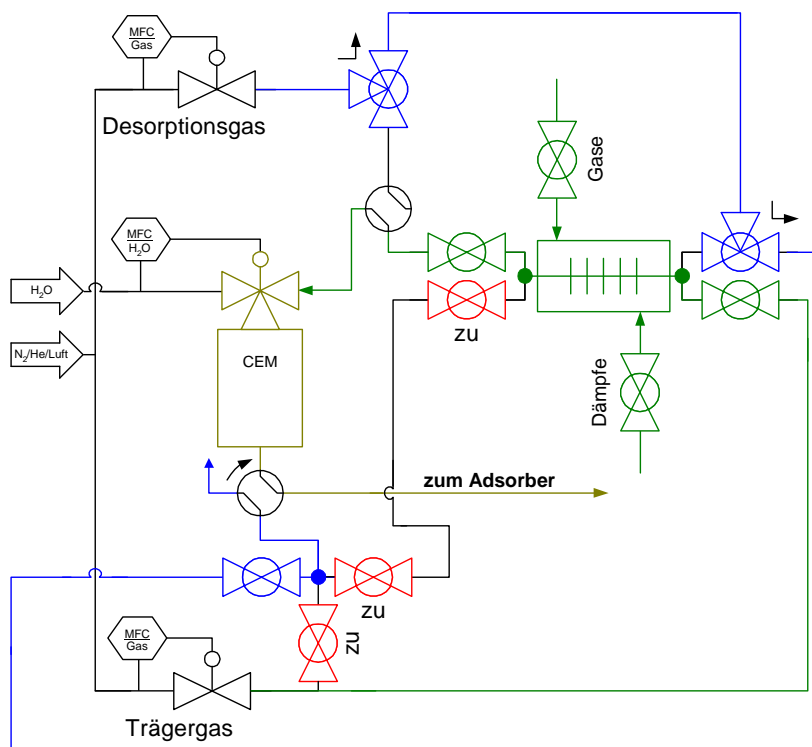


Abbildung A.10. Schaltschema für die vollständige Desorption bei der Koadsorption von Wasserdampf und organischen Stoffen mit vorhergehender Preadsorption von Wasserdampf

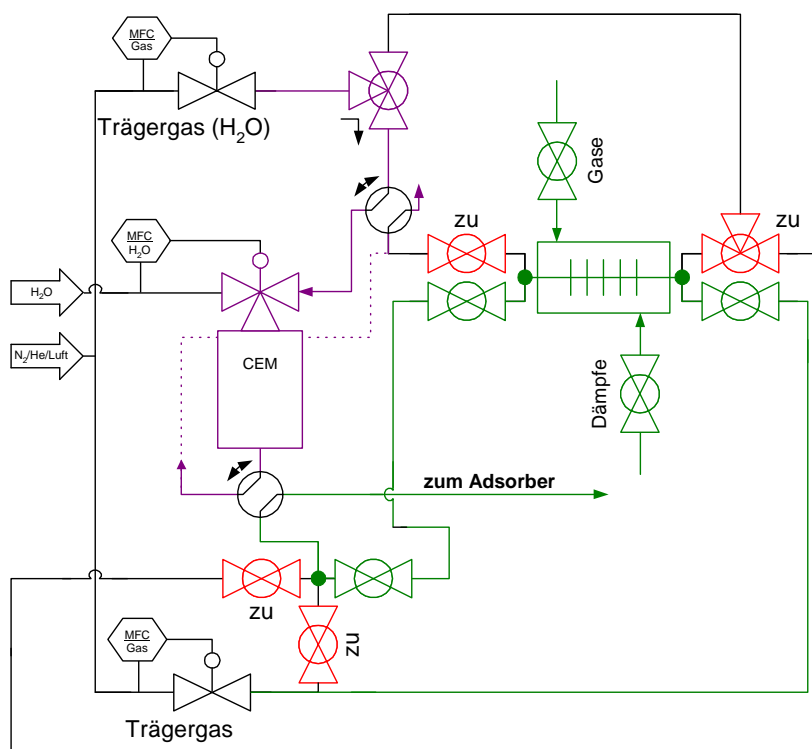


Abbildung A.11. Schaltschema für die Koadsorption von Wasserdampf und organischen Stoffen mit vorhergehender Preadsorption organischer Komponenten

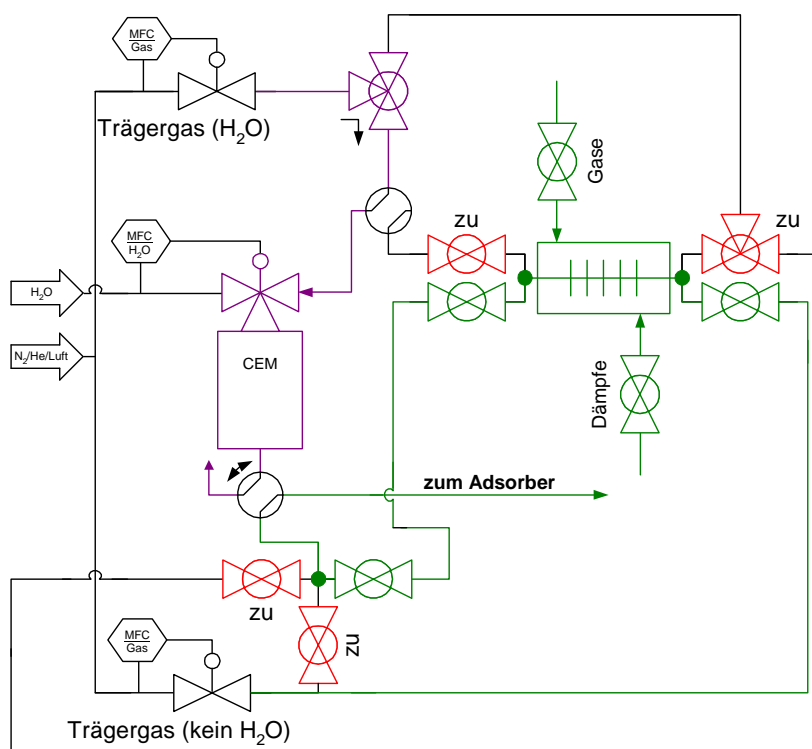


Abbildung A.12. Schaltschema für die Adsorption von Wasserdampf bei vorhergehender Preadsorption organischer Komponenten

Stoffdaten und deren Berechnung

B.1 *n*-Butan

Sättigungsdampfdruck nach Yaws [402]

$$\lg p_{S,(B)} = 27,0441 - 1904,9/T - 7,1805 \lg T - 6,6845 \cdot 10^{-11} T + 4,2190 \cdot 10^{-6} T^2 \quad (\text{B.1})$$

Wert in: mmHg

anwendbar im Bereich: $-138,29 \text{ °C} \leq \vartheta \leq 152,03 \text{ °C}$

Einheitenumrechnung: 1 mmHg = 1,333 mbar

Dichte der Flüssigkeit nach Yaws [402]

$$\rho_{fl,(B)} = 0,22827 \cdot 0,27240^{-[1-(T/T_{kr})]^{0,28630}} \quad (\text{B.2})$$

Wert in: g/cm³

mit: $T_{kr} = 425,18 \text{ K}$

anwendbar im Bereich: $-138,29 \text{ °C} \leq \vartheta \leq 152,03 \text{ °C}$

B.2 Wasser

Sättigungsdampfdruck nach Goff und Gratch (DIN 50010 Teil 2 [261])

$$\begin{aligned} \lg p_{S,(W)} = & 10,79574 [1 - (T_{Tr}/T)] - 5,028001 \lg [T/T_{Tr}] \\ & + 1,50475 \cdot 10^{-4} \left\{ 1 - 10^{-8,2969[(T/T_{Tr})-1]} \right\} \\ & + 0,42873 \cdot 10^{-3} \left\{ 10^{4,76955[1-(T_{Tr}/T)]} - 1 \right\} \\ & + 0,786144 \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Wert in: mbar

mit: $T_{Tr} = 273,16 \text{ K}$

anwendbar im Bereich: $0 \text{ °C} \leq \vartheta \leq 100 \text{ °C}$

Dichte der Flüssigkeit nach Glück [129]

$$\rho_{\text{fl,(W)}} = 1,001506 \cdot 10^3 - 9,418257 \cdot 10^{-2} \vartheta - 3,6778 \cdot 10^{-3} \vartheta^2 + 3,667823 \cdot 10^{-6} \vartheta^3 \quad (\text{B.4})$$

Wert in: kg/m^3 anwendbar im Bereich: $10 \text{ }^\circ\text{C} \leq \vartheta \leq 200 \text{ }^\circ\text{C}$ **Dichte des Adsorbates nach Ulbig und Wenz [375]**

$$\rho_{\text{ad,(W)}} = 0,916 \text{ g/cm}^3 \quad (\text{B.5})$$

Oberflächenspannung der Flüssigkeit nach IAPWS [158]

$$\sigma_{\text{fl,(W)}} = 235,8 [1 - (T/T_{\text{kr}})]^{1,256} \{1 - 0,625 [1 - (T/T_{\text{kr}})]\} \quad (\text{B.6})$$

Wert in: mN/m mit: $T_{\text{kr}} = 647,096 \text{ K}$ anwendbar im Bereich: $0,01 \text{ }^\circ\text{C} \leq \vartheta \leq 373,946 \text{ }^\circ\text{C}$ **B.3 Stickstoff****Dichte der Flüssigkeit bei 77,2 K nach Lemmon u. a. [201]**

$$\rho_{\text{fl,(S)}} = 806,79 \text{ kg/m}^3 \quad (\text{B.7})$$

Dichte des Adsorbates nach Aukett u. a. [16]

$$\rho_{\text{ad,(S)}} = 0,93 \text{ g/cm}^3 \quad (\text{B.8})$$

Oberflächenspannung der Flüssigkeit bei 77,2 K nach Lemmon u. a. [201]

$$\sigma_{\text{fl,(S)}} = 8,9103 \text{ mN/m} \quad (\text{B.9})$$

Weitere Stoffwerte

Für die Umrechnung der aus der Literatur entnommenen Isothermendaten wurden, falls in der Literatur angegeben, die von den Autoren benutzten Korrelationen bzw. Zahlenwerte verwendet. Waren derartige Angaben nicht verfügbar, wurde auf Korrelationen aus Perry's Chemical Engineer's Handbook [276] bzw. aus dem NIST Chemistry WebBook [207] zurückgegriffen.

Messdaten

Die Messdaten sind als [Microsoft Excel](#) Dateien in dieses pdf-Dokument eingebettet. Es sind sowohl die Gleichgewichtsdaten als auch die Daten zur Adsorption im Festbett (DBK, Temperaturverläufe) enthalten. Die schriftlichen Ausführungen sind auf das Notwendigste beschränkt, d. h. in der Regel wird lediglich der Name der Datei abgegeben, in der die entsprechenden Datensätze zu finden sind. Einzige Ausnahme sind die Angaben zu den Stickstoffsorptionsmessungen, denn hier wird zusätzlich auf die Berechnung der in Abschnitt [2.2.1](#) genannten charakteristischen Strukturkenngößen der untersuchten Aktivkohlen eingegangen.

C.1 Isothermendaten

C.1.1 Wasserdampfadsorption

Die bei Anwendung der dynamischen Festbettmethode ermittelten Daten zur Wasserdampfadsorption an der Aktivkohle G-BAC sind in der Datei „[H2O-GBAC-30-dyn.xls](#)“ zu finden.

Die Daten zur Wasserdampf- und -desorption mittels statischer Exsikkatormethode sind in folgenden Dateien zusammengestellt:

- G-BAC: [„H2O-GBAC-23-stat-1.xls“](#)
- G-BAC: [„H2O-GBAC-23-stat-2.xls“](#)
- SC XII: [„H2O-SCXII-23-stat.xls“](#)
- KAD 10-41: [„H2O-KAD1041-20-stat.xls“](#)
- SUKAD 1-8: [„H2O-SUKAD18-30-stat.xls“](#)
- AR 31: [„H2O-AR31-23-stat.xls“](#)
- AR 33: [„H2O-AR33-23-stat.xls“](#)
- AR 35: [„H2O-AR35-23-stat.xls“](#)

In den Dateien zur statischen Wasserdampfadsorption sind nicht nur die Isothermendaten angegeben, sondern es sind auch Angaben zur Homogenität der jeweiligen Adsorbenscharge und zur Zeitabhängigkeit der Beladung enthalten (vgl. Anhang [A.1.1](#), S. 160).

C.1.2 *n*-Butanadsorption

Die bei Anwendung der dynamischen Festbettmethode ermittelten Daten zur *n*-Butanadsorption an der Aktivkohle G-BAC sind in der Datei „nC4H10-GBAC-30.xls“ zusammengestellt.

C.1.3 Koadsorption von *n*-Butan und Wasserdampf

Die Daten zur Koadsorption von *n*-Butan und Wasserdampf an der Aktivkohle G-BAC (dynamische Festbettmethode) sind in der Datei „nC4H10-H2O-GBAC-30.xls“ zusammengestellt.

C.1.4 Stickstoffadsorption

C.1.4.1 Daten der Stickstoffadsorption

Die unter Nutzung des Adsorptionsmessgerätes AUTOSORB 1 der Fa. Quantachrome ermittelten Isothermendaten der Stickstoffadsorption bei 77,2 K (laut Handbuch zum AUTOSORB 1) sind in folgenden Dateien wiedergegeben:

- G-BAC: „N2-GBAC-77K.xls“
- SC XII: „N2-SCXII-77K.xls“
- KAD 10-41: „N2-KAD1041-77K.xls“
- SUKAD 1-8: „N2-SUKAD18-77K.xls“
- AR 31: „N2-AR31-77K.xls“
- AR 33: „N2-AR33-77K.xls“
- AR 35: „N2-AR35-77K.xls“

C.1.4.2 Definition und Bestimmung der aus der Stickstoffadsorptionsisotherme abgeleiteten charakteristischen Kenngrößen

Ultramikroporenvolumen. Das Ultramikroporenvolumen wurde aus der Anpassung der Dubinin-Raduškevič-Isotherme an die gemessenen Adsorptionsisothermenverläufe mittels nichtlinearer Regression ermittelt:¹

$$v_{fl} = v_{fl,umi} \exp \left\{ - \left[\frac{R_{uni} T_{ad}}{E} \ln \left(\frac{1}{p_r} \right) \right]^2 \right\}. \quad (C.1)$$

Das Modell hat zwei Anpassungsparameter: $v_{fl,umi}$ und E . Der Parameter $v_{fl,umi}$ steht für das Ultramikroporenvolumen, das vom flüssigen Adsorbat bei $p_r = 1$ ausgefüllt wird. Durch den Parameter E , den man näherungsweise als mittlere Adsorptionsenergie interpretieren kann,² werden die

¹Folgt man der ursprünglichen Formulierung der Isothermengleichung, so entspricht das Ultramikroporenvolumen der von Dubinin und Mitarbeitern als Mikroporenvolumen bezeichneten Größe [307]; auch in der DIN 66135-3 [266] wird der Begriff Mikroporenvolumen gebraucht. Die Wahl der Bezeichnung „Ultramikroporenvolumen“ basiert auf den Ausführungen von Rouquerol u. a. [307].

²Dies gilt nur näherungsweise, weil E nicht dem Erwartungswert (Mittelwert) der Weibull-Verteilung entspricht, welche dem Dubinin-Raduškevič-Modell zugrunde liegt (vgl. Anhang D.1.4.2, S. 253).

Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorbens berücksichtigt. Streng genommen, handelt es sich hier um zwei Parameter ($E = \beta E_0$), und zwar um den Affinitätskoeffizienten β , dessen Zahlenwert nur vom Adsorptiv abhängig ist, und um die so genannte charakteristische Energie E_0 , deren Wert nur vom Adsorbens abhängt. Per Definition gilt bei Verwendung von Benzen als Bezugskomponente $\beta_{(\text{Benzen})} = 1$ [345]; Werte für E_0 beziehen sich somit stets auf die Adsorption von Benzen. Dass der Parameter E in der vorliegenden Arbeit nicht von vornherein aufgespalten wurde, ergibt sich aus dem Umstand, dass für ein bestimmtes Adsorptiv in der Literatur oftmals verschiedene Werte für β angegeben werden. Für Stickstoff findet man beispielsweise die Werte 0,32 [363], 0,34 [345] sowie 0,39 [253]³. Eine eindeutige Bestimmung von E_0 ist daher nicht möglich, sofern nicht mit Benzen als Adsorptiv gearbeitet wird. Die Verwendung unterschiedlicher Werte für $\beta_{(S)}$ war auch bei der Berechnung der mittleren Ultramikroporenweite zu beachten, wie nachfolgend dargestellt wird.

Mittlere Ultramikroporenweite. Zur Berechnung der mittleren Ultramikroporenweite \bar{w}_{umi} wurde im Gegensatz zu anderen Veröffentlichungen nicht das Modell von Stoeckli u. a. [341]:

$$\bar{w}_{\text{umi Stoeckli}} = \frac{10,8}{E_{0 \text{ Stoeckli}} - 11,4} \quad \text{(C.2)}$$

$\bar{w}_{\text{umi Stoeckli}}$ in: nm
 $E_{0 \text{ Stoeckli}}$ in: kJ/mol

sondern eine von Terzyk u. a. [363] mitgeteilte Beziehung genutzt:

$$\bar{w}_{\text{umi Terzyk}} = 6,5118396 \cdot 0,25182696^{n-1} E_{0 \text{ Terzyk}}^{(-0,47563536 - 0,056454635n + 0,35312455/n^2)} \quad \text{(C.3)}$$

$\bar{w}_{\text{umi Terzyk}}$ in: nm
 $E_{0 \text{ Terzyk}}$ in: kJ/mol

Der Parameter n in Gleichung (C.3) ist identisch mit dem Exponenten n der Dubinin-Astachov-Isotherme. Da in der vorliegenden Arbeit das Dubinin-Raduškevič-Modell zur Ermittlung der Ultramikroporenweite genutzt wurde, gilt $n = 2$ (vgl. Anhang D.1.4.2, S. 253).

Wie man den obigen Gleichungen entnehmen kann, wird die mittlere Ultramikroporenweite \bar{w}_{umi} in beiden Beziehungen aus der charakteristischen Energie E_0 ermittelt, welche wiederum aus der mittels Regression ermittelten mittleren Adsorptionsenergie E berechnet werden muss. Bei dieser Berechnung sind die bereits weiter oben angesprochenen Probleme der Festlegung des Zahlenwertes für den Affinitätskoeffizienten $\beta_{(S)}$ zu beachten. Darüber hinaus müssen auch Temperaturunterschiede berücksichtigt werden, wenn der Affinitätskoeffizient, wie im vorliegenden Fall, für eine Temperatur bestimmt wurde (Referenztemperatur T_{ref}), die nicht mit der Temperatur übereinstimmt, die bei der Messung der Stickstoffadsorptionsisotherme eingestellt wurde (T_{ad}). Im Falle der Anwendung der Beziehung von Terzyk u. a. ist sowohl die Festlegung der Referenztemperatur als auch die Festlegung des Zahlenwertes für $\beta_{(S)}$ eindeutig, da beide Werte in der Veröffentlichung angegeben werden ($T_{\text{ref}} = 77,5 \text{ K}$; $\beta_{(S) \text{ Terzyk}} = 0,32$). Für die Berechnung von $E_{0 \text{ Terzyk}}$ ergibt sich somit:

$$E_{0 \text{ Terzyk}} = \frac{E}{0,32} \frac{77,5}{T_{\text{ad}}} \left(= \frac{E}{\beta_{(S) \text{ Terzyk}}} \frac{T_{\text{ref}}}{T_{\text{ad}}} \right) \quad \text{(C.4)}$$

³Berechnet aus den Werten in Tabelle 1 in [253].

Wendet man die Beziehung von Stoeckli u. a. an, so ist die Festlegung der Referenztemperatur und des Zahlenwertes für $\beta_{(S)}$ schwieriger, da Gleichung (C.2) nicht auf der Auswertung von Stickstoffadsorptionsmessungen beruht (s. u.). In einer anderen Veröffentlichung von Stoeckli findet man jedoch für $\beta_{(S)}$ den Zahlenwert 0,34 [345], so dass davon ausgegangen wurde, dass die Autoren diesen Wert bei der Auswertung von Stickstoffadsorptionsdaten zugrunde legen würden. Für die Referenztemperatur wurde hingegen der Wert $T_{ref} = 77,5$ K gewählt, weil man in den Veröffentlichungen von Stoeckli und Mitarbeitern sowohl die Angabe 77 K [339,342] als auch die Angabe 78 K [345] findet. $E_{0\text{Stoeckli}}$ kann daher über folgende Beziehung berechnet werden:

$$E_{0\text{Stoeckli}} = \frac{E}{0,34} \frac{77,5}{T_{ad}} \left(= \frac{E}{\beta_{(S)\text{Stoeckli}}} \frac{T_{ref}}{T_{ad}} \right). \quad (C.5)$$

Begründung der Wahl der Korrelation von Terzyk u. a. Die Gleichung von Terzyk u. a. wurde zur Berechnung der mittleren Ultramikroporenweite gewählt, weil sie gegenüber derjenigen von Stoeckli u. a. drei Vorzüge aufweist. Zum Ersten basiert sie auf der Auswertung von Stickstoffadsorptionsdaten (in Verbindung mit dem Horvath-Kawazoe-Modell [117,267]) während die Gleichung von Stoeckli u. a. auf Untersuchungen zur Adsorption von organischen Stoffen an Aktivkohle beruht [341]. Zum Zweiten ist die Beziehung von Stoeckli u. a. im Gegensatz zur Beziehung von Terzyk u. a. für niedrige Werte der mittleren Adsorptionsenergie E nicht anwendbar, was beispielsweise auch für eine der im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Aktivkohlen gilt (siehe Abbildung C.1; AR 35). Und zum Dritten berechnet man mit der Gleichung von Stoeckli u. a. zu hohe Werte für die mittlere Ultramikroporenweite, wie anhand der in Abbildung C.1 wiedergegebenen Beispiele deutlich wird. Bedenkt man nämlich, dass laut Festlegung unter dem Begriff Ultramikroporen Poren mit einer Weite von bis zu 2 Moleküldurchmessern zu verstehen sind [307] und nimmt man für das Stickstoffmolekül einen Moleküldurchmesser von 0,4 nm an [307], so ergibt sich ein Maximalwert von 0,8 nm für die Ultramikroporenweite. Dieser Wert

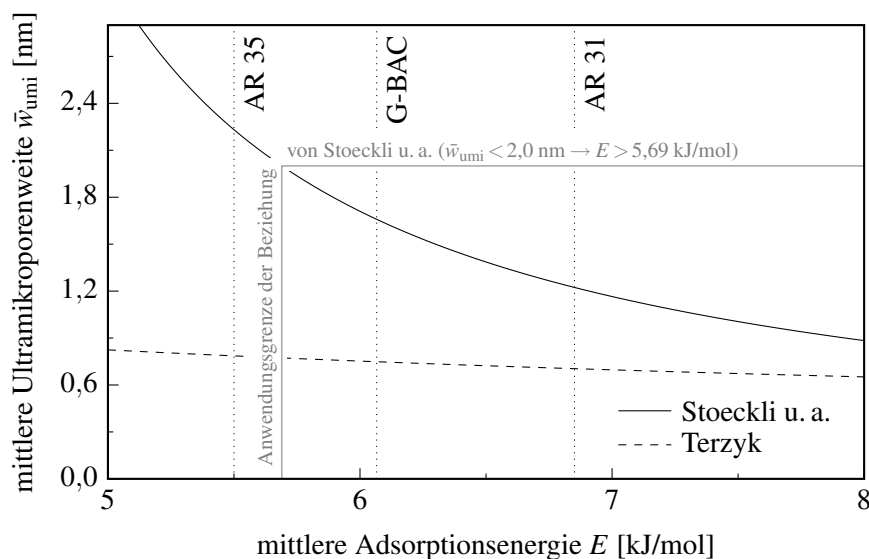


Abbildung C.1. Vergleich der empirischen Beziehungen von Terzyk u. a. sowie Stoeckli u. a. zur Berechnung der mittleren Ultramikroporenweite

wird bei Anwendung der Gleichung von Stoeckli u. a. in der Regel überschritten. Die mit der Beziehung von Terzyk u. a. berechneten Werte erscheinen hingegen realistischer, auch wenn die auftretenden Unterschiede sehr gering sind.

Es sei ergänzend darauf hingewiesen, dass bei der Anwendung der DR-Isotherme von den in der Literatur gegebenen Empfehlungen, dass man für die Bestimmung der Parameter der DR-Isotherme nur Messpunkte bis zu einem Relativdruck von $p_r \leq 0,01$ heranziehen sollte [307], abgewichen werden musste. Da mit dem zur Bestimmung der Stickstoffisotherme verwendeten Sorptionsmessgerät (AUTOSORB 1, Fa. Quantachrome) nur Relativdrücke größer 0,005 realisierbar sind und im Bereich $p_r < 0,01$ nur jeweils ein Messpunkt aufgenommen wurde, musste der zur Auswertung herangezogene Relativdruckbereich erweitert werden. Um mindestens vier Werte zur Ermittlung der Parameter zur Verfügung zu haben, wurden alle Messwerte bis zu einem Relativdruck von $p_r \approx 0,02$ für die Regression herangezogen. (Laut DIN 66135-3 [266] wäre sogar die Auswertung bis zu einem Relativdruck von $p_r \approx 0,1$ zulässig.)

Supermikroporenvolumen. Unter dem Begriff Supermikroporenvolumen ist in dieser Arbeit das Porenvolumen zu verstehen, welches sich aus der Differenz des zum Relativdruck $p_{r,(S)} = 0,42$ adsorbierten Volumens und dem mit Hilfe der DR-Isotherme berechneten Ultramikroporenvolumen ergibt. Diese Definition weicht von den Empfehlungen anderer Autoren ab. So geben Rouquerol u. a. [307] für den Übergang von Supermikroporen zu Mesoporen z. B. einen Wert von $p_r \approx 0,05$ an; Gregg und Sing [140] sehen den Übergang hingegen in einem Relativdruckbereich von $0,1 < p_{r,(S)} < 0,2$ und leiten dies aus Stickstoff- t -Plots an verschiedenen Adsorbentien ab. Die hier getroffene Festlegung erfolgte aus zweierlei Gründen:

1. Bei vielen Adsorbentien, unter anderem auch bei einigen der hier untersuchten Aktivkohlen (KAD 10-41, SUKAD 1-8) beobachtet man, dass in einem Relativdruckbereich von $0,40 < p_{r,(S)} < 0,47$ die Ad- und Desorptionsäste der Stickstoffisotherme beim Auftreten einer Hysterese schließen. (Problematisch ist hierbei, dass man diesen Schließungspunkt zwar durchaus mit dem erstmaligen Auftreten von Mesoporen und dem damit verbundenen Phänomen der Kapillarkondensation in Verbindung bringen kann – wie Gregg und Sing [140] jedoch anmerken, kann eine Kapillarkondensation bereits unterhalb dieses Relativdruckes stattfinden.)
2. Bezüglich der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Probe AR 31 konnte festgestellt werden, dass diese fast ausschließlich Ultramikroporen aufweist (siehe Messdaten). Die Wahl des Relativdrucks $p_{r,(S)} = 0,42$ ergibt sich daraus, dass man erst ab diesem Relativdruck einen geringfügig positiven Zahlenwert für das Supermikroporenvolumen der Probe berechnen kann.

Mesoporenvolumen. Aufbauend auf der vorherigen Definition des Supermikroporenvolumens wurde das Mesoporenvolumen als Differenz der adsorbierten Volumina bei den Relativdrücken $p_r = 0,42$ und $p_r = 0,98$ festgelegt. Die obere Begrenzung ergibt sich dabei aus der Anwendung der Kelvin-Gleichung. Unter der Annahme, dass es sich bei den Mesoporen einer Aktivkohle um zylindrische Poren handelt,⁴ ermittelt man für den Übergang von Mesoporen zu Makroporen

⁴Es wird hier von zylindrischen Poren ausgegangen, weil unter anderem in der Arbeit von Gregg und Sing [140] darauf hingewiesen wird, dass bei einer Adsorption in Schlitzporen keine Kapillarkondensation auftreten und die Kelvin-Gleichung folglich nicht angewandt werden kann. Eine anders lautende Meinung findet man in der Dissertation von Forbert [117]. Nach Meinung dieses Autors kann man Gleichung (C.6) auch für die Beschreibung der Adsorption in schlitzförmigen Poren nutzen, wobei der Porenradius durch die halbe Porenweite zu ersetzen ist.

($r_{\max,me} = 25$ nm) für das Adsorptiv Stickstoff (S) bei Anwendung der auf den Adsorptionsvorgang bezogenen Kelvin-Gleichung nach Cohen [87,140]:

$$r_K = \frac{-\sigma_{fl,(S)} V_{m,(S)}}{R_{uni} T \ln(p_{r,(S)})} \quad (C.6)$$

und unter Berücksichtigung der statistischen Schichtdicke t nach de Boer [87,264]:

$$t = 0,1 \sqrt{\frac{13,99}{0,034 - \lg(p_{r,(S)})}} \quad (C.7)$$

Wert in: nm

mit:

$$r_{\text{pore}} = r_K + t \quad (C.8)$$

für den zu $r_{\max,me} = 25$ nm korrespondierenden Relativdruck den oben angegebenen Wert von $p_{r,(S)} = 0,98$.

Es sei an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die hier gewählten Festlegungen nur als Basis für den Vergleich unterschiedlicher Aktivkohlen dienen können und dienen sollen. Die Anwendung anderer Auswertungsmethoden, wie z. B. des α_S - oder des t -Plots, wird mit hoher Wahrscheinlichkeit zu anderen Werten führen.

C.2 Durchbruchkurven

C.2.1 Durchbruchkurven Wasserdampf

Die Durchbruchkurven der Wasserdampfadsorption an der Aktivkohle G-BAC sind in der Datei „[H2O-GBAC-30-BTC.exe](#)“ zusammengestellt.⁵

C.2.2 Durchbruchkurven *n*-Butan

In der Datei „[nC4H10-GBAC-30-BTC.exe](#)“ sind die Durchbruchkurven für das System *n*-Butan/G-BAC zu finden.

C.2.3 Durchbruchkurven *n*-Butan/Wasserdampf-Gemische

Die Durchbruchkurven der Gemischadsorption von *n*-Butan und Wasserdampf an der Aktivkohle G-BAC sind in der Datei „[nC4H10-H2O-GBAC-30-BTC.exe](#)“ wiedergegeben.

C.3 Hinweis zu den benutzten Literaturdaten

Daten, die aus der Literatur entnommen bzw. von anderen Wissenschaftlern zur Verfügung gestellt wurden, können aus Gründen des Urheberrechtsschutzes nicht aufgeführt werden.

⁵Bei dieser und den beiden nachfolgend genannten ausführbaren Dateien (*.exe) handelt sich um selbstentpackende 7-Zip-Archivdateien, die jeweils mehrere Microsoft Excel-Dateien enthalten.

Modelle zur Beschreibung von Typ-IV- und Typ-V-Isothermenverläufen

Da bisher kein Übersichtsartikel zum Thema der Modellierung von Typ-IV- und Typ-V-Isothermen existiert, sind – in Ergänzung zu den Ausführungen in Abschnitt 3.4 – auf den folgenden Seiten alle im Rahmen der Literaturrecherche gefundenen Isothermenmodelle zusammengestellt, die zur Beschreibung derartiger Isothermenverläufe herangezogen werden können.^{1,2,3} Um dem Leser das Auffinden von Informationen zu erleichtern, wird einleitend zunächst erläutert, wie der Anhang gegliedert ist und welche Aspekte bei der Darstellung der Modelle berücksichtigt wurden.

Gliederung der Übersicht. Der Anhang ist in zwei Hauptabschnitte aufgeteilt. Im ersten werden Typ-V- und im zweiten Typ-IV-Modelle dargestellt. Die beiden Hauptabschnitte bestehen wiederum aus vier (Typ-V) bzw. drei (Typ-IV) Unterabschnitten. Diese zusätzliche Unterteilung ergibt sich aus der Möglichkeit, die Modelle hinsichtlich ihres theoretischen Hintergrundes in eine der folgenden vier Kategorien einordnen zu können:

1. Modelle zur Beschreibung der Clusterbildung/des Clusterwachstums an funktionellen Oberflächengruppen
2. Modelle zur Beschreibung der Adsorption an der Adsorbensoberfläche und Bildung einer mono- oder polymolekularen Adsorbatschicht
3. Modelle zur Beschreibung der Clusteradsorption in Mikroporen oder an funktionellen Oberflächengruppen

¹Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass weitere Modelle existieren, die für die Abbildung von Typ-IV- und Typ-V-Verläufen geeignet sind. Vor allem Modelle, mit denen die Adsorption von Assoziaten beschrieben wird, könnten auch für die Anwendung auf das Systems Wasserdampf/Aktivkohle von Interesse sein. Als Beispiel sei hier das BK-1-Modell (Seite 230) von Berezin und Kiselev [34] genannt, welches ursprünglich für die Modellierung des Gleichgewichts der Adsorption von Ethanol an graphitiertem (nicht porösem) Ruß genutzt wurde [35].

²Auf Modelle, die sich aus einer Kombination von normalerweise eigenständigen Modellgleichungen ergeben, wird nicht eingegangen. Dies betrifft zum einen Modelle, bei denen mehrere Einzelmodelle einander überlagert werden (z. B. Stoeckli und Mitarbeiter [196,346,399]; s. a. Seite 314), und zum anderen Modelle, bei denen eine abschnittsweise Beschreibung mit unterschiedlichen Modellen erfolgt (z. B. Doong und Yang [91]; s. a. Seite 307).

³Modelle, mit denen man – aufgrund einer beliebigen Anzahl an Modellparametern – beliebig komplizierte Isothermenverläufe darstellen kann, wurden ebenfalls nicht berücksichtigt. Zu nennen sind hierbei das in der vorliegenden Arbeit entwickelte WA-Modell (siehe Anhang F) und die von Ustinov u. a. [377] auf die Berechnung von Durchbruchkurven des Systems Ethanol/Wasserdampf/Aktivkohle angewandte Bakaev-Isotherme [17].

4. Modelle, die eine sequentielle Porenfüllung aufgrund der Adsorbensheterogenität beschreiben und bei denen von einer (statistischen) Verteilungsfunktion ausgegangen wird (entfällt bei den Typ-IV-Modellen, da für diesen Isothermentyp keine nichtadditiven Modelle bekannt sind, die von einer Verteilungsfunktion ausgehen)

Die Ausführungen werden durch zwei Tabellen ergänzt, die die Auswahl eines für einen speziellen Anwendungszweck geeigneten Modells vereinfachen sollen (siehe Seite 207 und 208).

Darstellung der einzelnen Modelle. Die Modelle werden stichpunktartig dargestellt. Folgende Angaben sind in dieser Darstellung enthalten:

- Theoretischer Hintergrund
(bei Modellen, die auf der Anwendung einer Verteilungsfunktion basieren, entfällt dieser Punkt, da alle Modelle denselben theoretischen Hintergrund haben; siehe Anhang D.1.4)
- Annahmen bei der Modellableitung
- Modellgleichungen
($q = f(p_r)$, $q = f^{-1}(p_r)$ bzw. $p_r = g(q)$;⁴ teilweise nähere Erläuterungen zur Modellableitung)
- Bedeutung der Modellparameter einschließlich Einheitenangabe
(für die Beladung wurde die Einheit [mmol/g] gewählt; der Druck wird als Relativdruck [dimensionslos] angegeben, weshalb bei der Wiedergabe der Modellgleichungen stets auf denjenigen Parameter hingewiesen wird, in den die Druckeinheit einbezogen werden kann, falls man mit dimensionsbehafteten Absolutdruckeinheiten rechnen will oder muss; die Einheiten der Modellparameter ergeben sich entsprechend, sofern sie von den Einheiten für Beladung und Druck abhängig sind)
- andere Isothermenmodelle, die als Spezialfälle/Vereinfachungen im dargestellten Modell enthalten sind
- Eigenschaften des Modells, die für die Anwendung von Bedeutung sind
(einschließlich einer Bewertung des Modells)

Bezüglich des letzten Punktes ist zu erläutern, welche Eigenschaften in den Übersichtsblättern dargestellt und warum sie für die Anwendung von Bedeutung sind.

Nähere Erläuterungen zu den betrachteten Modelleigenschaften. Folgende Eigenschaften wurden betrachtet:

- Die *Schreibweise* der Modellgleichung: Für die Anwendung ist es von Vorteil, wenn man das Modell sowohl in der Form $q = f(p_r)$ (Normalform) als auch in der Form $p_r = f^{-1}(q)$

⁴ $q = f(p_r)$ steht für ein Modell, das in Normalform (Beladung in Abhängigkeit vom Relativdruck) angegeben werden kann; $q = f^{-1}(p_r)$ bezeichnet dementsprechend ein aus der Normalform durch Umstellung abgeleitetes inverses Modell. $p_r = g(q)$ bezieht sich im Gegensatz dazu auf ein Modell, das nur in inverser Form (Relativdruck in Abhängigkeit von der Beladung) dargestellt werden kann.

(inverse Form) angeben kann. Man vermeidet auf diese Weise die Anwendung iterativer Verfahren zur Berechnung von q oder p_r bei Vorgabe der jeweils anderen Größe. Als Beispiel für ein Berechnungsverfahren, bei dem beide Schreibweisen benötigt werden, sei das Gemischmodell von Manes genannt, welches für die Vorausberechnung des Gleichgewichtszustandes bei der konkurrierenden Adsorption von Wasserdampf und mit Wasser nichtmischbaren Stoffen an Aktivkohle entwickelt wurde (siehe Seite 293).

- Die *Anfangssteigung* (der Henry-Bereich): Für die Anwendung ist es nachteilig, wenn die Anfangssteigung gleich null ist. Tritt dieser Fall ein, so kann man davon ausgehen, dass der Typ-V-Verlauf bei niedrigen Drücken, d. h. unterhalb des steilen Anstiegs der Isotherme, in der Regel nur unzureichend genau beschrieben werden kann; es werden zu niedrige Zahlenwerte berechnet. Außerdem kann es bei der Anwendung eines solchen Modells in Simulationrechnungen zu Problemen kommen (Numerik/Rundungsfehler).
- Der reduzierte *Spreitungsdruck*: Für die Vorausberechnung der Gemischgleichgewichtsdaten der Adsorption von ineinander löslichen Stoffen mit Hilfe der IAS-Theorie [243] (siehe z. B. [196,206,347]) ist es von Vorteil, wenn man den reduzierten Spreitungsdruck auf analytischem Wege berechnen kann, d. h. wenn eine analytische Lösung für das Integral $\int_0^{p^0} (q/p) dp$ bzw. für das bei inversen Modellen zu berechnende Integral $\int_0^{q^0} ((q/p) g'(q)) dq$ angegeben werden kann (Hinweis: Integration durch Substitution [30,351]).⁵ Dies spart zum einen Rechenzeit und zum anderen ist die numerische Genauigkeit der Berechnungen höher, da man das Problem der numerischen Integration umgeht.
- Die *Sättigungsbeladung*⁶: Für die Anwendung ist es von Vorteil, wenn sich die Sättigungsbeladung direkt berechnen lässt, wenn man also nicht auf eine iterative Ermittlung angewiesen ist (inverse Modelle). Der Wert wird beispielsweise für die Vorausberechnung von Gemischisothermendaten in einer Reihe von Modellen benötigt, die für die Beschreibung des Gleichgewichts der gemeinsamen Adsorption von Wasserdampf und mit Wasser nichtmischbaren organischen Stoffen an Aktivkohle entwickelt wurden (siehe Anhang E.1).
- Die Beladung bei einem Relativdruck von $p_r = 0$ (der *Nullpunkt*): Der Wert ist von Bedeutung, wenn man das Modell zur Vorausberechnung von Gemischisothermendaten mittels IAS-Theorie oder zur Simulation der Adsorptionsdynamik bei Einhaltung der Randbedingung $q = 0$ zum Zeitpunkt $t = 0$ (siehe z. B. Reschke und Stach [302]) verwenden will. In beiden Fällen muss man den Wert $q = 0$ ermitteln.⁷

Angaben zur Berechnung der isosteren Adsorptionswärme sind in den Übersichtsblättern nicht enthalten, auch wenn diese Angaben für den Anwender interessant wären. Das Problem bei der

⁵Die Gültigkeit der inversen Beziehung wurde anhand des CA-Modells und des Modells von Mahle überprüft; beide Modelle sind, im Gegensatz zu den meisten anderen Modellen, invertierbar.

⁶Der Begriff bezeichnet die Beladung bei $p_r = 1$. Der Wert für die Sättigungsbeladung ist nicht bei jedem Isothermenmodell identisch mit demjenigen Parameter, der als Maximalbeladung interpretiert wird (sofern ein solcher Parameter im Modell enthalten ist; s. a. Anhang E).

⁷Bei inversen Modellen wird (entsprechend der Invertierung) der Relativdruck bei einer Beladung von $q = 0$ angegeben.

Formulierung derartiger Berechnungsgleichungen besteht darin, dass in der Regel keine theoretisch fundierten Beziehungen zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der einzelnen Modellparameter abgeleitet werden können. Man hat zwar die Möglichkeit empirische Beziehungen einzuführen – was dem Anwender einen weiten Spielraum bei der modellmäßigen Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Adsorptionsvorganges lässt (siehe z. B. [87,345,364]) –, eine Überprüfung der Gültigkeit dieser Ansätze erfordert jedoch eine breite Datenbasis, und diese ist für das System Wasserdampf/Aktivkohle derzeit nicht verfügbar. Für das generelle Vorgehen bei der Ableitung einer Berechnungsgleichung für die isostere Adsorptionswärme aus der Isothermengleichung sei auf die Arbeit von Do [87] verwiesen. Alternativ kann man die von Wesolowski u. a. [397] bzw. Qi und LeVan [294] vorgeschlagenen Berechnungsmethoden anwenden.

Ergänzend sei darauf hingewiesen, dass in die pdf-Datei [an dieser Stelle](#) eine Datei eingebunden ist („WIMAAACsetup.exe“), die ein elektronisches Handbuch für **Mathcad 12** enthält. Anhand dieses Handbuches kann die Gültigkeit nahezu aller angegebenen Modellgleichungen nachgeprüft werden. Ausgenommen sind hiervon lediglich die Modellvereinfachungen sowie die „Angaben zur gewählten Verteilung“, die bei den Modellen eine Rolle spielen, die auf der Anwendung einer Verteilungsfunktionen basieren.

Tabelle D.1. Modelle zur Beschreibung von Typ-V-Isothermenverläufen und deren Eigenschaften

| Modell | P* | normale/inverse Schreibweise | $\lim_{p_r \rightarrow 0} \frac{\partial q}{\partial p_r}^\dagger$ $(\lim_{q \rightarrow 0} \frac{\partial p_r}{\partial q})^\ddagger$ | $\frac{\pi^\circ A}{R_{uni} T}^\S$ | $q _{p_r=1}^\lrcorner$ | $q _{p_r=0}^\S$ $(p_r _{q=0})^\ddagger$ | Seite |
|---|----|---------------------------------|---|------------------------------------|------------------------|--|-------|
| <i>Modelle zur Beschreibung des Clusterwachstums an funktionellen Gruppen</i> | | | | | | | |
| DS-2 | 3 | ✓/✓ | ✓ | ✓ ⁽ⁱ⁾ | ✓ | ✓ ⁽ⁱ⁾ | 209 |
| DS-3 | 3 | ✓/✓ | ✓ | ✓ ⁽ⁱ⁾ | ✓ | ✓ ⁽ⁱ⁾ | 211 |
| DS-4 | 4 | •/✓ | ✓ ⁽ⁱ⁾ | ◦ ⁽ⁱ⁾ | ◦ | ✓ ⁽ⁱ⁾ | 214 |
| DS-1-RC | 3 | ✓/• | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | 216 |
| QL [◊] | 4 | ✓♣/✓ | ✓♣ | ✓ ^{(i)♣} | ✓ | ✓ ⁽ⁱ⁾ | 218 |
| TM | 3 | •/✓ | ✓ ⁽ⁱ⁾ | ◦ ⁽ⁱ⁾ | ◦ | ✓ ⁽ⁱ⁾ | 220 |
| Horn | 3 | ✓/✓ | ✓ | ◦ | ✓ | ✓ | 222 |
| <i>Modelle zur Beschreibung der Adsorption an der Adsorbensoberfläche und Bildung einer mono- oder polymolekularen Adsorbatschicht</i> | | | | | | | |
| BF | 3 | •/✓ | • | ✓ ⁽ⁱ⁾ | ◦ | ✓ ⁽ⁱ⁾ | 224 |
| BS | 3 | •/✓ | ✓ ⁽ⁱ⁾ | ✓ ⁽ⁱ⁾ | ◦ | ✓ ⁽ⁱ⁾ | 226 |
| KML | 4 | •/✓ | • | ✓ ⁽ⁱ⁾ | ◦ | ✓ ⁽ⁱ⁾ | 228 |
| BK-1 | 3 | ✓/✓ | ✓ | ✓ ⁽ⁱ⁾ | ✓ | ✓ ⁽ⁱ⁾ | 230 |
| BK-2 | 4 | •/✓ | ✓ ⁽ⁱ⁾ | ◦ ⁽ⁱ⁾ | ◦ | ✓ ⁽ⁱ⁾ | 232 |
| BK-1RE | 5 | •/✓ | • | ◦ ⁽ⁱ⁾ | ◦ | ✓ ⁽ⁱ⁾ | 234 |
| CMMS | 4 | ✓/• | ✓ | ◦ | ✓ | ✓ | 236 |
| Ising | 3 | ✓/✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | 238 |
| FT | 4 | ✓/✓ | • | ◦ ⁽ⁱ⁾ | ✓ | ✓ | 240 |
| <i>Modelle zur Beschreibung der Clusteradsorption in Mikroporen oder an funktionellen Gruppen</i> | | | | | | | |
| KCA | 4 | •/✓ | ✓ ⁽ⁱ⁾ | ✓ ⁽ⁱ⁾ | ◦ | ✓ ⁽ⁱ⁾ | 243 |
| DD-1 [#] | 2 | ✓/✓ | • | ✓ | ✓ | ✓ | 246 |
| DD-2 | 3 | ✓/✓ | • | ✓ | ✓ | • | 246 |
| CA | 3 | ✓/✓ | • | ✓ | ✓ | ✓ | 246 |
| <i>Modelle, die eine sequentielle Porenfüllung aufgrund der Adsorbensheterogenität beschreiben und bei denen von einer (statistischen) Verteilungsfunktion ausgegangen wird</i> | | | | | | | |
| DR [#] | 2 | ✓/✓ | • | ◦ | ✓ | • | 253 |
| AE | 3 | ✓/• | • | ◦ | ✓ | • | 251 |
| DA | 3 | ✓/✓ | • | ◦ | ✓ | • | 253 |
| GK | 3 | ✓/• | • | ◦ | • | • | 255 |
| SMF | 3 | ✓/• | • | ◦ | • | • | 258 |
| DNPP | 4 | ✓/✓ | • | • | ✓ | • | 260 |
| QHR | 3 | ✓/✓ | • | • | ✓ | • | 262 |
| Mahle | 3 | ✓/✓ | ✓ | ◦ | ✓ | ✓ | 264 |

Symbolik: ✓ ... angebbar/berechenbar, ◦ ... nur numerisch berechenbar (Integration/Iteration),
 • ... nicht angebbar/berechenbar, (i) ... bezieht sich auf die inverse Form

[◊]Die Zahl der Anpassungsparameter ist in diesem Modell nicht begrenzt. Vier Parameter genügen jedoch meist für eine hinreichend genaue Beschreibung experimenteller Daten.

[#]nachgeprüft für bis zu vier Parameter

Die anderen Fussnoten werden in Tabelle D.2 auf der nächsten Seite erläutert.

Tabelle D.2. Modelle zur Beschreibung von Typ-IV-Isothermenverläufen und deren Eigenschaften

| Modell | P* | normale/inverse Schreibweise | $\lim_{p_r \rightarrow 0} \frac{\partial q}{\partial p_r}^\dagger$ ($\lim_{q \rightarrow 0} \frac{\partial p_r}{\partial q}$) [‡] | $\frac{\pi^\circ A}{R_{uni} T}$ § | $q _{p_r=1}^\zeta$ | $q _{p_r=0}^\$$ ($p_r _{q=0}$) [‡] | Seite |
|---|----|---------------------------------|---|-----------------------------------|--------------------|--|-------|
| <i>Modelle zur Beschreibung des Clusterwachstums an funktionellen Gruppen</i> | | | | | | | |
| CF | 4 | √/• | √ | √ | √ | √ | 266 |
| CF-2 | 6 | √/• | √ | √ | √ | √ | 268 |
| CFOW-1 | 5 | √/• | √ | √ | √ | √ | 271 |
| DS-2-DB | 4 | √/√ | √ | ○ | √ | • | 274 |
| DS-3-DB [#] | 4 | •/√ | √ | ○ ⁽ⁱ⁾ | ○ | • | 274 |
| DS-4-DB [#] | 4 | •/√ | √ | ○ ⁽ⁱ⁾ | ○ | • | 274 |
| CDS | 6 | •/√ | • | ○ ⁽ⁱ⁾ | ○ | • | 276 |
| <i>Modelle zur Beschreibung der Adsorption an der Adsorbensoberfläche und Bildung einer mono- oder polymolekularen Adsorbatschicht</i> | | | | | | | |
| BK-1RG | 5 | •/√ | • | √ ⁽ⁱ⁾ | ○ | √ ⁽ⁱ⁾ | 278 |
| BDDT-1 | 4 | √/• | √ | √ | √ | √ | 280 |
| BDDT-2 | 4 | √/• | √ | √ | √ | √ | 282 |
| Pickett | 4 | √/• | √ | ○ | √ | √ | 285 |
| Symbolik: √ ... angebbar/berechenbar, ○ ... nur numerisch berechenbar (Integration/Iteration), • ... nicht angebbar/berechenbar, (i) ... bezieht sich auf die inverse Form | | | | | | | |
| *Anzahl der Anpassungsparameter | | | | | | | |
| †Anfangssteigung (Henry-Bereich); der Wert wird als „nicht angebbar“ angesehen, wenn man „0“ oder „±∞“ ermittelt | | | | | | | |
| §reduzierter Spreitungsdruk; Lösungen, in denen die Fehler- oder die Gammafunktion auftritt, werden als „nur numerisch berechenbar“ betrachtet | | | | | | | |
| ^ζ Sättigungsbeladung; Grenzwertbetrachtungen wurden hierbei nicht berücksichtigt | | | | | | | |
| §Nullpunkt Druck/Beladung; Grenzwertbetrachtungen wurden hierbei nicht berücksichtigt | | | | | | | |
| ‡bei inversen Modellen | | | | | | | |
| #Das Modell wird in der Übersicht nicht näher erläutert, sondern nur kurz erwähnt. | | | | | | | |

D.1 Modelle zur Beschreibung von Typ-V-Isothermenverläufen

D.1.1 Clusterbildung/-wachstum an funktionellen Gruppen

D.1.1.1 Das DS-2-Modell von Dubinin und Serpinsky

Carbon 19 (1981) 5, S. 402–403 [99]

Theoretischer Hintergrund:

Beschreibung eines dynamischen Gleichgewichts zwischen Gas- und Adsorbatphase

Modellannahmen und -vereinfachungen:

- Bindung von Wassermolekülen an funktionelle Gruppen und Bindung von Wassermolekülen untereinander ist energetisch gleich stark
- lokalisierte Adsorption
- Energieverteilung ist bezüglich der funktionellen Gruppen homogen

Modellgleichungen:

a) Gleichgewichtsmodell:

$$K_{\text{Cl,Ad}} (s_{\text{fG}} + q) (1 - kq) p = K_{\text{Cl,De}} q \quad (\text{D.1})$$

b) Isothermengleichung – inverse Form (nach Dubinin und Serpinsky [99]):

$$p_r = \begin{cases} \frac{q}{K'_{\text{Cl}} (s_{\text{fG}} + q) (1 - kq)} & , \quad q \neq (1/k) \\ \text{nicht definiert (Polstelle)} & , \quad q = (1/k) \end{cases} \quad (\text{D.2})$$

c) Isothermengleichung – Normalform:

$$q = \begin{cases} 0 \text{ (Grenzwert für } p_r \rightarrow 0) & , \quad p_r = 0 \\ \frac{1}{2} \left(\frac{1}{k} - \frac{1}{p_r K'_{\text{Cl}} k} - s_{\text{fG}} \right) + \sqrt{\left[\frac{1}{2} \left(s_{\text{fG}} + \frac{1}{p_r K'_{\text{Cl}} k} - \frac{1}{k} \right) \right]^2 + \frac{s_{\text{fG}}}{k}} & , \quad p_r > 0 \end{cases} \quad (\text{D.3})$$

$$\text{mit: } K'_{\text{Cl}} = K_{\text{Cl}} p_s \\ K_{\text{Cl}} = K_{\text{Cl,Ad}} / K_{\text{Cl,De}}$$

Bedeutung der Modellparameter:

s_{fG} in [mmol/g] ... Konzentration an funktionellen Oberflächengruppen

K'_{Cl} in [-] ... Gleichgewichtskonstante des Ad-/Desorptionsprozesses

k in [g/mmol] ... empirischer Parameter zur Beschreibung der Abnahme der Anzahl an freien Adsorptionsplätzen mit zunehmender Beladung/Porenfüllung

Spezialfälle:

DS-1-Modell [96] für $k = 0$

Eigenschaften des Modells:positiv: *Anfangssteigung*

$$\lim_{p_r \rightarrow 0} \frac{\partial q}{\partial p_r} = s_{fG} K'_{Cl}$$

Nullpunkt (Beladung)

$$p_r|_{q=0} = 0$$

Sättigungsbeladung

$$q|_{p_r=1} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{k} - \frac{1}{K'_{Cl} k} - s_{fG} \right) + \sqrt{\left[\frac{1}{2} \left(s_{fG} + \frac{1}{K'_{Cl} k} - \frac{1}{k} \right) \right]^2 + \frac{s_{fG}}{k}}$$

Spreitungsdruck (Beladung)

$$\begin{aligned} \frac{\pi^\circ A}{R_{uni} T} &= \int_0^{q^\circ} \frac{q}{p=f(q)} f'(q) dq \\ &= s_{fG} \ln \left(1 + \frac{q^\circ}{s_{fG}} \right) - \frac{1}{k} \ln(1 - k q^\circ) - q^\circ \end{aligned}$$

Schreibweise

sowohl in normaler als auch in inverser Form darstellbar

negativ: *Nullpunkt (Druck)* $q|_{p_r=0}$ ist nicht definiert (Division durch null)

Anmerkung: Der Wert kann als Nebenbedingung festgelegt werden (siehe „Modellgleichungen“).

D.1.1.2 Das DS-3-Modell von Barton, Evans und MacDonald

Carbon 29 (1991) 8, S. 1099–1105 [27]

Theoretischer Hintergrund:

Beschreibung eines dynamischen Gleichgewichts zwischen Gas- und Adsorbatphase

Modellannahmen und -vereinfachungen:

- Bindung von Wassermolekülen an funktionelle Gruppen und Bindung von Wassermolekülen untereinander ist energetisch gleich stark
- lokalisierte Adsorption
- Energieverteilung ist bezüglich der funktionellen Gruppen homogen

Modellgleichungen:

a) Gleichgewichtsmodell:

$$K_{\text{Cl,Ad}} (s_{\text{fG}} + q) (1 - kq^2) p = K_{\text{Cl,De}} q \quad (\text{D.4})$$

b₁) Isothermengleichung – inverse Form (nach Barton u. a. [27]):

$$p_r = \frac{1}{K'_{\text{Cl}} [1 - kq (s_{\text{fG}} + q)]} \quad (\text{D.5})$$

b₂) korrigierte Isothermengleichung – inverse Form (nach Terzyk u. a. [364]):

$$p_r = \begin{cases} 0 \text{ (Grenzwert für } q \rightarrow 0) & , \quad q = 0 \\ \frac{1}{K'_{\text{Cl}} \{ [1 - kq (s_{\text{fG}} + q)] + (s_{\text{fG}}/q) \}} & , \quad q \neq 0 \end{cases} \quad (\text{D.6})$$

b₃) korrigierte Isothermengleichung – Umformung auf die Schreibweise des DS-2-Modells:

$$p_r = \begin{cases} \frac{q}{K'_{\text{Cl}} (s_{\text{fG}} + q) (1 - kq^2)} & , \quad q \neq (1/\sqrt{k}) \\ \text{nicht definiert (Polstelle)} & , \quad q = (1/\sqrt{k}) \end{cases} \quad (\text{D.7})$$

c) korrigierte Isothermengleichung – Normalform:

$$q = \begin{cases} 0 \text{ (Grenzwert für } p_r \rightarrow 0) & , \quad p_r = 0 \\ \frac{A}{6p_r K'_{\text{Cl}} k} + \frac{2p_r K'_{\text{Cl}} (1 + \frac{1}{3} s_{\text{fG}}^2 k) - 2}{A} - \frac{s_{\text{fG}}}{3} & , \quad p_r \neq 0 \end{cases} \quad (\text{D.8})$$

$$\text{mit: } A = \left[12 (Bk)^2 \left\{ 3 s_{fG} \left[1 + 2B \left(1 - \frac{1}{9} C \right) \right] + \dots \right. \right. \\ \left. \left. \dots + 2\sqrt{3} \sqrt{\frac{1 - (B^3 - 3B^2 + 3B) + C [(2 - C) B^3 + 5B^2 - \frac{1}{4} B]}{Bk}} \right\} \right]^{\frac{1}{3}}$$

$$B = p_r K'_{Cl}$$

$$C = s_{fG}^2 k$$

$$K'_{Cl} = K_{Cl} p_s$$

$$K_{Cl} = K_{Cl, Ad} / K_{Cl, De}$$

Anmerkung: Die Originalgleichung (Gleichung (D.5)) wurde von Terzyk u. a. [364] dahingehend korrigiert, dass der Term (s_{fG}/q) berücksichtigt und nicht – wie von Barton u. a. vorgeschlagen – gleich null gesetzt wurde; die von den Autoren vorgenommene Vereinfachung ist insbesondere im Bereich geringer Beladungen nicht zulässig. Des Weiteren ist anzumerken, dass das obige Gleichgewichtsmodell (Gleichung (D.4)) nicht den Angaben in der Originalarbeit entspricht, da das ursprüngliche Modell von Barton u. a. nur aufgrund mehrerer, sehr schwer nachvollziehbarer Vereinfachungen in die von den Autoren vorgeschlagene Isothermengleichung überführt werden kann; geht man hingegen von dem hier angegebenen Gleichgewichtsmodell aus, so gelangt man ohne zusätzliche (vereinfachende) Annahmen auf Gleichung (D.6) bzw. Gleichung (D.7) (vgl. hierzu das DS-2-Modell von Dubinin und Serpinsky auf Seite 209).

Bedeutung der Modellparameter:

s_{fG} in [mmol/g] ... Konzentration an funktionellen Oberflächengruppen

Anmerkung: In der Arbeit von Barton u. a. wird hiermit die Konzentration der direkt an den funktionellen Gruppen adsorbierten Wassermoleküle bezeichnet, was zu den oben angesprochenen Problemen bei der Modellableitung führt.

K'_{Cl} in [-] ... Gleichgewichtskonstante des Ad-/Desorptionsprozesses

k in [g²/mmol²] ... empirischer Parameter zur Beschreibung der Abnahme der Anzahl an freien Adsorptionsplätzen mit zunehmender Beladung/Porenfüllung

Spezialfälle:

DS-1-Modell [96] für $k = 0$

Eigenschaften des Modells:

positiv: *Anfangssteigung*

$$\lim_{p_r \rightarrow 0} \frac{\partial q}{\partial p_r} = s_{fG} K'_{Cl}$$

Nullpunkt (Beladung)

$$p_r|_{q=0} = 0$$

Sättigungsbeladung

$$q|_{p_r=1} = \frac{A}{6K'_{Cl}k} + \frac{2K'_{Cl} \left(1 + \frac{1}{3} s_{fG}^2 k\right) - 2}{A} - \frac{s_{fG}}{3}$$

$$\text{mit: } A = \left[12 (Bk)^2 \left\{ 3 s_{fG} \left[1 + 2B \left(1 - \frac{1}{9} C \right) \right] + \dots \right. \right.$$

$$\left. \left. \dots + 2\sqrt{3} \sqrt{\frac{1 - (B^3 - 3B^2 + 3B) + C[(2-C)B^3 + 5B^2 - \frac{1}{4}B]}{Bk}} \right\} \right]^{\frac{1}{3}}$$

$$B = K'_{Cl}$$

$$C = s_{fG}^2 k$$

Spreitungsdruck (Beladung)

$$\frac{\pi^\circ A}{R_{uni} T} = \int_0^{q^\circ} \frac{q}{p=f(q)} f'(q) dq$$

$$= s_{fG} \ln \left(1 + \frac{q^\circ}{s_{fG}} \right) + \frac{2}{\sqrt{k}} \operatorname{artanh} \left(\sqrt{k} q^\circ \right) - 2q^\circ \quad , \text{ man beachte: } \sqrt{k} q^\circ < 1!$$

$$= s_{fG} \ln \left(1 + \frac{q^\circ}{s_{fG}} \right) + \frac{1}{\sqrt{k}} \ln \left(\frac{1 + \sqrt{k} q^\circ}{1 - \sqrt{k} q^\circ} \right) - 2q^\circ \quad , \text{ man beachte: } \sqrt{k} q^\circ < 1!$$

Schreibweise

sowohl in normaler als auch in inverser Form darstellbar

negativ: *Nullpunkt (Druck)*

$q|_{p_r=0}$ ist nicht definiert (Division durch null)

Anmerkung: Der Wert kann als Nebenbedingung festgelegt werden (siehe „Modellgleichungen“).

D.1.1.3 Das DS-4-Modell von Barton, Evans und MacDonald

Carbon 30 (1992) 1, S. 123–124 [28]

Theoretischer Hintergrund:

Beschreibung eines dynamischen Gleichgewichts zwischen Gas- und Adsorbatphase

Modellannahmen und -vereinfachungen:

- Bindung von Wassermolekülen an funktionelle Gruppen und Bindung von Wassermolekülen untereinander ist energetisch gleich stark
- lokalisierte Adsorption
- Energieverteilung ist bezüglich der funktionellen Gruppen homogen

Modellgleichungen:

a) Gleichgewichtsmodell:

$$K_{Cl,Ad} (s_{fG} + q) \left\{ 1 - \exp \left[-k^2 (q_c - q)^2 \right] \right\} p = K_{Cl,De} q \quad (D.9)$$

b₁) Isothermengleichung – inverse Form (nach Barton u. a. [28]):

$$p_r = \frac{q}{K'_{Cl} s_{fG} + K'_{Cl} q \left\{ 1 - \exp \left[-k^2 (q_c - q)^2 \right] \right\}} \quad (D.10)$$

b₂) korrigiert Isothermengleichung – inverse Form:

$$p_r = \begin{cases} \frac{q}{K'_{Cl} s_{fG} \left\{ 1 - \exp \left[-k^2 (q_c - q)^2 \right] \right\} + K'_{Cl} q \left\{ 1 - \exp \left[-k^2 (q_c - q)^2 \right] \right\}} & , \quad q \neq q_c \\ +\infty \text{ (Grenzwert für } q \rightarrow q_c) & , \quad q \rightarrow q_c \end{cases} \quad (D.11)$$

b₃) korrigierte Isothermengleichung – Umformung auf die Schreibweise des DS-2-Modells:

$$p_r = \begin{cases} \frac{q}{K'_{Cl} (s_{fG} + q) \left\{ 1 - \exp \left[-k^2 (q_c - q)^2 \right] \right\}} & , \quad q \neq q_c \\ +\infty \text{ (Grenzwert für } q \rightarrow q_c) & , \quad q \rightarrow q_c \end{cases} \quad (D.12)$$

mit: $K'_{Cl} = K_{Cl} p_S$

und: $K_{Cl} = K_{Cl,Ad} / K_{Cl,De}$

Anmerkung: In Gleichung (D.10) wurde eine Ungenauigkeit in der Ableitung des Modells korrigiert, und zwar die nicht zulässige Vereinfachung, dass der Term $\{ \exp[-k^2(q_c - q)^2] \}$ bei seinem erstmaligen Auftreten gleich null gesetzt wird. Den Wert null würde man nämlich nur erhalten, wenn $q \rightarrow +\infty$ geht, was aus physikalischer Sicht weder sinnvoll noch möglich ist. Es ist jedoch zu vermuten, dass Barton u. a. diese Vereinfachung vornahmen, weil die Nichtberücksichtigung des Terms nur einen sehr geringen Einfluss auf den Isothermenverlauf (bzw. die Zahlenwerte der Parameter) hat. Außerdem entspricht – analog zum DS-3-Modell (siehe Seite 211) – auch das hier angegebene Gleichgewichtsmodell (Gleichung (D.9)) nicht den Angaben in der Originalarbeit.

Bedeutung der Modellparameter:

s_{fG} in [mmol/g] ... **Konzentration an funktionellen Oberflächengruppen**

Anmerkung: In der Arbeit von Barton u. a. wird hiermit die Konzentration der direkt an den funktionellen Gruppen adsorbierten Wassermoleküle bezeichnet, was zu den oben angesprochenen Problemen bei der Modellableitung führt.

K'_{Cl} in [-] ... **Gleichgewichtskonstante des Ad-/Desorptionsprozesses**

k in [g/mmol] ... **empirischer Parameter zur Beschreibung der Abnahme der Anzahl an freien Adsorptionsplätzen mit zunehmender Beladung/Porenfüllung**

q_c in [mmol/g] ... **empirischer Parameter zur Beschreibung derjenigen Beladung bei der (laut Barton u. a.) die Verminderung der Adsorptionsfähigkeit durch Belegung der freien Adsorptionsplätze einsetzt**

Spezialfälle:

DS-1-Modell [96] für $k \rightarrow \infty$ und auch für $q_c \rightarrow \infty$

Eigenschaften des Modells:

positiv: *Anfangssteigung* (Beladung)

$$\lim_{q \rightarrow 0} \frac{\partial p_r}{\partial q} = \frac{1}{K_{Cl} s_{fG}} \frac{\exp \left[(k q_c)^2 \right]}{\exp \left[(k q_c)^2 \right] - 1}$$

Nullpunkt (Beladung)

$$p_r|_{q=0} = 0$$

negativ: *Sättigungsbeladung*

nur mittels Iteration berechenbar, da das Modell invers ist

Spreitungsdruck (Beladung)

muss mittels numerischer Integration über die Beziehung:

$$\begin{aligned} \frac{\pi^\circ A}{R_{uni} T} &= \int_0^{q^\circ} \frac{q}{p=f(q)} f'(q) dq \\ &= \int_0^{q^\circ} \frac{s_{fG} - \exp \left[-k^2 (q - q_c)^2 \right] \left\{ s_{fG} + 2 \left[q^2 + (s_{fG} - q_c) q - q_c s_{fG} \right] q k^2 \right\}}{\left\{ 1 - \exp \left[-k^2 (q_c - q)^2 \right] \right\} (s_{fG} + q)} dq \end{aligned}$$

berechnet werden

Schreibweise

nur in inverser Form darstellbar

D.1.1.4 Das DS-1RC-Modell

RC: Restricted Cluster growth/size

siehe Abschnitt 3.4.5 auf Seite 77

Theoretischer Hintergrund:

Beschreibung der Adsorption von Einzelmolekülen mit nachfolgender Clusterbildung an funktionellen Oberflächengruppen (auch anwendbar auf die Beschreibung der schichtweisen Adsorption an homogenen Oberflächen)

Modellannahmen und -vereinfachungen:

- Bindung von Wassermolekülen an funktionelle Gruppen und Bindung von Wassermolekülen untereinander ist energetisch gleich stark
- lokalisierte Adsorption
- Energieverteilung ist bezüglich der funktionellen Gruppen homogen

Modellgleichungen:

a₁) Isothermengleichung – Normalform in Summenschreibweise (vgl. hierzu auch Do und Do [88]):

$$q = s_{fG} \frac{\sum_{i=1}^m i (K'_{Cl} p_r)^i}{1 + \sum_{i=1}^m (K'_{Cl} p_r)^i} \quad (D.13)$$

a₂) Isothermengleichung – Normalform mit der PAC-Konzentration s_{fG} als Modellparameter:

$$q = \begin{cases} \frac{s_{fG} (K'_{Cl} p_r)}{1 - (K'_{Cl} p_r)} \frac{1 - (1+m)(K'_{Cl} p_r)^m + m(K'_{Cl} p_r)^{(m+1)}}{1 - (K'_{Cl} p_r)^{(m+1)}} & , \quad p_r \neq (1/K'_{Cl}) \\ \frac{s_{fG} m}{2} & , \quad p_r = (1/K'_{Cl}) \end{cases} \quad (D.14)$$

a₃) Isothermengleichung – Normalform mit der Maximalbeladung q_{max} als Modellparameter:

$$q = \begin{cases} \frac{q_{max} (K'_{Cl} p_r)}{m [1 - (K'_{Cl} p_r)]} \frac{1 - (1+m)(K'_{Cl} p_r)^m + m(K'_{Cl} p_r)^{(m+1)}}{1 - (K'_{Cl} p_r)^{(m+1)}} & , \quad p_r \neq (1/K'_{Cl}) \\ \frac{q_{max}}{2} & , \quad p_r = (1/K'_{Cl}) \end{cases} \quad (D.15)$$

$$\text{mit: } K'_{Cl} = K_{Cl} p_s$$

$$q_{max} = s_{fG} m$$

Bedeutung der Modellparameter:

s_{fG} in [mmol/g] ... Konzentration an funktionellen Oberflächengruppen

q_{max} in [mmol/g] ... Maximalbeladung (Volumenausfüllung)

K'_{Cl} in [-] ... Gleichgewichtskonstante der Bindung von Wassermolekülen an funktionellen Oberflächengruppen bzw. untereinander

m in [-] ... Anzahl der Wassermoleküle pro Cluster (statistisches Mittel)

Spezialfälle:

DS-1-Modell [96] für $m \rightarrow \infty$ in Gleichung (D.13)

Langmuir-Isotherme für $m = 1$ in Gleichung (D.13)

Eigenschaften des Modells:

positiv: *Anfangssteigung*

$$\lim_{p_r \rightarrow 0} \frac{\partial q}{\partial p_r} = s_{fG} K'_{Cl}$$

Nullpunkt

$$q|_{p_r=0} = 0$$

Sättigungsbeladung

$$q|_{p_r=1} = \frac{s_{fG} K'_{Cl}}{1 - K'_{Cl}} \frac{1 - (1+m) K'_{Cl}{}^m + m K'_{Cl}{}^{(m+1)}}{1 - K'_{Cl}{}^{(m+1)}}$$

Spreitungsdruck

$$\begin{aligned} \frac{\pi^\circ A}{R_{uni} T} &= \int_0^{p^\circ} \frac{q=f(p)}{p} dp \\ &= \begin{cases} s_{fG} \ln \left[\frac{1 - (K_{Cl} p^\circ)^{(m+1)}}{1 - (K_{Cl} p^\circ)} \right] & , \quad p^\circ \neq (1/K_{Cl}) \\ s_{fG} \ln(m+1) & , \quad p^\circ = (1/K_{Cl}) \end{cases} \end{aligned}$$

mit: $K_{Cl} = K'_{Cl}/p_s$

negativ: *Schreibweise*

nur in Normalform darstellbar

D.1.1.5 Das Modell von Qi und LeVan

Carbon 43 (2005) 11, S. 2258–2263 [294]

Theoretischer Hintergrund:

Beschreibung eines dynamischen Gleichgewichts zwischen Gas- und Adsorbatphase

Modellannahmen und -vereinfachungen:

- Bindung von Wassermolekülen an funktionelle Gruppen und Bindung von Wassermolekülen untereinander ist energetisch unterschiedlich stark
- lokalisierte Adsorption
- Energieverteilung ist bezüglich der funktionellen Gruppen homogen

Modellgleichungen:

a) Gleichgewichtsmodell:

$$K_{fG,Ad} s_{fG} G_1 p + K_{Cl,Ad} q G_2 p = K_{De} q \quad (D.16)$$

b₁) Isothermengleichung – inverse Form (nach Qi und LeVan [294]):

$$p_r = \frac{q}{K'_{fG} s_{fG} G_1 + K'_{Cl} q G_2} \quad (D.17)$$

$$\begin{aligned} \text{mit: } K'_{fG} &= \frac{K_{fG,Ad}}{K_{De}} p_s \\ K'_{Cl} &= \frac{K_{Cl,Ad}}{K_{De}} p_s \\ G_1 &= 1 - \sum_{i=1}^n \beta_i q^i \\ G_2 &= 1 - \sum_{i=1}^n \gamma_i q^i \end{aligned}$$

b₂) umgeformte Isothermengleichung – inverse Form (nach Qi und LeVan [294]):

$$p_r = \frac{q}{\sum_{i=0}^n z_i q^i} \quad (D.18)$$

$$\begin{aligned} \text{mit: } z_0 &= K'_{fG} s_{fG} \\ z_1 &= -(K'_{fG} s_{fG}) \beta_1 + K'_{Cl} \\ z_j &= -(K'_{fG} s_{fG}) \beta_j - K'_{Cl} \gamma_{j-1} \text{ für } j \geq 2 \end{aligned}$$

Anmerkung: Die Anzahl der Anpassungsparameter ist im Modell nicht festgelegt (z_i). Qi und LeVan verwenden in ihrer Arbeit höchstens fünf Parameter ($i=0 \dots 4$) und erreichen damit in der Regel eine gute Beschreibung der experimentellen Daten. Prinzipiell ist es möglich das inverse Modell in die Normalform zu überführen. Da sich jedoch keine verallgemeinerte, d. h. eine von der Anzahl der Anpassungsparameter unabhängige Gleichung angeben lässt, wurde von der Darstellung des Modells in Normalform abgesehen.

Bedeutung der Modellparameter:

- s_{fG} in [mmol/g] ... Konzentration an funktionellen Oberflächengruppen
 K'_{fG} in [-] ... Gleichgewichtskonstante der Bindung von Wassermolekülen an die funktionellen Oberflächengruppen
 K'_{Cl} in [-] ... Gleichgewichtskonstante der Bindung von Wassermolekülen untereinander
 β_i in [g/mmolⁱ] ... empirische Parameter zur Beschreibung des Einflusses der funktionellen Oberflächengruppen
 γ_i in [g/mmolⁱ] ... empirische Parameter zur Beschreibung des Einflusses der Porenweitenverteilung

Spezialfälle:

- DS-1-Modell [96] für $z_0 = K'_{Cl_{DS-1}} s_{fG_{DS-1}}$ und $z_1 = K'_{Cl_{DS-1}}$
 DS-2-Modell [99] für $z_0 = K'_{Cl_{DS-2}} s_{fG_{DS-2}}$, $z_1 = K'_{Cl_{DS-2}} (1 - s_{fG_{DS-2}} k_{DS-2})$ und $z_2 = K'_{Cl_{DS-2}} k_{DS-2}$
 DS-3-Modell [27] für $z_0 = K'_{Cl_{DS-3}} s_{fG_{DS-3}}$, $z_1 = K'_{Cl_{DS-3}}$, $z_2 = -K'_{Cl_{DS-3}} s_{fG_{DS-3}} k_{DS-3}$ und
 $z_3 = -K'_{Cl_{DS-3}} k_{DS-3}$

Eigenschaften des Modells:

positiv: *Anfangssteigung*

$$\lim_{p_r \rightarrow 0} \frac{\partial q}{\partial p_r} = z_0$$

Nullpunkt (Beladung)

$$p_r|_{q=0} = 0$$

Sättigungsbeladung

prinzipiell ist die Sättigungsbeladung direkt berechenbar (siehe die Anmerkung zur Darstellbarkeit des Modells in Normalform im Abschnitt „Modellgleichungen“; vgl. auch das DS-2- und das DS-3-Modell auf den Seiten 209 bzw. 211, die als Spezialfälle im QL-Modell enthalten sind)

Spreitungsdruck (Beladung)

prinzipiell ist der Spreitungsdruck direkt berechenbar (vgl. das DS-2- und das DS-3-Modell auf den Seiten 209 bzw. 211, die als Spezialfälle im QL-Modell enthalten sind)

Schreibweise

sowohl in normaler als auch in inverser Form darstellbar

Anmerkung: Prinzipiell kann das Modell in beiden Formen angegeben werden (siehe die Anmerkung zur Darstellbarkeit des Modells in Normalform im Abschnitt „Modellgleichungen“).

negativ: *Nullpunkt* (Druck)

$q|_{p_r=0}$ ist nicht definiert (Division durch Null)

Anmerkung: Der Wert kann als Nebenbedingung festgelegt werden.

D.1.1.6 Das Modell von Talu und Meunier

AIChE Journal 42 (1996) 3, S. 809–819 [358]

Theoretischer Hintergrund:

Beschreibung der Adsorption von Einzelmolekülen an der Adsorbensoberfläche oder an bereits adsorbierten Wassermolekülen

Modellannahmen und -vereinfachungen:

- Bindung von Wassermolekülen an die Oberfläche und Bindung zwischen den Wassermolekülen ist energetisch unterschiedlich stark
- mobile Adsorption (2D-Zustandsgleichung nach Volmer)
- homogene Energieverteilung

Anmerkung: Die Autoren betonen in ihren Ausführungen zwar, dass sie die Adsorption an funktionellen Oberflächengruppen beschreiben, aber in der Modellgleichung selbst wird nichts darüber ausgesagt, ob die Adsorption an den funktionellen Oberflächengruppen stattfindet oder nicht.

Modellgleichungen:

a) Isothermengleichung – inverse Form (nach Talu und Meunier [358]):

$$p_r = \begin{cases} H' \frac{\Psi}{1 + K_{Cl} \Psi} \exp\left(\frac{\Psi}{q_{\max}}\right) & , \quad q < q_{\max} \\ +\infty \text{ (Grenzwert für } q \rightarrow q_{\max}) & , \quad q \rightarrow q_{\max} \end{cases} \quad (\text{D.19})$$

$$\text{mit: } \Psi = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4K_{Cl}\zeta}}{2K_{Cl}} \quad \text{mit: } \zeta = \frac{q_{\max} q}{q_{\max} - q}$$

$$H' = H/p_s$$

Bedeutung der Modellparameter:

q_{\max} in [mmol/g] ... Sättigungsbeladung

H' in [-] ... Gleichgewichtskonstante der Bindung von Wassermolekülen an die Adsorbensoberfläche

K_{Cl} in [g/mmol] ... Gleichgewichtskonstante der Bindung von Wassermolekülen untereinander

Spezialfälle:

keine bekannt

Eigenschaften des Modells:positiv: *Anfangssteigung* (Beladung)

$$\lim_{q \rightarrow 0} \frac{\partial p_r}{\partial q} = H'$$

Nullpunkt (Beladung)

$$p|_{q=0} = 0$$

negativ: *Sättigungsbeladung*

nur mittels Iteration berechenbar, da das Modell invers ist

Spreitungsdruck (Beladung)

muss mittels numerischer Integration über die Beziehung

$$\begin{aligned} \frac{\pi^\circ A}{R_{\text{uni}} T} &= \int_0^{q^\circ} \frac{q}{p=f(q)} f'(q) \, dq \\ &= \int_0^{q^\circ} 4 \left(\frac{q_{\text{max}}}{q_{\text{max}} - q} \right)^3 \frac{K_{\text{Cl}} q}{A^3 - A} \, dq \end{aligned}$$

$$\text{mit: } A = \sqrt{1 + 4K_{\text{Cl}} \zeta} \quad \text{mit: } \zeta = \frac{q_{\text{max}} q}{q_{\text{max}} - q}$$

berechnet werden

Schreibweise

nur in inverser Form darstellbar

D.1.1.7 Das Modell von Horn

Sensors and Actuators / B 26–27 (1995) 1–3, S. 217–219 [153]

Theoretischer Hintergrund:

Beschreibung der Adsorption von Einzelmolekülen an der Adsorbensoberfläche oder an bereits adsorbierten Wassermolekülen

Modellannahmen und -vereinfachungen:

- Bindung von Wassermolekülen an die Adsorbensoberfläche; Bindung erfolgt mit zwei unterschiedlichen Bindungsenergien
- lokalisierte Adsorption
- homogene Energieverteilung

Modellgleichungen:

a) Isothermengleichung – Normalform (nach Horn [153]):

$$q = q_{\max} \frac{\exp[b' (q_{\max} + s_{fG}) p_r] - 1}{\exp[b' (q_{\max} + s_{fG}) p_r] + \frac{q_{\max}}{s_{fG}}} \quad (\text{D.20})$$

b) Isothermengleichung – inverse Form:

$$p_r = \begin{cases} \frac{\ln \left[\frac{q_{\max} (s_{fG} + q)}{s_{fG} (q_{\max} - q)} \right]}{b' (q_{\max} + s_{fG})} & , \quad q < q_{\max} \\ +\infty \text{ (Grenzwert für } q \rightarrow q_{\max}) & , \quad q \rightarrow q_{\max} \end{cases} \quad (\text{D.21})$$

mit: $b' = b p_s$ Bedeutung der Modellparameter: s_{fG} in [mmol/g] ... Konzentration an primären Adsorptionsplätzen q_{\max} in [mmol/g] ... Sättigungsbeladung (Anzahl der bei $p_r = 0$ freien Adsorptionsplätze) b' in [g/mmol] ... ProportionalitätskonstanteSpezialfälle:

keine bekannt

Eigenschaften des Modells:positiv: *Anfangssteigung*

$$\lim_{p_r \rightarrow 0} \frac{\partial q}{\partial p_r} = b' s_{fG} q_{\max}$$

Nullpunkt

$$q|_{p_r=0} = 0$$

Sättigungsbeladung

$$q|_{p_r=1} = q_{\max} \frac{\exp[b' (q_{\max} + s_{fG})] - 1}{\exp[b' (q_{\max} + s_{fG})] + \frac{q_{\max}}{s_{fG}}}$$

Schreibweise

sowohl in normaler als auch in inverser Form darstellbar

negativ: *Spreitungsdruck*

muss mittels numerischer Integration berechnet werden

D.1.2 Adsorption an der Oberfläche und Bildung einer mono- oder polymolekularen Adsorbatschicht

D.1.2.1 Das BF-Modell von Bangham und Fakhoury

Journal of the Chemical Society (1931), S. 1324–1333 [21]

Theoretischer Hintergrund:

Beschreibung einer mobilen Adsorption von Einzelmolekülen an einer energetisch homogenen Oberfläche unter Berücksichtigung von Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen

Anmerkung: Der Artikel von Bangham und Fakhoury ist die erste bekannte Veröffentlichung, in der ein Isothermenmodell für die Beschreibung von Typ-V-Isothermenverläufen entwickelt und auf das System Wasserdampf/Aktivkohle angewandt wurde.

Modellannahmen und -vereinfachungen:

- energetisch homogene Oberfläche
- mobile Adsorption (Zustandsgleichung nach Volmer)
- schichtweise Adsorption (Monoschicht)

Modellgleichungen:

a₁) Isothermengleichung – inverse Form (nach Bangham und Fakhoury [21]):

$$\ln p_r = \begin{cases} n \ln \left(\frac{q}{q_m - q} \right) + n \left(\frac{q}{q_m - q} \right) + W & , \quad q < q_m \\ + \infty \text{ (Grenzwert für } q \rightarrow q_m) & , \quad q \rightarrow q_m \end{cases} \quad (\text{D.22a})$$

a₂) umgeformte Isothermengleichung – inverse Form:

$$p_r = \begin{cases} \frac{1}{K'_{fG}} \left[\left(\frac{q}{q_m - q} \right) \exp \left(\frac{q}{q_m - q} \right) \right]^n & , \quad q < q_m \\ + \infty \text{ (Grenzwert für } q \rightarrow q_m) & , \quad q \rightarrow q_m \end{cases} \quad (\text{D.22b})$$

mit: $W = -\ln(K'_{fG})$

$$K'_{fG} = K_{fG} p_S$$

Anmerkung: Der in der Originalgleichung (Gleichung (D.22a)) benutzte Parameter W wurde umgeformt, um die Bedeutung dieses Parameters besser veranschaulichen und die Parallelen zur Volmer-Isotherme besser hervorheben zu können.

Bedeutung der Modellparameter:

q_m [mmol/g] ... maximale Monoschichtbeladung

K'_{fG} [-] ... Integrationskonstante (siehe Original); kann auch als Gleichgewichtskonstante interpretiert werden, durch die die Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorbens berücksichtigt werden

n [-] ... Konstante, durch die die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen berücksichtigt werden sollen

$n = 1$: keine Wechselwirkungen

$n = 0$: sehr starke Wechselwirkungen (Sprungisotherme)

Spezialfälle:

Volmer-Isotherme für $n = 1$ (siehe z. B. Do [87])

Sprungisotherme für $n = 0$

Anmerkung: Setzt man den Exponentialterm gleich eins und außerdem $n = 1/m$, so geht das Modell von Bangham und Fakhoury in das CA-Modell über. Ob es möglich ist, dass BF-Modell auch für den Mechanismus der Adsorption von Clustern in Mikroporen abzuleiten, wurde nicht geprüft. Sollte dies möglich sein, so wäre das Modell in die Gruppe der Clusteradsorptionsmodelle einzuordnen.

Eigenschaften des Modells:

positiv: *Nullpunkt* (Beladung)

$$p_r|_{q=0} = 0$$

Spreitungsdruck (Beladung)

$$\begin{aligned} \frac{\pi^\circ A}{R_{\text{uni}} T} &= \int_0^{q^\circ} \frac{q}{p=f(q)} f'(q) dq \\ &= \begin{cases} q_m n \frac{q^\circ}{q_m - q^\circ} & , q^\circ < q_m \\ +\infty \text{ (Grenzwert für } q^\circ \rightarrow q_m), q^\circ \rightarrow q_m \end{cases} \end{aligned}$$

negativ: *Anfangssteigung*

$$\lim_{q \rightarrow 0} \frac{\partial p_r}{\partial q} = \begin{cases} +\infty & , 0 < n < 1 \\ [1/(q_m K'_{fG}) & , n = 1 \\ 0 & , n > 1 \end{cases}$$

Anmerkung: Will man einen Typ-V-Verlauf darstellen, muss n zwischen null und eins liegen. Aus diesem Grund sind die anderen möglichen Fälle in eckige Klammern gesetzt.

Sättigungsbeladung

nur mittels Iteration berechenbar, da das Modell invers ist

Schreibweise

nur in inverser Form darstellbar

D.1.2.2 Das BS-Modell von Barrer und Stuart

Journal of the Chemical Society (1956), S. 3307–3311 [23]

Theoretischer Hintergrund:

Beschreibung der lokalisierten Adsorption von Einzelmolekülen mit nachfolgender Bildung einer Monoschicht durch Clusterbildung an einer energetisch homogenen Oberfläche

Modellannahmen und -vereinfachungen:

- energetisch homogene Oberfläche
- lokalisierte Adsorption
- schichtweise Adsorption (Monoschicht)

Modellgleichungen:a₁) Isothermengleichung – inverse Form (nach Barrer und Stuart [23]):

$$p_r = \begin{cases} \frac{1}{K'_{fG}} \frac{\theta}{1-\theta} \left\{ \frac{2(1-\theta)}{\beta+1-2\theta} \right\}^Z, & \theta < 1 \\ +\infty \text{ (Grenzwert für } \theta \rightarrow 1) & \theta \rightarrow 1 \end{cases} \quad (\text{D.23a})$$

a₁) umgeformte Isothermengleichung – inverse Form:

$$p_r = \begin{cases} \frac{1}{K'_{fG}} \frac{q}{q_m - q} \left\{ \frac{2(q_m - q)}{(\beta + 1)q_m - 2q} \right\}^Z, & q < q_m \\ +\infty \text{ (Grenzwert für } q \rightarrow q_m) & q \rightarrow q_m \end{cases} \quad (\text{D.23b})$$

mit: $\theta = q/q_m$

$$\beta = \sqrt{1 - 4\theta(1-\theta)(1 - K_{Cl})}$$

$$K'_{fG} = K_{fG} p_s$$

$$K_{Cl} = \exp\left(-\frac{2w}{ZkT}\right) \left(= \exp\left(-\frac{2\Delta G}{ZRT}\right) \right)$$

Bedeutung der Modellparameter: q_m [mmol/g] ... maximale Monoschichtbeladung K'_{fG} [-] ... Gleichgewichtskonstante der quasichemischen Reaktion zwischen einem Adsorptivmolekül und einem Adsorptionsplatz an der Adsorbensoberfläche K_{Cl} [-] ... Gleichgewichtskonstante der Bildung des Adsorbat-Adsorbat-Clusters Z [-] ... Koordinationszahl (siehe Originalarbeit) $Z = 6$... dicht gepackte Monoschicht $Z = 4$... square array $Z = 3$... triangular array

(erwartet für laterale Wasserstoffbrückenbindung)

 $Z = 2$... linear arraySpezialfälle:Langmuir-Isotherme für $K_{Cl} = 0$

Eigenschaften des Modells:

positiv: *Anfangssteigung* (Beladung)

$$\lim_{q \rightarrow 0} \frac{\partial p_r}{\partial q} = \frac{1}{K'_{fG} q_m}$$

Nullpunkt (Beladung)

$$p_r|_{q=0} = 0$$

Spreitungsdruck (Beladung)

$$\frac{\pi^\circ A}{R_{uni} T} = \int_0^{q^\circ} \frac{q}{p=f(q)} f'(q) dq = \begin{cases} q_m \left\{ \left[\left(\frac{1}{2} Z - 1 \right) \ln \left(1 - \frac{q^\circ}{q_m} \right) \right] + \dots \right. \\ \left. \dots + \frac{1}{2} Z [\operatorname{artanh}(A) - \operatorname{artanh}(2K_{Cl} - 1)] \right\} & , q^\circ < q_m \\ +\infty \text{ (Grenzwert für } q^\circ \rightarrow q_m) & , q^\circ \rightarrow q_m \end{cases}$$

mit:
$$A = \left(\frac{2K_{Cl} - 1 - 2 \frac{q^\circ}{q_m} (K_{Cl} - 1)}{\sqrt{\left(1 - 2 \frac{q^\circ}{q_m} \right)^2 + 4K_{Cl} \frac{q^\circ}{q_m} \left(1 - \frac{q^\circ}{q_m} \right)}} \right)$$

beachte [30]:
$$\operatorname{artanh}(z) = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+z}{1-z} \right)$$

negativ: *Sättigungsbeladung*

nur mittels Iteration berechenbar, da das Modell invers ist

Schreibweise

nur in inverser Form darstellbar

D.1.2.3 Das KML-Modell von Kisarov

Promyslennaja i Sanitarnaja Očistka Gazov (1975) 3, S. 19–20 [182]

(Ausführliche Darstellung möglicherweise in Kisarovs Dissertation [181])

Anmerkung: Das Modell von Kisarov wird unter anderem auch in den Arbeiten von Petrova und Nikolaev [280] bzw. Subbotin und Sukhikh [350] erläutert. Die Dissertation von Kisarov war nicht zugänglich.

Theoretischer Hintergrund:

Beschreibung der lokalisierten Adsorption von Einzelmolekülen mit nachfolgender Bildung einer Monoschicht durch Clusterbildung an einer energetisch homogenen Oberfläche

Modellannahmen und -vereinfachungen:

- energetisch homogene Oberfläche
- mobile Adsorption (van-der-Waals'sche 2D-Zustandsgleichung)
- schichtweise Adsorption (Monoschicht)

Modellgleichungen:

a₁) Isothermengleichung – inverse Form (nach Kisarov und Pronchenko [182]):

$$\ln p_r = \begin{cases} \frac{1}{n} \left[\ln \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) + \frac{\theta}{1-\theta} - \ln(B_n) + K_2 \theta \right] & , \quad \theta < 1 \\ +\infty \text{ (Grenzwert für } \theta \rightarrow 1) & , \quad \theta \rightarrow 1 \end{cases} \quad (\text{D.24a})$$

a₂) umgeformte Isothermengleichung – inverse Form:

$$p_r = \begin{cases} \frac{1}{K'_{fG}} \left\{ \frac{q}{q_m - q} \exp \left(\frac{q}{q_m - q} \right) \exp \left(K_{Cl} \frac{q}{q_m} \right) \right\}^{1/n} & , \quad q < q_m \\ +\infty \text{ (Grenzwert für } q \rightarrow q_m) & , \quad q \rightarrow q_m \end{cases} \quad (\text{D.24b})$$

mit: $\theta = q/q_m$
 $B_n = K'_{fG}{}^n$
 $K_2 = K_{Cl}$
 $K'_{fG} = K_{fG} p_S$

Anmerkung: Die Originalgleichung (Gleichung (D.24a)) wurde umgeformt, um die Bedeutung der Parameter B_n und K_2 in der Originalarbeit besser veranschaulichen und die Parallelen zur Hill-de-Boer-Isotherme besser hervorheben zu können.

Bedeutung der Modellparameter:

- q_m [mmol/g] ... maximale Monoschichtbelastung
- K'_{fG} [-] ... Gleichgewichtskonstante der Adsorption an der Adsorbensoberfläche
- K_{Cl} [-] ... Konstante, durch die die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen berücksichtigt werden sollen; kann auch als Gleichgewichtskonstante der Clusterbildung interpretiert werden
- n [-] ... Konstante, durch die die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen berücksichtigt werden sollen
 $n = 1$: keine Wechselwirkungen
 $n \rightarrow \infty$: sehr starke Wechselwirkungen (Sprungisotherme)

Spezialfälle:

BF-Isotherme für $K_{Cl}=0$ (siehe S. 224)

Volmer-Isotherme für $n=1$ und $K_{Cl}=0$ (siehe z. B. Do [87])

Hill-de-Boer-Isotherme für $n=1$ (siehe z. B. Do [87])

Anmerkung: Auch die Hill-de-Boer-Isotherme sowie deren Modifizierungen (siehe z. B. Rudzinski und Everett [312]) können zur Darstellung von Typ-V-Verläufen herangezogen werden. Da die Hill-de-Boer-Isotherme ein Spezialfall des KML-Modells ist und, soweit bekannt, bisher nicht für die Beschreibung des Systems Wasserdampf/Aktivkohle genutzt wurde, soll sie hier nicht näher erläutert werden.

Sprungisotherme für $n \rightarrow \infty$

Eigenschaften des Modells:

positiv: *Nullpunkt* (Beladung)

$$p_r|_{q=0} = 0$$

Spreitungsdruck (Beladung)

$$\begin{aligned} \frac{\pi^\circ A}{R_{uni} T} &= \int_0^{q^\circ} \frac{q}{p=f(q)} f'(q) dq \\ &= \begin{cases} \frac{q_m^2}{n(q_m - q^\circ)} \left\{ \left[\frac{K_{Cl}}{2} \left(\frac{q^\circ}{q_m} \right)^2 - 1 \right] \left(1 - \frac{q^\circ}{q_m} \right) + 1 \right\}, & q^\circ < q_m \\ +\infty \text{ (Grenzwert für } q^\circ \rightarrow q_m) & , q^\circ \rightarrow q_m \end{cases} \end{aligned}$$

negativ: *Anfangssteigung*

$$\lim_{q \rightarrow 0} \frac{\partial p_r}{\partial q} = \begin{cases} [0 & , & 0 < n < 1] \\ [1/(q_m K'_{fG}) & , & n = 1] \\ [+ \infty & , & n > 1] \end{cases}$$

Anmerkung: Will man einen Typ-V-Verlauf darstellen, muss $n > 1$ sein. Aus diesem Grund sind die anderen möglichen Fälle in eckige Klammern gesetzt.

Sättigungsbeladung

nur mittels Iteration berechenbar, da das Modell invers ist

Schreibweise

nur in inverser Form darstellbar

D.1.2.4 Das BK-1-Modell von Berezin und Kiselev

Journal of Colloid and Interface Science 38 (1972) 1, S. 227–233 [34]

Theoretischer Hintergrund:

Beschreibung der lokalisierten Adsorption von Einzelmolekülen mit nachfolgender Bildung einer Monoschicht durch Clusterbildung an einer energetisch homogenen Oberfläche

Anmerkung: Berezin und Kiselev leiten in [34] zusätzlich ein Modell für die Adsorption in mehreren Schichten her. Dieses (implizite) Modell wird hier nicht vorgestellt, da aufgrund der Modellformulierung (für unendlich viele Schichten) mit steigendem Druck ($p_r \rightarrow 1$) die Beladung q allmählich gegen unendlich gehen muss (vgl. hierzu die BET-Isotherme). Man kann mit dem Modell folglich nicht das für Typ-IV- und Typ-V-Isothermenverläufe charakteristische Plateau im Sättigungsbereich wiedergeben.

Modellannahmen und -vereinfachungen:

- energetisch homogene Oberfläche
- lokalisierte Adsorption
- schichtweise Adsorption (Monoschicht)

Modellgleichungen:a₁) Isothermengleichung – inverse Form (nach Berezin und Kiselev [34]):

$$p_r = \begin{cases} \frac{1}{K'_{fG} K_{Cl}} \frac{\beta}{1 - (q/q_m)} & \text{mit: } \beta = \frac{4K_{Cl} (q/q_m)}{\left(1 + \sqrt{1 + 4K_{Cl} (q/q_m)}\right)^2}, \quad q < q_m \\ +\infty \text{ (Grenzwert für } q \rightarrow q_m) & , \quad q \rightarrow q_m \end{cases} \quad (\text{D.25a})$$

a₂) umgeformte Isothermengleichung – inverse Form:

$$p_r = \begin{cases} \frac{1}{K'_{fG}} \frac{q}{q_m - q} \frac{4}{\left(1 + \sqrt{1 + 4K_{Cl} (q/q_m)}\right)^2}, \quad q < q_m \\ +\infty \text{ (Grenzwert für } q \rightarrow q_m) & , \quad q \rightarrow q_m \end{cases} \quad (\text{D.25b})$$

b) Isothermengleichung – Normalform:

$$q = \begin{cases} \frac{q_m}{4K_{Cl}} \left\{ \frac{1}{9} \left[\frac{\sqrt[3]{A}}{C} + 4 \frac{(1 + 3K_{Cl}) C - 3}{\sqrt[3]{A}} - 1 \right]^2 - 1 \right\}, \quad p_r \neq 0 \\ 0 \text{ (Grenzwert für } p_r \rightarrow 0) & , \quad p_r = 0 \end{cases} \quad (\text{D.25c})$$

$$\text{mit: } A = \left[18 + (2 + 9K_{Cl}) C + 3 \sqrt{12B} \right] 4C^2$$

$$B = 2 - 3K_{Cl} + \frac{1}{C} + [1 + K_{Cl} (5 + 3K_{Cl})] C - \frac{1}{4} (1 + 4K_{Cl}) (CK_{Cl})^2$$

$$C = K'_{fG} p_r$$

$$K'_{fG} = K_{fG} p_s$$

Bedeutung der Modellparameter:

- q_m [mmol/g] ... maximale Monoschichtbeladung
 K'_{fG} [-] ... Gleichgewichtskonstante der quasichemischen Reaktion zwischen einem Adsorptivmolekül und einem Adsorptionsplatz an der Adsorbensoberfläche
 K_{Cl} [-] ... Gleichgewichtskonstante der Bildung des Adsorbat-Adsorbat-Clusters
 β [-] ... Assoziationsgrad

Spezialfälle:

Langmuir-Isotherme für $K_{Cl} = 0$

Eigenschaften des Modells:

positiv: *Anfangssteigung* (Beladung)

$$\lim_{q \rightarrow 0} \frac{\partial p_r}{\partial q} = \frac{1}{K'_{fG} q_m}$$

Nullpunkt (Beladung)

$$p_r|_{q=0} = 0$$

Sättigungbeladung

$$q|_{p_r=1} = \frac{q_m}{4K_{Cl}} \left\{ \frac{1}{9} \left[\frac{\sqrt[3]{A}}{C} + 4 \frac{(1+3K_{Cl})C-3}{\sqrt[3]{A}} - 1 \right]^2 - 1 \right\}$$

mit: A und B wie oben

$$C = K'_{fG}$$

Spreitungsdruck (Beladung)

$$\begin{aligned} \frac{\pi^\circ A}{R_{uni} T} &= \int_0^{q^\circ} \frac{q}{p=f(q)} f'(q) dq \\ &= \begin{cases} q_m \left[\frac{1}{2K_{Cl}} \left(\sqrt{1+4K_{Cl} \frac{q^\circ}{q_m}} - 1 \right) - \ln \left(1 - \frac{q^\circ}{q_m} \right) - \frac{q^\circ}{q_m} \right], & q^\circ < q_m \\ +\infty \text{ (Grenzwert für } q^\circ \rightarrow q_m) & , q^\circ \rightarrow q_m \end{cases} \end{aligned}$$

Schreibweise

sowohl in normaler als auch in inverser Form darstellbar

negativ: *Nullpunkt* (Druck)

$q|_{p_r=0}$ ist nicht definiert (Division durch Null)

Anmerkung: Der Wert kann als Nebenbedingung festgelegt werden (siehe „Modellgleichungen“).

D.1.2.5 Das BK-2-Modell von Berezin und Kiselev

Journal of Colloid and Interface Science 46 (1974) 2, S. 203–211 [36]

Theoretischer Hintergrund:

Beschreibung der mobilen Adsorption von Einzelmolekülen mit nachfolgender Bildung einer Monoschicht durch Clusterbildung an einer energetisch homogenen Oberfläche

Anmerkung: Berezin und Kiselev leiten in [36] zusätzlich ein Modell für die Adsorption in mehreren Schichten her. Dieses (implizite) Modell wird hier nicht vorgestellt, da aufgrund der Modellformulierung (für unendlich viele Schichten) mit steigendem Druck ($p_r \rightarrow 1$) die Beladung q allmählich gegen unendlich gehen muss (vgl. hierzu die BET-Isotherme). Man kann mit dem Modell folglich nicht das für Typ-IV- und Typ-V-Isothermenverläufe charakteristische Plateau im Sättigungsbereich wiedergeben.

Modellannahmen und -vereinfachungen:

- energetisch homogene Oberfläche
- mobile Adsorption (van-der-Waals'sche 2D-Zustandsgleichung)
- schichtweise Adsorption (Monoschicht)

Modellgleichungen:

a) Isothermengleichung – inverse Form:

$$p_r = \begin{cases} \frac{1}{K'_{fG}} \frac{\theta}{1-\theta} (1-\beta)^2 \exp\left[\frac{\theta}{1-\theta} (1-\beta)\right] \exp[-c\theta] & , \quad \theta < 1 \\ +\infty \text{ (Grenzwert für } \theta \rightarrow 1) & , \quad \theta \rightarrow 1 \end{cases} \quad (D.26)$$

$$\begin{aligned} \text{mit: } \beta &= \frac{4 K'_{Cl} [\theta / (1 - \theta)]}{(1 + \sqrt{1 + 4 K'_{Cl} [\theta / (1 - \theta)]})^2} \\ \theta &= q/q_m \\ K'_{fG} &= K_{fG} p_s \\ K'_{Cl} &= K_{Cl}/b \\ c &= \frac{2a}{b R_{uni} T} \end{aligned}$$

Anmerkung: Der erste Exponentialausdruck beschreibt die Mobilität der Moleküle und der zweite Exponentialausdruck beschreibt die Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen (vgl. hierzu z. B. [87,122]). Es sei darauf hingewiesen, dass in der Originalarbeit [36] ein Druckfehler enthalten ist, und zwar steht im Ausdruck unter der Wurzel anstelle des Parameters K'_{Cl} ($= K_{Cl}/b$) lediglich K_{Cl} .

Bedeutung der Modellparameter:

| | |
|--|--|
| q_m [mmol/g] | ... maximale Monoschichtbeladung |
| K'_{fG} [-] | ... Gleichgewichtskonstante zur Beschreibung der quasichemischen Reaktion zwischen einem Adsorptivmolekül und einem Adsorptionsplatz an der Adsorbensoberfläche |
| K'_{Cl} [-] | ... Gleichgewichtskonstante der Bildung des Adsorbat-Adsorbat-Clusters Anmerkung: Der Unterschied zum Parameter K_{Cl} im BK-1-Modell besteht laut Berezin und Kiselev darin, dass in K'_{Cl} zusätzlich der Platzbedarf eines einzelnen Moleküls berücksichtigt wird: $K'_{Cl} = K_{Cl}/b$. |
| c [-] | ... empirischer Parameter, der die Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen widerspiegelt (zusätzlich zu den Assoziationswechselwirkungen; vgl. hierzu das BK-1RE-Modell auf der nächsten Seite und das BK-1RG-Modell auf Seite 278) |
| a [kJ m ² /mol ²] | ... empirischer Parameter, der die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen beschreibt |
| b [m ² /mol] | ... empirischer Parameter, der den minimalen Platzbedarf eines einzelnen Moleküls widerspiegelt |

Anmerkung: Der Parameter c wurde in Gleichung (D.26) eingeführt, weil die Parameter a und b bei einer Anpassung voneinander abhängig wären. Selbiges gilt für den Parameter K'_{Cl} in Bezug auf K_{Cl} und b .

Spezialfälle:

Hill-de-Boer-Isotherme für $K_{Cl} = 0$ (siehe z. B. Do [87])

Anmerkung: Auch die Hill-de-Boer-Isotherme sowie deren Modifizierungen (siehe z. B. Rudzinski und Everett [312]) können zur Darstellung von Typ-V-Verläufen herangezogen werden. Da die Hill-de-Boer-Isotherme ein Spezialfall des BK-2-Modells ist, soll sie hier nicht näher erläutert werden.

Eigenschaften des Modells:

positiv: *Anfangssteigung* (Beladung)

$$\lim_{q \rightarrow 0} \frac{\partial p_r}{\partial q} = \frac{1}{K'_{fG} q_m}$$

Nullpunkt (Beladung)

$$p_r|_{q=0} = 0$$

negativ: *Sättigungsbeladung*

nur mittels Iteration berechenbar, da das Modell invers ist

Spreitungsdruck (Beladung)

muss mittels numerischer Integration berechnet werden

Schreibweise

nur in inverser Form darstellbar

D.1.2.6 Das BK-1RE-Modell von Garbacz, Jaroniec und Deryło

RE: Random Exponential energy distribution

Thin Solid Films 75 (1981) 4, S. 307–317 [122]

Theoretischer Hintergrund:

Beschreibung der lokalisierten Adsorption von Einzelmolekülen mit nachfolgender Bildung einer Monoschicht durch Clusterbildung an einer energetisch heterogenen Oberfläche; Ausgangspunkt ist das BK-1-Modell zur lokalisierten Einschichtadsorption (siehe Seite 230)

Modellannahmen und -vereinfachungen:

- energetisch heterogene Oberfläche (exponentielle Energieverteilung)
- lokalisierte Adsorption
- schichtweise Adsorption (Monoschicht)

Modellgleichungen:

a) Isothermengleichung – inverse Form:

$$p_r = \begin{cases} \frac{1}{K'_{fG}} \frac{\left(\frac{q}{q_m}\right)^{1/m}}{1 - \left(\frac{q}{q_m}\right)^{1/m}} \frac{4}{\left(1 + \sqrt{1 + 4K_{Cl} \frac{q}{q_m}}\right)^2} \exp\left(-c \frac{q}{q_m}\right) & , \quad q < q_m \\ +\infty \text{ (Grenzwert für } q \rightarrow q_m) & , \quad q \rightarrow q_m \end{cases} \quad (\text{D.27})$$

mit: $K'_{fG} = K_{fG} p_s$ Bedeutung der Modellparameter:

- q_m [mmol/g] ... maximale Monoschichtbeladung
- K'_{fG} [-] ... Gleichgewichtskonstante der quasichemischen Reaktion zwischen einem Adsorptivmolekül und einem Adsorptionsplatz an der Adsorbensoberfläche
- K_{Cl} [-] ... Gleichgewichtskonstante der Bildung des Adsorbat-Adsorbat-Clusters
- m [-] ... Parameter, der die Breite der exponentiellen Energieverteilung charakterisiert (Heterogenitätsparameter)
- c [-] ... empirischer Parameter zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen (Fowler-Guggenheim-Isotherme; s. a. das BK-2-Modell auf Seite 232)

Spezialfälle:BK-1-Isotherme für $c=0$ und $m=1$ (siehe Gleichung (D.25b), S. 230)Sips-Isotherme für $c=0$ und $K_{Cl}=0$ (siehe z. B. Yu und Neretnieks [409])Langmuir-Isotherme für $c=0$, $K_{Cl}=0$ und $m=1$ Fowler-Guggenheim-Isotherme für $m=1$ und $K_{Cl}=0$ (siehe z. B. Do [87])

Anmerkung: Auch die Fowler-Guggenheim-Isotherme kann zur Darstellung von Typ-V-Verläufen herangezogen werden. Da sie ein Spezialfall des BK-1RE-Modells ist, wird sie hier nicht näher erläutert.

Eigenschaften des Modells:positiv: *Nullpunkt* (Beladung)

$$p_r|_{q=0} = 0$$

negativ: *Anfangssteigung*

$$\lim_{q \rightarrow 0} \frac{\partial p_r}{\partial q} = \begin{cases} 0 & , m < 1 \\ 1/(K'_{fG} q_m) & , m = 1 \\ +\infty & , m > 1 \end{cases}$$

Sättigungsbeladung

nur mittels Iteration berechenbar, da das Modell invers ist

Spreitungsdruck (Beladung)

muss mittels numerischer Integration berechnet werden

Schreibweise

nur in inverser Form darstellbar

D.1.2.7 Das CMMS-Modell von Malachov und Volkov

Polymer Science/Series A 42 (2000), S. 1120–1126 [223]

Theoretischer Hintergrund:

Beschreibung der Adsorption von Einzelmolekülen in einer Monoschicht an einer energetisch homogenen Oberfläche mit Wechselwirkungen zwischen benachbarten Molekülen innerhalb einer „Triade“ (drei nebeneinander liegende Moleküle) und Bildung von Seitenketten

Modellannahmen und -vereinfachungen:

- energetisch homogene Oberfläche
- lokalisierte Adsorption
- Bildung von Seitenketten (Mehrschichtadsorption)

Modellgleichungen:a₁) Isothermengleichung – Normalform (nach Malachov und Volkov [223]):

$$q = \begin{cases} q_m \frac{K_0 p_r}{(1 - K_{as} p_r) [K_0 p_r + W^2 (1 - K_{as} p_r)]} & , \quad p_r \neq (1/K_{as}) \\ \text{nicht definiert (Polstelle)} & , \quad p_r = (1/K_{as}) \end{cases} \quad (\text{D.28})$$

$$\text{mit: } W = \frac{1}{2} \left[\left(1 - \frac{K_1 p_r}{1 - K_{as} p_r} \right) + \sqrt{\left(1 - \frac{K_1 p_r}{1 - K_{as} p_r} \right)^2 + \frac{4 K_0 p_r}{1 - K_{as} p_r}} \right]$$

a₂) umgeformte Isothermengleichung – Normalform:

$$q = \begin{cases} q_m \frac{K' p_r}{(1 - \beta p_r) [K' p_r + W^2 (1 - \beta p_r)]} & , \quad p_r \neq (1/\beta) \\ \text{nicht definiert (Polstelle)} & , \quad p_r = (1/\beta) \end{cases} \quad (\text{D.29})$$

$$\text{mit: } W = \frac{1}{2} \left[\left(1 - \frac{\sigma K' p_r}{1 - \beta p_r} \right) + \sqrt{\left(1 - \frac{\sigma K' p_r}{1 - \beta p_r} \right)^2 + \frac{4 K' p_r}{1 - \beta p_r}} \right]$$

$$\text{und: } K' = K p_S$$

Anmerkung: Gegenüber der Originalarbeit wurde der Parameter σ umgeformt, um dessen Interpretation zu erleichtern (siehe „Bedeutung der Modellparameter“).

Bedeutung der Modellparameter:

- q_m in [mmol/g] ... maximale Monoschichtbeladung
- K' in [-] ... Gleichgewichtskonstante der Bindung von Einzelmolekülen an die Adsorbensoberfläche
- σ in [-] ... Parameter, der den Einfluss der kooperativen Effekte wiedergibt; er beschreibt das Verhältnis der Gleichgewichtskonstanten K_1/K_0 , wobei K_1 die Gleichgewichtskonstante der Bindung eines Moleküls an die Oberfläche bei gleichzeitiger Bindung an ein Nachbarmolekül ist
- β in [-] ... Anteil der Moleküle, die sich nicht in der Monoschicht, sondern in den Seitenketten befinden; laut Modellableitung ist es gleichzeitig die Gleichgewichtskonstante der Bindung von Einzelmolekülen in Seitenketten

Spezialfälle:

erweiterte BET-Isotherme nach Anderson [11] bzw. Brunauer u. a. [52] für $W = 1$

BET-Isotherme für $W = 1$ und $\beta = 1$

Langmuir-Isotherme für $W = 1$ und $\beta = 0$

Ising-Isotherme (Seite 238 und [223]) für $\beta = 0$

Anmerkung: $W = 1$ resultiert aus $\sigma = 1$ bei der Ableitung des Modells und sagt aus, dass keinerlei kooperative Effekte auftreten.

Eigenschaften des Modells:

positiv: *Anfangssteigung*

$$\lim_{p_r \rightarrow 0} \frac{\partial q}{\partial p_r} = q_m K'$$

Nullpunkt

$$q|_{p_r=0} = 0$$

Sättigungsbeladung

$$q|_{p_r=1} = q_m \frac{K'}{(1-\beta) [K' + W^2 (1-\beta)]}, \text{ man beachte: } \beta < 1!$$

$$\text{mit: } W = \frac{1}{2} \left[\left(1 - \frac{\sigma K'}{1-\beta} \right) + \sqrt{\left(1 - \frac{\sigma K'}{1-\beta} \right)^2 + \frac{4K'}{1-\beta}} \right]$$

negativ: *Spreitungsdruck*

muss mittels numerischer Integration berechnet werden

Schreibweise

nur in Normalform darstellbar

D.1.2.8 Das Ising-Modell als Vereinfachung der CMMS-Isotherme
 angewandt auf das System Wasserdampf/Aktivkohle durch Rutherford
 Carbon 41 (2003), S. 622–625 [314]

Theoretischer Hintergrund:

Beschreibung der Adsorption von Einzelmolekülen in einer Monoschicht an einer energetisch homogenen Oberfläche mit Wechselwirkungen zwischen benachbarten Molekülen innerhalb einer „Triade“ (drei nebeneinander liegende Moleküle)

Modellannahmen und -vereinfachungen:

- energetisch homogene Oberfläche
- lokalisierte Adsorption
- keine Bildung von Seitenketten (Vereinfachung gegenüber dem CMMS-Modell)

Modellgleichungen:

a) Isothermengleichung – Normalform:

$$q = q_m \frac{K' p_r}{K' p_r + \left\{ \frac{1}{2} \left[(1 - \sigma K' p_r) + \sqrt{(1 - \sigma K' p_r)^2 + 4 K' p_r} \right] \right\}^2} \quad (\text{D.30})$$

b) Isothermengleichung – inverse Form:

$$p_r = \begin{cases} 0 \text{ (Grenzwert für } \theta \rightarrow 0 \text{ bzw. } q \rightarrow 0) & , \quad \theta = 0 \\ \frac{\{1 + [2\theta (1 - \theta) (\sigma - 2)]\} - A}{2 K' \theta (1 - \theta) \sigma^2} & , \quad 0 < \theta < 0,5 \\ \frac{\{1 + [2\theta (1 - \theta) (\sigma - 2)]\} + A}{2 K' \theta (1 - \theta) \sigma^2} & , \quad 0,5 \leq \theta < 1 \\ +\infty \text{ (Grenzwert für } \theta \rightarrow 1) & , \quad \theta \rightarrow 1 \end{cases} \quad (\text{D.31})$$

mit: $K' = K p_S$

$\theta = q/q_m$

$A = \sqrt{[1 + 4\theta (1 - \theta) (\sigma - 1)] (1 - 2\theta)^2}$

Anmerkung: Gegenüber der Originalarbeit wurde der Parameter σ umgeformt, um dessen Interpretation zu erleichtern (siehe „Bedeutung der Modellparameter“; s. a. das CMMS-Modell auf Seite 236).

Bedeutung der Modellparameter:

q_m in [mmol/g] ... maximale Monoschichtbeladung

K' in [-] ... Gleichgewichtskonstante der Bindung von Einzelmolekülen an die Adsorbensoberfläche

σ in [-] ... Parameter, der den Einfluss der kooperativen Effekte wiedergibt; er beschreibt das Verhältnis der Gleichgewichtskonstanten K_N/K , wobei K_N die Gleichgewichtskonstante der Bindung eines Moleküls an die Oberfläche bei gleichzeitiger Bindung an ein Nachbarmolekül ist

Spezialfälle:

Langmuir-Isotherme für $W = 1$

Anmerkung: $W = 1$ resultiert aus $\sigma = 1$ bei der Ableitung des Modells und sagt aus, dass keinerlei kooperative Effekte auftreten.

Eigenschaften des Modells:

positiv: *Anfangssteigung*

$$\lim_{p_r \rightarrow 0} \frac{\partial q}{\partial p_r} = q_m K'$$

Nullpunkt

$$q|_{p_r=0} = 0$$

Sättigungsbeladung

$$q|_{p_r=1} = q_m \frac{K'}{K' + \left\{ \frac{1}{2} \left[(1 - \sigma K') + \sqrt{(1 - \sigma K')^2 + 4K'} \right] \right\}^2}$$

Spreitungsdruck

$$\begin{aligned} \frac{\pi^\circ A}{R_{\text{uni}} T} &= \int_0^{p^\circ} \frac{q=f(p)}{p} dp \\ &= \frac{q_m \sigma^4 \left[2BG - 1 - (\sigma G)^2 \right] \left[\ln \left(\frac{2\sigma}{D \sqrt{\sigma-1} G} \right) \operatorname{artanh}(E) \right]}{2 (A+C) (A-C) (B+C) (B-C)} \end{aligned}$$

mit: $A = \sigma^2 G - B$

$$B = \sigma - 2$$

$$C = 2 \sqrt{1 - \sigma}$$

$$D = \sigma [\sigma (F + \sigma G) - B]$$

$$E = \frac{BG - 1}{F}$$

$$F = \sqrt{1 + (\sigma G)^2 - 2BG}$$

$$G = K' \frac{p^\circ}{p_s}$$

Schreibweise

sowohl in normaler als auch in inverser Form darstellbar

negativ: –

D.1.2.9 Die FT-Isotherme von Tóth

Fundamentals of Adsorption 1, 1984, S. 657–665 [370]

Theoretischer Hintergrund:

Beschreibung der Adsorption von Einzelmolekülen in einer Monoschicht an einer energetisch heterogenen Oberfläche ohne Berücksichtigung von Wechselwirkungen zwischen Adsorbatmolekülen

Anmerkung: Die FT-Isotherme wurde in diese Übersicht aufgenommen, weil Tóth ausdrücklich auf die Beschreibbarkeit von Typ-V-Verläufe hinweist. Er wendet die von ihm abgeleitete Isothermengleichung auf die Adsorption von Argon bzw. Stickstoff an graphitierten Rußen an [370]. Bereits ein Jahr vor dem Erscheinen von Tóth's Arbeit wurde ein identisches Modell von Marczewski und Jaroniec [160,227] für die Beschreibung der Adsorption aus der Flüssigphase vorgeschlagen. Hier wird das Modell von Tóth zitiert, weil Marczewski und Jaroniec in ihren Arbeiten nicht auf die Möglichkeit der Beschreibung von Typ-V-Verläufen eingehen.

Modellannahmen und -vereinfachungen:

- keine Wechselwirkungen zwischen Molekülen
- energetisch heterogene Oberfläche
- lokalisierte Adsorption

Modellgleichungen:a₁) Isothermengleichung – Normalform (nach Tóth [370]):

$$q = q_m \frac{p_r^m}{\left(\frac{1}{K'_1} + p_r^t\right)^{(m/t)}} \quad (\text{D.32})$$

a₂) umgeformte Isothermengleichung – Normalform:

$$q = q_m \left[\frac{(K'_T p_r)^t}{1 + (K'_T p_r)^t} \right]^{(m/t)} \quad (\text{D.33})$$

b) Isothermengleichung – inverse Form:

$$p_r = \begin{cases} \frac{1}{K'_T} \left[\frac{(q/q_m)^{(t/m)}}{1 - (q/q_m)^{(t/m)}} \right]^{(1/t)}, & q < q_m \\ +\infty \text{ (Grenzwert für } q \rightarrow q_m) & , \quad q \rightarrow q_m \end{cases} \quad (\text{D.34})$$

$$\text{mit: } \begin{aligned} K'_1 &= K'_T{}^t \\ K'_T &= K_T p_S \end{aligned}$$

Anmerkung: Die in der Originalarbeit angegebene Gleichung (Gleichung (D.32)) wurde umgeformt, um den Übergang zur Tóth- und zur Langmuir-Freundlich-Isotherme deutlicher hervorzuheben (siehe Tabelle 4.1, S. 114). Die Schreibweise in Gleichung (D.33) ist identisch mit der von Marczewski und Jaroniec [160,227] gewählten.

Bedeutung der Modellparameter:

- q_m in [mmol/g] ... maximale Monoschichtbeladung
- K_T' in [-] ... Gleichgewichtskonstante der Bindung von Einzelmolekülen an die Adsorbensoberfläche
- m, t in [-] ... Parameter, die die Breite und Schiefe der heterogenen Energieverteilung charakterisieren (Heterogenitätsparameter; vgl. Langmuir-Freundlich- und Tóth-Isotherme auf Seite 114)

Spezialfälle:

Langmuir-Isotherme für $t = 1$ und $m = 1$

Langmuir-Freundlich-Isotherme für $t = m$ bei $m < 1$ (siehe Seite 114)

CA-Modell für $t = m$ bei $m > 1$ (siehe Seite 246)

Tóth-Isotherme für $m = 1$ (siehe Seite 114)

Sips-Isotherme [409] für $t = 1$

Eigenschaften des Modells:

positiv: *Nullpunkt*

$$q|_{p_r=0} = 0$$

Sättigungsbeladung

$$q|_{p_r=1} = q_m \left[\frac{K'_T{}^t}{1 + K'_T{}^t} \right]^{\frac{m}{t}}$$

Schreibweise

sowohl in normaler als auch in inverser Form darstellbar

negativ: *Spreitungsdruck (Beladung)*

muss entweder mittels numerischer Integration über die Beziehung

$$\begin{aligned} \frac{\pi^\circ A}{R_{\text{uni}} T} &= \int_0^{q^\circ} \frac{q}{p=f(q)} f'(q) \, dq \\ &= \frac{1}{m} \int_0^{q^\circ} \frac{1}{1 - (q/q_m)^{(t/m)}} \, dq \end{aligned}$$

oder über die Reihenentwicklung

$$\frac{\pi^\circ A}{R_{\text{uni}} T} = \frac{q^\circ}{t} \left\{ \frac{t}{m} - \ln \left[1 - \left(\frac{q^\circ}{q_m} \right)^{(t/m)} \right] - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\left(\frac{q^\circ}{q_m} \right)^{[i(t/m)]}}{i [i (t/m) + 1]} \right\}$$

berechnet werden

Anmerkung: Die Modelleigenschaft „Spreitungsdruck“ wurde als negativ bewertet, weil sowohl Reihenentwicklung als auch Integration eine numerische Lösung erfordern. Zur Ableitung der Reihenentwicklung sei auf die Arbeit von Valenzuela [380] verwiesen. Dort wird eine ähnliche Beziehung für die Berechnung des Spreitungsdruckes bei Verwendung der Tóth-Isotherme angegeben. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die von Do [87] angegebene Reihenentwicklung zur Berechnung des Spreitungsdruckes mittels Tóth-Isotherme fehlerhaft zu sein scheint; für $t = 1$ erhält man nicht den Wert, den man bei Anwendung der Langmuir-Isotherme (als Vereinfachung der Tóth-Isotherme) auf analytischem Wege berechnen kann.

Anfangssteigung

$$\lim_{p_r \rightarrow 0} \frac{\partial q}{\partial p_r} = \begin{cases} [+ \infty & , \quad 0 < m < 1] \\ [q_m K'_T & , \quad m = 1 \quad] \\ 0 & , \quad m > 1 \end{cases}$$

Anmerkung: Will man einen Typ-V-Verlauf darstellen, muss $m > 1$ sein. Aus diesem Grund sind die anderen möglichen Fälle in eckige Klammern gesetzt.

D.1.3 Adsorption von Clustern

D.1.3.1 Das KCA-Modell von Kisarov

Žurnal Fizičeskoj Chimii 58 (1984) 8, S. 1980–1983 [180]

Theoretischer Hintergrund:

Beschreibung der Adsorption von Molekülclustern an PAC/in Mikroporen sowie der Verschmelzung von Molekülclustern, die an/in benachbarten PAC/Mikroporen adsorbiert sind

Anmerkung: Das Modell wurde von Kisarov ursprünglich nur für die Adsorption an PAC entwickelt. Da die Bildung der adsorbierbaren Cluster im Modell nicht beschrieben wird (an PAC/in der Gasphase), steht einer Übertragung auf den Fall der Clustersorption in Mikroporen nichts entgegen. Im Falle der Sorption in Mikroporen ist für die Adsorption das Adsorptionspotential in der jeweiligen Mikropore ausschlaggebend; die Mikropore kann daher als Adsorptionsplatz angesehen werden. Nachfolgend wird der Einfachheit halber stets von der Clusteradsorption in Mikroporen gesprochen.

Modellannahmen und -vereinfachungen:

- Bindung der Wassercluster an die Adsorptionsplätze einerseits und Verkettung/Verschmelzung der an den einander benachbarten Adsorptionsplätzen bereits adsorbierten Cluster andererseits ist energetisch unterschiedlich stark
- Berücksichtigung von Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Clustern
- lokalisierte Adsorption
- Energieverteilung ist bezüglich der Adsorptionsplätze homogen

Modellgleichungen:

a₁) Isothermengleichung – inverse Form mit der Mikroporen-„Konzentration“ s_μ als Modellparameter:

$$p_r = \begin{cases} \frac{q}{K'_\mu (1 + K_{Cl} q) \left(s_\mu - \frac{1}{n} q\right)^{1/n}}, & q < s_\mu n \\ +\infty \text{ (Grenzwert für } q \rightarrow s_\mu n) & , \quad q \rightarrow s_\mu n \end{cases} \quad (\text{D.35})$$

a₂) Isothermengleichung – inverse Form mit der Maximalbeladung q_{\max} als Modellparameter:

$$p_r = \begin{cases} \frac{q}{K'_\mu (1 + K_{Cl} q) \left[\frac{1}{n} (q_{\max} - q)\right]^{1/n}}, & q < q_{\max} \\ +\infty \text{ (Grenzwert für } q \rightarrow q_{\max}) & , \quad q \rightarrow q_{\max} \end{cases} \quad (\text{D.36})$$

a₃) Isothermengleichung – empfohlenes Regressionsmodell in inverser Form:

$$p_r = \begin{cases} \frac{q}{(K'_\mu + b q) \left[\frac{1}{n} (q_{\max} - q)\right]^{1/n}}, & q < q_{\max} \\ +\infty \text{ (Grenzwert für } q \rightarrow q_{\max}) & , \quad q \rightarrow q_{\max} \end{cases} \quad (\text{D.37})$$

$$\text{mit: } K'_\mu = K_\mu p_s$$

$$b = K'_\mu K_{Cl}$$

$$q_{\max} = s_\mu n$$

Anmerkung: Gleichung (D.35) unterscheidet sich von der Originalgleichung (Gleichung (6) in [180]), weil die von Kisarov vorgeschlagene Umformung der Modellparameter nicht übernommen wurde. Hintergrund für das hier gewählte Vorgehen ist, dass durch die Kisarov'sche Umformung die Deutung der Modellparameter erschwert wird (vgl. hierzu auch den Kommentar von Huggahalli und Fair [154]). Für die Auswertung von Messwerten mittels nichtlinearer Regression sollte Gleichung (D.37) benutzt werden, da bei Anwendung dieser Gleichung die (umgeformten) Parameter genauer ermittelt werden können (kleinerer Standardfehler, kleinere Werte in der Korrelationsmatrix/Parameter sind weniger stark voneinander abhängig).

Bedeutung der Modellparameter:

| | | |
|------------|-----------------------------|---|
| q_{\max} | in [mmol/g] | ... Maximalbeladung |
| s_{μ} | in [mmol/g] | ... „Konzentration“ an Mikroporen |
| K'_{μ} | in [(g/mmol) $^{n/(n-1)}$] | ... Gleichgewichtskonstante der Bindung der Wassermoleküle/-cluster in den Mikroporen |
| K_{Cl} | in [g/mmol] | ... Gleichgewichtskonstante des Zusammenwachsens bzw. der Trennung von einzelnen Clustern |
| n | in [–] | ... Anzahl der Wassermoleküle pro Cluster (statistisches Mittel) |

Spezialfälle:

Langmuir-Isotherme für $n = 1$ und $K_{Cl} = 0$

Anmerkung: Setzt man $K_{Cl} = 0$, so beinhaltet dies die Aussage, dass Wechselwirkungen zwischen einzelnen ($n = 1$) adsorbierten Molekülen im Modell nicht berücksichtigt werden.

Einschicht-Kiselev-Isotherme [183] für $n = 1$ laut Kisarov [180]

Anmerkung: Der Übergang zur Einschicht-Kiselev-Isotherme (Gleichung 7 in [183]) wird nur dann erreicht, wenn man K_{Cl} durch den Ausdruck (K_{Cl}/s_{μ}) ersetzt.

Eigenschaften des Modells:positiv: *Anfangssteigung* (Beladung)

$$\lim_{q \rightarrow 0} \frac{\partial p_r}{\partial q} = \frac{1}{K'_\mu s_\mu^{1/n}} = \frac{1}{K'_\mu \left(\frac{q_{\max}}{n}\right)^{1/n}}$$

Nullpunkt (Beladung)

$$p_r|_{q=0} = 0$$

Spreitungsdruck (Beladung)

$$\begin{aligned} \frac{\pi^\circ A}{R_{\text{uni}} T} &= \int_0^{q^\circ} \frac{q}{p=f(q)} f'(q) \, dq \\ &= \begin{cases} s_\mu \ln\left(\frac{s_\mu n}{s_\mu n - q^\circ}\right) + \frac{1}{K_{\text{Cl}}} \ln(1 + K_{\text{Cl}} q^\circ) - \frac{q^\circ}{n}, & q^\circ < s_\mu n \\ +\infty \text{ (Grenzwert für } q^\circ \rightarrow s_\mu n) & , q^\circ \rightarrow s_\mu n \end{cases} \\ &= \begin{cases} \frac{1}{n} \left[q_{\max} \ln\left(\frac{q_{\max}}{q_{\max} - q^\circ}\right) + \frac{n}{K_{\text{Cl}}} \ln(1 + K_{\text{Cl}} q^\circ) - q^\circ \right], & q^\circ < q_{\max} \\ +\infty \text{ (Grenzwert für } q^\circ \rightarrow q_{\max}) & , q^\circ \rightarrow q_{\max} \end{cases} \end{aligned}$$

negativ: *Sättigungsbeladung*

nur mittels Iteration berechenbar, da das Modell invers ist

Schreibweise

nur in inverser Form darstellbar

D.1.3.2 Das CA-Modell und das verallgemeinerte Modell von Do und Do nach Neitsch und Mitarbeitern bzw. Vagner u. a.

Do und Do: Carbon 38 (2000), S. 767–773 [88]

Neitsch u. a.: Carbon 39 (2001), S. 1437–1438 [248]

Vagner u. a.: Fuel Processing Technology 77–78 (2002), S. 409–414 [379]

CA-Modell (Cluster Adsorption) siehe Abschnitt 3.4.4 auf Seite 60

Theoretischer Hintergrund:

Beschreibung der Ad- und Desorption von Molekülclustern in Mikroporen (oder an der Adsorbensoberfläche) über ein dynamisches Gleichgewichtsmodell analog dem Langmuir'schen Ansatz, wobei die Molekülcluster a) an den funktionellen Gruppen (Do und Do, Neitsch u. a., Vagner u. a.) oder aber b) im freien Porenvolumen (CA-Modell) gebildet worden sein können

Anmerkung: Das Modell wurde von Do und Do ursprünglich nur für die Adsorption in Mikroporen entwickelt. Grundsätzlich kann das Modell jedoch auch für die Beschreibung der Adsorption von Molekülclustern an PAC genutzt werden. Nachfolgend wird der Einfachheit halber stets von der Clusteradsorption in Mikroporen gesprochen.

Modellannahmen und -vereinfachungen:

- Bildung von Kettenassoziaten
- bei Bildung der Cluster an den funktionellen Gruppen erfolgt Ablösung eines Teilclusters mit stets der gleichen (Do und Do) oder einer variablen (Neitsch u. a., Vagner u. a.) Anzahl von Molekülen pro Cluster
- lokalisierte Adsorption
- Energieverteilung ist bezüglich der Adsorptionsplätze homogen

Modellgleichungen:

a) Verallgemeinertes Gleichgewichtsmodell (kinetischer Ansatz; vgl. Do und Do [88]):

$$K_{\mu,Ad} \left(1 - \frac{q}{q_{\max}} \right) (K_{Cl}^{m-1} p^m) = K_{\mu,De} \frac{q}{q_{\max}} \quad (D.38)$$

b₁) Isothermengleichung – Normalform in Summenschreibweise (statistischer Ansatz):

$$q = s_{\mu} \frac{\sum_{i=m}^m i (K' p_r)^i}{1 + \sum_{i=m}^m (K' p_r)^i} = s_{\mu} \frac{m (K' p_r)^m}{1 + (K' p_r)^m} \quad (D.39)$$

mit: $s_{\mu} = q_{\max}/m$

b₂) Isothermengleichung – Normalform (CA-Modell):

$$q = q_{\max} \frac{(K' p_r)^m}{1 + (K' p_r)^m} \quad (D.40a)$$

b₃) Isothermengleichung – Normalform (nach Neitsch u. a.):

$$q = q_{\max} \frac{K^* p_r^{m+1}}{K^* p_r^{m+1} + p_r} \xrightarrow{\text{Umformung}} q = q_{\max} \frac{(K' p_r)^m}{1 + (K' p_r)^m} \quad \text{mit: } K^* = K'^m \quad (D.40b)$$

b₄) Isothermengleichung – Normalform (nach Vagner u. a.):

$$q = \begin{cases} 0 \text{ (Grenzwert für } p_r \rightarrow 0 \text{ bei } v > 1) & , \quad p_r = 0 \\ q_{\max} \frac{1}{1 + \frac{p_r^{-v+1}}{K^*}} & , \quad p_r \neq 0 \end{cases} \xrightarrow{\text{Umformung}} q = q_{\max} \frac{(K' p_r)^{(v-1)}}{1 + (K' p_r)^{(v-1)}$$

mit: $K^* = K'^{(v-1)}$
(D.40c)

c) Isothermengleichung – inverse Form:

$$p_r = \begin{cases} \frac{1}{K'} \left(\frac{q}{q_{\max} - q} \right)^{1/m} & , \quad q < q_{\max} \\ +\infty \text{ (Grenzwert für } q \rightarrow q_{\max}) & , \quad q \rightarrow q_{\max} \end{cases}$$

gilt speziell für Gleichung (D.40a),
die als Verallgemeinerung aller anderen Modelle betrachtet werden kann
(D.41)

mit: $m = v - 1$
 $K' = K p_s$
 $K = (K_\mu K_{Cl}^{m-1})^{1/m}$
 $K_\mu = K_{\mu,Ad}/K_{\mu,Des}$

Anmerkung: Alle drei Modelle basieren auf einem Modell von Do und Do [88], welches als Spezialfall in allen drei Modellen enthalten ist (siehe „Spezialfälle“).

Bedeutung der Modellparameter:

- q_{\max} in [mmol/g] ... Maximalbeladung
- s_μ in [mmol/g] ... „Konzentration“ an Mikroporen
- K_μ in [1/Pa] ... Gleichgewichtskonstante des Ad-/Desorptionsprozesses in den Mikroporen
- K_{Cl} in [1/Pa] ... Gleichgewichtskonstante der Clusterbildung
- K' in [-] ... Gleichgewichtskonstante der Clusterbildung und -adsorption
- m, v in [-] ... Anzahl der Moleküle pro Cluster (statistisches Mittel)

Spezialfälle:

- DD-1-Isotherme für $m=5$ bzw. $v=6$ (siehe Do und Do [88])
- Langmuir-Isotherme für $m=1$ bzw. $v=2$
- Sprungisotherme für $m \rightarrow \infty$ bzw. $v \rightarrow \infty$
- Gleichung (D.40c), Gleichung (D.40b) und Gleichung (D.40a) sind der Form nach identisch mit der Langmuir-Freundlich-Isotherme (siehe S. 114)

Eigenschaften des Modells:

Anmerkung: Alle nachfolgenden Angaben beziehen sich auf das CA-Modell.

positiv: *Nullpunkt*

$$q|_{p_r=0} = 0$$

Anmerkung: Das Modell von Vagner u. a. erfüllt diese Bedingung nicht, da bei Verwendung von Gleichung (D.40c) für $\nu > 1$ eine Division durch null auftritt ($0^{-(\nu-1)}$). Da der Grenzwert existiert, kann man $q=0$ bei $p_r=0$ als Nebenbedingung festlegen (siehe „Modellgleichungen“).

Sättigungsbeladung

$$q|_{p_r=1} = q_{\max} \frac{K'^m}{1 + K'^m}$$

Schreibweise

sowohl in normaler als auch in inverser Form darstellbar

Spreitungsdruck

$$\begin{aligned} \frac{\pi^\circ A}{R_{\text{uni}} T} &= \int_0^{p^\circ} \frac{q=f(p)}{p} dp \\ &= \frac{q_{\max}}{m} \ln(1 + (K p^\circ)^m) \end{aligned}$$

mit: $K = K'/p_s$

negativ: *Anfangssteigung*

$$\lim_{p_r \rightarrow 0} \frac{\partial q}{\partial p_r} = \begin{cases} [+ \infty & , \quad 0 < m < 1 \\ [q_{\max} K' & , \quad m = 1 \\ 0 & , \quad m > 1 \end{cases}$$

Anmerkung: Will man einen Typ-V-Verlauf darstellen, muss $m > 1$ sein. Aus diesem Grund sind die anderen möglichen Fälle in eckige Klammern gesetzt.

Weitere Anwendungsmöglichkeiten:

Berechnung einer mittleren (Mikro)Porenweite:

a) Modellgleichung:

$$w = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} V_{Cl}} \quad (= d_{Cl}) \tag{D.42a}$$

$$= \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} \frac{m}{\rho_{ad,(W)}} \frac{M_{(W)}}{N_A}} \tag{D.42b}$$

b) Fehlerabschätzung:

$$u(w) = \sqrt{\left(\frac{\partial w}{\partial m} u(m)\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial \rho_{ad,(W)}} u(\rho_{ad,(W)})\right)^2} \tag{D.43a}$$

$$= \sqrt{\left(\frac{1}{3} \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} \frac{1}{\rho_{ad,(W)}} \frac{M_{(W)}}{N_A} \frac{1}{m^2} u(m)}\right)^2 + \left(-\frac{1}{3} \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} m \frac{M_{(W)}}{N_A} \frac{1}{\rho_{ad,(W)}^4} u(\rho_{ad,(W)})}\right)^2} \tag{D.43b}$$

Anmerkung: Es wurde angenommen, dass man die Wassercluster als kugelförmige Gebilde ansehen kann (Volumen einer Kugel). Für die Berechnung des Fehlers wurde davon ausgegangen, dass die Avogadrokonstante N_A und die molare Masse des Wassers $M_{(W)}$ als nichtfehlerbehaftete Größen aufgefasst werden dürfen. Der Fehler für die Bestimmung der Clustergröße ($u(m)$) wurde aus der Regression gewonnen, und zwar wurde der Fehler demjenigen Fehler gleichgesetzt, den man aus der Varianz-Kovarianz-Matrix berechnen kann. Für die Dichte des Wassers im adsorbierten Zustand wurde ein Wert von $\rho_{ad,(W)} = 1 \text{ g/cm}^3$ angesetzt. Der zugehörige Fehlerwert wurde mit $u(\rho_{ad,(W)}) = 0,12 \text{ g/cm}^3$ abgeschätzt. Diese Abschätzung basiert auf der Annahme, dass die Dichte des Wassers im adsorbierten Zustand höchstens bis auf $0,2 \text{ g/cm}^3$ genau bestimmt werden kann und dass von einer rechteckigen Wahrscheinlichkeitsdichte ausgegangen werden darf (siehe hierzu z. B. [6]).

Bedeutung der Modellparameter:

| | | |
|-----------------|-------------------------|---|
| w | in [cm] | ... Weite der (Mikro)Poren |
| d_{Cl} | in [cm] | ... Durchmesser des Wasserclusters |
| V_{Cl} | in [cm ³] | ... Volumen des Clusters |
| m | in [-] | ... Clustergröße/Anzahl der Moleküle pro Cluster (aus Regression) |
| $\rho_{ad,(W)}$ | in [g/cm ³] | ... Dichte des Wassers im adsorbierten Zustand ($\approx 1 \text{ g/cm}^3$) |
| N_A | in [mol ⁻¹] | ... Avogadrokonstante ($6,0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ [73]) |
| $M_{(W)}$ | in [g/mol] | ... molare Masse des Wassers (18,015 g/mol) |

D.1.4 Sequentielle Porenfüllung aufgrund der Adsorbensheterogenität Modelle auf Basis einer Verteilungsfunktion

Die Darstellung der Modelle, bei denen von einer (statistischen) Verteilungsfunktion ausgegangen wird, unterscheidet sich geringfügig von der der anderen Modelle. Zum Beginn des Abschnittes soll daher stichpunktartig erläutert werden, worin die Unterschiede bestehen:

- Der theoretische Hintergrund wird nicht dargestellt, da mit allen Modellen eine sequentielle Porenfüllung beschrieben wird; einige der Autoren führen in ihren Arbeiten aus, dass der Porenfüllung eine Clusterbildung vorangeht (Aharoni und Evans bzw. Forbert).
- Unter dem Punkt „Modellannahmen“ wird angegeben, welche Verteilungsfunktion gewählt wurde und in welcher Weise Beladung und Relativdruck miteinander verknüpft sind. Bezüglich der Art der Verknüpfung kann man drei Ansätze voneinander unterscheiden:
 - direkter Bezug:⁸ $q = f(p_r)$
 - Bezug zur Kelvin-Gleichung: $q = f(\ln(1/p_r))$
(Abhängigkeit des Relativdrucks/Porenfüllungsdrucks vom Porenradius)
 - Bezug zum chemischen bzw. zum Polányi'schen Adsorptionspotential: $q = f(\ln(1/p_r))$
- In einem zusätzlichen Abschnitt wird auf die Verteilungsfunktion und deren Eigenschaften eingegangen (Dichtefunktion, Integrationsintervalle, integrierte Dichtefunktion, Erwartungswert, Standardabweichung).

Diese Angaben sollten es dem Anwender gestatten, beliebige weitere Modelle abzuleiten. Das Vorgehen bei einer solchen Ableitung kann man wie folgt zusammenfassen:

1. Wähle eine geeignete Dichtefunktion $f(x)$.
2. Wähle einen Ansatz zur Beschreibung der Porenfüllung (Beladung) in Abhängigkeit vom Druck (chemisches Potential/Adsorptionspotential, Kelvin-Gleichung oder direkter Bezug).
3. Lege das Integrationsintervall $[a, b]$ fest (hier können auch die „Grenzen“ $+/-\infty$ gewählt werden; siehe z. B. die Dubinin-Astachov-Isotherme).
4. Lege gegebenenfalls ein zweites Integrationsintervall $[a, s]$ fest, um später eine Normierung durchführen zu können. s bezeichnet hierbei den Maximalwert, der mit dem Sättigungsdampfdruck p_s bzw. mit dem Relativdruck $p_r = 1$ in Beziehung steht; s wird im Modell als gegebene Konstante behandelt (siehe z. B. die Gauß-Kelvin-Isotherme).
5. Führe die Integration(en) durch und normiere falls notwendig.

⁸Soweit bekannt, wurde diese Vorgehensweise erstmals von Cunningham (1935, [78]) gewählt. Allerdings wandte der Autor die Methode nicht auf die Beschreibung von Typ-V- sondern auf die Beschreibung von Typ-I-Isothermenverläufen an. Modelle in denen ein direkter Bezug zwischen Beladung und Relativdruck hergestellt wird, sind als rein empirisch anzusehen.

D.1.4.1 Das Modell von Aharoni und Evans

Fundamentals of Adsorption 4, 1993, S. 779–785 [4]
 (Bessere Darstellung in der Arbeit von Do [87])

Modellannahmen und -vereinfachungen:

- Verteilungsart: Energieverteilung (Freie Energie)
- Verteilungsfunktion: Gauß'sche Normalverteilung

Modellgleichungen:

a) Isothermengleichung – Normalform (vgl. Do [87]):

$$q = \begin{cases} 0 \text{ (Grenzwert für } p_r \rightarrow 0) & , \quad p_r = 0 \\ q_{\max} \frac{1 + \operatorname{erf} \left[\frac{R_{\text{uni}} T}{b'} \ln \left(\frac{p_r}{p'_m} \right) \right]}{1 + \operatorname{erf} \left[\frac{R_{\text{uni}} T}{b'} \ln \left(\frac{1}{p'_m} \right) \right]} & , \quad p_r \neq 0 \end{cases} \quad (\text{D.44})$$

mit: $p'_m = p_m/p_s$

Bedeutung der Modellparameter:

- q_{\max} in [mmol/g] ... Maximalbeladung
- p'_m in [-] ... Parameter der Gauß'schen Normalverteilung
(führt auf den Erwartungswert)
- b' in [J/mol] ... Parameter der Gauß'schen Normalverteilung
(führt auf die Standardabweichung)

Spezialfälle:

keine bekannt

Eigenschaften des Modells:

positiv: *Sättigungsbeladung*

$$q|_{p_r=1} = q_{\max}$$

negativ: *Anfangssteigung*

$$\lim_{p_r \rightarrow 0} \frac{\partial q}{\partial p_r} = 0$$

Nullpunkt

$q|_{p_r=0}$ ist nicht definiert ($\ln(0) \rightarrow -\infty$)

Anmerkung: Der Wert kann als Nebenbedingung festgelegt werden (siehe „Modellgleichungen“).

Spreitungsdruck

$$\begin{aligned} \frac{\pi^\circ A}{R_{\text{uni}} T} &= \int_0^{p^\circ} \frac{q=f(p)}{p} dp \\ &= q_{\text{max}} \frac{\ln\left(\frac{p^\circ}{p_m}\right) \left\{ 1 + \operatorname{erf}\left[A \ln\left(\frac{p^\circ}{p_m}\right)\right] \right\} + \frac{1}{\sqrt{\pi}A} \exp\left\{-\left[A \ln\left(\frac{p^\circ}{p_m}\right)\right]^2\right\}}{1 + \operatorname{erf}\left[A \ln\left(\frac{p_S}{p_m}\right)\right]} \end{aligned}$$

mit: $A = \frac{R_{\text{uni}} T}{b'}$
 $p_m = p'_m p_S$

Anmerkung: Die Eigenschaft wurde als negativ eingestuft, weil es sich im mathematischen Sinne hierbei nicht um eine analytische Lösung handelt, denn die Fehlerfunktion („erf“) ist nicht analytisch lösbar.

Schreibweise

nur in Normalform darstellbar

Angaben zur gewählten Verteilung:

a) Dichtefunktion:

$$f(G) = \frac{1}{\sqrt{\pi} b'} \exp\left[-\left(\frac{G - G_m}{b'}\right)^2\right]$$

b) Integrationsintervalle:

$[G_0, G]$ zur Berechnung von q

$[G_0, G_S]$ zur Berechnung von q_{max}

c) Integration der Dichtefunktion (entspricht hier der Verteilungsfunktion):

$$F(G) = \frac{1}{2} \left\{ \operatorname{erf}\left[\frac{G - G_m}{b'}\right] - \operatorname{erf}\left[\frac{G_0 - G_m}{b'}\right] \right\}$$

da mit $G_0 = R_{\text{uni}} T \ln(p_r)$ für $p_r = 0$ $G_0 \rightarrow -\infty$ geht und $\operatorname{erf}(-\infty) = -1$ gilt, folgt für $F(G)$:

$$F(G) = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \operatorname{erf}\left[\frac{G - G_m}{b'}\right] \right\}$$

d) Eigenschaften der Verteilung:

$\mu_G = G_m = R_{\text{uni}} T \ln(p_m)$ in [J/mol]
 $\sigma_G = b'/\sqrt{2}$ in [J/mol]

mit: $G_S = R_{\text{uni}} T \ln(p_S)$, $G = R_{\text{uni}} T \ln(p)$
 $G_m = R_{\text{uni}} T \ln(p_m)$, $G_0 = R_{\text{uni}} T \ln(0)$

D.1.4.2 Die Anwendung der Dubinin-Astachov-Isotherme durch Stoeckli u. a.

Journal of the Chemical Society/Faraday Transactions 90 (1994) 5, S. 783–786 [343]

Anmerkung: Laut Petrova und Nikolaev (1981, [280]) waren Grebennikov und Serpinsky (1979) die ersten, die die DA-Isotherme für die Beschreibung der Wasserdampfadsorption an Aktivkohle nutzten. Da die Arbeit von Grebennikov und Serpinsky nicht zugänglich war und die Arbeit von Petrova und Nikolaev fehlerhaft zu sein scheint (die mit Hilfe der angegebenen Modellparameter berechenbaren Isothermenverläufe stimmen nicht mit den experimentell ermittelten Verläufen überein), wird hier die Arbeit von Stoeckli u. a. zitiert.

Modellannahmen und -vereinfachungen:

- Verteilungsart: Energieverteilung (Polányi'sches Adsorptionspotential)
- Verteilungsfunktion: [Weibull-Verteilung](#)

Modellgleichungen:

a) Isothermengleichung – Normalform:

$$q = \begin{cases} 0 \text{ (Grenzwert für } p_r \rightarrow 0) & , \quad p_r = 0 \\ q_{\max} \exp \left\{ - \left[\frac{R_{\text{uni}} T}{\beta E_0} \ln \left(\frac{1}{p_r} \right) \right]^n \right\} & , \quad p_r \neq 0 \end{cases} \quad \text{mit: } R_{\text{uni}} T \ln(1/p_r) = A \quad (\text{D.45})$$

b) Isothermengleichung – inverse Form:

$$p_r = \begin{cases} 0 \text{ (Grenzwert für } q \rightarrow 0) & , \quad q = 0 \\ \exp \left\{ - \frac{\beta E_0}{R_{\text{uni}} T} \left[\ln \left(\frac{q_{\max}}{q} \right) \right]^{1/n} \right\} & , \quad q \neq 0 \end{cases} \quad (\text{D.46})$$

Anmerkung: In der Literatur findet man eine ganze Reihe von Modifikationen der Dubinin-Astachov- und der Dubinin-Raduškevič-Isotherme ($n=2$), die entweder auf der Wahl einer anderen Verteilungsfunktion [84,85,149] oder auf einer Modifizierung des Ausdrucks für das Polányi'sche Adsorptionspotential A [91,103,110,112,305,308] beruhen. Alle diese Modelle können – ebenso wie die beiden Originalgleichungen – zur Beschreibung des Typ-V-Isothermenverlaufes herangezogen werden (siehe z. B. [84,91,154,296,305]).

Bedeutung der Modellparameter: q_{\max} in [mmol/g] ... Maximalbeladung βE_0 in [kJ/mol] ... Adsorptionsenergie / Parameter der Weibull-Verteilung β ... Affinitätskoeffizient (adsorptivspezifisch) E_0 ... charakteristische Energie (adsorbensspezifisch) n in [–] ... Heterogenitätsparameter / Parameter der Weibull-Verteilung

Anmerkung: Die Interpretation der Parameter βE_0 und n entspricht der oftmals in der Literatur zu findenden Interpretationsweise (siehe z. B. Stoeckli [346]). Diese ist nicht identisch mit der Interpretation der Eigenschaften der Weibull-Verteilung (Erwartungswert/mittlere Adsorptionsenergie, Standardabweichung/Heterogenität), da in die Berechnung der entsprechenden Werte immer beide Modellparameter einfließen (siehe „Angaben zur gewählten Verteilung“). Eine sehr gute Darstellung der theoretischen Grundlagen der Dubinin'schen Modelle einschließlich der Interpretation der Modellparameter findet man in den Arbeiten von Dobruskin [84,85] sowie von Fiedler u. a. [110,112]. In den Arbeiten der letztgenannten Autoren wird auch dargestellt, in welcher Beziehung die Dubinin-Astachov- und die Langmuir-Isotherme stehen (s. a. Abschnitt 3.4.4.3).

Spezialfälle:Henry-Isotherme bei $n = 1$ und $\beta E_0 = R_{\text{uni}} T$ Freundlich-Isotherme bei $n = 1$ Dubinin-Raduškevič-Isotherme bei $n = 2$

Eigenschaften des Modells:

positiv: *Sättigungsbeladung*

$$q|_{p_r=1} = q_{\max}$$

Schreibweise

sowohl in normaler als auch in inverser Form darstellbar

negativ: *Anfangssteigung*

$$\lim_{p_r \rightarrow 0} \frac{\partial q}{\partial p_r} = \begin{cases} \left[+\infty \right. & , \quad n < 1 \\ \left[\begin{cases} +\infty & , \quad \beta E_0 > R_{\text{uni}} T \\ q_{\max} & , \quad \beta E_0 = R_{\text{uni}} T \\ 0 & , \quad \beta E_0 < R_{\text{uni}} T \end{cases} \right. & , \quad n = 1 \\ \left[0 \right. & , \quad n > 1 \end{cases}$$

Anmerkung: Will man einen Typ-V-Verlauf darstellen, muss $n > 1$ und $\beta E_0 < R_{\text{uni}} T$ sein. Aus diesem Grund sind die anderen möglichen Fälle in eckige Klammern gesetzt.

Nullpunkt

$$q|_{p_r=0} \text{ ist nicht definiert } (\ln(0) \rightarrow -\infty)$$

Anmerkung: Der Wert kann als Nebenbedingung festgelegt werden (siehe „Modellgleichungen“).

Spreitungsdruck (nach Lavanchy u. a. [194])

$$\begin{aligned} \frac{\pi^\circ A}{R_{\text{uni}} T} &= \int_0^{p^\circ} \frac{q=f(p)}{p} dp \\ &= q_{\max} \frac{\beta E_0}{R_{\text{uni}} T} \frac{1}{n} \Gamma \left\{ \frac{1}{n}; \left[\frac{R_{\text{uni}} T}{\beta E_0} \ln \left(\frac{p_s}{p^\circ} \right) \right]^n \right\} \end{aligned}$$

Anmerkung: Die Eigenschaft wurde als negativ eingestuft, weil es sich im mathematischen Sinne hierbei nicht um eine analytische Lösung handelt, denn die Gammafunktion („ $\Gamma(\dots)$ “) ist nicht analytisch lösbar.

Angaben zur gewählten Verteilung:

a) Dichtefunktion (s. a. Dobruskin [84]):

$$f(A) = \frac{n}{\beta E_0} \left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^{(n-1)} \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^n \right]$$

b) Integrationsintervall:

$$[0, A] \quad \text{zur Berechnung von } (q/q_{\max})$$

c) Integration der Dichtefunktion (entspricht hier der Verteilungsfunktion; s. a. Dobruskin [84]):

$$F(A) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^n \right] \quad (= 1 - (q/q_{\max}) !)$$

d) Eigenschaften der Verteilung:

$$\mu_A = \beta E_0 \Gamma[1 + (1/n)] \quad \text{in [kJ/mol]}$$

$$\sigma_A = \beta E_0 \sqrt{\Gamma[1 + (2/n)] - \{\Gamma[1 + (1/n)]\}^2} \quad \text{in [kJ/mol]}$$

$$\text{mit: } A = R_{\text{uni}} T \ln(1/p_r)$$

D.1.4.3 Die Gauß-Kelvin-Isotherme von Forbert

Chemie-Ingenieur-Technik 65 (1993) 9, S. 1103 [116]

(Ausführliche Darstellung in Forberts Dissertation [117])

Modellannahmen und -vereinfachungen:

- Verteilungsart: Porenweitenverteilung (Kelvin-Gleichung)
- Verteilungsfunktion: [Gauß'sche Normalverteilung](#)

Modellgleichungen:

a) Isothermengleichung – Normalform (wie im Original):

$$q = \begin{cases} 0 \text{ (Grenzwert für } p_r \rightarrow 0) & , \quad p_r = 0 \\ q_{\max} \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{a_S}{a} - \frac{a_S}{a_0}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{a_S}{a_0}\right)}{1 + \operatorname{erf}\left(\frac{a_S}{a_0}\right)} & , \quad 0 < p_r < 1 \\ q_{\max} \text{ (Grenzwert für } p_r \rightarrow 1) & , \quad p_r = 1 \end{cases} \quad (\text{D.47})$$

mit: $a = \frac{R_{\text{uni}} T \ln(1/p_r)}{\sigma_{\text{fl}} V_{\text{m,fl}}} = \frac{\cos \delta}{x - d_M \cos \delta}$

und: $a_0 = \frac{\cos \delta}{x_0 - d_M \cos \delta}$ sowie: $a_S = \frac{\cos \delta}{\sigma_x}$

Anmerkung: Neben der Gauß-Kelvin-Gleichung wird von Forbert in [117] auch ein Modell angegeben, bei dem statt von der Gauß'schen Normalverteilung von der Weibull-Verteilung ausgegangen wird.

Bedeutung der Modellparameter:

- q_{\max} in [mmol/g] ... Maximalbeladung (Porenfüllung)
- a_0 in [nm^{-1}] ... Parameter der Gauß-Kelvin-Isotherme
(führt auf den Erwartungswert/mittlere halbe Porenweite)
- a_S in [nm^{-1}] ... Parameter der Gauß-Kelvin-Isotherme
(führt auf die Standardabweichung)
- x_0 in [nm] ... Parameter der Gauß'schen Normalverteilung
(führt auf den Erwartungswert/mittlere halbe Porenweite)
- σ_x in [nm] ... Parameter der Gauß'schen Normalverteilung
(führt auf die Standardabweichung)
- δ in [$^\circ$] ... Benetzungs-/Kontaktwinkel (Kelvin-Gleichung)
von Forbert empfohlener Wert: $\cos \delta = 0,4$ ($\delta \approx 66^\circ$; siehe Ripperger [303, 305])
- d_M in [nm] ... Durchmesser eines einzelnen Wassermoleküls
von Forbert empfohlener Wert: $d_M = 0,289$ nm
- σ_{fl} in [mN/m] ... Oberflächenspannung der Flüssigkeit
- $V_{\text{m,fl}}$ in [cm^3/mol] ... molares Volumen der Flüssigkeit
Berechnung: $V_{\text{m,fl}} = M/\rho_{\text{fl}}$

Anmerkung: In den Einheitenangaben für die Oberflächenspannung σ_{fl} und das molare Volumen $V_{\text{m,fl}}$ ist die Umrechnung der Maßeinheiten für x_0 , σ_x und d_M von [m] in [nm] bereits berücksichtigt. Die universelle Gaskonstante R_{uni} ist mit der Einheit J/(mol K) anzuwenden. Für die nichtlineare Regression sollten der Einfachheit halber die von Forbert eingeführten Parameter a_0 und a_S verwendet werden.

Spezialfälle:

keine bekannt

Eigenschaften des Modells:

positiv: –

negativ: *Anfangssteigung*

$$\lim_{p_r \rightarrow 0} \frac{\partial q}{\partial p_r} \rightarrow +\infty$$

Nullpunkt

$$q|_{p_r=0} \text{ ist nicht definiert } (\ln(0) \rightarrow -\infty)$$

Anmerkung: Der Wert kann als Nebenbedingung festgelegt werden (siehe „Modellgleichungen“).

Sättigungsbeladung

$$q|_{p_r=1} \text{ ist nicht definiert } (1/\ln(1) = 1/0)$$

Anmerkung: Der Wert kann als Nebenbedingung festgelegt werden (siehe „Modellgleichungen“).

Schreibweise

nur in Normalform darstellbar

Spreitungsdruck

muss mittels numerischer Integration berechnet werden

Angaben zur gewählten Verteilung:

a) Dichtefunktion:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma_x \sqrt{2\pi}} \exp \left[- \left(\frac{x - x_0}{\sigma_x} \right)^2 \right]$$

b) Integrationsintervalle:

 $[d_M \cos \delta, x]$ zur Berechnung von q $[d_M \cos \delta, \infty)$ zur Berechnung von q_{\max}

c) Integration der Dichtefunktion:

$$F(x) = \frac{\sqrt{2}}{4} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{x - x_0}{\sigma_x} \right) + \operatorname{erf} \left(\frac{x_0 - d_M \cos \delta}{\sigma_x} \right) \right]$$

d) Eigenschaften der Verteilung:

$$\mu_x = x_0 = \cos \delta \left(\frac{1}{a_0} + d_M \right) \quad \text{in } [\text{nm}]$$

$$\sigma_x = \sigma_x = (\cos \delta / a_S) \quad \text{in } [\text{nm}]$$

Weitere Anwendungsmöglichkeiten:

Berechnung einer mittleren (Mikro-)Porenweite:

a) Modellgleichung:

$$w = 2 \cos \delta \left(\frac{1}{a_0} + d_M \right) = 2x_0 \quad (\text{D.48a})$$

b) Fehlerabschätzung:

$$u(w) = \sqrt{\left(\frac{\partial w}{\partial a_0} u(a_0) \right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial \delta} u(\delta) \right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial d_M} u(d_M) \right)^2} \quad (\text{D.49a})$$

$$= \sqrt{2 \left\{ \left[-\sin \delta \left(\frac{1}{a_0} + d_M \right) u(\delta) \right]^2 + \left(-\cos \delta \frac{1}{a_0^2} u(a_0) \right)^2 + (\cos \delta u(d_M))^2 \right\}} \quad (\text{D.49b})$$

Anmerkung: Der Fehler für den Modellparameter a_0 ($u(a_0)$) wurde aus der Regression gewonnen, und zwar wurde der Fehler demjenigen Fehler gleichgesetzt, den man aus der Varianz-Kovarianz-Matrix berechnen kann. Weiterhin wurde angenommen, dass bezüglich des Moleküldurchmessers d_M von einem Fehler von 0,02 nm ausgegangen werden kann. Der Fehler für die Bestimmung des Kontaktwinkels δ wurde mit $u(\delta) = 11,5^\circ$ abgeschätzt. Die beiden Fehlerwerte basieren auf den Annahmen, dass der Moleküldurchmesser bis auf 0,03 nm und der Kontaktwinkel bis auf 20° genau bestimmt werden können und dass in beiden Fällen von einer rechteckigen Wahrscheinlichkeitsdichte ausgegangen werden darf (siehe hierzu z. B. [6]). Es sei darauf hingewiesen, dass die in der Literatur zu findenden Angaben zum Kontaktwinkel zwischen 0° und 86° schwanken; der hier angesetzte Fehlerwert ist somit an und für sich schon zu optimistisch gewählt, trägt jedoch dem Umstand Rechnung, dass Forbert in seinem Modell mit einem Kontaktwinkel von etwa 66° rechnet (siehe unten).

Bedeutung der Modellparameter:

w in [nm] ... Weite der (Mikro)Poren (vgl. hierzu die Bedeutung des Parameter x_0 in Gleichung (D.47))

δ in [$^\circ$] ... Benetzungs-/Kontaktwinkel (Kelvin-Gleichung)
von Forbert empfohlener Wert: $\cos \delta = 0,4$ ($\delta \approx 66^\circ$; siehe Ripperger [303,305])

a_0 in [nm^{-1}] ... Parameter der Gauß-Kelvin-Isotherme

d_M in [nm] ... Durchmesser eines einzelnen Wassermoleküls
von Forbert empfohlener Wert: $d_M = 0,289$ nm

D.1.4.4 Die modifizierte Sircar-Isotherme nach Mahle und Friday

Sircar: Carbon 25 (1987) 1, S. 39-48 [329]

Mahle und Friday: Carbon 27 (1989) 6, S. 835-843 [221]

Modellannahmen und -vereinfachungen:

- Verteilungsart: Porenweitenverteilung (Kelvin-Gleichung)
- Verteilungsfunktion: [Gammaverteilung](#)

Anmerkung: Mahle und Friday gehen ursprünglich von einer bimodalen Porenweitenverteilung (PSD) aus und geben daher eine Isothermengleichung an, die aus zwei Termen (zwei Gammaverteilungen) besteht. Bei der Anwendung ihres Modells auf eine mikroporöse Aktivkohle nehmen die Autoren nur eine unimodale PSD an und arbeiten folglich mit nur einem Term. Dieses vereinfachte Modell wird nachfolgend vorgestellt. Auf das Modell von Sircar wird in der vorliegenden Übersicht nicht eingegangen, da es sich um ein sehr komplexes Modell handelt, welches in zwei Abschnitte unterteilt ist und bei dem darüber hinaus die beiden Abschnitte aus zwei bzw. drei Termen bestehen.

Modellgleichungen:

a) Isothermengleichung – Normalform:

$$q = \begin{cases} 0 \text{ (Grenzwert für } p_r \rightarrow 0) & , \quad p_r = 0 \\ q_{\max} \frac{\gamma(b+1, ar)}{\Gamma(b+1)} = q_{\max} \left[1 - \frac{\Gamma(b+1, ar)}{\Gamma(b+1)} \right] & , \quad 0 < p_r < 1 \\ q_{\max} \text{ (Grenzwert für } p_r \rightarrow 1) & , \quad p_r \rightarrow 1 \end{cases} \quad \text{(D.50)}$$

mit: $r = \frac{2 \sigma_{fl} V_{m,fl} \cos \delta}{R_{uni} T \ln(1/p_r)} \dots$ Kelvin-Gleichung

$\gamma(b+1, ar) \dots$ „untere“ unvollständige Gammafunktion

$\Gamma(b+1, ar) \dots$ „obere“ unvollständige Gammafunktion

$\Gamma(b+1) \dots$ (vollständige) Gammafunktion

hierbei gilt: $\Gamma(b+1) = \gamma(b+1, ar) + \Gamma(b+1, ar)$

Anmerkung: Weder aus der Arbeit von Sircar noch aus der Arbeit von Mahle und Friday geht hervor, warum diejenige Schreibweise der Kelvin-Gleichung gewählt wurde, die auf die Beschreibung des Desorptionsvorganges anzuwenden ist [87,140]. Will man den Adsorptionsvorgang abbilden, so muss der Faktor 2 in der Kelvin-Gleichung entfallen [87,117,140]. Ergänzend sei darauf hingewiesen, dass man das Modell – aufgrund der Verknüpfung mit der Kelvin-Gleichung – zur Berechnung einer mittleren (Mikro)Porenweite heranziehen kann.

Bedeutung der Modellparameter:

- q_{\max} in [mmol/g] ... Maximalbeladung
- b in [-] ... Parameter der Gammaverteilung
- a in [nm⁻¹] ... Parameter der Gammaverteilung
- δ in [°] ... Benetzungs-/Kontaktwinkel (Kelvin-Gleichung)
von Mahle und Friday bzw. Sircar angenommener Wert: $\cos \delta = 1$ ($\delta = 0^\circ$)
- σ_{fl} in [mN/m] ... Oberflächenspannung der Flüssigkeit
- $V_{m,fl}$ in [cm³/mol] ... molares Volumen der Flüssigkeit
Berechnung: $V_{m,fl} = M/\rho_{fl}$

Anmerkung: In den Einheitenangaben für die Oberflächenspannung σ_{fl} und das molare Volumen $V_{m,fl}$ ist die Umrechnung der Maßeinheiten für a von [m⁻¹] in [nm⁻¹] bereits berücksichtigt. Die universelle Gaskonstante R_{uni} ist mit der Einheit J/(mol K) anzuwenden.

Spezialfälle:

keine bekannt

Eigenschaften des Modells:

positiv: –

negativ: *Anfangssteigung*

$$\lim_{p_r \rightarrow 0} \frac{\partial q}{\partial p_r} \rightarrow +\infty$$

Nullpunkt

$$q|_{p_r=0} \text{ ist nicht definiert } (\ln(0) \rightarrow -\infty)$$

Anmerkung: Der Wert kann als Nebenbedingung festgelegt werden (siehe „Modellgleichungen“).

Sättigungsbeladung

$$q|_{p_r=1} \text{ ist nicht definiert } (1/\ln(1) = 1/0)$$

Anmerkung: Der Wert kann als Nebenbedingung festgelegt werden (siehe „Modellgleichungen“).

Schreibweise

nur in Normalform darstellbar

Spreitungsdruck

muss mittels numerischer Integration berechnet werden

Angaben zur gewählten Verteilung:

a) Dichtefunktion:

$$f(r) = \frac{a^{(b+1)}}{\Gamma(b+1)} r^b \exp(-ar)$$

b) Integrationsintervall:

$$[0, r] \quad \text{zur Berechnung von } (q/q_{\max})$$

c) Integration der Dichtefunktion (entspricht hier der Verteilungsfunktion):

$$F(r) = \frac{\gamma(b+1, ar)}{\Gamma(b+1)}$$

d) Eigenschaften der Verteilung:

$$\mu_r = (b+1)/a \quad \text{in } [\text{nm}]$$

$$\sigma_r = \sqrt{(b+1)}/a \quad \text{in } [\text{nm}]$$

D.1.4.5 Das Modell von Dubinin, Nikolaev, Petuchova und Poljakov

Izvestija Akademii Nauk SSSR/Serija Chimičeskaja (1991) 1, S. 31–34 [102]

Modellannahmen und -vereinfachungen:

- Verteilungsart: direkter Bezug zum Relativdruck
- Verteilungsfunktion: [Weibull-Verteilung](#)

Modellgleichungen:

a) Isothermengleichung – Normalform:

$$q = q_{\max} \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{p_r + a}{b} \right)^n \right] \right\}, \quad a \geq 0 \quad (\text{D.51})$$

b) Isothermengleichung – inverse Form:

$$p_r = \begin{cases} b \left[-\ln \left(\frac{q_{\max} - q}{q_{\max}} \right) \right]^{1/n} - a, & a \geq 0, \quad q \neq q_{\max} \\ +\infty \text{ (Grenzwert für } q \rightarrow q_{\max}) & , \quad q \rightarrow q_{\max} \end{cases} \quad (\text{D.52})$$

Anmerkung: Die Nebenbedingung für den Parameter a ist einzuhalten, weil man im Falle $a < 0$ für alle Relativdrücke $p_r < -a$ negative Werte für die Beladung ermittelt.

Bedeutung der Modellparameter:

| | | |
|------------|-------------|--|
| q_{\max} | in [mmol/g] | ... Maximalbeladung |
| a | in [–] | ... Lageparameter der Weibull-Verteilung |
| b | in [–] | ... Parameter der Weibull-Verteilung |
| n | in [–] | ... Parameter der Weibull-Verteilung |

Spezialfälle:

keine bekannt

Eigenschaften des Modells:positiv: *Sättigungsbeladung*

$$q|_{p_r=1} = q_{\max} \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{1+a}{b} \right)^n \right] \right\}$$

Schreibweise

sowohl in normaler als auch in inverser Form darstellbar

negativ: *Anfangssteigung*

$$\lim_{p_r \rightarrow 0} \frac{\partial q}{\partial p_r} = \begin{cases} \begin{cases} [+ \infty & , \quad 0 < n < 1] \\ [q_{\max}/b & , \quad n = 1] \\ 0 & , \quad n > 1 \end{cases} & , \quad a = 0 \\ \text{nicht eindeutig definiert} & , \quad a > 0 \\ \{\lim_{p_r \rightarrow 0} \partial q / \partial p_r \neq [1 / (\lim_{q \rightarrow 0} \partial p_r / \partial q)]\} & \end{cases}$$

Anmerkung: Will man einen Typ-V-Verlauf darstellen, muss $n > 1$ sein. Aus diesem Grund sind die anderen möglichen Fälle in eckige Klammern gesetzt.

Nullpunkt

$$q|_{p_r=0} = \begin{cases} 0 & , \quad a = 0 \\ q_{\max} \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{a}{b} \right)^n \right] \right\} & , \quad a > 0 \quad (q|_{p_r=0} > 0 !)$$

Spreitungsdruck

$$\frac{\pi^\circ A}{R_{\text{uni}} T} = \int_0^{p^\circ} \frac{q=f(p)}{p} dp = \begin{cases} \text{muss mittels numerischer Integration berechnet werden} & , \quad a = 0 \\ \text{kann trotz Normalform nicht berechnet werden} & , \quad a > 0 \\ \text{(wegen } q|_{p_r=0} > 0) & \end{cases}$$

Angaben zur gewählten Verteilung:

a) Dichtefunktion:

$$f(p'_r) = \frac{n}{b} \left(\frac{p'_r}{b} \right)^{(n-1)} \exp \left[- \left(\frac{p'_r}{b} \right)^n \right]$$

b) Integrationsintervall:

$$[0, p'_r] \quad \text{zur Berechnung von } (q/q_{\max})$$

c) Integration der Dichtefunktion (entspricht hier der Verteilungsfunktion):

$$F(p'_r) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{p'_r}{b} \right)^n \right]$$

d) Eigenschaften der Verteilung:

$$\begin{aligned} \mu_{p'_r} &= b \Gamma[1 + (1/n)] && \text{in } [-] \\ \sigma_{p'_r} &= b \sqrt{\Gamma[1 + (2/n)] - \{\Gamma[1 + (1/n)]\}^2} && \text{in } [-] \end{aligned}$$

mit: $p'_r = p_r + a$

D.1.4.6 Das Modell von Qi, Hay und Rood

Journal of Environmental Engineering 124 (1998) 11, S. 1130–1134 [295] und
Journal of Environmental Engineering 126 (2000) 3, S. 267–271 [296]

Modellannahmen und -vereinfachungen:

- Verteilungsart: direkter Bezug zum Relativdruck
- Verteilungsfunktion: **logistische Verteilung**

Anmerkung: Die Autoren gehen in der Originalarbeit von einem (differentiellen) Triebkraftmodell aus, in welchem die Füllung des Porenvolumens bei gleichzeitiger Abnahme der Anzahl an verfügbaren Adsorptionsplätzen (funktionelle Oberflächengruppen und bereits adsorbierte Wassermoleküle) beschrieben wird. Die Ableitung aus der Verteilungsfunktion wird hier bevorzugt, weil für diesen Fall die Modellparameter $p_{0,5}$ und k klar und eindeutig interpretiert werden können (siehe „Bedeutung der Modellparameter“). Bei der Ableitung aus dem Triebkraftmodell können die genannten Parameter lediglich als empirische Konstanten gedeutet werden: $p_{0,5}$ ist in diesem Fall eine Integrationskonstante, die willkürlich gewählt werden könnte, und k ist eine Proportionalitätskonstante [295].

Modellgleichungen:

a) Isothermengleichung – Normalform:

$$q = \frac{q_{\max}}{1 + \exp[k(p_{0,5} - p_r)]} \quad (\text{D.53})$$

b) Isothermengleichung – inverse Form:

$$p_r = \begin{cases} -\infty \text{ (Grenzwert für } q \rightarrow 0) & , \quad q \rightarrow 0 \\ p_{0,5} + \frac{1}{k} \ln\left(\frac{q}{q_{\max} - q}\right) & , \quad 0 < q < q_{\max} \\ +\infty \text{ (Grenzwert für } q \rightarrow q_{\max}) & , \quad q \rightarrow q_{\max} \end{cases} \quad (\text{D.54})$$

Bedeutung der Modellparameter:

q_{\max} in [mmol/g] ... Maximalbeladung

$p_{0,5}$ in [-] ... Parameter der logistischen Verteilung
(führt auf den Erwartungswert)

k in [g/mmol] ... Parameter der logistischen Verteilung
(führt auf die Standardabweichung)

Spezialfälle:

keine bekannt

Eigenschaften des Modells:positiv: *Sättigungsbeladung*

$$q|_{p_r=1} = \frac{q_{\max}}{1 + \exp[k(p_{0.5} - 1)]}$$

Schreibweise

sowohl in normaler als auch in inverser Form darstellbar

negativ: *Anfangssteigung*nicht eindeutig definiert $\{\lim_{p_r \rightarrow 0} \partial q / \partial p_r \neq [1 / (\lim_{q \rightarrow 0} \partial p_r / \partial q)]\}$ *Nullpunkt*

$$q|_{p_r=0} = \frac{q_{\max}}{1 + \exp(k p_{0.5})} > 0 !$$

*Spreitungsdruck*kann trotz Normalform nicht berechnet werden (wegen $q|_{p_r=0} > 0$)Angaben zur gewählten Verteilung:

a) Dichtefunktion:

$$f(p_r) = \frac{\exp[k(p_{0.5} - p_r)]}{(1/k) \{1 + \exp[k(p_{0.5} - p_r)]\}^2}$$

b) Integrationsintervall:

 $(-\infty, +\infty)$ zur Berechnung von (q/q_{\max})

c) Integration der Dichtefunktion (entspricht hier der Verteilungsfunktion):

$$F(p_r) = \frac{1}{\{1 + \exp[k(p_{0.5} - p_r)]\}}$$

d) Eigenschaften der Verteilung:

$$\begin{aligned} \mu_{p_r} &= p_{0.5} & \text{in} & \quad [-] \\ \sigma_{p_r} &= \frac{\pi}{\sqrt{3} k} & \text{in} & \quad [-] \end{aligned}$$

D.1.4.7 Das Modell von Mahle

Carbon 40 (2002), S. 2753–2759 [222]

Modellannahmen und -vereinfachungen:

- Verteilungsart: direkter Bezug zum Relativdruck
- Verteilungsfunktion: quadratische Verteilung

Anmerkung: Mahle geht zwar auf den Mechanismus der Kapillarkondensation und auch auf die Kelvin-Gleichung ein, aber im Modell selbst wird keinerlei Bezug dazu hergestellt. Da er sich das Ziel setzt eine Isothermengleichung zu entwickeln, die im Henry-Bereich korrekt definiert ist, muss er zwingend auf eine Verbindung zur Kelvin-Gleichung (vgl. die Gauß-Kelvin-Isotherme auf Seite 255), zum Polányi'schen Adsorptionspotential (vgl. die Dubinin-Astachov-Isotherme auf Seite 253) oder zum chemischen Potential (vgl. das Modell von Aharoni und Evans auf Seite 251) verzichten.

Modellgleichungen:

a) Isothermengleichung – Normalform:

$$q = q_{\max} \frac{1}{D} \left[\arctan \left(\frac{p_r - A}{B} \right) - \arctan \left(\frac{-A}{B} \right) \right] \quad (\text{D.55})$$

b) Isothermengleichung – inverse Form:

$$p_r = B \tan \left[\frac{q}{q_{\max}} D + \arctan \left(\frac{-A}{B} \right) \right] + A \quad (\text{D.56})$$

$$\text{jeweils mit: } D = \arctan \left(\frac{1-A}{B} \right) - \arctan \left(\frac{-A}{B} \right)$$

Bedeutung der Modellparameter: q_{\max} in [mmol/g] ... Maximalbeladung

A in [-] ... Parameter der quadratischen Verteilung
(führt auf den Erwartungswert)

B in [-] ... Parameter der quadratischen Verteilung

Spezialfälle:

keine bekannt

Eigenschaften des Modells:

positiv: *Anfangssteigung* (vgl. Mahle [222])

$$\lim_{p_r \rightarrow 0} \frac{\partial q}{\partial p_r} = q_{\max} \frac{1}{BD [1 + (A/B)^2]} \quad \text{mit der weiter oben angegebenen Definition von } D$$

Nullpunkt

$$q|_{p_r=0} = 0$$

Sättigungsbeladung

$$q|_{p_r=1} = q_{\max}$$

Schreibweise

sowohl in normaler als auch in inverser Form darstellbar

negativ: *Spreitungsdruck*

muss mittels numerischer Integration berechnet werden

Angaben zur gewählten Verteilung:

a) Dichtefunktion:

$$f(p'_r) = \frac{B}{\pi} \frac{1}{p_r'^2 + B^2} \quad \text{mit } p'_r = p_r - A$$

b) Integrationsintervalle:

$[0, p_r]$ zur Berechnung von q

$[0, 1]$ zur Berechnung von q_{\max}

c) Integration der Dichtefunktion:

$$F(p_r) = \frac{1}{\pi} \left[\arctan\left(\frac{p_r - A}{B}\right) - \arctan\left(\frac{-A}{B}\right) \right]$$

d) Eigenschaften der Verteilung:

$$\mu_{p_r} = A \quad \text{in } [-]$$

$$\sigma_{p_r} \quad \text{(nicht bestimmbar)}$$

Anmerkung: In Ergänzung zur Originalarbeit wurde in der Dichtefunktion zusätzlich der Faktor (B/π) eingeführt [351], um die von einer Verteilungsfunktion zu erfüllende Bedingung $\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx \equiv 1$ einzuhalten (siehe z. B. [130]). Da trotz allem σ_{p_r} nicht bestimmt werden kann, handelt es sich bei der von Mahle gewählten quadratischen Funktion nicht um eine Verteilungsfunktion im Sinne der Statistik.

D.2 Modelle zur Beschreibung von Typ-IV-Isothermenverläufen

D.2.1 Clusterbildung/-wachstum an funktionellen Gruppen

D.2.1.1 Das CF-Modell

CF: Cluster Formation

siehe Abschnitt 3.4.5 auf Seite 66

Theoretischer Hintergrund:

Beschreibung der Adsorption von Einzelmolekülen mit nachfolgender Clusterbildung an funktionellen Oberflächengruppen

Modellannahmen und -vereinfachungen:

- Bindung von Wassermolekülen an funktionelle Gruppen und Wassermolekülen untereinander ist energetisch unterschiedlich stark
- lokalisierte Adsorption
- Energieverteilung ist bezüglich der funktionellen Gruppen homogen

Modellgleichungen:

a₁) Isothermengleichung – Normalform in Summenschreibweise (vgl. hierzu auch Do und Do [88]):

$$q = s_{fG} \frac{b \sum_{i=1}^m i (K'_{Cl} p_r)^i}{1 + b \sum_{i=1}^m (K'_{Cl} p_r)^i} \quad (D.57a)$$

a₂) Isothermengleichung – Normalform mit der PAC-Konzentration s_{fG} als Modellparameter:

$$q = \begin{cases} \frac{s_{fG} b (K'_{Cl} p_r)}{1 - (K'_{Cl} p_r)} \frac{1 - [(1+m)(K'_{Cl} p_r)^m] + [m (K'_{Cl} p_r)^{(m+1)}]}{1 + [(b-1)(K'_{Cl} p_r)] - [b (K'_{Cl} p_r)^{(m+1)}]} & , \quad p_r \neq (1/K'_{Cl}) \\ \frac{s_{fG} b m (1+m)}{2 (1+bm)} & , \quad p_r = (1/K'_{Cl}) \end{cases} \quad (D.57b)$$

a₃) Isothermengleichung – Normalform mit der Maximalbeladung q_{max} als Modellparameter:

$$q = \begin{cases} \frac{q_{max} b (K'_{Cl} p_r)}{m [1 - (K'_{Cl} p_r)]} \frac{1 - [(1+m)(K'_{Cl} p_r)^m] + [m (K'_{Cl} p_r)^{(m+1)}]}{1 + [(b-1)(K'_{Cl} p_r)] - [b (K'_{Cl} p_r)^{(m+1)}]} & , \quad p_r \neq (1/K'_{Cl}) \\ \frac{q_{max} b (1+m)}{2 (1+bm)} & , \quad p_r = (1/K'_{Cl}) \end{cases} \quad (D.57c)$$

mit: $b = (K_{fG}/K_{Cl})^f$

$K'_{Cl} = K_{Cl} p_s$

$q_{max} = s_{fG} m$

Bedeutung der Modellparameter:

- s_{fG} in [mmol/g] ... Konzentration an funktionellen Oberflächengruppen
- q_{max} in [mmol/g] ... Maximalbeladung (Volumenausfüllung)
- K'_{Cl} in [-] ... Gleichgewichtskonstante der Bindung von Wassermolekülen untereinander
- m in [-] ... Anzahl der Wassermoleküle pro Cluster (statistisches Mittel)
- K_{fG} in [mbar⁻¹] ... Gleichgewichtskonstante der Bindung von Wassermolekülen an die funktionellen Gruppen
- f in [-] ... Anzahl der Wassermoleküle pro funktioneller Gruppe (statistisches Mittel)

Anmerkung: Der Parameter b wurde in Gleichung (D.57) eingeführt, weil die Parameter K_{fG} und f bei einer Anpassung voneinander abhängig wären.

Spezialfälle:

- DS-1-Modell für $b = 1$ und $m \rightarrow \infty$ in Gleichung (D.57a)
- DS-1RC-Modell für $b = 1$ in Gleichung (D.57b) (siehe Seite 216)
- Langmuir-Isotherme für $b = 1$ und $m = 1$ in Gleichung (D.57a)
- erweiterte BET-Isotherme nach Anderson [11] bzw. Brunauer u. a. [52] für $m \rightarrow \infty$ in Gl. (D.57a)
- BET-Gleichung für $m \rightarrow \infty$ und $K'_{Cl} = 1$ in Gleichung (D.57a)
- n-Schicht BET-Gleichung nach Brunauer u. a. [50] für $K'_{Cl} = 1$ in Gleichung (D.57b)

Eigenschaften des Modells:

positiv: *Anfangssteigung*

$$\lim_{p_r \rightarrow 0} \frac{\partial q}{\partial p_r} = s_{fG} K'_{Cl} b$$

Nullpunkt

$$q|_{p_r=0} = 0$$

Sättigungsbeladung

$$q|_{p_r=1} = \frac{s_{fG} b K'_{Cl}}{1 - K'_{Cl}} \frac{1 - [(1 + m) (K'_{Cl})^m] + [m (K'_{Cl})^{(m+1)}]}{1 + [(b - 1) K'_{Cl}] - [b (K'_{Cl})^{(m+1)}]}$$

Spreitungsdruck

$$\frac{\pi^\circ A}{R_{uni} T} = \int_0^{p^\circ} \frac{q=f(p)}{p} dp = \begin{cases} s_{fG} \ln \left\{ \frac{1 + [(b - 1) (K_{Cl} p^\circ)] - [b (K_{Cl} p^\circ)^{(m+1)}]}{1 - (K_{Cl} p^\circ)} \right\} & , \quad p^\circ \neq (1/K_{Cl}) \\ s_{fG} \ln(bm + 1) & , \quad p^\circ = (1/K_{Cl}) \end{cases}$$

mit: $K_{Cl} = K'_{Cl}/p_s$

negativ: *Schreibweise*

nur in Normalform darstellbar

D.2.1.2 Das CF-2-Modell

CF: Cluster Formation

siehe Abschnitt 3.4.7.2 auf Seite 92

Theoretischer Hintergrund:

Beschreibung der Adsorption von Einzelmolekülen mit nachfolgender Clusterbildung an funktionellen Oberflächengruppen

Modellannahmen und -vereinfachungen:

- Bindung von Wassermolekülen an funktionelle Gruppen und Wassermolekülen untereinander sind energetisch unterschiedlich stark, wobei zwei unterschiedliche Bindungsstärken bezüglich der Bindung der Wassermoleküle untereinander angenommen werden
- lokalisierte Adsorption
- Energieverteilung ist bezüglich der funktionellen Gruppen homogen

Anmerkung: Die unterschiedlichen Bindungsstärken bei der Bindung der Wassermoleküle untereinander könnten beispielsweise durch den Zusammenschluss von Einzelclustern bedingt sein.

Modellgleichungen:

a₁) Isothermengleichung – Normalform in Summenschreibweise:

$$q = s_{fG} \frac{b \sum_{i=1}^n i (K'_{Cl} p_r)^i + b a \sum_{i=n+1}^m i (K'_{Cl} p_r)^i}{1 + b \sum_{i=1}^n (K'_{Cl} p_r)^i + b a \sum_{i=n+1}^m (K'_{Cl} p_r)^i} \quad (D.58a)$$

a₂) Isothermengleichung – Normalform:

$$q = \begin{cases} \frac{s_{fG} b (K'_{Cl} p_r)}{1 - (K'_{Cl} p_r)} \frac{1 + (a-1)(n+1)(K'_{Cl} p_r)^n - (a-1)n(K'_{Cl} p_r)^{(n+1)} - \dots}{1 + (b-1)(K'_{Cl} p_r) + (a-1)b(K'_{Cl} p_r)^{(n+1)} - \dots} & , p_r \neq (1/K'_{Cl}) \\ \frac{\dots - (m+1)a(K'_{Cl} p_r)^m + am(K'_{Cl} p_r)^{(m+1)}}{\dots - ba(K'_{Cl} p_r)^{(m+1)}} & \\ \frac{s_{fG} b a m (m+1) - (a-1)(n+1)n}{2(1 - b[(n-m)a - n])} & , p_r = (1/K'_{Cl}) \end{cases} \quad (D.58b)$$

mit: $b = (K_{fG}/K_{Cl})^f$
 $a = (K_{Cl_2}/K_{Cl})$
 $K'_{Cl} = K_{Cl} p_s$
 beachte: $q_{max} = s_{fG} m$

Bedeutung der Modellparameter:

| | | |
|------------|--------------------------|--|
| s_{fG} | in [mmol/g] | ... Konzentration an funktionellen Oberflächengruppen |
| q_{\max} | in [mmol/g] | ... Maximalbeladung (Volumenausfüllung) |
| K'_{Cl} | in [-] | ... Gleichgewichtskonstante der Bindung von Wassermolekülen untereinander |
| m | in [-] | ... Anzahl der Wassermoleküle pro Cluster (statistisches Mittel) |
| n | in [-] | ... Anzahl der Wassermoleküle pro Cluster bei Änderung der Gleichgewichtskonstante ($K_{Cl} \rightarrow K_{Cl_2}$; statistisches Mittel) |
| K_{fG} | in [mbar ⁻¹] | ... Gleichgewichtskonstante der Bindung von Wassermolekülen an die funktionellen Gruppen |
| f | in [-] | ... Anzahl der Wassermoleküle pro funktioneller Gruppe (statistisches Mittel) |
| K_{Cl_2} | in [mbar ⁻¹] | ... Gleichgewichtskonstante der Bindung von Wassermolekülen untereinander, die z. B. beim Zusammenschluss zweier Einzelcluster auftritt |

Anmerkung: Der Parameter b wurde in Gleichung (D.58) eingeführt, weil die Parameter K_{fG} und f bei einer Anpassung voneinander abhängig wären.

Spezialfälle:

CFOw-1-Modell für $n = m - 1$ (siehe Seite 271)

CF-Modell für $a = 1$ (siehe Seite 266)

für weitere Vereinfachungen siehe das CF-Modell auf Seite 266

Eigenschaften des Modells:

positiv: *Anfangssteigung*

$$\lim_{p_r \rightarrow 0} \frac{\partial q}{\partial p_r} = s_{fG} K'_{Cl} b$$

Nullpunkt

$$q|_{p_r=0} = 0$$

Sättigungsbeladung

$$q|_{p_r=1} = \frac{s_{fG} b (K'_{Cl})}{1 - (K'_{Cl})} \frac{1 + (a-1)(n+1)(K'_{Cl})^n - (a-1)n(K'_{Cl})^{(n+1)} - \dots}{1 + (b-1)(K'_{Cl}) + (a-1)b(K'_{Cl})^{(n+1)} - \dots}$$

$$\frac{\dots - (m+1)a(K'_{Cl})^m + am(K'_{Cl})^{(m+1)}}{\dots - ba(K'_{Cl})^{(m+1)}}$$

Spreitungsdruck

$$\frac{\pi^\circ A}{R_{uni} T} = \int_0^{p^\circ} \frac{q=f(p)}{p} dp$$

$$= \begin{cases} s_{fG} \ln \left\{ \frac{1 + (b-1)(K_{Cl} p^\circ) - ba(K_{Cl} p^\circ)^{(m+1)}}{1 - (K_{Cl} p^\circ)} + \dots \right. & , p^\circ \neq (1/K_{Cl}) \\ \left. \dots + \frac{b(a-1)(K_{Cl} p^\circ)^{(n+1)}}{1 - (K_{Cl} p^\circ)} \right\} & \\ s_{fG} \ln \{1 - b[(m-n)a + n]\} & , p^\circ = (1/K_{Cl}) \end{cases}$$

mit: $K_{Cl} = K'_{Cl}/p_s$

negativ: *Schreibweise*

nur in Normalform darstellbar

D.2.1.3 Das CFOW-1-Modell

CFOW: Cluster Formation on Opposite Pore Walls

siehe Abschnitt 3.4.7.2 auf Seite 90

Theoretischer Hintergrund:

Beschreibung der Adsorption von Einzelmolekülen mit nachfolgender Clusterbildung an funktionellen Oberflächengruppen, wobei angenommen wird, dass an den sich gegenüberliegenden Wänden einer (Schlitz-)Pore jeweils ein Cluster aufwächst, dass die Cluster in genau der gleichen Weise wachsen (symmetrisches Clusterwachstum) und dass es zum Zusammenschluss der beiden Teilcluster kommt

Modellannahmen und -vereinfachungen:

- Bindung von Wassermolekülen an funktionelle Gruppen, Bindung von Wassermolekülen untereinander und Bindung beim Zusammenschluss der Cluster sind energetisch unterschiedlich stark
- lokalisierte Adsorption
- Energieverteilung ist bezüglich der funktionellen Gruppen homogen

Modellgleichungen:

a₁) Isothermengleichung – Normalform in Summenschreibweise:

$$q = s_{fG} \frac{b \sum_{i=1}^n i (K'_{Cl} p_r)^i + b a m (K'_{Cl} p_r)^m}{1 + b \sum_{i=1}^n (K'_{Cl} p_r)^i + b a (K'_{Cl} p_r)^m} \tag{D.59a}$$

a₂) Isothermengleichung – Normalform:

$$q = \begin{cases} \frac{s_{fG} b (K'_{Cl} p_r)}{1 - (K'_{Cl} p_r)} \frac{1 + (a-1) m (K'_{Cl} p_r)^{(m-1)} + a m (K'_{Cl} p_r)^{(m+1)} - \dots}{1 + (b-1) (K'_{Cl} p_r) + (a-1) b (K'_{Cl} p_r)^m - \dots} & , p_r \neq (1/K'_{Cl}) \\ \frac{s_{fG} b m}{2} \frac{m + 2a - 1}{1 + b (m + a - 1)} & , p_r = (1/K'_{Cl}) \end{cases} \tag{D.59b}$$

mit: $b = (K_{fG}/K_{Cl})^f$
 $a = (K_{Cl_2}/K_{Cl})$
 $K'_{Cl} = K_{Cl} p_s$
 beachte: $q_{max} = s_{fG} m$

Bedeutung der Modellparameter:

| | | |
|------------|--------------------------|---|
| s_{fG} | in [mmol/g] | ... Konzentration an funktionellen Oberflächengruppen |
| q_{\max} | in [mmol/g] | ... Maximalbeladung (Volumenausfüllung) |
| K'_{Cl} | in [-] | ... Gleichgewichtskonstante der Bindung von Wassermolekülen untereinander |
| m | in [-] | ... Anzahl der Wassermoleküle pro Cluster (statistisches Mittel) |
| K_{fG} | in [mbar ⁻¹] | ... Gleichgewichtskonstante der Bindung von Wassermolekülen an die funktionellen Gruppen |
| f | in [-] | ... Anzahl der Wassermoleküle pro funktioneller Gruppe (statistisches Mittel) |
| K_{Cl_2} | in [mbar ⁻¹] | ... Gleichgewichtskonstante der Bindung von Wassermolekülen beim Zusammenschluss der an den gegenüberliegenden Porenwänden aufgewachsenen Cluster |

Anmerkung: Der Parameter b wurde in Gleichung (D.59) eingeführt, weil die Parameter K_{fG} und f bei einer Anpassung voneinander abhängig wären.

Spezialfälle:

CF-Modell für $a = 1$ (siehe Seite 266)

für weitere Vereinfachungen siehe das CF-Modell auf Seite 266

Eigenschaften des Modells:

positiv: *Anfangssteigung*

$$\lim_{p_r \rightarrow 0} \frac{\partial q}{\partial p_r} = s_{fG} K'_{Cl} b$$

Nullpunkt

$$q|_{p_r=0} = 0$$

Sättigungsbeladung

$$q|_{p_r=1} = \frac{s_{fG} b (K'_{Cl})}{1 - (K'_{Cl})} \frac{1 + (a-1)m (K'_{Cl})^{(m-1)} + am (K'_{Cl})^{(m+1)} - \dots}{1 + (b-1)(K'_{Cl}) + (a-1)b (K'_{Cl})^m - \dots}$$

$$\frac{\dots - [1 + m(2a-1)](K'_{Cl})^m}{\dots - ba (K'_{Cl})^{(m+1)}}$$

Spreitungsdruck

$$\frac{\pi^\circ A}{R_{uni} T} = \int_0^{p^\circ} \frac{q=f(p)}{p} dp$$

$$= \begin{cases} s_{fG} \ln \left\{ \frac{1 + (b-1)(K_{Cl} p^\circ) - ba (K_{Cl} p^\circ)^{(m+1)}}{1 - (K_{Cl} p^\circ)} + \dots \right. & , p^\circ \neq (1/K_{Cl}) \\ \left. \dots + \frac{b(a-1)(K_{Cl} p^\circ)^m}{1 - (K_{Cl} p^\circ)} \right\} & \\ s_{fG} \ln [1 + b(m+a-1)] & , p^\circ = (1/K_{Cl}) \end{cases}$$

mit: $K_{Cl} = K'_{Cl}/p_s$

negativ: *Schreibweise*

nur in Normalform darstellbar

D.2.1.4 Das DS-2DB-Modell

DB: Different Binding energies
siehe Abschnitt 3.4.5 auf Seite 77

Theoretischer Hintergrund:

Beschreibung der Adsorption von Einzelmolekülen mit nachfolgender Clusterbildung an funktionellen Gruppen

Modellannahmen und -vereinfachungen:

- Bindung von Wassermolekülen an funktionelle Gruppen und Wassermolekülen untereinander ist energetisch unterschiedlich stark
- lokalisierte Adsorption
- Energieverteilung ist bezüglich der funktionellen Gruppen homogen

Modellgleichungen:

a) Übergang vom DS-2-Modell:

$$p_r = \frac{q}{K'_{Cl} (s_{fG} B + q) (1 - kq)} \quad (D.60)$$

b) Isothermengleichung – inverse Form:

$$p_r = \begin{cases} 0 \text{ (Grenzwert für } p_r \rightarrow 0) & , \quad q = 0 \\ (P/2) + \sqrt{(P/2)^2 + \frac{1}{K'_{Cl}{}^2 (b-1) (1-kq)}} & , \quad q \neq 0 \text{ und } q \neq (1/k) \\ \text{nicht definiert (Polstelle)} & , \quad q = (1/k) \end{cases} \quad (D.61)$$

c) Isothermengleichung – Normalform:

$$q = \begin{cases} 0 \text{ (Grenzwert für } p_r \rightarrow 0) & , \quad p_r = 0 \\ \frac{1}{2} \left(\frac{1}{k} - \frac{1}{p_r K'_{Cl} k} - s_{fG} B \right) + \sqrt{\left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{k} - \frac{1}{p_r K'_{Cl} k} - s_{fG} B \right) \right]^2 + \frac{s_{fG} B}{k}} & , \quad p_r > 0 \end{cases} \quad (D.62)$$

$$\begin{aligned} \text{mit: } B &= \frac{b}{1 + (b-1) p_r K'_{Cl}} \\ P &= \frac{[(b-1)/(1-kq)] - 1 - (s_{fG}/q) b}{K'_{Cl} (b-1)} \\ b &= (K_{fG}/K_{Cl})^f \quad \text{und: } K'_{Cl} = K_{Cl} p_s \end{aligned}$$

Anmerkung: Gleichung (D.60) wurde angegeben, um den Zusammenhang mit dem DS-2-Modell deutlicher hervorzuheben. In analoger Weise ließen sich das DS-3- und das DS-4-Modell modifizieren; es wäre lediglich der Term $(1 - kq)$ zu ersetzen. Die Gleichungen können nicht nach q aufgelöst werden. Die Auflösung nach p_r würde auf Beziehungen führen, die analog zu Gleichung (D.61) sind; auch hier wäre der Term $(1 - kq)$ durch den entsprechenden Term des DS-3- ($1 - kq^2$) bzw. den des DS-4-Modells $\{1 - \exp[-k^2(q - q_c)^2]\}$ zu ersetzen.

Bedeutung der Modellparameter:

- s_{fG} in [mmol/g] ... Konzentration an funktionellen Oberflächengruppen
 K'_{Cl} in [-] ... Gleichgewichtskonstante der Bindung von Wassermolekülen an andere Wassermoleküle
 K_{fG} in [mbar⁻¹] ... Gleichgewichtskonstante der Bindung von Wassermolekülen an die funktionellen Gruppen
 f in [-] ... Anzahl der Wassermoleküle pro funktioneller Gruppe (statistisches Mittel)
 k in [g/mmol] ... empirischer Parameter zur Beschreibung der Abnahme der Anzahl an freien Adsorptionsplätzen mit zunehmender Beladung (Porenfüllung)

Anmerkung: Der Parameter b wurde eingeführt, weil die Parameter K_{fG} und f bei einer Anpassung voneinander abhängig wären.

Spezialfälle:

DS-1-Modell für $b = 1$ und $k = 0$

DS-2-Modell für $b = 1$

Eigenschaften des Modells:

positiv: *Anfangssteigung*

$$\lim_{p_r \rightarrow 0} \frac{\partial q}{\partial p_r} = s_{fG} K'_{Cl} b$$

Sättigungsbeladung

$$q|_{p_r=1} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{k} - \frac{1}{K'_{Cl} k} - s_{fG} B \right) + \sqrt{\left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{k} - \frac{1}{K'_{Cl} k} - s_{fG} B \right) \right]^2 + \frac{s_{fG} B}{k}}$$

mit: $B = \frac{b}{1 + (b-1) p_r K'_{Cl}}$

negativ: *Nullpunkt*

$q|_{p_r=0}$ ist nicht definiert (Division durch Null)

Anmerkung: Der Wert kann als Nebenbedingung festgelegt werden (siehe „Modellgleichungen“).

Nullpunkt (Beladung)

$p_r|_{q=0}$ ist nicht definiert (Division durch Null)

Anmerkung: Der Wert kann als Nebenbedingung festgelegt werden (siehe „Modellgleichungen“).

Spreitungsdruck

muss mittels numerischer Integration berechnet werden

D.2.1.5 Das CDS-Modell von Gauden

Journal of Colloid and Interface Science 282 (2005) 2, S. 249–260 [124]

Theoretischer Hintergrund:

Beschreibung eines dynamischen Gleichgewichts zwischen Gas- und Adsorbatphase

Modellannahmen und -vereinfachungen:

- Bindung von Wassermolekülen an funktionelle Gruppen und Bindung von Wassermolekülen untereinander ist energetisch gleich stark
- lokalisierte Adsorption
- Energieverteilung ist bezüglich der funktionellen Gruppen homogen

Modellgleichungen:

a) Gleichgewichtsmodell:

$$K_{Cl,Ad} (s_{fG} + q) \left[1 + A_1 q + A_2 q^3 + \frac{A_3 \ln(q)}{q^2} + A_4 \exp(-q) \right] p = K_{Cl,De} q \tag{D.63}$$

b) Isothermengleichung – Umformung auf die Schreibweise des DS-2-Modells:

$$p_r = \begin{cases} 0 \text{ (Grenzwert für } q \rightarrow 0) & , \quad q = 0 \\ \frac{q}{K'_{Cl} (s_{fG} + q) \left[1 + A_1 q + A_2 q^3 + \frac{A_3 \ln(q)}{q^2} + A_4 \exp(-q) \right]} & , \quad q \neq 0 \end{cases} \tag{D.64}$$

mit: $K'_{Cl} = K_{Cl} p_s$

und: $K_{Cl} = K_{Cl,Ad} / K_{Cl,De}$

Bedeutung der Modellparameter:

- s_{fG} in [mmol/g] ... Konzentration an funktionellen Oberflächengruppen
- K'_{Cl} in [-] ... Gleichgewichtskonstante des Ad-/Desorptionsprozesses
- A_1 in [g/mmol] ... empirischer Parameter
- A_2 in [(g/mmol)³] ... empirischer Parameter
- A_3 in [(mmol/g)²] ... empirischer Parameter
- A_4 in [-] ... empirischer Parameter

Spezialfälle:

DS-1-Modell [96] für $A_1, A_2, A_3, A_4 = 0$

DS-2-Modell [99] für $A_1 = -k$ und $A_2, A_3, A_4 = 0$

Eigenschaften des Modells:

positiv: –

negativ: *Anfangssteigung*

$$\lim_{q \rightarrow 0} \frac{\partial p_r}{\partial q} = \begin{cases} \left[\frac{1}{s_{fG} K_{Cl} (1 + A_4)} \right. & , A_3 = 0 \\ 0 & , A_3 \neq 0 \end{cases}$$

Anmerkung: Will man einen Typ-IV-Verlauf darstellen, muss $A_3 < 0$ sein. Aus diesem Grund ist der andere mögliche Fall in eckige Klammern gesetzt.

Nullpunkt

$p_r|_{q=0}$ ist nicht definiert (Division durch null: $A_3 \ln(0)/0$)

Anmerkung: Der Wert kann als Nebenbedingung festgelegt werden (siehe „Modellgleichungen“).

Sättigungsbeladung

nur mittels Iteration berechenbar, da das Modell invers ist

Spreitungsdruck (Beladung)

muss mittels numerischer Integration über die Beziehung:

$$\begin{aligned} \frac{\pi^\circ A}{R_{uni} T} &= \int_0^{q^\circ} \frac{q}{p=f(q)} f'(q) dq \\ &= \int_0^{q^\circ} \frac{s_{fG} - q^2 [A_1 + A_2 q (2 s_{fG} + 3 q)] + \frac{A_3}{q^2} [\ln(q) (3 s_{fG} + 2 q)]}{(s_{fG} + q) \left[1 + A_1 q + A_2 q^3 + \frac{A_3 \ln(q)}{q^2} + A_4 \exp(-q) \right]} - \dots \\ &\quad \dots - \frac{\frac{A_3}{q^2} (s_{fG} + q) - A_4 \exp(-q) [q^2 + s_{fG} (1 + q)]}{(s_{fG} + q) \left[1 + A_1 q + A_2 q^3 + \frac{A_3 \ln(q)}{q^2} + A_4 \exp(-q) \right]} dq \end{aligned}$$

berechnet werden

Schreibweise

nur in inverser Form darstellbar

D.2.2 Adsorption an der Oberfläche und Bildung einer mono- oder polymolekularen Adsorbatschicht

D.2.2.1 Das BK-1RG-Modell von Garbacz, Jaroniec und Deryło

RG: Random quasi-Gaussian energy distribution

Thin Solid Films 75 (1981), S. 307–317 [122]

Theoretischer Hintergrund:

Beschreibung der lokalisierten Adsorption von Einzelmolekülen mit nachfolgender Bildung einer Monoschicht durch Clusterbildung an einer energetisch heterogenen Oberfläche; Ausgangspunkt ist das BK-1-Modell zur lokalisierten Einschichtadsorption (siehe Seite 230)

Modellannahmen und -vereinfachungen:

- energetisch heterogene Oberfläche (quasigaußsche Energieverteilung)
- lokalisierte Adsorption
- schichtweise Adsorption (Monoschicht)

Modellgleichungen:

a) Isothermengleichung – inverse Form:

$$p_r = \begin{cases} \frac{1}{K'_{fG}} \left(\frac{\frac{q}{q_m}}{1 - \frac{q}{q_m}} \right)^{1/m} \frac{4}{\left(1 + \sqrt{1 + 4K_{Cl} \frac{q}{q_m}} \right)^2} \exp\left(-c \frac{q}{q_m}\right), & q < q_m \\ +\infty \text{ (Grenzwert für } q \rightarrow q_m) & , \quad q \rightarrow q_m \end{cases} \quad (\text{D.65})$$

mit: $K'_{fG} = K_{fG} p_s$

Anmerkung: Es sei darauf hingewiesen, dass im Buch von Rudzinski und Everett [312], in welchem das Modell im Verlauf der Literaturrecherche zunächst gefunden wurde, ein Teil der Modellgleichung falsch wiedergegeben wird; im Ausdruck unter der Quadratwurzel wurde die Addition der 1 vergessen.

Bedeutung der Modellparameter:

- q_m [mmol/g] ... maximale Monoschichtbeladung
- K'_{fG} [-] ... Gleichgewichtskonstante der quasichemischen Reaktion zwischen einem Adsorptivmolekül und einem Adsorptionsplatz an der Adsorbensoberfläche
- K_{Cl} [-] ... Gleichgewichtskonstante der Bildung des Adsorbat-Adsorbat-Clusters; der Zahlenwert von K_{Cl} ist nicht abhängig von der Größe des Clusters (Kettenassoziat)
- m [-] ... Parameter, der die Breite der quasigaußschen Energieverteilung charakterisiert (Heterogenitätsparameter; vgl. Langmuir-Freundlich-Isotherme, S. 114)
- c [-] ... empirischer Parameter zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen (analog zur Fowler-Guggenheim-Isotherme; s. a. das BK-2-Modell auf S. 232)

D.2.2.2 Das BDDT-1-Modell von Brunauer, Deming, Deming und Teller

Journal of the American Chemical Society 62 (1940) 7, S. 1723–1732 [51]

Theoretischer Hintergrund:

Beschreibung der schichtweisen Adsorption von Einzelmolekülen in einer Schlitzpore, die eine energetisch homogene Oberfläche aufweist, ohne Einbeziehung von Wechselwirkungen zwischen Adsorbatmolekülen

Anmerkung: Das Modell kann auch auf die Clusterbildung an PAC übertragen werden (vgl. hierzu die Ausführungen zu den Parallelen zwischen dem CF-Modell und der BET-Gleichung in Abschnitt 3.4.5.3, S. 71). Vom Mechanismus her wird in diesem Fall das Zusammenwachsen von Clustern beschrieben, die an gegenüberliegenden Porenwänden gebildet wurden. Im Unterschied zum BDDT-2-Modell (Seite 282) wird davon ausgegangen, dass das, was an der einen Porenwand passiert in genau der gleichen Weise und zum selben Zeitpunkt auch an der anderen Porenwand geschieht (siehe „Modellannahmen“). Beide Modelle könnten als Ausgangspunkt für weitere Modifikationen des CF-Modells genutzt werden.

Modellannahmen und -vereinfachungen:

- keine Wechselwirkungen zwischen Molekülen
- energetisch homogene Oberfläche
- lokalisierte Adsorption
- Adsorption in mehreren Schichten
- Höhe der Adsorbatschicht wird durch Porenwände begrenzt
- Adsorbatschicht wächst gleichmäßig an den sich gegenüberliegenden Porenwänden auf
- Adsorption in letzter Schicht unterscheidet sich energetisch von der Adsorption in den anderen Schichten

Modellgleichungen:

a₁) Isothermengleichung – Normalform in Summenschreibweise (im Original nicht angegeben):

$$q = q_m \frac{c \sum_{i=1}^{n-1} i p_r^i + \frac{c g n p_r^n}{2}}{1 + c \sum_{i=1}^{n-1} p_r^i + \frac{c g p_r^n}{2}} \quad (\text{D.66})$$

a₂) Isothermengleichung – Normalform (nach Brunauer u. a. [51]):

$$q = \begin{cases} \frac{q_m c p_r \left(1 + [(1/2) n g - n] p_r^{(n-1)} - (n g - n + 1) p_r^n + (1/2) n g p_r^{(n+1)} \right)}{1 - p_r \left(1 + (c-1) p_r + [(1/2) c g - c] p_r^n - (1/2) c g p_r^{(n+1)} \right)}, & p_r \neq 1 \\ q_m \frac{n(n+g-1)}{(2/c) + 2n + g - 2}, & p_r = 1 \end{cases} \quad (\text{D.67})$$

mit: $c = \exp(\Delta E_1 / R_{\text{uni}} T)$

$g = \exp(E_n / R_{\text{uni}} T)$

beachte: $q_{\text{max}} = q_m n$

Bedeutung der Modellparameter:

- q_m in [mmol/g] ... maximale Beladung bei Adsorption in einer Monoschicht
- q_{\max} in [mmol/g] ... Maximalbeladung (Volumenausfüllung)
- ΔE_1 in [kJ/mol] ... Differenz zwischen der Adsorptionswärme in der ersten Schicht und der Kondensationswärme
- E_n in [kJ/mol] ... Adsorptionswärme in der letzten (die Pore füllenden) Schicht
- n in [-] ... maximale Anzahl an parallel zur Oberfläche adsorbierten Schichten (in einer Schlitzpore)

Spezialfälle: (nach Brunauer u. a. [51])

Langmuir-Isotherme für $g = 1$ und $n = 1$

BET-Modell [50] für $g = 1$ und $n \rightarrow \infty$

n -Schicht-BET-Modell [50] für $g = 1$

Eigenschaften des Modells:

positiv: *Anfangssteigung*

$$\lim_{p_r \rightarrow 0} \frac{\partial q}{\partial p_r} = \begin{cases} [(q_m c g)/2] & , \quad n = 1 \\ q_m c & , \quad n > 1 \end{cases}$$

Anmerkung: Will man einen Typ-IV- oder Typ-V-Verlauf darstellen, muss $n > 1$ sein. Aus diesem Grund ist der andere mögliche Fall in eckige Klammern gesetzt.

Nullpunkt

$$q|_{p_r=0} = 0$$

Sättigungsbeladung

$$q|_{p_r=1} = q_m \frac{n(n+g-1)}{(2/c) + 2n + g - 2}$$

Spreitungsdruck

$$\frac{\pi^\circ A}{R_{\text{uni}} T} = \int_0^{p^\circ} \frac{q=f(p)}{p} dp = \begin{cases} q_m \ln \left[\frac{1 + (c-1) \frac{p^\circ}{p_s} + c [(g/2) - 1] \left(\frac{p^\circ}{p_s}\right)^n}{1 - \frac{p^\circ}{p_s}} \dots \right. \\ \left. \dots - \frac{(c/2) g \left(\frac{p^\circ}{p_s}\right)^{(n+1)}}{1 - \frac{p^\circ}{p_s}} \right] & , \quad p^\circ \neq p_s \\ q_m \ln \{1 + c [n + (g/2) - 1]\} & , \quad p^\circ = p_s \end{cases}$$

negativ: *Schreibweise*

nur in Normalform darstellbar

D.2.2.3 Das BDDT-2-Modell von Brunauer, Deming, Deming und Teller

Journal of the American Chemical Society 62 (1940) 7, S. 1723–1732 [51]

Theoretischer Hintergrund:

Beschreibung der schichtweisen Adsorption von Einzelmolekülen an einer energetisch homogenen Oberfläche ohne Einbeziehung von Wechselwirkungen zwischen Adsorbatmolekülen

Anmerkung: Das Modell kann auch auf die Clusterbildung an PAC übertragen werden (vgl. hierzu die Ausführungen zu den Parallelen zwischen dem CF-Modell und der BET-Gleichung in Abschnitt 3.4.5.3, S. 71). Vom Mechanismus her wird in diesem Fall das Zusammenwachsen von Clustern beschrieben, die an gegenüberliegenden Porenwänden gebildet werden. Im Unterschied zum BDDT-1-Modell (Seite 280) wird davon ausgegangen, dass das, was an der einen Porenwand passiert nicht notwendiger Weise auch an der anderen Porenwand geschieht (siehe „Modellannahmen“). Beide Modelle könnten als Ausgangspunkt für weitere Modifikationen des CF-Modells genutzt werden.

Modellannahmen und -vereinfachungen:

- keine Wechselwirkungen zwischen Molekülen
- energetisch homogene Oberfläche
- lokalisierte Adsorption
- Adsorption in mehreren Schichten
- Höhe der Adsorbatschicht wird durch Porenwände begrenzt
- Adsorbatschicht wächst ungleichmäßig an den sich gegenüberliegenden Porenwänden auf
- Adsorption in letzter Schicht unterscheidet sich energetisch von der Adsorption in den anderen Schichten

Modellgleichungen:

a₁) Isothermengleichung – Normalform in Summenschreibweise (im Original nicht angegeben):

$$q = \frac{q_m}{2} \frac{c \left[\sum_{i=1}^{n-1} i p_r^i + \sum_{j=1}^{n-1} j p_r^j + 2n g p_r^n \right] + c^2 \left[\sum_{m=2}^{n-1} m(m-1) p_r^m + n(n-1) g p_r^n \right]}{1 + \left[\sum_{i=1}^{n-1} c p_r^i + \sum_{j=1}^{n-1} c p_r^j + 2c g p_r^n \right] + \left[\sum_{m=2}^{n-1} (m-1) c^2 p_r^m + (n-1) c^2 g p_r^n \right]} \quad (\text{D.68})$$

mit: $m = (i + j)$

a₂) Isothermengleichung – Normalform (nach Brunauer u. a. [51]):

$$q = q_m \left\{ \frac{p_r}{1 - p_r} + \frac{2(c-1)p_r + 2(c-1)^2 p_r^2 + nA p_r^n + B p_r^{(n+1)} + (nh + 2h) p_r^{(n+2)}}{2 \left[1 + 2(c-1)p_r + (c-1)^2 p_r^2 + A p_r^n + C p_r^{(n+1)} + h p_r^{(n+2)} \right]} \right\} \quad (\text{D.69})$$

$$\text{mit: } h = g(n c^2 - c^2 + 2c)$$

$$A = c^2 + h - 2c - n c^2$$

$$B = 2c + n^2 c^2 + 2nc - 2c^2 - n c^2 - 2h - 2nh$$

$$C = n c^2 + 2c - 2c^2 - 2h$$

a₃) Isothermengleichung – Normalform (nur ein Term; im Original nicht angegeben):

$$q = \begin{cases} \frac{q_m c p_r}{1 - p_r} \frac{2 + 2(c-1)p_r - nA p_r^{(n-1)} - B p_r^n + \dots}{2 \left[1 + 2(c-1)p_r + [(c-1)p_r]^2 - cA p_r^n + \dots \right.} \\ \qquad \qquad \qquad \left. \dots + C p_r^{(n+1)} - nk p_r^{(n+2)} \right]} , & p_r \neq 1 \\ \frac{q_m c n}{3} \frac{2c + 3 [2 + c(n-1)] g + n [3 + c(n-3)] - 3}{2 + c \{ 2c + 2 [2 + c(n-1)] g + n [4 + c(n-3)] - 4 \}} , & p_r = 1 \end{cases} \quad (D.70)$$

mit:

$$k = [2 + c(n-1)] g (= h/c)$$

$$A = 2 - k + c(n-1)$$

$$B = 2 + 3nk - 2n [2 + c(n-2)]$$

$$C = 2 + 3nk - 2c - n [2 + c(n-3)]$$

$$c = \exp(\Delta E_1 / R_{uni} T)$$

$$g = \exp(E_n / R_{uni} T)$$

beachte: $q_{max} = q_m n$

Bedeutung der Modellparameter:

- q_m in [mmol/g] ... Maximalbeladung bei Adsorption in einer Monoschicht
- q_{max} in [mmol/g] ... Maximalbeladung (Volumenausfüllung)
- ΔE_1 in [kJ/mol] ... Differenz zwischen der Adsorptionswärme in der ersten Schicht und der Kondensationswärme
- E_n in [kJ/mol] ... Adsorptionswärme in der letzten (die Pore füllenden) Schicht
- n in [-] ... maximale Anzahl an parallel zur Oberfläche adsorbierten Schichten in einer Schlitzpore

Spezialfälle:

Langmuir-Isotherme für $g = 1, n = 1$ und $q_{max} = (q_m/2)$

Eigenschaften des Modells:

positiv: *Anfangssteigung*

$$\lim_{p_r \rightarrow 0} \frac{\partial q}{\partial p_r} = \begin{cases} [q_m c g, & n = 1] \\ q_m c, & n > 1 \end{cases}$$

Anmerkung: Will man einen Typ-IV- oder Typ-V-Verlauf darstellen, muss $n > 1$ sein. Aus diesem Grund ist der andere mögliche Fall in eckige Klammern gesetzt.

Nullpunkt

$$q|_{p_r=0} = 0$$

Sättigungsbeladung

$$q|_{p_r=1} = \frac{q_m c n}{3} \frac{2c + 3 [2 + c (n - 1)] g + n [3 + c (n - 3)] - 3}{2 + c \{2c + 2 [2 + c (n - 1)] g + n [4 + c (n - 3)] - 4\}}$$

Spreitungsdruck

$$\frac{\pi^\circ A}{R_{uni} T} = \int_0^{p^\circ} \frac{q=f(p)}{p} dp$$

$$= \begin{cases} \frac{q_m}{2} \ln \left(\frac{1 + 2 (c - 1) \frac{p^\circ}{p_s} + \left[(c - 1) \frac{p^\circ}{p_s} \right]^2}{\left(1 - \frac{p^\circ}{p_s} \right)^2} + \dots \right. \\ \left. \dots + \frac{A \left(\frac{p^\circ}{p_s} \right)^n + B \left(\frac{p^\circ}{p_s} \right)^{(n+1)} + k g c \left(\frac{p^\circ}{p_s} \right)^{(n+2)}}{\left(1 - \frac{p^\circ}{p_s} \right)^2} \right) & , p^\circ \neq p_s \\ \frac{q_m}{2} \ln (1 + \{ [2 + c (n - 1)] g + 2 (n - 1) + \dots \\ \dots + (c/2) [(n - 2)^2 + n] \} c) & , p^\circ = p_s \end{cases}$$

mit: $k = [2 + c (n - 1)] g (= h/c)$

$A = [k (g - 1)] c$

$B = [2 + c (n - 2) - 2 k g] c$

negativ: *Schreibweise*

nur in Normalform darstellbar

D.2.2.4 Das Modell von Pickett – eine Modifikation des BDDT-1-Modells

Journal of the American Chemical Society 67 (1945) 11, S. 1958–1962 [285]

Theoretischer Hintergrund:

Beschreibung der schichtweisen Adsorption von Einzelmolekülen an einer energetisch homogenen Oberfläche ohne Einbeziehung von Wechselwirkungen zwischen Adsorbatmolekülen

Anmerkung: Das Modell von Pickett kann auch auf die Clusterbildung an PAC übertragen werden (vgl. hierzu die Ausführungen zu den Parallelen zwischen dem CF-Modell und der BET-Gleichung in Abschnitt 3.4.5.3, S. 71). Es wäre dann als eine empirische Modifikation des CF-Modells zu betrachten, bei der – anders als im CF-Modell – die Desorptionsrate des Wassers allmählich auf null absinkt (vgl. Pickett [285]), d. h. das beim Erreichen des Sättigungsdampfdrucks ($p_r = 1$) kein Wasser mehr aus der Aktivkohle entweichen kann. Das Modell könnte darüber hinaus als Ausgangspunkt für weitere Modifikationen des CF-Modells dienen.

Modellannahmen und -vereinfachungen:

- keine Wechselwirkungen zwischen Molekülen
- energetisch homogene Oberfläche
- lokalisierte Adsorption
- Adsorption in mehreren Schichten
- Höhe der Adsorbatschicht wird durch Porenwände begrenzt
- Adsorbatschicht wächst gleichmäßig an den sich gegenüberliegenden Porenwänden auf
- Adsorption in letzter Schicht unterscheidet sich energetisch von der Adsorption in den anderen Schichten

Modellgleichungen:

a1) Isothermengleichung – Normalform in Summenschreibweise (im Original nicht angegeben):

$$q = q_m \frac{c \sum_{i=1}^{n-1} i p_r^i + \frac{c g n p_r^n}{2(1-p_r)}}{1 + c \sum_{i=1}^{n-1} p_r^i + \frac{c g p_r^n}{2(1-p_r)}} \tag{D.71}$$

a2) Isothermengleichung – Normalform (nach Pickett [285]):

$$q = \frac{q_m c}{1-p_r} \frac{p_r (1-p_r^n) + \left(\frac{g-1}{2}\right) n p_r^n (1-p_r)}{1-p_r + c \left[p_r + \left(\frac{g-1}{2}\right) p_r^n \right]} \tag{D.72}$$

a3) korrigierte Isothermengleichung – Normalform:

$$q = \begin{cases} \frac{q_m c}{1-p_r} \frac{p_r (1-p_r^n) + \left(\frac{g}{2}-1\right) n p_r^n (1-p_r)}{1-p_r + c \left[p_r + \left(\frac{g}{2}-1\right) p_r^n \right]} & , \quad p_r \neq 1 \\ q_m n & , \quad p_r = 1 \end{cases} \tag{D.73}$$

mit: $c = \exp(\Delta E_1 / R_{uni} T)$

$g = \exp(E_n / R_{uni} T)$

beachte: $q_{max} = q_m n$

Anmerkung: Ob die obige Korrektur des Modells tatsächlich notwendig ist, konnte anhand des Originalartikels nicht geklärt werden, da Pickett die summarische Schreibweise nicht angibt; möglicherweise handelt es sich um einen Druckfehler. Die „korrigierte“ Isothermengleichung folgt aus der Berechnung der Summen in Gleichung (D.71).

Bedeutung der Modellparameter:

- q_m in [mmol/g] ... maximale Beladung bei Adsorption in einer Monoschicht
 q_{\max} in [mmol/g] ... Maximalbeladung (Volumenausfüllung)
 ΔE_1 in [kJ/mol] ... Differenz zwischen der Adsorptionswärme in der ersten Schicht und der Kondensationswärme
 E_n in [kJ/mol] ... Adsorptionswärme in der letzten (die Pore füllenden) Schicht
 \bar{n} in [-] ... maximale Anzahl an parallel zur Oberfläche adsorbierten Schichten in einer Schlitzpore (vgl. BDDT-1-Modell auf Seite 280)

Spezialfälle:

- modifizierte Langmuir-Isotherme nach Vreedenberg und van Nouhuys [388] für $g=2$ und $n=1$
 modifiziertes n-Schicht-BET-Modell nach Pickett [285] für $g=2$

Eigenschaften des Modells:

positiv: *Anfangssteigung*

$$\lim_{p_r \rightarrow 0} \frac{\partial q}{\partial p_r} = \begin{cases} [(q_m c g)/2] & , \quad n = 1 \\ q_m c & , \quad n > 1 \end{cases}$$

Anmerkung: Will man einen Typ-IV- oder Typ-V-Verlauf darstellen, muss $n > 1$ sein. Aus diesem Grund ist der andere mögliche Fall in eckige Klammern gesetzt.

Nullpunkt

$$q|_{p_r=0} = 0$$

Sättigungsbeladung

$$q|_{p_r=1} = q_m n = q_{\max}$$

negativ: *Schreibweise*

nur in Normalform darstellbar

Spreitungsdruck

muss mittels numerischer Integration berechnet werden

Modelle zur Vorausberechnung des Gleichgewichts der Koadsorption von Wasserdampf und mit Wasser nichtmischbaren organischen Komponenten an Aktivkohle

Die nachfolgende Übersicht zu den Gemischmodellen soll es dem Praktiker erleichtern, ein für seine Anwendung geeignetes Modell auszuwählen und damit zu arbeiten. Um die Auswahl zu vereinfachen sind zunächst alle bekannten Modelle in Tabelle E.1 aufgeführt.^{1,2}

Erläuterungen zur tabellarischen Übersicht. Die Zusammenstellung verdeutlicht, dass die Auswahl eines Modells, das für eine bestimmte Anwendung genutzt werden soll, davon abhängt, ob eine Vorbeladung des Adsorbens mit einer der Komponenten betrachtet wird und ob im Modell Molekularsiebeffekte berücksichtigt werden sollen. Der Tabelle ist außerdem zu entnehmen, dass sich die Gemischmodelle in Bezug auf die Möglichkeiten der Wahl der Einkomponentenisothermenmodelle sehr stark unterscheiden: Während in den Modellen von Petrova und Nikolaev, Forbert, Manes, Stoekli u. a., Liger u. a., Nastaj und Ambrožek sowie Gao u. a. die Einkomponentenisothermenmodelle frei gewählt werden können, wird in den Modellen von Doong und Yang, Jędrzejak und Jabłoński, Wintgens u. a. bzw. Ye u. a. die Anwendung einer bestimmten Isothermengleichung sowohl für die organische Komponente als auch für Wasserdampf vorgeschrieben.³ Diese Einteilung in zwei Gruppen wird im Folgenden übernommen, d. h. die Darstellung der Modelle erfolgt in zwei Abschnitten. Im ersten Abschnitt werden diejenigen Modelle betrachtet, die die Wahl der Einkomponentenisothermenmodelle nicht einschränken (variable Gemischmodelle) und im zweiten Abschnitt werden die Modelle dargestellt, die diese Wahl einschränken (einschränken-

¹Es wird ausschließlich die Zweikomponentenadsorption betrachtet. Bei der Behandlung eines Drei- oder Vielkomponentengemisches ist mit hoher Wahrscheinlichkeit davon auszugehen, dass Mischungseffekte zwischen zwei oder mehreren Komponenten auftreten. Für die Vorausberechnung des Gleichgewichtszustandes derartiger Systeme wäre zum Beispiel eine Kopplung mit der IAS Theorie von Myers und Prausnitz [243] denkbar.

²Die Zusammenstellung bezieht sich auf die im Rahmen der dissertationsbegleitenden Literaturrecherche gefundenen Modelle. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass in der nur schwer zugänglichen fremdsprachigen Literatur (insbesondere in der russischen und chinesischen) sowie in den ebenfalls schwer zugänglichen ausländischen Dissertationen noch weitere Modelle gefunden werden können.

³Das Modell von Ye u. a. nimmt eine Sonderstellung ein, da mit diesem Modell nur die Partialbeladung der organischen Komponente vorausberechnet werden kann.

Tabelle E.1. Modelle zur Vorausberechnung der Koadsorption von Wasserdampf und mit Wasser nichtmischbaren Komponenten an Aktivkohle

| Autor(en) | Vorbeladung* | Molekularsieb- effekte * | Einschränkungen bei der Auswahl der Einkomponentenisothermenmodelle | | Literatur | Seite |
|----------------------------------|--|------------------------------|--|-------------------------------|-------------------|-------|
| | | | org. Komponente | Wasserdampf | | |
| Petrova und Nikolajev | | | keine | keine | [282] | 292 |
| Manes [†] | | | keine | keine | [117,225,297,367] | 293 |
| Doong/Yang [‡] | | berücksichtigt [‡] | mod. DR-Isotherme | DS-2- und DR-Isotherme | [91,117,154,367] | 307 |
| Jedrzejak/Jablonksi [†] | keine | | Langmuir-Isotherme | Henry- und mod. DR-Isotherme | [117,161] | 312 |
| Forbert | entweder keine oder mit der org. Komponente | teilw. berücks. [§] | keine | keine | [117,291] | 295 |
| Stoekli u. a. | | nicht berücks. | keine | keine | [196,347,399] | 297 |
| Liger u. a. | | nicht berücks. | keine | Kelvin-Gleichung [‡] | [203] | 298 |
| Wintgens u. a. | | nicht berücks. | DA-Isotherme | 2 DA-Isothermen (Typ-IV) | [399] | 314 |
| Nastaj/Ambrozek | mit Wasserdampf | | keine | keine | [245] | 301 |
| Gao u. a. | | | keine | keine | [121] | 303 |
| Ye u. a. | | nicht relevant [§] | mod. DR | — [§] | [404] | 317 |

*Wind keine Angabe gemacht, so lassen die Autoren diesen Punkt ungeklärt.

[†]Eine kritische Diskussion zur Anwendbarkeit des Modells findet man in der Arbeit von Forbert [117].

[‡]Werden Molekularsiebeffekte nicht berücksichtigt, so geht das Modell von Doong und Yang in das Modell von Stoekli u. a. über.

[§]Forbert geht davon aus, dass Wasserdampf – im Gegensatz zur organischen Komponente – nicht in die engsten Poren eindringen kann. Molekularsiebeffekte sind somit nur für Wasserdampf berücksichtigt.

[†]Im Modell von Liger u. a. kann die Kelvin-Gleichung mit einer beliebigen Verteilungsfunktion verknüpft werden, so dass man davon sprechen kann, dass kein bestimmtes Isothermenmodell angewendet werden muss.

[§]Die WasserdampfadSORPTION wird im Modell von Ye u. a. nicht betrachtet.

de Gemischmodelle). Vorher sei jedoch noch auf drei Punkte hingewiesen, die bei der Anwendung der Modelle zu beachten sind und die für beide Gruppen von Modellen gleichermaßen gelten.

Anmerkungen zur verwendeten Symbolik. Zur verwendeten Symbolik ist anzumerken, dass die Werte (bzw. Parameter) für die organische Komponente mit „(o)“ und die für Wasserdampf mit „(W)“ indiziert wurden. Werte, die sich auf die Koadsorption beziehen, sind mit dem Index „mix“ gekennzeichnet. Die Werte der Einkomponentenadsorption werden ohne Index angegeben. Einzig bei der Bezeichnung des Relativdrucks (der unabhängigen Variable) wird nicht zwischen Gemisch- und Einkomponentenadsorption unterschieden; in diesem speziellen Fall werden der Einfachheit halber nur die komponentenbezogenen Indizes verwendet ($p_{r(o)}$ bzw. $p_{r(W)}$). Bei vielen Modellen wird außerdem ein Ausdruck der Form $v|_{p_{r(i)}=1}$ benutzt. Er bezeichnet das bei einem Relativdruck von $p_{r(i)} = 1$ (maximal) ausfüllbare Porenvolumen. Diese Schreibweise wurde gewählt, um klar zwischen dem Sättigungsparameter der Isothermengleichung und dem tatsächlich beim Relativdruck $p_{r(i)} = 1$ ausgefüllten Porenvolumen zu unterscheiden. Für die meisten Isothermengleichungen sind diese beiden Werte nicht identisch (z. B. Langmuir-, Toth- oder CA-Isotherme); ausgenommen hiervon sind lediglich einige Modelle, die auf einer Verteilungsfunktion basieren (z. B. Dubinin-Astachov- oder Aharoni-Evans-Isotherme).⁴

Zum Problem der Festlegung der Adsorbatdichte. Da man in allen Modellen die Ausfüllung des Porenvolumens betrachtet, sind die (voraus-)berechneten Gemischdaten immer von der Wahl des Zahlenwertes für die Adsorbatdichte abhängig. In der Regel wird davon ausgegangen, dass sich dieser Wert durch den Wert für die Flüssigkeitsdichte gut approximieren lässt. Für Wasserdampf ist dies jedoch nicht der Fall, wie bereits in Abschnitt 3.3.2 dargestellt wurde. Auch für andere Adsorptive, wie z. B. Helium [307] und Stickstoff [65], wird die Gültigkeit dieser Approximation angezweifelt. Darüber hinaus lässt sich mittels molekularer Simulation zeigen, dass die Adsorbatdichte in den engen Mikroporen durchaus um $\pm 25\%$ von der Flüssigkeitsdichte verschieden sein kann [16,356]. Für Modellrechnungen ist daher zu empfehlen mit unterschiedlichen Dichtewerten zu arbeiten, um zum einen den Fehler des Modells abschätzen zu können und zum anderen ein Gefühl für die Anwendbarkeit bzw. die Brauchbarkeit des jeweiligen Modells zu entwickeln.

Zur Berücksichtigung von Molekularsiebeffekten. Da Wasserdampf auch in den allerengsten Poren der Aktivkohle adsorbiert wird (vgl. Abschnitt 3.3.2), sollte man davon ausgehen, dass in der Regel keine Molekularsiebeffekte auftreten – es sei denn, die organischen Moleküle sind sehr groß und können nicht in die engeren Poren eindringen. Aus diesem Grund werden Gemischmodelle, in denen Molekularsiebeffekte ausdrücklich berücksichtigt sind (Doong und Yang, Forbert), sowohl in ihrer Original- als auch in einer modifizierten Form angegeben, wobei in der modifizierten Form das Auftreten von Molekularsiebeffekten ausgeschlossen wird.⁵ Wichtig ist hierbei, dass

⁴Von Vorteil für die Anwendung ist somit die Nutzung eines Modells, bei dem Anpassungsparameter und tatsächlicher Wert übereinstimmen. Beschreibt das entsprechende Modell den Isothermenverlauf jedoch nicht genau genug – was bei der Beschreibung von Typ-V-Verläufen des Systems Wasserdampf/Aktivkohle mit Modellen, die auf einer Verteilungsfunktion basieren, die Regel ist –, so sollte man den geringfügigen Mehraufwand bei Anwendung einer der anderen Isothermengleichungen nicht scheuen.

⁵Man sollte in diesem Zusammenhang auch berücksichtigen, dass Unsicherheiten bei der Festlegung der Adsorbatdichten Unsicherheiten bei der Einbeziehung von Molekularsiebeffekten zur Folge haben. In der Regel sind die Unsicher-

die Nichtberücksichtigung/Ausschließung von Molekularsiebeffekten dazu führt, dass man bei der Beschreibung der Daten der Einkomponentenadsorption die Bedingung $v_{(o)}|_{p_{r(o)}=1} = v_{(w)}|_{p_{r(w)}=1}$ erfüllen muss. Dies erfordert eine Kopplung der entsprechenden Einkomponentenisothermenmodelle und führt zu einer Reduzierung der Anzahl der Anpassungsparameter. In der nun folgenden Darstellung der Modellgleichungen wird daher auch auf die Kopplung der Modelle sowie auf eventuell einzuhaltende Nebenbedingungen eingegangen; diese Angaben sind in der Originalliteratur in der Regel nicht enthalten (siehe auch Anhang [G.2](#)).

heiten bei der Festlegung der Adsorbatdichten so groß, dass man den Fall, dass keine Molekularsiebeffekte auftreten, bei einer Variation der Adsorbatdichten mit einschließt.

E.1 Gemischmodelle ohne Einschränkungen bei der Wahl der Einkomponentenisothermenmodelle

Die Darstellung der variablen Gemischmodelle umfasst folgende vier Punkte:

- **Modellannahmen:**

Ebenso wie in Tabelle E.1 sind Angaben zur Berücksichtigung einer möglichen Vorbeladung und zur Berücksichtigung von Molekularsiebeffekten enthalten. Die Angaben beziehen sich auf die Aussagen in den Originalarbeiten.

- **Modellgleichungen:**

In der Regel wird nur auf die Gemischmodelle eingegangen. Da in den Originalarbeiten jedoch oftmals spezielle Isothermenmodell angegeben werden, wird am Beispiel des Modells von Gao u. a. aufgezeigt, wie man aus den speziellen die verallgemeinerten Gleichungen ableiten kann.

- **Bisher angewandte Einkomponentenisothermenmodelle:**

In diesem Unterpunkt werden sowohl die in der Originalarbeit als auch die in späteren Arbeiten genutzten Einkomponentenisothermenmodelle angegeben. Die Angaben sollen einen Eindruck davon vermitteln, wie verbreitet die Anwendung des jeweiligen Gemischmodells ist.

- **Bisher untersuchte Adsorptionssysteme:**

Es werden Angaben zur Vorbeladung, zu den verwendeten organischen Komponenten und den eingesetzten Aktivkohlen gemacht. Es wird sowohl auf die Original- als auch auf die Folgeliteratur eingegangen.

Darüber hinaus sind in der Übersicht – sofern erforderlich – Anmerkungen zu den einzelnen Punkten enthalten, die nähere Informationen, Hinweise oder aber Kritik zum theoretischen Hintergrund enthalten.

E.1.1 Das Modell von Petrova und Nikolaev

Zhurnal Prikladnoj Khimii 55 (1982) 7, S. 1517–1521 [281]

Journal of Applied Chemistry of the USSR (1982), S. 1389–1392 [282]

Modellannahmen bezüglich Vorbeladung und Berücksichtigung von Molekularsiebeffekten:

- Vorbeladung: keine Angabe/Einschränkung
- Molekularsiebeffekte: keine Angabe/Einschränkung

Modellgleichungen – Koadsorption:a₁) Organische Komponente – Verhältnisgleichung:

$$\frac{v_{(o),\text{mix}}}{v_{(o),\text{mix}}|_{p_{r(o)}=1}} = \frac{v_{(o)}}{v|_{p_r=1}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{v_{(o),\text{mix}}}{v|_{p_r=1} - v_{(W),\text{mix}}} = \frac{v_{(o)}}{v|_{p_r=1}} \quad (\text{E.1})$$

a₂) Organische Komponente – aufgelöste Gleichung:

$$v_{(o),\text{mix}} = v_{(o)} \left(1 - \frac{v_{(W)}}{v|_{p_r=1}} \right) \quad (\text{E.2})$$

b) Wasserdampf:

$$v_{(W),\text{mix}} = v_{(W)} \quad (\text{E.3})$$

Anmerkungen: Gleichung (E.3) wurde hier explizit angegeben, um hervorzuheben, dass Petrova und Nikolaev bei der Modellentwicklung davon ausgingen, dass die Adsorption des Wasserdampfes durch die Adsorption der organischen Komponente nicht beeinflusst wird. Aufgrund dieser Modellannahme ist zu vermuten, dass die Autoren die Koadsorption an einer mit Wasserdampf vorbeladenen Aktivkohle untersuchten; es ist jedoch nur eine Vermutung, da in der Originalarbeit keine Angaben zur Durchführung der Experimente enthalten sind. Das Modell kann als Vereinfachung der Modelle von Stoekli u. a. (siehe S. 297), von Forbert (siehe S. 295), von Wintgens u. a. (siehe S. 314) sowie von Doong und Yang (siehe S. 307) angesehen werden. In der Arbeit von Petrova und Nikolaev werden die obigen, verallgemeinerten Modellgleichungen nicht dargestellt.

Auf das Modell angewandte Einkomponentenisothermenmodelle:*Anwendung durch Petrova und Nikolaev* [281]

organische Komponente: Dubinin-Raduškevič-Isotherme

Wasserdampf: Kisarovs Monolayer-Modell (KML-Modell, siehe Seite 228)

Mit dem Modell untersuchte Adsorptionssysteme:*Anwendung durch Petrova und Nikolaev* [281]

Vorbeladung: keine Angabe

org. Komp.: Dichlorethan/Monochlorethan

Aktivkohle(n): AR-3 (Produzent unbekannt)

Anmerkungen: Anhand des Artikels kann nicht eindeutig geklärt werden, ob die Autoren mit Monochlorethan (im Text verwendet; engl.: ethyl chloride, C₂H₅Cl) oder Dichlorethan (als Formel in der Unterschrift zu Bild 1 benutzt; C₂H₄Cl₂) arbeiteten.

E.1.2 Das Modell von Manes

Fundamentals of Adsorption 1, 1984, S. 335–344 [225]

(Bessere Darstellung in der Arbeit von Qi u. a. [297])

Modellannahmen bezüglich Vorbeladung und Berücksichtigung von Molekularsiebeffekten:

- Vorbeladung: keine Angabe/Einschränkung
- Molekularsiebeffekte: keine Angabe/Einschränkung

Modellgleichungen – Koadsorption:

Im Modell von Manes werden die Partialbeladungen (adsorbierte Volumina) iterativ ermittelt. Um das Vorgehen bei der Berechnung der Gemischisothermenwerte auf einfache und doch anschauliche Weise zu erläutern, ist in Abbildung E.1 auf der nächsten Seite ein Programmablaufplan angegeben. In den Programmablaufplan wurden alle für die Berechnungen notwendigen Modellgleichungen aufgenommen. Ein ähnliches Schema ist in der Arbeit von Qi u. a. [297] zu finden.

Anmerkungen: Für die Berechnungen ist es von Vorteil, wenn man bezüglich Wasserdampf ein Einkomponentenisothermenmodell benutzt, das sowohl in normaler ($V = f(p_r)$) als auch in inverser Form ($p_r = f^{-1}(V)$) angegeben werden kann.

Auf das Modell angewandte Einkomponentenisothermenmodelle:

Anwendung durch Forbert [117]

organische Komponente: modifizierte Dubinin-Astachov-Isotherme nach Eiden [103]

Wasserdampf: Gauß-Kelvin-Isotherme nach Forbert (siehe Seite 255)

Anwendung durch Qi u. a. [297]

organische Komponente: Dubinin-Raduškevič-Isotherme

Wasserdampf: QHR-Isotherme nach Qi u. a. (siehe Seite 262)

Mit dem Modell untersuchte Adsorptionssysteme:

Anwendung durch Forbert [117]

Vorbeladung: mit Wasser oder mit der organischen Komponente

org. Komp.: Dichlormethan, Toluol

Aktivkohle(n): SC XII (Fa. Chemviron Carbon), C40/4 (Fa. CarboTech)

Anwendung auf die Daten von Cal [58] durch Qi u. a. [297]

Vorbeladung: ohne Vorbeladung

org. Komp.: Benzen

Aktivkohle(n): ACF-20 (Fa. American Kynol [58,59])

Anmerkungen: Die Zusammenstellung bezieht sich nur auf diejenigen Veröffentlichungen, in denen ein numerisches Lösungsverfahren genutzt wurde. Andere Autoren wenden die von Manes vorgeschlagene grafische Methode an (siehe z. B. Cal [58]).

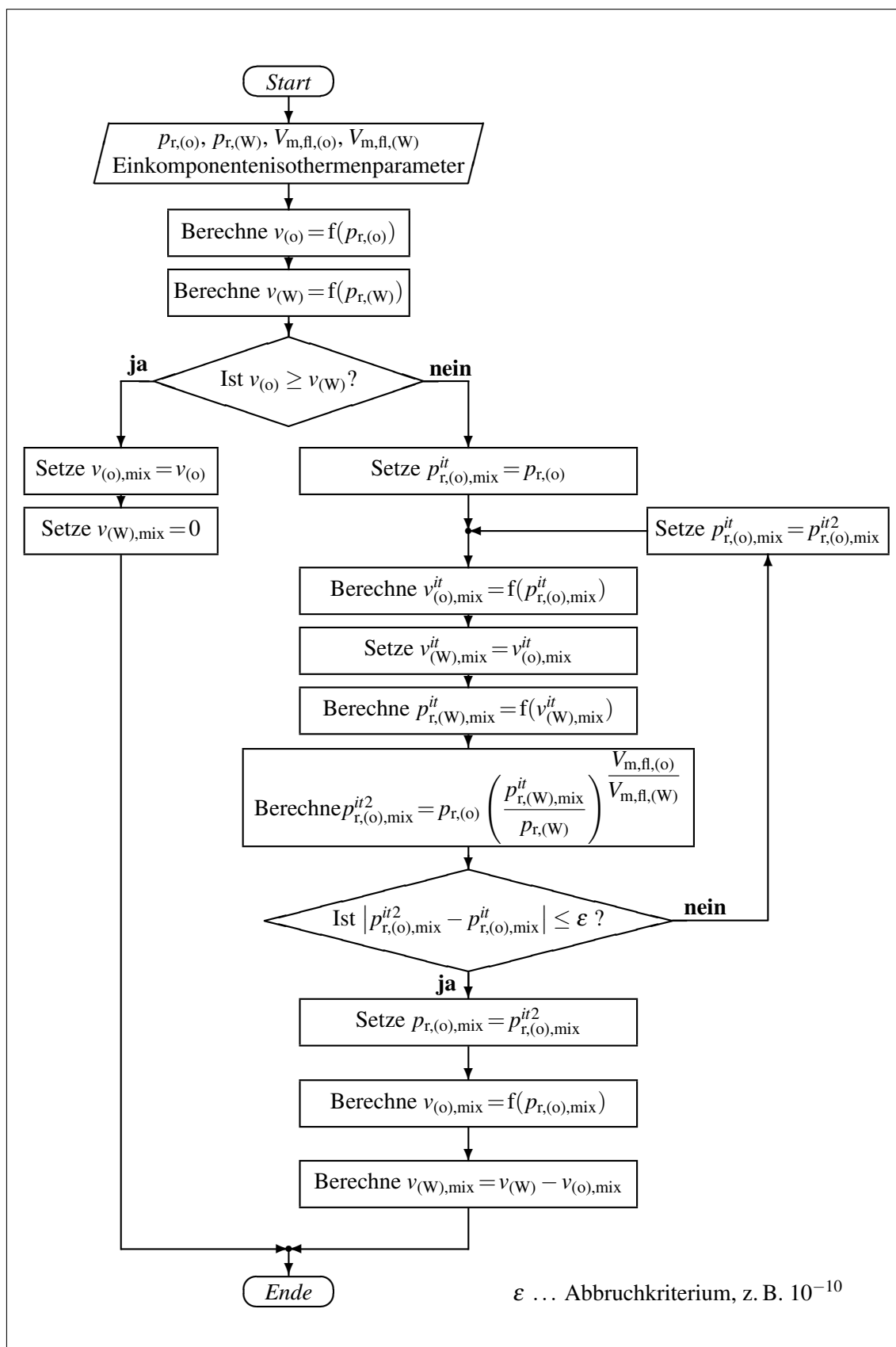


Abbildung E.1. Programmablaufplan für Berechnungen mit dem Gemischmodell von Manes

E.1.3 Das Modell von Forbert

Über die Sorptionsgleichgewichte von Wasser- und Lösungsmittel-Dämpfen auf Aktivkohle, VDI-Verlag (1994), ISBN 3-18-336903-6 [117]
(Nicht als Artikel veröffentlicht)

Modellannahmen bezüglich Vorbeladung und Berücksichtigung von Molekularsiebeffekten:

- Vorbeladung: entweder keine oder mit der organischen Komponente
- Molekularsiebeffekte: berücksichtigt (nur für Wasserdampf; s. u.)

Modellgleichungen – Koadsorption:

a) Organische Komponente:

$$\frac{v_{(o),mix}}{v_{(o),mix}|_{p_{r,(o)}=1}} = \frac{v_{(o)}}{v_{(o)}|_{p_{r,(o)}=1}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{v_{(o),mix}}{v_{(o)}|_{p_{r,(o)}=1} - v_{(W),mix}} = \frac{v_{(o)}}{v_{(o)}|_{p_{r,(o)}=1}} \quad (\text{E.4a})$$

$$v_{(o),mix} = \left(1 - \frac{v_{(W),mix}}{v_{(o)}|_{p_{r,(o)}=1}} \right) v_{(o)} \quad (\text{E.4b})$$

b₁) Wasserdampf – Berücksichtigung von Molekularsiebeffekten:

$$\frac{v_{(W),mix}}{v_{(o),mix}|_{p_{r,(o)}=1}} = \frac{v'_{(W)}}{v_{(o)}|_{p_{r,(o)}=1}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{v_{(W),mix}}{v_{(o)}|_{p_{r,(o)}=1} - v_{(o),mix}} = \frac{v'_{(W)}}{v_{(o)}|_{p_{r,(o)}=1}} \quad \text{oder} \quad (\text{E.5a})$$

$$\frac{v_{(W),mix}}{v_{(W)}|_{p_{r,(W)}=1} + \Delta v_{\text{Sieb}} - v_{(o),mix}} = \frac{v'_{(W)}}{v_{(W)}|_{p_{r,(W)}=1} + \Delta v_{\text{Sieb}}} \quad (\text{wird in [117] nicht angegeben}) \quad (\text{E.5b})$$

$$v_{(W),mix} = \left(1 - \frac{v_{(o),mix}}{v_{(o)}|_{p_{r,(o)}=1}} \right) v'_{(W)} \quad (\text{E.5c})$$

b₂) Wasserdampf – Vernachlässigung von Molekularsiebeffekten ($\Delta v_{\text{Sieb}} = 0$):

$$v_{(W),mix} = \left(1 - \frac{v_{(o),mix}}{v_{(W)}|_{p_{r,(W)}=1}} \right) v'_{(W)} \quad (\text{E.6})$$

c) Aufgelöste Gleichungen:

$$v_{(o),mix} = \frac{v_{(o)} v_{(o)}|_{p_{r,(o)}=1} \left(v_{(o)}|_{p_{r,(o)}=1} - v'_{(W)} \right)}{\left(v_{(o)}|_{p_{r,(o)}=1} \right)^2 - \left(v_{(o)} v'_{(W)} \right)} \quad (\text{E.7a})$$

$$v_{(W),mix} = \frac{v'_{(W)} v_{(o)}|_{p_{r,(o)}=1} \left(v_{(o)}|_{p_{r,(o)}=1} - v_{(o)} \right)}{\left(v_{(o)}|_{p_{r,(o)}=1} \right)^2 - \left(v'_{(W)} v_{(o)} \right)} \quad (\text{E.7b})$$

mit: $v'_{(W)} = f(p'_{r,(W)})$ statt $v_{(W)} = f(p_{r,(W)})$

$$p'_{r,(W)} = p_{r,(W)} \left(\frac{v_{(o)}|_{p_{r,(o)}=1}}{v_{(o)}|_{p_{r,(o)}=1} - v_{(o)}} \right) \quad \left[\hat{=} \ln \left(\frac{1}{p'_{r,(W)}} \right) = \ln \left(\frac{1}{p_{r,(W)}} \right) \frac{1}{1 - v_{(o)}/v_{(o)}|_{p_{r,(o)}=1}} \right]$$

$$\text{z. B. DA-Isotherme: } v'_{(W)} = v_{(W),S} \exp \left\{ - \left[\frac{R_{\text{uni}} T}{E \left(1 - v_{(o)}/v_{(o)}|_{p_{r,(o)}=1} \right)} \ln \left(\frac{1}{p_{r,(W)}} \right) \right]^n \right\}$$

$$\Delta v_{\text{Sieb}} = \left(v_{(o)}|_{p_{r,(o)}=1} - v_{(W)}|_{p_{r,(W)}=1} \right) > 0$$

Anmerkungen: In der Originalarbeit wird in Bezug auf Wasserdampf nur Gleichung (E.5c) angegeben. Dass Forbert Molekularsiebeffekte berücksichtigt (Gleichung (E.5b)), geht aus dem Abschnitt zur Modellableitung nicht hervor. Hierfür müssen die in einem früheren Abschnitt geäußerten Überlegungen des Autors zum Mechanismus der Wasserdampfadsorption herangezogen werden (Abschnitt 3.2.4 in [117]). Dort wird dargestellt, dass einzelne Wassermoleküle nicht adsorbiert werden können, sondern immer nur größere Cluster. Diese Cluster sind laut Forbert jedoch so groß, dass sie nicht in die engsten Poren eindringen können, was zum Molekularsiebeffekt führt. Da ein derartiger Molekularsiebeffekt nach neuesten Erkenntnissen eher unwahrscheinlich ist (siehe Abschnitt 3.3), wurde Gleichung (E.6) zusätzlich angegeben. Gleichung (E.7) gilt für beide betrachteten Fälle, da das Gesamtporenvolumen, auf das die aktuell adsorbierten Volumina bezogen werden, in jedem Fall das von der organischen Komponente maximal füllbare Porenvolumen ist. Des Weiteren ist in [117] auch nicht die hier angegebene Beziehung zur Berechnung von $p'_{r,(W)}$ zu finden. Forbert gibt stattdessen eine Beziehung zur Berechnung eines „tatsächlich wirksamen“ Adsorptionspotentials $A'_{(W)}$ an: $A'_{(W)} = A_{(W)} / [1 - (v_{(o)}/v_{(o)})|_{p_{r,(o)}=1}]$. Die von Forbert angegebene Beziehung für $A'_{(W)}$ kann in den Ausdruck für $p'_{r,(W)}$ überführt werden (siehe das Beispiel der DA-Isotherme).

Auf das Modell angewandte Einkomponentenisothermenmodelle:

Anwendung durch Forbert [117] bzw. Poppe [291]

organische Komponente: modifizierte Dubinin-Astachov-Isotherme nach Eiden [103]

Wasserdampf: Gauß-Kelvin-Isotherme nach Forbert (siehe Seite 255)

Mit dem Modell untersuchte Adsorptionssysteme:

Anwendung durch Forbert [117]

Vorbeladung: mit Wasser oder mit der organischen Komponente

org. Komp.: Dichlormethan, Toluol

Aktivkohle(n): SC XII (Fa. Chemviron Carbon), C40/4 (Fa. CarboTech)

Anwendung durch Poppe [291]

Vorbeladung: mit der organischen Komponente

org. Komp.: 1,2-Dichlorethan

Aktivkohle(n): Prekolith FK 235 (Fa. Neue Aktivkohle und Umweltschutztechnik GmbH & Co.)

Anmerkungen: Poppe untersuchte die Desorption von 1,2-Dichlorethan mittels Wasserdampf. In der Arbeit des Autors findet sich kein Hinweis darauf, dass Koadsorptionmessungen durchgeführt wurden.

E.1.4 Das Modell von Stoeckli, Lavanchy und Hugi-Cleary

Fundamentals of Adsorption 6, 1998, S. 75–80 [347]

Modellannahmen bezüglich Vorbeladung und Berücksichtigung von Molekularsiebeffekten:

- Vorbeladung: keine Angabe/Einschränkung
- Molekularsiebeffekte: nicht berücksichtigt

Modellgleichungen – Koadsorption:

a) Verhältnisgleichung:

$$\frac{v_{(i),\text{mix}}}{v_{(i),\text{mix}}|_{p_{r(i)}=1}} = \frac{v_{(i)}}{v|_{p_r=1}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{v_{(i),\text{mix}}}{v|_{p_r=1} - v_{(j),\text{mix}}} = \frac{v_{(i)}}{v|_{p_r=1}} \quad (\text{E.8})$$

b) Aufgelöste Gleichung:

$$v_{(i),\text{mix}} = \frac{v_{(i)} v|_{p_r=1} (v|_{p_r=1} - v_{(j)})}{(v|_{p_r=1})^2 - (v_{(i)} v_{(j)})} \quad (\text{E.9})$$

mit: $i \neq j$ und $i, j = 1, 2$

Anmerkungen: Das Modell von Stoeckli u. a. ist eine Vereinfachung der Modelle von Forbert (siehe S. 295), von Wintgens u. a. (siehe S. 314) sowie von Doong und Yang (siehe S. 307). Ein nahezu identisches Modell, in dem zusätzlich Molekularsiebeffekte berücksichtigt sind ($v_{(i)}|_{p_{r(i)}=1} \neq v_{(j)}|_{p_{r(j)}=1}$), wurde bereits 1988 von Doong und Yang [92] veröffentlicht. Doong und Yang wandten ihr Modell jedoch nicht auf die Koadsorption von Wasserdampf und mit Wasser nichtmischbaren organischen Komponenten an Aktivkohle an. Die oben angegebenen, verallgemeinerten Modellgleichungen findet man weder in der Arbeit von Stoeckli u. a. noch in der Arbeit von Doong und Yang. In beiden Veröffentlichungen werden spezielle Einkomponentenisothermenmodelle benutzt (siehe unten). Doong und Yang weisen allerdings darauf hin, dass der Anwender auch beliebige andere Einkomponentenisothermenmodelle wählen könnte.

Auf das Modell angewandte Einkomponentenisothermenmodelle:*Anwendung innerhalb der Arbeitsgruppe von Stoeckli* [196,347,399]

organische Komponente: Dubinin-Astachov-Isotherme

Wasserdampf: Kopplung einer Dubinin-Astachov-Isotherme (Typ-I-Anteil) mit einer zweiten Dubinin-Astachov-Isotherme (Typ-V-Anteil) zur Beschreibung eines Typ-IV-Verlaufes

Anwendung durch Linders u. a. [206]

organische Komponente: Kopplung von Dubinin-Raduškevič- und Henry-Isotherme

Wasserdampf: Dubinin-Astachov-Isotherme

Mit dem Modell untersuchte Adsorptionssysteme:*Anwendung innerhalb der Arbeitsgruppe von Stoeckli*

Vorbeladung: ohne Vorbeladung [399], Wasservorbeladung [196,347]

org. Komp.: Benzen [399], 2-Chlorpropan [196,347]

Aktivkohle(n): U02 [399] und U03 [196,347] (beide Fa. Chemviron Carbon, [76])

Anwendung durch Linders u. a. [206]

Vorbeladung: mit Wasserdampf

org. Komp.: Hexafluorpropylen

Aktivkohle(n): Norit R1 (Fa. Norit)

E.1.5 Das Modell von Liger, Gransart und Bailly

Fundamentals of Adsorption 6, 1998, S. 1005–1010 [203]

(basiert auf den Modellen von Okazaki u. a. [271] bzw. Sircar und Myers [330])

Hinweis: Beim Artikel von Liger u. a. handelt es sich um eine Veröffentlichung zur Dissertation von Karine Liger [204], die im Rahmen der Literaturrecherche nicht zugänglich war. Angaben, die über das hier dargestellte hinausgehen, sind daher nicht möglich.

Modellannahmen bezüglich Vorbeladung und Berücksichtigung von Molekularsiebeffekten:

- Vorbeladung: keine Angabe/Einschränkung
- Molekularsiebeffekte: nicht berücksichtigt

Modellgleichungen – Einkomponentenadsorption aus der Gasphase (GP):

a) Organische Komponente:

Es kann eine beliebige Isothermengleichung zur Berechnung von $v_{(o),GP}$ verwendet werden.

b) Wasserdampf:

$$v_{(w)} = v_{(w),S} \int_0^{r|_{p_{r,(w)}}} f(r) dr \quad (E.10)$$

mit: $f(r)$... eine Verteilungsfunktion mit $r \in (0, \infty)$

$$r = \frac{2 \sigma_{fl,(w)} V_{m,fl,(w)} \cos \delta}{R_{uni} T \ln \left(\frac{1}{p_{r,(w)}} \right)} \quad (\text{Kelvin-Gleichung})$$

Anmerkungen: Da im Modell nicht die Benutzung einer bestimmten Verteilungsfunktion vorgeschrieben wird (man kann auch mehrere Verteilungsfunktionen miteinander koppeln; siehe [203]) und ein beliebiges Modell für die Beschreibung der Einkomponentenadsorption der organischen Komponente gewählt werden kann, wurde das Modell von Liger u. a. in die Gruppe der variablen Modelle eingeordnet. (Zusammenstellungen verschiedener Verteilungsfunktionen findet man unter anderem in [392,395].) Einige Autoren würden eventuell kritisieren, dass die Kelvin-Gleichung nicht auf die Adsorption/Kondensation in schlitzförmigen Poren angewendet werden darf (siehe hierzu z. B. [87,140]). Da der Adsorption des Wasserdampfes jedoch höchstwahrscheinlich keine schichtweise Adsorption an der Aktivkohleoberfläche zugrunde liegt, erscheint dieser Einwand nicht gerechtfertigt. Die konkreten Zahlenwerte für den Vorfaktor (hier: 2) und den Kontaktwinkel α in der Kelvin-Gleichung sind für die Berechnungen nicht von Bedeutung, da beide Zahlenwerte keinen Einfluss auf die Berechnung des Gleichgewichtszustandes haben, sondern nur für die Interpretation der Ergebnisse von Bedeutung sind (Ermittlung der Porenweitenverteilung bzw. der mittleren Porenweite; vgl. beispielsweise das GK-Modell auf Seite 255) – solange man die Werte nicht verändert, wenn man von der Einkomponenten- zur Koadsorption übergeht. Letzteres tun Liger u. a. jedoch, und zwar benutzen die Autoren im Gemischmodell einen anderen Wert für den Kontaktwinkel. Dies hat zur Folge, dass im Gemischmodell mit einer Wasserdampfisotherme gerechnet wird, deren Verlauf sich unter Umständen sehr deutlich vom Verlauf der ursprünglichen Isotherme unterscheidet; wie groß die Unterschiede sind, kann anhand der wenigen Angaben im Artikel nicht beurteilt werden. Warum die Autoren den Wert für den Kontaktwinkel verändern, wird im Artikel nicht näher erläutert.

Modellgleichungen – Adsorption aus der wässrigen Phase (WP):

Für die Vorausberechnung der Adsorption der organischen Komponente aus der wässrigen Phase nutzen Liger u. a. ein Modell von Sircar und Myers [330]. Eine Grundvoraussetzung für die Anwendbarkeit dieses Modell ist – und Liger u. a. weisen auch darauf hin –, dass die adsorbierte Phase als ideale Phase angesehen werden darf. Da in der vorliegenden Arbeit die Koadsorption nichtmischbarer Komponenten betrachtet wird, ist diese Voraussetzung nicht erfüllt. Weiterhin findet man in der Arbeit von Sircar und Myers folgende Passage:

„The next step is to predict adsorption from the vapor mixtures using the data on the pure vapor isotherms. For this purpose it is assumed that the adsorbed mixture forms an ideal adsorbed solution.“

Diese Aussage beinhaltet, dass das Modell von Sircar und Myers nur dann angewandt werden darf, wenn man das Gleichgewicht bei der *Koadsorption aus der Gasphase* mit der IAS-Theorie gut vorausberechnen kann. Bei den hier betrachteten Systemen ist dies aber nicht der Fall. Wäre die IAS-Theorie jedoch mit Erfolg anwendbar, so hätte man zu hinterfragen, warum nicht von vornherein dieses Modell zur Vorausberechnung des Koadsorptionsgleichgewichts genutzt wird. Nicht zuletzt aufgrund dieses inneren Widerspruchs sollte man das Modell von Liger u. a. in seiner derzeitigen Form nicht anwenden. Anders verhielte es sich, wenn ein Modell verfügbar wäre, mit dem man die Adsorption von unpolaren, organischen Komponente aus der wässrigen Phase zuverlässig vorausberechnen kann. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde nicht recherchiert, ob derartige Ansätze bereits publiziert wurden. Da es durchaus möglich erscheint, dass dieser Schwachpunkt des Modells in Zukunft beseitigt werden kann, sind im Folgenden auch die restlichen Modellgleichungen angegeben.

Modellgleichungen – Koadsorption:

a₁) Organische Komponente – Berechnung der Beladung:

$$v_{(o),\text{mix}} = v_{(o),\text{mix},\text{GP}} + v_{(o),\text{mix},\text{WP}} \quad (\text{E.11a})$$

$$= v_{(o),\text{GP}} (1 - \theta_{O,(W)}) + v_{(o),\text{WP}} \theta_{O,(W)} \quad (\text{E.11b})$$

a₂) Organische Komponente – Berechnung des Oberflächenbedeckungsgrades $\theta_{O,(W)}$:

$$\theta_{O,(W)} = \frac{a_{O,\text{nass}}}{a_{O,\text{max}}} \quad (\text{E.12a})$$

$$\text{mit: } a_{O,\text{nass}} = v_{(W),S} \int_0^{r|_{p_r(W)}} \frac{2}{r} f(r) dr$$

$$a_{O,\text{max}} = v_{(W),S} \int_0^{r|_{p_r(W)=1}} \frac{2}{r} f(r) dr = v_{(W),S} \int_0^{\infty} \frac{2}{r} f(r) dr$$

$$\theta_{O,(W)} = \frac{v_{(W),S} \int_0^{r|_{p_r(W)}} \frac{2}{r} f(r) dr}{v_{(W),S} \int_0^{\infty} \frac{2}{r} f(r) dr} = \frac{\int_0^{r|_{p_r(W)}} \frac{1}{r} f(r) dr}{\int_0^{\infty} \frac{1}{r} f(r) dr} \quad (\text{E.12b})$$

Anmerkungen: Die Einführung des Oberflächenbedeckungsgrades in Gleichung (E.11b) impliziert, dass im Modell keine Molekularsiebeffekte berücksichtigt werden. Für $\theta_{O,(W)} = 1$ wird $v_{(o),\text{GP,mix}} = 0$, d. h. die organische Komponente wird nicht mehr an der Adsorbensoberfläche gebunden, weil diese vollständig mit Wassermolekülen bedeckt ist. Aus diesem Grund sollte man bei der Bestimmung der Isothermenparameter die Sättigungsbeladungen $v_{(o),\text{GP}}|_{p_r=1}$ und $v_{(W),S}$ miteinander koppeln ($v_{(o),\text{GP}}|_{p_r=1} = v_{(W),S}$). Zur Berücksichtigung von Molekularsiebeffekten müsste das Modell entsprechend modifiziert werden. Bei der Berechnung der spezifischen Oberflächen $a_{O,\text{nass}}$ und $a_{O,\text{max}}$ gehen Liger u. a. davon aus, dass es sich um (beidseitig offene) zylindrische Poren handelt. Da die Mikroporen von Aktivkohlen eher schlitzförmig sind, wird man diese Annahme zurecht kritisieren. Anhand einfacher Betrachtungen zur Geometrie von Zylinder- und Schlitzporen kann man jedoch nachweisen, dass Gleichung (E.12b) auch auf die Adsorption in schlitzförmigen Poren angewandt werden darf.

b) Wasserdampf:

$$v_{(W),\text{mix}} = v_{(W)} - v_{(o),\text{mix},\text{WP}} \quad (\text{E.13a})$$

$$= v_{(W)} - (v_{(o),\text{WP}} \theta_{O,(W)}) \quad (\text{E.13b})$$

Bedeutung der Modellparameter:

| | | |
|-------------------|--------------------------|---|
| $v_{(W),S}$ | in [cm ³ /g] | ... Oberfläche der Aktivkohle, die mit Wasser bedeckt sein kann (Maximalwert); ermittelt aus der Wasserdampfisotherme |
| r | in [m] | ... Porenradius bzw. -weite |
| $\sigma_{fl,(W)}$ | in [N/m] | ... Oberflächenspannung des Wassers |
| $V_{m,fl,(W)}$ | in [m ³ /mol] | ... molares Volumen des Wassers |
| δ | in [-] | ... Kontaktwinkel (man findet in der Literatur Werte zwischen 0° und 86°) |
| $v_{(o),GP}$ | in [m ² /g] | ... Beladung der Aktivkohle mit der organischen Komponente bei der Adsorption aus der Gasphase/an einer trockenen Oberfläche |
| $v_{(o),WP}$ | in [m ² /g] | ... Beladung der Aktivkohle mit der organischen Komponente bei der Adsorption aus der wässrigen Phase bzw. an einer mit Wasser benetzten Oberfläche |
| $\theta_{O,(W)}$ | in [-] | ... Oberflächenbedeckungsgrad der Aktivkohle mit Wasser |
| $a_{O,nass}$ | in [m ² /g] | ... spezifische Oberfläche der Aktivkohle, die mit Wasser bedeckt ist; ermittelt aus der Wasserdampfisotherme |
| $a_{O,max}$ | in [m ² /g] | ... spezifische Oberfläche der Aktivkohle, die mit Wasser bedeckt sein kann (Maximalwert); ermittelt aus der Wasserdampfisotherme |

Auf das Modell angewandte Einkomponentenisothermenmodelle:

organische Komponente: keine Angabe

Wasserdampf: modifizierte Sircar-Isotherme nach Mahle und Friday (siehe Seite 258)

Mit dem Modell untersuchte Adsorptionssysteme:

Vorbeladung: keine

org. Komp.: *n*-Heptan

Aktivkohle(n): keine genauere Angabe

Anmerkungen: Liger u. a. nutzen ihr Modell nicht zur Vorausberechnung des Koadsorptionsgleichgewichts, sondern zur Berechnung der Durchbruchkurven von *n*-Heptan und Wasserdampf.

E.1.6 Das Modell von Nastaj und Ambrozek

Inzynieria Chemiczna i Procesowa 22/3D (2001), S. 995–1000 [245]

Modellannahmen bezüglich Vorbeladung und Berücksichtigung von Molekularsiebeffekten:

- Vorbeladung: mit Wasserdampf
- Molekularsiebeffekte: keine Angabe/Einschränkung

Modellgleichungen – Koadsorption:

a) Wasserdampf:

$$v_{(W),\text{mix}} = \begin{cases} v_{(W)} - \Delta v_{(W)} & , \quad \Delta v_{(W)} \geq 0 \\ v_{(W)} & , \quad \Delta v_{(W)} < 0 \end{cases} \quad (\text{E.14a})$$

mit dem empirischen Term

$$\Delta v_{(W)} = (v_{(o)} + v_{(W)}) \left[1 - \lg \left(\frac{p_{(o)}}{p_{(W)} + p_{(o)}} \right) \lg \left(\frac{p_{S,(W)}}{p_{S,(o)} + p_{S,(W)}} \right) \right] \quad (\text{E.14b})$$

b₁) Organische Komponente – Verhältnisgleichung:

$$\frac{v_{(o),\text{mix}}}{v_{(o),\text{mix}}|_{p_{r,(o)}=1}} = \frac{v_{(o)}}{v_{(o)}|_{p_{r,(o)}=1}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{v_{(o),\text{mix}}}{v_{(o)}|_{p_{r,(o)}=1} - v_{(W),\text{mix}}} = \frac{v_{(o)}}{v_{(o)}|_{p_{r,(o)}=1}} \quad (\text{E.15a})$$

b₂) Organische Komponente – aufgelöste Gleichung:

$$v_{(o),\text{mix}} = v_{(o)} \left(1 - \frac{v_{(W),\text{mix}}}{v_{(o)}|_{p_{r,(o)}=1}} \right) = \begin{cases} v_{(o)} \left(1 - \frac{v_{(W)} - \Delta v_{(W)}}{v_{(o)}|_{p_{r,(o)}=1}} \right) & , \quad \Delta v_{(W)} \geq 0 \\ v_{(o)} \left(1 - \frac{v_{(W)}}{v_{(o)}|_{p_{r,(o)}=1}} \right) & , \quad \Delta v_{(W)} < 0 \end{cases} \quad (\text{E.15b})$$

b₃) Organische Komponente – Grenzbedingung für $\Delta v_{(W)} \geq 0$:

$$p_{(o)} \geq p_{(o)}^{\text{Grenz}} = p_{(W)} \frac{10^x}{1 - 10^x} \quad \text{mit} \quad x = \frac{1}{\lg(p_{S,(W)}/(p_{S,(o)} + p_{S,(W)}))} \quad (\text{E.16})$$

Man beachte: unterhalb $p_{(o)}^{\text{Grenz}}$ wird die Adsorption des Wasserdampfes nicht durch die Adsorption der organischen Komponente beeinflusst!

Anmerkungen: Der empirische Term $\Delta v_{(W)}$ ist eine Modifizierung einer in den Arbeiten von Lodewyckx und Vansant [210,212] angegebenen Beziehung. Letztgenannte Autoren nutzten die von ihnen abgeleitete Gleichung für die Vorausberechnung des Durchbruchverhaltens verschiedener organischer Komponenten bei deren Adsorption an was-servorbeladener bzw. nichtvorbeladener Aktivkohle aus trockenen und feuchten Luftströmen.

Auf das Modell angewandte Einkomponentenisothermenmodelle:

organische Komponente: Dubinin-Astachov-Isotherme

Wasserdampf: DS-2-Isotherme (siehe Seite 209)

Mit dem Modell untersuchte Adsorptionssysteme:

Anwendung auf die Daten von Ripperger [303–305]

Vorbeladung: ohne

org. Komp.: Toluol

Aktivkohle(n): keine genauere Angabe

E.1.7 Das Modell von Gao, Wang, Ye und Tan

Journal of Chemical Industry and Engineering (China) 52 (2001) 4, S. 357-362 [121]
(in Chinesisch)

Modellannahmen bezüglich Vorbeladung und Berücksichtigung von Molekularsiebeffekten:

- Vorbeladung: keine Angabe/Einschränkung
- Molekularsiebeffekte: keine Angabe/Einschränkung

E.1.7.1 Formulierung in der Originalarbeit

Modellgleichungen – Einkomponentenadsorption:

a) Organische Komponente:

$$v_{(o)} = v_{(o),S} \exp \left\{ - \underbrace{\left[\frac{R_{\text{uni}} T}{E_{(o)}} \ln \left(\frac{1}{p_{r,(o)}} \right) \right]^2}_{\text{Dubinin-Raduskevič-Isotherme}} \right\} \quad (\text{E.17})$$

b) Wasserdampf:

Es kann eine beliebige Isothermengleichung zur Berechnung von $v_{(w)}$ angewandt werden.

Modellgleichungen – Koadsorption:

a) Organische Komponente:

$$v_{(o),\text{mix}} = (v_{(o),S} - A_{\text{KA}} v_{(w)}) \exp \left\{ - B_{\text{KA}} \left[\frac{R_{\text{uni}} T}{E_{(o)}} \ln \left(\frac{1}{p_{r,(o)}} \right) \right]^2 \right\} \quad \text{bzw.} \quad (\text{E.18a})$$

$$= (v_{(o),S} - A_{\text{KA}} v_{(w)}) \exp \left\{ - \left[\frac{R_{\text{uni}} T}{E'_{(o)}} \ln \left(\frac{1}{p_{r,(o)}} \right) \right]^2 \right\} \quad (\text{E.18b})$$

$$\text{mit: } A_{\text{KA}} = \frac{1}{(1 + \theta_{(o)})^4}$$

$$\text{mit: } \theta_{(o)} = \frac{v_{(o)}}{v_{(o),S}} \left(= \exp \left\{ - \left[\frac{R_{\text{uni}} T}{E_{(o)}} \ln \left(\frac{1}{p_{r,(o)}} \right) \right]^2 \right\} \right)$$

$$B_{\text{KA}} = \left[1 + (p_{r,(w)})^4 \right]$$

$$E'_{(o)} = \frac{E_{(o)}}{\sqrt{B_{\text{KA}}}}$$

b) Wasserdampf:

Die Wasserdampfadsorption wird in der Originalarbeit nicht betrachtet.

Anmerkungen: Gleichung (E.18b) wurde zusätzlich angegeben, um zu verdeutlichen, dass der Term B_{KA} als Modifizierung der Adsorptionsenergie $E_{(o)}$ interpretiert werden kann. Der Zahlenwert für die modifizierte Adsorptionsenergie $E'_{(o)}$ nimmt mit steigender relativer Feuchte ab, weil erstens für B_{KA} nur Werte größer eins möglich sind, zweitens der Zahlenwert von B_{KA} allein von der relativen Feuchte abhängt und drittens dieser Wert um so größer ist, je höher die Feuchte ist. Eine derartige Abnahme der charakteristischen Energie wird in der Regel als Verschiebung der mittleren Porenweite hin zu höheren Werten interpretiert (vgl. hierzu Anhang C.1.4.2). Steigt die relative Feuchte, sind demnach engere Poren für die organische Komponente nicht mehr zugänglich.

Bedeutung der Modellparameter:

Modell für die organische Komponente (DR-Isotherme)

$v_{(o),S}$ in [cm³/g] ... Maximalbeladung (Poren-/Volumenfüllung)

$E_{(o)}$ in [J/mol] ... (Adsorptions)Energie

Gemischmodell für die organische Komponente (zusätzliche Parameter)

A_{KA} in [-] ... Korrekturfaktor zur Berücksichtigung des Einflusses der Adsorption der organischen Komponente auf die Adsorption des Wasserdampfes

B_{KA} in [-] ... Korrekturfaktor zur Berücksichtigung des Einflusses der Adsorption des Wasserdampfes auf die Zugänglichkeit des Porensystems für die organische Komponente

Mit dem Modell untersuchte Adsorptionssysteme:

Vorbeladung: unbekannt, da Text in Chinesisch

org. Komp.: Benzen, Toluol, Chloroform

Aktivkohle(n): unbekannt, da Text in Chinesisch

E.1.7.2 Verallgemeinerung des Modells

Im verallgemeinerten Modell kann für die Beschreibung der Daten der jeweiligen Einkomponentenadsorption eine beliebige Isothermengleichung gewählt werden. Die hier angegebene Verallgemeinerung soll vor allem verdeutlichen, dass eine enge Verwandtschaft zu den Modellen von Forbert (S. 295), Stoeckli u. a. (S. 297), Doong und Yang (S. 307) sowie Wintgens u. a. (S. 314) besteht und dass mit dem Modell auch die Wasserdampfpartialbeladung bei der Koadsorption vorausberechnet werden kann.

Modellgleichungen – Koadsorption:

a₁) Organische Komponente – Verhältnisgleichung:

$$\frac{v_{(o),mix}}{v_{(o),mix}|_{p_{r,(o)}=1}} = \frac{v'_{(o)}}{v_{(o)}|_{p_{r,(o)}=1}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{v_{(o),mix}}{v_{(o)}|_{p_{r,(o)}=1} - v_{(W),mix}} = \frac{v'_{(o)}}{v_{(o)}|_{p_{r,(o)}=1}} \quad (\text{E.19a})$$

a₂) Organische Komponente – aufgelöste Gleichung:

$$v_{(o),mix} = \left(1 - \frac{v_{(W),mix}}{v_{(o)}|_{p_{r,(o)}=1}} \right) v'_{(o)} \quad (\text{E.19b})$$

mit: $v'_{(o)} = f(p'_{r,(o)})$ statt $v_{(o)} = f(p_{r,(o)})$

$$p'_{r,(o)} = p_{r,(o)} \sqrt{1+(p_{r,(w)})^4} \quad \left[= p_{r,(o)} \sqrt{B_{KA}} \hat{=} \ln \left(\frac{1}{p'_{r,(o)}} \right) = \ln \left(\frac{1}{p_{r,(o)}} \right) \sqrt{B_{KA}} \right]$$

$$\text{z. B. DR-Isotherme (vgl. oben): } v'_{(o)} = v_{(o),S} \exp \left\{ - \left[\frac{R_{uni} T}{E_{(o)}} \ln \left(\frac{1}{p_{r,(o)}} \right) \sqrt{B_{KA}} \right]^2 \right\}$$

b) Wasserdampf – aufgelöste Gleichung:

$$v_{(W),\text{mix}} = \frac{v_{(W)}}{\left(1 + \frac{v_{(O)}}{v_{(O)}|_{p_{r,(O)}=1}}\right)^4} \quad (\text{entspricht } A_{KA} v_{(W)} \text{ in Gleichung (E.18))} \quad (\text{E.20})$$

Anmerkungen: Die DR-Isotherme wurde in Gleichung (E.19b) als Beispiel gewählt, um den Übergang zu der von Gao u. a. angegebenen Berechnungsgleichung zu verdeutlichen. In Kombination mit Gleichung (E.20) und unter Beachtung des bei Anwendung der DR-Isotherme geltenden Zusammenhangs $v_{(O)}|_{p_{r,(O)}=1} = v_{(O),S}$ kann man Gleichung (E.19b) in Gleichung (E.18a) umformen.

E.2 Gemischmodelle mit Einschränkungen bei der Wahl der Einkomponentenisothermenmodelle

Die Darstellung der einschränkenden Gemischmodelle enthält jeweils folgende Angaben:

- **Modellannahmen:**

Ebenso wie in Tabelle E.1 sind Angaben zur Berücksichtigung einer möglichen Vorbeladung und zur Berücksichtigung von Molekularsiebeffekten enthalten. Die Angaben beziehen sich auf die Aussagen in den Originalarbeiten.

- **Modellgleichungen:**

- Einkomponentenadsorption:

Neben der Wiedergabe der Einkomponentenisothermenmodelle wird hier auch auf die Kopplungs- und Nebenbedingungen eingegangen, die bei der Bestimmung der Modellparameter einzuhalten sind.

- Koadsorption

- **Bedeutung der Modellparameter:**

Zusätzlich zur Bedeutung der Modellparameter wird dargestellt, welche Maßeinheiten den Parametern zugeordnet sind. Alle Angaben basieren auf der Annahme, dass der Druck als Relativdruck (dimensionslose Größe) und die Beladung als adsorbiertes Volumen (Angabe in $[\text{cm}^3/\text{g}]$) verwendet werden. Außerdem wird davon ausgegangen, dass die universelle Gaskonstante R_{uni} in $[\text{J}/(\text{mol K})]$ und die Temperatur T in $[\text{K}]$ eingesetzt werden. Beide Größen sind aufgrund der Anwendung der Polányi'schen Adsorptionstheorie in allen Einkomponentenisothermenmodellen enthalten.

- **Bisher untersuchte Adsorptionssysteme:**

Angaben zur Vorbeladung und zu den verwendeten organischen Komponenten sind ebenso zu finden wie Angaben zu den eingesetzten Aktivkohlen. Dabei wird sowohl auf die Original- als auch auf die Folgeliteratur eingegangen.

Darüber hinaus werden – sofern erforderlich – Anmerkungen zu den einzelnen Punkten gemacht, die nähere Informationen, Hinweise oder aber Kritik zum theoretischen Hintergrund enthalten.

E.2.1 Das Modell von Doong und Yang

AICHe Symposium Series Nr. 259, 83 (1987), S. 87-97 [91]

Modellannahmen bezüglich Vorbeladung und Berücksichtigung von Molekularsiebeffekten:

- Vorbeladung: keine Angabe/Einschränkung
- Molekularsiebeffekte: berücksichtigt (siehe erste Anmerkung)

Modellgleichungen – Einkomponentenadsorption:

a) Organische Komponente:

$$v_{(o)} = v_{mi,(o),S} \exp \left\{ - \left(\frac{R_{uni} T}{E_{(o)}} \right)^2 \left\{ \left[\ln \left(\frac{1}{p_{r,(o)}} \right) \right]^2 - \left[\ln \left(\frac{1}{h_{r,(o)}} \right) \right]^2 \right\} \right\} \quad (E.21a)$$

modifizierte Dubinin-Raduškevič-Isotherme

$$= v_{mi,(o),S} \exp \left\{ \left[\frac{R_{uni} T}{E_{(o)}} \ln \left(\frac{1}{h_{r,(o)}} \right) \right]^2 \right\} \exp \left\{ - \left[\frac{R_{uni} T}{E_{(o)}} \ln \left(\frac{1}{p_{r,(o)}} \right) \right]^2 \right\} \quad (E.21b)$$

$$= v_{(o),S} \exp \left\{ - \left[\frac{R_{uni} T}{E_{(o)}} \ln \left(\frac{1}{p_{r,(o)}} \right) \right]^2 \right\} \quad (E.21c)$$

Dubinin-Raduškevič-Isotherme

$$\text{mit: } v_{(o),S} = v_{mi,(o),S} \exp \left\{ \left[\frac{R_{uni} T}{E_{(o)}} \ln \left(\frac{1}{h_{r,(o)}} \right) \right]^2 \right\}$$

Anmerkung: Bei einer Anpassung der Daten der Einkomponentenadsorption muss Gleichung (E.21c) verwendet werden, da Gleichung (E.21a) überparametrisiert ist. Nach Angaben von Doong und Yang wurde das obige Modell von Dubinin und Mitarbeitern vorgeschlagen. Da die entsprechenden Originalarbeiten nicht zur Verfügung standen, konnte nicht geklärt werden, welche Überlegungen der Entwicklung der modifizierten DR-Isotherme zugrunde liegen; eine ausführliche Diskussion des Modells erscheint somit wenig sinnvoll. Auf ein spezielles Problem sei an dieser Stelle trotzdem hingewiesen. Doong und Yang geben an – und berufen sich dabei auf die Arbeiten von Dubinin und Mitarbeitern –, dass der Wert für das Mikroporenvolumen $v_{mi,(o),S}$ nicht adsorptiv- sondern nur adsorbensabhängig ist. Da der Wert von $h_{r,(o)}$ nicht größer als eins werden kann ($h_{r,(o)}$: Relativdruck, bei dem die Mikroporen/Mesoporen-Hysteresis auftritt), muss der Zahlenwert für den Exponentialterm, in welchem $h_{r,(o)}$ enthalten ist, stets größer oder gleich eins sein. Hat man für zwei unterschiedliche Adsorptive zwei unterschiedliche Werte für $h_{r,(o)}$ bestimmt (oder vorgegeben), so resultieren zwei unterschiedliche Werte für das Gesamtporenvolumen $v_{(o),S}$. Diesen Unterschied könnte man an und für sich als „Molekularsiebeffekt“ interpretieren. Allerdings tritt der Effekt – anders als zu erwarten – nicht im Bereich der Mikroporenfüllung ($v_{mi,(o),S,1} = v_{mi,(o),S,2}$) sondern im Bereich der Mesoporenfüllung auf. Der phänomenologische Hintergrund des Modells ist daher in Frage zu stellen (s. a. nächste Anmerkung).

b₁) Wasserdampf:

$$v_{(w)} = \begin{cases} \frac{s_{fG} (K'_{Cl} p_{r,(w)})}{1 - (K'_{Cl} p_{r,(w)})} \frac{1 - [(1+m)(K'_{Cl} p_{r,(w)})^m] + [m(K'_{Cl} p_{r,(w)})^{(m+1)}]}{1 - (K'_{Cl} p_{r,(w)})^{(m+1)}}, & p_{r,(w)} < 0,6 \\ v_{mi,(w),S} \exp \left\{ - \left[\frac{R_{uni} T}{E_{(w)}} \ln \left(\frac{1}{p_{r,(w)}} \right) \right]^2 \right\}, & p_{r,(w)} \geq 0,6 \end{cases} \quad (E.22a)$$

DS-IRC-Isotherme

Dubinin-Raduškevič-Isotherme

bzw.

$$v_{(W)} = \begin{cases} \underbrace{v_{\text{mi},(W),S} \exp \left\{ - \left[\frac{R_{\text{uni}} T}{E_{(W)}} \ln \left(\frac{\gamma|_{p_{r,(W)}}}{p_{r,(W)}} \right) \right]^2 \right\}}_{\text{modifizierte Dubinin-Raduškevič-Isotherme}}, & p_{r,(W)} < 0,6 \\ \underbrace{v_{\text{mi},(W),S} \exp \left\{ - \left[\frac{R_{\text{uni}} T}{E_{(W)}} \ln \left(\frac{1}{p_{r,(W)}} \right) \right]^2 \right\}}_{\text{Dubinin-Raduškevič-Isotherme (mit } \gamma=1)}, & p_{r,(W)} \geq 0,6 \end{cases} \quad (\text{E.22b})$$

$$\text{mit: } \gamma|_{p_{r,(W)}} = p_{r,(W)} \exp \left\{ \left(\frac{E_{(W)}}{R_{\text{uni}} T} \right) \left[- \ln \left(\frac{v_{(W),\text{DS-1RC}}|_{p_{r,(W)}}}{v_{\text{mi},(W),S}} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \right\}$$

b₂) Bedingung für den Übergang von der DS-1RC- zur DR-Isotherme (nicht angegeben in [91]):

$$v_{(W),\text{DR}}|_{p_{r,(W)}=0,6} = v_{(W),\text{DS-1RC}}|_{p_{r,(W)}=0,6} \quad (\text{E.23a})$$

$$v_{\text{mi},(W),S} = \frac{v_{(W),\text{DS-1RC}}|_{p_{r,(W)}=0,6}}{\exp \left\{ - \left[\frac{R_{\text{uni}} T}{E_{(W)}} \ln \left(\frac{1}{0,6} \right) \right]^2 \right\}} \quad (\text{E.23b})$$

Anmerkung: In der Originalarbeit wird statt der DS-1RC-Isotherme (siehe S. 216) die DS-2-Isotherme (siehe S. 209) angegeben. Das DS-1RC-Modell wird hier verwendet, weil sich mit diesem Modell die experimentellen Daten besser beschreiben lassen als mit dem DS-2-Modell (vgl. Abschnitt 3.4.7.1); anstelle der beiden genannten Modelle könnte man aber auch ein beliebiges anderes Isothermenmodell wählen. Die Festlegung für den Übergang von der DS-1RC- zur DR-Isotherme ($p_{r,(W)}=0,6$) entspricht den Angaben von Doong und Yang. Prinzipiell wäre es möglich den „Übergangsrelativdruck“ als Anpassungsparameter zu behandeln, um eine genauere Beschreibung der Messdaten zu ermöglichen; in der vorliegenden Arbeit wurde diese Möglichkeit nicht berücksichtigt. Die Verwendung der (nichtmodifizierten) DR-Isotherme steht in Übereinstimmung mit den Angaben von Doong und Yang. Es wird zwar im Text nicht explizit betont, dass für Wasserdampf nicht die weiter oben dargestellte Dubinin'sche Modifikation der DR-Isotherme anzuwenden ist, man kann der Veröffentlichung jedoch entnehmen, dass $h_{r,(W)}$ von den Autoren generell gleich eins gesetzt wurde. Hieraus ergibt sich, dass $v_{\text{mi},(W),S} = v_{(W),S}$ sein muss. Diese Festlegung impliziert weiterhin – und die Autoren weisen auch darauf hin –, dass der Wasserdampf nicht in den Mesoporen adsorbiert werden kann. (Die Festlegung lässt hingegen nicht den Schluss zu, dass nur mikroporöse Aktivkohlen betrachtet werden, denn in diesem Falle hätte man für alle Adsorptive $h_{r,(i)} = 1$ setzen müssen.) Wichtig ist außerdem, dass es erst durch die Festlegung $h_{r,(W)} = 1$ möglich wird, den Zahlenwert für $h_{r,(o)}$ eindeutig zu bestimmen (siehe unten); in der Originalarbeit wird auf diesen Umstand nicht hingewiesen. Der Vollständigkeit halber sei angefügt, dass die modifizierte DR-Isotherme von Rozwadowski u. a. [308] vorgeschlagen und zur Beschreibung der Adsorption polarer Stoffe an Aktivkohle genutzt wurde. Für die Berechnungen wird Gleichung (E.22b) nicht benötigt. Die Beziehung wird hier angegeben, um die Einführung und Bedeutung des Terms ($p_{r,(W)}^0/\gamma^0$) bei den Modellgleichungen zur Koadsorption zu veranschaulichen (siehe unten).

c) Kopplungsbedingung - Ausschließung von Molekularsiebeffekten im Bereich der Mikroporenfüllung (Annahme in [91]); Berechnung des Zahlenwertes für $h_{r,(o)}$:

$$v_{\text{mi},S} = v_{\text{mi},(o),S} = v_{\text{mi},(W),S} \quad (\text{E.24a})$$

$$v_{\text{mi},S} = \frac{v_{(o),S}}{\exp \left\{ \left[\frac{R_{\text{uni}} T}{E_{(o)}} \ln \left(\frac{1}{h_{r,(o)}} \right) \right]^2 \right\}} \quad (\text{E.24b})$$

$$h_{r,(o)} = \exp \left\{ - \left(\frac{E_{(o)}}{R_{\text{uni}} T} \right) \left[\ln \left(\frac{v_{(o),S}}{v_{\text{mi},S}} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (\text{E.24c})$$

d) Nebenbedingung - Konsequenz der Ausschließung von Molekularsiebeffekten im Bereich der Mikroporenfüllung:

$$v_{(o),S} \geq v_{mi,S} \quad (\text{folgt aus: } h_{r,(o)} \leq 1 \quad \text{und} \quad v_{mi,S} = v_{mi,(o),S} = v_{mi,(W),S}) \quad (\text{E.25})$$

Anmerkung: Die Notwendigkeit der Einhaltung der Nebenbedingung hat zur Folge, dass zuerst die Anpassung für die Daten der Einkomponentenadsorption des Wasserdampfes durchgeführt werden sollte. Ermittelt man in der darauf folgenden Anpassung des modifizierten DR-Modells (Gleichung (E.21a)) an die Daten der Einkomponentenadsorption der organischen Komponente(n) für $h_{r,(o)}$ den Wert eins ($v_{(o),S} = v_{mi,(o),S}$), dann sollte – wie in der vorliegenden Arbeit – eine gekoppelte, simultane Anpassung mit Nebenbedingungen erfolgen.

Modellgleichungen – Koadsorption:

a₁) Organische Komponente – wie in der Originalarbeit:

$$v_{(o),mix} = (v_{mi,S} - v_{(W),mix}) \exp \left(- \left(\frac{R_{uni} T}{E_{(o)}} \right)^2 \left\{ \left[\ln \left(\frac{1}{p_{r,(o)}} \right) \right]^2 - \left[\frac{\ln \left(\frac{1}{h_{r,(o)}} \right)}{1 - \frac{p_{r,(W)}^0}{\gamma^0}} \right]^2 \right\} \right) \quad (\text{E.26a})$$

a₂) Organische Komponente – Umformung:

$$v_{(o),mix} = \left(1 - \frac{v_{(W),mix}}{v_{mi,S}} \right) v'_{(o)} \quad (\text{E.26b})$$

$$\text{mit: } v'_{(o)} = v'_{(o),S} \exp \left\{ - \left[\frac{R_{uni} T}{E_{(o)}} \ln \left(\frac{1}{p_{r,(o)}} \right) \right]^2 \right\} \quad (\text{E.26c})$$

$$\text{mit: } v'_{(o),S} = v_{mi,S} \exp \left\{ \left[\frac{R_{uni} T}{E_{(o)}} \frac{\ln \left(\frac{1}{h_{r,(o)}} \right)}{1 - \frac{p_{r,(W)}^0}{\gamma^0}} \right]^2 \right\},$$

$$\frac{p_{r,(W)}^0}{\gamma^0} = \exp \left\{ - \left(\frac{E_{(W)}}{R_{uni} T} \right) \left[- \ln \left(\frac{v_{(W),mix}}{v_{mi,(W),S}} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \right\}$$

Anmerkung: Die Umformung wurde angegeben, um die Auswirkungen der Modifizierung von $h_{r,(o)}$ zu veranschaulichen. Da der Term $(p_{r,(W)}^0/\gamma^0)$ keinesfalls größer als eins werden kann, muss der modifizierte Exponentialterm, in dem $h_{r,(o)}$ enthalten ist, immer einen größeren Wert liefern als der nichtmodifizierte Exponentialterm. Hieraus ergibt sich, dass man unter bestimmten Voraussetzungen für den Fall der Koadsorption eine im Vergleich zur Einkomponentenadsorption höhere Partialbeladung bezüglich der organischen Komponente berechnet. Für die Koadsorption von Wasserdampf und mit Wasser nichtmischbaren Komponenten wurde ein derartiges Verhalten bisher noch nicht beobachtet, so dass Theorie und Experiment nicht in Übereinstimmung stehen.

b) Wasserdampf:

$$v_{(W),mix} = \left(1 - \frac{v_{(o),mix}}{v_{mi,S}} \right) v_{(W)} \quad (\text{E.27})$$

Anmerkung: Das Gleichungssystem kann nur iterativ gelöst werden. Ein entsprechender Programmablaufplan ist in Abbildung E.2 auf Seite 311 wiedergegeben. Kritisch ist anzumerken, dass die Berechnungsmethode nicht in jedem Fall konvergiert; innerhalb der Iterationsschleife berechnet man unter bestimmten Bedingungen negative (Wasserdampf-)Partialbeladungen. Für $h_{r,(o)} = 1$ geht das Modell von Doong und Yang in das Modell von Stoekli u. a. über (siehe Anhang E.1.4, S. 297); letztgenanntes Modell erfordert keine Iteration.

Bedeutung der Modellparameter:*Modell für die organische Komponente (modifizierte DR-Isotherme)*

$v_{(o),S}$ in [cm^3/g] ... Maximalbeladung (Poren-/Volumenfüllung der Mikro- und Mesoporen)

$v_{\text{mi},(o),S}$ in [cm^3/g] ... maximale Mikroporenbeladung (Poren-/Volumenfüllung)

$E_{(o)}$ in [-] ... (Adsorptions-)Energie

$h_{r,(o)}$ in [-] ... Relativdruck bei dem die Mikro-/Mesoporen-Hysterese beginnt

Modell für Wasserdampf (Kopplung von DS-IRC-, DR- und modifizierter DR-Isotherme)

s_{fg} in [cm^3/g] ... Konzentration an PAC (in Volumeneinheiten)

K'_{Cl} in [-] ... Gleichgewichtskonstante der Bindung von Wassermolekülen untereinander

m in [-] ... Anzahl der Wassermoleküle pro Cluster (statistisches Mittel)

$v_{\text{mi},(W),S}$ in [cm^3/g] ... Maximalbeladung (Poren-/Volumenfüllung der Mikroporen; eine Adsorption des Wasserdampfes in den Meso- und Makroporen wird von Doong und Yang ausgeschlossen)

$E_{(W)}$ in [J/mol] ... (Adsorptions-)Energie

γ in [-] ... Aktivitätskoeffizient, durch den Unterschiede hinsichtlich der Assoziation von polaren Molekülen in der adsorbierten und der kondensierten Phase berücksichtigt werden; den Publikationen von Rozwadowski und Mitarbeitern [308,309] ist zu entnehmen, dass für γ sowohl Werte größer oder gleich eins als auch Werte kleiner eins zulässig sind.

Mit dem Modell untersuchte Adsorptionssysteme:*Anwendung auf die Daten von Okazaki [271] durch Doong und Yang [91]*

Vorbeladung: keine

org. Komp.: Benzen, Toluol

Aktivkohle(n): Shirasagi S (mikroporös), HG I-780 (mikro-/mesoporös)

Anwendung durch Forbert [117]

Vorbeladung: mit Wasser oder mit der organischen Komponente

org. Komp.: Dichlormethan, Toluol

Aktivkohle(n): SC XII (Fa. Chemviron Carbon), C40/4 (Fa. CarboTech)

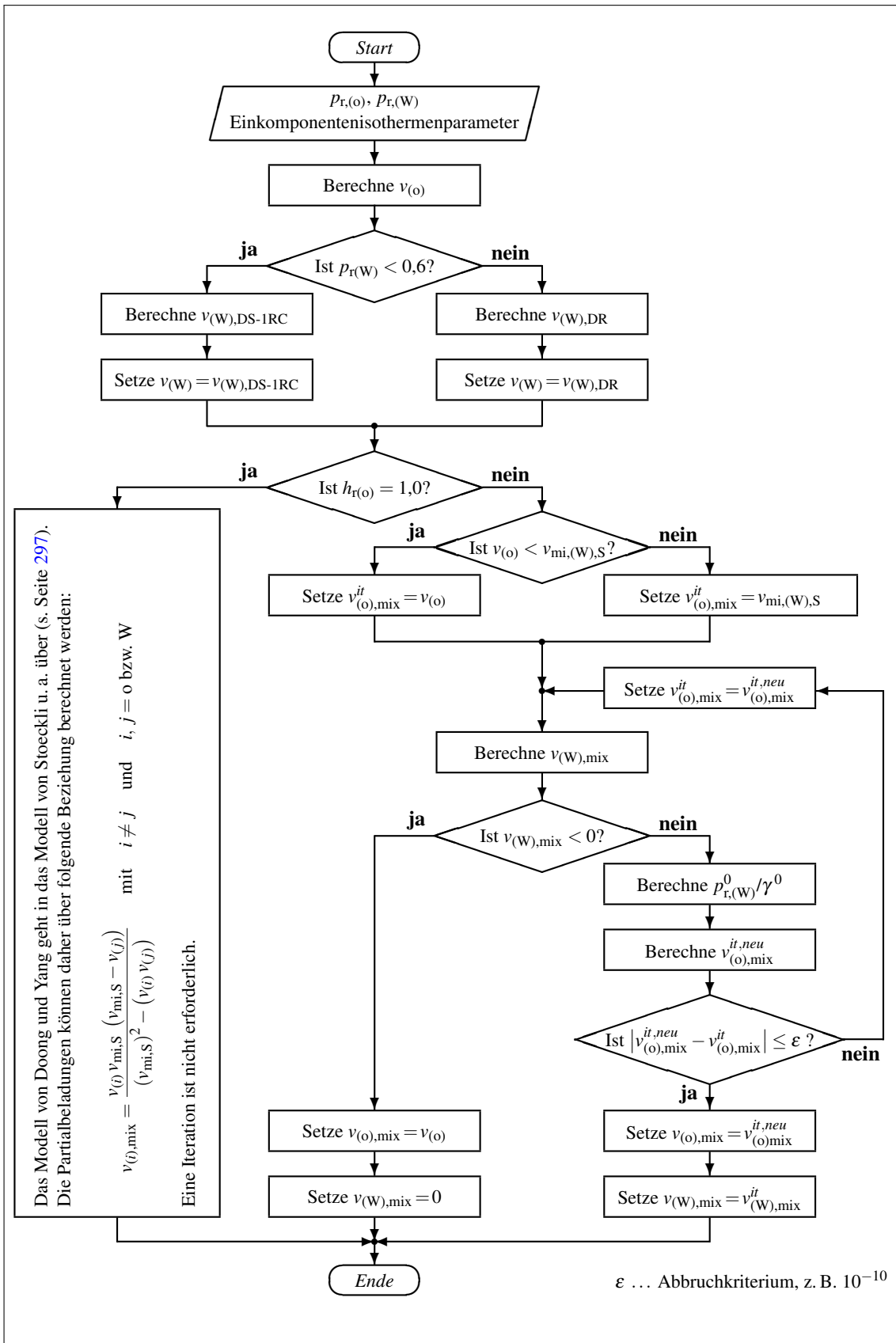


Abbildung E.2. Programmablaufplan für Berechnungen mit dem Gemischmodell von Doong und Yang

E.2.2 Das Modell von Jędrzejak und Jabłoński

Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly 119 (1988), S. 187-194 [161]

Modellannahmen bezüglich Vorbeladung und Berücksichtigung von Molekularsiebeffekten:

- Vorbeladung: keine Angabe/Einschränkung
- Molekularsiebeffekte: keine Angabe

Modellgleichungen – Einkomponentenadsorption:

a) Organische Komponente:

$$v_{(o)} = \underbrace{v_{(o),m} \frac{b_{L,(o)} p_{r,(o)}}{1 + b_{L,(o)} p_{r,(o)}}}_{\text{Langmuir-Isotherme}} \quad (\text{E.28})$$

b) Wasserdampf:

$$v_{(w)} = \begin{cases} \underbrace{v_{(w),m} b_{H,(w)} p_{r,(w)}}_{\text{Henry-Isotherme}}, & p_{r,(w)} \leq p_{r,(w),C} \\ v_{(w),m} b_{H,(w)} p_{r,(w)} + \dots \\ \dots + v_{(w),C} \exp \left\{ - \left[\frac{R_{\text{uni}} T}{E_{(w)}} \ln \left(\frac{1 - p_{r,(w),C}}{p_{r,(w)} - p_{r,(w),C}} \right) \right]^2 \right\}, & p_{r,(w)} > p_{r,(w),C} \end{cases} \quad (\text{E.29})$$

modifizierte Dubinin-Raduskevič-Isotherme

Anmerkung: Die angegebene Henry-Isotherme wurde von Jędrzejak und Jabłoński für die schichtweise Adsorption von Wassermolekülen in *unendlich* vielen Schichten abgeleitet. Die modifizierte DR-Isotherme stammt von Ripperger [303, 305]. Zu erwähnen ist, dass Jędrzejak und Jabłoński die von Ripperger angegebenen Werte für die Parameter $v_{(w),C}$, $E_{(w)}$ und $p_{r,(w),C}$ übernehmen; die in [161] angegebenen Werte wurden *nicht* mittels Regressionsrechnung bestimmt.

c) Kopplungsbedingungen:

(I). Gleiche Monoschichtkapazitäten; ausgedrückt über das Adsorbatvolumen (Annahme in [161])

$$v_m = v_{(w),m} = v_{(o),m} \quad (\text{E.30})$$

(II). Ausschließung von Molekularsiebeffekten (nicht angegeben in [161])

$$v_{(o)}|_{p_{r,(o)}=1} = v_{(w)}|_{p_{r,(w)}=1} \quad (\text{E.31a})$$

$$v_m \frac{b_{L,(o)}}{1 + b_{L,(o)}} = v_m b_{H,(w)} + v_{(w),C} \quad (\text{E.31b})$$

$$v_m = \frac{v_{(w),C}}{\frac{b_{L,(o)}}{1 + b_{L,(o)}} - b_{H,(w)}} \quad (\text{E.31c})$$

Anmerkung: Die erste Kopplungsbedingung ist zwingend notwendig; ohne sie wären die Parameter $v_{(w),m}$ und $b_{H,(w)}$ nicht eindeutig bestimmbar. Die zweite Kopplungsbedingung wird in der Originalarbeit nicht berücksichtigt. Geht man jedoch – wie in der vorliegenden Arbeit – davon aus, dass keine Molekularsiebeffekte auftreten, beiden Adsorptiven also das gleiche Porenvolumen zugänglich ist, so muss man die Kopplung einführen. Im Rahmen der theoretischen Arbeiten war festzustellen, dass dies in der Regel zu einer deutlich schlechteren Wiedergabe der experimentellen Daten der Einkomponentenadsorption führt und dass die Vorausberechnung der Partialbeladungen für den Fall der Koadsorption weniger gut gelingt.

Modellgleichungen – Koadsorption:

a) Organische Komponente:

$$v_{(o),\text{mix}} = v_{(o),\text{m}} \frac{b_{L,(o)} p_{r,(o)} (1 - b_{H,(W)} p_{r,(W)})}{1 + b_{L,(o)} p_{r,(o)} (1 - b_{H,(W)} p_{r,(W)})} \quad (\text{E.32})$$

b) Wasserdampf:

$$v_{(W),\text{mix}} = \begin{cases} \frac{v_{(W),\text{m}} b_{H,(W)} p_{r,(W)}}{1 + b_{L,(o)} p_{r,(o)} (1 - b_{H,(W)} p_{r,(W)})} & , p_{r,(W)} \leq p_{r,(W),C} \\ \frac{v_{(W),\text{m}} b_{H,(W)} p_{r,(W)}}{1 + b_{L,(o)} p_{r,(o)} (1 - b_{H,(W)} p_{r,(W)})} + \dots \\ \dots + \frac{v_{(W),C} \exp \left\{ - \left[\frac{R_{\text{uni}} T}{E_{(W)}} \ln \left(\frac{1 - p_{r,(W),C}}{p_{r,(W)} - p_{r,(W),C}} \right) \right]^2 \right\}}{1 + b_{L,(o)} p_{r,(o)} (b_{H,(W)} p_{r,(W)})} & , p_{r,(W)} > p_{r,(W),C} \end{cases} \quad (\text{E.33})$$

Anmerkung: Forbert weist in seiner Arbeit [117] zurecht darauf hin, dass das Modell – vom phänomenologischen Standpunkt aus betrachtet – den experimentellen Beobachtungen widerspricht, da durch Gleichung (E.32) beschrieben wird, dass die Adsorption des Lösungsmittels allein aufgrund der Adsorption des Wasserdampfes an der Oberfläche (Anteil Henry-Isotherme) beeinträchtigt wird; die Kondensation des Wasserdampfes in den Poren (Anteil DR-Isotherme) hat demnach keinen Einfluss auf die Adsorption der organischen Komponente.

Bedeutung der Modellparameter:*Modell für die organische Komponente (Langmuir-Isotherme)*

$v_{(o),\text{m}}$ in $[\text{cm}^3/\text{g}]$... Maximalbeladung (monomolekulare Schicht)

$b_{L,(o)}$ in $[-]$... energetischer Parameter der Langmuir-Isotherme

Modell für Wasserdampf (Kopplung von Henry- und modifizierter DR-Isotherme)

$v_{(W),\text{m}}$ in $[\text{cm}^3/\text{g}]$... Maximalbeladung (monomolekulare Schicht)

$b_{H,(W)}$ in $[-]$... energetischer Parameter der Henry-Isotherme

$v_{(W),C}$ in $[\text{cm}^3/\text{g}]$... Maximalbeladung (durch Kondensation gefülltes Porenvolumen)

$E_{(W)}$ in $[\text{J}/\text{mol}]$... (Adsorptions-)Energie

$p_{r,(W),C}$ in $[-]$... Wasserdampfrelativdruck bei dem die Kondensation in den Poren der Aktivkohle einsetzt (unterhalb $p_{r,(W),C}$ findet eine Adsorption an der Oberfläche statt; Henry-Isotherme)

Mit dem Modell untersuchte Adsorptionssysteme:

Anwendung auf die Daten von Ripperger [303–305] durch Jędrzejak und Jabłoński [161]

Vorbeladung: keine

org. Komp.: Toluol

Aktivkohle(n): keine genauere Angabe

Anwendung durch Forbert [117]

Vorbeladung: mit Wasser oder mit der organischen Komponente

org. Komp.: Dichlormethan, Toluol

Aktivkohle(n): SC XII (Fa. Chemviron Carbon), C40/4 (Fa. CarboTech)

E.2.3 Das Modell von Wintgens, Lavanchy und Stoekli

Adsorption Science & Technology 17 (1999) 9, S. 761-769 [399]

Modellannahmen bezüglich Vorbeladung und Berücksichtigung von Molekularsiebeffekten:

- Vorbeladung: keine Angabe/Einschränkung
- Molekularsiebeffekte: ausgeschlossen

Modellgleichungen – Einkomponentenadsorption:

a) Organische Komponente:

$$v_{(o)} = \underbrace{v_{(o),S} \exp \left[- \left(\frac{A_{(o)}}{E_{(o)}} \right)^{n_{(o)}} \right]}_{\text{Dubinin-Astachov-Isotherme}} \quad (\text{E.34})$$

b) Wasserdampf:

$$v_{(w)} = \underbrace{v_{(w),S,I} \exp \left[- \left(\frac{A_{(w)}}{E_{(w),I}} \right)^{n_{(w),I}} \right]}_{\text{Dubinin-Astachov-Isotherme (Typ-I-Anteil)}} + \underbrace{v_{(w),S,V} \exp \left[- \left(\frac{A_{(w)}}{E_{(w),V}} \right)^{n_{(w),V}} \right]}_{\text{Dubinin-Astachov-Isotherme (Typ-V-Anteil)}} \quad (\text{E.35a})$$

$$v_{(w)} = v_{(w),S} \left\langle \left(1 - \phi_{(w),V} \right) \exp \left[- \left(\frac{A_{(w)}}{E_{(w),I}} \right)^{n_{(w),I}} \right] + \phi_{(w),V} \exp \left[- \left(\frac{A_{(w)}}{E_{(w),V}} \right)^{n_{(w),V}} \right] \right\rangle \quad (\text{E.35b})$$

$$\text{mit: } A_{(i)} = R_{\text{uni}} T \ln \left(\frac{1}{p_{r,(i)}} \right), \quad i = o \text{ bzw. } w$$

c) Kopplungsbedingung - Ausschließung von Molekularsiebeffekten (Annahme in [399]):

$$v_S = v_{(o),S} = v_{(w),S} \quad (\text{entspricht: } v|_{p_{r,(o)}=1} = v_{(o)}|_{p_{r,(o)}=1} = v_{(w)}|_{p_{r,(w)}=1}) \quad (\text{E.36})$$

d) Nebenbedingungen (nicht angegeben in [399]):

$$n_{(w),I} \geq 1 \quad (\text{E.37a})$$

$$E_{(w),I}|_{p_{r,(w),I,WP}} \geq E_{(w),I,WP} \quad (\text{E.37b})$$

$$E_{(w),I,WP} = R_{\text{uni}} T \ln \left(\frac{1}{p_{r,(w),WP}} \right) \frac{1}{\left[\frac{n_{(w),I} - \ln(p_{r,(w),I,WP}) - 1}{n_{(w),I}} \right] \frac{1}{n_{(w),I}}} \quad (\text{E.37c})$$

mit: $p_{r,(w),I,WP}$ z. B. 0,01 (vorzuziehender Wert)

Anmerkung: Die Nebenbedingungen sind erforderlich, um zu gewährleisten, dass tatsächlich ein Typ-I-Verlauf für den Typ-I-Anteil der Typ-IV-Isotherme beschrieben wird und nicht etwa ein Typ-V- oder ein Typ-III-Verlauf; letztere sind mit Hilfe der DA-Isotherme ebenfalls darstellbar. Die Beschreibung einer linearen Isotherme ist als Grenzfall zugelassen ($n_{(w),I} = 1$ und $E_{(w),I} = E_{(w),I,WP}$). Die Formel zur Berechnung von $E_{(w),I,WP}$ wurde mit **Mathcad 12** ermittelt. Der Wert für $p_{r,(w),I,WP}$ (Relativdruck bei dem die DA-Isotherme ihren Wendepunkt hat) ist bei der Berechnung von $E_{(w),I,WP}$ vorzugeben; er sollte so gewählt werden, dass der Wendepunkt, der stets vorhanden ist, bei der üblichen Auftragung $v_{(w)} = f(p_{r,(w)})$ mit bloßem Auge nicht zu erkennen ist.

Modellgleichungen – Koadsorption:

a) Organische Komponente:

$$\frac{v_{(o),\text{mix}}}{v_{(o),\text{mix}}|_{p_{r,(o)}=1}} = \frac{v_{(o)}}{v_S} \quad \text{bzw.} \quad \frac{v_{(o),\text{mix}}}{v_S - v_{(W),\text{mix}}} = \frac{v_{(o)}}{v_S} \quad (\text{E.38a})$$

$$v_{(o),\text{mix}} = \left(1 - \frac{v_{(W),\text{mix}}}{v_S}\right) v_{(o)} \quad (\text{E.38b})$$

b) Wasserdampf:

$$\frac{v_{(W),\text{mix}}}{v_{(W),\text{mix}}|_{p_{r,(W)}=1}} = \frac{v'_{(W)}}{v_S} \quad \text{bzw.} \quad \frac{v_{(W),\text{mix}}}{v_S - v_{(o),\text{mix}}} = \frac{v'_{(W)}}{v_S} \quad (\text{E.39a})$$

$$v_{(W),\text{mix}} = \left(1 - \frac{v_{(o),\text{mix}}}{v_S}\right) v'_{(W)} \quad (\text{E.39b})$$

c) Aufgelöste Gleichungen:

$$v_{(o),\text{mix}} = \frac{v_{(o)} v_S (v_S - v'_{(W)})}{(v_S)^2 - (v_{(o)} v'_{(W)})} \quad (\text{E.40a})$$

$$v_{(W),\text{mix}} = \frac{v'_{(W)} v_S (v_S - v_{(o)})}{(v_S)^2 - (v'_{(W)} v_{(o)})} \quad (\text{E.40b})$$

$$\text{mit: } v'_{(W)} = f(E_{(W),V'}, n_{(W),V'}) \quad \text{statt: } v_{(W)} = f(E_{(W),V}, n_{(W),V})$$

$$v'_{(W)} = v_S \left\langle (1 - \phi_{(W),V}) \exp \left[- \left(\frac{A_{(W)}}{E_{(W),I}} \right)^{n_{(W),I}} \right] + \phi_{(W),V} \exp \left[- \left(\frac{A_{(W)}}{E_{(W),V'}} \right)^{n_{(W),V'}} \right] \right\rangle$$

$$\text{mit: } E_{(W),V'} = (1 - \theta_{(o)}) E_{(W),V} \quad \text{und} \quad n_{(W),V'} = (1 - \theta_{(o)}) n_{(W),V} \quad \text{folgt:}$$

$$v'_{(W)} = v_S \left\langle (1 - \phi_{(W),V}) \exp \left[- \left(\frac{A_{(W)}}{E_{(W),I}} \right)^{n_{(W),I}} \right] + \dots \right. \\ \left. \dots + \phi_{(W),V} \exp \left[- \left(\frac{A_{(W)}}{(1 - \theta_{(o)}) E_{(W),V}} \right)^{(1 - \theta_{(o)}) n_{(W),V}} \right] \right\rangle$$

$$\text{mit: } \theta_{(o)} = \frac{v_{(o)}}{v_S} \quad \text{und} \quad A_{(i)} = R_{\text{uni}} T \ln \left(\frac{1}{p_{r,(i)}} \right), \quad i = o \text{ bzw. } W$$

Anmerkungen: Aus der Originalarbeit geht nicht hervor, ob nur $E_{(W),V}$ ($\rightarrow E_{(W),V'}$) und $n_{(W),V}$ ($\rightarrow n_{(W),V'}$) oder auch $E_{(W),I}$ und $n_{(W),I}$ im Gemischmodell zu modifizieren sind; bei der Angabe der modifizierten Parameter verzichten Wintgens u. a. auf die Unterscheidung zwischen Typ-I- und Typ-V-Anteil. In der vorliegenden Arbeit wurde mangels genauerer Angaben in [399] mit den obigen Gleichungen gearbeitet. Führt man in diese Gleichungen zusätzlich $E_{(W),I} \rightarrow E_{(W),I'}$ mit $E_{(W),I'} = (1 - \theta_{(o)}) E_{(W),I}$ ein, behält dafür jedoch $n_{(W),V}$ bei ($\neq n_{(W),V'}$), so geht das Modell von Wintgens u. a. in das Modell von Forbert über (siehe Seite 295). Verändert man das Modell zur Beschreibung der Einkomponentenadsorption des Wasserdampfes (Gleichung (E.35b)) beim Übergang zur Koadsorption nicht, so erhält man das Modell von Stoeckli u. a. ($E_{(W),V} \neq E_{(W),V'}$ und $n_{(W),V} \neq n_{(W),V'}$; siehe Seite 297). Beide Modelle, das von Forbert und das von Stoeckli u. a., erfordern nicht die Anwendung spezieller Einkomponentenisothermengleichungen – im Gegensatz zum oben dargestellten Modell.

Bedeutung der Modellparameter:*Modell für die organische Komponente (DA-Isotherme)* $v_{(o),S}$ in [cm³/g] ... Maximalbeladung (Poren-/Volumenfüllung) $E_{(o)}$ in [-] ... (Adsorptions-)Energie $n_{(o)}$ in [J/mol] ... Heterogenitätsparameter*Modell für Wasserdampf (Kopplung zweier DA-Isothermen)* $v_{(W),S}$ in [cm³/g] ... maximale Gesamtbeladung (= $v_{(W),S,I} + v_{(W),S,V}$) $\phi_{(W),V}$ in [-] ... Anteil der Poren-/Volumenfüllung an der Gesamtbeladung beim Sättigungsrelativdruck $p_{r,(W)} = 1$ (= $v_{(W),S,V}/v_{(W),S}$) $v_{(W),S,I}$ in [cm³/g] ... Maximalbeladung bezüglich der Absättigung der PAC $E_{(W),I}$ in [J/mol] ... (Adsorptions-)Energie (Typ-I-Anteil der Typ-IV-Isotherme) $n_{(W),I}$ in [J/mol] ... Heterogenitätsparameter (Typ-I-Anteil der Typ-IV-Isotherme) $v_{(W),S,V}$ in [cm³/g] ... Maximalbeladung bezüglich der Poren-/Volumenfüllung $E_{(W),V}$ in [J/mol] ... (Adsorptions-)Energie (Typ-V-Anteil der Typ-IV-Isotherme) $n_{(W),V}$ in [J/mol] ... Heterogenitätsparameter (Typ-V-Anteil der Typ-IV-Isotherme)*Nebenbedingungen für das Wasserdampfisothermenmodell* $p_{r,(W),I,WP}$ in [-] ... Relativdruck am Wendepunkt des Typ-I-Anteils der Typ-IV-Isotherme (vorzugebender Wert) $E_{(W),I,WP}$ in [J/mol] ... Grenzwert der (Adsorptions-)Energie (Typ-I-Anteil der Typ-IV-Isotherme)Mit dem Modell untersuchte Adsorptionssysteme:Vorbeladung: keine (Benzen), mit organischer Komponente (*n*-Undekan)org. Komp.: Benzen, *n*-UndekanAktivkohle(n): U0-2, U0-3 (beide [Fa. Chemviron Carbon](#) [76])

E.2.4 Das Modell von Ye, Qi und LeVan

Carbon 41 (2003) 13, S. 2519-2525 [404] – Gemischmodell

Carbon 41 (2003) 4, S. 681-686 [403] – Einkomponentenmodell

Modellannahmen bezüglich Vorbeladung und Berücksichtigung von Molekularsiebeffekten:

- Vorbeladung: keine Angabe/Einschränkung
- Molekularsiebeffekte: in Bezug auf Wasserdampf für das Modell nicht relevant

Modellgleichungen – Einkomponentenadsorption:

a) Organische Komponente:

$$q_{(o)} = \frac{v_{(o),S}}{k_{v,(o)} V_{m,fl,(o),ST}} \exp \left\{ - \left[\frac{R_{uni} T}{\beta E_0} \ln \left(\frac{1}{p_{r,(o)}} \right) \right]^2 \right\} \quad (E.41)$$

$$\text{mit: } k_{v,(o)} = 1 + 0,049 \left[\left(\frac{V_{m,fl,(o),ST}}{V_{m,fl,(o),ST,ref}} \right)^{-2,62} - 1 \right],$$

$$\beta = \left(\frac{V_{m,fl,(o),ST}}{V_{m,fl,(o),ST,ref}} \right)^{0,69}$$

b) Wasserdampf:

Die Wasserdampfadsorption wird im Gemischmodell nicht betrachtet.

Anmerkungen: Das Einkomponentenmodell ist speziell für die Adsorption an der Aktivkohle BPL entwickelt worden (siehe unten). Es ist derzeit noch nicht einschätzbar, ob es auch auf andere Aktivkohlen mit Erfolg angewandt werden kann; entsprechende Untersuchungen sind nicht bekannt.

Modellgleichungen – Koadsorption:

a) Organische Komponente:

$$q_{(o),mix} = \frac{v_{(o),S}}{k_{v,(o)} V_{m,fl,(o),ST}} \exp \left\langle - \left\{ \frac{R_{uni} T}{\beta E_0} \left[\ln \left(\frac{1}{p_{r,(o),mix}} \right) + C_{LSER} (p_{r,(W),mix})^2 \right] \right\}^2 \right\rangle \quad (E.42)$$

$$\text{mit: } C_{LSER} = 10^{(0,219+0,00412 V_{m,fl,(o),ST}-0,430 \pi_{LSER}^*-0,368 \alpha_{LSER}-0,113 \beta_{LSER})}$$

b) Wasserdampf:

Die Wasserdampfadsorption wird im Gemischmodell nicht betrachtet.

Anmerkungen: Die Gleichung zur Berechnung von C_{LSER} ist im Original [404] fehlerhaft. Sie wurde hier entsprechend den Angaben von Ye [405] korrigiert. Das rein empirische Modell ist speziell für die Adsorption an der Aktivkohle BPL entwickelt worden (siehe unten), liefert jedoch auch bei Verwendung anderer Aktivkohlen gute Ergebnisse (siehe Abschnitt 5.4.2.2).

Bedeutung der Modellparameter:*Modell für die organische Komponente (modifizierte DR-Isotherme)*

| | | |
|-----------------------|---------------------------|--|
| $q_{(o),mix}$ | in [mol/kg] | ... Beladung |
| $v_{(o),S}$ | in [cm ³ /kg] | ... Maximalbeladung (ausgefülltes Porenvolumen beim Sättigungsdampfdruck) |
| $k_{v,(o)}$ | in [-] | ... Korrekturfaktor für die Maximalbeladung zur Berücksichtigung von Molekularsiebeffekten ($k_{v,(o),(n-Hexan)} = 1$) |
| β | in [-] | ... Affinitätskoeffizient (Achtung: $\beta_{(n-Hexan)} = 1$ statt üblicherweise $\beta_{(Benzol)} = 1$) |
| $V_{m,fl,(o),ST}$ | in [cm ³ /mol] | ... molares Volumen der Flüssigkeit (organische Komponente) bei deren Siedetemperatur |
| $V_{m,fl,(o),ST,ref}$ | in [cm ³ /mol] | ... molares Volumen der Referenzsubstanz <i>n</i> -Hexan bei dessen Siedetemperatur ($V_{m,fl,(o),ST,ref} = 139,9$ cm ³ /mol in [403]) |
| E_0 | in [J/mol] | ... charakteristische (Adsorptions-)Energie |
| R_{uni} | in [J/(mol K)] | ... universelle Gaskonstante ($R_{uni} = 8,31451$ J/(mol K)); der Zahlenwert wird in [403,404] nicht angegeben |
| T | in [K] | ... Adsorptionstemperatur |

Gemischmodell für die organische Komponente (zusätzliche Parameter)

| | | |
|-----------------|--------|--|
| C_{LSER} | in [-] | ... Korrekturfaktor zur Berücksichtigung des Einflusses der relativen Feuchte bei der Koadsorption basierend auf der „Linear Solvation Energy Relationship“ (LSER) |
| π_{LSER}^* | in [-] | ... Dipolaritäts-/Polarisationsdeskriptor in der LSER |
| α_{LSER} | in [-] | ... Wasserstoffbrückenbindungsazidität in der LSER |
| β_{LSER} | in [-] | ... Wasserstoffbrückenbindungsbasizität in der LSER |

Anmerkungen: Die in der Literatur als „solvatochromatische Parameter“ bezeichneten Größen π_{LSER}^* , α_{LSER} und β_{LSER} sind stoffspezifisch. Problematisch ist, dass man in der Literatur für ein und denselben Stoff unterschiedliche Wertepaare findet (vgl. beispielsweise die Werte für Ethanol bei Ye u. a. [404] mit denen bei Kamlet u. a. [169]). Es wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht getestet, in welchem Maße sich diese Abweichungen auf die Vorausberechnung der Partialbeladung der organischen Komponente auswirken können.

Mit dem Modell untersuchte Adsorptionssysteme:

Vorbeladung: mit der organischen Komponente [105,311,361], keine [313], keine Angabe [404]
 org. Komp.: Ethane, Propan [313], Dichlormethan [105], Ethanol, Propanol [361], 2-Butanon, Chlorethan, 4-Methyl-2-Pentanon, Methyl-t-Butyl-Ether, Toluol [404], Acetone [311]

Aktivkohle(n): BPL (Fa. Calgon Carbon)

Ableitung und Anwendung des allgemeinen Wasserdampfadsorptionsmodells

F.1 Ableitung des Modells

Die Ableitung des verallgemeinerten Wasserdampfisothermenmodells (WA-Modell), welches in Abschnitt 3.4.3 bereits kurz vorgestellt wurde, ist in mehrere Abschnitte unterteilt. Im ersten Abschnitt werden die mit dem Modell beschreibbaren Adsorptionsmechanismen aufgelistet. Anschließend werden Reaktionsgleichgewichtsbeziehungen für die verschiedenen Mechanismen der Wasserdampfadsorption und die daraus resultierenden Gleichungen für das Massenwirkungsgesetz formuliert. Im dritten Abschnitt wird die Belegung der Adsorptionsplätze betrachtet. Darauf folgt die Ableitung der Isothermengleichung zur Beschreibung der Absättigung der freien Adsorptionsplätze und die Ableitung des WA-Modells. Am Schluss sind diejenigen Modellgleichungen nochmals zusammengestellt, die für die Analyse experimenteller Daten bevorzugt verwendet werden sollten.

F.1.1 Adsorptionsmechanismen

Derzeit werden in der Literatur verschiedene Modelle zur Beschreibung des Mechanismus der Wasserdampfadsorption an Aktivkohle diskutiert (vgl. Abschnitt 3.3.2). Kategorisiert man diese Modelle, so stellt man fest, dass sich die Anzahl der Modellvorstellungen auf drei reduzieren lässt:

1. Die Clusterbildung an den funktionellen Gruppen der Aktivkohle.
 Hierbei werden zunächst einzelne Wassermoleküle an den funktionellen Gruppen (PAC) adsorbiert. An diesen primär gebundenen Wassermolekülen können nachfolgend über Wasserstoffbrücken weitere Wassermoleküle adsorbiert werden, so dass sich an den PAC Cluster bilden.
2. Die Adsorption von Clustern
 - (a) an der Oberfläche der Aktivkohle.
 Hierbei wird in der Gasphase ein Cluster aus Wassermolekülen gebildet und anschließend an der Oberfläche der Aktivkohle adsorbiert.

(b) in den Mikroporen der Aktivkohle.

Auch hier wird in der Gasphase ein Cluster aus Wassermolekülen gebildet. Er wird jedoch nicht an der Oberfläche sondern in den Mikroporen der Aktivkohle gebunden. (Die Kapillarkondensation in Meso- und Makroporen kann man hier ebenfalls einordnen.)

3. Die schichtweise Adsorption von Wassermolekülen.

Hierbei werden die Wassermoleküle zunächst in einer Monoschicht adsorbiert; die gesamte Feststoffoberfläche wird mit Wassermolekülen bedeckt. Im Anschluss an die vollständige Bedeckung kommt es zur Adsorption weiterer Wassermoleküle. Der Unterschied zur Modellvorstellung 1 besteht darin, dass in letztgenanntem Fall von einer energetisch heterogenen Oberfläche ausgegangen wird, während für die schichtweise Adsorption eine energetisch homogene Oberfläche notwendig ist.

Im Folgenden wird gezeigt, dass alle drei Mechanismen mit dem WA-Modell beschrieben werden können.

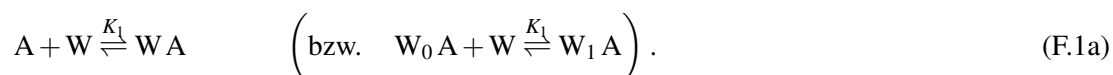
F.1.2 Reaktionsgleichgewicht und Massenwirkungsgesetz

Zwei allgemeine Anmerkung zur Formulierung der Gleichungen für das Massenwirkungsgesetz sollen am Beginn der Ausführungen stehen.

Für die funktionellen Gruppen (feste Phase) und die gebundenen Wassermoleküle (kondensierte Phase) können keine Partialdrücke oder (Gasphasen-)Konzentrationen angegeben werden. Das Massenwirkungsgesetz wurde daher generell für die Aktivität formuliert (vgl. [56,338]). Dies ermöglicht eine einheitliche, übersichtliche und allgemein gültige Aufschreibung der Modellgleichungen. Zusätzlich wurde bei der Formulierung des Massenwirkungsgesetzes bedacht, dass man die funktionellen Gruppen bzw. deren Aktivität in der Modellgleichung zu berücksichtigen hat, obwohl die funktionellen Gruppen Bestandteil des Feststoffes, also der Aktivkohle sind. Die Aktivität muss hier berücksichtigt werden, weil die funktionellen Gruppen eine Mischphase mit dem Kohlenstoffgerüst der Aktivkohle bilden (vgl. hierzu z. B. die Ausführungen von Butt [56] oder Stephan [338]).

F.1.2.1 Clusterbildung an funktionellen Gruppen

Das Gleichgewicht für die Adsorption des *ersten* Wassermoleküls wird beschrieben durch:



A bezeichnet hierbei den nicht besetzten Adsorptionsplatz, im vorliegenden Fall also die funktionelle Oberflächengruppe; W ist das an der funktionellen Gruppe adsorbierte Wassermolekül. (Die zweite Gleichung wurde der Einheitlichkeit wegen angegeben; siehe Gleichung (F.4a)). Aus dem Massenwirkungsgesetz folgt für die Aktivität $a_{(W_A)}$ einer mit einem einzelnen Wassermolekül besetzten funktionellen Gruppe:

$$a_{(W_A)} = K_1 a_{(W)} a_{(A)} \quad (\text{bzw. } a_{(W_1 A)} = K_1 a_{(W_1)} a_{(W_0 A)}) . \quad (\text{F.1b})$$

Für die Adsorption eines *zweiten* Wassermoleküls kann man die Beziehungen



und

$$\begin{aligned} a_{(W_2 A)} &= K_2 a_{(W)} a_{(W_1 A)} = K_2 a_{(W)} K_1 a_{(W)} a_{(A)} \\ &= K_2^{*2} a_{(W)}^2 a_{(A)} = (K_2^* a_{(W)})^2 a_{(A)} \end{aligned} \quad (\text{F.2b})$$

$$\text{mit: } K_2^* = \sqrt{K_1 K_2}$$

ableiten. Die modifizierte Gleichgewichtskonstante K_2^* ist hierbei der **geometrische Mittelwert** der Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 .

Die Adsorption eines *dritten* Wassermoleküls wird durch

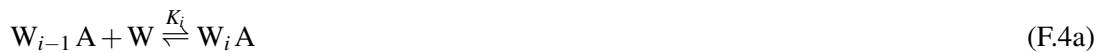


und

$$\begin{aligned} a_{(W_3 A)} &= K_3 a_{(W)} a_{(W_2 A)} = K_3 a_{(W)} K_2 a_{(W)} K_1 a_{(W)} a_{(A)} \\ &= K_3^{*3} a_{(W)}^3 a_{(A)} = (K_3^* a_{(W)})^3 a_{(A)} \end{aligned} \quad (\text{F.3b})$$

$$\text{mit: } K_3^* = \sqrt[3]{K_1 K_2 K_3}$$

beschrieben. Dies könnte man unbegrenzt fortsetzen. Anhand der Gleichungen (F.1a) bis (F.3b) wird aber bereits deutlich, dass man verallgemeinerte Beziehungen formulieren kann. Für das Reaktionsgleichgewicht erhält man:



und für das Massenwirkungsgesetz gilt:

$$a_{(W_i A)} = K_i a_{(W)} a_{(W_{i-1} A)} \quad (\text{F.4b})$$

$$= K_i^{*i} a_{(W)}^i a_{(A)} = (K_i^* a_{(W)})^i a_{(A)}. \quad (\text{F.4c})$$

$$\text{mit: } K_i^* = \left(\prod_{j=1}^i K_j \right)^{1/i}$$

$$i = 1, 2, 3, \dots, m$$

F.1.2.2 Sorption von Clustern in Mikroporen oder an funktionellen Gruppen

Das Gleichgewicht für die Bildung eines *Wasserdimers* in der Gasphase wird beschrieben durch:



W (bzw. W_1) bezeichnet hierbei ein einzelnes Molekül und W_2 steht für das Dimer. Aus dem Massenwirkungsgesetz folgt für die Aktivität $a_{(W_2)}$ des Dimers:

$$a_{(W_2)} = K_1 a_{(W)}^2. \quad (\text{F.5b})$$

Für die Bildung eines Clusters der Größe i ergeben sich in Analogie zu den Gleichungen (F.5a) und (F.5b) die beiden verallgemeinerten Beziehungen für das Reaktionsgleichgewicht:



und das Massenwirkungsgesetz:

$$\begin{aligned} a_{(W_i)} &= K_{i-1} a_{(W)} a_{(W_{i-1})} \\ &= K_{i-1}^{* (i-1)} a_{(W)}^i a_{(A)}. \end{aligned} \quad (\text{F.6b})$$

$$\begin{aligned} \text{mit: } K_{i-1}^* &= \left(\prod_{j=2}^i K_{j-1} \right)^{1/(i-1)} \\ i &= 2, 3, 4, \dots, m \end{aligned}$$

Die Sorption eines Cluster der Größe m (Ende des Laufindex für i) kann über das Gleichgewicht



beschrieben werden. W_m bezeichnet hier den zu adsorbierenden Wassercluster. A steht für die noch nicht besetzte funktionelle Gruppe bzw. für den „Sorptionplatz Mikropore“. Aus dem Massenwirkungsgesetz folgt für die Aktivität $a_{(W_m A)}$ des adsorbierten Clusters:

$$a_{(W_m A)} = K_{Ad} a_{(W_m)} a_{(A)}. \quad (\text{F.7b})$$

Ersetzt man $a_{(W_m)}$ durch den Ausdruck in Gleichung (F.6b):

$$a_{(W_m A)} = K_{Ad} K_{m-1}^{* (m-1)} a_{(W)}^m a_{(A)}, \quad (\text{F.7c})$$

$$\text{mit: } K_{m-1}^* = \left(\prod_{j=2}^m K_{j-1} \right)^{1/(m-1)}$$

so gelangt man – wenn man die Gleichgewichtskonstante der Clusteradsorption K_{Ad} mit der Gleichgewichtskonstante der Clusterbildung K_{m-1}^* zusammenfasst – zu folgender verallgemeinerten Beziehung für das Massenwirkungsgesetz:

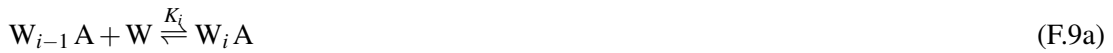
$$a_{(W_m A)} = K_m^{* m} a_{(W)}^m a_{(A)} = (K_m^* a_{(W)})^m a_{(A)}. \quad (\text{F.8a})$$

$$\text{mit: } K_m^* = \left(K_{Ad} \prod_{j=2}^m K_{j-1} \right)^{1/m}$$

Diese Beziehung ist der Form nach identisch mit Gleichung (F.4c), die für die Clusterbildung an funktionellen Gruppen gilt.

F.1.2.3 Schichtweise Adsorption an einer homogenen Oberfläche

Die Ableitung der verallgemeinerten Beziehung zur Beschreibung des Reaktionsgleichgewichts und des verallgemeinerten Ausdrucks für das Massenwirkungsgesetz sind identisch mit der Ableitung für den Mechanismus der Clusterbildung an funktionellen Gruppen (siehe Anhang F.1.2.1). Daher seien an dieser Stelle nur die Endgleichungen nochmals angegeben. Das Reaktionsgleichgewicht wird durch:



beschrieben. Für das Massenwirkungsgesetz gilt:

$$a_{(W_iA)} = K_i a_{(W)} a_{(W_{i-1}A)} = K_i^{*i} a_{(W)}^i a_{(A)}. \quad (\text{F.9b})$$

Der Unterschied zur Betrachtung der Clusterbildung besteht darin, dass man $a_{(A)}$ gleich eins setzen muss, da man eine homogene Feststoffoberfläche (eine reine Phase) betrachtet. Die Beziehung für das Massenwirkungsgesetz kann folglich nach

$$a_{(W_iA)} = K_i^{*i} a_{(W)}^i = (K_i^* a_{(W)})^i \quad (\text{F.9c})$$

$$\text{mit: } K_i^* = \left(\prod_{j=1}^i K_j \right)^{1/i}$$

$$i = 1, 2, 3, \dots, m$$

vereinfacht werden. Der Mechanismus der schichtweisen Adsorption ist daher als Sonderfall des Clusterbildungsmechanismus anzusehen.

F.1.3 Statistische Betrachtung der Belegung der freien Adsorptionsplätze

Bei der nachfolgenden statistischen Betrachtung ist es von untergeordneter Bedeutung, ob die Adsorption an funktionellen Gruppen (Oberfläche) oder in den Mikroporen (Porenvolumen) stattfindet. Vereinfachend wird daher der Begriff „Adsorptionsplatz“ benutzt.

In Abhängigkeit vom Relativdruck können an einem freien Adsorptionsplatz entweder keine oder aber bis zu m Wassermoleküle adsorbiert sein:

$$x_1 = A, x_2 = W_1A, x_3 = W_2A, \dots, x_{m-1} = W_mA. \quad (\text{F.10})$$

Wie sich der jeweilige Zustand einstellt und ob tatsächlich alle Zustände erreicht werden,¹ spielt für die statistische Betrachtung nur eine untergeordnete Rolle; entscheidend ist, dass die Möglichkeit der Besetzung besteht.

Die Summation aller Zustände x_n führt unter Beachtung der für statistische Verteilungen einzuhaltenen Normierungsbedingung [130]:

$$\sum_{n=1}^{m-1} x_n \equiv 1 \quad (\text{F.11})$$

auf den Ausdruck:

$$A + \sum_{i=1}^m W_i A = 1. \quad (\text{F.12})$$

Hieraus ergeben sich die Wahrscheinlichkeiten dafür, dass ein Adsorptionsplatz a) unbesetzt ist:

$$P(X = x_1) = \frac{A}{A + \sum_{i=1}^m W_i A} \quad (\text{F.13a})$$

oder b) mit einem Cluster besetzt ist, der l Wassermoleküle enthält:

$$P(X = x_{l+1}) = \frac{W_l A}{A + \sum_{i=1}^m W_i A}. \quad (\text{F.13b})$$

Setzt man die in Abschnitt F.1.2.1 abgeleitete Beziehung für das Massenwirkungsgesetz (Gleichung (F.4c), S. 321) in Gleichung (F.13a) ein, so erhält man eine Beziehung, mit der man die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer nicht besetzten funktionellen Gruppe berechnen kann:²

$$P(X = x_1) = \frac{a_{(A)}}{a_{(A)} + \sum_{i=1}^m (K_i^* a_{(W)})^i a_{(A)}} = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^m (K_i^* a_{(W)})^i}. \quad (\text{F.14})$$

In analoger Weise erhält man für Gleichung (F.13b) in Verbindung mit Gleichung (F.4c) die Beziehung

$$\begin{aligned} P(X = x_{l+1}) &= \frac{a_{(W_l A)}}{a_{(A)} + \sum_{i=1}^m (K_i^* a_{(W)})^i a_{(A)}} = \frac{(K_l^* a_{(W)})^l a_{(A)}}{a_{(A)} + \sum_{i=1}^m (K_i^* a_{(W)})^i a_{(A)}} \\ &= \frac{(K_l^* a_{(W)})^l}{1 + \sum_{i=1}^m (K_i^* a_{(W)})^i}, \end{aligned} \quad (\text{F.15})$$

¹Bei der Adsorption von Clustern mit einheitlicher Größe sind beispielsweise nur die beiden Zustände „unbesetzt“ und „mit einem Cluster der Größe m besetzt“ möglich, also x_1 und x_{m-1} ; alle anderen, dazwischenliegenden Besetzungsmöglichkeiten sind ausgeschlossen.

²Anhand dieser Beziehung wird der Übergang von der Betrachtung der Adsorption an einer heterogenen Oberfläche zur Betrachtung der Adsorption an einer homogenen Oberfläche deutlich. Da die Aktivität der funktionellen Gruppen ($a_{(A)}$) für die Berechnung der Wahrscheinlichkeit nicht von Bedeutung ist, gelten Gleichung (F.13a) und alle nachfolgenden Beziehungen sowohl für die Adsorption an einer energetisch heterogenen Oberfläche (Clusterbildung), als auch für die Adsorption an einer energetisch homogenen Oberfläche (Bildung einer Monoschicht). In letzterem Falle wird $a_{(A)}$ von Beginn an gleich eins gesetzt (siehe Gleichung (F.9c)).

die beschreibt, wie wahrscheinlich es ist, dass an einer funktionellen Gruppe ein Cluster der Größe l gebunden ist.

Da in den Gleichungen (F.14) und (F.15) nur noch die Aktivität der nicht adsorbierten Wassermoleküle $a_{(W)}$ enthalten ist, wird im Weiteren auf die Indizierung (W) der besseren Lesbarkeit wegen verzichtet. Beide Gleichungen seien nochmals angeben:

$$P(X = x_1) = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^m (K_i^* a)^i},$$

$$P(X = x_{k+1}) = \frac{(K_k^* a)^k}{1 + \sum_{i=1}^m (K_i^* a)^i},$$

Mit Hilfe dieser Beziehungen kann man die Clustergrößenverteilung in Abhängigkeit von der Wasserdampfaktivität (in der Gasphase) berechnen, d. h. man kann darstellen, wie wahrscheinlich es ist, dass ein Cluster, der an einem Adsorptionsplatz gebunden ist, bei einer gegebenen Aktivität aus k Molekülen besteht (s. a. Anhang F.2.3, S. 331).

F.1.4 Gleichung zur Beschreibung der Absättigung der freien Adsorptionsplätze

Die zu den Wahrscheinlichkeitsfunktionen zugehörige Verteilungsfunktion lautet:

$$F(x) = P(X \leq x) = \frac{\sum_{i=1}^m (K_i^* a)^i}{1 + \sum_{i=1}^m (K_i^* a)^i}. \quad (\text{F.16a})$$

Identische Werte für $F(x)$ liefert die Beziehung:

$$F(x) = P(X \leq x) = 1 - \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^m (K_i^* a)^i} \quad (\text{F.16b})$$

Aufgrund der Normierungsbedingung (Gleichung (F.11)) kann man für das Erreichen des Sättigungszustandes s_{\max} folgende Normierung einführen:

$$\theta_{(A)}(a) = \frac{q_{(A)}(a)}{s_{\max}} = F(x) \quad (\text{F.17})$$

$\theta_{(A)}(a)$ bezeichnet hierbei den Oberflächenbedeckungs- bzw. den Adsorptionsplatzbelegungsgrad; $q_{(A)}(a)$ ist der korrespondierende absolute Wert. Für $q_{(A)} = s_{\max}$ erreicht man die Normierungsbedingung ($\theta_{(A)}(a) = 1$). Setzt man Gleichung (F.17) in Gleichung (F.16) ein, so erhält man:

$$q_{(A)} = s_{\max} \frac{\sum_{i=1}^m (K_i^* a)^i}{1 + \sum_{i=1}^m (K_i^* a)^i} \quad (\text{F.18a})$$

$$= s_{\max} \left[1 - \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^m (K_i^* a)^i} \right]. \quad (\text{F.18b})$$

Gleichung (F.18) beschreibt die Absättigung bzw. Belegung der Adsorptionsplätze in Abhängigkeit von der Aktivität des Wasserdampfes in der Gasphase. Sie soll im Weiteren als OAC-Modell (OAC: Occupation of Adsorption Centres) bezeichnet werden.

Für sich allein ist das Modell nicht von praktischem Nutzen, denn es kann nicht auf experimentelle Daten angewandt werden. In Gleichung (F.18) werden nämlich ganze Cluster betrachtet, d. h. es sind noch keine Aussagen darüber enthalten, wie viele Wassermoleküle an den Adsorptionsplätzen gebunden sind. Im Experiment ist aber nur dieser Wert – die Menge des insgesamt adsorbierten Wasserdampfes – bestimmbar; Angaben zur Größe der adsorbierten Cluster können mit Hilfe der üblichen Adsorptionsmethoden (Gravimetrie, Volumetrie usw.) nicht direkt gewonnen werden. Daher ist die Einbeziehung einer weiteren theoretischen Überlegung notwendig, um die Abhängigkeit der Wasserdampfaktivität in der Gasphase von den an den Adsorptionsplätzen gebundenen Wassermolekülen zu beschreiben. Erst durch diese Beziehung wird es möglich auch Gleichung (F.18) auf experimentelle Daten anzuwenden (s. a. Anhang F.2.2).

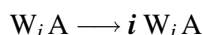
F.1.5 Zusammenhang zwischen der Größe eines Clusters und der Anzahl der darin enthaltenen Wassermoleküle

Die Anzahl der an einer funktionellen Gruppe adsorbierten Wassermoleküle ergibt sich aus der Clustergröße:

i Moleküle befinden sich in dem am Adsorptionsplatz A gebundenen Cluster $W_i A$.

Da sich an den Beziehungen zur Beschreibung von Clusterwachstum bzw. -adsorption (Reaktionsgleichgewicht in Gleichung (F.4a) und Massenwirkungsgesetz in Gleichung (F.4c)) nichts ändert, wenn man von der Betrachtung eines Clusters zur Betrachtung der im Cluster befindlichen Wassermoleküle übergeht, müssen die genannten Gleichungen weiterhin gültig sein. Für den Übergang

Cluster \longrightarrow Moleküle im Cluster



gilt daher:

$$\begin{array}{ccc} a_{(W_i A)} = K_i^{*i} & a_{(W)}^i & a_{(A)} \\ \downarrow & \downarrow & \\ i a_{(W_i A)} = K_i^{*i} & (i a_{(W)}^i) & a_{(A)}. \end{array}$$

Über diesen Zusammenhang gelangt man auf die nachfolgend dargestellte Isothermengleichung zur Beschreibung der Wasserdampfadsorption an den funktionellen Gruppen bzw. in den Mikroporen der Aktivkohle.

F.1.6 Isothermengleichung zur Beschreibung der Wasserdampfadsorption

Ersetzt man in Gleichung (F.15) $a_{(W_i A)}$ durch $i a_{(W_i A)}$ und $q_{(A)}$ durch $q_{(W)}$, um statt der Absättigung der freien Adsorptionsplätze die Adsorption des Wasserdampfes zu beschreiben, so ergibt

sich:

$$q_{(W)} = s_{\max} \frac{\sum_{i=1}^m i (K_i^* a)^i}{1 + \sum_{i=1}^m (K_i^* a)^i}. \quad (\text{F.19})$$

Dies ist die Isothermengleichung zur Beschreibung der Wasserdampfadsorption.

F.1.7 Übergang von der Aktivität zum Relativdruck

Will man von der Aktivität auf den Relativdruck³ übergehen, so ist zunächst der Zusammenhang zwischen Aktivität und Partialdruck zu betrachten. Allgemein gilt [56]:

$$a = \gamma \frac{p}{p_0}. \quad (\text{F.20})$$

γ ist hierbei der Fugazitätskoeffizient und p_0 ist der Standarddruck. Für p_0 existieren in der Literatur zwei unterschiedliche Festlegungen [5]. In der Regel wird der Wert $p_0 = 1,01325 \text{ bar}$ ($= 1 \text{ atm}$) angegeben. In neueren Werken findet man aber auch den Wert $p_0 = 1 \text{ bar}$. Geht man vom Partialdruck auf den Relativdruck über, so ergibt sich für die Aktivität die Beziehung:

$$\frac{a}{p_S} = \left(\gamma \frac{1}{p_0} \right) \frac{p}{p_S} \quad (\text{F.21a})$$

$$a = \left(\gamma \frac{p_S}{p_0} \right) p_r \quad \text{mit} \quad p_r = \frac{p}{p_S}. \quad (\text{F.21b})$$

p_S bezeichnet den temperaturabhängigen Sättigungsdampfdruck und p_r den Relativdruck. Ersetzt man die Aktivität a in den Gleichungen zur Berechnung der Clustergrößenverteilung sowie der Adsorptionsplatz- und der Wasserdampfisotherme, dann kann man – um die Arbeit mit diesen Beziehungen zu vereinfachen – die Gleichgewichtskonstanten (K_i^*) dahingehend umformen, dass man den Vorfaktor $[\gamma(p_S/p_0)]$ und die jeweilige Gleichgewichtskonstante in einer modifizierten Gleichgewichtskonstante K_i' zusammenfasst. Zwischen den beiden Gleichgewichtskonstanten gilt dann der Zusammenhang:

$$K_i' = \left(\gamma \frac{p_S}{p_0} \right) K_i^*. \quad (\text{F.22})$$

Von Bedeutung sind somit die Wahl des Wertes für den Standarddruck und die Wahl der Einheit des Sättigungsdampfdruckes bei der Berechnung der nichtmodifizierten Gleichgewichtskonstante K_i^* aus der mittels nichtlinearer Regression berechneten modifizierten Gleichgewichtskonstante K_i' . Grundsätzlich bleibt es dem Anwender überlassen, welchen der beiden oben angegebenen Zahlenwerte für p_0 er benutzt. Da es jedoch nicht möglich ist für die Adsorption – anders als bei der Betrachtung einer reinen Phase – eindeutige Werte für die thermodynamischen Stoffwerte (Bildungsenthalpie, Entropie) beim Standardzustand ($T = 298,15 \text{ K}$, p_0 : s. o.) festzulegen, weil diese

³Die Verwendung des Relativdrucks als Druckmaß ermöglicht eine einheitlichere Darstellung von Adsorptionsdaten bei der Betrachtung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsdaten. In Bezug auf die Regressionsrechnung wird darüber hinaus eine Normierung der Druckwerte erreicht.

Zahlenwerte für jedes Adsorptiv-Adsorbens-Paar unterschiedlich sind, sollte man der Einfachheit halber den neueren Zahlenwert $p_0 = 1$ bar verwenden. Beachten sollte man hingegen, dass man den Sättigungsdampfdruck ebenfalls in der Einheit [bar] angibt, so dass der Werte für die Gleichgewichtskonstante dimensionslos ist.

Während die beiden Druckwerte bekannt bzw. festgelegt sind, ist der Zahlenwert für den Fugazitätskoeffizienten unbekannt. Allerdings muss er bei der Interpretation der Werte der Gleichgewichtskonstanten berücksichtigt werden, denn im Fugazitätskoeffizienten sind die Abweichungen vom idealen Verhalten berücksichtigt. Eine derartige Abweichung könnte zum Beispiel bereits durch die Anwesenheit des Feststoffes bedingt sein, da die Nähe zur hydrophoben Aktivkohleoberfläche die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen beeinflusst [67]. Die Idee, dass die mit dem Modell bestimmten Gleichgewichtskonstanten den Gleichgewichtskonstanten der Clusterbildung in der freien Gasphase entsprechen und eine Vorausberechnung der Wasserdampfisotherme möglich sein müsste, ist zwar grundsätzlich richtig, wird aber höchst wahrscheinlich nicht den gewünschten Erfolg bringen, da der Fugazitätskoeffizient z. B. von der Art und der Verteilung der funktionellen Gruppen, also von der verwendeten Aktivkohle, abhängig sein wird. Hinzu kommt, dass man in der Literatur derzeit keine verlässlichen, auf Experimenten beruhenden Angaben zur Bindungsstärke in Wasserclustern findet; einzige Ausnahme ist hier das Wasserdimer [67]. γ muss daher – zumindest vorerst – gleich eins gesetzt werden.

F.1.8 Umformung der Modellgleichungen für die Bestimmung der Modellparameter mittels nichtlinearer Regression

Grundsätzlich kann man die bis hierher vorgestellten Gleichungen bereits für die Beschreibung experimenteller Daten nutzen. Die Anwendung des WA-Modells zeigte jedoch auf, dass es bezüglich der Bestimmung der Modellparameter mittels nichtlinearer Regression sinnvoll ist eine Umformung vorzunehmen. Und zwar sollte man statt der Anzahl der Adsorptionsplätze s_{\max} besser die Maximalbeladung q_{\max} bestimmen. Beide Größen sind über die maximale Anzahl an Wassermolekülen je Cluster miteinander verknüpft:

$$s_{\max} = \frac{q_{\max}}{m}. \quad (\text{F.23})$$

Berücksichtigt man dies, so resultiert für das WA-Modell die Formulierung:

$$q_{(W)} = \frac{q_{\max}}{m} \frac{\sum_{i=1}^m i (K'_i p_r)^i}{1 + \sum_{i=1}^m (K'_i p_r)^i}, \quad (\text{F.24a})$$

die statt der Beziehung:

$$q_{(W)} = s_{\max} \frac{\sum_{i=1}^m i K'_i p_r^i}{1 + \sum_{i=1}^m K'_i p_r^i} \quad (\text{F.24b})$$

für die Anpassung des WA-Modells an experimentelle Daten verwendet werden sollte.

F.1.9 Die Arbeitsgleichungen zur Beschreibung der Wasserdampfsorption

Aus der obigen Ableitung ergeben sich folgende, als Arbeitsgleichungen bezeichnete Beziehungen zur Beschreibung der Wasserdampfsorption an/in Aktivkohle für die Betrachtung einer einzigen Sorte von Adsorptionsplätzen:

1. die Wasserdampfisotherme

$$q_{(W)} = \frac{q_{\max}}{m} \frac{\sum_{i=1}^m i (K'_i p_r)^i}{1 + \sum_{i=1}^m (K'_i p_r)^i} \quad (F.25)$$

2. das Modell zur Beschreibung der Absättigung der Adsorptionsplätze

$$q_{(A)} = \frac{q_{\max}}{m} \frac{\sum_{i=1}^m (K'_i p_r)^i}{1 + \sum_{i=1}^m (K'_i p_r)^i} \quad (F.26)$$

3. die Beziehungen zur Berechnung der Clustergrößenverteilung

$$P(X = x_1) = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^m (K'_i p_r)^i}$$

$$P(X = x_{k+1}) = \frac{(K'_k p_r)^k}{1 + \sum_{i=1}^m (K'_i p_r)^i} \quad (F.27)$$

mit: $q_{\max} = s_{\max} m$

$$K'_i = \left(\gamma \frac{p_S}{p_0} \right) K_i^* = \left(\gamma \frac{p_S}{p_0} \right) \left(\prod_{j=1}^i K_j \right)^{(1/i)}$$

$$K'_k = \left(\gamma \frac{p_S}{p_0} \right) K_k^* = \left(\gamma \frac{p_S}{p_0} \right) \left(\prod_{j=1}^k K_j \right)^{(1/k)}$$

$$p_0 = 1 \text{ bar}$$

$$\gamma = 1$$

$$i, k = 1, 2, 3, \dots, m$$

F.2 Anwendung des WA-Modells

Die Anwendung des WA-Modells soll anhand des schon bei der Modellierung von Typ-IV-Isothermen genutzten Datensatzes aus der Arbeit von Terzyk u. a. (Aktivkohleprobe Carbon D, [366]) demonstriert werden (vgl. Abschnitt 3.4.7.2).

F.2.1 Bestimmung der Modellparameter

Da im WA-Modell die Anzahl der Anpassungsparameter nicht beschränkt ist – es können beliebig viele Gleichgewichtskonstanten (K'_i) berücksichtigt werden –, wurde, um die Bestimmung der Zahlenwerte der Parameter zu vereinfachen, davon ausgegangen, dass maximal 14 Wassermoleküle an einem einzelnen Adsorptionsplatz gebunden sein können. Diese Schätzung basiert auf der Anwendung des CF-2-Modells, mit dem bereits eine sehr gute Wiedergabe des Typ-IV-Isothermenverlaufes gelang (siehe Abschnitt 3.4.7.2); der Wert 14 entspricht dem Zahlenwert des Parameters m im CF-2-Modell ($m = 13,69$), gerundet auf den nächsthöheren ganzzahligen Wert. Die Rundung erfolgte, weil bei der Berechnung der Clustergrößenverteilung mit ganzzahligen Werten gearbeitet werden muss. Ein Nebeneffekt dieser Vorgehensweise ist, dass die Clustergröße nicht mehr als Anpassungsparameter behandelt wird. Somit sind als freie Parameter noch die Maximalbeladung (q_{\max}) und die Gleichgewichtskonstanten (K'_1 bis K'_{14}) verfügbar. Die Anpassung selbst erfolgte mit dem im Rahmen der Arbeit gemeinsam mit Ivan Santibáñez Koref entwickelten ESCMA Add-In in [Microsoft Excel](#) (siehe Anhang H).

F.2.2 Ergebnisse der Anpassung an die experimentellen Daten

Die Ergebnisse der Anpassung sind in Abbildung F.1 dargestellt. Neben den experimentellen Da-

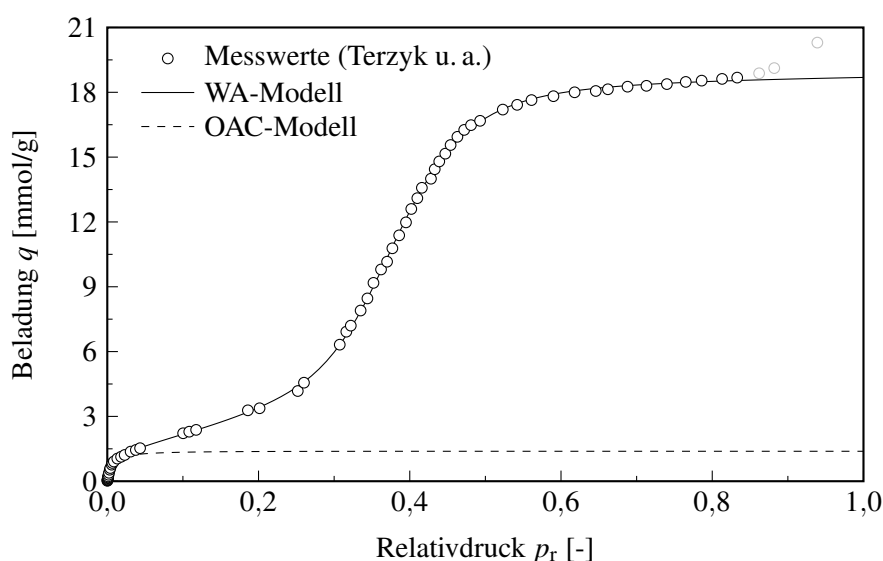


Abbildung F.1. Anpassung des WA-Modells an die Daten von Terzyk u. a. (Aktivkohleprobe Carbon D, [366])

ten und dem mit dem WA-Modell beschriebenen Isothermenverlauf ist zusätzlich der Verlauf der Belegung der freien Adsorptionsplätze (OAC-Modell) wiedergegeben. Anhand des Verlaufes des OAC-Modells kann man aussagen, dass eine 99%ige Absättigung der Adsorptionsplätze bereits bei einem Relativdruck von $p_r = 0,19$ vorliegt. Außerdem zeigt die Darstellung des OAC-Modells, dass es – zumindest im hier betrachteten Fall – nicht möglich ist, die Anzahl der Adsorptionsplätze aus dem Verlauf der Wasserdampfisotherme abzulesen. Folgt man beispielsweise der Empfehlung von Vartapetjan und Vološčuk [384], dass die PAC-Konzentration in guter Näherung der Adsorption bei einem Relativdruck von $p_r = 0,1$ entspricht, so würde man einen Wert von 2,18 mmol/g ermitteln. Mit dem WA-Modell bestimmt man hingegen einen Wert von lediglich 1,39 mmol/g. Allerdings muss an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass diese Aussage nur für den hier untersuchten Datensatz gilt. Ob sich die Aussage verallgemeinern lässt, kann derzeit nicht abgeschätzt werden; dies bleibt zukünftigen Arbeiten vorbehalten.

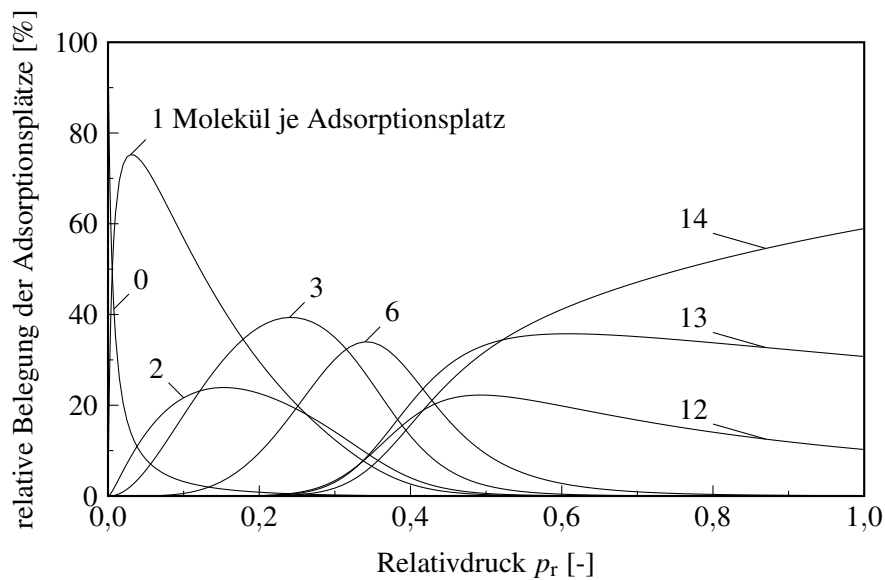
Die mittels Regression ermittelten Anpassungsparameter sind in Tabelle F.1 zusammengestellt. Den Angaben ist zu entnehmen, dass die Zahlenwerte für die Gleichgewichtskonstanten K'_i stark schwanken (0,09 bis 179). Wichtig ist für die Interpretation der Ergebnisse, dass Werte kleiner eins (hervorgehoben durch eine graue Schriftfarbe) den Isothermenverlauf kaum beeinflussen. Dies kann sehr gut anhand der nachfolgend besprochenen Clustergrößenverteilung dargestellt werden.

Tabelle F.1. Parameter des WA-Modells bei der Modellierung des Gleichgewichts der Wasserdampfadsorption an der Aktivkohleprobe Carbon D; Daten: Terzyk u. a. [366]

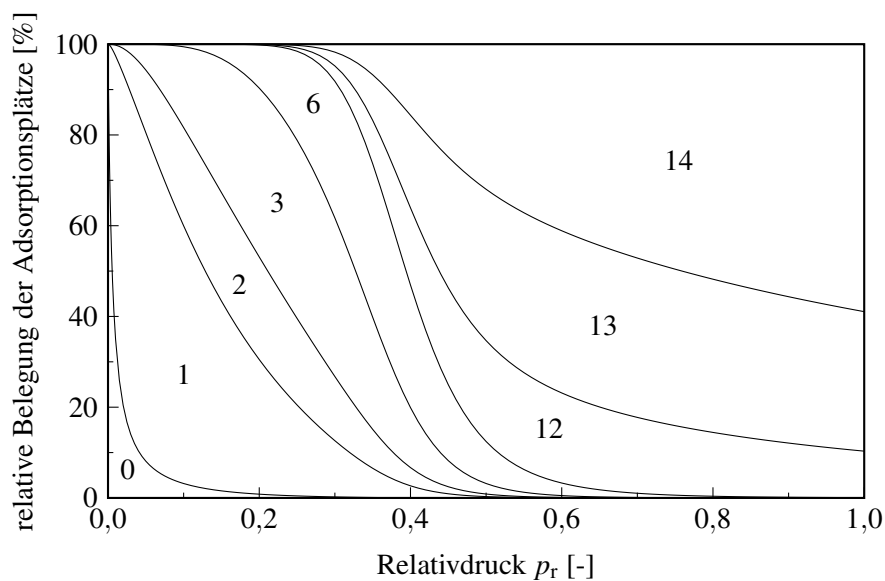
| q_{\max} | (s_{\max}) | K'_1 | K'_2 | K'_3 | K'_4 | K'_5 | K'_6 | K'_7 | K'_8 | K'_9 | K'_{10} | K'_{11} | K'_{12} | K'_{13} | K'_{14} |
|------------|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 19,41 | (1,39) | 179 | 26,1 | 17,8 | 0,09 | 0,21 | 7,51 | 0,66 | 0,55 | 0,53 | 0,73 | 0,87 | 4,17 | 4,06 | 3,85 |

F.2.3 Darstellung und Diskussion der Clustergrößenverteilung

Auf Basis der Anpassung des WA-Modells an die Daten von Terzyk u. a. wurde die in Abbildung F.2 wiedergegebene Clustergrößenverteilung berechnet. Aufgetragen ist hierbei die prozentuale Belegung aller Adsorptionsplätze mit Clustern einer bestimmten Größe in Abhängigkeit vom Relativdruck. Anhand dieser Darstellung kann man gut nachvollziehen, wie die Cluster mit steigendem Relativdruck allmählich wachsen. Darüber hinaus lassen sich noch drei Aussagen gewinnen, die in Zukunft möglicherweise für das Verständnis der Mechanismen der Wasserdampfadsorption von Bedeutung sein könnten. Zum ersten ist der Grafik zu entnehmen (Abbildung F.2(a)), dass bei einem Relativdruck von $p_r = 0,26$ einerseits einige Adsorptionsplätze noch nicht belegt sind ($\approx 0,4\%$), andererseits aber an einigen Adsorptionsplätzen schon Cluster mit der maximalen Größe von 14 Molekülen je Cluster gebildet wurden ($\approx 0,4\%$). Es kann also keineswegs von einem gleichmäßigen Wachstum der Cluster gesprochen werden. Zum zweiten wird deutlich, dass einige Clustergrößen (4 und 5 sowie 7 bis 11) offensichtlich nur zu einem vernachlässigbar geringen Anteil gebildet werden. Die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten K'_i sind im Vergleich zu den sonstigen Gleichgewichtskonstanten relativ klein (siehe Tabelle F.1). Cluster der genannten



(a) Einzelverläufe



(b) Summarische Verläufe

Abbildung F.2. Clustergrößenverteilung für das Wachstum der Cluster an den Adsorptionszentren; Basis: Anpassung des WA-Modells an die Daten von Terzyk u. a. (Aktivkohleprobe Carbon D, [366])

Größen werden dem WA-Modell zufolge zwar gebildet, sind jedoch nicht stabil.⁴ Ursache dieser „Instabilitäten“ könnten zum Beispiel die Struktureigenschaften der Aktivkohle sein (Porenweite, Art und Verteilung des PAC usw.). Zum dritten ist zu erkennen, dass im Sättigungszustand nicht an allen Adsorptionsplätzen die maximale Anzahl an Wassermolekülen gebunden sind. Im vorliegenden Fall sind erst etwa 60 % der Adsorptionsplätze mit Clustern belegt, die 14 Wassermoleküle enthalten. Etwa 30 % der Cluster weisen nur 13 Moleküle auf und etwa 10 % der Cluster bestehen aus 12 Molekülen. Hierdurch wird verständlich, warum die Beladung im Sättigungszustand ($q_{(W)}|_{p_r=1}$) und der Parameter q_{\max} der als Maximalbeladung definiert ist, nicht übereinstimmen; der Zahlenwert für q_{\max} beinhaltet, dass an jedem Adsorptionsplatz ein Cluster mit der maximalen Größe gebunden ist.

Es sei abschließend angemerkt, dass die Bestimmung der Parameter mit Problemen verbunden ist, und zwar können die K'_i , die kleiner eins sind, nicht eindeutig bestimmt werden, eben weil sie kaum einen Einfluss auf den Isothermenverlauf haben.⁵ Die hier dargestellten Ergebnisse sollten zunächst einmal die Möglichkeiten der Anwendung des WA-Modells und der damit verbundenen Berechnungsgleichungen veranschaulichen. Eine genauere Analyse des WA-Modells in zukünftigen Arbeiten wäre wünschenswert.

⁴Eine anderer Interpretationsansatz wäre, dass Cluster der angegebenen Größen erst gar nicht gebildet werden, sondern dass es zur Adsorption von Clustern kommt, die sich in der Gasphase gebildet haben. Im hier betrachteten Fall würden diese Cluster aus 3 (Sprung von 3 auf 6 Moleküle je Cluster) bzw. 6 (Sprung von 6 auf 12) Molekülen bestehen.

⁵Man könnte diese Parameter ebenso gut gleich null setzen, was der Vernachlässigung der entsprechenden Terme bei der Summation entsprechen und zu einer leicht modifizierten Schreibweise des WA-Modells führen würde. Dieses modifizierte Modell wäre dann mit einer von Stach und Fiedler [335] angegebenen Modifizierung der Bakaev-Isotherme nahezu identisch; der Unterschied besteht in der Formulierung der Gleichgewichtskonstanten.

Ergänzende Angaben zur Isothermenmodellierung

Im Folgenden werden die wichtigsten Aspekte der Isothermenmodellierung dargestellt. Bei der Modellierung der Einkomponentenadsorption betrifft dies vor allem die Wahl der Bewertungskriterien, die für den in Abschnitt 3.4.7 angestellten Vergleich der bisher publizierten und der neuen Wasserdampfisothermenmodelle herangezogen wurden. Darüber hinaus wird auf verschiedene Probleme hingewiesen, die bei der Datenauswertung bzw. beim Modellvergleich auftreten können. Bezüglich der Modellierung der Koadsorption wird hingegen dargestellt, welche Annahmen bei der Parameterbestimmung getroffen wurden, auf welche Art und Weise die Parameter ermittelt wurden und welches Minimierungskriterium gewählt wurde.

G.1 Zur Modellierung der Einkomponentenadsorption

G.1.1 Wahl der Bewertungskriterien

In der Literatur findet man eine ganze Reihe von Kriterien, die dazu verwendet werden können, die Qualität der Anpassung eines (Isothermen-)Modells anhand eines einzelnen Zahlenwertes zu beurteilen. Am häufigsten, und so auch in der vorliegenden Arbeit, wird hierfür das Bestimmtheitsmaß r^2 genutzt (Definition s. u.). Da jedoch die Anzahl der Anpassungsparameter nicht in die Berechnung des Zahlenwertes eingeht, ist das Bestimmtheitsmaß ungeeignet für einen Vergleich mehrerer Modelle, die unterschiedlich viele Anpassungsparameter aufweisen. Bei einem derartigen Vergleich darf nämlich nicht nur der Nutzen (Qualität der Anpassung) sondern es muss auch der Aufwand (Anzahl der freien Parameter/Anzahl der Freiheitsgrade) für die Berechnungen berücksichtigt werden [391]. Aus diesem Grund wurde in der vorliegenden Arbeit mit den so genannten Akaike-Gewichten gearbeitet [54,237,391]. Letzteren wurde hierbei der Vorzug gegenüber anderen Kriterien – wie z. B. dem Variationskoeffizienten – gegeben, weil anhand der Akaike-Gewichte Aussagen darüber gewonnen werden können, wie *wahrscheinlich* es ist, dass ein Modell (oder auch eine Gruppe von Modellen) besser zur Beschreibung der experimentellen Daten geeignet ist als ein anderes Modell (oder als eine andere Gruppe von Modellen).¹ Da die

¹Zu beachten ist, dass alle gewonnen Aussagen immer nur für die untersuchten Datensätze und die in den Vergleich einbezogenen Modelle gelten; es sind also keine allgemein gültigen Aussagen möglich. Allerdings gilt diese Einschränkung

Verwendung der Akaike-Gewichte zur Modellselektion in der Fachliteratur zur Chemie und zum Ingenieurwesen noch relativ selten ist, wird im Folgenden etwas näher auf die Berechnung und Interpretation der Zahlenwerte eingegangen. Zuvor wird der Vollständigkeit halber jedoch in aller Kürze die Berechnung des Bestimmtheitsmaßes erläutert.

G.1.1.1 Berechnung und Interpretation des Bestimmtheitsmaßes

Das Bestimmtheitsmaß r^2 (engl.: coefficient of determination) ergibt sich aus der mittels Regression berechneten Fehlerquadratsumme (FQS) und der totalen Quadratsumme (TQS):

$$r^2 = 1 - \frac{FQS}{TQS} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n w_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n w_i (y_i - \bar{y})^2} \quad (\text{G.1})$$

Mit dem Begriff „Fehlerquadratsumme“ ist hierbei die Summe der quadrierten Abweichungen zwischen den Messwerten (y_i) und den mit dem Modell berechneten Werten (\hat{y}_i) bezeichnet. Der Begriff „totale Quadratsumme“ steht für die Summation der quadrierten Abweichungen zwischen den einzelnen Messwerten und dem Mittelwert aller Messwerte (\bar{y}). Durch die w_i kann zusätzlich eine Wichtung der Messwerte bei der Regression berücksichtigt werden. Interpretieren lässt sich das Bestimmtheitsmaß r^2 als ein normierter Fehlerwert. Die Anpassung eines Modells an einen Datensatz ist um so besser, je näher der Wert an eins liegt.²

G.1.1.2 Berechnung und Interpretation der Akaike-Gewichte

Um die Akaike-Gewichte berechnen zu können, muss zunächst für jedes Modell der so genannte AIC_C -Wert ermittelt werden (engl.: Corrected Akaike's Information Criterion; [237]):

$$AIC_C = m \ln \left(\frac{FQS}{m} \right) + 2(p+1) + \frac{2(p+1)(p+2)}{m-p-2} \quad (\text{G.2})$$

Der Parameter m bezeichnet hierbei die Anzahl der Messwertpaare, p steht hingegen für die Anzahl der Anpassungsparameter. Der korrigierte AIC-Wert wird hier verwendet, weil der ursprüngliche AIC-Wert³ nur auf Datensätze mit ausreichend vielen Wertepaaren angewendet werden darf [237,391].⁴

kung auch bei der Anwendung anderer Bewertungskriterien, wie z. B. dem Bestimmtheitsmaß und folglich sind die Akaike-Gewichte keinesfalls schlechter für einen Modellvergleich geeignet als andere Vergleichskriterien.

²Bei der Nutzung des Bestimmtheitsmaßes für die Beurteilung der Qualität einer Anpassung ist zu beachten, dass ein Zahlenwert nahe eins keinerlei Aussagen darüber ermöglicht, ob das getestete Modell die Messwerte auch aus statistischer Sicht korrekt wiedergibt. So kann man anhand des Zahlenwertes beispielsweise nicht entscheiden, ob systematische Abweichungen zwischen dem Modell und den Daten auftreten (Zufälligkeit; engl.: randomness) oder ob die Abweichungen gleichverteilt sind (Homoskedastizität); weitere Tests wären für derartige Aussagen unbedingt erforderlich.

³Für die Berechnung des AIC-Wertes ist lediglich der letzte Term auf der rechten Seite der Gleichung wegzulassen (vgl. Motulsky und Christopoulos [237]).

⁴Je mehr Wertepaare ein Datensatz enthält, umso näher liegen der AIC- und der AIC_C -Wert beieinander.

Im nächsten Schritt ist die Differenz zwischen dem AIC_C -Wert für das jeweils betrachtete Modell i und dem kleinsten ermittelten AIC_C -Wert ($\min AIC_C$) zu berechnen:

$$(\Delta AIC_C)_i = (AIC_C)_i - \min AIC_C \quad (G.3)$$

Aus diesem Wert wird wiederum eine normierte relative Wahrscheinlichkeit (engl.: normalized relative likelihood) errechnet, durch die beschrieben wird, wie wahrscheinlich es ist, dass das Modell i unter allen getesteten Modellen das am besten geeignete Modell ist:

$$(w_{AIC_C})_i = \frac{\exp[-0,5 (\Delta AIC_C)_i]}{\sum_{k=1}^n \exp[-0,5 (\Delta AIC_C)_k]} \quad (G.4)$$

Dieser Wert wird als Akaike-Gewicht des Modells i bezeichnet.

Will man das Akaike-Gewicht für eine Gruppe, bestehend aus beispielsweise zwei Modellen (hier DS-2, DS-3), ermitteln, so kann dies über folgende Beziehung geschehen (vgl. [391]):

$$(w_{AIC_C})_{DS-2,DS-3} = \frac{\exp[-0,5 (\Delta AIC_C)_{DS-2}] + \exp[-0,5 (\Delta AIC_C)_{DS-3}]}{\sum_{k=1}^n \exp[-0,5 (\Delta AIC_C)_k]} \quad (G.5)$$

Der berechnete Wert gibt dabei an, wie wahrscheinlich es ist, dass eines der beiden untersuchten Modelle – im Vergleich mit allen anderen getesteten Modellen – am besten zur Beschreibung der Messdaten geeignet ist. Weitere Beispiele zum Umgang mit den Akaike-Gewichten und zu deren Interpretation findet man unter anderem in einer Arbeit von Wagenmakers und Farrell [391]. Für genauere Informationen zum theoretischen Hintergrund sei auf das Buch von Burnham und Anderson [54] verwiesen.

G.1.2 Hinweise auf Probleme bei der Arbeit mit inversen Isothermenmodellen

Begriffsklärung. Entsprechend den technischen Gegebenheiten bei industriellen Gasphasenadsorptionsprozessen, bei denen der Partialdruck der zu adsorbierenden Komponente die durch den Prozess vorgegebene Größe ist, werden Isothermenmodelle oftmals so formuliert, dass die Beladung in Abhängigkeit vom Partial- oder Relativdruck dargestellt wird ($q = f(p)$ bzw. $q = f(p_r)$). Eine Vielzahl von Isothermenmodellen, wie zum Beispiel das Modell von Talu und Meunier [358] (siehe S. 220), gestatten jedoch nur die Beschreibung der Abhängigkeit des Druckes von der Beladung ($p = g(q)$ bzw. $p_r = g(q)$); eine Transformation in die oben beschriebene „Normalform“ ist nicht möglich. Da die Abhängigkeit umgekehrt wird, werden derartige Modelle im Weiteren als inverse Isothermenmodelle bezeichnet.

Problembeschreibung. Grundsätzlich spricht in der Praxis, also z. B. bei der Simulation von Adsorptionsprozessen, nichts gegen die Anwendung inverser Isothermenmodelle. Probleme treten jedoch unter anderem dann auf, wenn man wie in der vorliegenden Arbeit einen Vergleich zwischen Modellen anstellen will, von denen einige ausschließlich in der Normalform (z. B. das CF-Modell) und andere nur in der inversen Form (z. B. das TM-Modell) darstellbar sind. Konkret besteht das

Problem darin, dass bei Anwendung der klassischen Fehlerquadratmethode das Minimierungskriterium ein jeweils anderes ist (engl.: least-squares method; Minimierung der Fehlerquadratsumme FQS). Für Modelle, die in der Normalform darstellbar sind, lautet das Minimierungskriterium:

$$FQS \stackrel{\text{min}}{=} \sum_{i=1}^n (q_i - \hat{q}_i)^2, \tag{G.6}$$

wobei der Fehler bezüglich der Beschreibung der Beladung minimiert wird. Für inverse Modelle lautet das Minimierungskriterium hingegen:

$$FQS \stackrel{\text{min}}{=} \sum_{i=1}^n (p_i - \hat{p}_i)^2 \tag{G.7a}$$

bzw.

$$FQS \stackrel{\text{min}}{=} \sum_{i=1}^n (p_{r_i} - \hat{p}_{r_i})^2. \tag{G.7b}$$

In letzterem Falle wird also der Fehler bezüglich der Wiedergabe der gemessenen Partial- bzw. Relativdruckwerte minimiert. Dass in beiden Fällen unter Umständen sehr unterschiedliche Ergebnisse ermittelt werden, ist in **Abbildung G.1** anhand der Anpassung der Dubinin-Astachov-Isotherme an die Daten des Systems Wasserdampf/G-BAC dargestellt; das DA-Modell wurde hier als Beispiel gewählt, weil es sowohl in der Normalform als auch in der inversen Form angegeben werden kann. Um aufzuzeigen, dass bei der Minimierung der Fehlerquadratsumme des inversen Modells tatsächlich ein kleinerer Fehler bezüglich der Beladung resultiert als bei der Anwendung der Parameter, die mittels Regression der Normalform bestimmt wurden, sind in **Tabelle G.1** zusätzlich die nach den beiden Methoden mittels Regression bestimmten bzw. nachträglich berechneten quadrierten Abweichungen angegeben; zu vergleichen sind hierbei einerseits die Spalten 1 und 3 und

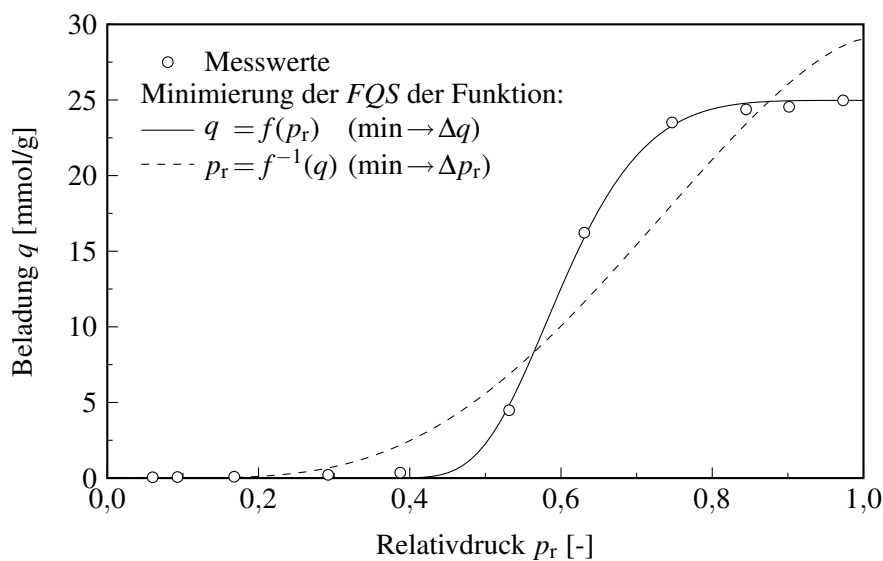


Abbildung G.1. Vergleich der Anpassung des DA-Modells in normaler ($q = f(p_r)$) und inverser Form ($p_r = f^{-1}(q)$) an die Daten des Systems Wasserdampf/G-BAC

Tabelle G.1. Vergleich der Ergebnisse der Anpassung des DA-Modells in normaler und inverser Form an die Daten des Systems Wasserdampf/G-BAC

| Normalform ($q = f(p_r)$) | | Inverse Form ($p_r = f^{-1}(q)$) | |
|---|---|---|---|
| $FQS \stackrel{\text{min}}{=} \sum_{i=1}^n (q_i - \hat{q}_i)^2$ | $\sum_{i=1}^n \left(p_{r_i} - f^{-1}(q_i) _{p_{r_i}} \right)^2$ | $\sum_{i=1}^n (q_i - f(p_{r_i}) _{q_i})^2$ | $FQS \stackrel{\text{min}}{=} \sum_{i=1}^n (p_{r_i} - \hat{p}_{r_i})^2$ |
| 0,768 | 0,340 | 75,97 | 0,075 |

andererseits die Spalten 2 und 4.⁵

Problemlösung. Um dieses Problem zu lösen, d. h. um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse gewährleisten zu können, muss ein anderer Ansatz zur Minimierung der Fehlerquadratsumme gewählt werden. Und zwar müssen inverse Modelle mittels impliziter nichtlinearer Regression angepasst werden.⁶ Statt des üblichen Minimierungskriteriums

$$FQS \stackrel{\text{min}}{=} \sum_{i=1}^n (q_i - \hat{q}_i)^2 \tag{G.8a}$$

bzw.

$$FQS \stackrel{\text{min}}{=} \sum_{i=1}^n (q_i - f(p_{r_i}))^2 \tag{G.8b}$$

wird hierbei folgendes Minimierungskriterium angewandt, bei dem das Modell in impliziter Form ($0 = f(p_{r_i}, q_i)$) benutzt wird:

$$FQS \stackrel{\text{min}}{=} \sum_{i=1}^n (0 - h(p_{r_i}, \hat{q}_i))^2 . \tag{G.9}$$

Die Minimierung dieser Fehlerquadratsumme muss unter Einhaltung bestimmter Nebenbedingungen erfolgen ($q_{\min} < q_i < q_{\max}$), so dass die üblicherweise angewandten Algorithmen, z. B. Levenberg-Marquardt, nicht genutzt werden können bzw. erweitert werden müssen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde daher das [Microsoft Excel Add-In Fitter \(Fa. Polycert\)](#) verwendet, welches eine implizite Regression gestattet.⁷ Der Einfluss der Wahl des Minimierungsalgorithmus soll anhand eines Beispiels verdeutlicht werden. Dazu ist in [Abbildung G.2](#) die Anpassung des TM-Modells (siehe [S. 220](#)) für die Adsorption von Wasserdampf an der Aktivkohle AX 21 dargestellt. Es ist gut zu erkennen, dass durch die Anwendung der impliziten Regression insbesondere eine bessere Beschreibung des Typ-V-Anstiegs der Wasserdampfisotherme möglich wird. Die unter anderem von Miyawaki u. a. [[235](#)] geübte Kritik, dass das TM-Modell nicht in der Lage

⁵Zur Anpassung ist anzumerken, dass im Falle der DA-Isotherme ein Vergleich nur dann möglich ist, wenn eine Nebenbedingung bei der Anpassung des Modells in Normalform eingehalten wird. Und zwar darf der Parameter q_s nicht kleiner werden als der größte gemessene Beladungswert (zur DA-Isotherme siehe [S. 253](#)).

⁶Auch der umgekehrte Weg, also die implizite Regression der Modelle in Normalform, wäre denkbar, ist jedoch bezüglich der Beschreibung der Wasserdampfisotherme nicht zu empfehlen, da die implizite Regression der Modelle in Normalform auf eine deutlich schlechtere Beschreibung des S-förmigen Kurvenverlaufes führt (vgl. das Beispiel zur DA-Isotherme in [Abbildung G.1](#)).

⁷Ebenso hätten z. B. das kommerzielle Programm [NLREG \(Phillip H. Sherrod\)](#) oder das kostenlose Programm [Data-plot \(Statistical Engineering Division des National Institute of Standards and Technology\)](#) genutzt werden können.

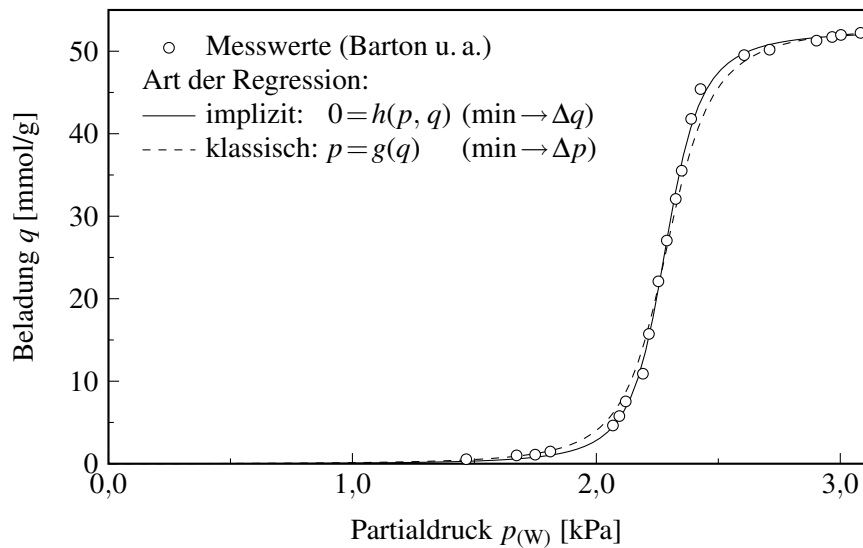


Abbildung G.2. Vergleich der Anpassung des TM-Modells mittels impliziter bzw. klassischer Regression an die Daten der Wasserdampfadsorption an der Aktivkohle AX21 (Daten: Barton u. a. veröffentlicht in [358])

sei den Typ-V-Anstieg wiederzugeben, ist somit nicht gerechtfertigt. Es ist nicht das Modell, das versagt, sondern es ist die Wahl des Minimierungskriteriums bzw. des mathematischen Algorithmus, der der Regression zugrunde liegt, die zu einer nicht hinreichend genauen Beschreibung des Isothermenverlaufes führt.

Eine ausführlichere Diskussion darüber, welche Bedeutung die Wahl der „richtigen“ Software hinsichtlich der Bestimmung und Interpretation der Modellparameter hat, wäre zwar sicher wünschenswert, würde jedoch den Rahmen der vorliegenden Arbeit übersteigen. Zwei Aspekte, die hierbei zu diskutieren wären, seien dennoch genannt. Zum einen müsste man betrachten, welche Bedeutung der Messfehler für die Wahl der Software hat. Sind beide Messgrößen (hier Beladung und Druck) mit etwa gleich großen Fehlern behaftet, so sollte eine so genannte ODR-Software zum Einsatz kommen (ODR: orthogonal distance regression; Synonyme: error-in-variables regression, total least-squares regression). Eine derartige Software gestattet es, sowohl den Fehler der abhängigen (hier die Beladung) als auch den Fehler der unabhängigen Variable (hier der Druck) bei der nichtlinearen Regression zu berücksichtigen. Zum anderen wäre darauf einzugehen, welche Konsequenzen sich aus der Versuchsdurchführung für die Wahl der Software bzw. die Wahl des Minimierungskriteriums ergeben. So wäre unter anderem zu überlegen, welche der Messgrößen die unabhängige und welche die abhängige Messgröße ist bzw. ob beide Größen jeweils voneinander abhängig sind, ob also streng genommen gar keine unabhängige Variable existiert; Beispiele für letztgenannten Fall sind volumetrische und gravimetrische Adsorptionsmessungen in geschlossenen Apparaturen.

G.1.3 Zum Einfluss der Wichtung der Messwerte auf die Isothermenbeschreibung

In den Ausführungen zur Berechnung des Bestimmtheitsmaßes wurde bereits angedeutet, dass man bei der Regression unter bestimmten Umständen eine Wichtung der Messpunkte vornimmt:

$$FQS \equiv \min \sum_{i=1}^n w_i (y_i - \hat{y}_i)^2. \quad (\text{G.10})$$

In der vorliegenden Arbeit wurde fast ausnahmslos ohne Wichtung gearbeitet, d. h. in der Regel wurden alle Messwerte gleich stark gewichtet ($w_i = 1$).⁸ Dies geschah nicht etwa, um die Be-

⁸Einzige Ausnahme war die Modellierung der *n*-Butanadsorption an der Aktivkohle G-BAC; hier wurde berücksichtigt, dass bei einer *n*-Butankonzentration von 1800 ppm eine Dreifachmessung erfolgte, so dass für die drei Messpunkte jeweils ein Wichtungsfaktor von $w_i = 1/3$ festgelegt wurde.

rechnungen zu vereinfachen, sondern weil im Falle der Modellierung von Typ-V-Isothermen eine *ungleichmäßige* Wichtung der Messpunkte nicht zu empfehlen ist. Warum von einer derartigen Wichtung abgeraten wird, soll im Folgenden anhand eines Beispiels verdeutlicht werden. Ausgangspunkt der Betrachtungen sind die Daten der Adsorption von Wasserdampf an der Aktivkohle G-BAC. Als Isothermenmodell wurde das CA-Modell gewählt. Zwei Fälle, und zwar die in der Literatur am häufigsten behandelten, wurden untersucht. Zum einen wurde eine Regression ohne bzw. mit identischer Wichtung aller Messwerte ($w_i = 1$; siehe z. B. Malek und Farooq [224]):

$$FQS \stackrel{\text{min}}{=} \sum_{i=1}^n (q_i - \hat{q}_i)^2 \quad (\text{G.11})$$

und zum anderen eine Regression mit den Wichtungsfaktoren $w_i = (1/q_i^2)$ (siehe z. B. Dreisbach [93] oder Markmann [228]):

$$FQS \stackrel{\text{min}}{=} \sum_{i=1}^n \frac{1}{q_i^2} (q_i - \hat{q}_i)^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{q_i - \hat{q}_i}{q_i} \right)^2 \quad (\text{G.12})$$

durchgeführt. Im ersten Fall werden folglich die absoluten Differenzen zwischen den Messwerten und den zugehörigen berechneten Werten minimiert, im zweiten Fall jedoch die relativen Differenzen (bezogen auf die Messwerte). Die Ergebnisse der Anpassung sind in Abbildung G.3 wiedergegeben. Anhand der Grafik ist gut zu erkennen, dass bei einer $(1/q_i^2)$ -Wichtung die Beschreibung der Adsorption im Bereich der Sättigung nur unzureichend genau gelingt. Zusätzlich zur Grafik sind in Tabelle G.2 die für die beiden Methoden mittels Regression bzw. nachträglich berechneten quadrierten Abweichungen angegeben, um aufzuzeigen, dass bei der Minimierung der Fehlerquadratsumme des gewichteten Modells tatsächlich ein kleinerer Fehler bezüglich der Beladung resultiert als bei der Anwendung der Parameter, die mittels Regression ohne Wichtung bestimmt wurden; zu vergleichen sind hier zum einen die Spalten 1 und 3 und zum anderen die Spalten 2 und 4.

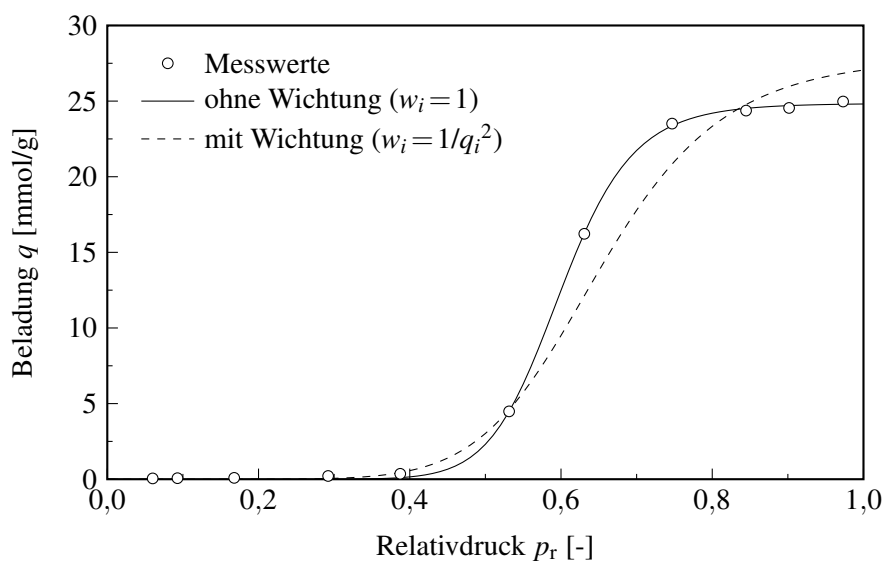


Abbildung G.3. Vergleich der Anpassung des CA-Modells an die Daten des Systems Wasserdampf/G-BAC mit und ohne Wichtung der gemessenen Beladungswerte

Tabelle G.2. Vergleich der Ergebnisse der Anpassung des CA-Modells an die Daten der Wasserdampfadsorption an der Aktivkohle G-BAC mit und ohne Wichtung der gemessenen Beladungswerte

| ohne Wichtung ($w_i = 1$) | | mit Wichtung ($w_i = 1/q_i^2$) | |
|---|---|------------------------------------|--|
| $FQS \equiv \sum_{i=1}^n (q_i - \hat{q}_i)^2$ | $\sum_{i=1}^n \left(\frac{q_i - \hat{q}_i}{q_i} \right)^2$ | $\sum_{i=1}^n (q_i - \hat{q}_i)^2$ | $FQS \equiv \sum_{i=1}^n \left(\frac{q_i - \hat{q}_i}{q_i} \right)^2$ |
| 0,224 | 4,48 | 29,70 | 3,74 |

G.2 Zur Modellierung der Koadsorption

Annahmen bei der Parameterbestimmung. Insgesamt wurden drei Annahmen bei der Modellierung der Koadsorption auf Basis der Daten der Einkomponentenadsorption getroffen. Zum ersten wurde davon ausgegangen, dass alle Adsorptive (Wasserdampf, organische Komponenten⁹) im Sättigungszustand ($p_r = 1$) dasselbe Porenvolumen ausfüllen; es wurde also angenommen, dass Molekularsiebeffekte keine Rolle spielen (s. a. Abschnitt 3.3 bzw. Anhang D). Aus dieser grundlegenden Annahme zu dem vom Adsorbat ausgefüllten Volumen ergeben sich wiederum die beiden anderen Annahmen zur Dichte der Komponenten im adsorbierten Zustand. Bezüglich der Dichte der organischen Komponenten wurde davon ausgegangen, dass diese in guter Näherung durch die entsprechende Flüssigkeitsdichte bei der gewählten Adsorptionstemperatur wiedergegeben werden kann. Für Wasserdampf wurde hingegen angenommen, dass dessen Dichte im adsorbierten Zustand – entsprechend den Angaben von Ulbig und Wenz [375] – 0,916 g/cm³ beträgt (s. a. Abschnitt 3.3.2, S. 54).

Vorgehen bei der Parameterbestimmung. Aus der Annahme, dass die Adsorptive im Sättigungszustand dasselbe Porenvolumen ausfüllen, ergibt sich, dass die Beladungen im Sättigungszustand übereinstimmen müssen. Um dies bei der Parameterbestimmung zu berücksichtigen, hätte man zunächst für eine der Komponenten die optimalen Parameter der zugehörigen Isothermengleichung bestimmen und anschließend den durch Anpassung ermittelten bzw. den aus den Anpassungsparametern berechenbaren Wert für das Porenvolumen bei $p_r = 1$ als Konstante in die Modellierung der Isothermendaten der anderen Komponenten einfließen lassen können. In der vorliegenden Arbeit wurde jedoch ein anderer Weg gewählt, und zwar wurden die Parameter der Isothermenmodelle aller untersuchten Komponenten simultan bestimmt, wobei die Gleichungen über den Parameter für das Sättigungsporenvolumen bzw. über die Parameter, aus denen das bei $p_r = 1$ ausgefüllte Porenvolumen berechnet werden kann, miteinander gekoppelt wurden. Für diese simultane, gekoppelte Parameterbestimmung wurde das im Rahmen der Arbeit gemeinsam mit Ivan Santibáñez Koreff entwickelte [Microsoft Excel Add-In ESCMA](#) verwendet (siehe Anhang H).

⁹Es wird hier von mehreren organischen Komponenten gesprochen, weil z. B. in der Arbeit von Okazaki u. a. [271] sowohl Toluol/Wasserdampf- als auch Benzen/Wasserdampf-Gemische untersucht wurden; in dem genannten Beispiel mussten folglich die Isothermenparameter für alle drei Komponenten bestimmt werden.

Wahl des Minimierungskriteriums zur Bestimmung optimaler Parameter. Grundsätzlich bestehen mehrere Möglichkeiten hinsichtlich der Wahl des Minimierungskriteriums bei der Parameterbestimmung. Garbacz u. a. [123] nutzten beispielsweise folgenden Ansatz zur simultanen Bestimmung optimaler Parameter für die Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichtes (GGW) und der Adsorptionswärme (AW) bei der Einkomponentenadsorption verschiedener organischer Komponenten an graphitiertem Ruß:¹⁰

$$1 - (r_{\text{GGW}}^2 r_{\text{AW}}^2)^2 \rightarrow \min. \quad (\text{G.13})$$

In der vorliegenden Arbeit wurde demgegenüber das Minimierungskriterium



$$FQS_{(\text{W})} + \sum_{i=1}^n FQS_{(\text{o})_i} \rightarrow \min \quad (\text{G.14})$$

angewandt. Durch den Summenterm ist hierbei berücksichtigt, dass möglicherweise nicht nur *ein* Gemisch (z. B. Wasserdampf/Toluol wie bei Knop u. a. [184]) sondern *mehrere* Zweikomponentengemische (z. B. Toluol/Wasserdampf und Benzen/Wasserdampf wie bei Okazaki u. a. [271]) gleichzeitig zu betrachten sind, so dass sowohl die Wasserdampfisothermendaten als auch alle Isothermendaten der Adsorption der organischen Komponenten bei der Parameterbestimmung berücksichtigt werden müssen; Gleichung (G.14) besagt, dass die Summe aller Fehlerquadratsummen (FQS) zu minimieren ist. Welchen der beiden hier angegebenen Ansätze man nutzt, ist unter anderem davon abhängig, wie genau man mit den Einkomponentenisothermenmodellen die jeweiligen experimentellen Daten wiedergeben kann. Testrechnungen zeigten beispielsweise auf, dass die Wahl des Minimierungskriteriums nur einen geringen Einfluss hat, wenn alle Einkomponentenadsorptionsdaten mit hoher Genauigkeit durch die jeweils gewählten Isothermenmodelle beschrieben werden können.

¹⁰Warum dieser Ansatz gewählt wurde, wird in der Originalarbeit nicht näher erläutert. Möglicherweise ist in der Veröffentlichung auch ein Druckfehler enthalten. Es wäre denkbar, dass Garbacz u. a. als Minimierungskriterium das geometrische oder arithmetische Mittel der beiden Bestimmtheitsmaße angewandt haben; statt eine Quadrierung durchzuführen (siehe Gleichung (G.13)) wäre dann entweder die Quadratwurzel zu ziehen oder aber durch zwei zu dividieren. Dies erscheint im Zusammenhang mit der Aussage von Terzyk u. a. [366], dass Garbacz u. a. den Mittelwert der Bestimmtheitsmaße als Minimierungskriterium wählten, wahrscheinlicher; beide Veröffentlichungen stammen aus derselben Arbeitsgruppe.

Software zur Dissertation

Im Rahmen der Dissertation wurden folgende auf [Microsoft Excel](#) basierende Programme und Add-Ins erstellt:

1. **ADSFIT**  – ADSorption isotherm FITting:
ADSFIT ist ein auf [Microsoft Excel](#) basierendes Programmpaket zur Auswertung von Isothermendaten der Einkomponentenadsorption. Für die Kurvenanpassung werden das kommerzielle [Microsoft Excel](#) Add-In [Fitter](#)¹ der [Fa. Polycert](#) und das unter der GNU GPL² stehende [ESCMA](#) Add-In (s. u.) verwendet.
2. **ESCMA**  – Evolution Strategies with Covariance Matrix Adaptation:
ESCMA ist ein [Microsoft Excel](#) Add-In zur Optimierung unter Verwendung eines genetischen Algorithmus. Es wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit für die Modellierung des Gleichgewichts der Einkomponenten- und der Mehrkomponentenadsorption genutzt (Parameterbestimmung). Das Add-In entstand in Zusammenarbeit mit Ivan Santibáñez Koref von der Humboldt-Universität zu Berlin (Fachbereich Bionik). Der eigene Anteil an der Entwicklung des Add-Ins ist im Wesentlichen auf die Erstellung der Benutzeroberfläche beschränkt.

Die Programme werden unter der GNU GPL kostenfrei zur Verfügung gestellt. Genauere Angaben zu den Lizenzbedingung sind in separaten Dateien enthalten („License.txt“). Kurzbeschreibungen der Programme sind in entsprechenden Dateien („Readme.txt“ bzw. „Liesmich.txt“) zu finden.

Die Programme wurden bisher nur unter [Microsoft Excel 2000](#) auf [Microsoft Windows 2000](#) und [Microsoft Excel 2003](#) auf [Microsoft Windows XP](#) getestet. Inkompatibilitäten mit anderen [Microsoft Excel](#)-Versionen, anderen MS Windows Betriebssystemen sowie nichtdeutschsprachigen Lokalisierungen der Microsoft-Software können nicht ausgeschlossen werden.

¹Eine Demoversion des Programms ist [an dieser Stelle](#) in die pdf-Datei eingebunden.

²GNU GPL: GNU General Public License

Literaturverzeichnis

- [1] ADAMS, L. B.; HALL, C. R.; HOLMES, R. J.; NEWTON, R. A.: [An examination of how exposure to humid air can result in changes in the adsorption properties of activated carbons.](#) In: *Carbon* 26 (1988), Nr. 4, S. 451–459
- [2] ADAMSON, A. W.; GAST, A. P.: *Physical Chemistry of Surfaces*. 6th edition. New York : John Wiley & Sons, 1997. – ISBN 0–471–14873–3
- [3] ADUNKA, F.: *Meßunsicherheiten: Theorie und Praxis*. Essen : Vulkan, 1998. – ISBN 3–8027–2186–1
- [4] AHARONI, C.; EVANS, M. J. B.: Model for the filling of micropore applicable to adsorption of hydrocarbons and water by active carbon. In: [353], S. 779–785
- [5] AHRENDTS, J.: Technische Thermodynamik. In: [79], Kapitel F, S. F1–F53
- [6] AKKREDITIERUNGSTELLE DES DEUTSCHEN KALIBRIERDIENSTES (DKD) BEI DER PHYSIKALISCH-TECHNISCHEN BUNDESANSTALT (PTB) (HRSG.): *DKD-3 Angabe der Messunsicherheit bei Kalibrierungen*. Januar 1998. – [Download](#)
- [7] ALCAÑIZ-MONGE, J.; LINARES-SOLANO, A.; RAND, B.: Water adsorption on activated carbon fibres: study of the mechanism of water adsorption. In: *EUROCARBON 2000 - 1st World Conference on Carbon : Abstracts and Programme, Berlin, Germany, 9–13 July 2000* Bd. 1 (Oral Presentations). Köln : Deutsche Keramische Gesellschaft e.V., 2000. – ISBN 3–925543–16–3, S. 57–58
- [8] ALCAÑIZ-MONGE, J.; LINARES-SOLANO, A.; RAND, B.: [Water adsorption on activated carbons: study of water adsorption in micro- and mesopores.](#) In: *The Journal of Physical Chemistry / B* 105 (2001), Nr. 33, S. 7998–8006
- [9] ALCAÑIZ-MONGE, J.; LINARES-SOLANO, A.; RAND, B.: [Mechanism of adsorption of water in carbon micropores as revealed by a study of activated carbon fibers.](#) In: *The Journal of Physical Chemistry / B* 106 (2002), Nr. 12, S. 3209–3216

- [10] ALCAÑIZ-MONGE, J.; LOZANO-CASTELLÓ, D.: [Assessment of ultramicroporosity on carbon molecular sieves by water adsorption](#). In: *Adsorption Science & Technology* 21 (2003), Nr. 9, S. 841–848
- [11] ANDERSON, R. B.: [Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller equation](#). In: *Journal of the American Chemical Society* 68 (1946), Nr. 4, S. 686–691
- [12] ANDERSON, R. B.; EMMETT, P. H.: [Surface complexes on charcoal. Gas evolution as a function of vapor adsorption and of high-temperature evacuation](#). In: *The Journal of Physical Chemistry* 51 (1947), Nr. 6, S. 1308–1329
- [13] APPEL, W. S.: *Adsorption Equilibrium and Fixed-Bed Dynamics for Organic Compounds and Water Vapor on Activated Carbon*. Virginia, University of Virginia, Dissertation, 1998
- [14] APPEL, W. S.; LEVAN, M. D.; FINN, J. E.: [Nonideal adsorption equilibria described by pure component isotherms and virial mixture coefficients](#). In: *Industrial and Engineering Chemistry Research* 37 (1998), Nr. 12, S. 4774–4782
- [15] ATKINSON, D.; MCLEOD, A. I.; SING, K. S. W.; CAPON, A.: [Physical adsorption and heat of immersion studies of microporous carbons](#). In: *Carbon* 20 (1982), Nr. 4, S. 339–343
- [16] AUKETT, P. N.; QUIRKE, N.; RIDDIFORD, S.; TENNISON, S. R.: [Methane adsorption on microporous carbons—A comparison of experiment, theory, and simulation](#). In: *Carbon* 30 (1992), Nr. 6, S. 913–924
- [17] БАКАЕВ, В. А.: К вопросу о статистической термодинамике адсорбционного равновесия для Цеолитов. In: *Doklady Akademii Nauk SSSR* 167 (1966), Nr. 2, S. 369–372
- [18] БАКАЕВ, В. А.: Statistical thermodynamics for adsorption equilibrium in zeolites. In: *Doklady Physical Chemistry* 167 (1966), S. 143–146
- [19] BAKKER, R. J.: *Clathrate*. – URL: <http://www.unileoben.ac.at/~buero62/minpet/Bakker/Habilitation/Clathrate.html>. – Letzte bekannte Aktualisierung: 24. Juni 2001. – Montan Universität Leoben (Institut für Geowissenschaften). – E-Mail: <mailto:bakker@unileoben.ac.at>
- [20] BALBUENA, P. B.; GUBBINS, K. E.: [Theoretical interpretation of adsorption behavior of simple fluids in slit pores](#). In: *Langmuir* 9 (1993), Nr. 7, S. 1801–1814
- [21] BANGHAM, D. H.; FAKHOURY, N.: [The translation motion of molecules in the adsorbed phase on solids](#). In: *Journal of the Chemical Society* (1931), S. 1324–1333
- [22] BANSAL, R. C.; DHAMI, T. L.; PARKASH, S.: [Surface characteristics and surface behaviour of polymer carbons—II Adsorption of water vapor](#). In: *Carbon* 16 (1978), Nr. 5, S. 389–395

- [23] BARRER, R. M.; STUART, W. I.: [Statistical thermodynamic interpretation of the sorption of water and methanol by carbon](#). In: *Journal of the Chemical Society* (1956), S. 3307–3311
- [24] BARTON, S. S.; KORESH, J. E.: [Adsorption interaction of water with microporous adsorbents: Part 1.—Water-vapour adsorption on activated carbon cloth](#). In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1* 79 (1983), Nr. 5, S. 1147–1155
- [25] BARTON, S. S.; KORESH, J. E.: [Development of pore structure in carbon cloth by HNO₃ activation](#). In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1* 79 (1983), Nr. 5, S. 1173–1181
- [26] BARTON, S. S.; EVANS, M. J. B.; HOLLAND, J.; KORESH, J. E.: [Water and cyclohexane vapour adsorption on oxidized porous carbon](#). In: *Carbon* 22 (1984), Nr. 3, S. 265–272
- [27] BARTON, S. S.; EVANS, M. J. B.; MACDONALD, J. A. F.: [The adsorption of water vapor by porous carbon](#). In: *Carbon* 29 (1991), Nr. 8, S. 1099–1105
- [28] BARTON, S. S.; EVANS, M. J. B.; MACDONALD, J. A.: [An equation describing water vapour absorption on porous carbon](#). In: *Carbon* 30 (1992), Nr. 1, S. 123–124
- [29] BARTON, S. S.; EVANS, M. J. B.; LIANG, S.; MACDONALD, J. A. F.: [The influence of surface modification of BPL carbons on aging](#). In: *Carbon* 34 (1996), Nr. 8, S. 975–982
- [30] BARTSCH, H.-J.: *Taschenbuch mathematischer Formeln*. 17., neubearbeitete Auflage. Leipzig : Fachbuchverlag Leipzig, 1997. – ISBN 3-446-18717-0
- [31] BASU, S.: *Effects of Humidity on the Adsorption of Coating Solvent (m-Xylene) on Activated Carbon*. Windsor, University of Windsor, Diplomarbeit, 2000. – [Download](#)
- [32] BATHEN, D.; BREITBACH, M.: *Adsorptionstechnik*. Berlin : Springer, 2001. – ISBN 3-540-41908-X
- [33] BELLISENT-FUNEL, M.-C.; SRIDI-DORBEZ, R.; BOSIO, L.: [X-ray and neutron scattering studies of the structure of water at a hydrophobic surface](#). In: *The Journal of Chemical Physics* 104 (1996), Nr. 24, S. 10023–10029
- [34] BEREZIN, G. I.; KISELEV, A. V.: [Adsorbate–adsorbate association on a homogenous surface of a nonspecific adsorbent. I](#). In: *Journal of Colloid and Interface Science* 38 (1972), Nr. 1, S. 227–233
- [35] BEREZIN, G. I.; KISELEV, A. V.; SAGATELYAN, R. T.; SINITSYN, V. A.: [A thermodynamic evaluation of the state of the benzene and ethanol on a homogeneous surface of a nonspecific adsorbent](#). In: *Journal of Colloid and Interface Science* 38 (1972), Nr. 2, S. 335–340
- [36] BEREZIN, G. I.; KISELEV, A. V.: [A model of an associated two-dimensional gas on a homogeneous surface](#). In: *Journal of Colloid and Interface Science* 46 (1974), Nr. 2, S. 203–211

- [37] BEREZIN, G. I.; PETUKHOVA, G. A.; POLYAKOV, N. S.; GUBKINA, M. L.: [Thermodynamic investigation of the state of water adsorbed by carbonaceous adsorbents](#). In: *Russian Chemical Bulletin* 46 (1997), Nr. 3, S. 443–447
- [38] BERING, B. P.; SERPINSKY, V. V.: [Adsorption of gas mixtures. Communication 4. Adsorption of water and ethyl chloride vapors on active charcoal](#). In: *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR / Division of chemical science* 2 (1953), Nr. 6, S. 851–859
- [39] BERING, B. P.; SERPINSKY, V. V.: [Adsorption of mixtures of gases. V. Adsorption equilibrium in the system water–ethyl chloride–active charcoal](#). In: *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR / Division of chemical science* 8 (1959), Nr. 7, S. 1146–1154
- [40] BERING, B. P.; SERPINSKY, V. V.: [The theory of adsorption equilibrium, based on the thermodynamics of vacancy solutions](#). In: *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR / Division of chemical science* 23 (1974), Nr. 11, S. 2342–2353
- [41] BERL, E.; ANDRESS, K.: Über die Abscheidung flüchtiger Stoffe aus schwerabsorbierbaren Gasen. 2. Bestimmung des Adsorptionsvermögens aktiver Kohle gegen organische Dämpfe, im speziellen Ätherdampf. In: *Zeitschrift für angewandte Chemie* 34 (1921), Nr. 58, S. 377–382
- [42] BIRON, E.; EVANS, M. J. B.: [Dynamic adsorption of water-soluble and insoluble vapours on activated carbon](#). In: *Carbon* 36 (1998), Nr. 7–8, S. 1191–1197
- [43] BOEHM, H. P.: [Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons](#). In: *Carbon* 32 (1994), Nr. 5, S. 759–769
- [44] BOEHM, H. P.: [Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment](#). In: *Carbon* 40 (2002), Nr. 2, S. 145–149
- [45] BÖRGER, G.-G.; JONAS, A.: Bessere Abluftreinigung in Aktivkohle-Adsorbern durch weniger Wasser. In: *Chemie–Ingenieur–Technik* (1986). – Synopse in [46]
- [46] BÖRGER, G.-G.; JONAS, A.: [Bessere Abluftreinigung in Aktivkohle-Adsorbern durch weniger Wasser](#). In: *Chemie–Ingenieur–Technik* 58 (1986), Nr. 7, S. 610–611
- [47] BOGDAN, A.: [Comment on „Peculiarities in the water adsorption and morphology of carbon chars assessed by NMR“](#). In: *Journal of Colloid and Interface Science* 244 (2001), Nr. 2, S. 450–451. – Kommentar zu Odintsov u.a. [268]
- [48] BRENNAN, J. K.; BANDOSZ, T. J.; THOMSON, K. T.; GUBBINS, K. E.: [Water in porous carbons](#). In: *Colloids and Surfaces / A* 187–188 (2001), August, S. 539–568
- [49] BRENNAN, J. K.; THOMSON, K. T.; GUBBINS, K. E.: [Adsorption of water in activated carbons: effect of pore blocking and connectivity](#). In: *Langmuir* 18 (2002), Nr. 14, S. 5438–5447

- [50] BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E.: [Adsorption of gases in multimolecular layers](#). In: *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938), Nr. 2, S. 309–319
- [51] BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E.: [On a theory of the van der Waals adsorption of gases](#). In: *Journal of the American Chemical Society* 62 (1940), Nr. 7, S. 1723–1732
- [52] BRUNAUER, S.; SKALNY, J.; BODOR, E. E.: [Adsorption on nonporous solids](#). In: *Journal of Colloid and Interface Science* 30 (1969), Nr. 4, S. 546–552
- [53] BUNDESANSTALT FÜR MATERIALFORSCHUNG UND -PRÜFUNG: *BAM | Service | Referenzmaterialien*. – URL: <http://www.bam.de/service/referenzmaterialien/referenzmaterialien.htm>. – Letzte bekannte Aktualisierung: 2005. – Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung. – E-Mail: <mailto:peter.klobes@bam.de>
- [54] BURNHAM, K. P.; ANDERSON, D. R.: *Model Selection and Multi-Model Inference: A Practical Information-Theoretic Approach*. 2nd ed. 2002, Corr. 3rd printing. New York : Springer, 2004. – ISBN 0–387–95364–7
- [55] BUSMUNDRUD, O.: [Vapour breakthrough in activated carbon beds](#). In: *Carbon* 31 (1993), Nr. 2, S. 279–286
- [56] BUTT, H.-J.: *Physikalische und Theoretische Chemie I und II*. Vorlesungsskript (Universität Siegen). 2001/2002
- [57] BYRNE, J. F.; MARSH, H.: Introductory overview [to „Porosity in Carbons“]. In: [275], S. 2–48
- [58] CAL, M. P.: *Characterization of Gas Phase Adsorption Capacity of Untreated and Chemically Treated Activated Carbon Cloths*. Urbana, University of Illinois at Urbana-Champaign, Dissertation, 1995. – [Download](#)
- [59] CAL, M. P.; ROOD, M. J.; LARSON, S. M.: [Removal of VOCs from humidified gas streams using activated carbon cloth](#). In: *Gas Separation & Purification* 10 (1996), Nr. 2, S. 117–121
- [60] CAROTENUTO, A.; DELL’ISOLA, M.: An experimental verification of saturated salt solution-based humidity fixed points. In: *International Journal of Thermophysics* 17 (1996), Nr. 6, S. 1423–1439
- [61] CARRASCO-MARIN, F.; MUEDEN, A.; CENTENO, T. A.; STOECKLI, F.; MORENO-CASTILLA, C.: [Water adsorption on activated carbons with different degrees of oxidation](#). In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 93 (1997), Nr. 12, S. 2211–2215
- [62] CARROLL, J. J.: *AQUALibrium – Hydrates*. – URL: <http://www.telusplanet.net/public/jcarroll/HYDR.HTM>. – Letzte bekannte Aktualisierung: 16. August 2003. –

- AQUALibrium[©] Software for Phase Equilibria in Natural Gas-Water Systems : An Introduction to Gas Hydrates. – E-Mail: <mailto:jcarroll@flowphase.com>
- [63] CARROTT, P. J. M.; KENNY, M. B.; ROBERTS, R. A.; SING, K. S. W.; THEOCHARIS, C. R.: The adsorption of water vapour by microporous solids. In: RODRÍGUEZ-REINOSO, F. (Hrsg.); ROUQUEROL, J. (Hrsg.); SING, K. S. W. (Hrsg.); UNGER, K. K. (Hrsg.): *Characterization of Porous Solids II: Proceedings of the IUPAC Symposium (COPS II), Alicante, Spain, 6–9 May 1990*. Amsterdam : Elsevier Science, 1991 (Studies in Surface Science and Catalysis 62). – ISBN 0-444-88569-2, S. 685–692
- [64] CARROTT, P. J. M.: On the Dubinin–Serpinsky equation. In: *Adsorption Science & Technology* 10 (1993), Nr. 1/4, S. 63–73
- [65] CARROTT, P. J. M.: [Molecular sieve behaviour of activated carbons](#). In: *Carbon* 33 (1995), Nr. 9, S. 1307–1312
- [66] CAZORLA-AMORÓS, D.; ALCAÑIZ-MONGE, J.; DE LA CASA-LILLO, M. A.; LINARES-SOLANO, A.: [CO₂ as an adsorptive to characterize carbon molecular sieves and activated carbons](#). In: *Langmuir* 14 (1998), Nr. 16, S. 4598–4596
- [67] CHAPLIN, M.: *Water: the structure and properties of liquid water*. – URL: <http://www.lsbu.ac.uk/water/>. – Letzte bekannte Aktualisierung: 5. August 2005. – London South Bank University (School of Applied Science, Food Research Centre). – E-Mail: <mailto:martin.chaplin@lsbu.ac.uk>
- [68] CHAPLIN, M.: *Water cluster architecture, based on gas clathrates*. – URL: <http://www.lsbu.ac.uk/water/clathrate.html>. – Letzte bekannte Aktualisierung: 3. August 2005. – London South Bank University (School of Applied Science, Food Research Centre). – E-Mail: <mailto:martin.chaplin@lsbu.ac.uk>
- [69] CHEMVIKON CARBON: *Activated carbon, reactivation from Chemviron Carbon – Molecular structure of an adsorbate loaded activated carbon*. – URL: <http://www.chemvironcarbon.com/carbon/tour/tour8.htm>. – Letzte bekannte Aktualisierung: 27. Juni 2005. – Chemviron Carbon. – E-Mail: <mailto:info@chemvironcarbon.com>
- [70] CHOMA, J.; JARONIEC, M.: Estimation of the surface properties of unmodified and strongly oxidized active carbons on the basis of water vapour adsorption isotherms. In: *Adsorption Science & Technology* 16 (1998), Nr. 4, S. 295–302
- [71] CHO, S. Y.: [The effect of preadsorbed water on the adsorption of CFC-113 by a carbon adsorbent](#). In: *Carbon* 33 (1995), Nr. 8, S. 1091–1095
- [72] CHOU, M.-S.; CHIOU, J.-H.: [Modeling effects of moisture on adsorption capacity of activated carbon for VOCs](#). In: *Journal of Environmental Engineering* 123 (1997), Nr. 5, S. 437–443

- [73] COHEN, R. E.; TAYLOR, B. N.: *The 1986 CODATA recommended values of the fundamental physical constants* / National Institute of Standards and Technology, Physics Laboratory. 1987. – Forschungsbericht. – [Download](#)
- [74] CONDON, J. B.: *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption including how to apply chi plots*. Vorabveröffentlichung im Internet. – am 01.11.2006 nicht mehr erreichbar, da mittlerweile bei Elsevier veröffentlicht; die Kritik an der BET-Isotherme scheint in der Endfassung des Buches nicht mehr enthalten zu sein.
- [75] COSSARUTTO, L.; ZIMNY, T.; KACZMARCZYK, J.; SIEMIENIEWSKA, T.; BIMER, J.; WEBER, J. V.: [Transport and sorption of water vapour in activated carbons](#). In: *Carbon* 39 (2001), Nr. 15, S. 2339–2346
- [76] COUDERC, G.: *Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux*. Neuchâtel, Université de Neuchâtel, Dissertation, 2002. – [Download](#)
- [77] CRITTENDEN, J. C.; RIGG, T. J.; PERRAM, D. L.; TANG, S. R.; HAND, D. W.: Predicting gas-phase adsorption equilibria of volatile organics and humidity. In: *Journal of Environmental Engineering* 115 (1989), Nr. 3, S. 560–573
- [78] CUNNINGHAM, G. E.: [A new interpretation of the adsorption isotherm](#). In: *The Journal of Physical Chemistry* 39 (1935), Nr. 1, S. 69–78
- [79] CZICHOS, H. (Hrsg.): *Hütte: die Grundlagen der Ingenieurwissenschaften*. 30., neubearbeitete und erweiterte Auflage. Berlin : Springer, 1996. – ISBN 3–540–58740–3
- [80] DACEY, J. R.; THOMAS, D. G.: [Adsorption on Saran charcoal – A new type of molecular sieve](#). In: *Transactions of the Faraday Society* 50 (1954), S. 740–748
- [81] DACEY, J. R.; CLUNIE, J. C.; THOMAS, D. G.: [The adsorption of water by Saran charcoal](#). In: *Transactions of the Faraday Society* 54 (1958), S. 250–256
- [82] D'ARCY, R. L.; WATT, I. C.: [Analysis of sorption isotherms of non-homogeneous sorbents](#). In: *Transactions of the Faraday Society* 66 (1970), S. 1236–1245
- [83] DEVLIN, J. P.; JOYCE, C.: [Infrared spectra and structures of large water clusters](#). In: *The Journal of Physical Chemistry / A* 104 (2000), Nr. 10, S. 1974–1977
- [84] DOBRUSKIN, V. K.: [Micropore volume filling. A condensation approximation approach as a foundation to the Dubinin-Astakhov equation](#). In: *Langmuir* 14 (1998), Nr. 14, S. 3840–3846
- [85] DOBRUSKIN, V. K.: [Physical adsorption in micropores: A condensation approximation approach](#). In: *Langmuir* 14 (1998), Nr. 14, S. 3847–3857
- [86] DOBRUSKIN, V. K.: [Contribution of a repulsive potential in a micropore volume filling. A surface of micropore walls](#). In: *Langmuir* 15 (1999), Nr. 2, S. 526–532

- [87] DO, D. D.: *Adsorption Analysis: equilibria and kinetics*. London : Imperial College Press, 1998 (Series on Chemical Engineering Vol. 2). – ISBN 1–86094–130–3
- [88] DO, D. D.; DO, H. D.: [A model for water adsorption in activated carbon](#). In: *Carbon* 38 (2000), Nr. 5, S. 767–773
- [89] DOERFFEL, K.: *Statistik in der analytischen Chemie*. 4., durchgesehene Auflage. Weinheim : VCH, 1987. – ISBN 3–527–26622–4
- [90] DONOHUE, M. D.; ARANOVICH, G. L.: [A new classification of isotherms for Gibbs adsorption of gases on solids](#). In: *Fluid Phase Equilibria* 158–160 (1999), Juni, S. 557–563
- [91] DOONG, S. J.; YANG, R. T.: Adsorption of mixtures of water vapor and hydrocarbons by activated carbon beds: Thermodynamic model for adsorption equilibrium and adsorber dynamics. In: MA, Y. H. (Hrsg.); AUSIKAITIS, J. P. (Hrsg.): *Recent progress in adsorption and ion exchange: Papers presented at the AIChE 1987 Houston National Meeting, Houston, Texas, 1987* Bd. 83. New York : American Institute of Chemical Engineers, 1987. – ISBN 0–8169–0436–7, S. 87–97
- [92] DOONG, S. J.; YANG, R. T.: [A simple potential-theory model for predicting mixed-gas adsorption](#). In: *Industrial and Engineering Chemistry Research* 27 (1988), Nr. 4, S. 630–635
- [93] DREISBACH, F.: *Untersuchung von Adsorptionsgleichgewichten methanhaltiger Gasgemische an Aktivkohle als Grundlage zur Auslegung technischer Adsorptionsanlagen*. Düsseldorf : VDI-Verlag, 1998 (Fortschrittberichte VDI Reihe 3 Verfahrenstechnik Nr. 547). – ISBN 3–18–354703–1
- [94] DREISBACH, F.; LÖSCH, H. W.; NAKAI, K.: [Messung von Wasser/Ethanol-Gemischisothermen an Aktivkohlefasern](#). In: *Chemie–Ingenieur–Technik* 73 (2001), Nr. 3, S. 246–252
- [95] DREISBACH, F.; REZA SEIF, A. H.; LÖSCH, H. W.: [Messmethoden für Gasphasen-Adsorptionsgleichgewichte](#). In: *Chemie–Ingenieur–Technik* 74 (2002), Nr. 10, S. 1353–1366
- [96] DUBININ, M. M.; ZAVERINA, E. D.; SERPINSKY, V. V.: [The sorption of water vapour by active carbon](#). In: *Journal of the Chemical Society* (1955), S. 1760–1766
- [97] DUBININ, M. M.: [The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces](#). In: *Chemical Reviews* 60 (1960), Nr. 2, S. 235–241
- [98] DUBININ, M. M.: [Water vapor adsorption and the microporous structure of carbonaceous adsorbents](#). In: *Carbon* 18 (1980), Nr. 5, S. 355–364
- [99] DUBININ, M. M.; SERPINSKY, V. V.: [Isotherm equation for water vapor adsorption by microporous carbonaceous adsorbents](#). In: *Carbon* 19 (1981), Nr. 5, S. 402–403

- [100] DUBININ, M. M.; ANDREEVA, G. A.; VARTAPETJAN, R. S.; VNUKOV, S. P.; NIKOLAEV, K. M.; POLJAKOV, N. S.; SEREGINA, N. I.; FEDOSEEV, D. V.: Адсорбция паров воды и микропористые структуры углеродных адсорбентов. Сообщение 5. Параметры пористой структуры термически обработанных углеродных адсорбентов и их адсорбционные свойства по водяному пару. In: *Izvestija Akademii Nauk SSSR / Serija Chimičeskaja* (1982), Nr. 11, S. 2425–2429
- [101] DUBININ, M. M.; KUT'KOV, V. S.; LARIN, A. V.; NIKOLAEV, K. M.; POLJAKOV, N. S.: Методика исследования динамики адсорбции паров органических веществ в присутствии воды. In: *Žurnal Fizičeskoj Chimii* (1982), Nr. 4, S. 985–987
- [102] DUBININ, M. M.; NIKOLAEV, K. M.; PETUCHOVA, G. A.; POLJAKOV, N. S.: Адсорбция паров воды и микропористые структуры углеродных адсорбентов. Сообщение 17. Анализ экспериментальных изотерм адсорбции паров воды. In: *Izvestija Akademii Nauk SSSR / Serija Chimičeskaja* (1991), Nr. 1, S. 31–34
- [103] EIDEN, U.: *Über die Einzel- und Mehrstoffadsorption organischer Dämpfe auf Aktivkohle*. Karlsruhe, Universität Karlsruhe, Dissertation, 1990
- [104] EIDEN, U.; CIPRIAN, J.: [Auswahl von Sorbenzien für die Gasphasenadsorption](#). In: *Chemie-Ingenieur-Technik* 65 (1993), Nr. 11, S. 1329–1336
- [105] EISSMANN, R. N.; LEVAN, M. D.: [Coadsorption of organic compounds and water on BPL activated carbon. 3. 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane and dichloromethane](#). In: *Industrial and Engineering Chemistry Research* 32 (1993), Nr. 11, S. 2752–2757
- [106] EMMETT, P. H.: [Adsorption and pore size measurement on charcoals and whetlerites](#). In: *Chemical Reviews* 43 (1948), Nr. 1, S. 69–148
- [107] ESTRIN, D. A.; PAGLIERI, L.; CORONGIU, G.; CLEMENTI, E.: [Small clusters of water molecules using density functional theory](#). In: *The Journal of Physical Chemistry* 100 (1996), Nr. 21, S. 8701–8711
- [108] EVERETT, D. H.: [The case for Langmuir's case VI](#). In: *Langmuir* 6 (1990), Nr. 12, S. 1729–1733
- [109] FASTYN, P.; KORNACKI, W.; KARDAŚ, M.; GAWŁOWSKI, J.; NIEDZIELSKI, J.: [Adsorption of water vapour from humid air in carbon molecular sieves: Carbosieve S-III and Carboxens 569, 1000 and 1001](#). In: *The Analyst* 128 (2003), Nr. 2, S. 217–223
- [110] FIEDLER, K.; STACH, H.; SCHIRMER, W.: Beiträge der statistischen Thermodynamik zur Beschreibung der Adsorption in mikoporösen Adsorbentien. In: *Physical Adsorption: Proceedings of the Second Czechoslovakian Conference on Physical Adsorption, Liblice, 21–23 April 1975*. Prague : The J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Czechoslovak Academy of Sciences, 1975, S. 194–223

- [111] FIEDLER, K.; STACH, H.; RADEKE, K.-H.; ROETHE, K.-P.; GELBIN, D.; MITTELSTRASS, M.: Adsorptionsapparate. In: WEISS, S. (Hrsg.); HOPPE, K. (Hrsg.): *Thermisches Trennen: Ausrüstungen und ihre Berechnung*. 1. Auflage. Leipzig : VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1980 (Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden: Teil 2), Kapitel 6, S. 351–377
- [112] FIEDLER, K.; STACH, H.; SCHIRMER, W.: Theoretische Untersuchungen zum Adsorptionsgleichgewicht von unpolaren Adsorptiven an Zeolithen vom Faujasittyp. In: SCHEEL, H. (Hrsg.): *Theorie der Adsorption an Zeolithen*. Berlin : Akademie-Verlag, 1982 (Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften der DDR: Mathematik – Naturwissenschaften – Technik 17N), S. 5–40
- [113] FISCHER, J.: *Untersuchungen zur Adsorption unterschiedlich großer Moleküle: Messung und Simulation*. Hannover, Universität Hannover, Dissertation, 2000. – [Download](#)
- [114] FLETCHER, A. J.; THOMAS, K. M.: [Compensation effect for the kinetics of adsorption/desorption of gases/vapors on microporous carbon materials](#). In: *Langmuir* 16 (2000), Nr. 15, S. 6253–6266
- [115] FOLEY, N. J.; THOMAS, K. M.; FORSHAW, P. L.; STANTON, D.; NORMAN, P. R.: [Kinetics of water vapor adsorption on activated carbons](#). In: *Langmuir* 13 (1997), Nr. 7, S. 2083–2089
- [116] FORBERT, R.; SCHLÜNDER, E.-U.: [Sorptionsgleichgewichte von Wasserdampf/Lösungsmittel-Dämpfen auf Aktivkohle](#). In: *Chemie-Ingenieur-Technik* 65 (1993), Nr. 9, S. 1103–1103
- [117] FORBERT, R.: *Über die Sorptionsgleichgewichte von Wasser- und Lösungsmittel-Dämpfen auf Aktivkohle*. Düsseldorf : VDI-Verlag, 1994 (Fortschrittberichte VDI Reihe 3 Verfahrenstechnik Nr. 369). – ISBN 3–18–336903–6
- [118] GÁL, S.: *Die Methodik der Wasserdampf-Sorptionsmessungen*. Berlin : Springer, 1967 (MAYER-KAUPP, H. (Hrsg.): Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis, Band XI)
- [119] GALLE, J.; VÖRTLER, H. L.: [Monte Carlo simulation of primitive water in slit-like pores: networks and clusters](#). In: *Surface Science* 421 (1999), Nr. 1–2, S. 33–43
- [120] GANGULI, A.: Über Langmuir's Adsorptionstheorie und die Adsorptionsisotherme. In: *Kolloid-Zeitschrift* 60 (1932), Nr. 2, S. 180–184
- [121] GAO, H.; WANG, D.; YE, Y.; TAN, T.: [Modified Polanyi–Dubinin equation to correlate adsorption equilibrium of VOC–water vapor mixtures on activated carbon \(in chinesisich\)](#). In: *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* 52 (2001), Nr. 4, S. 357–362

- [122] GARBACZ, J. K.; JARONIEC, M.; DERYŁO, A.: [The adsorbate–adsorbate association model in localized adsorption of gases on random heterogeneous surfaces](#). In: *Thin Solid Films* 75 (1981), Nr. 4, S. 307–317
- [123] GARBACZ, J. K.; TERZYK, A. P.; ŁYJAK, G.; RYCHLICKI, G.: [Equation of physical adsorption on a homogeneous surface based on a two-dimensional analog of the Beattie-Bridgeman equation of a real gas state](#). In: *Colloids and Surfaces / A* 119 (1996), Nr. 2–3, S. 215–220
- [124] GAUDEN, P. A.: [Does the Dubinin–Serpinsky theory adequately describe water adsorption on adsorbents with high-energy centers?](#) In: *Journal of Colloid and Interface Science* 282 (2005), Nr. 2, S. 249–260
- [125] GAWŁOWSKI, J.; GIERCZAK, T.; JEZO, A.; NIEDZIELSKI, J.: [Adsorption of water vapour in the solid sorbents used for the sampling of volatile organic compounds](#). In: *The Analyst* 124 (1999), Nr. 11, S. 1553–1558
- [126] GAWRYŚ, M.; FASTYN, P.; GAWŁOWSKI, J.; GIERCZAK, T.; NIEDZIELSKI, J.: [Prevention of water vapour adsorption by carbon molecular sieves in sampling humid gases](#). In: *Journal of Chromatography / A* 933 (2001), Nr. 1–2, S. 107–116
- [127] GEISELER, G.; SEIDEL, H.: *Die Wasserstoffbrückenbindung*. Berlin : Akademie-Verlag, 1977 (SCHWABE, K. (Hrsg.): Wissenschaftliche Taschenbücher: Band 224, Reihe Chemie)
- [128] GEMMINGEN, U. von; MERSMANN, A.; SIEVERS, W.; SCHWEIGHART, P.: Adsorptionsapparate. In: WEISS, S. (Hrsg.): *Thermisches Trennen: Ausrüstungen und ihre Berechnung*. 2., völlig neu bearbeitete Auflage. Stuttgart : Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1996 (Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden: Band 2). – ISBN 3–342–00680–3, Kapitel 6, S. 617–688
- [129] GLÜCK, B.: *Zustands- und Stoffwerte (Wasser, Dampf, Luft), Verbrennungsrechnung*. Berlin : VEB Verlag für Bauwesen, 1986. – ISBN 3–345–00228–0
- [130] GÖHLER, W.; RALLE, B.: *Höhere Mathematik: Formeln und Hinweise*. Unveränderter Nachdruck der 10., überarbeiteten Auflage. Leipzig : Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1989. – Kleiner Wissensspeicher. – ISBN 3–342–00458–4
- [131] GOGELASHVILI, G. S.; LADYCHUK, D. V.; GRUNIN, Y. B.; VARTAPETYAN, R. S.: [Amount of primary sites of water adsorption in carbon adsorbents as measured by pulsed NMR](#). In: *Russian Journal of Physical Chemistry* 76 (2002), Nr. 11, S. 1906–1907
- [132] GOGELASHVILI, G. S.; VARTAPETYAN, R. S.; LADYCHUK, D. V.; GRUNIN, Y. B.; KHOZINA, E. V.: [Specific features of the adsorption and nuclear magnetic relaxation of water molecules in active carbons. 1. Relation between the spin-spin relaxation of adsorbed water molecules and structural parameters of microporous active carbons](#). In: *Colloid Journal* 65 (2003), Nr. 5, S. 545–551

- [133] GOGELASHVILI, G. S.; VARTAPETYAN, R. S.; LADYCHUK, D. V.; GRUNIN, Y. B.; KHOZINA, E. V.: [Specific features of the adsorption and nuclear magnetic relaxation of the water molecules in active carbons: 2. The state of water in active carbon with relatively large pores according to the NMR relaxation data.](#) In: *Colloid Journal* 66 (2004), Nr. 3, S. 271–276
- [134] GOLDMAN, N.; FELLERS, R. S.; LEFORESTIER, C.; SAYKALLY, R.: [Water dimers in the atmosphere: equilibrium constant for water dimerization from the VRT\(ASP-W\) potential surface.](#) In: *The Journal of Physical Chemistry / A* 105 (2001), Nr. 3, S. 515–519
- [135] GONG, R.; KEENER, T. C.: A qualitative analysis of the effects of water vapor on multi-component vapor-phase carbon adsorption. In: *Air & Waste: Journal of the Air and Waste Management Association* 43 (1993), Juni, S. 864–872
- [136] GOTTWALD, W.; WACHTER, G.: *IR-Spektroskopie für Anwender.* Weinheim : Wiley-VCH, 1997. – ISBN 3–527–28749–3
- [137] GOTTWALD, W.; PUFF, W.; STIEGLITZ, A.: *Physikalisch-chemisches Praktikum.* 3., neubearbeitete Auflage. Weinheim : Wiley-VCH, 1997 (GRUBER, U. (Hrsg.); KLEIN, W. (Hrsg.): Die Praxis der Labor- und Produktionsberufe : Band 4a). – ISBN 3–527–28756–6
- [138] GOTTWALD, W.: *Statistik für Anwender.* Weinheim : Wiley-VCH, 2000 (GRUBER, U. (Hrsg.); KLEIN, W. (Hrsg.): Die Praxis der instrumentellen Analytik). – ISBN 3–527–29780–4
- [139] GRAHAM, J. R.; RAMARATNAM, M.: Recover VOCs using activated carbon. In: *Chemical Engineering* 100 (1993), Februar, S. 6–12
- [140] GREGG, S. J.; SING, K. S. W.: *Adsorption, Surface Area and Porosity.* 2. Auflage. London : Academic Press, 1982. – ISBN 0–12–300956–1
- [141] GREGORY, E. D.; ELIA, V. J.: [Sample retentivity properties of passive organic vapor samplers and charcoal tubes under various conditions of sample loading, relative humidity, zero exposure level periods and a competitive solvent.](#) In: *American Industrial Hygiene Association Journal* 44 (1983), Nr. 2, S. 88–96
- [142] GROSZEK, A. J.; AHARONI, C.: [Study of the active carbon–water interaction by flow adsorption microcalorimetry.](#) In: *Langmuir* 15 (1999), Nr. 18, S. 5956–5960
- [143] GÜNTHER, H.: *Prozessoptimierung der Sulfonierung von vernetzten Copolymeren zur Herstellung von Hochleistungsaktivkohlen.* Freiberg, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Dissertation, 2001. – [Download](#)
- [144] GÜNZLER, H.; HEISE, H. M.: *IR-Spektroskopie: Eine Einführung.* 3., neubearbeitete Auflage. Weinheim : VCH, 1996. – ISBN 3–527–28759–0
- [145] HANZAWA, Y.; KANEKO, K.: [Lack of predominant adsorption of water vapor on carbon mesopores.](#) In: *Langmuir* 13 (1997), Nr. 22, S. 5802–5804

- [146] HARDING, A. W.; FOLEY, N. J.; NORMAN, P. R.; FRANCIS, D. C.; THOMAS, K. M.: [Diffusion barriers in the kinetics of water vapor adsorption/desorption on activated carbons](#). In: *Langmuir* 14 (1998), Nr. 14, S. 3858–3864
- [147] HASSAN, N. M.; GHOSH, T. K.; HINES, A. L.; LOYALKA, S. K.: [Adsorption of water vapor on BPL activated carbon](#). In: *Carbon* 29 (1991), Nr. 4–5, S. 681–683
- [148] HAYDUK, W.; LAUDIE, H.: [Solubilities of gases in water and other associated solvents](#). In: *AIChE Journal* 19 (1973), Nr. 6, S. 1233–1238
- [149] HEAL, G. R.: Modifications of the Dubinin-Radushkevitch equation for microporous adsorption. In: [353], S. 275–283
- [150] HENRY, N. W.; WILHELME, R. S.: [An evaluation of respirator canisters to acrylonitrile vapors](#). In: *American Industrial Hygiene Association Journal* 40 (1979), Nr. 12, S. 1017–1022
- [151] HESCHEL, W.; AHNERT, F.: Zur Mehrkomponentenadsorption von NO₂, SO₂ und Butan aus Luft an Aktivkohle. In: *Chemische Technik* 50 (1998), Nr. 6, S. 293–301
- [152] HIDEN ANALYTICAL: [IGAsorp Moisture Sorption Analyser \(technical data sheet 143\)](#)
- [153] HORN, M.: [A new theory of adsorption for the quantitative description of gas sensors](#). In: *Sensors and Actuators / B* 26 (1995), Nr. 1–3, S. 217–219
- [154] HUGGAHALLI, M.; FAIR, J. R.: [Prediction of equilibrium adsorption of water onto activated carbon](#). In: *Industrial and Engineering Chemistry Research* 35 (1996), Nr. 6, S. 2071–2074
- [155] IYAMA, T.; RUIKE, M.; KANEKO, K.: [Structural mechanism of water adsorption in hydrophobic micropores from in situ small angle X-ray scattering](#). In: *Chemical Physics Letters* 331 (2000), Nr. 5–6, S. 359–364
- [156] IYAMA, T.; KOBAYASHI, Y.; KANEKO, K.; OZEKI, S.: [In situ small-angle X-ray scattering study of cluster formation in carbon micropores](#). In: *Colloids and Surfaces / A* 241 (2004), Nr. 1–3, S. 207–213
- [157] International Association for Natural Gas Vehicles (Veranst.): [World NGV2002 – Clean Transportation for a Livable World: 8th International & 20th National Conference & Exhibition on Natural Gas Vehicles, Omni Shoreham Hotel, Washington D.C. \(USA\), 8–10 October 2002](#). Washington : Natural Gas Vehicle Coalition, 2002
- [158] INTERNATIONAL ASSOCIATION FOR THE PROPERTIES OF WATER AND STEAM: [IAPWS Release on Surface Tension of Ordinary Water Substance September 1994](#). September 1994. – [Download](#)
- [159] JAAFAR, F.; MICHAŁOWSKI, S.: Modified BET equation for sorption/desorption isotherms. In: *Drying Technology* 8 (1990), Nr. 4, S. 811–827

- [160] JARONIEC, M.: Physical adsorption on heterogeneous solids. In: [242], S. 239–248
- [161] JĘDRZEJAK, A.; JABŁOŃSKI, M.: Prediction of adsorption of organic component and water vapour mixtures onto activated carbon. In: *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly* 119 (1988), Nr. 2, S. 187–194
- [162] JEDRZEJAK, A.; GORIUS, A.; TONDEUR, D.: Some consistency problems arising in the description of equilibrium adsorption of mixtures. In: *Chemical Engineering Science* 44 (1989), Nr. 6, S. 1315–1327
- [163] JOKISCH, F.: *Der Stofftransport im hygroskopischen Feuchtebereich kapillarporöser Stoffe am Beispiel des Wasserdampftransports in technischen Adsorbentien*. Darmstadt, Technische Hochschule Darmstadt, Dissertation, 1975
- [164] JONAS, L. A.; SANSONE, E. B.; FARRIS, T. S.: The effect of moisture on the adsorption of chloroform by activated carbon. In: *American Industrial Hygiene Association Journal* 46 (1985), Nr. 1, S. 20–23
- [165] JORGE, M.; SEATON, N. A.: Predicting adsorption of water/organic mixtures using molecular simulation. In: *AIChE Journal* 49 (2003), Nr. 8, S. 2059–2070
- [166] JUHOLA, A. J.; WIIG, E. O.: Pore structure in activated charcoal. I. Determination of micro pore size distribution. In: *Journal of the American Chemical Society* 71 (1949), Nr. 6, S. 2069–2077
- [167] KADLEC, O.: The history and present state of Dubinin's theory of adsorption of vapours and gases on microporous solids. In: *Adsorption Science & Technology* 19 (2001), Nr. 1, S. 1–24
- [168] KAKEI, K.; OZEKI, S.; SUZUKI, T.; KANEKO, K.: Multi-stage micropore filling mechanism of nitrogen on microporous and micrographitic carbons. In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 86 (1990), Nr. 2, S. 371–376
- [169] KAMLET, M. J.; ABOUD, J. L. M.; ABRAHAM, M. H.; TAFT, R. W.: Linear solvation energy relationships. 23. A comprehensive collection of the solvatochromic parameters, π^* , α , and β , and some methods for simplifying the generalized solvatochromic equation. In: *The Journal of Organic Chemistry* 48 (1983), Nr. 17, S. 2877–2887
- [170] KANEKO, K.: Molecular assembly formation in a solid nanospace. In: *Colloids and Surfaces / A* 109 (1996), April, S. 319–333
- [171] KANEKO, K.; HANZAWA, Y.; IYAMA, T.; KANDA, T.; SUZUKI, T.: Cluster-mediated water adsorption on carbon nanopores. In: *Adsorption* 5 (1999), Nr. 1, S. 7–13
- [172] KANEKO, K.: Specific intermolecular structures of gases confined in carbon nanospace. In: *Carbon* 38 (2000), Nr. 2, S. 287–303

- [173] KARPOWICZ, F.; HEARN, J.; WILKINSON, M. C.: Comparison of the performance of polymer-derived adsorbents and traditional activated carbons by dynamic sorption. In: [233], S. 575–580
- [174] KARPOWICZ, F.; HEARN, J.; WILKINSON, M. C.: [Dynamic adsorption of vapours by activated carbons and polymer-derived adsorbents: 1. Adsorption at 0% R.H.](#) In: *Adsorption* 6 (2000), Nr. 4, S. 337–347
- [175] KAST, W.: *Adsorption aus der Gasphase*. Weinheim : VCH Verlagsgesellschaft, 1988. – ISBN 3–527–26719–0
- [176] KHALFAOUI, M.; KNANI, S.; HACHICHA, M. A.; LAMINE, A. B.: [New theoretical expressions for the five adsorption type isotherms classified by BET based on statistical physics treatment](#). In: *Journal of Colloid and Interface Science* 263 (2003), Nr. 2, S. 350–356
- [177] KIENLE, H. von; BÄDER, E.: *Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung*. Stuttgart : Enke, 1980. – ISBN 3–432–90881–4
- [178] KIMURA, T.; KANO, H.; KANDA, T.; OHKUBO, T.; HATTORI, Y.; HIGAONNA, Y.; DENOYEL, R.; KANEKO, K.: [Cluster-associated filling of water in hydrophobic carbon micropores](#). In: *The Journal of Physical Chemistry / B* 108 (2004), Nr. 37, S. 14043–14048
- [179] KING, B.; DO, D. D.: [Measurement of multicomponent adsorption kinetics of gases in activated carbon by a batch adsorber FT-IR technique](#). In: *Chemical Engineering Science* 51 (1996), Nr. 3, S. 423–439
- [180] KISAROV, V. M.: Уравнение изотермы адсорбции воды на углеродных адсорбентах. In: *Žurnal Fizičeskoj Chimii* 58 (1984), Nr. 8, S. 1980–1983
- [181] KISAROV, V. M.: *Экспериментальные и теоретические исследования по разработке приближенных методов расчета адсорбционных процессов*. Иваново, Ивановский химико-технологический институт [ИХТИ], Dissertation, 1969
- [182] KISAROV, V. M.; PRONCHENKO, L. A.: Адсорбция паров воды на промышленных активных углях. In: *Promyslennaja i Sanitarnaja Očistka Gazov* (1975), Nr. 3, S. 19–20
- [183] KISELEV, A. V.: Адсорбция паров при образовании на поверхности комплексов из молекул адсорбата. In: *Doklady Akademii Nauk SSSR* 117 (1957), Nr. 6, S. 1023–1026
- [184] KNOP, W.; BART, H.-J.; STAUDT, R.: [Adsorptionsgleichgewichte und Kinetik an Aktivkohle unter Berücksichtigung des Wasserdampfeinflusses](#). In: *Chemie–Ingenieur–Technik* 74 (2002), Nr. 10, S. 1417–1422
- [185] KRAEHNBUHL, F.; QUELLET, C.; SCHMITTER, B.; STOECKLI, F.: [The relationship between immersion calorimetry and the parameters of the water adsorption isotherm on](#)

- active carbons. In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1* 82 (1986), Nr. 11, S. 3439–3445
- [186] KROMIDAS, S.: *Handbuch Validierung in der Analytik*. Weinheim : Wiley-VCH, 2000. – ISBN 3–527–29811–8
- [187] KUCHLING, H.: *Taschenbuch der Physik*. 13., durchgesehene Auflage. Leipzig : Fachbuchverlag Leipzig, 1991. – ISBN 3–343–00759–5
- [188] KUT'KOV, V. S.; POLYAKOV, N. S.: [Adsorption of benzene and perfluorobenzene vapor from a flow of moist air by a layer of equilibrium moistened active carbon](#). In: *Russian Chemical Bulletin* 43 (1994), Nr. 8, S. 1324–1327
- [189] KUT'KOV, V. S.; POLYAKOV, N. S.: [Description of the adsorption equilibrium of organic substances absorbed from a flow of moist air by a fixed bed of active carbon moistened to equilibrium](#). In: *Russian Chemical Bulletin* 44 (1995), Nr. 3, S. 419–423
- [190] LANDESUMWELTAMT NRW: *Umwelt NRW: Daten und Fakten*. Essen : Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, 2001
- [191] LANGE, R.: *Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von Aktivkohle-Dünnschichtfiltern*. Freiberg, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Diplomarbeit, 2001
- [192] LANGMUIR, I.: [Chemical reactions at low pressures](#). In: *Journal of the American Chemical Society* 37 (1915), Nr. 5, S. 1139–1167
- [193] LANGMUIR, I.: [The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum](#). In: *Journal of the American Chemical Society* 40 (1918), Nr. 9, S. 1361–1403
- [194] LAVANCHY, A.; STÖCKLI, M.; WIRZ, C.; STOECKLI, F.: Binary adsorption of vapours in active carbons described by the Dubinin equation. In: *Adsorption Science & Technology* 13 (1996), S. 537–545
- [195] LAVANCHY, A.; STOECKLI, F.: [Dynamic adsorption of vapour mixtures in activated carbon beds described by the Myers-Prausnitz and Dubinin theories](#). In: *Carbon* 35 (1997), Nr. 10–11, S. 1573–1579
- [196] LAVANCHY, A.; STOECKLI, F.: [Dynamic adsorption, in activated carbon beds, of vapour mixtures corresponding to miscible and immiscible liquids](#). In: *Carbon* 37 (1999), Nr. 2, S. 315–321
- [197] LEE, J.-W.; CHOI, D.-Y.; CHUN, J.-I.; JUNG, H. J.: *Adsorption dynamics of water vapor in activated carbon bed*. 2004. – Kurzfassung zu einem Beitrag auf der FOA8 Konferenz [360]; siehe auch [198]. – [Download](#)
- [198] LEE, J.-W.; CHOI, D.-Y.; KWAK, D.-H.; JUNG, H.-J.; SHIM, W.-G.; MOON, H.: [Adsorption dynamics of water vapor in activated carbon bed](#). In: *Adsorption* 11 (2005), Beilage 1, S. 437–441

- [199] LEE, S. M. (Hrsg.): *Dictionary of Composite Materials Technology*. Lancaster [Boca Raton] : Technomic Publ. [CRC Press LLC], 1989. – ISBN 0–87762–600–6
- [200] MEERESWISSENSCHAFTEN, L.-I. für: *IFM-GEOMAR: Struktur und Stabilität*. – URL: http://www.ifm-geomar.de/index.php?id=gh_struktur. – Letzte bekannte Aktualisierung: 13. Januar 2005. – Leibniz-Institut für Meereswissenschaften an der Universität Kiel. – E-Mail: <mailto:info@ifm-geomar.de>
- [201] LEMMON, E. W.; MCLINDEN, M. O.; FRIEND, D. G.: Thermophysical properties of fluid systems. In: [207],
- [202] LIDE, D. R. (Hrsg.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 79th edition. Boca Raton : CRC Press LLC, 1999. – ISBN 3–343–00759–5 (CD–edition)
- [203] LIGER, K.; GRANSART, S.; BAILLY, M.: Organic compound adsorption modeling in presence of water vapor on activated carbon bed. In: [233], S. 1005–1010
- [204] LIGER, K.: *Modélisation de l'adsorption de gaz toxiques sur cartouches de charbon actif*. Nancy, Institut National Polytechnique de Lorraine, Dissertation, 1998
- [205] LINDERS, M. J. G.: *Prediction of breakthrough curves of activated carbon based sorption systems: from elementary steps to process design*. Delft, Technische Universiteit Delft, Dissertation, 1999
- [206] LINDERS, M. J. G.; BROEKE, L. J. P. d.; KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J. A.; BOKHOVEN, J. J. G. M.: [Binary adsorption equilibrium of organics and water on activated carbon](#). In: *AICHE Journal* 47 (2001), Nr. 8, S. 1885–1892
- [207] LINSTROM, P. J. (Hrsg.); MAL, W. G. (Hrsg.): *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. Gaithersburg : National Institute of Standards and Technology, März 2003
- [208] LIN, T.-F.; NAZAROFF, W. W.: [Transport and sorption of water vapor in activated carbon](#). In: *Journal of Environmental Engineering* 122 (1996), Nr. 3, S. 176–182
- [209] LODEWYCKX, P.; VANSANT, E. F.: [The dynamic adsorption of water vapour on activated carbon](#). In: *Carbon* 35 (1997), Nr. 2, S. 310–311
- [210] LODEWYCKX, P.: *The influence of water on the adsorption of organic vapours by activated carbons*. Wilrijk, Universiteit Antwerpen, Dissertation, 1998
- [211] LODEWYCKX, P.; VANSANT, E. F.: [Water isotherms of activated carbons with small amounts of surface oxygen](#). In: *Carbon* 37 (1999), Nr. 10, S. 1647–1649
- [212] LODEWYCKX, P.; VANSANT, E. F.: [Influence of humidity on the adsorption capacity from the Wheeler-Jonas model for the prediction of breakthrough times of activated carbon beds](#). In: *American Industrial Hygiene Association Journal* 60 (1999), Nr. 5, S. 612–617

- [213] LODEWYCKX, P.; VANSANT, E. F.: Theoretical water isotherms of active carbon derived from nitrogen isotherms. In: *Carbon '99: Proceedings of the 24th Biennial Conference on Carbon, Charleston, USA, 11–16 July 1999*. Madison : Omnipress, 1999, S. 456–457 – [Download](#)
- [214] LODEWYCKX, P.; VANSANT, E. F.: [The influence of humidity on the overall mass transfer coefficient of the Wheeler-Jonas equation](#). In: *AIHAJ* 61 (2000), Nr. 4, S. 461–468
- [215] LODEWYCKX, P.; ROMPAEY, D. van; VERHOEVEN, L.; VANSANT, E. F.: [Water isotherms of activated carbons with small amounts of surface oxygen groups: fitting the mesopore region](#). In: *Carbon* 39 (2001), Nr. 2, S. 309–310
- [216] LODEWYCKX, P.: *private Mitteilung per E-Mail*
- [217] LÓPEZ-RAMÓN, M. V.; STOECKLI, F.; MORENO-CASTILLA, C.; CARRASCO-MARÍN, F.: [Specific and non-specific interactions of water molecules with carbon surfaces from immersion calorimetry](#). In: *Carbon* 38 (2000), Nr. 6, S. 825–829
- [218] LORDGOOEI, M.; ROOD, M. J.; ROSTAM-ABADI, M.: [New general pore size distribution model by classical thermodynamic application: Activated carbon](#). In: *Journal of Environmental Engineering* 127 (2001), Nr. 4, S. 281–287
- [219] LOWRY, H. H.; HULETT, G. A.: [Studies in the adsorption by charcoal. I. The relation of service time to adsorption and absorption](#). In: *Journal of the American Chemical Society* 42 (1920), Nr. 7, S. 1393–1408
- [220] LUCK, W. A. P.: [The importance of cooperativity for the properties of liquid water](#). In: *Journal of Molecular Structure* 448 (1998), Nr. 2–3, S. 131–142
- [221] MAHLE, J. J.; FRIDAY, D. K.: [Water adsorption equilibria on microporous carbons correlated using a modification to the Sircar isotherm](#). In: *Carbon* 27 (1989), Nr. 6, S. 835–843
- [222] MAHLE, J. J.: [An adsorption equilibrium model for type 5 isotherms](#). In: *Carbon* 40 (2002), Nr. 15, S. 2753–2759
- [223] MALAKHOV, A. O.; VOLKOV, V.: [Cooperative multimolecular sorption equation: Application to an alcohol–poly\(1-trimethylsilyl-1-propyne\) system](#). In: *Polymer Science / A* 42 (2000), Nr. 10, S. 1120–1126
- [224] MALEK, A.; FAROOQ, S.: [Comparison of isotherm models for hydrocarbon adsorption on activated carbon](#). In: *AIChE Journal* 42 (1996), Nr. 11, S. 3191–3201
- [225] MANES, M.: Estimation of the effects of humidity on the adsorption onto activated carbon of the vapors of water-immiscible organic liquids. In: [242], S. 335–344
- [226] MARBÁN, G.; FUERTES, A. B.: [Co-adsorption of *n*-butane/water vapour mixtures on activated carbon fibre-based monoliths](#). In: *Carbon* 42 (2004), Nr. 1, S. 71–81

- [227] MARCZEWSKI, A. W.; JARONIEC, M.: A new isotherm equation for single-solute adsorption from dilute solutions on energetically heterogeneous solids. In: *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly* 114 (1983), S. 711–715
- [228] MARKMANN, B.: *Zur Vorhersagbarkeit von Adsorptionsgleichgewichten mehrkomponentiger Gasgemische*. München, Technische Universität München, Dissertation, 1999
- [229] MARSH, H.: [Adsorption methods to study microporosity in coals and carbons—A critique](#). In: *Carbon* 25 (1987), Nr. 1, S. 49–58
- [230] MATSUMURA, Y.; YAMABE, K.; TAKAHASHI, H.: [The effect of hydrophilic structures of active carbon on the adsorption of benzene and methanol vapors](#). In: *Carbon* 23 (1985), Nr. 3, S. 263–271
- [231] MCBAIN, J. W.; PORTER, J. L.; SESSIONS, R. F.: [The nature of the sorption of water by charcoal](#). In: *Journal of the American Chemical Society* 55 (1933), Nr. 6, S. 2294–2304
- [232] MCENANEY, B.: [Estimation of the dimensions of micropores in active carbons using the Dubinin-Radushkevich equation](#). In: *Carbon* 25 (1987), Nr. 1, S. 69–75
- [233] MEUNIER, F. (Hrsg.): *Fundamentals of Adsorption 6: Proceedings of the Sixth International Conference on Fundamentals of Adsorption (FOA 6), Giens, France, 24–28 May 1998*. Paris : Elsevier, 1998 . – ISBN 2–8429–9053–6
- [234] MITSUBISHI INTERNATIONAL: *Technical Information sheet on Beads-shaped Activated Carbon*
- [235] MIYAWAKI, J.; KANDA, T.; KANEKO, K.: [Hysteresis-associated pressure-shift-induced water adsorption in carbon micropores](#). In: *Langmuir* 17 (2001), Nr. 3, S. 664–669
- [236] MOHR, U.; ROHDE, F.: MICRO-STAR-Innenraumluftfilter mit Aktivkohle. In: *Automobil-technische Zeitschrift* 97 (1995), S. 759–764
- [237] MOTULSKY, H.; CHRISTOPOULOS, A.: *Fitting Models to Biological Data using Linear and Nonlinear Regression. A practical guide to curve fitting*. New York : Oxford University Press, 2004. – ISBN 0–19–517180–2 [Paperback], 0–19–517179–9 [Hardback]
- [238] MOWLA, D.; DO, D. D.; KANEKO, K.: Adsorption of water vapor on activated carbon: a brief overview. In: RADOVIC, L. R. (Hrsg.): *Chemistry and Physics of Carbon* Bd. 28. New York : Dekker, 2003. – ISBN 0–8247–0987–X, S. 229–262
- [239] MÜLLER, D.: *Herstellung von kohlenstoffhaltigen Adsorbentien aus polymeren Ausgangsprodukten unter Anwendung eines neuentwickelten Pyrolysereaktors*. Freiberg, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Dissertation, 2000. – [Download](#)
- [240] MÜLLER, E. A.; GUBBINS, K. E.: [Molecular simulation study of hydrophilic and hydrophobic behaviour of activated carbon surfaces](#). In: *Carbon* 36 (1998), Nr. 10, S. 1433–1438

- [241] MÜLLER, E. A.; HUNG, F. R.; GUBBINS, K. E.: [Adsorption of water vapor–methane mixtures on activated carbons](#). In: *Langmuir* 16 (2000), Nr. 12, S. 5418–5424
- [242] MYERS, A. L. (Hrsg.); BELFORT, G. (Hrsg.): *Fundamentals of Adsorption: Proceedings of the Engineering Foundation Conference on Fundamentals of Adsorption, Schloss Elmau, Bavaria, West Germany, 6–11 May 1983*. New York : United Engineering Trustees, 1984 . – ISBN 0–8169–0265–8
- [243] MYERS, A. L.; PRAUSNITZ, J. M.: [Thermodynamics of mixed-gas adsorption](#). In: *AICHE Journal* 11 (1965), Nr. 1, S. 121–127
- [244] NAONO, H.; SHIMODA, M.; MORITA, N.; HAKUMAN, M.; NAKAI, K.; KONDO, S.: [Interaction of water molecules with nongraphitized and graphitized carbon black surfaces](#). In: *Langmuir* 13 (1997), Nr. 5, S. 1297–1302
- [245] NASTAJ, J.; AMBROŹEK, B.: Binary adsorption capacity prediction of water and water immiscible organic compounds on activated carbon. In: *Inżynieria Chemiczna i Procesowa* 22,3D (2001), S. 995–1000
- [246] NEITSCH, M.: *Berechnung von Durchbruchkurven für die Adsorptionsdynamik von Schadstoffen an Filterstrukturen mit Aktivkohle*. Senftenberg, Fachhochschule Lausitz Senftenberg, Diplomarbeit, 1997
- [247] NEITSCH, M.; SUCKOW, M.; HESCHEL, W.: Zur Vorausberechnung von Durchbruchkurven für die Ein- und Mehrkomponentenadsorption von Schadstoffen an Aktivkohle. In: *Chemische Technik* 51 (1999), Nr. 3/4, S. 55–63
- [248] NEITSCH, M.; HESCHEL, W.; SUCKOW, M.: [Water vapor adsorption by activated carbon: a modification to the isotherm model of Do and Do](#). In: *Carbon* 39 (2001), Nr. 9, S. 1437–1438
- [249] NELSON, G. O.; CORREIA, A. N.; HARDER, C. A.: [Respirator cartridge efficiency studies: VII. Effect of relative humidity and temperature](#). In: *American Industrial Hygiene Association Journal* 37 (1976), Nr. 5, S. 280–288 – [Download](#)
- [250] NÉMETH, J.; BATICZ, S.; PÉTER-HORÁNYI, M.: [Adsorption of vapour mixtures on activated charcoal. II. Dynamic experiments](#). In: *Hungarian Journal of Industrial Chemistry* 12 (1984), Nr. 2, S. 199–207
- [251] NGUYEN, C.; DO, D. D.: [A new method for the characterization of porous materials](#). In: *Langmuir* 15 (1999), Nr. 10, S. 3608–3615
- [252] NGUYEN, C.; DO, D. D.: [Simple optimization approach for the characterization of pore size distribution](#). In: *Langmuir* 16 (2000), Nr. 3, S. 1319–1322
- [253] NGUYEN, C.; DO, D. D.: [The Dubinin–Radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description](#). In: *Carbon* 39 (2001), Nr. 9, S. 1327–1336

- [254] NIEDRIG, H.: Physik. In: [79], Kapitel B, S. B1–B245
- [255] NIESSEN, W.; KARGE, H. G.; JOZEFOWICZ, L.: Thermodynamic and kinetics data of sorption in zeolites determined by FTIR. In: [353], S. 475–481
- [256] NIKOLAEV, K. M.; PETROVA, N. I.: Adsorption of trichloroethylene from a stream of moist vapor–air mixture. In: *Journal of Applied Chemistry of the USSR* (1981), S. 1071–1074
- [257] NORM ASTM D5228–92. *Standard Test Method for Determination of the Butane Working Capacity of Activated Carbon*
- [258] NORM ASTM D5742–95. *Standard Test Method for Determination of the Butane Activity of Activated Carbon*
- [259] NORM DIN 50008 TEIL 1 FEBRUAR 1981. *Klimate und ihre technische Anwendung: Konstantklimate über wäßrigen Lösungen: Gesättigte Salzlösungen – Glycerinlösungen*
- [260] NORM DIN 50008 TEIL 2 JULI 1981. *Klimate und ihre technische Anwendung : Konstantklimate über wäßrigen Lösungen : Schwefelsäurelösungen*
- [261] NORM DIN 50010 TEIL 2 AUGUST 1981. *Klimate und ihre technische Anwendung : Klimabegriffe, Physikalische Begriffe*
- [262] NORM DIN 66131 JULI 1993. *Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach Brunauer, Emmett und Teller (BET)*
- [263] NORM DIN 71460-2 (ENTWURF) NOVEMBER 1994. *Luftfilter für Kraftfahrzeuginnenraum: Teil 2 Prüfverfahren für Adsorptionsfiltration*
- [264] NORM DIN 66134 (ENTWURF) SEPTEMBER 1995. *Mesoporenanalyse durch Stickstoffadsorption nach Barrett, Joyner und Halenda (BJH)*
- [265] NORM DIN 66135 TEIL 2 JUNI 2001. *Partikelmesstechnik: Mikroporenanalyse mittels Gasadsorption: Teil 2: Bestimmung des Mikroporenvolumens und der spezifischen Oberfläche durch Isothermenvergleich*
- [266] NORM DIN 66135 TEIL 3 JUNI 2001. *Partikelmesstechnik: Mikroporenanalyse mittels Gasadsorption: Teil 3: Bestimmung des Mikroporenvolumens nach Dubinin und Radushkevich*
- [267] NORM DIN 66135 TEIL 4 (ENTWURF) AUGUST 2002. *Partikelmesstechnik: Mikroporenanalyse mittels Gasadsorption: Teil 4: Bestimmung der Porenverteilung nach Horvath–Kawazoe und Saito–Foley*
- [268] ODINTSOV, B. M.; TEMNIKOV, A. N.; BELFORD, R. L.; CEROKE, P. J.; IDIYATULLIN, Z. S.; CLARKSON, R. B.: [Peculiarities in the water adsorption and morphology of carbon chars assessed by NMR](#). In: *Journal of Colloid and Interface Science* 234 (2001), Nr. 1, S. 137–141. – Kommentar von Bogdan in [47]

- [269] OHBA, T.; KANO, H.; KANEKO, K.: [Affinity transformation from hydrophilicity to hydrophobicity of water molecules on the basis of adsorption of water in graphitic nanopores.](#) In: *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004), Nr. 5, S. 1560–1562
- [270] OHBA, T.; KANO, H.; KANEKO, K.: [Cluster-growth-induced water adsorption in hydrophobic carbon nanopores.](#) In: *The Journal of Physical Chemistry / B* 108 (2004), Nr. 39, S. 14964–14969
- [271] OKAZAKI, M.; TAMON, H.; TOEI, R.: Prediction of binary adsorption equilibria of solvent and water vapor on activated carbon. In: *Journal of Chemical Engineering of Japan* 11 (1978), Nr. 3, S. 209–215
- [272] OKAZAKI, M.: Roles of capillary condensation in adsorption. In: [353], S. 17–22
- [273] OLIVIER, J. P.: [Improving the models used for calculating the size distribution of micropore volume of activated carbons from adsorption data.](#) In: *Carbon* 36 (1998), Nr. 10, S. 1469–1472
- [274] OTTEN, W.: *Simulationsverfahren für die nichtisotherme Ad- und Desorption im Festbett auf der Basis der Stoffdaten des Einzelkorns am Beispiel der Lösungsmitteladsorption.* Düsseldorf : VDI-Verlag, 1989 (Fortschrittberichte VDI Reihe 3 Verfahrenstechnik Nr. 186). – ISBN 3–18–148603–5
- [275] PATRICK, J. W. (Hrsg.): *Porosity in Carbons: characterization and applications.* London [New York] : Edward Arnold [Halsted Press], 1995. – ISBN 0–340–544732 [0–470–23454–7]
- [276] PERRY, R. H. (Hrsg.); GREEN, D. W. (Hrsg.); MALONEY, J. O. (Hrsg.): *Perry's Chemical Engineers' Handbook.* 7th edition. New York : McGraw-Hill, 1999. – international edition. – ISBN 0–07–115448–5 (CD–edition)
- [277] PERSICHINI, C.; MERSMANN, A.: [Breakthrough behaviour of a binary gas mixture with azeotropic adsorption equilibrium.](#) In: *Chemical Engineering & Technology* 13 (1990), Nr. 1, S. 8–14
- [278] PERSICHINI, C.: *Nichtisotherme Adsorption eines binären Adsorptivgemisches mit azeotropem Gemischgleichgewicht.* München, Technische Universität München, Dissertation, 1992
- [279] PETERSEN, T.; YAROVSKY, I.; SNOOK, I.; MCCULLOCH, D. G.; OPLETAL, G.: [Microstructure of an industrial char by diffraction techniques and Reverse Monte Carlo modelling.](#) In: *Carbon* 42 (2004), Nr. 12–13, S. 2457–2469
- [280] PETROVA, N. I.; NIKOLAEV, K. M.: Equilibrium adsorption of water vapor. In: *Journal of Applied Chemistry of the USSR* (1981), S. 2131–2134

- [281] PETROVA, N. I.; NIKOLAEV, K. M.: Исследование адсорбции некоторых хлоруглеводородов промышленными активными углями в присутствии паров воды. II. In: *Žurnal Prikladnoj Chimii* 55 (1982), Nr. 7, S. 1517–1521
- [282] PETROVA, N. I.; NIKOLAEV, K. M.: Adsorption of certain chlorohydrocarbons by commercial active carbons in presence of water vapor. I. In: *Journal of Applied Chemistry of the USSR* (1982), S. 1389–1392
- [283] PETROVA, N. I.; NIKOLAEV, K. M.: Adsorption of certain chlorohydrocarbons by commercial active carbons in presence of water vapor. II. In: *Journal of Applied Chemistry of the USSR* (1982), S. 1393–1397
- [284] PETROVA, N. I.; NIKOLAEV, K. M.: Adsorption of certain chlorohydrocarbons by commercial active carbons in presence of water vapor. In: *Journal of Applied Chemistry of the USSR* (1982), S. 1920–1922
- [285] PICKETT, G.: [Modification of the Brunauer-Emmett-Teller theory of multimolecular adsorption](#). In: *Journal of the American Chemical Society* 67 (1945), Nr. 11, S. 1958–1962
- [286] PIERCE, C.; SMITH, R. N.: [Adsorption–desorption hysteresis in relation to capillarity of adsorbents](#). In: *The Journal of Physical and Colloid Chemistry* 54 (1950), Nr. 6, S. 784–794
- [287] PIERCE, C.; SMITH, R. N.; WILEY, J. W.; CORDES, H.: [Adsorption of water by carbon](#). In: *Journal of the American Chemical Society* 73 (1951), Nr. 10, S. 4551–4557
- [288] PLEWINSKY, B.: Chemie. In: [79], Kapitel C, S. C1–C88
- [289] POLÁNYI, M.: Die Adsorption von Gasen (Dämpfen) durch ein festes nichtflüchtiges Adsorbens. In: *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* 18 (1916), Nr. 2/3, S. 55–80
- [290] POLANYI, M.: [Theories of the adsorption of gases. A general survey and some additional remarks](#). In: *Transactions of the Faraday Society* 28 (1932), S. 316–333
- [291] POPPE, O.: [Untersuchungen zur Regenerierung von Aktivkohle mit Wasserdampf nach der Adsorption von 1,2-Dichlorethan aus der Gasphase](#). Aachen : Shaker, 2002 (Berichte aus der Verfahrenstechnik). – ISBN 3–8322–0783–X
- [292] QI, N.; LEVAN, M. D.: [Virial excess mixing coefficient corrections for the adsorbed solution theory](#). In: *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44 (2005), Nr. 10, S. 3726–3732
- [293] QI, N.; LEVAN, M. D.: [Co-adsorption of organic compounds and water vapor on bpl activated carbon. 5. Methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, toluene, and modeling](#). In: *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44 (2005), Nr. 10, S. 3733–3741

- [294] QI, N.; LEVAN, M. D.: [Adsorption equilibrium modeling for water on activated carbons](#). In: *Carbon* 43 (2005), Nr. 11, S. 2258–2263
- [295] QI, S.; HAY, K. J.; ROOD, M. J.: [Isotherm equation for water vapor adsorption onto activated carbon](#). In: *Journal of Environmental Engineering* 124 (1998), Nr. 11, S. 1130–1134
- [296] QI, S.; HAY, K. J.; ROOD, M. J.; CAL, M. P.: [Equilibrium and heat of adsorption for water vapor and activated carbon](#). In: *Journal of Environmental Engineering* 126 (2000), Nr. 3, S. 267–271
- [297] QI, S.; HAY, K. J.; CAL, M. P.: [Predicting humidity effects on adsorption capacity of activated carbon for water-immiscible organic vapors](#). In: *Advances in Environmental Research* 4 (2000), Nr. 4, S. 357–362
- [298] RADEKE, K.-H.; SCHRÖDER, H.; KUSSIN, P.; BRÜCKNER, P.; REICHERT, F.: Einfluss der relativen Feuchte auf die Adsorption von n-Butan an Aktivkohle. In: *Chemische Technik* 50 (1998), Nr. 3, S. 123–126
- [299] RADEKE, K.-H.; BRÜCKNER, P.: Adsorption von Wasserdampf an Aktivkohle. In: *Chemische Technik* 52 (2000), Nr. 1, S. 1–14
- [300] REIMANN, B.; VAUPEL, S.: *Cluster*. – URL: http://web.archive.org/web/20040318042802/http://www.uni-frankfurt.de/fb14/AK_Brutschy/Depletion/Cluster.html. – Letzte bekannte Aktualisierung: 24. Juli 2000 (Originalseite nicht mehr erreichbar am 09. 10. 2005). – Universität Frankfurt/Main (Institut für Physikalische und Theoretische Chemie). – E-Mail: <mailto:vaupel@chemie.uni-frankfurt.de>
- [301] REIMANN, B.; VAUPEL, S.: *Wassercluster*. – URL: http://web.archive.org/web/20040110204859/http://www.uni-frankfurt.de/fb14/AK_Brutschy/Depletion/Wasser.html. – Letzte bekannte Aktualisierung: 24. 07. 2000 (Originalseite nicht mehr erreichbar am 09. 10. 2005). – Universität Frankfurt/Main (Institut für Physikalische und Theoretische Chemie). – E-Mail: <mailto:vaupel@chemie.uni-frankfurt.de>
- [302] RESCHKE, G.; STACH, H.: Bestimmung des vorherrschenden Transportmechanismus bei der Adsorption eines organischen Stoffes an Aktivkohle im Festbett. In: *Luft- und Kältetechnik* 1 (1988), Nr. 4, S. 207–212
- [303] RIPPERGER, S.: *Adsorption organischer Stoffe an Aktivkohle aus einem Luftstrom mit geringer Gaskonzentration*. Düsseldorf : VDI-Verlag, 1982 (Fortschrittberichte VDI Reihe 3 Verfahrenstechnik Nr. 70). – ISBN 3–18–147003–1
- [304] RIPPERGER, S.; GERMERDONK, R.: [Das Adsorptionsgleichgewicht von unterschiedlich mit Wasser mischbaren organischen Luftschadstoffen und von Wasser an Aktivkohle](#). In: *Chemie–Ingenieur–Technik* 54 (1982), Nr. 12, S. 1204–1205

- [305] RIPPERGER, S.; GERMERDONK, R.: Binary adsorption equilibria of organic compounds and water on active carbon. In: *Chemical Engineering & Technology* 6 (1983), S. 249–255
- [306] RIPPERGER, S.; GERMERDONK, R.: [Quantitative Gasanalyse mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie](#). In: *Chemie–Ingenieur–Technik* 55 (1983), Nr. 7, S. 558–561
- [307] ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K.: *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Application*. London : Academic Press, 1999. – ISBN 0–12–598920–2
- [308] ROZWADOWSKI, M.; SIEDLEWSKI, J.; WOJSZ, R.: [Sorption of polar substances on active carbons](#). In: *Carbon* 17 (1979), Nr. 5, S. 411–417
- [309] ROZWADOWSKI, M.; WOJSZ, R.: [Description of adsorption of polar substances on microporous adsorbents using the modified Polanyi-Dubinin potential theory](#). In: *Carbon* 19 (1981), Nr. 5, S. 383–390
- [310] ROZWADOWSKI, M.; WIŚNIEWSKI, K.; WOJSZ, R.: [Adsorption of associating and non-associating adsorbates on microporous carbon adsorbents](#). In: *Carbon* 22 (1984), Nr. 3, S. 273–283
- [311] RUDISILL, E. N.; HACSKAYLO, J. J.; LEVAN, M. D.: [Coadsorption of hydrocarbons and water on BPL activated carbon](#). In: *Industrial and Engineering Chemistry Research* 31 (1992), Nr. 4, S. 1122–1130
- [312] RUDZINSKI, W.; EVERETT, D. H.: *Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces*. London : Academic Press, 1992. – ISBN 0–12–601690–9
- [313] RUSSELL, B. P.; LEVAN, M. D.: [Coadsorption of organic compounds and water on BPL activated carbon. 3. Ethane, propane, and mixing rules](#). In: *Industrial and Engineering Chemistry Research* 36 (1997), Nr. 6, S. 2380–2389
- [314] RUTHERFORD, S. W.: [Application of cooperative multimolecular sorption theory for characterization of water adsorption equilibrium in carbon](#). In: *Carbon* 41 (2003), Nr. 3, S. 622–625
- [315] SALAME, I. I.; BANDOSZ, T. J.: [Experimental study of water adsorption on activated carbons](#). In: *Langmuir* 15 (1999), Nr. 2, S. 587–593
- [316] SALAME, I. I.; BANDOSZ, T. J.: [Study of water adsorption on activated carbons with different degrees of surface oxidation](#). In: *Journal of Colloid and Interface Science* 210 (1999), Nr. 2, S. 367–374
- [317] SALAME, I. I.; BAGREEV, A.; BANDOSZ, T. J.: [Revisiting the effect of surface chemistry on adsorption of water on activated carbons](#). In: *The Journal of Physical Chemistry / B* 103 (1999), Nr. 19, S. 3877–3884

- [318] SANDER, S.: *Experimentelle Bestimmung von Adsorptionsgleichgewichten und Evaluation von Adsorptionsgleichgewichtsmodellen*. Oldenburg, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Dissertation, 2000
- [319] SCAMEHORN, J. F.: *Removal of vinyl chloride from gaseous streams by adsorption on activated carbon*. In: *Industrial and Engineering Chemistry / Product Design and Development* 18 (1979), Nr. 2, S. 210–217
- [320] SCHLICHT, B.: *private Mitteilung*
- [321] SCHMAL, K.; RADEKE, K.-H.; SUCKOW, M.: *Modellierung von Gemischadsorptionsprozessen am Beispiel von Ablaugeinhaltsstoffen der Coffein-Synthese*. In: *Chemie–Ingenieur–Technik* 66 (1994), Nr. 11, S. 1519–1522
- [322] SCHMIDT, G. C.; HINTELER, B.: *Über Adsorption. (Fünfte Abhandlung)*. In: *Zeitschrift für physikalische Chemie* 91 (1916), Nr. 1, S. 103–123
- [323] SCHMIDT, F.; SAGER, U.; DÄUBER, E.: *Dynamic adsorption behaviour of cabin air filters*. In: *6. Symposium Textile Filter, Chemnitz, 05.-06. März 2002*. Dresden : Sächsisches Textilforschungsinstitut e.V., 2002, S. 1–13
- [324] SCOTT, W. T.; MOLESKI, M. X.: *Michael Polanyi: Scientist and Philosopher*. New York : Oxford University Press, 2005. – Kopie des Originalmanuskripts von W. T. Scott erhalten durch Frau Dr. Éva Gábor von der „Michael Polanyi Liberal Philosophical Association“ (Budapest). – ISBN 0–19–517433–X
- [325] SERI-LEVY, A.; AVNIR, D.: *The Brunauer-Emmett-Teller equation and the effects of lateral interactions. A simulation study*. In: *Langmuir* 9 (1993), Nr. 10, S. 2523–2529
- [326] SILVERSTEIN, K. A. T.; HAYMET, A. D. J.; DILL, K. A.: *The strength of hydrogen bonds in liquid water and around nonpolar solutes*. In: *Journal of the American Chemical Society* 122 (2000), Nr. 33, S. 8037–8041
- [327] SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T.: *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*. In: *Pure and Applied Chemistry* 57 (1985), Nr. 4, S. 603–619
- [328] SING, K. S. W.: *The use of physisorption for the characterization of microporous carbons*. In: *Carbon* 27 (1989), Nr. 1, S. 5–11
- [329] SIRCAR, S.: *New adsorption–condensation theory for adsorption of vapors on porous activated carbons*. In: *Carbon* 25 (1987), Nr. 1, S. 39–48
- [330] SIRCAR, S.; MYERS, A. L.: *Prediction of adsorption at liquid-solid interface from adsorption isotherms of pure unsaturated vapors*. In: *AIChE Journal* 19 (1973), Nr. 1, S. 159–166

- [331] SLASLI, M. A.: *Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale*. Neuchâtel, Université de Neuchâtel, Dissertation, 2002. – [Download](#)
- [332] SLASLI, A. M.; JORGE, M.; STOECKLI, F.; SEATON, N. A.: [Water adsorption by activated carbons in relation to their microporous structure](#). In: *Carbon* 41 (2003), Nr. 3, S. 479–486
- [333] SLASLI, A. M.; JORGE, M.; STOECKLI, F.; SEATON, N. A.: [Modelling of water adsorption by activated carbons: effects of microporous structure and oxygen content](#). In: *Carbon* 42 (2004), Nr. 10, S. 1947–1952
- [334] SMITH, R. N.; PIERCE, C.; JOEL, C. D.: [The low temperature reaction of water with carbon](#). In: *The Journal of Physical Chemistry* 58 (1954), Nr. 4, S. 289–302
- [335] STACH, H.; FIEDLER, K.: Experimentelle und theoretische Beiträge zur Thermodynamik der Adsorption von Kohlenwasserstoffen an synthetischen Zeolithen vom Faujasittyp. In: SCHEEL, H. (Hrsg.): *Adsorption an Zeolithen*. Berlin : Akademie-Verlag, 1981 (Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften der DDR: Mathematik – Naturwissenschaften – Technik 1N), S. 43–66
- [336] STACH, H.; FIEDLER, K.: Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Wechselwirkung von Gasen unterschiedlicher Struktur und Eigenschaften mit zeolithischen Molekularsieben. In: SCHEEL, H. (Hrsg.): *Ausgewählte Probleme der physikalischen Chemie*. Berlin : Akademie-Verlag, 1981 (Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften der DDR: Mathematik – Naturwissenschaften – Technik 3N), S. 86–104
- [337] STAMPFER, J. F.: [Respirator canister evaluation for nine selected organic vapors](#). In: *American Industrial Hygiene Association Journal* 43 (1982), Nr. 5, S. 319–328
- [338] STEPHAN, K.; MAYINGER, F.: *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen*. Bd. 2. Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen. 13. Auflage. Berlin : Springer-Verlag, 1992. – ISBN 3–540–54459–3
- [339] STOECKLI, H. F.; KRAEHENBUEHL, F.; MOREL, D.: [The adsorption of water by active carbons, in relation to the enthalpy of immersion](#). In: *Carbon* 21 (1983), Nr. 6, S. 589–591
- [340] STOECKLI, H. F.: [Microporous carbons and their characterization: the present state of the art](#). In: *Carbon* 28 (1990), Nr. 1, S. 1–6
- [341] STOECKLI, H. F.; REBSTEIN, P.; BALLERINI, L.: [On the assessment of microporosity in active carbons, a comparison of theoretical and experimental data](#). In: *Carbon* 28 (1990), Nr. 6, S. 907–909
- [342] STOECKLI, F.; HUGUENIN, D.: [Water adsorption in active carbons characterized by adsorption and immersion techniques](#). In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 88 (1992), Nr. 5, S. 737–740

- [343] STOECKLI, F.; JAKUBOV, T.; LAVANCHY, A.: [Water adsorption in active carbons described by the Dubinin-Astakhov equation](#). In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 90 (1994), Nr. 5, S. 783–786
- [344] STOECKLI, F.; CURRIT, L.; LAEDERACH, A.; CENTENO, T. A.: [Water adsorption in carbons described by the Dubinin-Astakhov and Dubinin-Serpinski equation](#). In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 90 (1994), Nr. 24, S. 3689–3691
- [345] STOECKLI, H. F.: Characterization of microporous carbons by adsorption and immersion techniques. In: [275], S. 67–92
- [346] STOECKLI, F.: [Recent developments in Dubinin's theory](#). In: *Carbon* 36 (1998), Nr. 4, S. 363–368
- [347] STOECKLI, F.; LAVANCHY, A.; HUGI-CLEARY, D.: Dubinin's theory: A versatile tool in adsorption science. In: [233], S. 75–80
- [348] STOECKLI, F.; LAVANCHY, A.: [The adsorption of water by active carbons, in relation to their chemical and structural properties](#). In: *Carbon* 38 (2000), Nr. 3, S. 475–477
- [349] STRIOLO, A.; CHIALVO, A. A.; CUMMINGS, P. T.; GUBBINS, K. E.: [Water adsorption in carbon-slit nanopores](#). In: *Langmuir* 19 (2003), Nr. 20, S. 8583–8591
- [350] SUBBOTIN, A. I.; SUKHIKH, N. G.: Equilibrium adsorption of water vapor by active carbons. In: *Journal of Applied Chemistry of the USSR* (1982), S. 53–57
- [351] SUCKOW, M.: *private Mitteilung*
- [352] SURFACE MEASUREMENT SYSTEMS: [DVS: Dynamic Vapour Sorption](#)
- [353] SUZUKI, M. (Hrsg.): *Fundamentals of Adsorption 4: Proceedings of the Fourth International Conference on Fundamentals of Adsorption (FOA 4), Kyoto, Japan, 17–22 May 1992*. Tokyo [Amsterdam] : Kodansha [Elsevier], 1993 (Studies in Surface Science and Catalysis). – ISBN 4-06-206433-2 [0-444-98658-8]
- [354] SUZUKI, T.; TAKAHIRO, K.; KANEKO, K.: [The structural change of graphitization-controlled microporous carbon upon adsorption of H₂O and N₂](#). In: *Chemical Physics Letters* 191 (1992), Nr. 6, S. 569–573
- [355] SUZUKI, T.; KANEKO, K.; SETOYAMA, N.; MADDOX, M.; GUBBINS, K.: [Grand canonical monte carlo simulation for nitrogen adsorption in graphitic slit micropores: effect of interlayer distance](#). In: *Carbon* 34 (1996), Nr. 7, S. 909–912
- [356] SUZUKI, T.; KANEKO, K.; GUBBINS, K. E.: [Pore width-sensitive filling mechanism for CCl₄ in a graphitic micropore by computer simulation](#). In: *Langmuir* 13 (1997), Nr. 9, S. 2545–2549

- [357] SWEARENGEN, P. M.; WEAVER, S. C.: [Respirator cartridge study using organic vapor mixtures](#). In: *American Industrial Hygiene Association Journal* 49 (1988), Nr. 2, S. 70–74 – [Download](#)
- [358] TALU, O.; MEUNIER, F.: [Adsorption of associating molecules in micropores and application to water on carbon](#). In: *AIChE Journal* 42 (1996), Nr. 3, S. 809–819
- [359] TALU, O.: [Need, status, techniques and problems with binary gas adsorption experiments](#). In: *Advances in Colloid and Interface Science* 76–77 (1998), Juli, S. 227–269
- [360] TALU, O. (Hrsg.); GUMMA, S. (Hrsg.): *Fundamentals of Adsorption 8: Proceedings of the Eighth International Conference on Fundamentals of Adsorption (FOA 8), Sedona, Arizona, 22–28 May 2004*. Dordrecht : Springer Science+Business Media B.V., 2005 . – Erschienen als Beilage 1 zum Jahrgang 11 (2005) der Zeitschrift „Adsorption“
- [361] TAQVI, S. M.; APPEL, W. S.; LEVAN, M. D.: [Coadsorption of organic compounds and water on BPL activated carbon. 4. Methanol, ethanol, propanol, butanol, and modeling](#). In: *Industrial and Engineering Chemistry Research* 38 (1999), Nr. 1, S. 240–250
- [362] TAYLOR, B. N.; KUYATT, C. E.: *Guidelines for evaluating and expressing the uncertainty of NIST measurement results* / National Institute of Standards and Technology, Physics Laboratory. Gaithersburg : U.S. Government Printing Office, September 1994. – Technical Note 1297. – [Download](#)
- [363] TERZYK, A. P.; GAUDEN, P. A.; RYCHLICKI, G.; WOJSZ, R.: New relationships between the characteristic energy of nitrogen adsorption (at 77.5 K) and the average effective diameter of carbon slit-like micropores. In: *Carbon* 36 (1998), Nr. 11, S. 1703–1706. – Erratum in [365]
- [364] TERZYK, A. P.; GAUDEN, P. A.; RYCHLICKI, G.: [Energetics of water adsorption and immersion on carbons](#). In: *Colloids and Surfaces / A* 148 (1999), Nr. 3, S. 271–281
- [365] TERZYK, A. P.; GAUDEN, P. A.; RYCHLICKI, G.; WOJSZ, R.: Erratum: New relationships between the characteristic energy of nitrogen adsorption (at 77.5 K) and the average effective diameter of carbon slit-like micropores. In: *Carbon* 37 (1999), Nr. 3, S. 537
- [366] TERZYK, A. P.; RYCHLICKI, G.; GAUDEN, P. A.: [Energetics of water adsorption and immersion on carbons. Part 2. Adsorption on non-modified, oxidised, and modified via ion exchange carbons from polyfurfuryl alcohol](#). In: *Colloids and Surfaces / A* 179 (2001), Nr. 1, S. 39–55
- [367] TIEN, C.: *Adsorption Calculations and Modeling*. Boston : Butterworth–Heinemann, 1994 (Butterworth–Heinemann series in chemical engineering). – ISBN 0–7506–9121–2
- [368] TIMMERMANN, E. O.: [Multilayer sorption parameters: BET or GAB values?](#) In: *Colloids and Surfaces / A* 220 (2003), Nr. 1–3, S. 235–260

- [369] TIMOFEJEV, D. P.: *Adsorptionskinetik*. Leipzig : VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1967
- [370] TÓTH, J.: Isotherm equations for monolayer adsorption of gases on heterogeneous solid surfaces. In: [242], S. 657–665
- [371] TUROV, V. V.; LEBODA, R.: [Application of \$^1\text{H}\$ NMR spectroscopy method for determination of characteristics of thin layers of water adsorbed on the surface of dispersed and porous adsorbents](#). In: *Advances in Colloid and Interface Science* 79 (1999), Nr. 2–3, S. 173–211
- [372] TUROV, V. V.; GUN'KO, V. M.; LEBODA, R.; BANDOSZ, T. J.; SKUBISZEWSKA-ZIEBA, J.; PALIJCZUK, D.; TOMASZEWSKI, W.; ZIETEK, S.: [Influence of organics on the structure of water adsorbed on activated carbons](#). In: *Journal of Colloid and Interface Science* 253 (2002), Nr. 1, S. 23–34
- [373] TU, Y.; LAAKSONEN, A.: [The electronic properties of water molecules in water clusters and liquid water](#). In: *Chemical Physics Letters* 329 (2000), Nr. 3–4, S. 283–288
- [374] UELI, H.: *Über Gleichgewicht und Dynamik bei der Mischadsorption und -desorption von Luftfeuchtigkeit und organischen Dämpfen an Aktivkohle*. Zürich, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Dissertation, 1972
- [375] ULBIG, P.; WENZ, P.: Determination of the average density of water in porous activated carbon by a magnetic suspension balance. In: *Chemische Technik* 52 (2000), Nr. 3/4, S. 138–144
- [376] UNDERHILL, D. W.: [Calculation of the performance of activated carbon at high relative humidities](#). In: *American Industrial Hygiene Association Journal* 48 (1987), Nr. 11, S. 909–913
- [377] USTINOV, E. A.; POLYAKOV, N. S.; GUBKINA, M. L.: Dynamics of joint adsorption of mutually soluble substances by activated carbons. In: *Russian Chemical Bulletin* 47 (1998), Nr. 8, S. 1446–1450
- [378] USTINOV, E. A.; DO, D. D.: [Adsorption in slit-like pores of activated carbons: improvement of the Horvath and Kawazoe method](#). In: *Langmuir* 18 (2002), Nr. 12, S. 4637–4647
- [379] VAGNER, C.; FINQUENEISEL, G.; ZIMNY, T.; WEBER, J. V.: [Water vapour adsorption on activated carbons: comparison and modeling of the isotherms in static and dynamic flow conditions](#). In: *Fuel Processing Technology* 77–78 (2002), Juni, S. 409–414
- [380] VALENZUELA, D. P.: *Physical Adsorption on Energetically Heterogeneous Surfaces*. Pennsylvania, University of Pennsylvania, Dissertation, 1987
- [381] VARTAPETJAN, R. S.; VOLOŠČUK, A. M.; DUBININ, M. M.; KÄRGER, J.; PFEIFER, H.: Адсорбция и подвижность молекул воды и органических веществ в углеродных адсорбентах. Сообщение 1. Изучение подвижности молекул воды

- в активных углях с различной структурой микропор методом импульсных градиентов ЯМР. In: *Izvestija Akademii Nauk SSSR / Serija Chimičeskaja* (1985), Nr. 11, S. 2425–2429
- [382] VARTAPETYAN, R. S.; VOLOSHCHUK, A. M.; LIMONOV, N. A.; ROMANOV, Y. A.: [Bimodal micropore size distribution in active carbons](#). In: *Russian Chemical Bulletin* 42 (1993), Nr. 3, S. 424–427
- [383] VARTAPETJAN, R. S.; VOLOŠČUK, A. M.: [Механизм адсорбции молекул воды на углеродных адсорбентах](#). In: *Uspechi Chimii* 64 (1995), Nr. 11, S. 1055–1072
- [384] VARTAPETYAN, R. S.; VOLOSHCHUK, A. M.: [The mechanism of the adsorption of water molecules on carbon adsorbents](#). In: *Russian Chemical Reviews* 64 (1995), Nr. 11, S. 985–1001
- [385] VARTAPETYAN, R. S.; VOLOSHCHUK, A. M.; ISIRIKYAN, A. A.; POLYAKOV, N. S.; TARASEVICH, Y. I.: [Chemistry of carbon surfaces and mechanism of water molecule adsorption](#). In: *Colloids and Surfaces / A* 101 (1995), Nr. 2–3, S. 227–232
- [386] VARTAPETYAN, R. S.; CLARKSON, R. B.; ODINTSOV, B. M.; FILIPPOV, A. V.; SKIRDA, V. D.: [Porous structure of active carbons determined from the adsorption of water vapors and melting of water and cyclohexane in pores](#). In: *Colloid Journal* 62 (2000), Nr. 5, S. 526–531
- [387] VOSS, C.: *Zur Bestimmung der Adsorptionsgleichgewichte von Gasen und Dämpfen an Herdofenkoks*. Aachen : Shaker, 2000 (Berichte aus der Verfahrenstechnik). – ISBN 3–8265–8352–3
- [388] VREEDENBERG, H. A.; VAN NOUHUYS, H. L.: The adsorption of carbon disulphide vapour and water vapour by active charcoal. In: *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas* 65 (1946), S. 235–245
- [389] VTI CORPORATION: [SGA-100: Symmetrical Gravimetric Analyzer](#)
- [390] WACHE, H.: *Einfluß der Pyrolysebedingungen auf die Koks- und Aktiviteigenschaften bei der Herstellung von Kugelaktivkohlen aus sulfonierten Copolymeren*. Freiberg, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Diplomarbeit, 2000
- [391] WAGENMAKERS, E. J.; FARRELL, S.: [AIC model selection using Akaike weights](#). In: *Psychonomic Bulletin & Review* 11 (2004), Nr. 1, S. 192–196 – [Download](#)
- [392] WALCK, C.: *Hand-book on statistical distributions for experimentalists*. Stockholm : University of Stockholm (Department of Physics, Particle Physics Group), Januar 1991. – Internal Note SUF-PFY/91-01. – [Download](#)

- [393] WALES, D. J.: *The Cambridge Cluster Database – TIP4P (H₂O)_N Clusters*. – URL: <http://brian.ch.cam.ac.uk/~wales/CCD/TIP4P-water.html>. – Letzte bekannte Aktualisierung: 11. Januar 2002. – Cambridge University (Department of Chemistry). – E-Mail: <mailto:dw34@cam.ac.uk>
- [394] WANG, K.; DO, D. D.: [Characterizing the micropore size distribution of activated carbon using equilibrium data of many adsorbates at various temperatures](#). In: *Langmuir* 13 (1997), Nr. 23, S. 6226–6233
- [395] WEISSTEIN, E. W.: *Continuous Distributions*. – URL: <http://mathworld.wolfram.com/topics/ContinuousDistributions.html>. – Letzte bekannte Aktualisierung: 13. September 2005. – Wolfram Research, Inc.. – E-Mail: <mailto:mathworld@wolfram.com>
- [396] WERNER, M. D.: [The effects of humidity on the vapor phase adsorption of trichloroethylene by activated carbon](#). In: *American Industrial Hygiene Association Journal* 46 (1985), Nr. 10, S. 585–590
- [397] WESOŁOWSKI, R. P.; GAUDEN, P. A.; TERZYK, A. P.; FURMANIAK, S.: [The applicability of the numerical algorithm for the evaluation of isosteric heat of adsorption](#). In: *Carbon* 42 (2004), Nr. 1, S. 53–58
- [398] WINTGENS, D.: *Description de l'adsorption mixte, par les charbons nanoporeux, de vapeurs correspondant à des liquides miscibles et immiscibles*. Neuchâtel, Université de Neuchâtel, Dissertation, 1999
- [399] WINTGENS, D.; LAVANCHY, A.; STOECKLI, F.: Static adsorption, by activated carbons, of vapor mixtures corresponding to immiscible liquids. In: *Adsorption Science & Technology* 17 (1999), Nr. 9, S. 761–769
- [400] WOOD, G. O.: [Estimating service lives of organic vapor cartridges II: A single vapor at all humidities](#). In: *Journal of Occupational and Environmental Hygiene* 1 (2004), Nr. 7, S. 472–492
- [401] YANG, R. T.: *Gas Separation by Adsorption Processes*. London : Imperial College Press, 1997 (Series on Chemical Engineering Vol. 1). – ISBN 1–86094–047–1
- [402] YAWS, C. L.: *Chemical Properties Handbook: physical, thermodynamic, environmental, transport, safety, and health related properties for organic and inorganic chemicals*. New York : McGraw-Hill, 1999. – ISBN 0–07–073401–1
- [403] YE, X.; QI, N.; DING, Y.; LEVAN, M. D.: [Prediction of adsorption equilibrium using a modified D–R equation: pure organic compounds on BPL carbon](#). In: *Carbon* 41 (2003), Nr. 4, S. 681–686
- [404] YE, X.; QI, N.; LEVAN, M. D.: [Prediction of adsorption equilibrium using a modified D–R equation: organic–water vapor mixtures on BPL carbon](#). In: *Carbon* 41 (2003), Nr. 13, S. 2519–2525

- [405] YE, X.: *private Mitteilung per E-Mail*
- [406] YOON, Y. H.; NELSON, J. H.: [A theoretical study of the effect of humidity on respirator cartridge service life](#). In: *American Industrial Hygiene Association Journal* 49 (1988), Nr. 7, S. 325–332
- [407] YOON, Y. H.; NELSON, J. H.: [Effects of humidity and contaminant concentration on respirator cartridge breakthrough](#). In: *American Industrial Hygiene Association Journal* 51 (1990), Nr. 4, S. 202–209
- [408] YOUSSEF, A. M.; GHAZY, T. M.; EL-NABARAWY, T.: [Moisture sorption by modified-activated carbons](#). In: *Carbon* 20 (1982), Nr. 2, S. 113–116
- [409] YU, J.-W.; NERETNIEKS, I.: [Single-component and multicomponent adsorption equilibria on activated carbon of methylcyclohexane, toluene and isobutyl methyl ketone](#). In: *Industrial and Engineering Chemistry Research* 29 (1990), Nr. 2, S. 220–231
- [410] ZHOU, L.; SUN, Y.; ZHOU, Y.: [Enhancement of the methane storage on activated carbon by preadsorbed water](#). In: *AIChE Journal* 48 (2002), Nr. 10, S. 2412–2416
- [411] ZHOU, L.; SUN, Y.; ZHOU, Y.: *The experimental prove of storing natural gas on wet activated carbon*. – Veröffentlicht in [157]