

**Selektivität von Probemolekülen bei der Adsorption an Aktivkohlen aus
der flüssigen Phase**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau und
Verfahrenstechnik der

Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades

eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

Dr.-Ing.

genehmigte Dissertation

von

Julian Treese

aus

Unna

Referent: Prof. Dr. Dieter Bathen
Korreferent: Prof. Dr. Burak Atakan

Tag der mündlichen Prüfung: 15.12.2016

Urheberrechtshinweis:

Teile der Ergebnisse dieser Forschungsarbeit wurden im Laufe ihrer Entstehung bereits an anderer Stelle veröffentlicht:

Julian Treese, Christoph Pasel, Michael Luckas, Dieter Bathen: Ein neuer Ansatz zur Charakterisierung der Flüssigphasenadsorption an Aktivkohlen. *Chemie Ingenieur Technik*. 2015. 87 (5). 563-570. Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduced with permission.

Julian Treese, Christoph Pasel, Michael Luckas, Dieter Bathen: Chemical Surface Characterization of Activated Carbons by Adsorption Excess of Probe Molecules. *Chemical Engineering & Technology*. 2016. 39 (6). 1144-1150. Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduced with permission.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Symbolverzeichnis	V
1. Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Stand des Wissens	2
1.2.1 <i>Charakterisierung der Festkörpereigenschaften der Aktivkohle</i>	2
1.2.2 <i>Charakterisierung von Aktivkohlen mittels Adsorptionsisothermen</i>	4
1.2.3 <i>Modellierung der Flüssigphasenadsorption</i>	5
1.3 Aufgabenstellung	7
2. Theoretische Grundlagen	9
2.1 Adsorption	9
2.2 Aktivkohle	10
2.2.1 <i>Herstellung</i>	11
2.2.2 <i>Oberflächenchemie</i>	12
2.3 Exzessgrößen bei Grenzflächenerscheinungen	13
2.3.1 <i>Die Gibbssche Phasengrenzfläche</i>	13
2.3.2 <i>Der reduzierte Oberflächenexzess</i>	15
2.3.3 <i>Klassifikation von Exzessisothermen</i>	17
2.4 Absolutgrößen	19
2.4.1 <i>Adsorption im Spurenbereich</i>	21
2.5 Adsorptionsisothermen	22
2.6 Chemische Charakterisierung von Aktivkohle	23
2.6.1 <i>Zwischenmolekulare Wechselwirkungen</i>	23
2.6.2 <i>Modell einer Aktivkohleoberfläche</i>	25
2.6.3 <i>Probemoleküle</i>	27
2.6.4 <i>Idealisierte Exzessisothermen</i>	29
2.6.5 <i>Verteilungsregeln</i>	33
2.7 Simulation von Exzessisothermen	37
2.7.1 <i>Gleichgewichtsmodell der Flüssigphasenadsorption</i>	38

3. Experimentelle Arbeit.....	43
3.1 Auswahl der Aktivkohlen	43
3.2 Isothermenmessung	45
3.2.1 <i>Messung von Spurenisothermen.....</i>	45
3.2.2 <i>Messung von Exzessisothermen</i>	46
3.2.3 <i>Konzentrationsanalytik.....</i>	47
3.2.4 <i>Fehlerrechnung</i>	47
3.2.5 <i>Adsorptionskinetik.....</i>	50
3.2.6 <i>Reproduzierbarkeit.....</i>	52
4. Auswertung der Experimente.....	55
4.1 Diskussion von Spurenisothermen	55
4.1.1 <i>Einfluss der Oberfläche auf die Beladung</i>	55
4.1.2 <i>Stoffsystem Toluol in Methylcyclohexan</i>	56
4.1.3 <i>Stoffsystem Aceton in Methylcyclohexan.....</i>	58
4.1.4 <i>Stoffsystem Toluol in Aceton</i>	62
4.1.5 <i>Diskussion einer Adsorptionskennzahl.....</i>	63
4.1.6 <i>Zusammenfassung / Diskussion der Bindungsverhältnisse an der Oberfläche..</i>	64
4.2 Diskussion von Exzessisothermen	66
4.2.1 <i>Einfluss der Oberfläche auf den reduzierten Oberflächenexzess.....</i>	66
4.2.2 <i>Stoffsystem Toluol+Methylcyclohexan.....</i>	68
4.2.3 <i>Stoffsystem Aceton+Methylcyclohexan</i>	70
4.2.4 <i>Stoffsystem Toluol+Aceton.....</i>	72
4.3 Bestimmung der Oberflächengruppen	74
4.3.1 <i>Beispiele für die Anwendung eines Oberflächenphasenmodells.....</i>	74
4.3.2 <i>Anwendung des Porenfüllungsmodells.....</i>	76
4.3.3 <i>Anwendung des Multischichtmodells</i>	89
5. Simulationsergebnisse.....	95
5.1 Zahl der Simulationsparameter	95
5.2 Vergleich der Adsorptionsphasenmodelle.....	97
5.3 Übertragbarkeit der Wechselwirkungsparameter	104
5.3.1 <i>Trennung der Aktivkohlen nach Aktivierungsprozess</i>	104
5.3.2 <i>Vorausberechnung einzelner Aktivkohlen.....</i>	106

5.3.3	<i>Vorausberechnung eines Stoffsystem</i>	108
6.	Zusammenfassung und Ausblick	111
6.1	Zusammenfassung der Teilergebnisse	111
6.1.1	<i>Auswahl der Aktivkohlen</i>	111
6.1.2	<i>Qualitative Diskussion der Spurenisothermen</i>	112
6.1.3	<i>Qualitative Diskussion der Exzessisothermen</i>	112
6.1.4	<i>Quantitative Auswertung der Exzessisothermen / Berechnung der Verteilung der Oberflächengruppen</i>	113
6.1.5	<i>Simulation der Exzessisothermen</i>	114
6.2	Kritische Betrachtung der Arbeit	114
6.3	Ausblick	115
	Literaturverzeichnis	114
	Abbildungsverzeichnis	120
	Tabellenverzeichnis	130
Anhang A	Adsorptionskinetik und Reproduzierbarkeit	136
A.1	Spurenisothermen	136
A.2	Exzessisothermen	140
Anhang B	Isothermenparameter	144
B.1	Toluol+Methylcyclohexan	144
B.2	Aceton+Methylcyclohexan	145
B.3	Toluol+Aceton	146
Anhang C	Auswertung der Exzessisothermen	148
C.1	Toluol+Methylcyclohexan	148
C.2	Aceton+Methylcyclohexan	168
C.3	Toluol+Methylcyclohexan	188
Anhang D	Energieparameter	208

Symbolverzeichnis

Variable	Dimension	Erläuterung
a_i	$[\text{nm}^2]$	Platzbedarf des Moleküls i an der Oberfläche
A_{BET}	$[\text{m}^2 \text{g}^{-1}]$	BET-Oberfläche des Adsorbens
A_{GC}	$[\mu\text{V min}]$	Durch Gaschromatographie bestimmte Peakfläche
A_i	$[\text{m}^2 \text{mmol}^{-1}]$	Platzbedarf der Komponente i an der Oberfläche pro mmol
$A_\pi, A_p, A_{\text{up}}$	$[\text{m}^2 \text{mmol}^{-1}]$	Platzbedarf der Oberflächengruppen (vom Typ π , p , up) pro mmol
α	$[10^{-24} \text{cm}^3]$	Dipolpolarisierbarkeit
b	$[-]$	Energieparameter der Langmuir-Isotherme
c_i^0	$[\text{mg L}^{-1}]$	Konzentration der Komponente i in der Phase β zum Zeitpunkt $t = 0$
c_i^α, c_i^α	$[\text{mmol L}^{-1}]$	Konzentration (der Komponente i) in der Phase α
c_i^β, c_i^β	$[\text{mmol L}^{-1}]$	Konzentration (der Komponente i) in der Phase β
c_i^s	$[\text{mmol L}^{-1}]$	Konzentration (der Komponente i) in der Phase s
C_i	$[-]$	Parameter des Redlich-Kister-Polynoms
δ, δ_i	$[\text{D}]$	Dipolmoment (der Komponente i)
∂_d	$[\text{MPa}^{1/2}]$	Hansen-Parameter für Dispersionswechselwirkungen
∂_p	$[\text{MPa}^{1/2}]$	Hansen-Parameter für polare Wechselwirkungen
∂_h	$[\text{MPa}^{1/2}]$	Hansen-Parameter für Wasserstoffbrückenbindungen
ε	$[-]$	Parameter des Redlich-Kister-Polynoms
F^2	$[\text{mmol}^2 \text{g}^{-2}]$	Fehlerquadratsumme
γ_i^b	$[-]$	Aktivitätskoeffizient der Komponente i in der Phase b
γ_{0i}^*	$[-]$	Aktivitätskoeffizient der Komponente i in der Phase $*$ bei Adsorption der reinen Komponente i
γ_i^*	$[-]$	Aktivitätskoeffizient der Komponente i in der Phase $*$
$\gamma_{\text{GE},i}^*$	$[-]$	Konzentrationsabhängiger Teil des Aktivitätskoeffizienten der Komponente i in der Phase $*$
$\Gamma_\pi, \Gamma_p, \Gamma_{\text{up}}$	$[\text{mmol g}^{-1}]$	Beladung des Adsorbens mit Oberflächengruppen (vom Typ π , p , up)
Γ^e, Γ_i^e	$[\text{mmol g}^{-1}]$	Exzessesstoffmenge (der Komponente i) pro Gramm Adsorbens
$\Gamma_{A,i}^e$	$[\text{mmol m}^{-2}]$	Exzessesstoffmenge der Komponente i bezogen auf A_{BET}
$\Gamma_{i,\text{exp}}^e$	$[\text{mmol g}^{-1}]$	Experimentelle Exzessesstoffmenge der Komponente i

Symbolverzeichnis

Variable	Dimension	Erläuterung
$\Gamma_{i,\text{sim}}^e$	$[\text{mmol g}^{-1}]$	Simulierte Exzessesstoffmenge der Komponente i
Γ_i^N	$[\text{mmol g}^{-1}]$	Reduzierter Stoffmengenexzess der Komponente i pro g Adsorbens
Γ_{0i}^s	$[\text{mmol g}^{-1}]$	Beladung des Adsorbens bei Adsorption der reinen Komponente i
$\Gamma_{0i,A}^s$	$[\text{mmol g}^{-1}]$	Γ_{0i}^s berechnet mittels Multischichtmodell
$\Gamma_{0i,V}^s$	$[\text{mmol g}^{-1}]$	Γ_{0i}^s berechnet mittels Porenfüllungsmodell
$\Gamma_{A,1}^s$	$[\mu\text{mol m}^{-2}]$	Beladung der Spurenisothermen bezogen auf A_{BET}
Γ^s, Γ_i^s	$[\mu\text{mol g}^{-1}]$ $[\text{mmol g}^{-1}]$	Beladung des Adsorbens (mit der Komponente i)
$\Gamma^{\text{s,mono}}$	$[\mu\text{mol g}^{-1}]$	Beladung einer Monoschicht der Langmuir-Isotherme
Γ_{mon}^s	$[\text{mmol g}^{-1}]$	Stoffmenge in einer Monoschicht von Oberflächengruppen pro g Adsorbens
Γ_i^*	$[\text{mmol g}^{-1}]$	Stoffmenge der Komponente i in der Phase * pro g Adsorbens
k	[-]	Zahl der Schichten im Multischichtmodell
K_{Ads}	[-]	Adsorptionskennzahl Spurenisothermen
K_{Fr}	$[\mu\text{mol g}^{-1}]$	Parameter der Freundlich-Isotherme
K_{Γ}	[-]	Adsorptionskennzahl Exzesisothermen
λ_{ij}	[K]	Wechselwirkungsparameter im Wilson-Modell
Λ_{ij}	[-]	Wechselwirkungsparameter im Wilson-Modell
m_{Ads}	[g]	Masse des Adsorbens
m_i^0	[g]	Masse der Komponente i in der Phase β zum Zeitpunkt $t = 0$
M_i	$[\text{g mol}^{-1}]$	Molare Masse der Komponente i
μ_{0i}^b	$[\text{J mol}^{-1}]$	Referenzzustand des chemischen Potentials der Komponente i in der Phase b
μ_i^b	$[\text{J mol}^{-1}]$	Chemisches Potential der Komponente i in der Phase b
μ_{0i}^*	$[\text{J mol}^{-1}]$	Referenzzustand des chemischen Potentials der Komponente i in der Phase *
μ_i^*	$[\text{J mol}^{-1}]$	Chemisches Potential der Komponente i in der Phase *
n^α, n_i^α	[mmol]	Stoffmenge (der Komponente i) in der Phase α
n^β, n_i^β	[mmol]	Stoffmenge (der Komponente i) in der Phase β
n^b, n_i^b	[mmol]	Stoffmenge (der Komponente i) in der Phase b
n^e, n_i^e	[mmol]	Exzessesstoffmenge (der Komponenten i)

Symbolverzeichnis

Variable	Dimension	Erläuterung
n_i^g, n_i^s	[mmol]	Stoffmenge (der Komponenten i) im Gesamtsystem ($\alpha+\beta$)
n_i^s	[mmol]	Stoffmenge (der Komponente i) in der Phase s
$n_{i,j}^s$	[mmol]	Stoffmenge der Komponente i, die auf den Oberflächengruppen der Sorte j adsorbiert
n_i^{SG}	[mmol]	Stoffmenge der Oberflächengruppen vom Typ j
n_{Fr}	[-]	Parameter der Freundlich-Isotherme
n_{RK}	[-]	Zahl der Parameter C_i im Redlich-Kister-Polynom
N	[-]	Zahl der Komponenten in einer Phase
N^b	[-]	Zahl der Komponenten in der Phase b
N^{exp}	[-]	Zahl der experimentellen Datenpunkte
N^s	[-]	Zahl der Komponenten in der Phase s
N^{SG}	[-]	Zahl der Sorten von Oberflächengruppen
N^*	[-]	Zahl der Komponenten in der Phase *
R	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]	Allgemeine Gaskonstante
ρ_i	[g cm ⁻³]	Dichte der Komponente i
σ_{AGC}	[μ V min]	Messfehler von A_{GC}
$\sigma_{\Gamma_i^e}$	[mmol g ⁻¹]	Messfehler von Γ_i^e
$\sigma_{\Gamma_i^s}$	[μ mol g ⁻¹]	Messfehler von Γ_i^s
$\sigma_{m_{Ads}}$	[g]	Messfehler von m_{Ads}
σ_{n^β}	[mmol]	Messfehler von n^β
$\sigma_{x_i^0}$	[-]	Messfehler von x_i^0
$\sigma_{x_i^\beta}$	[-]	Messfehler von x_i^β
t	[s]	Zeit
T	[K]	Temperatur
V^α	[L]	Volumen der Phase α
V^β	[L]	Volumen der Phase β
$V_{m,i}$	[cm ³ mmol ⁻¹]	Molares Volumen der Komponente i
V_p	[cm ³ g ⁻¹]	Porenvolumen des Adsorbens
w_i^0	[g]	Massenbruch der Komponente i in der Phase β zum Zeitpunkt $t = 0$
Δx_{SG}	[-]	Messfehler der Oberflächengruppen vom Typ SG
x_π, x_p, x_{up}	[-]	Molenbruch der Oberflächengruppen (vom Typ π, p, up)

Symbolverzeichnis

Variable	Dimension	Erläuterung
x_i^0	[-]	Molenbruch der Komponente i in der Phase β zum Zeitpunkt $t = 0$
x_i^β	[-]	Molenbruch der Komponente i in der Phase β im Gleichgewicht
x_i^s	[-]	Molenbruch der Komponente i in der Phase s
x_i^{SG}	[-]	Achsenabschnitt oder Steigung aus der Auswertung der idealisierten Exzessisothermen
x_{0i}^*	[-]	Molenbruch der Komponente i in der Phase * bei Adsorption der reinen Komponente i
x_i^*	[-]	Molenbruch der Komponente i in der Phase *
z_i	verschieden	Intensive Zustandsgröße der Komponente i
Z	verschieden	Extensive Zustandsgröße
Z^α	verschieden	Extensive Zustandsgröße der Phase α
Z^β	verschieden	Extensive Zustandsgröße der Phase β
Z^c	verschieden	Extensive Exzessgröße gemäß der Gibbsschen Exzessgrößenmethode
$Z^{g,0}$	verschieden	Extensive Zustandsgröße des Gesamtsystems ($\alpha+\beta$) ohne Grenzflächeneffekte
Z^g	verschieden	Extensive Zustandsgröße des Gesamtsystems ($\alpha+\beta$) mit Grenzflächeneffekten

1. Einleitung

1.1 Motivation

Die Adsorption hat als Feinreinigungsverfahren große industrielle Bedeutung. Im Vergleich zu anderen thermischen Trennverfahren, wie Rektifikation, Extraktion oder Absorption, sind die physikalischen Vorgänge jedoch zumeist weniger gut verstanden. Auch sind industrielle Adsorptionsverfahren technologisch vielfach weniger reif als andere thermische Trennverfahren. Für eine effiziente Auslegung von Adsorptionsapparaten fehlt es oft sowohl an der Stoffdatenbasis, als auch an geeigneten Simulationsmodellen [1].

Speziell die Adsorption aus der flüssigen Phase an Aktivkohlen ist bisher ein in vielerlei Hinsicht unverstandenes Phänomen. Komplexe Wechselwirkungen an einer chemisch stark heterogenen Oberfläche sowie eine breite Porenradienverteilung tragen dazu bei. Vielfältige Anwendungen, insbesondere im Bereich der Trinkwasseraufbereitung, der Lösemittelrückgewinnung und der Goldindustrie, machen die Aktivkohle jedoch zu einem der bedeutendsten industriellen Adsorbentien. Gerade hier besteht daher ein Bedarf an Beiträgen zur Grundlagen- und Anwendungsforschung.

Bekanntermaßen beeinflusst die heterogene Oberflächenchemie der Aktivkohle das Ergebnis des Adsorptionsprozesses stark. Eine eindeutige Vorhersage, wie sich die Oberflächenchemie auf das Adsorptionsgleichgewicht auswirkt, kann jedoch meist nicht getroffen werden. Zwar existieren diverse physikalische und chemische Messverfahren, mit denen die Oberflächeneigenschaften der Aktivkohle charakterisiert werden können, jedoch liefert keine der bekannten Methoden ein umfassendes Bild der Oberflächenchemie. Oftmals sind nur qualitative Aussagen über die Oberflächeneigenschaften möglich. Eine Übertragung der Charakterisierungsergebnisse auf Simulationsmodelle wurde bisher nur selten versucht. Zumeist sind Simulationen auf die Interpolation von Messdaten mittels Isothermenmodellen beschränkt.

Ziel dieser Arbeit ist es, Beiträge zum Verständnis der Flüssigphasenadsorption an Aktivkohlen zu liefern. Dabei soll ein Charakterisierungsverfahren der Aktivkohleoberfläche entwickelt werden, das eine quantitative Beschreibung der Oberflächenchemie erlaubt. Die Ergebnisse sollen dann in ein thermodynamisches Gleichgewichtsmodell zur Berechnung des Adsorptionsexzesses integriert werden.

1.2 Stand des Wissens

Es existiert eine Vielzahl von Aktivkohlen unterschiedlichster Oberflächenchemie für spezialisierte Anwendungen. Alle Adsorptionsanwendungen werden stark durch die Oberflächenchemie der Aktivkohle beeinflusst. Eine gute Kenntnis der Oberflächenchemie ist daher von großer Bedeutung. Es ist bekannt, dass Aktivkohlen im Wesentlichen aus aromatischen Kohlenstoffatomen bestehen und einen geringen Anteil an aliphatischem Kohlenstoff aufweisen. Außerdem bilden Heteroatome funktionale Oberflächengruppen an der inneren Oberfläche. Für die Adsorptionseigenschaften der Aktivkohle sind sauerstoffhaltige Oberflächengruppen die Maßgeblichsten [2,6].

1.2.1 Charakterisierung der Festkörpereigenschaften der Aktivkohle

Zur Bestimmung der Oberflächenchemie von Aktivkohlen werden zahlreiche Charakterisierungsmethoden vorgeschlagen. Während einige qualitative und andere quantitative Aussagen über die Oberflächenchemie zulassen, ist allen gemein, dass sie nicht alle chemischen Eigenschaften der Aktivkohleoberfläche abbilden können. Erst die Anwendung mehrerer Methoden liefert ein umfassendes Bild der Aktivkohle [2].

Eine der ältesten und populärsten Charakterisierungsmethoden für Aktivkohlen ist die Boehmtitration. Die Idee hierbei ist, saure Oberflächengruppen durch schrittweise Titration mit stärker werdenden Basen zu neutralisieren. Es werden Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NaOH und NaOC_2H_5 verwendet [2-3]. Die Annahme ist, dass mit Na_2CO_3 Carbonsäuren, mit NaHCO_3 Carbonsäuren und Lactone und mit NaOH Carbonsäuren, Lactone und Phenole titriert werden. Mit NaOC_2H_5 werden übrige sauerstoffhaltige Säuren titriert. Es wird jedoch in der Praxis kaum verwendet. Yang et al. verwendeten die Boehmtitration zur Charakterisierung von mit NaHSO_4 oxidierten Aktivkohlen [4]. Eine so aktivierte Kohle zeigte weniger Carbonsäure- und Lactongruppen aber mehr phenolische Gruppen als eine mit ZnCl_2 aktivierte Kohle. Insgesamt zeigten die Ergebnisse, dass die Adsorptionskapazität für Nikotin der Kohlen ansteigt je höher die gemessene Menge an phenolischen Gruppen ist.

An der Boehmtitration wird kritisiert, dass alle sauren Oberflächengruppen als sauerstoffhaltige Gruppen klassifiziert werden. Darüber hinaus ist möglicherweise ein großer Teil des Oberflächensauerstoffs mit dieser Methode nicht zugänglich [2,5]. Es wurde außerdem festgestellt, dass der Verbrauch der Lauge NaOH pro g Aktivkohle von ihrer Konzentration abhängig ist. Bei einer gewöhnlichen Säure-Base-Titration kann die Konzentration der Säure mit einer Lauge beliebiger Konzentration bestimmt werden. Die

Ergebnisse der Boehmtitration sind daher schwierig zu interpretieren und nur vergleichbar, wenn immer die gleiche Konzentration der Lauge verwendet wird [75].

Während die sauren Eigenschaften der Aktivkohlenoberfläche gut zu erklären sind, bereitet die Natur basischer Oberflächengruppen größere Probleme. Eine Theorie schreibt dem aromatischen Kohlenstoff in der Aktivkohle Eigenschaften einer Lewis-Base zu, die durch delokalisierte π -Elektronen entstehen. Die Quantifizierung der basischen Gruppen wird zum Teil durch Titration der Kohle mit HCl versucht [2,5].

Die temperaturprogrammierte Desorption (TPD) bietet eine weitere Möglichkeit sauerstoffhaltige Oberflächengruppen zu charakterisieren. Dabei wird die Kohle erhitzt und es werden temperaturabhängig Konzentrationsprofile von verdampfendem CO und CO₂ gemessen. CO₂-Peaks werden dabei auf sich zersetzende Carbonsäuren und Lactone zurückgeführt, CO-Peaks auf Phenole, Ether und Chinone. Moreno-Castilla et al. oxidierten Aktivkohlen mit verschiedenen Oxidationsmitteln [7]. Dabei konnten durch TPD deutliche Unterschiede in der Sauerstoffzunahme der Aktivkohle bei den verschiedenen Oxidationsmitteln nachgewiesen werden. Otake et al. kamen bei durch Salpetersäure oder Luft oxidierten Kohlen zu ähnlichen Ergebnissen und stellten fest, dass besonders CO₂-bildende Oberflächengruppen für den sauren Charakter der Aktivkohlenoberfläche verantwortlich sind [8]. Rodriguez-Reinoso et al. fanden einen linearen Zusammenhang zwischen Ergebnissen der Boehmtitration und der TPD [9].

Verschiedene Varianten der Infrarotspektroskopie eignen sich, um eine qualitative Beschreibung der Oberflächenchemie einer Aktivkohle durchzuführen. Die Zuordnung von funktionalen Gruppen zu bestimmten Wellenzahlen ist in der Literatur bekannt [2]. Jedoch wird die Interpretation von Wellenzahlen zwischen 1000 cm⁻¹ und 1350 cm⁻¹ teils kontrovers diskutiert [5]. Yang et al. konnten die Ergebnisse ihrer Oxidationsversuche auch mittels FTIR sichtbar machen [4]. Fanning et al. konnten durch Exposition von Kohlenstoffmaterialien gegenüber Sauerstoff in einer DRIFTS-Zelle die Änderung der Oberflächeneigenschaften in situ verfolgen [11]. Da Aktivkohlen für Infrarotstrahlung nicht durchlässig sind, müssen sie verdünnt werden, um eine Messung mittels Infrarotspektroskopie zuzulassen. Die gemahlene Aktivkohle muss dazu zusammen mit KBr verpresst werden, was in vielen Fällen nicht reproduzierbar funktioniert. Auch haben die Bedingungen unter denen die Kohle gemahlen wird mitunter Einfluss auf das Ergebnis der FTIR-Messung [2].

Bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) werden Atome durch Röntgenstrahlung zur Emission von inneren Elektronen angeregt. Die Energie der austretenden Elektronen hängt vom Element ab, das das Elektron abgibt, und von seinem Bindungszustand. Auf diese

Weise lässt sich die Elementarzusammensetzung der Oberfläche eines Festkörpers bis einige Nanometer tief qualitativ und quantitativ bestimmen [2,5]. Machnikowski et al. aktivierten mehrere stickstoffhaltige Polymere zu mit Stickstoff angereicherten Aktivkohlen [12]. Sie stellten mittels XPS fest, dass die Stickstoffverteilung zwischen inneren und äußeren Schichten der Aktivkohle bei steigendem Stickstoffgehalt der Aktivkohle konstant bleibt. Auch stellten sie fest, dass die durch XPS ermittelte Elementarzusammensetzung nahezu identisch ist, mit der durch gewöhnliche Elementaranalyse bestimmten Elementarzusammensetzung.

Die NMR-Spektroskopie bereitet Schwierigkeiten in der Analytik von Aktivkohlen. Gründe hierfür liegen im geringen natürlichen Vorkommen geeigneter Isotope. Besonders ^{13}C und ^{15}N sind in Aktivkohlen kaum vertreten [2,5,6]. Simonov et al. adsorbierten ^{129}Xe an Aktivkohlen und stellten keinen Einfluss der Mikrostruktur der Aktivkohle auf den NMR-Shift des Xenons fest [13]. Vielmehr hing der NMR-Shift vom Verhältnis von basalem Kohlenstoff zur Menge des Kohlenstoffs an den Kanten der Graphenschichten der Aktivkohle ab.

Kalorimetrische Messverfahren können zur Bestimmung der Polarität von Aktivkohlen verwendet werden. Insbesondere die Immersionskalorimetrie in Lösungsmitteln verschiedener Polarität ist hier von Bedeutung [2]. Rodriguez-Reinoso et al. untersuchten die Immersion von oxidierten und thermisch nachbehandelten oxidierten Kohlen in Wasser [14]. Die Art der Oberflächenoxide wurde zuvor mittels TPD charakterisiert. Eine starke Abhängigkeit der Immersionsenthalpie von der Menge der Oberflächenoxide wurde festgestellt. Dieser Effekt wurde insbesondere auf oxidische Oberflächengruppen mit hoher Temperaturstabilität zurückgeführt.

1.2.2 Charakterisierung von Aktivkohlen mittels Adsorptionsisothermen

Alle bisher genannten Verfahren versuchen, die Festkörpereigenschaften der Aktivkohle zu bestimmen, um dadurch Aussagen über ihre Eigenschaften zu treffen. Eine anwendungsspezifischere Charakterisierungsmethode stellt die Interpretation von Adsorptionsisothermen dar. Swiatkowski et al. untersuchten Exzessisothermen des binären Gemisches Benzol+Methanol an 5 Aktivkohlen, die zuvor mit heißem Argon auf 1100°C erhitzt wurden, um Oberflächenoxide zu entfernen [15]. Alle Kohlen zeigten einen azeotropen Charakter der Adsorption, was auf die energetische Heterogenität der Oberfläche zurückgeführt wurde. Eine Anpassung der Messdaten an die Dubinin-Radushkevich-Isotherme und eine Auswertung der Isothermenparameter ergab, dass Kohlen an denen

Benzol und Methanol etwa gleich stark adsorbieren, hohe Heterogenität, und solche, an denen Benzol überwiegend bevorzugt adsorbiert, eine geringe Heterogenität aufweisen. Eine weitere Berücksichtigung der Oberflächenchemie erfolgte nicht.

Goworek et al. [16] modifizierten Aktivkohlen mit CS_2 und SO_2 . Exzessisothermen von Benzol+Methanol an modifizierter und nicht modifizierter Kohle zeigten, dass beide Modifikatoren die Oberflächeneigenschaften in unterschiedlicher Weise beeinflussen. Dies wurde auf verschiedenartige Bindungsmechanismen der Modifikatoren an der Oberfläche zurückgeführt. Insgesamt führte eine schwefelhaltige Oberfläche zu einer verstärkten Adsorption von Methanol, was mit einer Erhöhung der Polarität der Oberfläche erklärt wurde. In weiteren Arbeiten [17-22] untersuchten Goworek et al. die Adsorption verschiedener binärer Gemische (Acetonitril+Benzol, Benzol+Dioxan, Benzol+n-Heptan, Aceton+Benzol, Aceton+n-Heptan) an Aktivkohlen, die, entweder bei 1000°C unter Argon von Oberflächenfunktionalitäten befreit, oder mit HNO_3 zusätzlich oxidiert wurden. Die unterschiedlichen Sauerstoffgehalte solcher Kohlen konnten durch Elementaranalyse bestätigt werden. Generell zeigte sich, dass ein hoher Sauerstoffgehalt die Adsorption polarer Komponenten verbessert, so dass der Schluss gezogen wurde, dass das Ausmaß der Adsorption polarer Substanzen Hinweise auf die Polarität der Oberfläche gibt.

Seidel et al. [23-27] untersuchten die Adsorption von Phenol aus wässriger Lösung im Spurenbereich an ähnlich behandelten Aktivkohlen. Eine Klassifizierung der Kohlen nach ihrer Polarität erfolgte durch Messung der Immersionsenthalpien in Benzol und Wasser und durch Boehm-Titration. Die Adsorption von Phenol verlief an basischen Kohlen vollständiger. Ebenfalls wurde die Adsorption von Wasser an Aktivkohlen weiter untersucht und festgestellt, dass Wasser hauptsächlich mit sauren Oberflächengruppen wechselwirkt.

Gräf et al. [37-40] konnten signifikante Trends bei der Adsorption von Phenolderivaten an Aktivkohlen aufzeigen. Es wurden Phenolderivate mit Seitenketten verschiedener Polarität, Aromatizität und sterischem Anspruch verwendet und im Spurenbereich aus organischen Lösungsmitteln adsorbiert. Die Ergebnisse zeigen, dass an Aktivkohlen unpolare Moleküle besser als polare Moleküle adsorbieren und aromatische besser als nicht-aromatische. Unterschiede in der Beladungskapazität der Phenolderivate wurden auf den Einfluss mesomerer und induktiver Effekte der Seitenketten zurückgeführt.

1.2.3 Modellierung der Flüssigphasenadsorption

Nur wenige Arbeiten existieren, in denen die Simulation der Flüssigphasenadsorption diskutiert wird. Aufgrund der erfolgreichen Anwendung von Gruppenbeitragsmodellen auf

Flüssig-Flüssig- oder Flüssig-Dampf-Gleichgewichte erscheint die Anwendung dieser Modelle auch in der Flüssigphasenadsorption sinnvoll. Gerade hier gibt es jedoch Lücken in der Literatur.

Gräf et al. konnten die Adsorption der Phenolderivate mit Hilfe eines einfachen Inkrementenmodells wiedergeben [37-40]. Es wurde gezeigt, dass der Exponent n der Freundlich-Isotherme lediglich abhängig vom eingesetzten Lösungsmittel ist. Für jede funktionelle Seitengruppe der Phenolderivate konnte durch multilineare Regression ein Gruppenbeitrag für die Freundlich-Konstante K definiert werden. Für die Anpassung wurden 120 Isothermen mit 6 Adsorptiven und 9 Lösungsmittelgruppen verwendet. Die Messdaten konnten durch das Inkrementenmodell mit einer Abweichung von 15-20% wiedergegeben werden.

Chitra et al. nutzen ein Gruppenlösungsmodell zur Vorhersage von Parametern der Freundlich-Isotherme [41]. Adsorbiert wurden organische Lösungsmittel aus wässriger Lösung an Aktivkohlen. Die experimentellen Daten wurden sehr gut wiedergegeben. Vereinfachend wurden eine ideale adsorbierte Phase und eine ideal verdünnte wässrige Lösung angenommen. Sowohl Gräf et al. als auch Chitra et al. berücksichtigen nur Gruppenbeiträge der Adsorptive.

Maßgebliche Beiträge zur Modellierung von Adsorptionsgleichgewichten an Aktivkohlen und anderen Adsorbentien in der flüssigen Phase wurden von Ulbig et al. geleistet [29-36]. Hauptteil der Arbeiten ist ein auf Aktivitätskoeffizienten basierendes Phasengleichgewichtsmodell (Adsorbate-Solid-Solution-Theory, ASST). Ulbig et al. kritisieren, dass klassische Modelle zur Beschreibung der Adsorption zu unerwarteten Verläufen der Aktivitätskoeffizienten der adsorbierten Phase führen. Gemeint sind Wendepunkte oder Extremstellen. Zur Lösung dieses Problems schlagen sie ASST vor. Die erhaltenen Gleichungen sind allgemein verwendbare thermodynamische Beziehungen und nicht auf bestimmte Adsorbentien oder Aktivitätskoeffizientenmodelle beschränkt.

Unter Zuhilfenahme der Wilson-Gleichung liefert das Modell gute Ergebnisse bei der Beschreibung von Exzessisothermen binärer Gemische gesättigter Alkane, Cycloalkane und Alkanole an Aktivkohlen. Eine Modellierung von Exzessisothermen an Aktivkohlen auf Basis von Gruppenbeiträgen der Oberfläche wurde ebenfalls durchgeführt [35]. Die polaren Gruppen der Aktivkohleoberfläche wurden durch Boehmtitration bestimmt. Das Kohlenstoffgerüst der Aktivkohle wurde durch Beiträge aromatischer C-Atome modelliert. Als Aktivitätskoeffizientenmodell kam UNIFAC zum Einsatz. Dieses Modell liefert gute Ergebnisse bei der Beschreibung von Exzessisothermen binärer Gemische gesättigter Alkane

an Aktivkohlen. Eine Modellierung von aromatischen Komponenten wurde nicht vorgenommen.

1.3 Aufgabenstellung

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zur Charakterisierung der chemischen Eigenschaften von Aktivkohlen leisten. Ziel ist es, ein Modell zu schaffen, das die Oberflächeneigenschaften der Aktivkohle durch Beiträge verschiedener Oberflächengruppen erklärt. Neben der qualitativen Interpretation von Messdaten wird insbesondere Wert auf eine quantitative Beschreibung der Oberflächengruppen gelegt. Die Grundlage der Oberflächencharakterisierung sollen Adsorptionsisothermen im Spuren- und im Exzessbereich bilden.

Durch geeignete Simulationsstudien soll geprüft werden, inwiefern das Modell die Oberflächeneigenschaften der Aktivkohlen widerspiegelt. Hierzu werden die berechneten Oberflächengruppen der Aktivkohlen als Gruppenbeiträge in ein thermodynamisches Gleichgewichtsmodell eingeführt. Vom Ergebnis der Simulation wird eine Aussage hinsichtlich der Qualität der Charakterisierungsexperimente erwartet. Das Arbeitsprogramm der Arbeit umfasste daher die folgenden Punkte:

- Auswahl repräsentativer Aktivkohlen, von denen erwartet wird, dass sie sich hinsichtlich ihrer Oberflächenchemie stark unterscheiden
- Etablierung eines Messverfahrens zur Messung von Adsorptionsisothermen
- Durchführung von Isothermenmessungen
- Qualitative Interpretation der Isothermendaten
- Erstellung einer geeigneten Modellvorstellung zur Charakterisierung der Oberflächengruppen auf Aktivkohlen
- Quantitative Auswertung der Isothermen zur Bestimmung der Oberflächengruppen
- Implementierung eines thermodynamischen Gleichgewichtsmodells zur Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichts auf Aktivkohlen auf Basis von Gruppenbeiträgen
- Bewertung der Ergebnisse der Charakterisierungsexperimente anhand von Simulationsstudien

2. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der Adsorption und der durchgeführten Charakterisierungsexperimente dargelegt. Es wird auf die Eigenschaften von Aktivkohlen eingegangen und die Grundlagen der thermodynamischen Simulation werden erläutert.

2.1 Adsorption

Der Begriff Adsorption beschreibt die Anlagerung von Stoffen aus einer fluiden Phase an einer festen Oberfläche. Die Umkehrung des Prozesses wird als Desorption bezeichnet. Ursache für die Adsorption sind bindende Wechselwirkungen zwischen den Teilchen in der fluiden Phase und der Adsorbensoberfläche. So können Moleküle aus der fluiden Phase gebunden werden. Bei der Adsorption tritt keine Aufnahme der fluiden Phase in das Innere des Festkörpers auf. Es handelt sich also um einen reinen Oberflächeneffekt [1,43].

Die Komponenten der fluiden Phase werden als Adsorptive bezeichnet, der Festkörper als Adsorbens. Das Adsorptiv wird im adsorbierten Zustand als Adsorpt bezeichnet, der Komplex aus Adsorpt und Adsorbens als Adsorbat. Das Adsorbens ist ein mikroporöser Festkörper, der eine große innere Oberfläche zur Verfügung stellt, an der die Adsorption stattfinden kann (Abbildung 2-1).

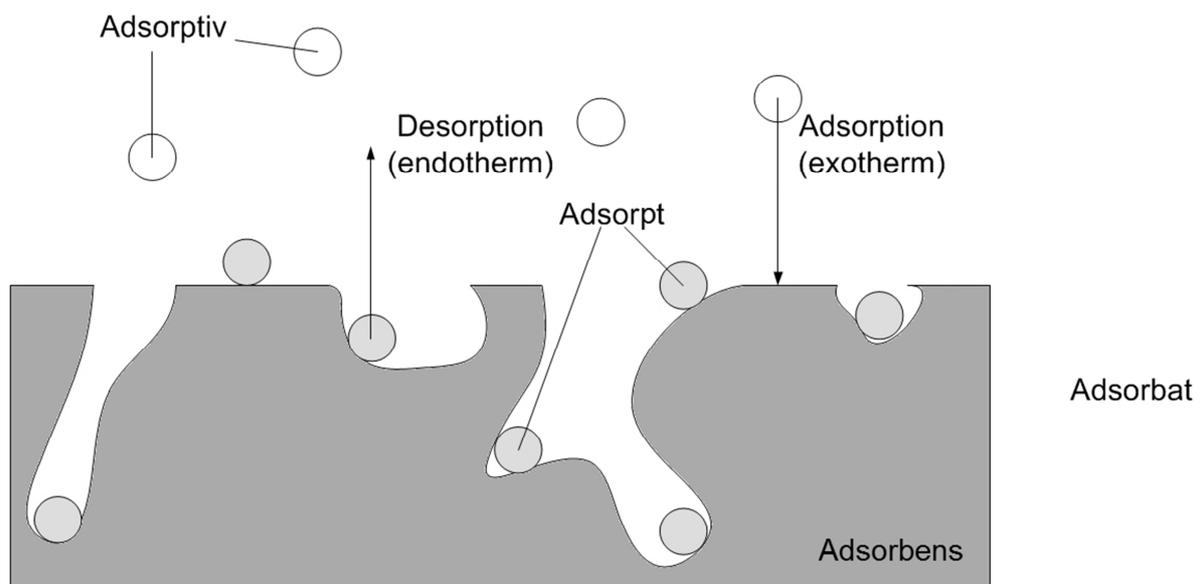


Abbildung 2-1: Physikalische Vorgänge bei der Adsorption [42]

Nach IUPAC werden die Poren des Adsorbens in Abhängigkeit von ihrem Durchmesser in mehrere Klassen eingeteilt: Mikroporen 0,1 – 2 nm, Mesoporen 2 – 50 nm und Makroporen > 50 nm. Letztlich kann die Adsorption als eine exotherme quasi-chemische Reaktion aufgefasst werden, die nach der folgenden Reaktionsgleichung funktioniert:



Dadurch, dass Bindungen zwischen der Oberfläche und dem Adsorptiv ausgebildet werden wird eine Adsorptionswärme frei. Je nach Art der ausgebildeten Bindung lassen sich Adsorptionsprozesse in zwei Kategorien unterscheiden: Chemisorption und Physisorption. Bei der Chemisorption tritt ein Elektronenübergang zwischen Adsorptiv und Adsorbens auf. Die Bindungskräfte werden mit 60 – 450 kJ mol⁻¹ angegeben [1]. Bei der Physisorption tritt kein Elektronenübergang auf und die Bindungskräfte sind kleiner als 50 kJ mol⁻¹ [1]. Die Bindung kann hier durch physikalische Wechselwirkungen zwischen Oberfläche und Adsorptiv entstehen: Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Wechselwirkungen zwischen einem polaren und einem polarisierbaren Molekül, Dispersionskräfte, Kräfte zwischen Ionen und Dipolen und Kräfte zwischen Ionen [1].

2.2 Aktivkohle

Aktivkohlen sind mikroporöse Festkörper mit hohem Anteil an Kohlenstoff. Ihre innere Oberfläche kann bis zu 2000 m² g⁻¹ betragen. Der hohe Gehalt an Kohlenstoff macht ihre innere Oberfläche überwiegend unpolar. Die Zahl der technischen Anwendungen ist groß, sowohl für Adsorption aus der Gasphase als auch aus der flüssigen Phase. Typische Anwendungen in der Gasphase sind Quecksilberabtrennung, Lösemittelrückgewinnung und Rauchgasreinigung. In der flüssigen Phase ist insbesondere die Trinkwassergewinnung von Bedeutung. Weitere Felder sind Prozesswasserreinigung und Entfärbungsprozesse von Chemikalien und Lebensmitteln [40,42].

Aktivkohlen werden aus einem kohlenstoffhaltigen Ausgangsmaterial hergestellt. Das Material wird bei hoher Temperatur (600 – 1000 °C) weiter karbonisiert. Das Produkt der Karbonisierung weist noch kein ausgeprägtes Porensystem auf. Das Porensystem wird anschließend in einem Aktivierungsschritt erzeugt [10].

2.2.1 Herstellung

Viele verschiedene Ausgangsmaterialien eignen sich zur Karbonisierung und späteren Aktivierung zu Aktivkohlen. Häufig werden natürliche Materialien verwendet. Beispiele sind Braun- oder Steinkohle, Holz, Torf, Kokosnussschale oder Fruchtsteine. Auch synthetische Polymere, wie PVC, eignen sich [10,42].

Die Karbonisierung bei hoher Temperatur findet in einer inerten Atmosphäre statt und erhöht den Kohlenstoffgehalt des Ausgangsmaterials, da Heteroatome verdampfen. Das Produkt dieses Prozesses ähnelt der Holzkohle und hat einen hohen Kohlenstoffgehalt und eine geringe Porosität. Die endgültige Porosität der Aktivkohle wird anschließend durch Kontakt mit einem oxidierenden Gas (Dampf, Sauerstoff oder CO_2) erzeugt. Dieser Prozess von aufeinanderfolgender Karbonisierung und Aktivierung wird auch als thermische oder physikalische Aktivierung bezeichnet [10,52].

Ihm gegenüber steht die chemische Aktivierung. Hierbei wird das Ausgangsmaterial in einer inerten Atmosphäre mit einer oxidierenden und wasserentziehenden Chemikalie vermischt (z.B. Phosphorsäure oder Zinkchlorid), wodurch Karbonisierung und Aktivierung in einem Schritt erreicht werden. Die chemische Aktivierung läuft bei geringeren Temperaturen von 400 – 800 °C ab [10,42,52].

Das Ergebnis der Aktivierung kann als degenerierte Graphitstruktur verstanden werden. Im Gegensatz zum Graphit, in dem der aromatische Kohlenstoff in hexagonalen Ringen und parallelen Ebenen angeordnet ist, besteht die Aktivkohle aus mikrokristallinen Graphitbausteinen von nur 2 – 3 nm Ausdehnung. Diese Bausteine bilden durch ihre ungeordnete Anordnung und Quervernetzung das Porensystem der Aktivkohle [10,40,42].

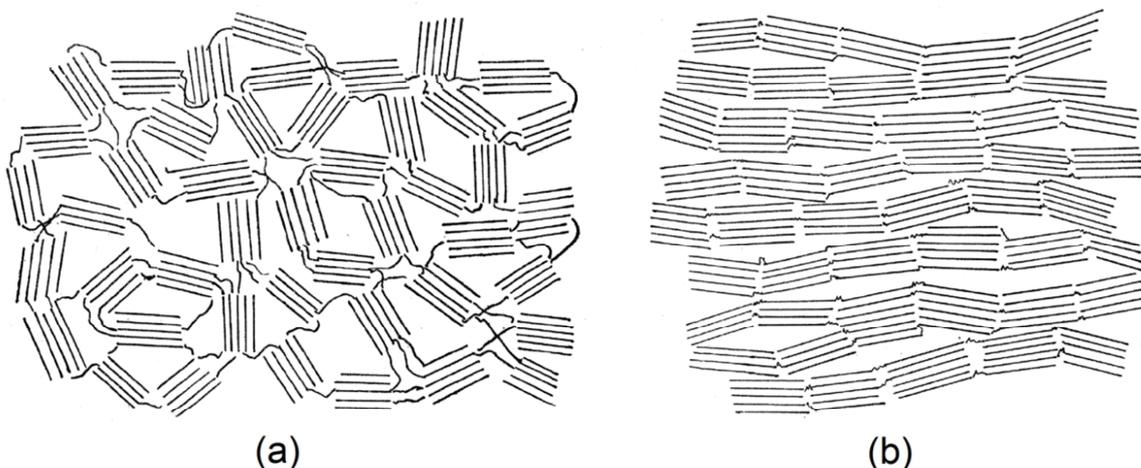


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung der physikalischen Struktur von Aktivkohle (a) und Graphit (b) [73]

2.2.2 Oberflächenchemie

Aktivkohle besteht aus aromatischem Kohlenstoff und nur zu einem geringen Teil (< 10% [6]) auch aus aliphatischem Kohlenstoff. Der Kohlenstoff tritt als Ringanordnung auf. Diese Ringe bilden polyzyklische aromatische Moleküle, die wiederum zu Schichten angeordnet sind (mikrokristalline Graphitbausteine, s. Abbildung 2-2). Diese Basalschichten bedingen einen großen Teil der Adsorptionseigenschaften der Aktivkohle. Die Ausdehnung dieser Schichten ist klein im Vergleich zum Graphit. Ebenso ist ihre Ordnung gering.

Neben dem hohen Kohlenstoffanteil enthalten alle Aktivkohlen auch Heteroatome, die einen maßgeblichen Einfluss auf die Oberflächenchemie und die Adsorptionseigenschaften haben. Abbildung 2-3 zeigt eine schematische Darstellung der Oberflächenchemie einer Aktivkohle. Hier sind der hohe Anteil an aromatischem Kohlenstoff und der geringe Anteil an aliphatischem Kohlenstoff erkennbar. Die Anlagerung der Heteroatome tritt oft an den Kanten der Basalschichten auf, kann jedoch auch innerhalb der Kohlenstoffringe erfolgen [2,10].

Das häufigste Heteroatom ist der Sauerstoff. Er bildet an den Kanten der Basalschichten funktionale Oberflächengruppen. In der Literatur wird der Einfluss einer Vielzahl von Oberflächengruppen diskutiert. Vermutet werden unter anderem Carboxylgruppen, Lactone, Hydroxyle, Carbonyle, Chinone, Ether, Pyrone, Carbonsäureanhydride und Chromene. Neben Sauerstoff treten auch Stickstoff, Schwefel, Phosphor und Halogene als Heteroatome auf [2].

Die Komplexität der Oberflächenchemie der Aktivkohle wird nicht nur durch die Vielzahl von verschiedenen funktionalen Gruppen bedingt. Es muss davon ausgegangen werden, dass jede Oberflächengruppe im Porensystem der Aktivkohle sich anders verhält, als wenn sie als Teil einfacher organischer Moleküle auftritt. Die Bindung der Gruppen an die Basalschichten und der Einfluss von in der Nähe befindlichen anderen Oberflächengruppen bedingen diese Unterschiede [2,10].

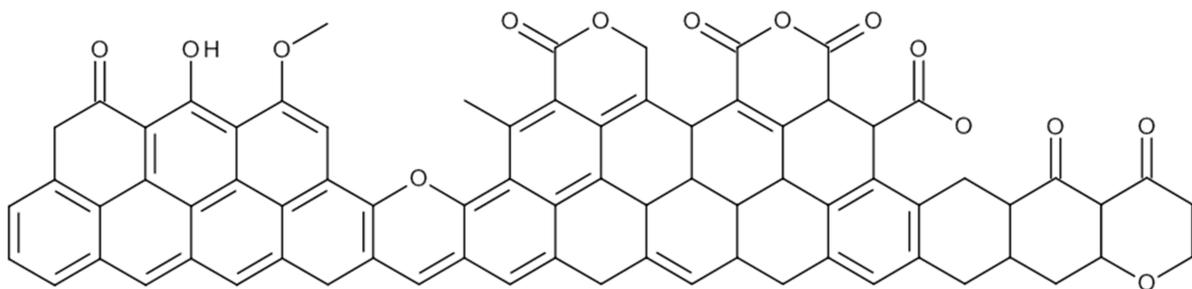


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung der Oberflächenchemie von Aktivkohle [40]

2.3 Exzessgrößen bei Grenzflächenerscheinungen

Grenzflächen haben einen bedeutsamen Einfluss auf alle thermodynamischen Eigenschaften eines Systems. Diese Effekte kommen gerade bei der Adsorption an mikroporösen Festkörpern besonders zum Tragen. Hinzu kommt, dass die Fest-Flüssig-Grenzfläche der Adsorption aus der flüssigen Phase und damit der Ort der Adsorption und der Grenzflächenerscheinungen selbst meist nicht direkt beobachtbar ist [49]. Um dennoch zu physikalisch sinnvollen und interpretierbaren Messgrößen zu kommen, muss ein Formalismus gefunden werden, der eine Beschreibung des Systems durch die direkt beobachtbaren Eigenschaften der flüssigen Phase ermöglicht.

Zur thermodynamischen Beschreibung von Grenzflächenerscheinungen hat sich ein auf Josiah Williard Gibbs zurückgehender Formalismus durchgesetzt, der in der Literatur als Gibbssche Exzessgrößenmethode bekannt ist. Einige Details der Methode werden an dieser Stelle erläutert. Die nachfolgenden Ausführungen basieren auf Veröffentlichungen von Berti [36], Bräuer et al. [44-46], Lyklema [47], Butt et al. [48], Rockmann [49] und Everett [50], die den Stand der Forschung zusammengefasst haben.

2.3.1 Die Gibbssche Phasengrenzfläche

Das Problem der Grenzflächenthermodynamik im Allgemeinen ist, dass die Grenzfläche nicht isoliert studiert werden kann. Vielmehr existieren Grenzflächen nur in heterogenen Systemen mit mindestens zwei angrenzenden Phasen. Was jedoch studierbar ist, ist die Differenz der Eigenschaften der beiden Phasen solange sie getrennt sind zu den Eigenschaften der beiden Phasen im Kontakt zueinander.

In Abbildung 2-4 (a) ist ein solches heterogenes System mit zwei Phasen α und β dargestellt. Wird in diesem System der Einfluss der Grenzflächenerscheinungen vernachlässigt, so gilt für jede extensive Zustandsgröße $Z^{g,0}$ des Gesamtsystems: $Z^{g,0} = Z^\alpha + Z^\beta$.

Nach Gibbs wird nun der Einfluss der Grenzflächenerscheinungen mit Hilfe einer Exzessgröße Z^e berücksichtigt (Gleichung (2-1)). Z^e ist danach die Differenz zwischen einer extensiven Zustandsgröße Z^g des Gesamtsystems, das nun auch Grenzflächeneffekte beinhaltet, und den Zustandsgrößen der Phasen α und β , in denen keine Grenzflächeneffekte auftreten.

$$Z^e = Z^g - Z^\alpha - Z^\beta \quad (2-1)$$

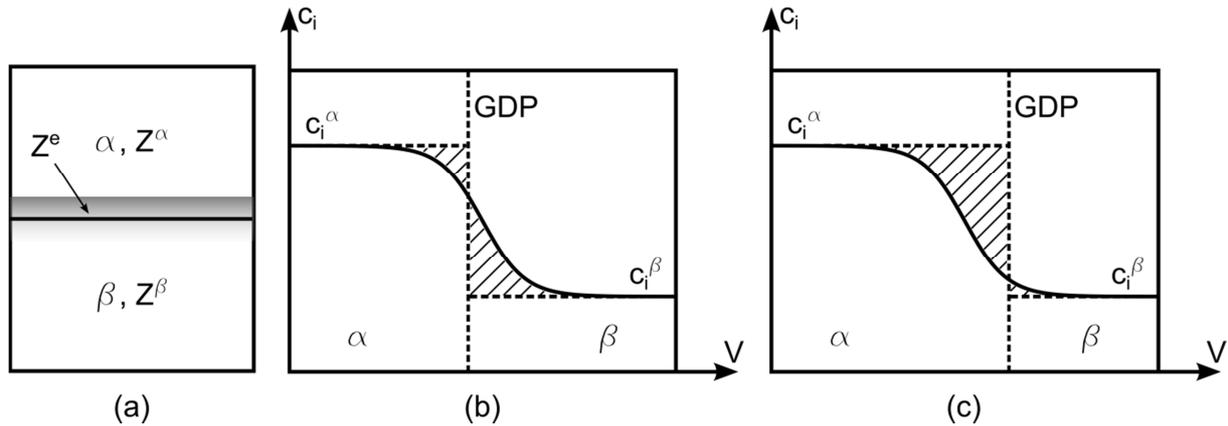


Abbildung 2-4: System mit Grenzflächeneffekten (a) und Beispiele für Vergleichssysteme mit Gibbsscher Phasengrenzfläche (b) und (c) ([44,47,48,49])

In der Realität sind Grenzflächen keine flachen Ebenen. Vielmehr bildet sich zwischen den angrenzenden Phasen eine Grenzschicht aus, in der die Zustandsgrößen der Phase α kontinuierlich in die der Phase β übergehen. Als Beispiel sei das Gleichgewicht zwischen einer Flüssigkeit aus N Komponenten und ihrer Dampfphase genannt (Abbildung 2-4 (b) und (c)). Der Konzentrationsverlauf der Komponente i geht von einer hohen Konzentration in der Flüssigkeit durch die Grenzschicht stetig in die niedrigere Konzentration in der Dampfphase über. Für den Exzess der Stoffmenge der Komponente i , n_i^e , lässt sich Gleichung (2-1) anwenden.

$$\begin{aligned} n_i^e &= n_i^g - n_i^\alpha - n_i^\beta & (2-2) \\ &= n_i^g - V^\alpha c_i^\alpha - V^\beta c_i^\beta \end{aligned}$$

Die Größen V^α und V^β sind hier zunächst unbekannt. Dies liegt daran, dass der Konzentrationsverlauf in der Grenzschicht sich asymptotisch den Größen c_i^α und c_i^β der ausgedehnten flüssigen Phasen α und β nähert. In den ausgedehnten Phasen kann der Einfluss der Grenzschicht vernachlässigt werden. So gibt es jedoch keine Möglichkeit die Grenzschicht eindeutig von den Phasen α und β zu trennen und V^α und V^β bleiben unbekannt. Nach Gibbs kann dieses Problem umgangen werden, in dem das System durch eine in beliebiger Höhe gesetzte unendlich dünne Grenzfläche in zwei eindeutige Phasen getrennt wird. Diese Fläche wird als Gibbssche Phasengrenzfläche oder Gibbs dividing plane (GDP) bezeichnet. Auf diese Weise kann zum realen System mit Grenzflächeneffekten ein Vergleichssystem ohne Grenzflächeneffekte konstruiert werden, in dem man annimmt, dass

die Konzentrationen c_i^α und c_i^β bis an die GDP heranreichen. Das Vergleichssystem wird so gewählt, dass es das gleiche Gesamtvolumen wie das reale System hat: $V^g = V^\alpha + V^\beta$.

Der so konstruierte Stoffmengenexzess n_i^e ist noch keine physikalische sinnvolle Größe, da die GDP in einer beliebigen Höhe gewählt werden kann. Abbildung 2-4 (b) und (c) veranschauliche die Folgen. Die schraffierten Flächen stellen den Stoffmengenexzess dar. Nimmt man an, dass c_i^α und c_i^β bis an die GDP heranreichen, so wird die Stoffmenge der Phase α im Vergleich zum realen System überschätzt, die der Phase β unterschätzt. Im Fall (b) ist die Fläche bei α kleiner als bei β und n_i^e ist positiv. Im Fall (c) ist die Fläche bei α größer und n_i^e ist negativ.

2.3.2 Der reduzierte Oberflächenexzess

Es muss nun eine Formulierung der Gibbsschen Exzessgrößen gefunden werden, die sich invariant gegenüber der Lage der Grenzfläche verhält. In der Literatur existieren mehrere solche Formulierungen. Für die in dieser Arbeit vermessenen Exzessisothermen eignet sich besonders der reduzierte Oberflächenexzess, dessen Herleitung hier beschrieben wird [49]. Dabei schreibt man zunächst Gleichung (2-2) für eine Komponente i und für das Gesamtsystem unter der Voraussetzung $V^g = V^\alpha + V^\beta$ und Berücksichtigung von Gleichung (2-1).

$$n_i^e = n_i^g - V^g c_i^\alpha + (c_i^\alpha - c_i^\beta) V^\beta \quad (2-3)$$

$$n^e = n^g - V^g c^\alpha + (c^\alpha - c^\beta) V^\beta \quad (2-4)$$

Löst man Gleichung (2-3) und (2-4) nach V^β auf und setzt sie gleich so erhält man eine neue Gleichung (2-5), deren linke Seite schließlich noch auf die Größe der Grenzfläche bezogen werden kann. In der Adsorptionstechnik ist die Masse m_{Ads} des Adsorbens das hierfür üblich Maß. Die auf m_{Ads} bezogene Größe erhält das Symbol Γ . Gleichung (2-6) ist damit die Definitionsgleichung für den reduzierten Oberflächenexzess einer Komponente i bezüglich aller N Komponenten der Mischung.

$$n_i^e - n^e \frac{(c_i^\alpha - c_i^\beta)}{c^\alpha - c^\beta} = n_i^g - V^g c_i^\alpha - (n^g - V^g c^\alpha) \frac{(c_i^\alpha - c_i^\beta)}{c^\alpha - c^\beta} \quad (2-5)$$

$$\Gamma_i^N \equiv \Gamma_i^e - \Gamma^e \frac{(c_i^\alpha - c_i^\beta)}{c^\alpha - c^\beta} = \frac{n_i^e - n^e \frac{(c_i^\alpha - c_i^\beta)}{c^\alpha - c^\beta}}{m_{Ads}} \quad (2-6)$$

Diese Definition ist physikalisch sinnvoll, da alle Größen der rechten Seite von Gleichung (2-5) nur von eindeutig bestimmbar Größen des realen Systems abhängen und nicht von der Lage der GDP. Das bedeutet, dass auch die linke Seite eindeutig bestimmt ist. Da Γ_i^N von der Lage der GDP unabhängig ist, kann für praktische Zwecke die GDP in einer für den Anwender günstigen Art und Weise festgelegt werden. Dies kann genutzt werden, um eine Messvorschrift für den reduzierten Oberflächenexzess für Adsorptionsgleichgewichte zu erhalten.

Betrachten wir zunächst den Spezialfall der Adsorption einer binären flüssigen Phase an einer festen Oberfläche. Wir legen die Indizes der Komponenten so fest, dass $i = 0$ für das Adsorbens steht und $i = 1, 2$ für die Adsorptive in der flüssigen Mischung. Das Adsorbens bilde die Phase α , die Flüssigkeit sei Phase β . Da die Adsorption ein reiner Oberflächeneffekt ist, findet kein Transport der Komponenten 1 und 2 in das Volumen der Phase α statt. Folglich gilt: $c_1^\alpha = c_2^\alpha = 0$. Ebenso nehmen wir an, dass das Adsorbens sich in der flüssigen Phase nicht löst: $c_0^\beta = 0$. Wir legen nun die GDP so fest, dass sie genau auf der Oberfläche des Festkörpers liegt (Abbildung 2-5). Die GDP markiert damit die tatsächliche Phasengrenze zwischen Flüssigkeit und Festkörper. Da der Festkörper sich nicht löst und keine Komponenten aus der Phase β aufnimmt, ist seine mittlere Konzentration c^α überall im Festkörper gleich und reicht bis an die GDP heran. Damit ist die Stoffmenge des Adsorbens im realen System und im Vergleichssystem identisch und nach Gleichung (2-2) der Stoffmengenexzess des Adsorbens, n_0^e , gleich 0. Gleichung (2-4) kann daher aus der Summe von Gleichung (2-3) für die beiden Komponenten 1 und 2 gebildet werden. Gleichung (2-3) vereinfacht sich aufgrund von $c_1^\alpha = c_2^\alpha = 0$. Die Gleichungen (2-7) und (2-8) zeigen das Ergebnis der Vereinfachung.

$$n_i^e = n_i^g - V^\beta c_i^\beta, \quad i = 1, 2 \quad (2-7)$$

$$n^e = \sum_{i=0}^2 n_i^e = n_1^e + n_2^e = n_1^g + n_2^g - V^\beta c^\beta \quad (2-8)$$

Mit diesen Gleichungen kann man nun die Herleitung für den reduzierten Oberflächenexzess erneut formulieren und erhält schließlich Gleichung (2-9). Aufgrund der Lage der GDP gilt

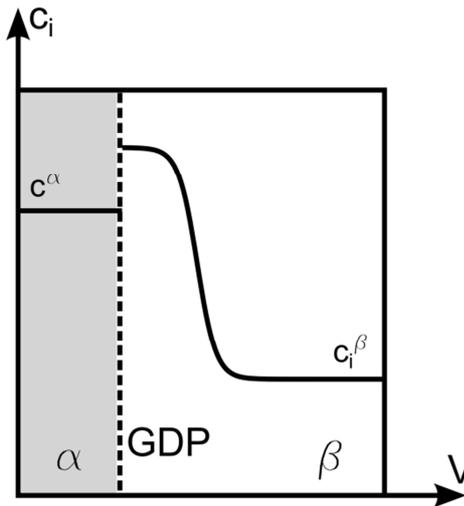


Abbildung 2-5: Festlegung der GDP für die Adsorption einer binären Flüssigkeit an einer festen Oberfläche

hier $n_1^g + n_2^g = n^\beta$. n^β bezeichnet also die messbare Gesamtstoffmenge in der binären Flüssigkeit. x_i^0 beschreibt den Molenbruch der Komponente i in der Phase β zum Zeitpunkt $t = 0$, während x_i^β der Molenbruch nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts ist.

Aus Gleichung (2-2) folgt für diese Festlegung der GDP: $n_i^e = n^\beta x_i^0 - n^\beta x_i^\beta$. Setzt man diesen Ausdruck in Gleichung (2-8) ein, so erhält man noch das Ergebnis

$n^e = 0$. Für die Summe der Exzessstoffmengen der Komponenten 1 und 2 gilt daher, dass sie gleichen Betrag, aber umgekehrtes Vorzeichen haben: $n_1^e = -n_2^e$. n^e in Gleichung (2-9) entfällt dadurch und man erhält durch Division von Gleichung (2-9) durch m_{Ads} eine zu Gleichung (2-6) analoge Definition des reduzierten

Oberflächenexzesses für den Spezialfall der Adsorption einer flüssigen Phase aus 2 Komponenten an einer festen Oberfläche (Gleichung (2-10)).

$$n_i^e - n^e x_i^\beta = n^\beta (x_i^0 - x_i^\beta) \quad (2-9)$$

$$\Gamma_i^{N,ads} = \Gamma_i^e = \frac{n^\beta}{m_{Ads}} (x_i^0 - x_i^\beta) \quad (2-10)$$

Der reduzierte Oberflächenexzess geht also in den reduzierten Stoffmengenexzess der Komponente i über. Für die weitere Arbeit wird daher das Formelzeichen Γ_i^e verwendet. Diese Größe definiert zu gleich eine Arbeitsgleichung zur Messung von Exzessisothermen. Durch die Festlegung der GDP enthält n^β die gesamte Stoffmenge der flüssigen Phase, deren Zusammensetzung fernab der Grenzfläche vor Beginn der Adsorption und nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts gemessen werden kann.

2.3.3 Klassifikation von Exzessisothermen

Nach einer auf Schay und Nagy [72] zurückgehenden empirischen Klassifikation lassen sich Exzessisothermen binärer flüssiger Gemische in 5 Typen unterteilen (Abbildung 2-6). Welcher Typ auftritt, hängt vom Verhalten der Adsorptive in der adsorbierten Phase ab (s.

Kapitel 2.4). Aus Gleichung (2-13) geht hervor, dass sich der reduzierte Adsorptionsexzess Γ_i^e aus Einzelisothermen zusammensetzen lässt, die die Beladung des Adsorbens mit den Adsorptiven in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonzentration beschreiben.

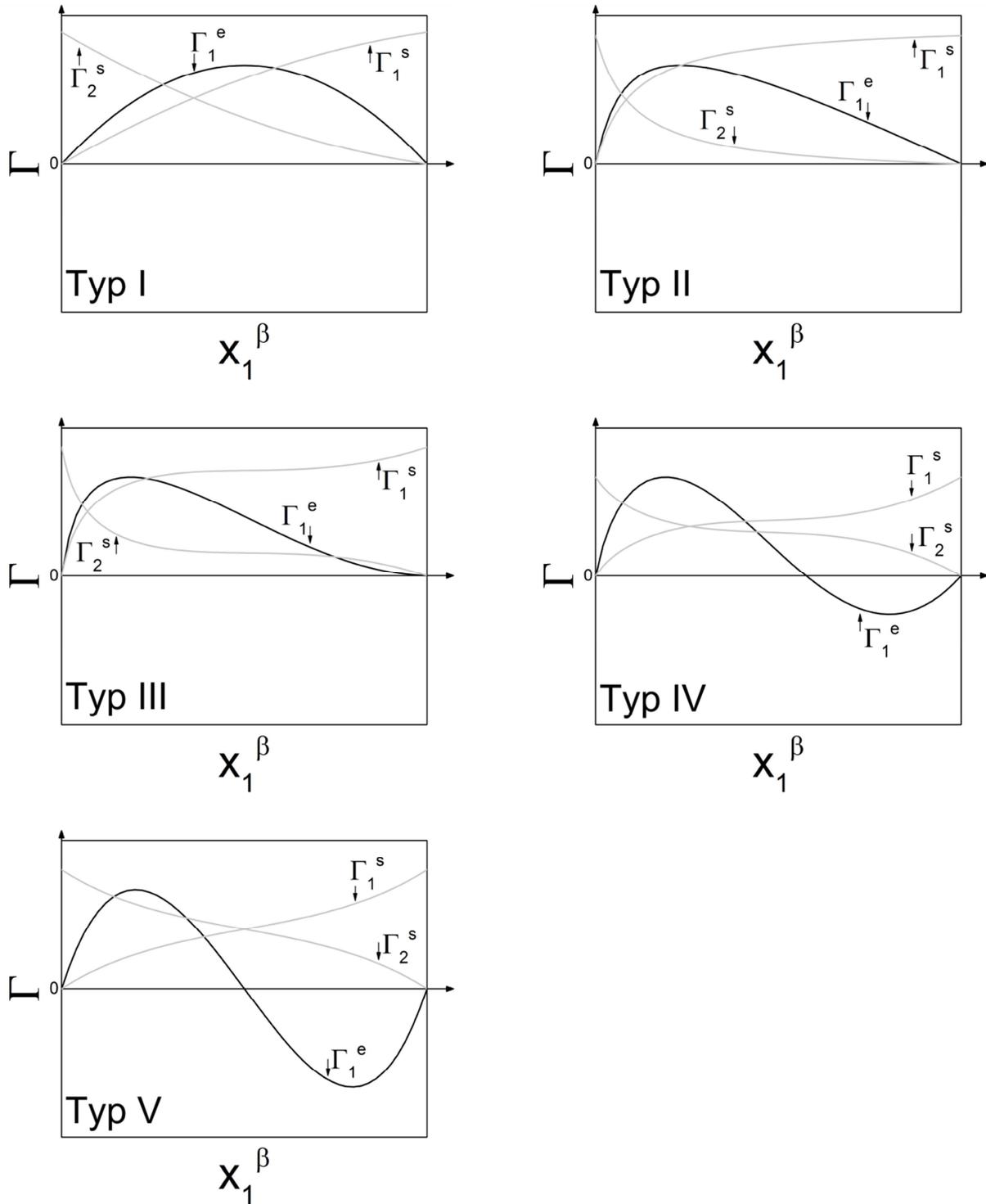


Abbildung 2-6: Klassifikation von Exzessisothermen nach Schay und Nagy [72]

Beim Typ I zeigen die Isothermen in der Phase s Ähnlichkeit zu einer Freundlich-Isotherme, beim Typ II zu einer Langmuir-Isotherme (s. Kapitel 0). Typ III-V sind eher mit einer BET-Isotherme zu vergleichen. Bei den Typen I-III adsorbiert Komponente 1 teilweise stark bevorzugt gegenüber der Komponente 2. Der reduzierte Oberflächenexzess der Komponente 1 ist dann positiv. Beim Typ IV gibt es einen Bereich, in dem Γ_1^e negativ ist. Hier adsorbiert Komponente 2 bevorzugt. Beim Typ V sind die Bereiche, in denen Komponente 1 und 2 bevorzugt adsorbieren, gleich groß.

2.4 Absolutgrößen

Bei der Adsorption findet in der Nähe der Oberfläche des Adsorbens eine Verschiebung der Konzentrationsverhältnisse gegenüber der ausgedehnten flüssigen Phase statt. Je nach Affinität einer Komponente zur Oberfläche kann eine Anreicherung, Abreicherung oder keine Adsorption stattfinden. Ein schematischer Konzentrationsverlauf wurde bereits in Abbildung 2-5 angedeutet. Dieser Konzentrationsverlauf ist nicht messbar und bleibt in der Praxis unbekannt. Gemessen werden können die im vorigen Abschnitt beschriebenen Exzessgrößen. Da diese jedoch schwierig zu interpretieren sind, kann es sinnvoll sein, die flüssige Phase gedanklich in eine Bulkphase und eine adsorbierte Phase zu trennen (Abbildung 2-7). Die Bulkphase wird dann mit dem Index b, die adsorbierte Phase mit dem Index s bezeichnet. Die Zustandsgrößen der Phasen b und s werden als Absolutgrößen bezeichnet. Neben der Konzentration c_i^s kann dann auch eine adsorbierte Stoffmenge n^s bzw. n_i^s eingeführt werden. Die Ausdehnung der Phasen b und s ergibt sich aus einer Stoffmengenbilanz (s.u.). Diese Darstellung erlaubt eine deutlich anschaulichere Beschreibung der Adsorption, obwohl sie nur gedanklich existiert und keine physikalische Grundlage hat.

Zwischen der Betrachtung des Adsorptionssystems mittels Exzessgrößen und Absolutgrößen existiert ein fundamentaler Zusammenhang, der in der Literatur als die Gleichung von Ostwald und de Izaguirre bekannt ist [51]. Bei Verwendung von Absolutgrößen gilt, dass die Gesamtstoffmenge n^β der flüssigen Phase sich im Laufe der Adsorption in die Stoffmengen n^s und n^b der adsorbierten Phase und der Bulkphase¹ aufteilt. So lässt sich im Gleichgewicht eine Massenbilanz für die gesamte flüssige Phase und jede Komponente darin formulieren (Gleichung (2-11) und (2-12)). Durch Einsetzen der Gesamtbilanz in die Komponentenbilanz und Division der Gleichung durch m_{Ads} gelangt man erneut zur rechten Seite von Gleichung

¹Die Konzentrationsmaße x_i^b und c_i^b in der Bulkphase b entsprechen den Messgröße x_i^β und c_i^β , d.h. $x_i^\beta = x_i^b$ und $c_i^\beta = c_i^b$. In der weiteren Arbeit wird nur die Schreibweise x_i^β bzw. c_i^β verwendet, um den Zusammenhang mit Gleichung (2-10) deutlich zu machen. Die übrigen Zustandsgrößen der Phase b werden mit einem hochgestellten b gekennzeichnet.

(2-10) und ihrem Zusammenhang mit den Absolutgrößen (Gleichung (2-13)). Hierin ist Γ^s die Gesamtbladung des Adsorbens und x_i^s der Molenbruch der Adsorptive in der Phase s.

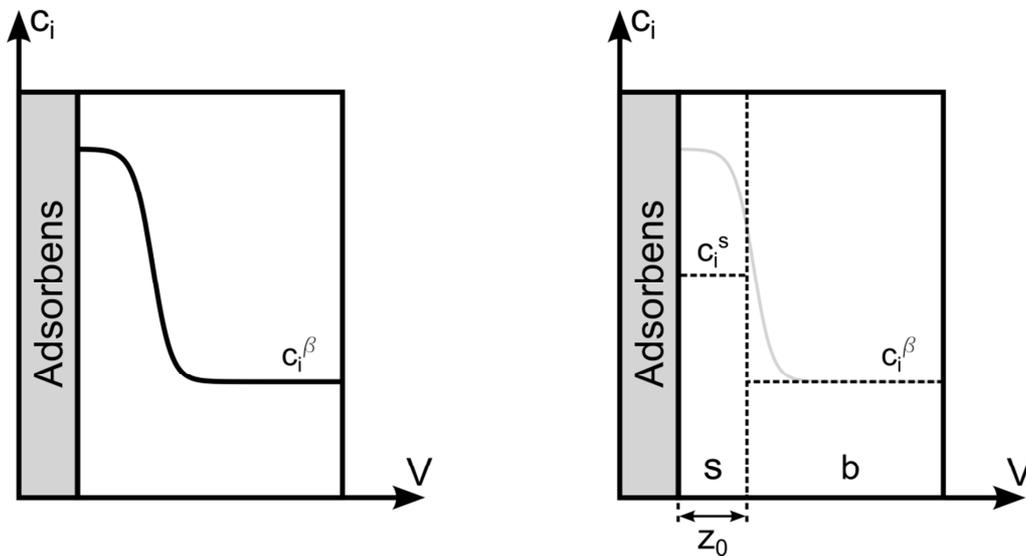


Abbildung 2-7: Aufteilung der flüssigen Phase in eine adsorbierte und eine Bulkphase [37]

$$n^b = n^\beta - n^s \quad (2-11)$$

$$n^b x_i^\beta = n^\beta x_i^0 - n^s x_i^s \quad (2-12)$$

$$\Gamma_i^e = \frac{n^\beta}{m_{Ads}} (x_i^0 - x_i^\beta) = \Gamma^s (x_i^s - x_i^\beta) \quad (2-13)$$

Bevor aus Messdaten zum reduzierten Oberflächenexzess die Größen Γ^s und x_i^s der adsorbierten Phase gewonnen werden können, wird noch eine weitere Gleichung benötigt. Anschaulich gesprochen muss hierzu die Ausdehnung z_0 der adsorbierten Phase festgelegt werden, wie es schon in Abbildung 2-7 angedeutet wurde. In der Literatur haben sich hier im Wesentlichen zwei Vorgehensweisen durchgesetzt, die auch als Adsorptionsphasenmodelle bezeichnet werden [51]. Die eine Vorgehensweise basiert auf der Annahme, dass die adsorbierte Schicht sich über die gesamte innere Oberfläche des Adsorbens erstreckt und möglicherweise mehrere Schichten hoch ist. Diese Annahme wird auch als Schichtenmodell bezeichnet (Gleichung (2-14)). Die andere Vorgehensweise legt das gesamte Porenvolumen des Adsorbens als adsorbierte Phase fest und wird auch als Porenfüllungsmodell bezeichnet (Gleichung (2-15)). A_{BET} bezeichnet die innere Oberfläche des Adsorbens pro Gramm Adsorbens, A_i den molare Platzbedarf der Komponente i und k die Zahl der adsorbierten Schichten in der Phase s . V_p bezeichnet das Porenvolumen des Adsorbens pro Gramm Adsorbens, $V_{m,i}$ das molare Volumen der Komponente i und Γ_{oi}^s die Beladung des reinen

Stoffes bei Adsorption der reinen Komponente. Es wird angenommen, dass die molaren Reinstoffgrößen auch in der adsorbierten Phase gelten.

$$\Gamma_{0i,A}^s = k \frac{A_{BET}}{A_i} \quad (2-14)$$

$$\Gamma_{0i,V}^s = \frac{V_p}{V_{m,i}} \quad (2-15)$$

Unabhängig davon welche Vorstellung gewählt wird, lassen sich die Gleichungen (2-16) und (2-17) anwenden, wobei Z wahlweise für V_p oder A_{BET} steht und z_i für A_i oder $V_{m,i}$. Formt man Gleichung (2-17) nach z_i um und setzt in Gleichung (2-16) ein erhält man nach Division beider Seiten durch Z und Γ^s Gleichung (2-18), durch deren gemeinsame Anwendung mit Gleichung (2-13) die Größen der adsorbierten Phase aus gemessenen Exzessisothermen berechnet werden können. Für Γ_{0i}^s sind die Gleichungen (2-14) oder (2-15) einzusetzen.

$$\sum_i \Gamma_i^s z_i = Z \quad (2-16)$$

$$\Gamma_{0i}^s z_i = Z \quad (2-17)$$

$$\frac{1}{\Gamma^s} = \sum_i \frac{x_i^s}{\Gamma_{0i}^s} \quad (2-18)$$

2.4.1 Adsorption im Spurenbereich

Es soll an dieser Stelle noch auf einen für diese Arbeit wichtigen Spezialfall der Adsorption aus einer binären flüssigen Mischung verwiesen werden. Dieser Fall tritt ein, wenn eine der beiden Komponenten nur in sehr geringer Konzentration in der zweiten gelöst ist. Hat die gelöste Komponente den Index 1, so kann Gleichung (2-13) umgeformt werden (Gleichung (2-19)). Diese Umformung ist zulässig, wenn der Molenbruch x_1^β sehr klein ist im Vergleich zum Molenbruch x_1^s in der adsorbierten Phase. Für die in dieser Arbeit gemessenen Spurenisothermen liegt x_1^β unterhalb von 0,002 und die betrachteten Adsorptive adsorbieren bevorzugt gegenüber ihrem Lösungsmittel. Daher ist mit einer deutlichen Anreicherung der Komponente 1 in der adsorbierten Phase zu rechnen und Gleichung (2-19) kann verwendet werden. Der reduzierte Oberflächenexzess geht dann in guter Näherung in die Beladung über. Bei der Interpretation von Spurenisothermen kann daher auf die Anwendung eines Adsorptionsphasenmodells verzichtet werden.

$$\Gamma_1^e = \frac{n^\beta}{m_{Ads}} (x_1^0 - x_1^\beta) = \Gamma^s x_1^s = \Gamma_1^s \quad (2-19)$$

2.5 Adsorptionsisothermen

Das Adsorptionsgleichgewicht kann mit Hilfe von Adsorptionsisothermen dargestellt werden. Dabei handelt es sich um empirische oder theoretisch fundierte Gleichungen, die den reduzierten Oberflächenexzess oder die Beladung in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonzentration der Bulkphase darstellen. Es sind diverse verschiedene Typen von Adsorptionsisothermen bekannt [69], von denen in dieser Arbeit jedoch nur wenige verwendet werden. Für Spurenisothermen kommen nur die Freundlich-Isotherme und die Langmuir-Isotherme zur Anwendung.

$$\Gamma_1^s = K_{Fr} * (x_1^\beta)^{n_{Fr}} \quad (2-20)$$

$$\Gamma_1^s = \frac{\Gamma_1^{s,mono} b x_1^\beta}{1 + b x_1^\beta} \quad (2-21)$$

Die Freundlich-Isotherme (Gleichung (2-20)) ist eine auf Herbert Freundlich zurückgehende empirische Gleichung [68]. Sie verwendet zwei Modellparameter, eine Konstante K_{Fr} und den Exponenten n_{Fr} . Adsorptionsisothermen vom Typ der Freundlich-Isotherme werden häufig an Aktivkohlen gefunden. Ein typischer Wert für den Exponenten n_{Fr} ist 0,5.

Die Langmuir-Isotherme (Gleichung (2-21)) verwendet ebenfalls 2 Modellparameter, ist jedoch eine thermodynamisch fundierte Gleichung. Aufgrund der Annahmen, dass alle Adsorptionsplätze energetisch gleichwertig sind, alle Adsorptionsplätze besetzt werden können, keine Wechselwirkungen zwischen den Adsorpt-Molekülen auftreten, die Bulkphase dem idealen Gasgesetz gehorcht und eine monomolekulare Bedeckung der Adsorbensoberfläche erfolgt, lässt sie sich durch Gleichsetzen der beiden Ausdrücke für die Adsorptionsgeschwindigkeit und die Desorptionsgeschwindigkeit herleiten [42,70]. Der Modellparameter $\Gamma_1^{s,mono}$ steht für die Stoffmenge in einer Monoschicht der Komponente 1 auf der Oberfläche des Adsorbens. Der Parameter b ist ein Energieparameter. Die in dieser Arbeit aufgenommenen Spurenisothermen können mit Hilfe der genannten Isothermengleichungen wiedergegeben werden.

Es existieren nur wenige Isothermengleichungen zur Wiedergabe von Exzessisothermen [49]. In dieser Arbeit wird auf die Anwendung von Modellen mit physikalisch interpretierbaren Modellparametern verzichtet und eine empirische Gleichung verwendet (Gleichung (2-22)). Wie sich im Verlauf der Arbeit herausstellte, lässt sich dieses sogenannte Redlich-Kister-Polynom [36] sehr gut an die gemessenen Exzessisothermen anpassen. Bei seiner Anwendung wurde $n_{RK} = 4$ gesetzt, so dass insgesamt 5 Parameter verwendet werden. Nach einer Methode von Schulthess und Dey [71] wurden alle Isothermengleichungen durch Optimierung des Korrelationskoeffizienten R^2 an Messdaten angepasst. Die Parameter aller in dieser Arbeit angepassten Isothermengleichungen finden sich im Anhang B.

$$\Gamma_i^e = \frac{x_i^\beta (1 - x_i^\beta) \sum_{i=1}^{n_{RK}} C_i (2x_i^\beta - 1)^{i-1}}{1 + \varepsilon (2x_i^\beta - 1)} \quad (2-22)$$

2.6 Chemische Charakterisierung von Aktivkohle

Zur Quantifizierung der Oberflächengruppen auf Aktivkohlen wird in dieser Arbeit eine vereinfachte Modellvorstellung der Oberfläche verwendet. Auf Basis dieses Modells lassen sich Oberflächengruppen aus Exzessisothermen berechnen. In diesem Abschnitt werden die diesem Modell zugrundeliegenden Gedanken erläutert. Es basiert auf Vorarbeiten von Gräf et al. [37-40], in denen gezeigt werden konnte, dass im Wesentlichen zwei chemische Eigenschaften von Adsorptiv und Lösungsmittel das Adsorptionsgleichgewicht aus der flüssigen Phase beeinflussen: Aromatizität und Polarität.

2.6.1 Zwischenmolekulare Wechselwirkungen

Bei der physikalischen Adsorption, wie sie auch an Aktivkohlen auftritt, wird die Bindung der Adsorptive auf die Wirkung von van-der-Waals-Kräften zwischen der Oberfläche des Adsorbens und den Adsorptiven zurückgeführt [1]. Auf die Eigenschaften der van-der-Waals-Wechselwirkungen wird hier kurz eingegangen. Die nachfolgenden Darstellungen basieren auf einem Lehrbuch von Atkins et al. [53].

Physikalische Anziehungskräfte ohne Elektronenübergang lassen sich oft durch Coulombsche Wechselwirkungen zwischen Ladungen erklären. Anziehungskräfte zwischen Molekülen mit Dipol kommen so zustande. Ein Dipol ist eine Anordnung zweier Ladungen in einem Abstand r , die keine resultierende Gesamtladung aufweist. Der Dipol ist eine Eigenschaft polarer Moleküle und kann über das Dipolmoment δ des Moleküls quantifiziert werden. δ beschreibt

das Maß der Ladungstrennung innerhalb des Moleküls. Diese Ladungstrennung entsteht durch hohe Elektronegativitätsdifferenzen innerhalb des Moleküls. Polare Moleküle haben ein permanentes Dipolmoment. Nähern sich polare Moleküle an, so entstehen Anziehungskräfte zwischen den Partialladungen mit entgegengesetztem Vorzeichen. Die Anziehungskräfte zwischen Dipolen werden auch als Keesom-Kräfte bezeichnet.

Ein polares Molekül ist in der Lage, in einem anderen Molekül einen Dipol zu induzieren. Wie stark ein Molekül polarisierbar ist, lässt sich mit der Dipolpolarisierbarkeit α messen. Sie ist ein Maß für die Verschiebbarkeit der Elektronenhülle. Liegt in einem Molekül das Energieniveau des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) nur wenig unterhalb des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO), so kann die Elektronenverteilung des Moleküls leicht verzerrt werden. Die Polarisierbarkeit des Moleküls ist dann groß. Anders verhält es sich, wenn HOMO und LUMO weit auseinander liegen. α ist dann klein. Zwischen den Partialladungen des induzierten und permanenten Dipols entstehen Coulombsche Anziehungskräfte.

Auch unpolare Moleküle unterliegen Wechselwirkungen. Diese werden als Dispersionswechselwirkungen bezeichnet und entstehen durch kurzlebige Fluktuationen in der Elektronenverteilung eines Moleküls. Hierdurch kommt es zu einem momentanen Dipolmoment des Moleküls, mit dem wiederum ein anderes unpolares Molekül polarisiert werden kann. Das Ausmaß der Dispersionswechselwirkungen hängt also von der Polarisierbarkeit aller beteiligten Moleküle ab. Alle Moleküle unterliegen Dispersionswechselwirkungen.

Wasserstoffbrückenbindungen werden gebildet, wenn Wasserstoff an elektronektivere Atome wie O, N oder S gebunden ist. Aufgrund der Elektronegativitätsdifferenz ist diese Bindung stark polarisiert. Nähert sich ein anderes Molekül, mit einem Atom mit negativer Partialladung dem Wasserstoff, so tritt eine anziehende Wechselwirkung auf. Wasserstoffbrückenbindungen treten in flüssigem Wasser und Ammoniak, aber auch zwischen organischen Molekülen auf.

Als Spezialfall elektrostatischer Wechselwirkungen sind Wechselwirkungen zwischen aromatischen Molekülen zu sehen. Als Aromaten definiert sind konjugierte cyclische π -Elektronensysteme mit $4n+2$ Elektronen, wobei n eine natürliche Zahl ist. Die π -Elektronen sind delokalisiert. Das bedeutet, sie sind nicht einzelnen Bindungen zugeordnet, sondern gleichmäßig über alle Bindungen verteilt. Benzol ist das einfachste aromatische Molekül. Es hat eine planare Geometrie. Alle C-Atome liegen in einer Ebene im Raum. Innerhalb dieser Ebene sind die C-Atome durch σ -Bindungen gebunden. Die Doppelbindungen entstehen

durch Elektronen, die sich oberhalb und unterhalb der Ringebene aufhalten und zu den π -Bindungen führen. Der Bindungszustand des Kohlenstoffs im Benzol bedingt eine höhere Elektronegativität des Kohlenstoffs gegenüber dem Wasserstoff. Dadurch sind die außenliegenden Wasserstoffatome partiell positiv geladen, der Kohlenstoff partiell negativ (Abbildung 2-8). Dieser Effekt führt zur Ausbildung eines Quadrupolmoments. Dabei bilden die π -Elektronen oberhalb und unterhalb des Rings die negativen Pole, die H-Atome die positiven. Durch diese Ladungsverteilung kommt es zu Anziehungskräften zwischen aromatischen Molekülen, aber auch zwischen aromatischen und polaren oder ionischen Teilchen [53,58].

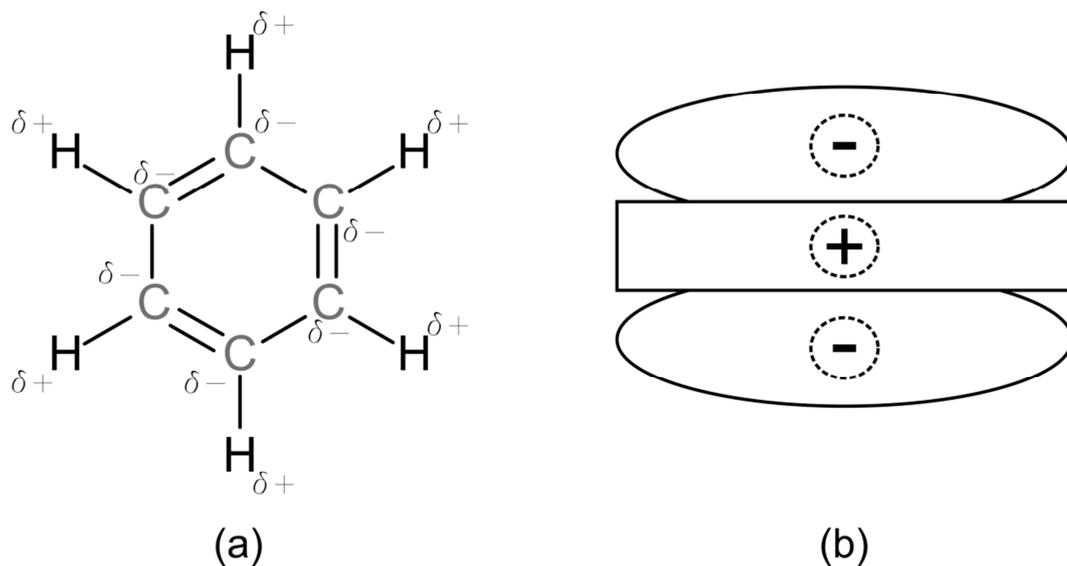


Abbildung 2-8: Strukturformel von Benzol; (a) Verteilung der Partiaalladungen innerhalb des Moleküls; (b) Seitenansicht, Visualisierung des Quadrupolmoments, der planare Ring hat eine positive Partiaalladung, die darüber und darunter zu findenden π -Elektronen sind negativ geladen [58]

2.6.2 Modell einer Aktivkohleoberfläche

In ausführlichen Betrachtungen zur Adsorption im Spurenbereich aus der flüssigen Phase konnten Gräf et al. den Einfluss verschiedener Arten molekularer Wechselwirkungen auf das Adsorptionsgleichgewicht nachweisen [37-40]. Zwei chemische Eigenschaften der Adsorptive wurden als maßgebliche Einflussgrößen identifiziert: die Aromatizität und die Polarität. In diversen Messreihen an unterschiedlichen Aktivkohlen und mit unterschiedlichen Adsorptiven wurde gezeigt, dass Komponenten mit hoher π -Elektronendichte besser adsorbieren als Komponenten mit geringerer π -Elektronendichte. Die Adsorption unpolarer

Komponenten stellte sich als bevorzugt gegenüber der Adsorption polarer Komponenten heraus.

Diese Beobachtung wird hier mit Hilfe des Prinzips der Energieminimierung im thermodynamischen Gleichgewicht erklärt werden. Es ist davon auszugehen, dass die Adsorptive zunächst die energiereichsten Oberflächengruppen besetzen, da so die thermodynamischen Potentialfunktionen minimiert werden können. Es ist bekannt, dass Aktivkohlen fast ausschließlich aromatischen Kohlenstoff enthalten. Üblicherweise wird angenommen, dass das Porensystem überwiegend aus Schlitzporen besteht. In einem solchen System bietet ein planares Molekül das aromatische Ringe enthält, die maximale Angriffsfläche zur Ausbildung von zwischenmolekularen Wechselwirkungen mit der Oberfläche der Aktivkohle. Hinzu kommt, dass spezifische Wechselwirkungen zwischen aromatischen Molekülen bestehen, die über reine Dispersionskräfte hinausgehen und die Bindungsenergie weiter erhöhen. So kann angenommen werden, dass aromatische Adsorptive sich zunächst an aromatische Oberflächengruppen binden, da so die Bindungsenergie maximiert werden kann. Aufgrund des hohen Anteils von aromatischem Kohlenstoff in der Aktivkohle ist anzunehmen, dass die Adsorption aromatischer Adsorptive gegenüber polaren und aliphatischen stets thermodynamisch bevorzugt ist. Spezifische Wechselwirkungen bestehen auch zwischen polaren Molekülen. Es kann daher angenommen werden, dass polare Moleküle zunächst an polare Oberflächengruppen binden.

Aliphatische Moleküle unterliegen nur Dispersionswechselwirkungen, denen alle chemischen Verbindungen unterliegen. Aufgrund der hier diskutierten Effekte ist keine besondere Selektivität aliphatischer Moleküle zur Oberfläche der Aktivkohle zu erwarten. Die Adsorption aromatischer und polarer Adsorptive wird daher stets bevorzugt sein.

Aus diesen Erkenntnissen, und mit Hilfe der typischen Elementarzusammensetzung von Aktivkohle (s. Kapitel 2.2.2), wird das folgende vereinfachende Modell einer Aktivkohle vorgeschlagen: jede Oberfläche einer Aktivkohle lässt sich durch drei Sorten von Oberflächengruppen charakterisieren. Es wird angenommen, dass es aromatische (π), aliphatisch-polare (p) und aliphatisch-unpolare (up) Oberflächengruppen gibt. Alle drei Sorten von Oberflächengruppen finden ihre Entsprechung in der bereits im Kapitel 2.2 erläuterten chemischen Struktur der Aktivkohle. Der aromatische Kohlenstoff bildet das Gerüst der Aktivkohle und macht den höchsten Massenanteil in ihrer Zusammensetzung aus. Funktionelle Sauerstoffgruppen an den Kanten der Basalschichten erhöhen die Polarität der Oberfläche. Die Existenz aliphatisch-unpolarer Oberflächengruppen kann aufgrund des geringen Anteils der Kohle an aliphatischem Kohlenstoff gefordert werden.

Mit Hilfe dieses Modells kann eine chemische Charakterisierung der Aktivkohleoberfläche erfolgen. Dazu werden Probemoleküle ausgewählt, die aromatische, polare und unpolare Eigenschaften haben. Wie in diesem Kapitel erläutert, ist davon auszugehen, dass solche Moleküle aus thermodynamischen Gründen selektiv an bestimmte Oberflächengruppen binden. Die Stoffmenge der Probemoleküle in der adsorbierten Phase ist daher ein Maß für die Stoffmenge dieser Oberflächengruppen an der inneren Oberfläche der Aktivkohle.

2.6.3 Probemoleküle

Als Probemoleküle wurden Toluol (1), Aceton (2) und Methylcyclohexan (3) ausgewählt (Abbildung 2-9). Toluol repräsentiert in dieser Auswahl das aromatische Molekül, da es ein delokalisiertes π -Elektronensystem besitzt. Es verfügt insgesamt über drei π -Bindungen und damit über die höchste π -Elektronendichte der drei Probemoleküle. Methylcyclohexan ist ein aliphatisch-unpolares Molekül. Aceton ist ein polares Molekül und hat ein permanentes Dipolmoment. Tabelle 2-1 fasst einige wichtige Eigenschaften der Probemoleküle zusammen.

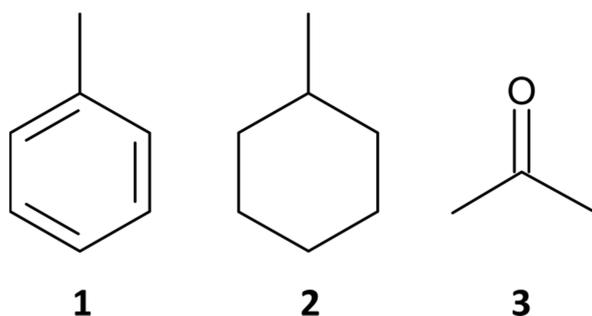


Abbildung 2-9: Strukturformeln der Probemoleküle

Wie zu erkennen ist, ist Aceton das mit deutlichem Abstand polarste Molekül mit einem Dipolmoment von 2,9 D. Toluol weist nur ein geringes Dipolmoment auf und für Methylcyclohexan konnte kein Literaturwert gefunden werden. Sein unpolarer Charakter steht jedoch außer Frage. Toluol und Methylcyclohexan sind in etwa gleichermaßen polarisierbar. Die Polarisierbarkeit des Acetons ist etwa halb so groß.

Die generellen Trends in den Eigenschaften der Probemoleküle werden auch durch ihre Hansenparameter wiedergegeben. Diese nach Charles M. Hansen benannten Löslichkeitsparameter sind ein Maß dafür, wie stark ein bestimmtes Molekül Dispersionswechselwirkungen (δ_d), Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (δ_p) und Wasserstoffbrückenbindungen (δ_h) ausbildet. Sie werden berechnet, in dem der typische Energiebeitrag eines Moleküls zu diesen Wechselwirkungen auf das molare Volumen des Moleküls bezogen wird. Die Parameter basieren auf dem allgemeinen chemischen Grundsatz „Gleiches löst Gleiches“. Demnach lösen sich Stoffe gut ineinander, wenn ihre Hansenparameter ähnlich sind. Das Konzept dieser Parameter ist sehr erfolgreich in der Vorhersage der Löslichkeit von Polymeren [56].

Wie zu erkennen ist, sind alle Moleküle in ähnlicher Weise in der Lage, Bindungen über Dispersionswechselwirkungen herzustellen. Besonders Aceton neigt zu Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Ebenso kann es als einziges Molekül signifikant zu Wasserstoffbrückenbindungen beitragen.

Neben den chemischen Eigenschaften der Probemoleküle spielen auch ihre Abmessungen eine bedeutende Rolle bei der Adsorption. Da es sich bei Aktivkohlen um mikroporöse Adsorbentien handelt, ist nicht prinzipiell auszuschließen, dass manche Probemoleküle aufgrund ihrer Größe nicht das gesamte Porensystem erreichen können. Sterischer Ausschluss würde jedoch das Ergebnis einer chemischen Charakterisierung verfälschen, da dann nicht alle Probemoleküle alle Oberflächengruppen erreichen könnten. Eine Beurteilung der Moleküle bezüglich des sterischen Ausschlusses kann hinsichtlich ihrer minimalen Molekülabmessungen erfolgen. Da bei Aktivkohlen meist von schlitzförmigen Poren ausgegangen wird, die nur durch ihre Höhe H charakterisiert sind [10], ist eine Betrachtung einer einzelnen Molekülabmessung vertretbar. Der Parameter MIN-1 wurde mit Hilfe einer am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der Universität Duisburg-Essen entwickelten Methode errechnet [57]. Dabei wird das Molekül in einer 3-dimensionalen Darstellung schrittweise um alle drei Raumachsen rotiert. In jedem Schritt wird das Molekül in die x-y-Ebene projiziert und der Abstand zwischen den am weitesten auseinanderliegenden Atomen berechnet. Der dabei gefundene minimale Abstand bildet die kleinste mögliche Molekülabmessung (MIN-1).

Tabelle 2-1: Physikalische Eigenschaften der Probemoleküle

	Toluol	Methylcyclohexan	Aceton	
α_i [10^{-24} cm^3] [54]	12	13	6.4	
δ_i [D] [54]	0.4	-	2.9	
	δ_d	18.0	16.0	15.5
Hansenparameter [$\text{MPa}^{1/2}$] [55]	δ_p	1.4	0.0	10.4
	δ_h	2.0	0.0	7.0
M_i [g mol^{-1}] [54]	92.14	58.08	98.19	
ρ_i [g cm^{-3}]	0.8663	0.7902	0.7688	
MIN-1 [nm]	0.39	0.51	0.42	
a_i [nm^2] [62]	0.54	0.56	0.25	

Tabelle 2-1 ist zu entnehmen, dass alle drei Moleküle sehr ähnliche minimale Molekülabmessungen haben. Das Toluol erscheint als fast planares Molekül bestens für eine Adsorption in Schlitzporen geeignet. Aceton ist nur wenig größer. Etwas größer ist das Methylcyclohexan, da es kein planares Molekül ist, sondern von einer Sesselkonformation ausgegangen werden kann.

Eine abschließende Beurteilung möglicher sterischer Ausschlusseffekte ist jedoch schwierig. Für alle Probemoleküle liegt der Bereich, in dem sterischer Ausschluss denkbar ist, unterhalb von 1 nm Porendurchmesser. Gerade in diesem Bereich zeigen die in dieser Arbeit verwendeten Standardmethoden zur Messung der Porenradienverteilung jedoch Schwächen [57] und es kann keine präzise Aussage über das Volumen der Poren unterhalb von 1 nm Porendurchmesser gemacht werden. Es kann daher an dieser Stelle keine definitive Aussage über das Auftreten von sterischem Ausschluss gemacht werden. Aufgrund der genannten Molekülabmessungen ist aber zu erwarten, dass dieser Effekt alle Moleküle gleichermaßen beträfe. Im Verlauf der weiteren Arbeit wird auf eine weitere Diskussion dieser Effekte daher weitestgehend verzichtet. Wie in Kapitel 3 weiter erläutert wird, werden in dieser Arbeit Aktivkohlen mit einem hohen Anteil an Mesoporen untersucht, um sterische Einflüsse auf die Adsorption möglichst gering zu halten.

2.6.4 *Idealisierte Exzessisothermen*

Ausgehend von der Annahme dreier Oberflächengruppen auf der Aktivkohleoberfläche und durch Annahme einer Selektivität der Probemoleküle zu diesen Oberflächengruppen bei der Adsorption können idealisierte Exzessisothermen berechnet werden. Die Auswertung experimenteller Exzessisothermen erlaubt dann Rückschlüsse auf die chemische Struktur der Oberfläche, wenn die experimentelle Isotherme sich ähnlich wie die idealisierte Isotherme verhält. Für die Berechnung der idealisierten Exzessisothermen wird das Gedankenmodell der Absolutgrößen verwendet.

Man denke sich eine Oberfläche mit zwei verschiedenen Sorten Oberflächengruppen, an die eine binäre flüssige Mischung adsorbiert. Jede Komponente der Mischung adsorbiert selektiv an eine Sorte Oberflächengruppen. Damit ist gemeint, dass zum Beispiel Komponente 1 vollständig aus der flüssigen Mischung adsorbiert wird, solange die anfängliche Menge an Komponente 1, $n_{x_1}^{\beta, 0}$, weniger Moleküle an Komponente 1 enthält, als Oberflächengruppen zur Verfügung stehen, an die Komponente 1 selektiv bindet (Oberflächengruppen vom Typ 1). Jede Oberflächengruppe wird zunächst nur einmal besetzt. Durch diesen Prozess verdrängt

Komponente 1 alle Moleküle, die bereits auf den Oberflächengruppen vom Typ 1 adsorbiert sind.

Für ihren Molenbruch im Gleichgewicht gilt dann: $x_1^\beta = 0$. Komponente 1 kann nicht an andere Oberflächengruppen binden, solange die Oberflächengruppen vom Typ 1 nicht vollständig durch Komponente 1 besetzt sind. Es wird angenommen, dass frei gebliebene Oberflächengruppen vom Typ 1 durch Komponente 2 besetzt werden.

Wendet man Gleichung (2-10) auf diese Annahmen an, wird ersichtlich: bei $x_1^\beta = 0$ ist $\Gamma_1^e \neq 0$. Vielmehr wächst Γ_1^e an der Stelle $x_1^\beta = 0$, bis $n^\beta x_1^0$ der Stoffmenge an verfügbaren Oberflächengruppen vom Typ 1 entspricht. Γ_1^e gibt dann die Stoffmenge dieser Oberflächengruppen pro g Adsorbens wieder. Es wird weiter angenommen, dass eine Sorte Oberflächengruppen gleicher Selektivität bezüglich der Komponente 2 der flüssigen Mischung existiert (Oberflächengruppen vom Typ 2). Daraus folgt, dass solange $n^\beta x_1^0$ größer ist als die Menge der Oberflächengruppen vom Typ 1 und $n^\beta x_2^0$ größer ist als die Menge der Oberflächengruppen vom Typ 2 beide Sorten von Oberflächengruppen nur durch ihre zugehörige Komponente in der flüssigen Mischung besetzt werden. Es bedeutet auch, dass der Molenbruch der Komponente i im Gleichgewicht, x_i^β , nur dann größer als 0 sein kann, wenn $n^\beta x_i^0$ größer ist als die Menge der Oberflächengruppen vom Typ i.

Aus den bisherigen Annahmen folgt, dass die Beladung Γ^s der idealisierten Oberfläche eine Konstante ist. Die Zusammensetzung der adsorbierten Phase ist ebenfalls konstant, wenn die flüssige Phase genug Stoffmenge von Komponente 1 und 2 enthält. Aus Gleichung (2-13) ergibt sich dann eine Information über den Verlauf der idealisierten Exzessisotherme (Gleichung (2-23)). Wie man leicht erkennt, folgt Γ_i^e dem Verlauf einer linearen Funktion, wenn Γ^s und x_i^s Konstanten sind.

$$\Gamma_i^e = \Gamma^s (x_i^s - x_i^\beta) = \Gamma^s x_i^s - \Gamma^s x_i^\beta \quad (2-23)$$

Abbildung 2-10 zeigt das Beispiel einer idealisierten Exzessisotherme. Um dieses Beispiel zu berechnen, wurde angenommen, dass die idealisierte Oberfläche pro g Adsorbens 1 mmol Oberflächengruppen vom Typ 1 und 3 mmol Oberflächengruppen vom Typ 2 aufweist. n^β wurde auf 20 mmol g⁻¹ festgelegt. Wie vorhergesagt, ist die resultierende Exzessisotherme linear. Der Molenbruch x_1^s ist konstant (Fall (a)), wenn nur mit den genannten zwei Sorten Oberflächengruppen gerechnet wird. Außerdem entspricht x_1^s dem Anteil der Oberflächengruppen vom Typ 1, x_1^{SG} , an der Gesamtmenge der Oberflächengruppen ($x_1^s = 0.25$). Demnach ist der Anteil der Oberflächengruppen vom Typ 2, x_2^{SG} , gleich 0.75.

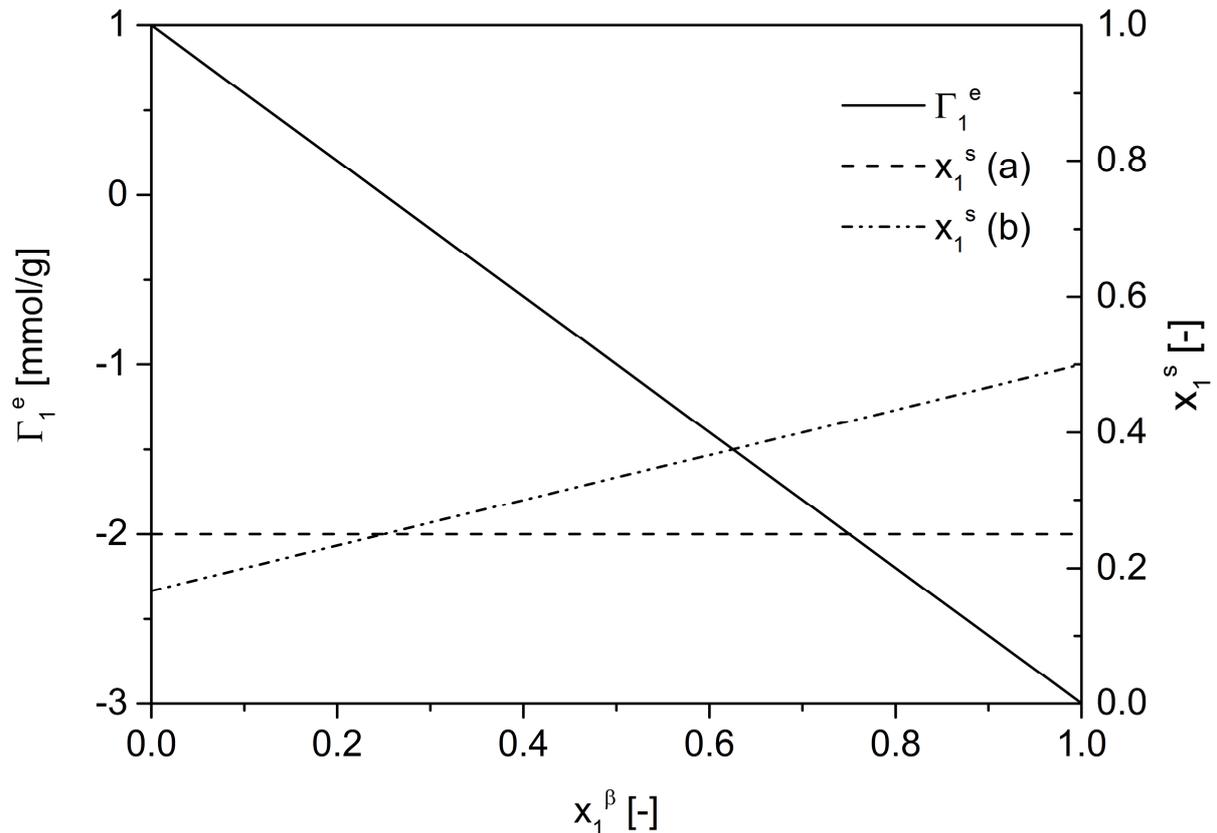


Abbildung 2-10: Beispiel einer idealisierten Exzessisotherme, (a) zwei Arten von Oberflächengruppen bilden die idealisierte Oberfläche, jede Sorte ist selektiv für eine der Komponenten der flüssigen Phase; (b) eine zusätzliche Art Oberflächengruppen existiert, x_1^β ist der Anteil, den Komponente i von diesen Oberflächengruppen besetzt

Bisher wurden zwei Sorten von selektiven Oberflächengruppen beschrieben. Nehmen wir nun an, es gibt eine dritte Sorte, die sich unselektiv verhält (Oberflächengruppen vom Typ 12). Damit ist gemeint, dass kein Molekül diese Oberflächengruppen bevorzugt besetzt. Vielmehr soll jedes Molekül einen Anteil dieser Oberflächengruppen besetzen, der seinem Molenbruch x_i^β im Gleichgewicht in der flüssigen Phase entspricht. Gleichung (2-24) kann genutzt werden, um die adsorbierte Stoffmenge der Komponente i auf den Oberflächengruppen vom Typ 12 zu berechnen. Mit Gleichung (2-25) wird die gesamte adsorbierte Stoffmenge der Komponente i berechnet. Abbildung 2-11 zeigt zwei Beispiele für die Verteilung der Komponenten 1 und 2 im Gleichgewicht auf einer solche Aktivkohleoberfläche. Im ersten Beispiel enthält die anfängliche flüssige Phase weniger Moleküle vom Typ 1 als es Oberflächengruppen vom Typ 1 gibt. Im zweiten Fall sind es mehr. Darin bedeutet n_{12}^{SG} die Stoffmenge der Oberflächengruppen vom Typ 12 und $n_{i,12}^{SG}$ die adsorbierte Stoffmenge des Adsorptivs i auf Oberflächengruppen vom Typ 12.

$$n_{i,12}^s = n_{12}^{SG} * x_i^\beta \quad (2-24)$$

$$n_i^s = n_{i,1}^s + n_{i,2}^s + n_{i,12}^s \quad (2-25)$$

Abbildung 2-10 (b) berücksichtigt diesen dritten Typ von Oberflächengruppen. Um dieses Beispiel zu berechnen wurde angenommen, dass die idealisierte Oberfläche pro g Adsorbens 1 mmol Oberflächengruppen vom Typ 1, 2 mmol Oberflächengruppen vom Typ 12 und 3 mmol vom Typ 2 aufweist. n^β wurde auf 20 mmol g^{-1} festgelegt. Wendet man die angenommenen Selektivitäten der Oberflächengruppen auf die Moleküle der flüssigen Phase an und variiert ihre Zusammensetzung, so kann über Gleichung (2-10) und die Stoffmengenbilanzen in Kapitel 2.4 die idealisierte Exzessisotherme berechnet werden.

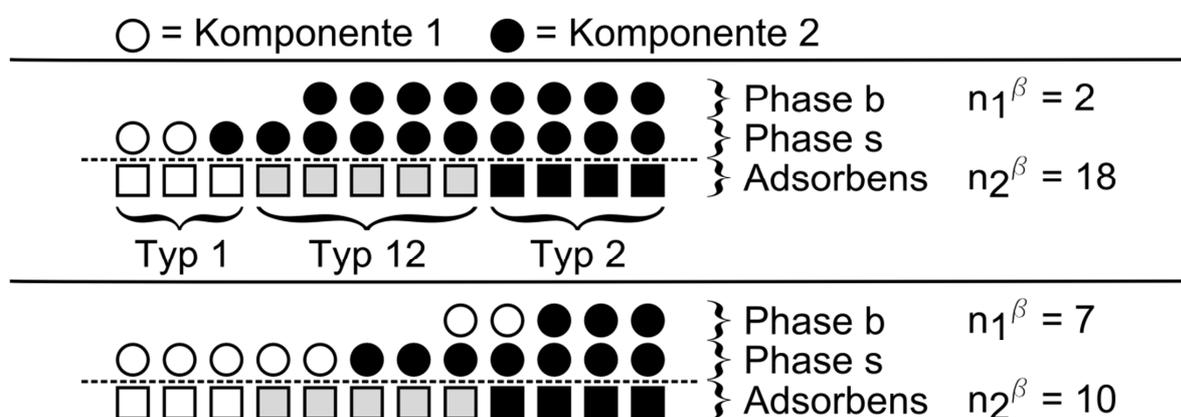


Abbildung 2-11: Beispiele für die Verteilung der Absolutgrößen auf einer idealisierten Aktivkohleoberfläche mit drei Arten von Oberflächengruppen (Phase s) und in der Phase b

Wie Abbildung 2-10 zeigt, ändert sich der Verlauf der Exzessisotherme nicht, wenn dem Beispiel die Oberflächengruppen vom Typ 12 hinzugefügt werden. Bei $x_1^\beta = 0$ nimmt x_1^s den Wert $1/6$ an. Dies entspricht dem Anteil der Oberflächengruppen vom Typ 1 an der Gesamtmenge der Oberflächengruppen. Gleichermäßen findet man bei $x_1^\beta = 1$ den Anteil der Oberflächengruppen vom Typ 2. Dort gilt $x_1^s = x_1^{SG} + x_{12}^{SG}$ und $1-x_1^s = x_2^s = x_2^{SG}$. Den Anteil der Oberflächengruppen vom Typ 12 (= $1/3$) findet man als Steigung von x_1^s wieder. Mit der Information, dass x_1^s eine lineare Funktion ist, kann auch mit Gleichung (2-23) wieder nachgewiesen werden, dass Γ_i^e eine lineare Funktion sein muss, wenn Γ^s konstant bleibt.

Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, dass aus vereinfachenden Annahmen über die Art und Selektivität der Oberflächengruppen auf einer Aktivkohleoberfläche idealisierte

Exzessisothermen berechnet werden können. Ist der Verlauf der Molenbrüche in der adsorbierten Phase (aus Oberflächenphasenmodellen) bekannt, so können die Molenbrüche der Oberflächengruppen aus Steigung und Achsenabschnitt von x_1^s errechnet werden. Mit den Nebenbedingungen $x_1^s = 1 - x_2^s$ und $x_1^\beta = 1 - x_2^\beta$ kann das Ergebnis dieses Abschnitts auch wie folgt zusammengefasst werden:

$$x_1^s = x_1^{SG} + x_{12}^{SG} x_1^\beta \quad (2-26)$$

$$x_2^s = 1 - x_1^{SG} - x_{12}^{SG} + x_{12}^{SG} x_2^\beta = x_2^{SG} + x_{12}^{SG} x_2^\beta \quad (2-27)$$

Wie gezeigt wurde, ist die idealisierte Exzessisotherme linear. Soll das Modell dieses Abschnitts auf experimentelle Exzessisothermen angewendet werden, so muss ein linearer Abschnitt in den experimentellen Daten gefunden werden. Dies ist bei allen für diese Arbeit gemessenen Exzessisothermen möglich. Da bei experimentellen Daten der Verlauf der Molenbrüche in der adsorbierten Phase nicht bekannt ist, werden die im Kapitel 2.4 vorgestellten Adsorptionsphasenmodelle verwendet, um Zustandsgrößen der Phase s zu berechnen. Die Auswertung der experimentellen Daten wird im Kapitel 3 weiter verfolgt.

2.6.5 Verteilungsregeln

Mit Hilfe der Betrachtungen des vorigen Kapitels ist es möglich, die Molenbrüche von Oberflächengruppen auf Aktivkohlen zu bestimmen. Mit Hilfe von Gleichung (2-26) und (2-27) sind x_1^{SG} , x_2^{SG} und x_{12}^{SG} bestimmbar, indem aus experimentellen Daten x_1^s berechnet und über x_1^β aufgetragen wird. Es ist nun notwendig den Typen 1, 2 und 12 von Oberflächengruppen die geforderten aromatischen, polaren und unpolaren Eigenschaften zuzuordnen. Da von den Probemolekülen angenommen wird, dass sie selektiv an bestimmte Oberflächengruppen binden, entscheidet die Auswahl des binären Stoffsystems darüber, welche Oberflächengruppen vom Typ 1, 2 oder 12 sind. Die drei binären Stoffsysteme sind: Toluol+Methylcyclohexan, Aceton+Methylcyclohexan und Toluol+Aceton. Im Stoffsystem Toluol etwa ist anzunehmen, dass Toluol alle aromatischen Oberflächengruppen besetzt (Typ 1) und Aceton alle polaren (Typ 2), während die unpolaren geteilt werden (Typ 12).

Es wurde zuvor die thermodynamisch begründete Annahme getroffen, dass jedes Probemolekül zunächst die ihm chemisch ähnlichsten Oberflächengruppen besetzt. Es treten jedoch auch Fälle auf, in denen die bisher angeführten Überlegungen nicht greifen, oder aufgeweicht werden können. Zum Beispiel enthält das Molekül Aceton auch eine π -Bindung.

Es kann vermutet werden, dass deshalb signifikante Wechselwirkungen zwischen Aceton und aromatischen Oberflächengruppen bestehen. Im Stoffsystem Toluol+Methylcyclohexan ist keine polare Komponente enthalten. Da zur Messung der Exzessisothermen der gesamte mögliche Konzentrationsbereich des binären Gemisches ausgenutzt wird und das Volumen der eingesetzten flüssigen Phase das Porenvolumen der Adsorbentien deutlich übersteigt, können jedoch diese Oberflächengruppen nicht frei bleiben. Eine Annahme hinsichtlich der Selektivität der polaren Oberflächengruppen muss also auch für diesen Fall getroffen werden. Zur Behandlung solcher und anderer Abweichungen dient dieser Abschnitt.

Verteilungsregeln für den Fall $x_{12}^{SG} = 0$

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, dass lineare Abschnitte der Exzessisotherme mit linearen Abschnitten von x_i^s korrelieren. Wie die experimentellen Daten zeigen (Kapitel 3), lassen sich Exzessisothermen finden, bei denen die Anwendung eines Adsorptionsphasenmodells ergibt, dass x_i^s konstant ist in dem Bereich, in dem die Exzessisotherme linear verläuft. Es gilt dann: $x_{12}^{SG} = 0$. Ebenso werden Exzessisothermen gefunden, aus denen sich ein linear ansteigender Verlauf von x_i^s ergibt, so dass x_{12}^{SG} einer Zahl zwischen 0 und 1 entspricht. Diese beiden Fälle entsprechen den Fällen (a) und (b) in Abbildung 2-10. Der einfachere Fall ist der, in dem die Oberflächengruppen vom Typ 12 nicht auftreten. Die Selektivität der Probemoleküle wird hierfür zuerst diskutiert.

Tabelle 2-2: Verteilungsregeln mit $x_{12}^{SG} = 0$

Parameter	Verteilungsregeln					
	Regel A	Regel B	Regel C	Regel D	Regel E	Regel F
x_1^{SG}	π	p	up	$\pi+p$	$\pi+up$	$p+up$
x_2^{SG}	$p+up$	$\pi+up$	$\pi+p$	up	p	π
	Regel G	Regel H				
x_1^{SG}	0	$\pi+p+up$				
x_2^{SG}	$\pi+p+up$	0				

Gemäß Abschnitt 2.6.2 wird die Existenz von drei Sorten von Oberflächengruppen auf der Oberfläche der Aktivkohle gefordert. Für die Berechnung von Abbildung 2-10 (a) wurden jedoch nur zwei Arten von Oberflächengruppen angenommen. Diese Unstimmigkeit kann aufgelöst werden, indem einem Probemolekül zwei Arten von Oberflächengruppen zugeordnet werden, an die es selektiv bindet. Eine prinzipiell denkbare Verteilung ist zum

Beispiel, dass Komponente 1 aromatische und polare Oberflächengruppen besetzt und Komponente 2 nur unpolare. Im Extremfall würde eine Komponente alle Oberflächengruppen besetzen. Mit drei Sorten Oberflächengruppen lassen sich insgesamt acht solcher Verteilungsregeln finden (Tabelle 2-2). Da nicht alle Probemoleküle im gleichen Maße an den denkbaren zwischenmolekularen Wechselwirkungen teilnehmen, erscheinen manche Verteilungsregeln wahrscheinlicher als andere.

Im Stoffsystem Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) sind mehrere der gezeigten Verteilungsregeln sinnvoll. Regeln, in denen Methylcyclohexan allein alle aromatischen Oberflächengruppen besetzt, scheiden aus, da zu erwarten ist, dass Toluol sehr spezifisch an diese Oberflächengruppen bindet. Wie die Auswertung der Messdaten zeigt, ist der Achsenabschnitt von Methylcyclohexan oft ungefähr 0 (s. Gleichung (2-27), $x_2^{SG} \approx 0$). Es können daher Regeln berücksichtigt werden, bei denen Methylcyclohexan keine Oberflächengruppen selektiv besetzt (d.h. $x_2^{SG} = 0$), sondern nur solche vom Typ 12. Unpolare Oberflächengruppen unterliegen nur Dispersionswechselwirkungen und polare Oberflächengruppen können unpolare Moleküle polarisieren. Da sowohl Toluol als auch Methylcyclohexan unpolar und polarisierbar sind, verhalten sich diese Oberflächengruppen ambivalent. Sie können durch beide Moleküle besetzt werden. So bleiben die Regeln A, D, E und H als sinnvolle Verteilungsregeln übrig.

Im System Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) ist Aceton die polare Komponente und hat außerdem eine π -Bindung. Beides trifft auf Methylcyclohexan nicht zu. Es erscheint daher unwahrscheinlich, dass Methylcyclohexan an alle polaren oder aromatischen Oberflächengruppen bindet, d.h. Regeln A, B, C, E und F scheiden aus. Wie die experimentellen Daten zeigen, sind x_1^{SG} und x_2^{SG} in diesem Stoffsystem nicht gleich 0. Die Regeln G und H scheiden damit ebenfalls aus und es bleibt Regel D übrig.

Im Stoffsystem Toluol(1)+Aceton(2) können beide Komponenten spezifisch mit den aromatischen und polaren Oberflächengruppen wechselwirken. Aufgrund der Wechselwirkungen zwischen Dipolen und induzierten Dipolen wird angenommen, dass Aceton mit unpolaren Gruppen stärker wechselwirkt. Auch in diesem Stoffsystem sind x_1^{SG} und x_2^{SG} ungleich 0, so dass Regeln G und H ausscheiden. Es bleiben A und B von denen A die wahrscheinlichere ist, da hier das aromatische Probemolekül die aromatischen Oberflächengruppen belegt.

Verteilungsregeln für den Fall $x_{12}^{SG} \neq 0$

Für den Fall, dass x_{12}^{SG} ungleich 0 ist, existieren mehr denkbare Verteilungsregeln (Tabelle 2-3) als im Fall $x_{12}^{SG} = 0$. Dies führt dazu, dass mehrere Verteilungsregeln für jedes Stoffsystem existieren, die mit Hilfe der hier angeführten Argumente nicht weiter in eine Reihenfolge von steigender Wahrscheinlichkeit gebracht werden können.

Tabelle 2-3: Verteilungsregeln mit $x_{12}^{SG} \neq 0$

Parameter	Verteilungsregeln					
	Regel 1	Regel 2	Regel 3	Regel 4	Regel 5	Regel 6
x_1^{SG}	π	π	π	p	p	p
x_2^{SG}	up	p	0	π	up	0
x_{12}^{SG}	p	up	p+up	up	π	π +up
	Regel 7	Regel 8	Regel 9	Regel 10	Regel 11	Regel 12
x_1^{SG}	up	up	up	π +p	π +up	p+up
x_2^{SG}	π	p	0	0	0	0
x_{12}^{SG}	p	π	π +p	up	p	π
	Regel 13	Regel 14	Regel 15	Regel 16	Regel 17	Regel 18
x_1^{SG}	0	0	0	0	0	0
x_2^{SG}	π	p	up	π +p	π +up	p+up
x_{12}^{SG}	p+up	π +up	π +p	up	p	π
	Regel 19					
x_1^{SG}	0					
x_2^{SG}	0					
x_{12}^{SG}	π +p+up					

Im System Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) ist Toluol die aromatische Komponente und es erscheint wahrscheinlich, dass Toluol an die aromatischen Oberflächengruppen binden wird. Beide Komponenten haben hohe und ähnliche Polarisierbarkeiten. Es erscheint daher wahrscheinlich, dass sie in ähnlicher Weise mit polaren Gruppen wechselwirken können. Folglich ist Regel 1 eine sinnvolle Möglichkeit. Regel 3 ist interessant, da die Auswertung der Experimente zeigt, dass der Achsenabschnitt von Methylcyclohexan, x_2^{SG} , in diesem Stoffsystem oft 0 ist. Die meisten übrigen Regeln erscheinen wenig sinnvoll, da sie annehmen, dass Methylcyclohexan alle aromatischen Oberflächengruppen besetzt, oder ein Molekül alle polaren Oberflächengruppen besetzt. Daher scheiden insbesondere die Regeln 2,

4-6, 7, 8, 10 und 12 aus. Die Regeln 13-19 scheiden aus, da der Achsenabschnitt von Toluol in diesem System nicht gleich 0 ist. Übrig bleiben Regeln 9 und 11 (und 1 und 3).

Im System Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) machen nur wenige Regeln Sinn. x_1^{SG} und x_2^{SG} sind ungleich 0 in diesem System. Regeln 3, 6, 9 und 10-19 scheiden daher aus. Die Regeln 2, 4, 7 und 8 nehmen an, dass Methylcyclohexan allein alle polaren oder aromatischen Oberflächengruppen besetzt. Dies erscheint unwahrscheinlich, da Aceton polar ist und eine π -Bindung hat. Übrig bleiben damit nur die Regeln 1 und 5.

Im Stoffsystem Toluol(1)+Aceton(2) sind sich die Moleküle am ähnlichsten, da beide Komponenten π -Elektronen haben und polar oder polarisierbar sind. Es erscheint daher unwahrscheinlich, dass Toluol alle polaren Oberflächengruppen besetzt, die Regeln 4-6, 10 und 12 scheiden daher aus. Die Regeln 7-9 und 1 nehmen an, dass Toluol alle unpolaren Oberflächengruppen besetzt. Da unpolare Oberflächengruppen gut polarisierbar sein dürften, erscheint auch das unwahrscheinlich. Letztlich scheiden die Regeln 13-19 aus, da x_1^{SG} und x_2^{SG} in diesem System ungleich 0 sind. Übrig bleiben die Regeln 1 und 2.

2.7 Simulation von Exzessisothermen

In den vorigen Kapiteln wurde gezeigt, wie Oberflächengruppen auf Aktivkohlen bestimmt werden können. Für dieses Kapitel wird nun weiter angenommen, dass eine aromatische Oberflächengruppe die gleichen Eigenschaften wie ein aromatisches Probemolekül aufweist, eine polare Oberflächengruppe die gleichen Eigenschaften wie ein polares Probemolekül, und so weiter. Dadurch sind zum Beispiel die Dichte und der Platzbedarf der Oberflächengruppen bekannt. Damit ist es möglich Exzessisothermen zu simulieren.

Um den Verlauf von Exzessisothermen zu simulieren, müssen zunächst die Stoffmengen der Oberflächengruppen pro g Adsorbens berechnet werden. Es wird angenommen, dass die Beladungen der Oberflächengruppen multipliziert mit ihrem molaren Platzbedarf genau die BET-Oberfläche des Adsorbens ergeben (Gleichung (2-28)). Klammert man hier die Gesamtbeladung der Oberflächengruppen in dieser Monoschicht, Γ_{mon}^s , aus und formt die Gleichung um, so kann Γ_{mon}^s berechnet werden. Damit können die Stoffmengen der Oberflächengruppen pro g Adsorbens berechnet werden (Gleichungen (2-29) bis (2-32)).

$$A_{BET} = \Gamma_{\pi}A_{\pi} + \Gamma_p A_p + \Gamma_{up}A_{up} \quad (2-28)$$

$$\Gamma_{mon}^s = \frac{A_{BET}}{x_{\pi}A_{\pi} + x_p A_p + x_{up}A_{up}} \quad (2-29)$$

$$\Gamma_{\pi} = \Gamma_{mon}^s x_{\pi} \quad (2-30)$$

$$\Gamma_p = \Gamma_{mon}^s x_p \quad (2-31)$$

$$\Gamma_{up} = \Gamma_{mon}^s x_{up} \quad (2-32)$$

Zur Auswertung der Gleichungen ist noch der Platzbedarf der Oberflächengruppen, A_i , in [$\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$] zu bestimmen. Tabelle 2-1 zeigt den Platzbedarf der Moleküle. Aus ihm wird der Platzbedarf der Oberflächengruppen berechnet. Dabei wird angenommen, dass die Oberflächengruppen und Adsorptive in der Phase s so orientiert sind, dass die Kontaktfläche maximal wird.

$$A_i = \frac{a_i N_A}{10^{18} \frac{\text{nm}^2}{\text{m}^2}} \frac{1}{1000 \frac{\text{mmol}}{\text{mol}}} \quad (2-33)$$

Mit den berechneten Größen kann eine Simulation von Exzessisothermen erfolgen. Das für diese Berechnungen verwendete thermodynamische Modell basiert auf Ideen von Ulbig et al. [28-36] und wird in dieser Arbeit in veränderter Form verwendet. Die nachfolgende Beschreibung basiert daher auf den Ausführungen von Ulbig et al. und wird wo nötig abgewandelt.

2.7.1 Gleichgewichtsmodell der Flüssigphasenadsorption

Das verwendete Modell basiert auf Absolutgrößen. Ihm liegt die Vorstellung zugrunde, dass sich Oberflächengruppen und Adsorptive in einer flüssigkeitsähnlichen Oberflächenphase (Phase *) befinden. Von dieser Phase abgegrenzt ist die Bulkphase in der sich nur die Adsorptive befinden (Abbildung 2-12).

Da sich in der Phase * die Oberflächengruppen und die Adsorptive befinden, ist die Zahl der Komponenten in dieser Phase größer als in der Phase b. Da nur Adsorption aus binären Gemischen betrachtet wird und die Zahl der Oberflächengruppen, N^{SG} , gleich 3 ist, gilt für die Zahl der Komponenten in der Phase *: $N^* = 5$. In den bisher besprochenen Phasen b und s befinden sich nur Adsorptive. Es ist daher $N^s = N^b = 2$. Die Molenbrüche aller Komponenten in den Phasen b, s und * können wie üblich berechnet werden. Es ist außerdem die Beladung der Adsorptive in der Phase s gleich der Beladung in der Phase * (Gleichungen (2-34) bis (2-36)). Für die Oberflächengruppen werden dabei die Indizes π , p und up verwendet, für die Adsorptive die Indizes 1 und 2.

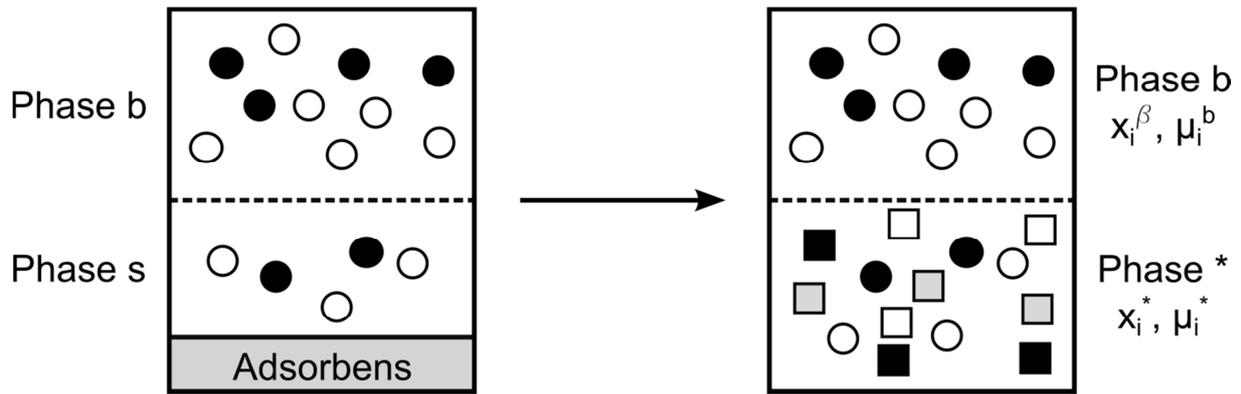


Abbildung 2-12: Thermodynamisches Modellsystem der Adsorption aus der flüssigen Phase [34], Erläuterung der Symbole in Abbildung 2-11

$$x_i^* = \frac{\Gamma_i^*}{\Gamma_\pi + \Gamma_p + \Gamma_{up} + \Gamma_1^* + \Gamma_2^*}, \quad i = 1, 2, \pi, p, up \quad (2-34)$$

$$x_i^s = \frac{\Gamma_i^s}{\Gamma_1^s + \Gamma_2^s}, \quad i = 1, 2 \quad (2-35)$$

$$\Gamma_i^s = \Gamma_i^*, \quad i = 1, 2 \quad (2-36)$$

Zur Berechnung des Gleichgewichts wird die Gleichheit der chemischen Potentiale zwischen der Phase b und der Phase * angenommen. Dabei wird die übliche Definition des chemischen Potentials nach Lewis verwendet (Gleichungen (2-37) und (2-38)) [59]. Nimmt man auf beiden Seiten von Gleichung (2-38) den gleichen Referenzzustand für das chemische Potential an, so ergibt sich die iterierbare Gleichgewichtsbedingung (2-39).

$$\mu_i^b = \mu_i^*, \quad i = 1, 2 \quad (2-37)$$

$$\mu_{0i}^b + RT \ln(x_i^\beta \gamma_i^b) = \mu_{0i}^* + RT \ln(x_i^* \gamma_i^*), \quad i = 1, 2 \quad (2-38)$$

$$x_i^\beta \gamma_i^b = x_i^* \gamma_i^*, \quad i = 1, 2 \quad (2-39)$$

Zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten wird das Modell nach Wilson verwendet [60]. Für ein Gemisch aus N Komponenten lautet die Bestimmungsgleichung für den Aktivitätskoeffizienten:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{ij} - \sum_{k=1}^N \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{kj}}, \quad i = 1, 2, \pi, p, up \quad (2-40)$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_{m,j}}{V_{m,i}} \exp\left(-\frac{\lambda_{ij}}{T}\right), \quad i, j = 1, 2, \pi, p, up \quad (2-41)$$

Hierin stellt λ_{ij} einen binären Wechselwirkungsparameter zwischen den Komponenten i und j dar. Für jedes Paar von Komponenten i und j werden zwei Parameter benötigt: λ_{ij} und λ_{ji} . Anhand dieser Gleichungen wird auch der Einfluss der Oberflächengruppen auf das Adsorptionsgleichgewicht deutlich. In der Phase $*$ ist $N^* = 5$. Da die Oberflächengruppen als Komponenten der Phase $*$ betrachtet werden, beeinflussen sie auch die Aktivitätskoeffizienten der Adsorptive und nehmen damit Einfluss auf das Gleichgewicht der Adsorption.

Die molaren Volumina der Probemoleküle können aus Dichte und molarer Masse berechnet werden. Für die Oberflächengruppen wird angenommen, dass sie die gleiche Dichte und molare Masse wie die Probemoleküle haben. Eine aromatische Gruppe hat also die gleichen Eigenschaften wie Toluol (s. Tabelle 2-1).

$$V_{m,i} = \frac{1}{1000} \frac{\text{mmol}}{\text{mol}} \frac{M_i}{\rho_i}, \quad i = 1, 2, \pi, p, up \quad (2-42)$$

Zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten in der Phase $*$ wird noch eine Normierung eingeführt. Setzt man in Gleichung (2-39) $x_i^\beta = 1$, so ist auch $\gamma_i^\beta = 1$ (Gleichung (2-43)). Dieser Zustand entspricht der Adsorption eines reinen Adsorptivs i . Der Aktivitätskoeffizient ist auf den Zustand der reinen Komponente bei Systemdruck und Systemtemperatur normiert und erhält in diesem Fall den Wert 1. In der Phase $*$ ist der Molenbruch des Adsorptivs i , x_{0i}^* , dann berechenbar (Gleichung (2-43)), da die Beladungen der Oberflächengruppen bekannt sind und die Beladung des reinen Adsorptivs nach Gleichung (2-14) oder (2-15) berechnet werden kann.

$$\frac{1}{x_{0i}^*} = \gamma_{0i}^*, \quad i = 1, 2 \quad (2-43)$$

$$x_{0i}^* = \frac{\Gamma_{0i}^S}{\Gamma_\pi + \Gamma_p + \Gamma_{up} + \Gamma_{0i}^S}, \quad i = 1, 2 \quad (2-44)$$

Der Aktivitätskoeffizient im Falle der Adsorption des reinen Adsorptivs ist also bekannt. Der Aktivitätskoeffizient kann dann in einen konzentrationsabhängigen und einen konzentrationsunabhängigen Teil aufgespalten werden.

$$\ln \gamma_i^* = \ln \gamma_{0i}^* + \ln \gamma_{GE,i}^*, \quad i = 1,2 \quad (2-45)$$

$$\ln \gamma_{GE,i}^* = \ln \gamma_{GE,i}^*(x_i^*) - \ln \gamma_{GE,i}^*(x_{0i}^*), \quad i = 1,2 \quad (2-46)$$

Der Anteil $\ln \gamma_{0i}^*$ ist der Aktivitätskoeffizient im Falle der Adsorption des reinen Adsorptivs und kann mittels Gleichung (2-43) berechnet werden. $\ln \gamma_{GE,i}^*$ stellt einen konzentrationsabhängigen Anteil dar. Der Anteil $\ln \gamma_{GE,i}^*$ muss im Falle der Adsorption des reinen Adsorptivs verschwinden. Hierzu dient Gleichung (2-46). Letztlich ist es also ausreichend, die Differenz zwischen dem Aktivitätskoeffizienten bei Adsorption des reinen Stoffes und dem Aktivitätskoeffizienten bei Adsorption einer binären Flüssigkeit mittels Gleichung (2-40) zu berechnen. Für die Phase * ist dazu eine Anpassung an Messdaten notwendig. Da $\ln \gamma_{0i}^*$ für die Oberflächengruppen π , p und up nicht wie für die Adsorptive berechenbar ist, werden die Aktivitätskoeffizienten für die Oberflächengruppen direkt aus Gleichung (2-40) berechnet. Dies gilt ebenso für die Komponenten der Phase b. In der Phase b ist keine Anpassung der Wechselwirkungsparameter an Messdaten nötig. Die Parameter können aus Tabellenwerken entnommen werden [63-65].

Um diese Anpassung der λ_{ij} durchzuführen, wird gemäß Ulbig et al. die folgende Berechnungsreihenfolge gewählt. Zunächst werden Startwerte für λ_{ij} benötigt. Als praxistauglicher Wert hat sich in dieser Arbeit $\lambda_{ij, \text{Start}} = 100$ K herausgestellt. Mit einer Zusammensetzung x_i^β der Bulkphase, zu der Γ_i^c experimentell bekannt ist, wird dann Gleichung (2-39) iteriert, um x_i^* zu bestimmen. Hierzu werden Startwerte für die Beladungen Γ_1^* und Γ_2^* vorgegeben. Mit Gleichung (2-34) kann daraus x_i^* berechnet werden. Γ_1^* und Γ_2^* werden variiert, bis Gleichung (2-39) erfüllt ist. Damit ist die Zusammensetzung der Phase * berechnet und folglich auch für die Phase s bekannt. Mit Gleichung (2-35) können die Molenbrüche der Phase s berechnet werden, die dann mit Gleichung (2-18) die Bestimmung von Γ^s erlauben und mit Gleichung (2-13) schließlich die Bestimmung des reduzierten Oberflächenexzesses. Der so berechnete reduzierte Oberflächenexzess kann dann mit den experimentellen Werten verglichen werden (Gleichung (2-47)), wobei N^{exp} die Zahl der Messpunkte ist, die für die Anpassung der λ_{ij} verwendet wurden. Die Variation der λ_{ij} und damit die Minimierung der Fehlerquadratsumme F^2 erfolgt mit Hilfe eines Nelder-Mead-Simplexalgorithmus [61], die Iteration von Gleichung (2-39) mit einem Trust-Region-

Verfahren. Alle Programme zur Simulation der Exzessisothermen wurden in MATLAB R2012b implementiert und mit den vorhandenen Softwareroutinen gelöst.

$$F^2 = \sum_{i=1}^{N^{exp}} (\Gamma_{i,sim}^e - \Gamma_{i,exp}^e)^2 \quad (2-47)$$

Sind die Wechselwirkungsparameter λ_{ij} bekannt, so können Exzessisothermen berechnet werden. Die Berechnung erfolgt analog zur Optimierung der Wechselwirkungsparameter. Durch Vorgabe eines beliebigen x_i^β und von Startwerten für Γ_1^* und Γ_2^* wird Gleichung (2-39) iteriert und anschließend mittels Gleichung (2-35), (2-18) und (2-13) $\Gamma_{i,sim}^e$ berechnet. Die Minimierung von F^2 entfällt.

3. Experimentelle Arbeit

Wie bereits im Kapitel 2.6 erläutert, werden für das Forschungsvorhaben dieser Arbeit Messdaten in Form von Exzessisothermen benötigt. Hierzu bedarf es eines geeigneten Messverfahrens. Neben den Exzessisothermen werden im Ergebnisteil auch Spurenisothermen diskutiert, die ebenfalls experimentell bestimmt wurden. Dieses Kapitel stellt das verwendete Messverfahren vor. Außerdem wird auf die Auswahl von Aktivkohlen eingegangen, die in den Charakterisierungsexperimenten verwendet wurde.

3.1 Auswahl der Aktivkohlen

Für diese Arbeit wurden 10 Aktivkohlen der Firma Norit zur Charakterisierung gewählt (Tabelle 3-1). Im Vorfeld der Auswahl wurde es für wichtig erachtet, Aktivkohlen mit möglichst unterschiedlicher Oberflächenchemie zu wählen. Hiervon wurde sich insbesondere versprochen, Aussagen über die Qualität der Charakterisierungsexperimente machen zu können. Eine detailgetreue Darstellung der Verteilung von Oberflächengruppen auf Aktivkohleoberflächen unterschiedlichster Oberflächenchemie würde für eine hohe Allgemeinheit und breite Anwendbarkeit des Verfahrens sprechen.

Tabelle 3-1: Herstellungsprozesse der gewählten Aktivkohlen

Aktivkohle	Ausgangsmaterial	Aktivierungsprozess
CASPF	Holz	Phosphorsäure
GAC 830	Steinkohle	Wasserdampf
GCN 830	Kokosnuss	Wasserdampf
SA Plus	Torf/Holz/Kokosnuss	Wasserdampf
A Supra USP	Kokosnuss	Wasserdampf
ROX 0.8	Torf/Holz/Kokosnuss	Wasserdampf+Säurewäsche (HCl)
CGP Super	Holz	Phosphorsäure
SXRO	Holz	Wasserdampf
Hydroarco B	Anthrazit	Wasserdampf
C Gran	Holz	Phosphorsäure

Problematisch an der Auswahl war, dass dem Autor der Arbeit zu Beginn keine Möglichkeiten zur Abschätzung oder Beurteilung der Oberflächeneigenschaften von Aktivkohlen bekannt waren. Klassische Kennzahlen, wie die Methylenblauzahl, Jodzahl oder

Molassezahl, lassen nur wenige Aussagen über die Eigenschaften der Aktivkohle zu [66]. Es wurde sich daher beholfen, indem Aktivkohlen verwendet wurden, die aus unterschiedlichen Ausgangsmaterialien hergestellt und auf verschiedene Arten aktiviert wurden. Einige wenige der eingesetzten Aktivkohlen wurden aus Kohle hergestellt. Die meisten basieren auf Holz oder Kokosnussschale oder auf Mischungen verschiedener Ausgangsmaterialien. Sowohl thermisch als auch chemisch aktivierte Kohlen finden sich unter den Gewählten.

Im Kapitel 2.6 wurde bereits das Problem des sterischen Ausschlusses angesprochen. Bei allen gewählten Aktivkohlen handelt es sich um für Adsorption aus der flüssigen Phase optimierte Materialien mit einem größeren Anteil an Mesoporen. Dadurch soll sichergestellt werden, dass möglichst das gesamte Porensystem für alle Probemoleküle zu erreichen ist.

BET-Oberflächen und Gesamtporenvolumina aller Aktivkohlen wurden aus Stickstoffadsorptionsisothermen bei 77 K berechnet (Tabelle 3-2). Die Messungen der Isothermen wurden mit einem Belsorp-Max der Firma Bel Japan, Inc. durchgeführt. Vor Beginn der Messungen wurden die Aktivkohleproben 6 h bei 200 °C im Vakuum ($<10^{-3}$ Pa) ausgeheizt. Die Berechnung der spezifischen Oberfläche erfolgte nach der Vorschrift DIN ISO 9277, die Berechnung des Gesamtporenvolumens nach der Gurvich-Regel [67]. Elementaranalysen für die Elemente C, H und O wurden nach DIN EN ISO/IEC 14025:2005 durchgeführt.

Tabelle 3-2: Physikalische und chemische Eigenschaften der Aktivkohlen

Aktivkohle	A_{BET} [m ² g ⁻¹]	V_p [cm ³ g ⁻¹]	C [Gew.-%]	H [Gew.-%]	O [Gew.-%]
CASPF	1158	1.07	72.73	1.61	23.37
GAC 830	960	0.57	89.50	0.25	4.32
GCN 830	1002	0.44	93.60	0.31	6.95
SA Plus	736	0.75	78.90	0.23	8.84
A Supra USP	1700	0.93	92.30	0.18	3.85
ROX0.8	1236	0.58	92.50	0.13	3.07
CGP Super	1414	1.17	77.47	1.53	16.03
SXRO	831	0.37	90.35	0.41	3.74
Hydrodarco B	492	0.51	63.90	0.51	18.90
C Gran	1162	1.02	73.40	1.85	22.03

Wie zu erkennen ist weisen insbesondere die mit Phosphorsäure aktivierten Kohlen einen erhöhten Gehalt an Sauerstoff auf. Bei den mit Wasserdampf aktivierten Kohlen ist eher ein hoher Anteil an Kohlenstoff zu finden. Die meisten Kohlen haben mittlere BET-Oberflächen auf, die in der Nähe von $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ liegen. Die Aktivkohlen A Supra USP und Hydrodarco B fallen mit einem besonders hohen bzw. niedrigen Wert auf.

3.2 Isothermenmessung

Da eine größere Zahl an Isothermenmessung für diese Arbeit geplant war, wurde eine statische Immersionsmethode als Versuchsaufbau zur Messung der Adsorptionsisothermen verwendet. Dieses Verfahren eignet sich zur Messung sowohl der Spurenisothermen als auch der Exzessisothermen. Zur Beschleunigung der Adsorptionskinetik wurden alle im Lieferzustand nicht pulverförmigen Aktivkohlen mit Hilfe einer Ultrazentrifugalmühle (Typ Retsch ZM 200) auf eine Korngröße von $100 \mu\text{m}$ gemahlen. Alle Aktivkohlen wurden vor ihrer Verwendung für 24 h bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ konditioniert. Durch diesen Prozess wird die Oberfläche der Aktivkohle frei von adsorbiertem Wasser.

3.2.1 Messung von Spurenisothermen

Die Messungen wurden in Braunglasflaschen mit 80 mL Volumen und Schraubdeckel mit PTFE-Dichtung durchgeführt. In diese wurde die aktivierte Aktivkohle eingewogen. Dabei wurden 100 mg bis 3500 mg Aktivkohle verwendet. Als Waage kam eine Ohaus Adventurer Pro zum Einsatz. Zur Aktivkohle wurden 25 mL einer Startlösung gegeben, die aus einem binären Gemisch eines Probemoleküls (Adsorptiv) und eines Lösungsmittels bestand. Als Lösungsmittel wurde ebenfalls eines der Probemoleküle verwendet. Die Konzentration des Adsorptivs in der Startlösung lag zwischen 500 und $1500 \mu\text{mol mol}^{-1}$. Die Startlösung wurde mit Hilfe eines 250 mL Messkolbens angesetzt. Die benötigte Menge an Adsorptiv wurde gravimetrisch in den Messkolben eingewogen und das Lösungsmittel bis zur Eichmarke aufgefüllt. Damit ist zunächst die Konzentration des Adsorptivs in mg L^{-1} bestimmt. Mittels Gleichung (3-1) wurden diese Konzentrationen in Molenbrüche umgerechnet. Darin sind c_i^0 und M_i die molare Masse und die Startkonzentration des Adsorptivs und M_L und ρ_L die molare Masse und Dichte des Lösungsmittels.

$$x_i^0 = \frac{c_i^0 M_L}{\rho_L M_i} \quad (3-1)$$

Die Proben wurden bis zur Einstellung des Gleichgewichts bei 20 °C und 150 rpm in einem Schüttelinkubator temperiert. Im Anschluss wurde der flüssige Überstand der Proben durch einen Spritzenvorsatzfilter mit 0.2 µm PTFE-Membran filtriert. So wurden Reste der Aktivkohle abfiltriert und die Probe für die Konzentrationsanalytik mittels Gaschromatographie vorbereitet. Für eine Spurenisotherme wurden mindestens 12 Messpunkte aufgenommen.

3.2.2 Messung von Exzessisothermen

Exzessisothermen wurden nach dem gleichen Prinzip gemessen wie die Isothermen im Spurenbereich. Da hier jedoch hochkonzentrierte Lösungen verwendet wurden, wurde das Verhältnis von Aktivkohle zu flüssigem Überstand deutlich größer gewählt. Wurde zu wenig Aktivkohle eingesetzt, waren die Konzentrationsunterschiede zwischen Startlösung und Gleichgewicht zu gering und wurden durch das Rauschen der Konzentrationsanalytik überdeckt.

Für die Messung von Exzessisothermen wurden 20 mL Glasvials mit Schraubdeckel und PTFE-Dichtung verwendet. In die Vials wurde 1 g Aktivkohle eingewogen und mit 4 mL einer binären Mischung der Probemoleküle überdeckt. Die Proben wurden bis zur Gleichgewichtseinstellung ebenfalls bei 20 °C und 150 rpm inkubiert und anschließend durch Filtration mittels 0.2 µm PTFE-Membran aufbereitet.

Aufgrund der hohen Feststoffbeladung der Flüssigkeit hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Proben nach Einstellung des Gleichgewichts für etwa 1 h bei 20 °C ruhen zu lassen, damit die Aktivkohle sedimentiert. Für jeden Messpunkt wurde eine eigene Startlösung erstellt. Die Zusammensetzung des binären Gemisches wurde über den gesamten Molenbruchbereich von $x = 0$ bis $x = 1$ variiert. Mit Hilfe automatischer Pipetten der Firma Eppendorf (Eppendorf Research) und einer Analysenwaage konnten die Startlösungen gravimetrisch angesetzt werden. Die Molenbrüche x_i^0 wurden mit Hilfe von Gleichung (3-2) und (3-3) bestimmt. Für jede Exzessisotherme wurden mindestens 15 Messpunkte aufgenommen.

$$w_i^0 = \frac{m_i^0}{\sum_{i=1}^2 m_i^0} \quad (3-2)$$

$$x_i^0 = \frac{\frac{w_i^0}{M_i}}{\sum_{i=1}^2 \frac{w_i^0}{M_i}} \quad (3-3)$$

3.2.3 Konzentrationsanalytik

Die Konzentrationsanalytik wurde mit Hilfe eines Gaschromatographen (Typ Shimadzu GC2010 plus) mit Flammenionisationsdetektor (FID) durchgeführt. Mit Hilfe dieser Analytik wurden die Gleichgewichtskonzentrationen der Adsorptive, x_i^β , gemessen. Zum Einsatz kam eine unpolare OV-1 Säule von 30 m Länge mit einem Innendurchmesser von 0.25 mm und einer Filmdicke von 1 μm . Mit diesem Aufbau konnten alle drei Probemoleküle mit einer Methode getrennt werden. Für Spurenisothermen wurden eine Ofentemperatur von 100 °C, ein Injektionsvolumen von 0.2 μL und ein Split von 1:50 eingestellt. Für Exzessisothermen wurde die Ofentemperatur auf 130 °C, das Injektionsvolumen auf 0.5 μL und der Split auf 1:200 eingestellt. Die lineare Flussgeschwindigkeit des Trägergases (Helium) lag bei 35 cm s^{-1} .

3.2.4 Fehlerrechnung

Die Bestimmung des statistischen absoluten Messfehlers erfolgt mit Hilfe der Gaußschen Fehlerfortpflanzung. Der Messfehler wird für Exzessisothermen und Spurenisothermen in analoger Weise berechnet. Grundlage sind die Gleichungen (2-10) und (2-19). Das Ergebnis der Berechnung ist in den Gleichungen (3-4) bis (3-6) dargestellt. Gleichung (3-4) gilt für Exzessisothermen, Gleichung (3-5) für Spurenisothermen. Hierin ist $k(A_{GC})$ die Gleichung der Kalibrierkurve, die zur Umrechnung der am GC gemessenen Peakflächen A_{GC} in die Molenbrüche der Probemoleküle verwendet wurde [36].

$$\sigma_{\Gamma_i^e} = \sqrt{\left(\frac{\partial \Gamma_i^e}{\partial n^\beta}\right)^2 \sigma_{n^\beta}^2 + \left(\frac{\partial \Gamma_i^e}{\partial m_{Ads}}\right)^2 \sigma_{m_{Ads}}^2 + \left(\frac{\partial \Gamma_i^e}{\partial x_i^0}\right)^2 \sigma_{x_i^0}^2 + \left(\frac{\partial \Gamma_i^e}{\partial x_i^\beta}\right)^2 \sigma_{x_i^\beta}^2} \quad (3-4)$$

$$\sigma_{\Gamma_1^s} = \sqrt{\left(\frac{\partial \Gamma_1^s}{\partial n^\beta}\right)^2 \sigma_{n^\beta}^2 + \left(\frac{\partial \Gamma_1^s}{\partial m_{Ads}}\right)^2 \sigma_{m_{Ads}}^2 + \left(\frac{\partial \Gamma_1^s}{\partial x_1^0}\right)^2 \sigma_{x_1^0}^2 + \left(\frac{\partial \Gamma_1^s}{\partial x_1^\beta}\right)^2 \sigma_{x_1^\beta}^2} \quad (3-5)$$

$$\sigma_{x_i^\beta}^2 = \left(\frac{\partial k(A_{GC})}{\partial A_{GC}}\right)^2 \sigma_{A_{GC}}^2 \quad (3-6)$$

Maßgeblich für den Fehler des reduzierten Oberflächenexzesses ist der Fehler $\sigma_{x_i^\beta}^2$, der durch die Messungen am GC entsteht. Durch Wiederholungsmessungen wurde festgestellt, dass $\sigma_{A_{GC}}^2$ 0.7 % der Peakfläche beträgt. Die übrigen Anteile, die auf Fehler in der Bestimmung

von n^β , m_{Ads} und x_i^0 zurückzuführen sind, stammen aus der Verwendung der Analysenwaage, mit der die Startlösungen und die Masse des Adsorbens eingewogen werden. Der Messfehler der Waage wird vom Hersteller mit ± 0.1 mg angegeben und ist vernachlässigbar gegenüber den Ungenauigkeiten, die durch den GC entstehen. Die folgende Tabelle zeigt ein Berechnungsbeispiel, wie sich die einzelnen Terme in Gleichung (3-4) auf den Fehler auswirken.

Tabelle 3-3: Beispiel für die Berechnung des Messfehlers an Hand eines Messpunktes im Stoffsystem Aceton+Methylcyclohexan an der Aktivkohle C Gran

Messdaten	Beiträge zum Messfehler
$\Gamma_1^e = 3.45 \text{ mmol g}^{-1}$	$\left(\frac{\partial \Gamma_i^e}{\partial n^\beta}\right)^2 \sigma_{n^\beta}^2 = 0.004$
$n^\beta = 39.30 \text{ mmol}$	$\left(\frac{\partial \Gamma_i^e}{\partial m_{\text{Ads}}}\right)^2 \sigma_{m_{\text{Ads}}}^2 = 0.001$
$m_{\text{Ads}} = 999.6 \text{ mg}$	$\left(\frac{\partial \Gamma_i^e}{\partial x_i^0}\right)^2 \sigma_{x_i^0}^2 = 0.0014$
$x_1^0 = 0.208$	$\left(\frac{\partial \Gamma_i^e}{\partial x_i^\beta}\right)^2 \sigma_{x_i^\beta}^2 = 0.350$
$x_1^\beta = 0.121$	

Wie an diesem Beispiel deutlich zu erkennen ist, spielt nur der Fehler in der Bestimmung von x_i^β eine Rolle für den Messfehler von Γ_1^e . Für Γ_1^s gelten analoge Überlegungen. Gleichung (3-4) kann damit vereinfacht werden zu Gleichung (3-7).

$$\sigma_{\Gamma_i^e} \approx \sqrt{\left(\frac{\partial \Gamma_i^e}{\partial x_i^\beta}\right)^2 \sigma_{x_i^\beta}^2} = \sqrt{\left(-\frac{n^\beta}{m_{\text{Ads}}} \sigma_{x_i^\beta}\right)^2} \quad (3-7)$$

An Gleichung (3-7) lässt sich ablesen, dass der Messfehler von Γ_1^e umso größer wird, je größer $\sigma_{x_i^\beta}^2$ ist. Die Peakfläche der Messung hat dabei einen konstanten relativen Fehler von 0.7 %. Dies führt zu einem steigenden absoluten Fehler, wenn x_1^β , und damit die Peakfläche der Komponente 1, steigt.

Der Messfehler der Exzessisothermen kann beschränkt werden, in dem nicht nur der reduzierte Oberflächenexzess einer Komponente, sondern beider Komponenten der binären Flüssigkeit gemessen wird. Bei Adsorption einer binären Flüssigkeit gilt $\Gamma_1^e = -\Gamma_2^e$. Ist also der reduzierte Oberflächenexzess einer Komponente bekannt, kann auch der der zweiten Komponente berechnet werden. Außerdem gilt $x_1^\beta = 1 - x_2^\beta$. Daraus folgt, dass im Bereich $x_1^\beta > 0.5$ Γ_2^e mit höherer Genauigkeit bestimmbar ist als Γ_1^e , da dann x_2^β kleiner als x_1^β ist. Umgekehrt ist es bei $x_1^\beta < 0.5$. Wertet man also abhängig von der Gleichgewichtszusammensetzung der flüssigen Phase entweder Γ_1^e oder Γ_2^e aus, so wächst der Messfehler bis $x_1^\beta = 0.5$ an und sinkt danach wieder ab. Exzessisothermen binärer flüssiger Gemische lassen sich daher an den Rändern des Konzentrationsbereichs zuverlässiger bestimmen als in seiner Mitte.

3.2.5 Adsorptionskinetik

Da zunächst keine Daten zur Verfügung standen, mit denen die nötige Zeit bis zur Einstellung des Gleichgewichts festgestellt werden konnte, wurde die Adsorptionskinetik stichprobenartig überprüft. Als Stoffsystem wurde Toluol+Methylcyclohexan ausgewählt, sowohl im Spurenbereich als auch im Exzessbereich. Die Adsorptionskinetik wurde mit Hilfe der gleichen Messmethode wie die Adsorptionsisothermen gemessen.

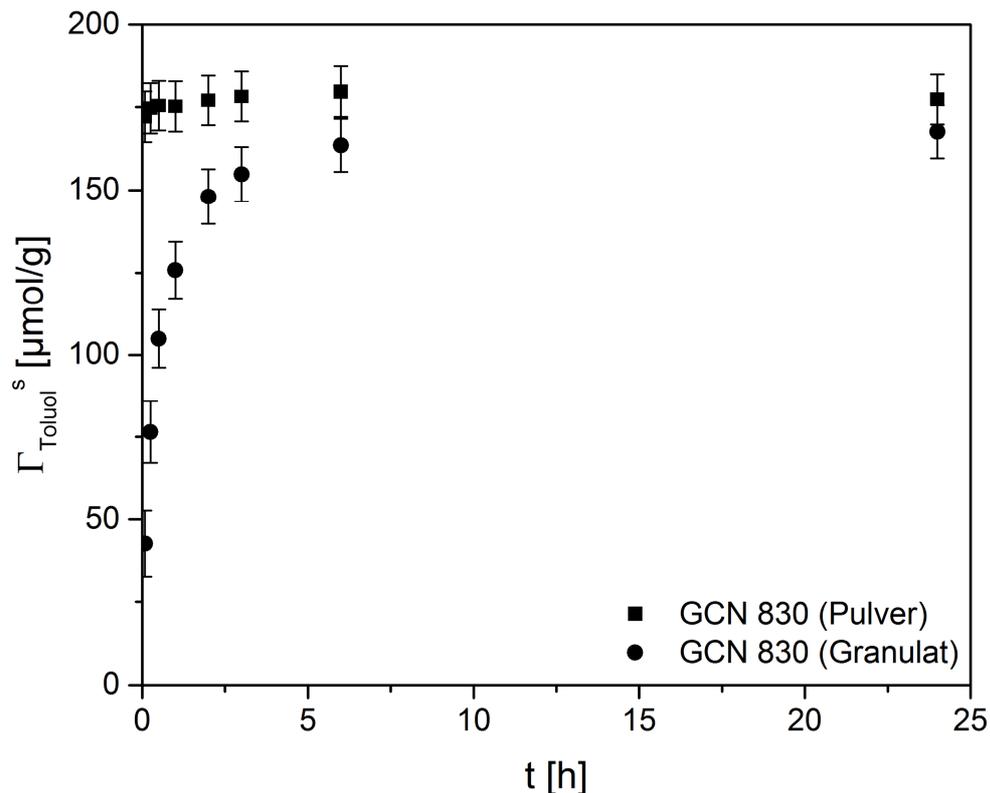


Abbildung 3-1: Beispiel einer Adsorptionskinetik im Spurenbereich im Stoffsystem Toluol+Methylcyclohexan an der Aktivkohle GCN 830, für jeden Messpunkt wurden 800 mg Aktivkohle und 25 mL Startlösung mit einer Startkonzentration von $1000 \mu\text{mol mol}^{-1}$ Toluol verwendet

Abbildung 3-1 und Abbildung 3-2 zeigen einen Teil der Ergebnisse. Abbildung 3-1 zeigt insbesondere auch den Unterschied zwischen einer Pulverkohle und einer granulierten Kohle. Mit einer granulierten Aktivkohle wird das Gleichgewicht erst nach etwa 8 h erreicht, während mit der Pulverkohle ist das Gleichgewicht schon innerhalb von 30 min zu erreichen ist. Im Rahmen der Messgenauigkeit stimmen die Messwerte zwischen Pulverkohle und granulierter Kohle überein. Das Mahlen aller Kohlen zu Pulver scheint daher keinen Einfluss auf das Adsorptionsgleichgewicht zu haben, während es jedoch erlaubt, das

Adsorptionsexperiment innerhalb kürzerer Zeit abzuschließen. Die Adsorptionskinetik im Spurenbereich wurde auch an andere Kohlen und in anderen Stoffsystemen vermessen (s. Anhang A). Es zeigte sich, dass das Gleichgewicht stets innerhalb von höchstens 24 h erreicht wurde, so dass 24 h als Zeit bis zur Einstellung des Gleichgewichts festgelegt wurde.

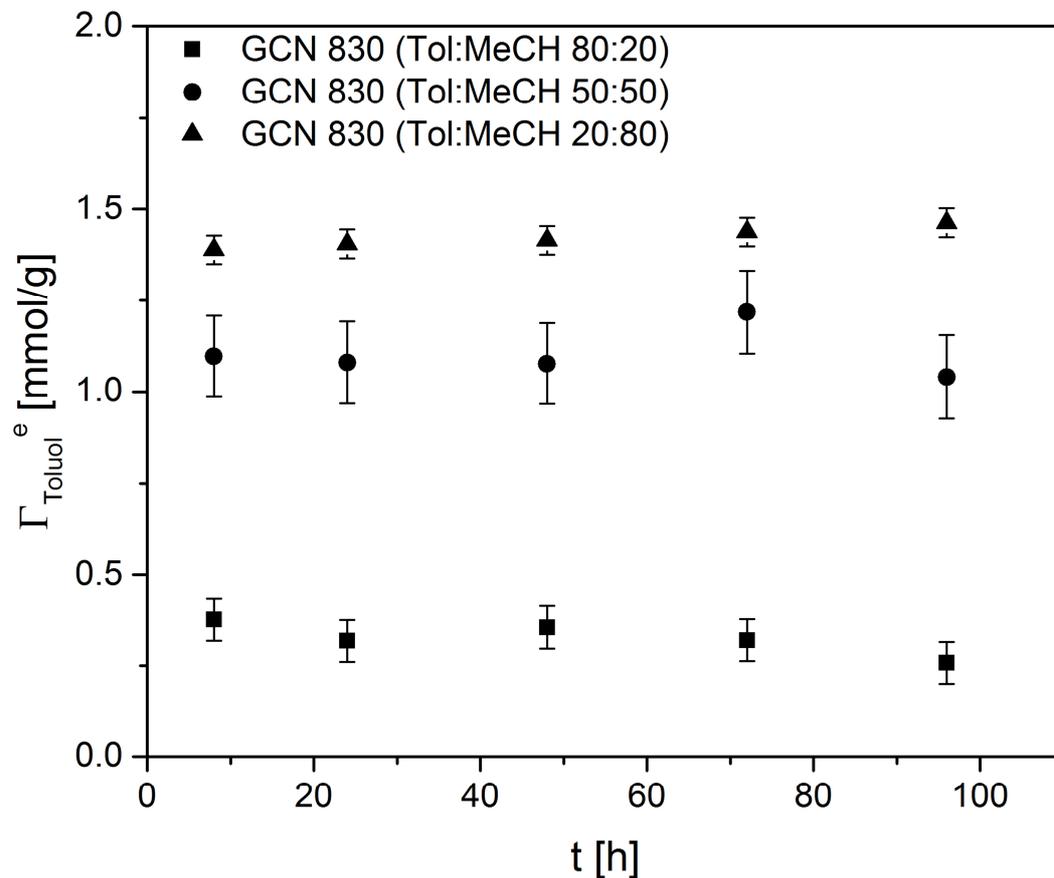


Abbildung 3-2: Beispiel einer Adsorptionskinetik im Exzessbereich im Stoffsystem Toluol+Methylcyclohexan, verwendet wurden für jeden Messpunkt 800 mg Aktivkohle und 4 ml Startlösung, die Zusammensetzung der Startlösung wurde variiert (s. Legende für das Molenbruchverhältnis von Toluol zu Methylcyclohexan in der Startlösung)

Abbildung 3-2 zeigt drei Vergleichsmessungen, die im Exzessbereich an der Kohle GCN 830 durchgeführt wurden. Hierbei wurde insbesondere der Einfluss der gegenüber dem Spurenbereich deutlich erhöhten Konzentration der bevorzugt adsorbierenden Komponente untersucht. Das Bild zeigt keinerlei Einfluss der Konzentration auf die Adsorptionskinetik. Alle Proben befanden sich nach 8 h bereits im Gleichgewicht. Aus praktischen Gründen wurde daher auch für Messungen im Exzessbereich eine Adsorptionszeit von 24 h festgelegt. Die Adsorptionskinetik wurde auch an anderen Aktivkohlen überprüft. (s. Anhang A).

3.2.6 Reproduzierbarkeit

Da es sich bei Aktivkohlen um Naturprodukte handelt, können Schwankungen in der Produktqualität auftreten. Auch innerhalb einer Produktionscharge kann es zu Schwankungen kommen. Es ist daher sinnvoll, die Reproduzierbarkeit der gemessenen Isothermen zu überprüfen. Wie Abbildung 3-3 und Abbildung 3-4 zeigen, ist es sowohl im Spurenbereich als auch im Exzessbereich möglich, die durchgeführten Messungen zu reproduzieren. Die zu verzeichnenden Schwankungen liegen lediglich im Bereich der Messfehler. Die Reproduzierbarkeit wurde stichprobenartig auch an anderen Aktivkohlen überprüft und stets für ausreichend befunden (s. Anhang A). In der Folge wurde daher darauf verzichtet, jede Isotherme in mehreren Messreihen zu reproduzieren. Die Zahl der Messpunkte für eine Spurenisotherme wurde auf 12, die Zahl der Messpunkte für eine Exzessisotherme wurde auf 15 festgelegt.

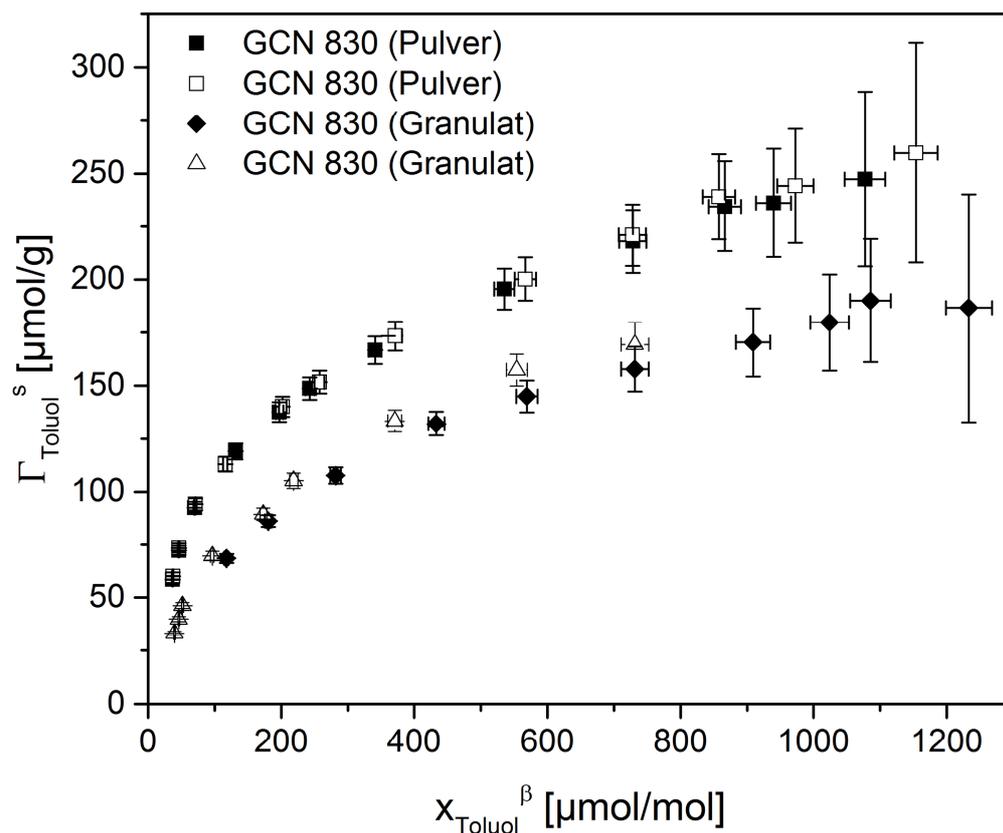


Abbildung 3-3: Reproduzierbarkeit von Spurenisothermen an der Aktivkohle GCN 830 im Stoffsystem Toluol in Methylcyclohexan

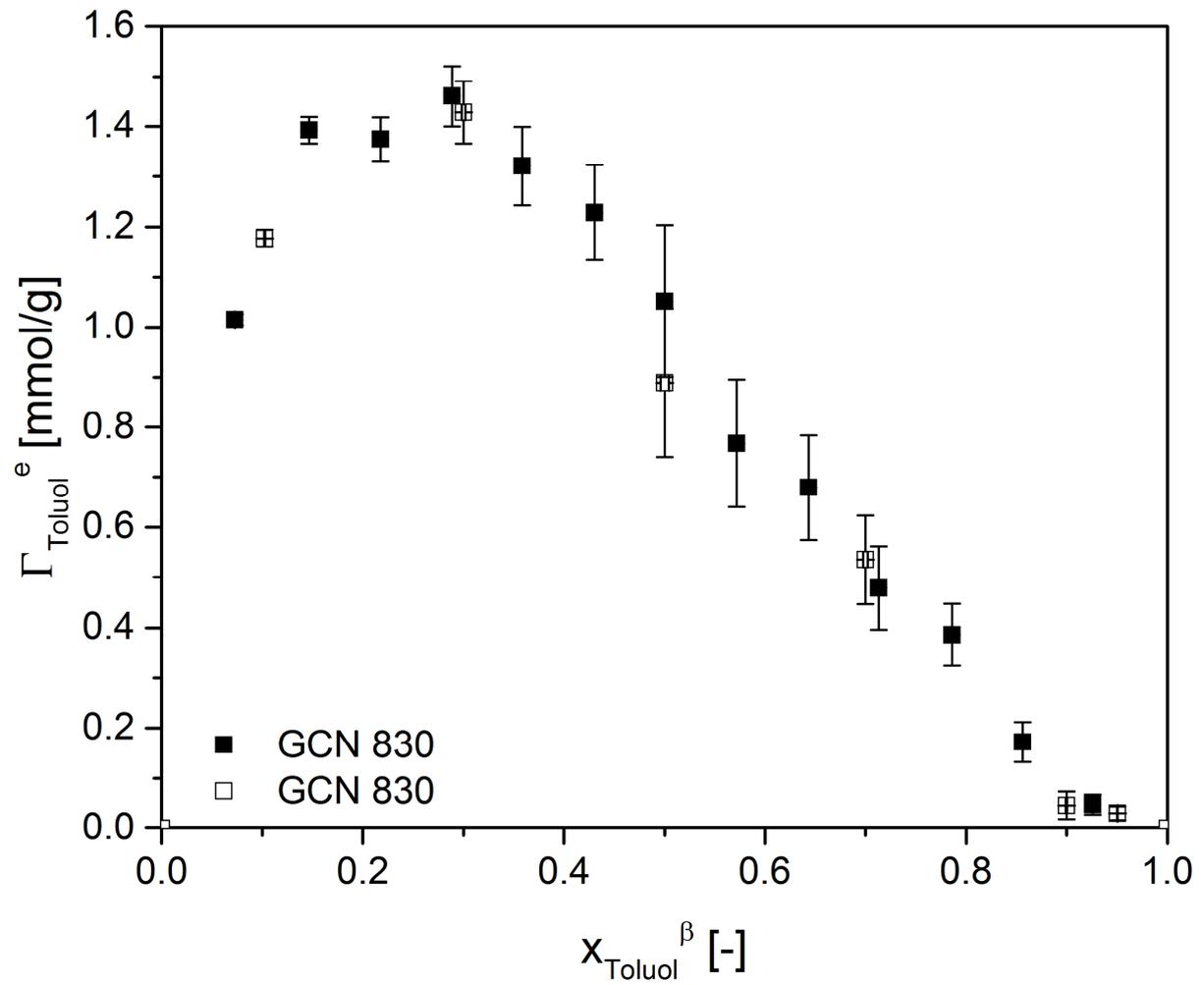


Abbildung 3-4: Reproduzierbarkeit von Exzessisothermen an der Aktivkohle GCN 830 im Stoffsystem Toluol+Methylcyclohexan

4. Auswertung der Experimente

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Adsorptionsexperimente und ihre Auswertung vorgestellt. Dabei wird zunächst auf eine qualitative Interpretation der Spuren- und Exzessisothermen eingegangen. Später wird die quantitative Auswertung der Exzessisothermen nach der im Kapitel 2.6 erläuterten Methode vorgestellt.

4.1 Diskussion von Spurenisothermen

4.1.1 Einfluss der Oberfläche auf die Beladung

Das in Abschnitt 2.6 erläuterte Modell der Aktivkohleoberfläche geht davon aus, dass die Beladung einer Aktivkohle mit Adsorptiv abhängig von der Zahl der zur Verfügung stehenden Oberflächengruppen ist. Die Zahl der Oberflächengruppen wird durch die Größe der inneren Oberfläche beeinflusst. Stellt man sich eine Oberfläche mit gegebener Verteilung der Oberflächengruppen vor und eine zweite mit identischer Verteilung der Oberflächengruppen, aber doppelter Größe, so wird von der größeren Oberfläche erwartet, dass sie doppelt so hohe Beladungen erlaubt, die Verteilung der Adsorptive in der adsorbierten Phase jedoch gleich bleibt. Eine Messung von Spurenisothermen würde an der zweiten Oberfläche höhere Beladungen aller Probemoleküle erzielen.

Um die Verteilung der Oberflächengruppen bewerten zu können, muss der Einfluss der Größe der inneren Oberfläche berücksichtigt werden. Dies kann durch eine Normierung der Beladungen auf die innere Oberfläche erfolgen. Mittels Gleichung (4-1) können alle gemessenen massenspezifischen Beladungen in oberflächenspezifische Beladungen umgerechnet werden.

$$\Gamma_{A,1}^s = \frac{\Gamma_1^s}{A_{BET}} \quad (4-1)$$

Folgt man den obigen Überlegungen, so ist Γ_1^s abhängig von der Größe der inneren Oberfläche und damit von der absoluten Anzahl der Oberflächengruppen. $\Gamma_{A,1}^s$ gibt die Beladung pro Quadratmeter Oberfläche an. Es handelt sich um einen Mittelwert, der unter der Annahme berechnet wird, dass jeder Quadratmeter der Oberfläche gleich aussieht. Da alle Oberflächengruppen einen endlichen Platzbedarf haben ist die Zahl der Oberflächengruppen pro Quadratmeter Oberfläche begrenzt. Nimmt man weiterhin an, dass die Probemoleküle selektiv nur an bestimmte Oberflächengruppen binden, so ist $\Gamma_{A,1}^s$ größer, je höher die Zahl

der für das betrachtete Probemolekül selektiven Oberflächengruppen pro Quadratmeter Oberfläche ist. Aufgrund der geringen Menge an Adsorptiv bei der Adsorption im Spurenbereich ist anzunehmen, dass die Adsorptive nur in der ersten Monoschicht adsorbieren und nur die energiereichsten Oberflächengruppen besetzen. Es ist anzunehmen, dass es sich hierbei um die chemisch ähnlichsten Oberflächengruppen handelt. Je größer $\Gamma_{A,1}^s$ ist, desto größer ist daher der Flächenanteil einer Sorte Oberflächengruppen an der gesamten Oberfläche der Aktivkohle. $\Gamma_{A,1}^s$ kann daher als Maß für die Verteilung der Oberflächengruppen interpretiert werden.

4.1.2 *Stoffsystem Toluol in Methylcyclohexan*

Abbildung 4-1 zeigt die im System Toluol in Methylcyclohexan gemessenen massenspezifischen Isothermen. Die Isotherme mit der kleinsten und die mit der größten Beladung unterscheiden sich um einen Faktor von 4 – 6. Die ausgewählten Kohlen zeigen daher in ihrer Kapazität für Toluol signifikante Unterschiede. Ausnahmen bilden die Kohlen GAC 830 und ROX 0.8, für die fast identische Beladungen mit Toluol gemessen wurden.

Gemäß der Modellvorstellung der Aktivkohleoberfläche weist die Kohle SXRO die meisten aromatischen Oberflächengruppen auf. Es folgen SA Plus und Hydrodarco B. Für die Kohlen GCN 830, GAC 830 und ROX 0.8 wurden mittlere Anzahlen der Oberflächengruppen festgestellt, während A Supra USP, CASPF, C Gran und CGP Super nur vergleichsweise wenige aromatische Oberflächengruppen aufweisen. Es fällt auf, dass die Kohle Hydrodarco B trotz geringer Oberfläche eine hohe Kapazität für Toluol bietet, die Kohlen A Supra USP und C Gran trotz der großen Oberfläche nur eine vergleichsweise geringe Kapazität. Es zeigt sich also, dass nicht die Größe der Oberfläche allein die Affinität des Adsorptivs zur Oberfläche bestimmt.

Abbildung 4-2 zeigt eine Auftragung der oberflächenspezifischen Isothermen aller Aktivkohlen im Stoffsystem Toluol in Methylcyclohexan. Der Einfluss der Oberfläche zeigt sich besonders am Beispiel der Kohle Hydrodarco B. Diese zeigte das dritthöchste Γ_1^s für Toluol. Betrachtet man die Verteilung der Oberflächengruppen so zeigt sich deutlich, dass an dieser Kohle die aromatischen Oberflächengruppen den größten Flächenanteil ausmachen. Dieser Effekt ist auf die geringe Oberfläche der Kohle Hydrodarco B im Vergleich zu den übrigen Kohlen zurückzuführen. Es folgen die Kohlen SA Plus und SXRO, die ebenfalls einen hohen Anteil aromatischer Oberflächengruppen aufweisen. Fast identische Anteile aromatischer Oberflächengruppen weisen A Supra USP, C Gran und CASPF auf.

Es wurde vermutet, dass ein Zusammenhang zwischen dem Kohlenstoffgehalt der Aktivkohlen und der Zahl aromatischer Oberflächengruppen besteht. Die innere Oberfläche von Aktivkohlen besteht überwiegend aus aromatischen Kohlenstoffringen mit 6 C-Atomen. Dies legt die Vermutung nahe, dass eine Kohle mit einem hohen Gehalt an Kohlenstoff auch eine große Zahl an aromatischen Oberflächengruppen zur Verfügung stellt. Ein Vergleich von Tabelle 3-2 mit Abbildung 4-1 kann diesen Zusammenhang jedoch nicht bestätigen. Vielmehr wurden für Kohlen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt sowohl die höchsten als auch die niedrigsten Beladungen gemessen (vgl. SA Plus 78.90 Gew.-% C und Hydrodarco B 63.90 Gew.-% C, sowie CASPF 72.73 Gew.-% C und CGP Super 77.47 Gew.-% C). Die Kohle GCN 830 (93.60 Gew.-% C), die den höchsten Gehalt an Kohlenstoff aufweist, erreicht nur mittlere Beladungen. Auch Abbildung 4-2 lässt keinen Zusammenhang zwischen dem Kohlenstoffgehalt der Aktivkohle und der Verteilung der Oberflächengruppen erkennen.

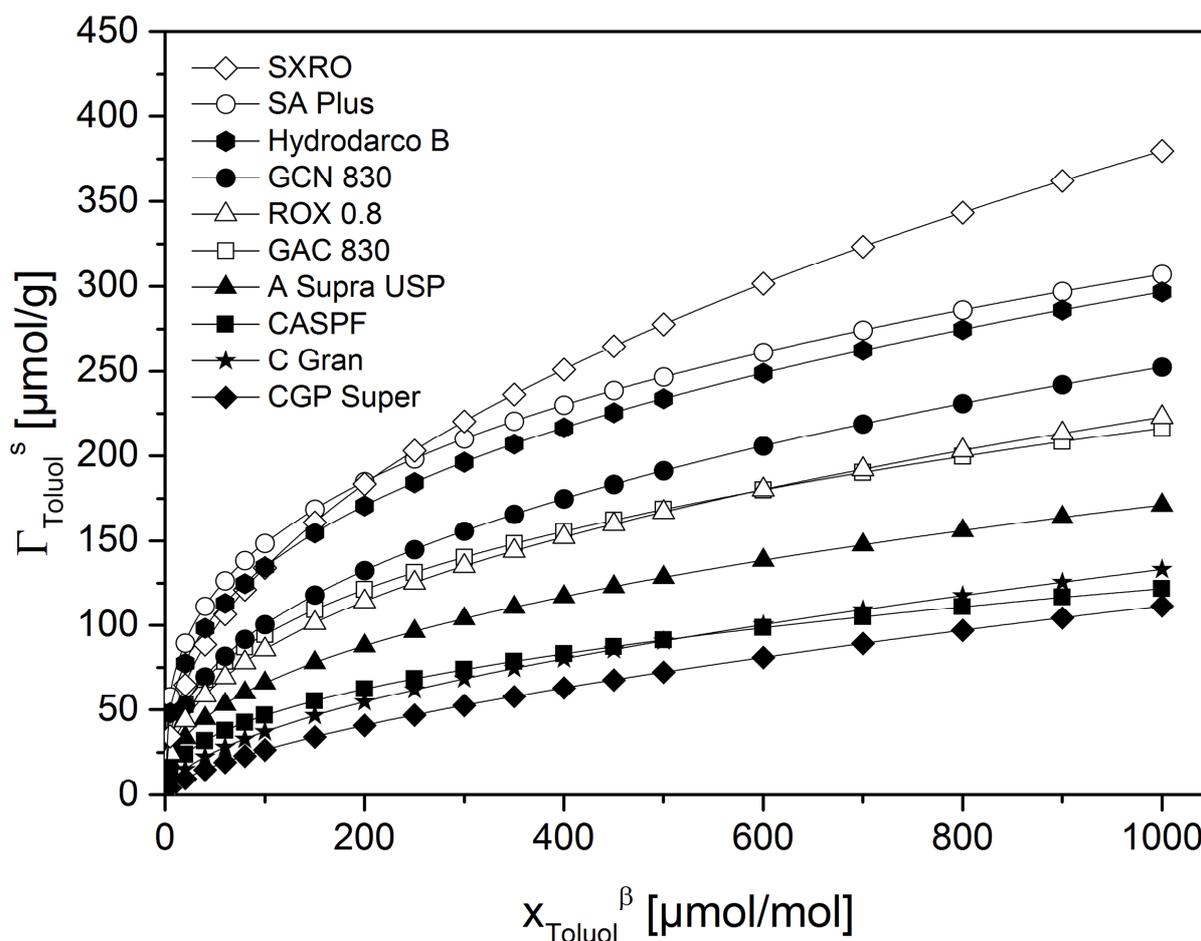


Abbildung 4-1: Massenspezifische Isothermen im Stoffsystem Toluol in Methylcyclohexan

Zur Erklärung dieser Beobachtung muss beachtet werden, dass das Adsorptiv Toluol bei der Adsorption nur mit der Oberfläche der Aktivkohle wechselwirkt. Wenn ein Zusammenhang

zwischen der Beladung und dem Kohlenstoffgehalt besteht, dann kann sich dieser nur auf an der Oberfläche verfügbaren Kohlenstoff beziehen. Die obigen Messdaten zeigen, dass keine Korrelation zwischen dem Kohlenstoffgehalt der Aktivkohlen und der Zahl der aromatischen Oberflächengruppen besteht. Es könnte daher eine Verteilung des Kohlenstoffs zwischen der Oberfläche der Aktivkohle und „Wänden“ vorliegen, die entstehen, wenn Basalschichten der Aktivkohle zwischen anderen Basalschichten eingeschlossen sind. Damit wirkt sich eine Veränderung des Kohlenstoffgehaltes der gesamten Kohle nicht zwangsläufig auf den Kohlenstoffgehalt der Oberfläche aus.

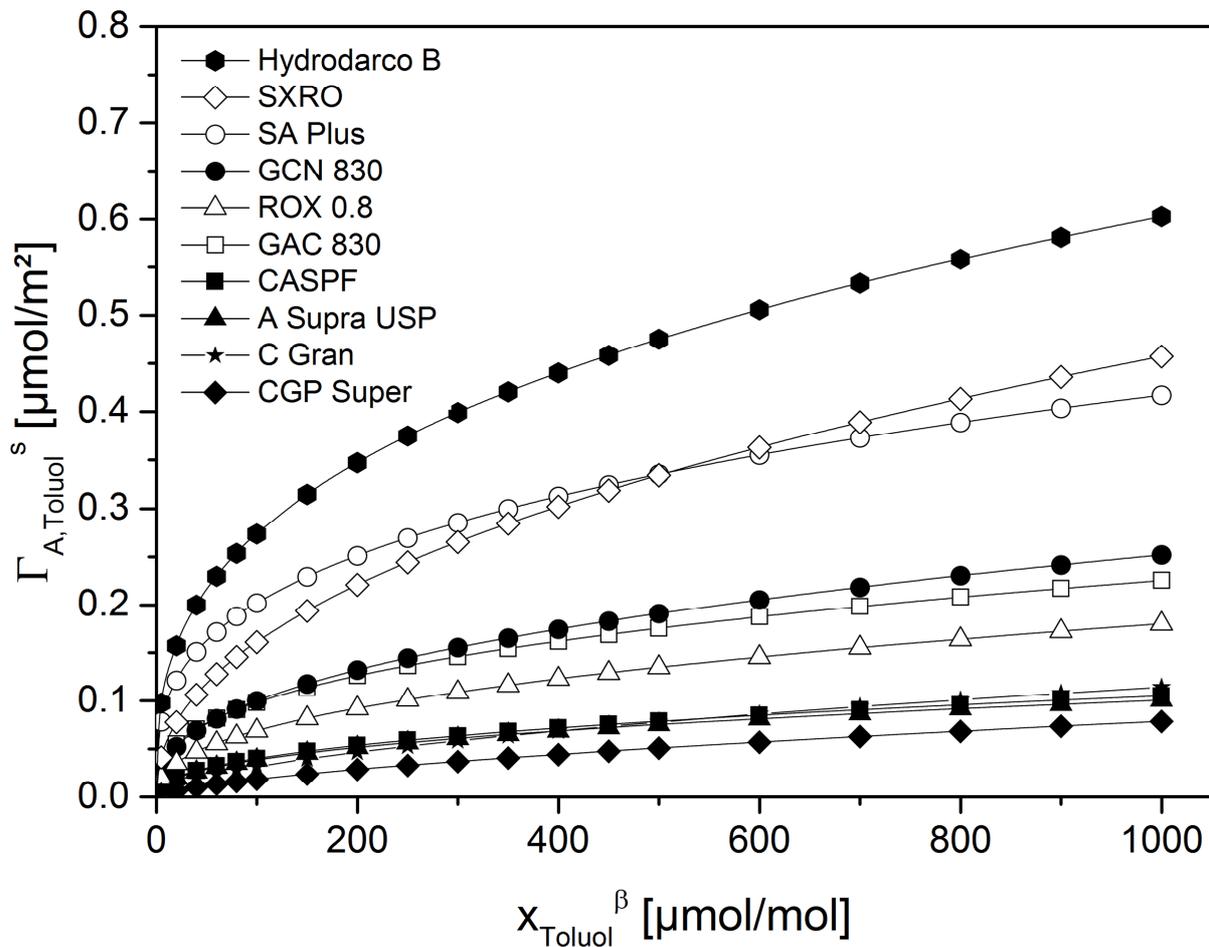


Abbildung 4-2: Oberflächenspezifische Isothermen im Stoffsystem Toluol in Methylcyclohexan

4.1.3 Stoffsystem Aceton in Methylcyclohexan

In Abbildung 4-3 sind die massenspezifischen Isothermen im Stoffsystem Aceton in Methylcyclohexan gezeigt. Zwischen der Kohle mit der größten und der mit der kleinsten Beladung besteht wieder ein Faktor von etwa 4 – 6. Die Kohlen Hydrodarco B, C Gran und

CASPF zeigen die höchsten Beladungen. CGP Super, SXRO, SA Plus und GCN 830 erreichen mittlere Beladungen während GAC 830, A Supra USP und ROX 0.8 im unteren Bereich liegen.

Die Verteilung der polaren Oberflächengruppen lässt sich in Abbildung 4-4 ablesen. Eindeutig ist Hydrodarco B die Kohle mit dem höchsten Anteil an polaren Oberflächengruppen. CASPF erlaubt ähnliche Beladungen wie Hydrodarco B, zeigt jedoch einen geringeren Anteil an polaren Oberflächengruppen. Die Kohlen CASPF, SA Plus und SXRO, weisen ähnliche Verteilungen der polaren Oberflächengruppen auf. Die übrigen fünf Kohlen zeigen im Vergleich geringere Anteile der polaren Oberflächengruppen. Der Einfluss der Oberfläche macht sich besonders bei Hydrodarco B, SXRO und CGP Super bemerkbar.

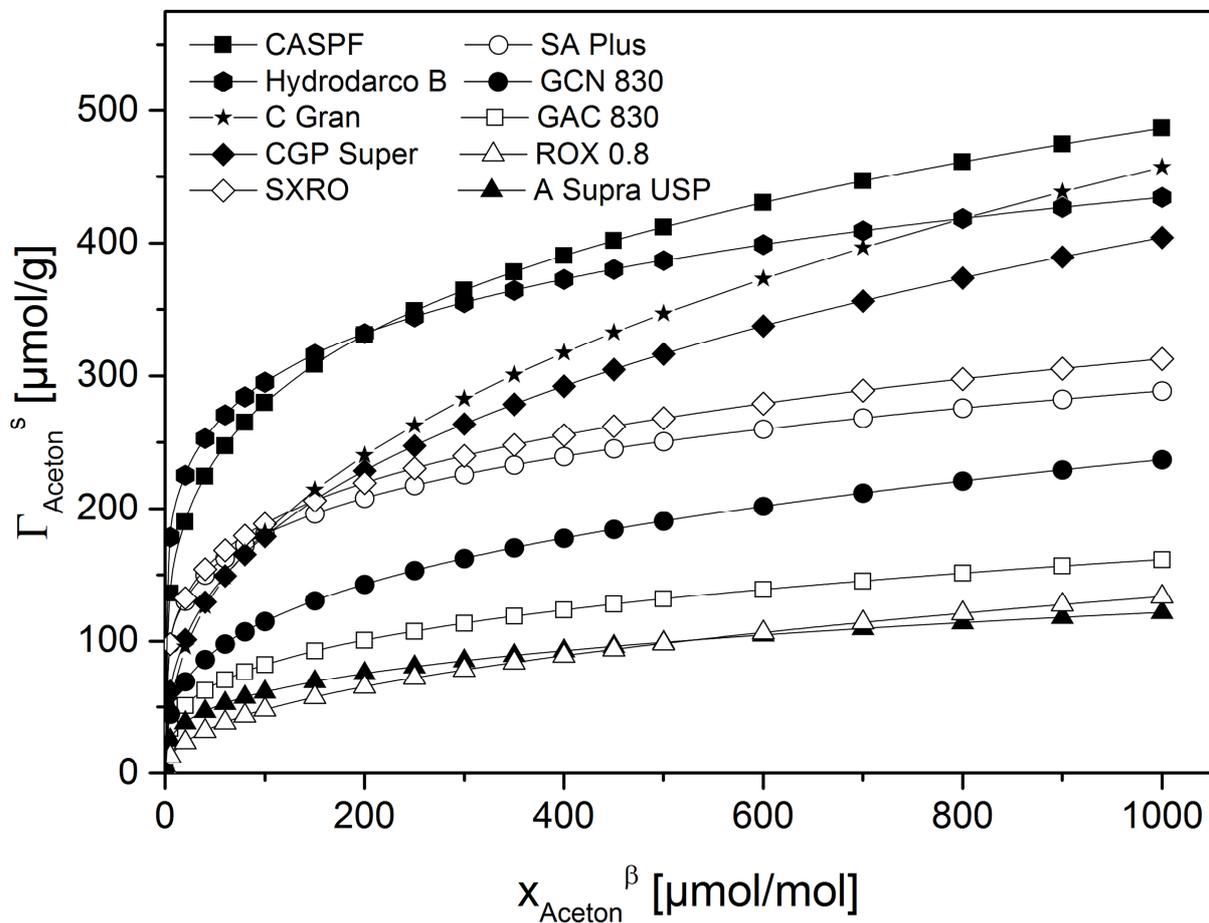


Abbildung 4-3: Massenspezifische Isothermen im Stoffsystem Aceton in Methylcyclohexan

In diesem Stoffsystem fällt auf, dass die drei Kohlen mit dem höchsten Sauerstoffgehalt auch die höchsten Beladungen erreichen. Es wurde daher ein Zusammenhang zwischen dem Sauerstoffgehalt der Kohlen und der Beladung gesucht. In Abbildung 4-5 ist die Beladung durch Aceton der Aktivkohlen bei einer Restkonzentration von $300 \mu\text{mol mol}^{-1}$ Aceton in der

flüssigen Phase als Funktion des Sauerstoffgehalts der Aktivkohlen aufgetragen. Wie der lineare Fit zeigt, ist die Berechnung der Beladung aus dem Sauerstoffgehalt in den wenigsten Fällen exakt. Dennoch lässt sich ein eindeutiger Trend erkennen. Bei jeder Aktivkohle führt ein Anstieg im Sauerstoffgehalt zu einer Erhöhung der Beladung im Vergleich zu den Kohlen mit niedrigerem Sauerstoffgehalt. Einzige Ausnahme bildet SXRO, die gemäß ihres Sauerstoffgehalts eine geringere Beladung erwarten lässt, als tatsächlich gemessen wurde.

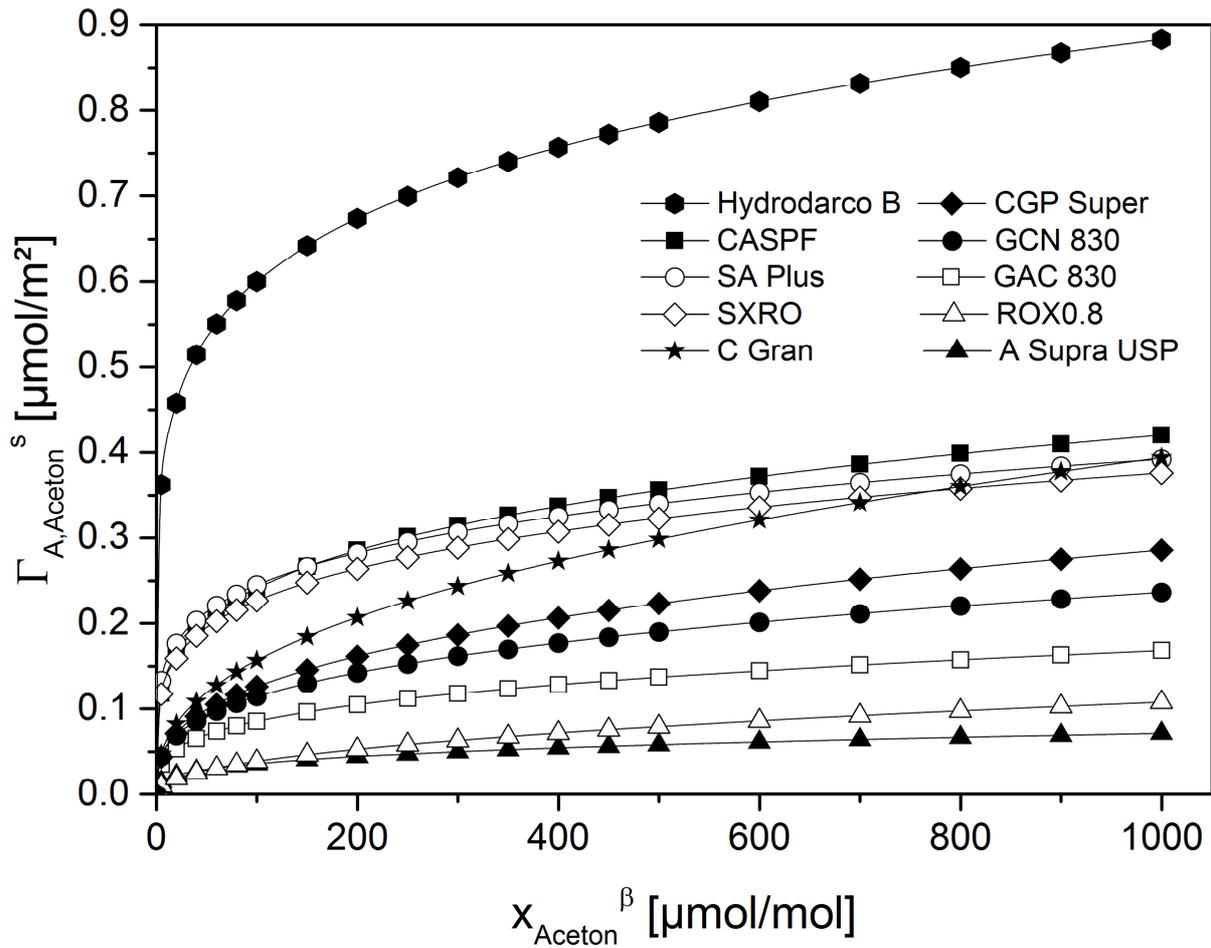


Abbildung 4-4: Oberflächenspezifische Isothermen im Stoffsystem Aceton in Methylcyclohexan

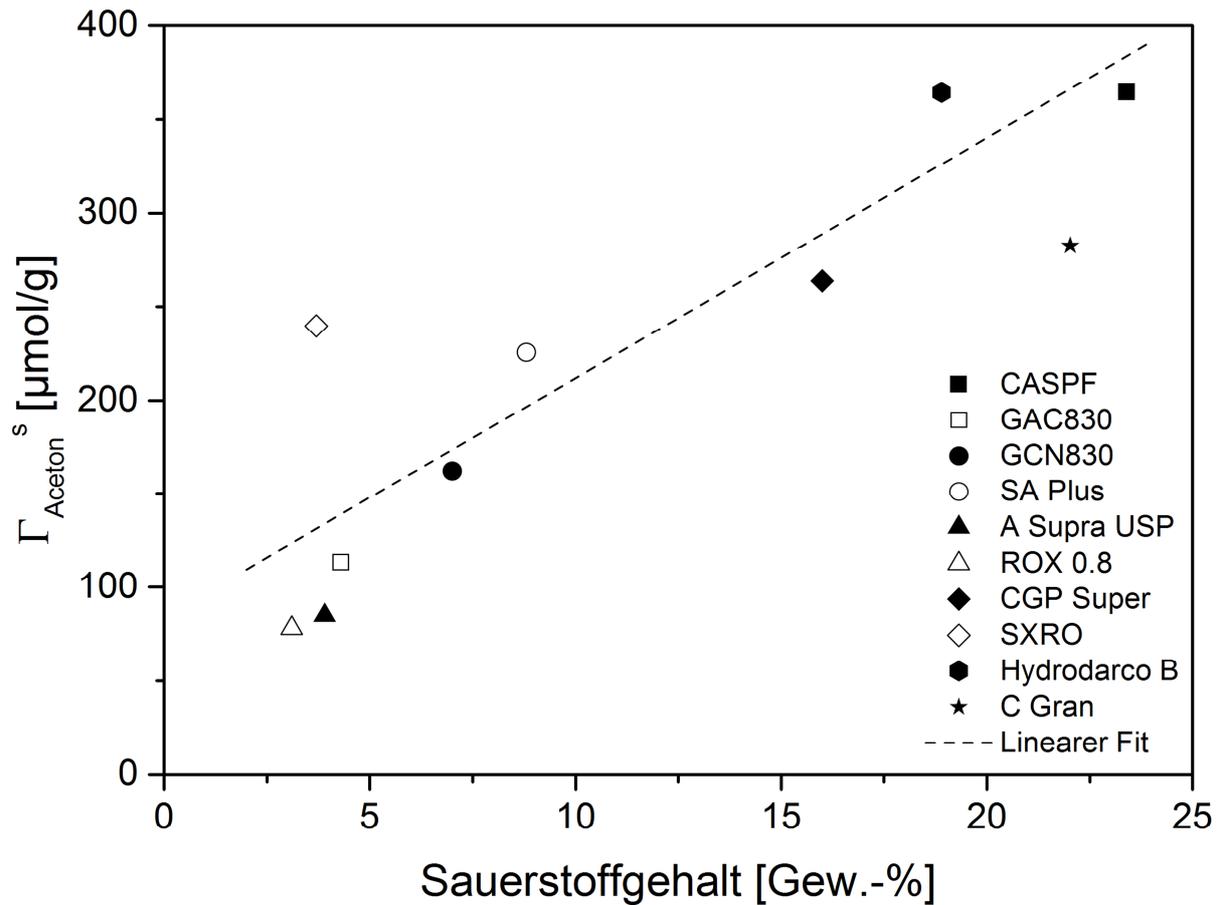


Abbildung 4-5: Abhängigkeit von Γ_{Aceton}^s vom Sauerstoffgehalt der Aktivkohlen im Stoffsystem Aceton in Methylcyclohexan, aufgetragen ist Γ_{Aceton}^s bei einer Gleichgewichtskonzentration von $x_{\text{Aceton}}^\beta = 300 \mu\text{mol mol}^{-1}$

4.1.4 Stoffsystem Toluol in Aceton

Die Messergebnisse im System Toluol in Aceton zeigen einen anderen Verlauf als die vorangegangenen Systeme. Während in den bereits gezeigten Systemen die gemessenen Beladungen über einen weiten Bereich verteilt waren, so bilden die Isothermen hier drei Bereiche, in denen sich die Aktivkohlen ähnlich sind (Abbildung 4-6). Besonders auffällig sind die Kohlen SXRO, C Gran und CASPF. Hier konnten kaum nennenswerte Beladungen gemessen werden.

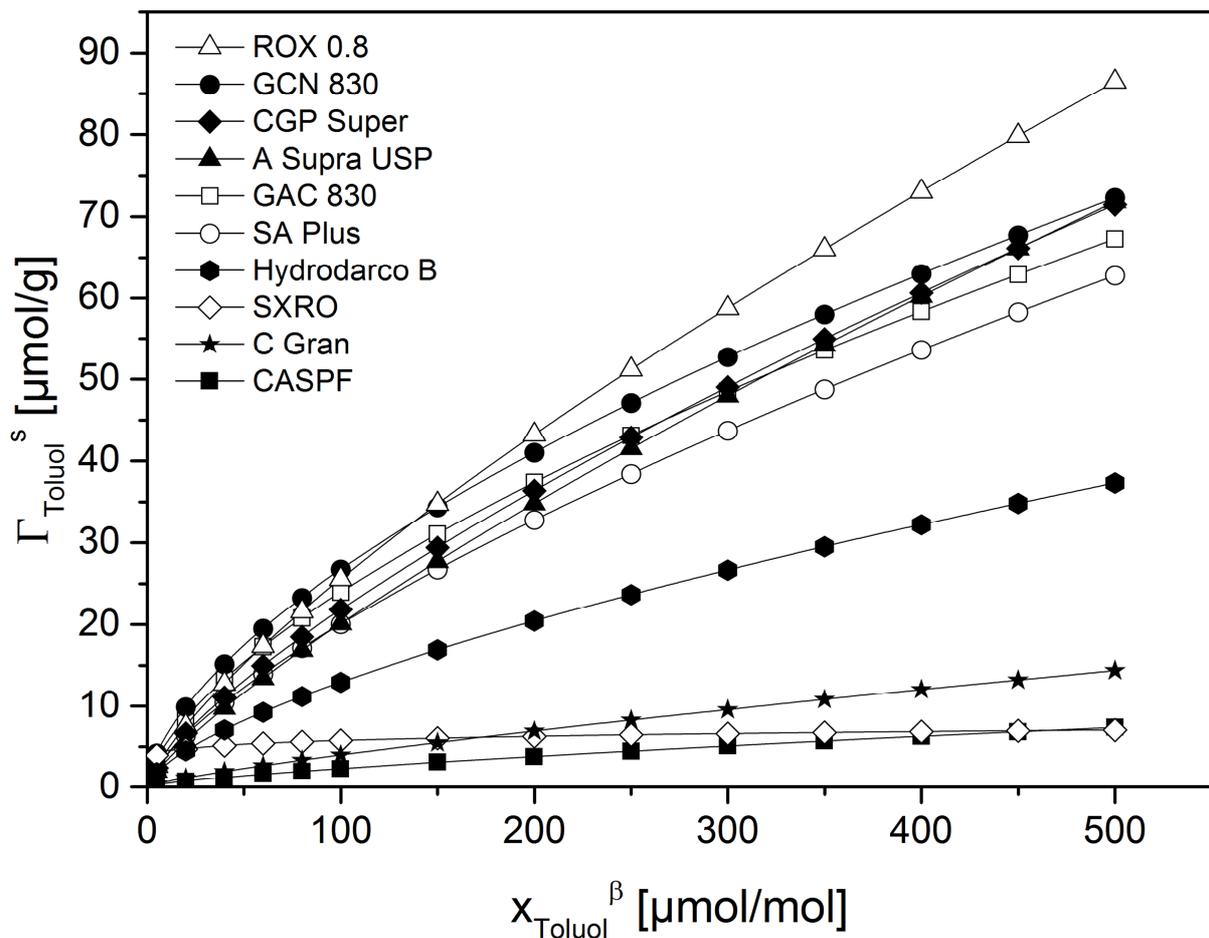


Abbildung 4-6: Massenspezifische Isothermen im Stoffsystem Toluol in Aceton

Es zeigt sich, dass der Sauerstoffgehalt der Kohlen auch in diesem Stoffsystem einen Effekt hat. Die Aktivkohlen CASPF und C Gran, die beide einen hohen Sauerstoffgehalt aufweisen, erzielen nur niedrige Beladungen. Ähnliches gilt für die Kohle Hydrodarco B. Die übrigen Kohlen, die niedrigere Sauerstoffgehalte aufweisen liegen mit ihren Beladungen darüber. Ausnahme bildet die Kohle SXRO. Für diese konnten in den oben besprochenen beiden

Stoffsystemen ähnliche Kapazitäten für Toluol und Aceton beobachtet werden. In der direkten Konkurrenz ist das Toluol daher offenbar nur leicht bevorzugt.

Insgesamt ist für die hier gemessenen Beladungen maßgeblich wie stark Toluol das Lösungsmittel Aceton von der Oberfläche der Aktivkohlen verdrängen kann. Wie die Messdaten zeigen wird dies durch einen hohen Sauerstoffgehalt der Kohlen deutlich erschwert. Insgesamt ist auch zu beobachten, dass die Beladungen von Toluol deutlich geringer sind als im System Toluol+Methylcyclohexan. Insgesamt stehen Toluol und Aceton also in einer stärkeren Konkurrenz um die Oberfläche der Kohle als Toluol und Methylcyclohexan. Eine höhere Affinität des Acetons zu aromatische Oberflächengruppen ist daher wahrscheinlich.

4.1.5 Diskussion einer Adsorptionskennzahl

Aus den gemessenen Isothermen lässt sich eine Adsorptionskennzahl bilden (Gleichung (4-2)). Eine Auftragung dieser Kennzahl gegen die Gleichgewichtskonzentration der Adsorptive findet sich in Abbildung 4-7.

$$K_{ads} = \frac{\Gamma_{Toluol}^s}{\Gamma_{Aceton}^s} \quad (4-2)$$

Die Kennzahl ist ein Maß für das Verhältnis der Affinitäten der Oberfläche zu Toluol und Aceton. Werte größer als 1 zeigen eine höhere Affinität von Toluol an, Werte kleiner als 1 eine höhere Affinität von Aceton. Demnach zeigt die Oberfläche der Kohlen ROX 0.8, A SUPRA USP und SA Plus eine höhere Affinität zu Toluol, während Hydrodarco B, CASPF, C Gran und CGP Super eine höhere Affinität zu Aceton aufweisen. Die übrigen drei Kohlen bevorzugen bis zu einer Gleichgewichtskonzentration von 500 – 600 $\mu\text{mol mol}^{-1}$ Aceton und darüber Toluol. Die Darstellung der Affinität als Kennzahl ist übersichtlicher als der direkte Vergleich der Isothermen.

Die Affinität der Adsorptive zur Oberfläche wurde bisher durch die Minimierung thermodynamischer Potentialfunktionen erklärt. Daraus folgt, dass Oberflächengruppen so besetzt werden, dass starke Wechselwirkungen entstehen. Ein schnellerer Anstieg der Toluol-Isothermen könnte demnach auf eine hohe Bindungsstärke von Toluol an wenigen verfügbaren Oberflächengruppen hinweisen. So würde das Gleichgewicht auf die Seite der adsorbierten Phase verschoben.

Andererseits würde auch eine große Anzahl an Oberflächengruppen mit geringerer Bindungsstärke das Gleichgewicht zur Seite der adsorbierten Phase verschieben und zu einem schnellen Anstieg der Isotherme und einer hohen Beladung führen. Die beiden Effekte sind an Hand der gemessenen Isothermen jedoch nicht zu unterscheiden. Letztlich liefert die Kennzahl damit einen Vergleich der Affinitäten der Oberfläche zu verschiedenen Adsorptiven. Mechanismen zur Entstehung der unterschiedlichen Affinitäten sind aber nicht ablesbar.

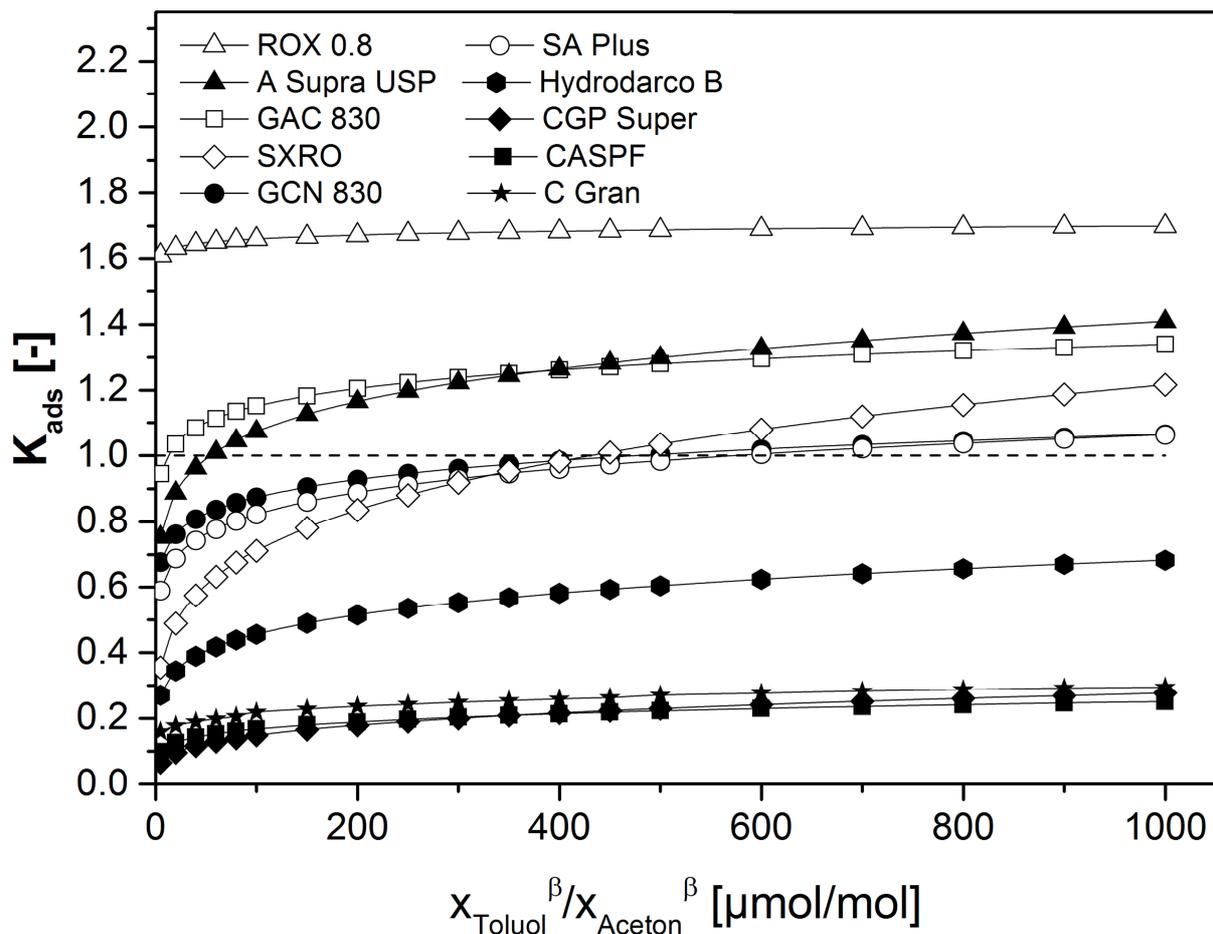


Abbildung 4-7: Adsorptionskennzahl K_{ads} als Funktion der Gleichgewichtskonzentration

4.1.6 Zusammenfassung / Diskussion der Bindungsverhältnisse an der Oberfläche

Aus den vorgestellten Ergebnissen soll ein qualitatives Modell der Bindungsverhältnisse an der Oberfläche der Aktivkohle abgeleitet werden. Die Isothermen zeigen, dass Methylcyclohexan im Vergleich nur schwach an der Oberfläche gebunden wird. Sowohl Aceton als auch Toluol können es von ihren bevorzugten Oberflächengruppen verdrängen. Im

Vergleich wird Methylcyclohexan also nur schwach an polaren und aromatischen Oberflächengruppen gebunden.

Toluol ist als Adsorptiv in der Lage, Aceton von der Oberfläche zu verdrängen. Dies gelingt an unpolaren Aktivkohlen leichter als an polaren. Toluol wird daher an aromatischen Oberflächengruppen stärker gebunden als Aceton. Weitere Messungen zeigen, dass Aceton Toluol kaum verdrängt (s. Anhang A). Diese Messungen wurden jedoch nur stichprobenartig und an überwiegend unpolaren Aktivkohlen durchgeführt. Auffällig ist, dass Aceton bei der Adsorption aus Methylcyclohexan an einigen Aktivkohlen höhere Beladungen erreicht als Toluol. Die Anwesenheit von π -Elektronen im Acetonmolekül mag hierzu beitragen. Es zeigt sich insgesamt, dass Toluol und Aceton starke Wechselwirkungen mit ihren bevorzugten Oberflächengruppen ausbilden.

Da angenommen wird, dass die Adsorptive zunächst nur ihre chemisch ähnlichsten Bindungsstellen besetzen, lassen sich aus den Messdaten kaum Aussagen über die Wechselwirkung der Adsorptive mit ihren chemisch nicht ähnlichsten Oberflächengruppen ableiten. Auch ein Vergleich der Stärke der Wechselwirkungen von Adsorptiven an ihren bevorzugten Bindungsstellen untereinander ist schwierig. Aufgrund des graphitischen Charakters der Aktivkohle und der vielen π -Bindungen des Toluols wird angenommen, dass es insgesamt die stärksten Wechselwirkungen ausbildet. Tabelle 4-1 fasst die Ergebnisse zusammen. Die Ergebnisse weisen hohe Ähnlichkeit zu der bereits im Kapitel 2.6.5 geführten Diskussion der Verteilungsregeln bei Exzessisothermen auf.

Tabelle 4-1: Stärke der Wechselwirkung der Adsorptive mit den Oberflächengruppen

		Oberflächengruppen		
		Aromatisch	Polar	Unpolar
	Toluol	++	%	%
Adsorptive	Aceton	(+)	+	%
	Methylcyclohexan	-	-	%

++ sehr starke Wechselwirkungen, + starke Wechselwirkungen, - schwache Wechselwirkungen, % keine Aussagen aus den Messdaten ableitbar

4.2 Diskussion von Exzessisothermen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Messungen der Exzessisothermen vorgestellt. Zur Interpretation der Isothermen wird der reduzierte Oberflächenexzess als eine Art Selektivität aufgefasst. Die Komponente mit positivem Γ_i^e wird bevorzugt adsorbiert gegenüber der zweiten Komponente. Ist $\Gamma_i^e = 0$, so liegt eine azeotrope Mischung vor und keine Komponente wird bevorzugt adsorbiert.

4.2.1 Einfluss der Oberfläche auf den reduzierten Oberflächenexzess

Im Kapitel 4.1.1 wurde der Einfluss der Oberfläche der Aktivkohle auf die Beladung diskutiert. Dabei wurde angenommen, dass die Beladung des Adsorbens linear von der Größe der Oberfläche abhängt. Gemäß Gleichung (2-19) sind der reduzierte Oberflächenexzess und die Beladung der Komponente 1 bei der Adsorption im Spurenbereich identisch. Bei Spurenisothermen skaliert daher auch der reduzierte Oberflächenexzess linear mit der Oberfläche der Aktivkohle, wenn die Beladung es tut. Dies ist bei Exzessisothermen nicht der Fall, wie die nachfolgenden Überlegungen zeigen sollen.

Der reduzierte Oberflächenexzess hängt maßgeblich von der Differenz $x_i^0 - x_i^\beta$ ab (s. Gleichung (2-10)). m_{Ads} und n^β können für die folgenden Überlegungen als Konstanten betrachtet werden. Die Molenbrüche in der Bulkphase zum Zeitpunkt $t = 0$ und im Gleichgewicht können einfach berechnet werden.

$$x_i^0 = \frac{n_i^\beta}{\sum_i n_i^\beta} \quad (4-3)$$

$$x_i^\beta = \frac{n_i^b}{\sum_i n_i^b} \quad (4-4)$$

Es gilt außerdem die Gleichung (2-12) für die adsorbierte Phase. Mit Hilfe dieser Gleichung und den Beziehungen (4-3) und (4-4) lässt sich ein Ausdruck für $x_1^0 - x_1^\beta$ herleiten.

$$x_1^0 - x_1^\beta = \frac{n_1^\beta n_2^s - n_2^\beta n_1^s}{(n_1^\beta + n_2^\beta)(n_1^\beta + n_2^\beta - n_1^s - n_2^s)} \quad (4-5)$$

In Gleichung (4-5) sind Ausdrücke für die Stoffmenge in der adsorbierten Phase enthalten. Damit ist es möglich wieder die Annahme zu treffen, dass die Beladung linear von der Größe

der Oberfläche abhängt. Mit Gleichung (4-5) kann dann berechnet werden, wie der reduzierte Oberflächenexzess sich ändert, wenn die Oberfläche um einen bestimmten Faktor f größer oder kleiner wird. Es wird angenommen, dass n_i^s dabei um den gleichen Faktor geändert wird. Aus Gleichung (4-5) lässt sich dann eine Verhältniszahl K_Γ berechnen, die den reduzierten Oberflächenexzess einer Komponente 1 bei einer Größe der Oberfläche A mit dem reduzierten Oberflächenexzess der gleichen Komponente bei einer Größe der Oberfläche von $f \cdot A$ vergleicht.

$$K_\Gamma = \frac{\Gamma_1^e |_{A_{BET}=f \cdot A_1}}{\Gamma_1^e |_{A_{BET}=A_1}} = \frac{\frac{n_1^\beta f n_2^s - n_2^\beta f n_1^s}{(n_1^\beta + n_2^\beta)(n_1^\beta + n_2^\beta - f n_1^s - f n_2^s)}}{\frac{n_1^\beta n_2^s - n_2^\beta n_1^s}{(n_1^\beta + n_2^\beta)(n_1^\beta + n_2^\beta - n_1^s - n_2^s)}} = f \frac{n^\beta - n^s}{n^\beta - f n^s} \quad (4-6)$$

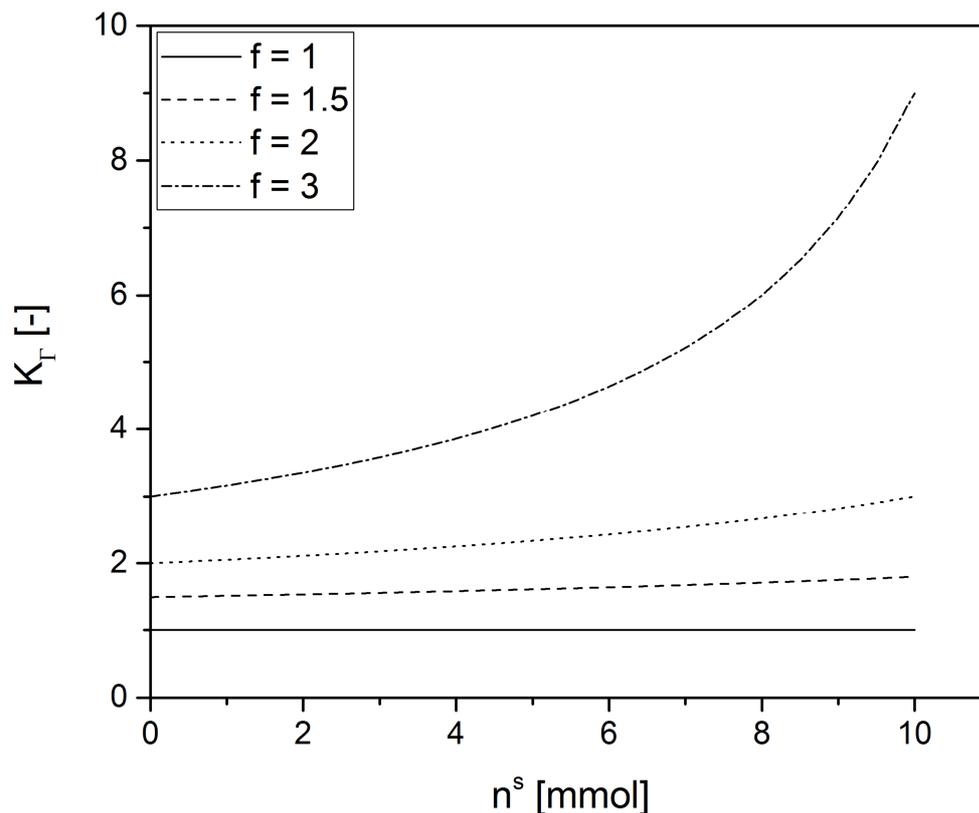


Abbildung 4-8: K_Γ als Funktion von f und n^s mit $n^\beta = 40$ mmol und $m_{\text{Ads}} = 1$ g

Wie Gleichung (4-6) zeigt hängt K_Γ von der Stoffmenge in der adsorbierten Phase ab. Aus diesem Grund kann K_Γ nur berechnet werden wenn ein Adsorptionsphasenmodell zur Berechnung von n^s verwendet wird. Die Art des Adsorptionsphasenmodells hat dann einen

Einfluss auf K_{Γ} . Außerdem hängt K_{Γ} davon ab wie groß der Faktor f ist. Abbildung 4-8 zeigt den Einfluss dieser Größen auf K_{Γ} .

Wie deutlich zu erkennen ist, verhält sich K_{Γ} nicht linear. K_{Γ} wächst mit der Größe der geschätzten Stoffmenge in der adsorbierten Phase. Außerdem ändert sich K_{Γ} stark, wenn die Größen der verglichenen Oberflächen deutlich auseinander liegen. Dieser nicht lineare Verlauf von K_{Γ} bedeutet daher, dass Γ_1^e selbst dann nicht linear mit der Größe der Oberfläche der Aktivkohle variiert, wenn die Beladung es tut. Daraus folgt, dass eine Normierung von Γ_1^e auf die Oberfläche A_{BET} (ähnlich zu Gleichung (4-2)) nur bedingt aussagekräftig ist. Wie Abbildung 4-8 zeigt, kann die Wahl des Adsorptionsphasenmodells (d.h. die Wahl von n^s) hier das Ergebnis erheblich verändern. Da Abbildung 4-8 jedoch zeigt wie groß der Einfluss der Oberfläche auf den reduzierten Adsorptionsexzess sein kann, werden in den folgenden Kapiteln auch auf A_{BET} normierte Exzessisothermen miteinander verglichen, obwohl der Einfluss der Oberfläche auf den reduzierten Oberflächenexzess dadurch nicht völlig eliminiert wird. Hieraus werden ähnliche Aussagen wie aus der Kennzahl K_{ads} abgeleitet. Wie bei den Spurenisothermen wird daher eine Größe $\Gamma_{A,i}^e$ definiert.

$$\Gamma_{A,i}^e = \frac{\Gamma_i^e}{A_{BET}} \quad (4-7)$$

4.2.2 *Stoffsystem Toluol+Methylcyclohexan*

Abbildung 4-9 zeigt die massenspezifischen Exzessisothermen im Stoffsystem Toluol+Methylcyclohexan. Alle Isothermen gehören zum Typ II der Schay-Nagy Klassifikation. Toluol wird gegenüber Methylcyclohexan grundsätzlich bevorzugt adsorbiert. Dieser Effekt ist an der Kohle A Supra USP besonders ausgeprägt und bei Hydrodarco B am wenigsten zu beobachten. Dies sind die Kohlen mit der jeweils größten bzw. kleinsten Oberfläche. Diese Ergebnisse können durch spezifische Wechselwirkungen von Toluol mit der aromatischen Oberfläche der Aktivkohle erklärt werden und deuten darauf hin, dass Methylcyclohexan durch Toluol fast vollständig von der Oberfläche der Aktivkohle verdrängt wird.

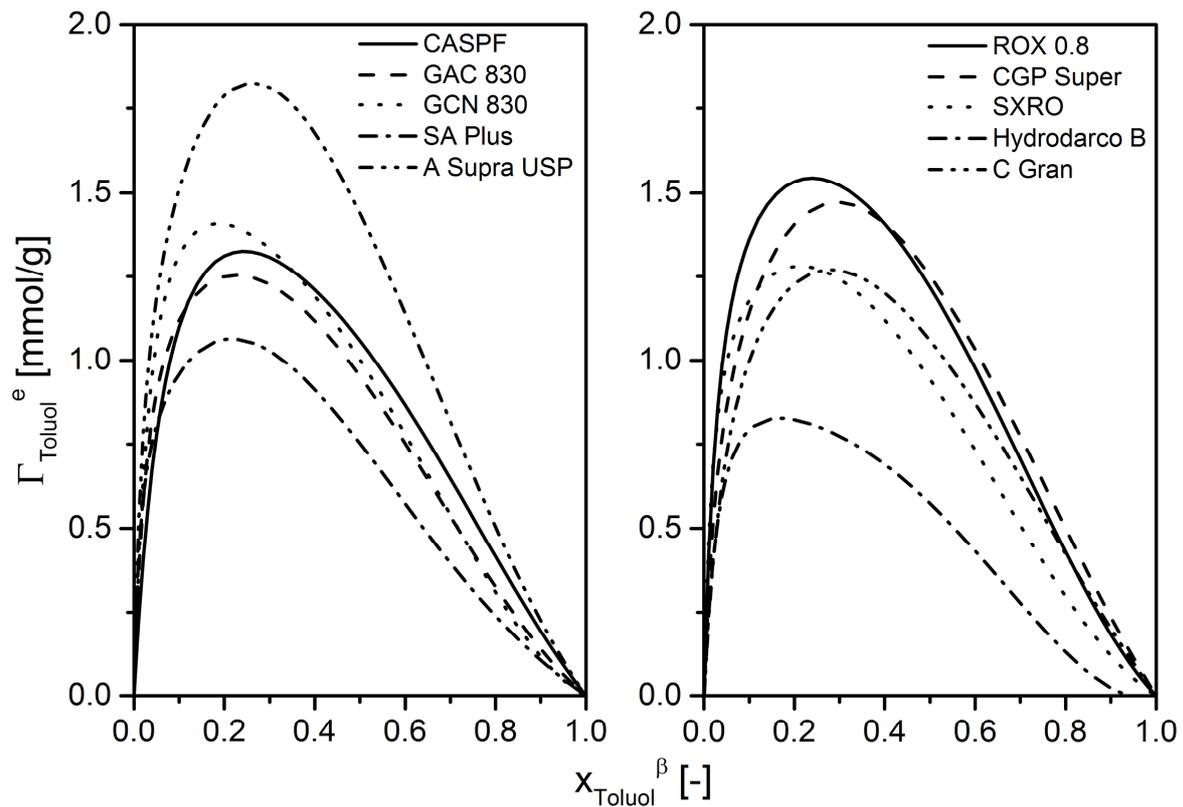


Abbildung 4-9: Massenspezifische Exzessisothermen im Stoffsystem Toluol+Methylcyclohexan

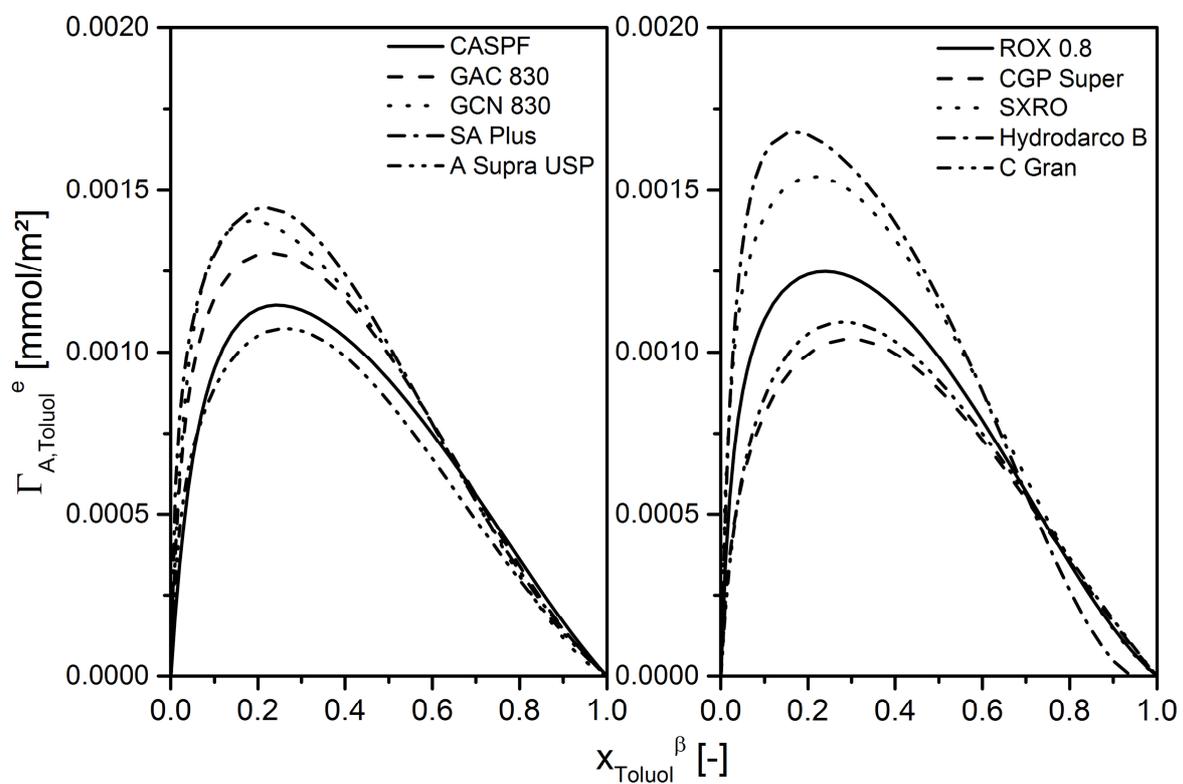


Abbildung 4-10: Oberflächenspezifische Exzessisothermen im Stoffsystem Toluol+Methylcyclohexan

Wie schon bei den Spurenisothermen ist auch bei den Exzessisothermen kein Zusammenhang zwischen dem Kohlenstoffgehalt der Kohlen und dem reduzierten Oberflächenexzess von Toluol erkennbar. Zum Beispiel weisen die Kohlen CGP Super und C Gran einen vergleichsweise geringen Kohlenstoffgehalt auf, zeigen jedoch ein hohes bis mittleres Γ_{Toluol}^e . Abbildung 4-10 zeigt die oberflächenspezifischen Exzessisothermen im Stoffsystem Toluol+Methylcyclohexan. Hier fällt besonders die hohe Ähnlichkeit aller Isothermen zueinander auf. Besonders CASPF, A Supra USP, ROX 0.8, C Gran und CGP Super weisen ähnliche Verteilungen der Oberflächengruppen auf. Deutlich höhere Anteile an aromatischen Oberflächengruppen sind von Hydrodarco B und SXRO zu erwarten. Auch SA Plus und GCN 830 weisen im Verhältnis mehr aromatische Oberflächengruppen auf als andere Kohlen. Diese Beobachtungen sind ähnlich zu den bereits bei den Spurenisothermen gemachten Beobachtungen.

4.2.3 *Stoffsystem Aceton+Methylcyclohexan*

Abbildung 4-11 zeigt die massenspezifische Exzessisothermen im Stoffsystem Aceton+Methylcyclohexan. Hier ist zunächst zu beobachten, dass fast alle Aktivkohlen einen sehr ähnlichen Verlauf von Γ_{Aceton}^e zeigen. Die azeotropen Punkte sind in der Mitte des Konzentrationsbereichs konzentriert. Alle Isothermen sind vom Typ IV der Schay-Nagy Klassifikation.

Bedeutend anders verhalten sich die Kohlen C Gran, CGP Super und CASPF. Hier wird Aceton deutlich bevorzugt gegenüber Methylcyclohexan adsorbiert. Alle drei Kohlen sind mit Phosphorsäure aktiviert und haben einen hohen Sauerstoffgehalt. Wie schon bei den Spurenisothermen ist also auch hier der Einfluss des Sauerstoffs erkennbar, wobei die Kohle Hydrodarco B eine Ausnahme bildet. Bezüglich der Wechselwirkungen mit der Oberfläche deuten diese Ergebnisse darauf hin, dass Aceton und Methylcyclohexan etwa gleichstark mit der aromatischen Oberfläche der Aktivkohle interagieren. Anders sieht es an den polaren Oberflächengruppen aus, an denen Aceton deutlich bevorzugt adsorbiert.

Ein deutlich gemischteres Bild zeigen die oberflächenspezifischen Exzessisothermen in diesem Stoffsystem (Abbildung 4-11). Kohlen mit hohem Kohlenstoffgehalt, wie ROX 0.8 und A Supra USP zeigen hier geringe reduzierte Oberflächenexzesse von Aceton. An den mit Phosphorsäure aktivierten Aktivkohlen, aber auch an der Hydrodarco B, wird Aceton pro Oberflächeneinheit besonders stark adsorbiert.

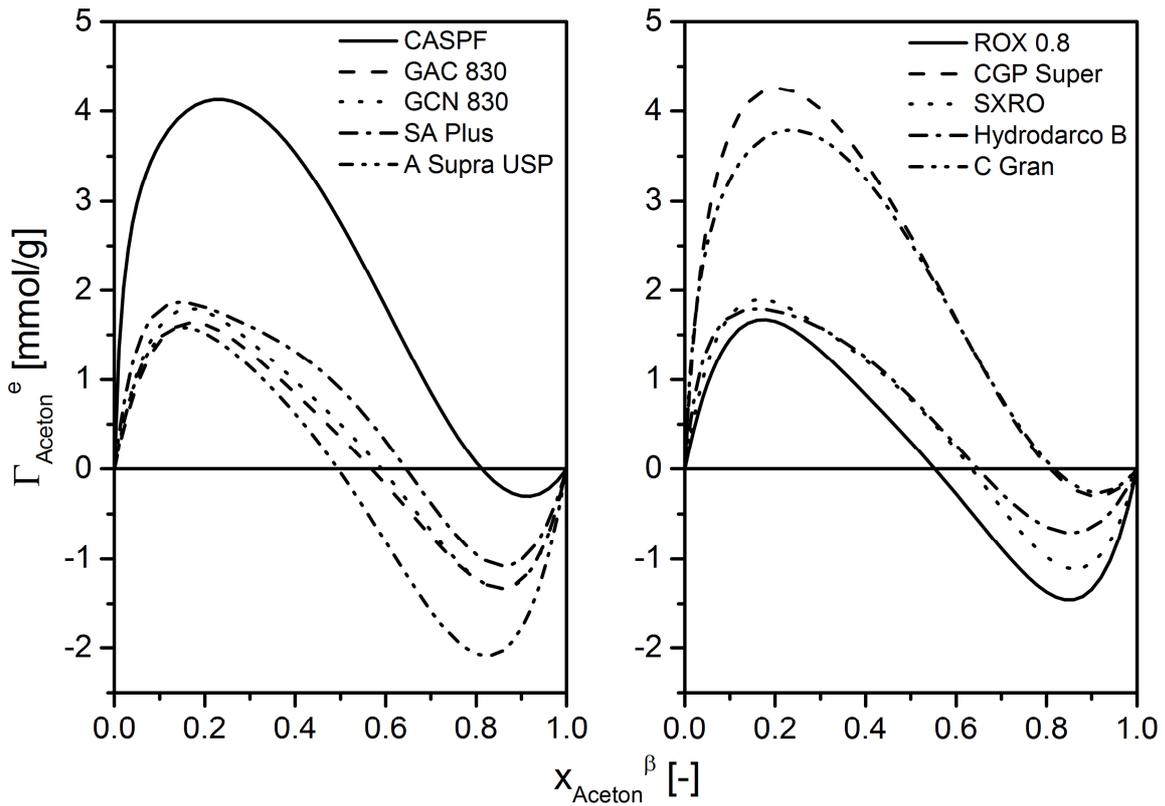


Abbildung 4-11: Massenspezifische Exzessisothermen im Stoffsystem Aceton+Methylcyclohexan

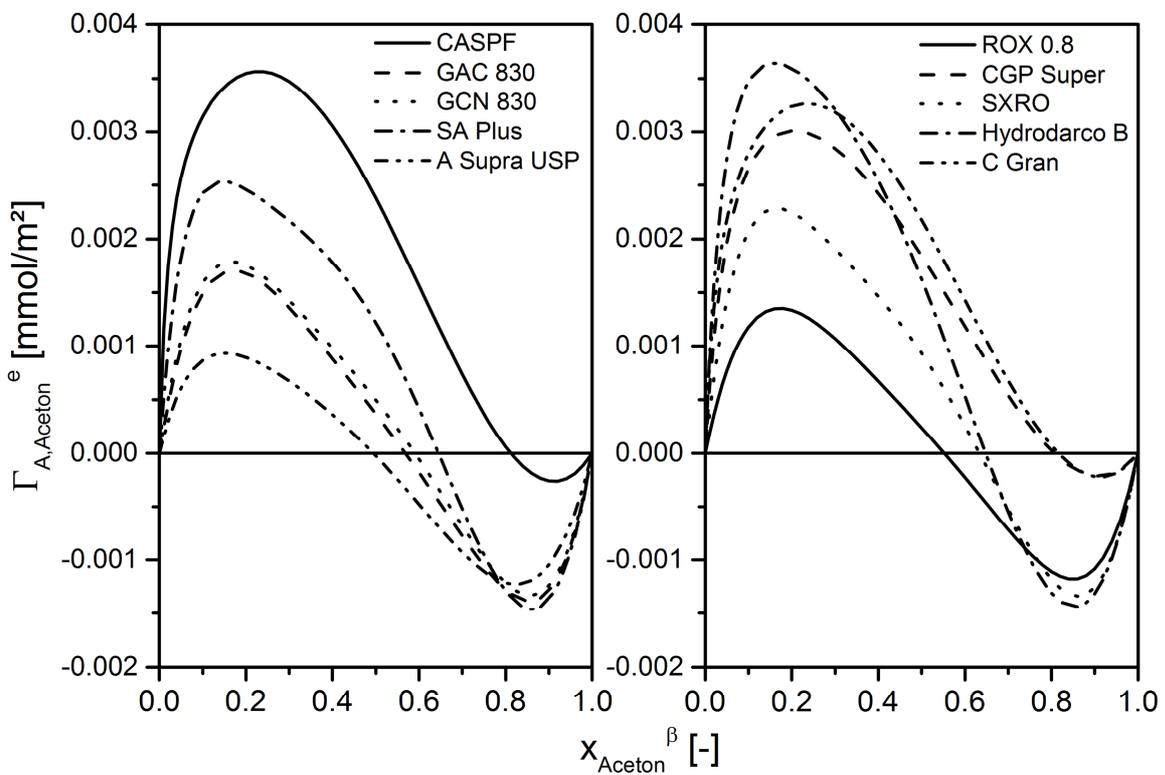


Abbildung 4-12: Oberflächenspezifische Exzessisothermen im Stoffsystem Aceton+Methylcyclohexan

4.2.4 *Stoffsystem Toluol+Aceton*

Das Stoffsystem Toluol+Aceton bestätigt Ergebnisse aus der Betrachtung der übrigen beiden Stoffsysteme (Abbildung 4-13 und Abbildung 4-14). So zeigte die Kohle Hydrodarco B massenspezifisch sowohl eine starke Bevorzugung von Toluol als auch von Aceton. Im Stoffsystem Toluol+Aceton ergibt sich eine fast symmetrische Exzessisotherme. Die Kohle ROX 0.8 zeigte, dass Toluol stark bevorzugt gegenüber Methylcyclohexan adsorbiert. Auf Aceton trifft dies nicht zu. Auch im direkten Vergleich adsorbiert Toluol hier besser als Aceton. Diese Beobachtungen gelten sowohl für die massenspezifischen als auch für die oberflächenspezifischen Exzessisothermen. Insgesamt zeigen unpolare Kohlen höhere Anteile an aromatischen Oberflächengruppen und polare Kohlen hohe Anteile an polaren Oberflächengruppen. Besonders auffällig sind dabei wieder die mit Phosphorsäure aktivierten Kohlen C Gran, CGP Super und CASPF. Hier wird Aceton deutlich bevorzugt adsorbiert. Hier lässt sich schließen, dass Aceton deutlich stärker mit polaren Oberflächengruppen wechselwirkt als Toluol. An den unpolaren Kohlen überwiegt die Adsorption des Toluols.

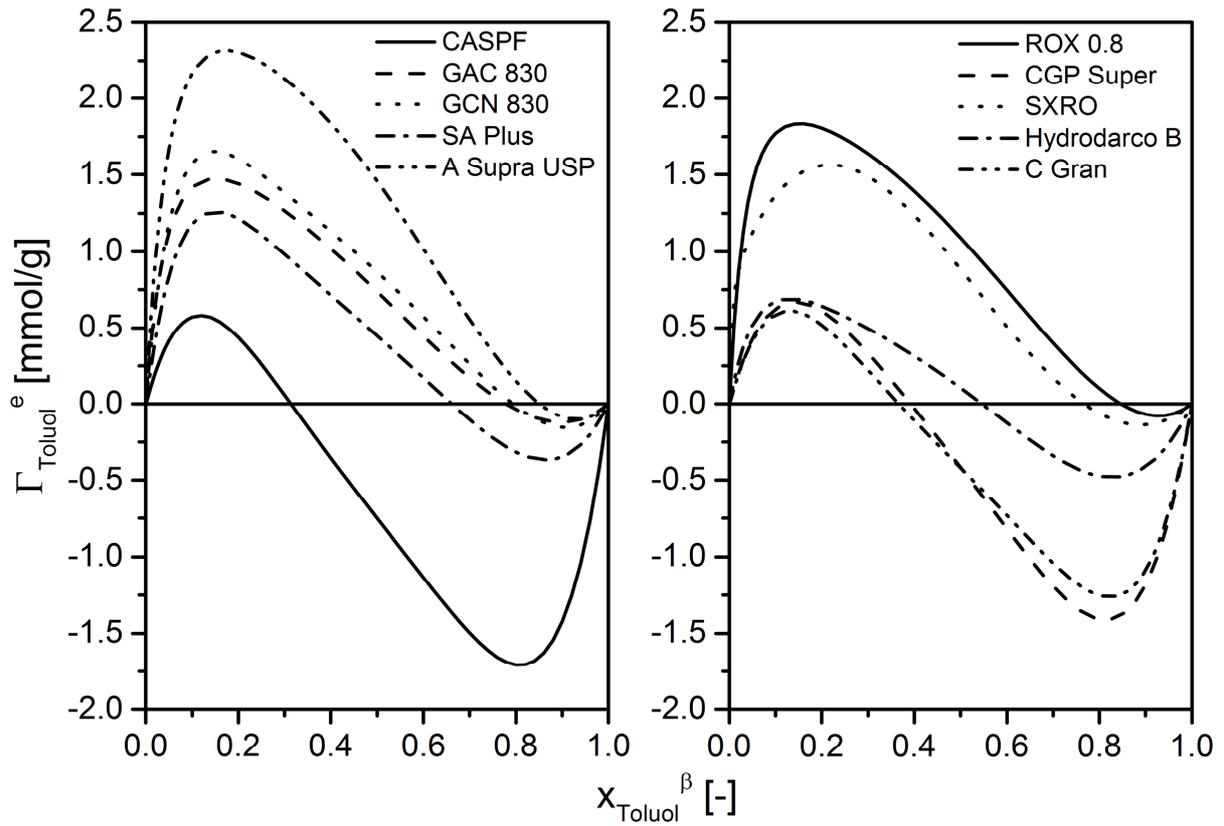


Abbildung 4-13: Massenspezifische Exzessisothermen im Stoffsystem Toluol+Aceton

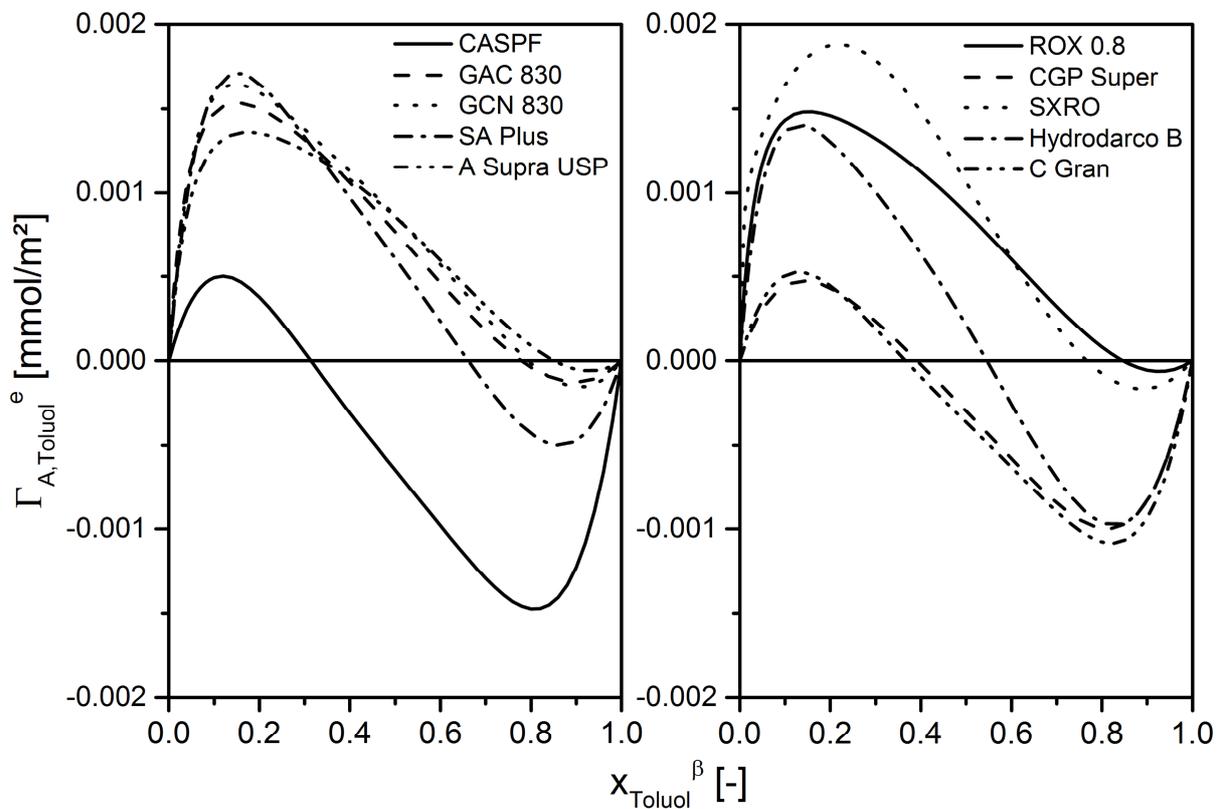


Abbildung 4-14: Oberflächenspezifische Exzessisothermen im Stoffsystem Toluol+Aceton

4.3 Bestimmung der Oberflächengruppen

In diesem Abschnitt wird die Auswertung der Exzessisothermen nach der im Kapitel 2.6 vorgestellten Methodik präsentiert. Es ergeben sich unterschiedliche Ergebnisse, je nachdem welches Oberflächenphasenmodell angewandt wird. Auf jedes der beiden Modelle wird daher in einem eigenen Kapitel eingegangen.

4.3.1 Beispiele für die Anwendung eines Oberflächenphasenmodells

Experimentelle Exzessisothermen folgen nicht dem Verlauf einer idealisierten Exzessisotherme. Sie zeigen aber lineare Abschnitte innerhalb begrenzter Konzentrationsbereiche. Es wird angenommen, dass sich experimentelle Exzessisothermen in diesen Bereichen wie idealisierte Exzessisothermen verhalten, und, dass Steigung und Achsenabschnitt von x_i^s als Molenbrüche von Oberflächengruppen interpretiert werden können (s. Gleichung (2-26)).

Abbildung 4-15 und Abbildung 4-16 zeigen Beispiele experimenteller Exzessisothermen. Die Verläufe der Absolutgrößen wurden mit Hilfe des Porenfüllungsmodells berechnet. Beide Isothermen zeigen einen linearen Abschnitt in einem begrenzten Konzentrationsbereich. Die übrigen Teile der Exzessisothermen zeigen keine linearen Bereiche. In einem Experiment verhalten sich die Oberflächengruppen daher nicht so selektiv wie zur Berechnung der idealisierten Exzessisothermen angenommen. Dennoch zeigt die lineare Interpolation von x_i^s im linearen Bereich der Isotherme, dass x_i^s hier aus einem konstanten (Achsenabschnitt) und einem konzentrationsabhängigen Summanden zusammengesetzt ist, wie in Kapitel 2.6 gefordert. Die Idee der idealisierten Exzessisothermen erscheint daher anwendbar.

Gemäß Gleichung (2-23) muss Γ^s konstant sein. Diese Bedingung ist in den beiden Abbildungen gut erfüllt. In Abbildung 4-15 findet sich der lineare Bereich bei $x_{\text{Aceton}}^\beta = 0.56 - 0.66$. Γ^s und x_i^s sind hier konstant. In Abbildung 4-16 findet man einen linearen Abschnitt bei $x_{\text{Toluol}}^\beta = 0.6 - 0.7$. x_{Toluol}^s ist hier nicht konstant sondern wächst linear. Γ^s variiert in diesem Bereich (um etwa 2%). Eine lineare Interpolation von Γ_{Toluol}^e und x_{Toluol}^s in diesem Bereich zeigt jedoch einen Korrelationskoeffizienten R^2 von mehr als 0.99. Γ^s ist daher in ausreichender Näherung konstant. Gleichungen aus Kapitel 2.6 können angewandt werden.

Die gezeigten Beispiele sind repräsentativ für alle gemessenen Exzessisothermen. Ein linearer Bereich wird immer gefunden und die Anwendung eines Oberflächenphasenmodells führt immer zu einem linearen Bereich von x_i^s . Auf eine Darstellung aller Verläufe von Γ^s und x_i^s wird im folgenden Text verzichtet. Die Diagramme finden sich im Anhang C.

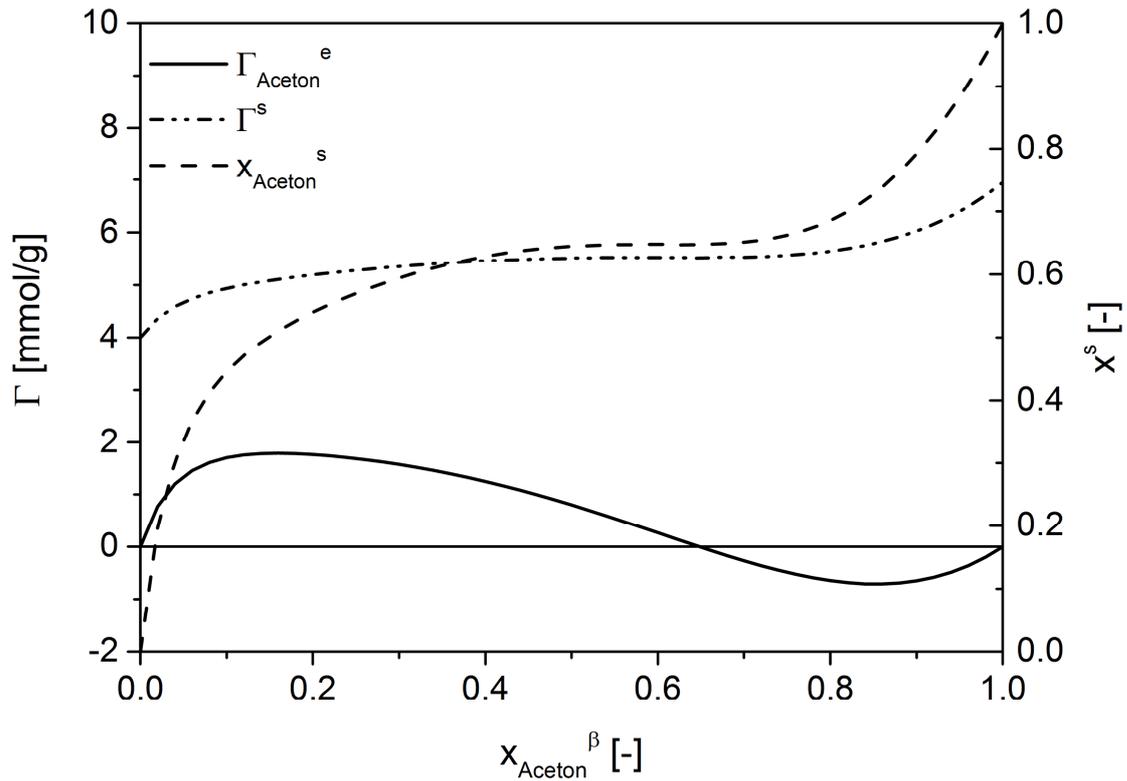


Abbildung 4-15: Exzessisotherme im Stoffsystem Aceton+Methylcyclohexan an der Aktivkohle Hydrodarco B

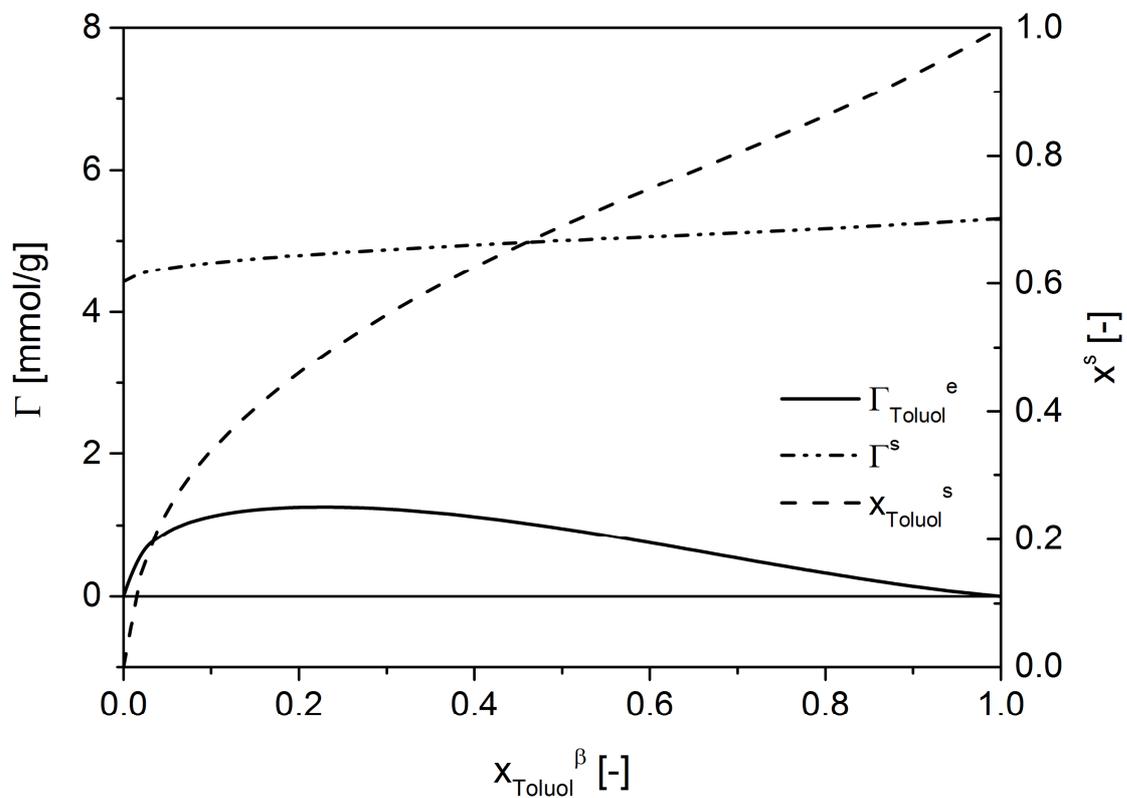


Abbildung 4-16: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol+Methylcyclohexan an der Aktivkohle GAC 830

4.3.2 Anwendung des Porenfüllungsmodells

In diesem Abschnitt werden die im Kapitel 2.6.5 vorgestellten Verteilungsregeln diskutiert. Mit Gleichung (2-26) und (2-27) können die Molenbrüche der Oberflächengruppen berechnet werden. Diesen Molenbrüchen müssen dann noch die Eigenschaften aromatisch (π), polar (p) und unpolar (up) zugeordnet werden. Dies geschieht mit Hilfe der im Kapitel 2.6.5 diskutierten Verteilungsregeln. Es werden zunächst nur Fälle mit $x_{12}^{SG} \neq 0$ diskutiert.

Die Verteilungsregeln werden verglichen, indem für jedes binäre Stoffsystem Molenbrüche der Oberflächengruppen mit den in Kapitel 2.6.5 ausgewählten Verteilungsregeln berechnet werden. Die Ergebnisse aus einem binären Stoffsystem werden dann mit den Ergebnissen aus den anderen beiden Stoffsystemen verglichen. Es wird erwartet, dass für bestimmte Verteilungsregeln alle drei binären Stoffsysteme die gleiche Lösung für die Molenbrüche der aromatischen, polaren und unpolaren Oberflächengruppen ergeben.

Zum Vergleich der Stoffsysteme wird auch der Fehler der Molenbrüche der Oberflächengruppen verwendet. Dieser kann berechnet werden indem jeder Datenpunkt der experimentellen Exzessisotherme um den experimentellen Fehler von Γ_i^e nach oben und unten verschoben wird. So erhält man zwei weitere Exzessisothermen, auf die ein Oberflächenphasenmodell angewendet werden kann, um mit den Verteilungsregeln erneut Molenbrüche der Oberflächengruppen zu berechnen. Die Differenz zwischen den Molenbrüchen der Oberflächengruppen aus den verschobenen und nicht verschobenen Exzessisothermen ist der experimentelle Fehler der Oberflächengruppe und wird als Δx_{SG} bezeichnet, wobei SG durch eine Sorte von Oberflächengruppen ersetzt wird. Die Summe der experimentellen Fehler der Oberflächengruppen aus zwei binären Stoffsystemen wird benutzt, um die maximal zu erwartende experimentelle Abweichung zwischen diesen beiden Stoffsystemen zu beschreiben.

Vergleich der Stoffsysteme Toluol+Methylcyclohexan und Toluol+Aceton

Die binären Stoffsysteme Toluol+Methylcyclohexan und Toluol+Aceton beinhalten beide die aromatische Komponente Toluol. Ein Vergleich zwischen diesen beiden Stoffsystemen sollte daher ähnliche Resultate für die Molenbrüche der aromatischen Oberflächengruppen ergeben. Wenn man Verteilungsregeln 1 auf beide Stoffsysteme anwendet kann der Achsenabschnitt x_{Toluol}^{SG} in beiden Stoffsystemen als Molenbruch der aromatischen Oberflächengruppen interpretiert werden. x_{12}^{SG} wird als Molenbruch der polaren Oberflächengruppen interpretiert und der Achsenabschnitt der zweiten Komponenten, Methylcyclohexan und Aceton in diesem Fall, als Molenbruch der unpolaren Oberflächengruppen (s. Tabelle 4-2).

Tabelle 4-2: Verteilungsregeln für den Vergleich der Stoffsysteme Toluol+Methylcyclohexan und Toluol+Aceton

Binäres Stoffsystem	Verteilungsregel	x_1^{SG}	x_2^{SG}	x_{12}^{SG}
Toluol(1)+Methylcyclohexan(2)	Regel 1	π	up	p
Toluol(1)+Aceton(2)	Regel 1	π	up	p

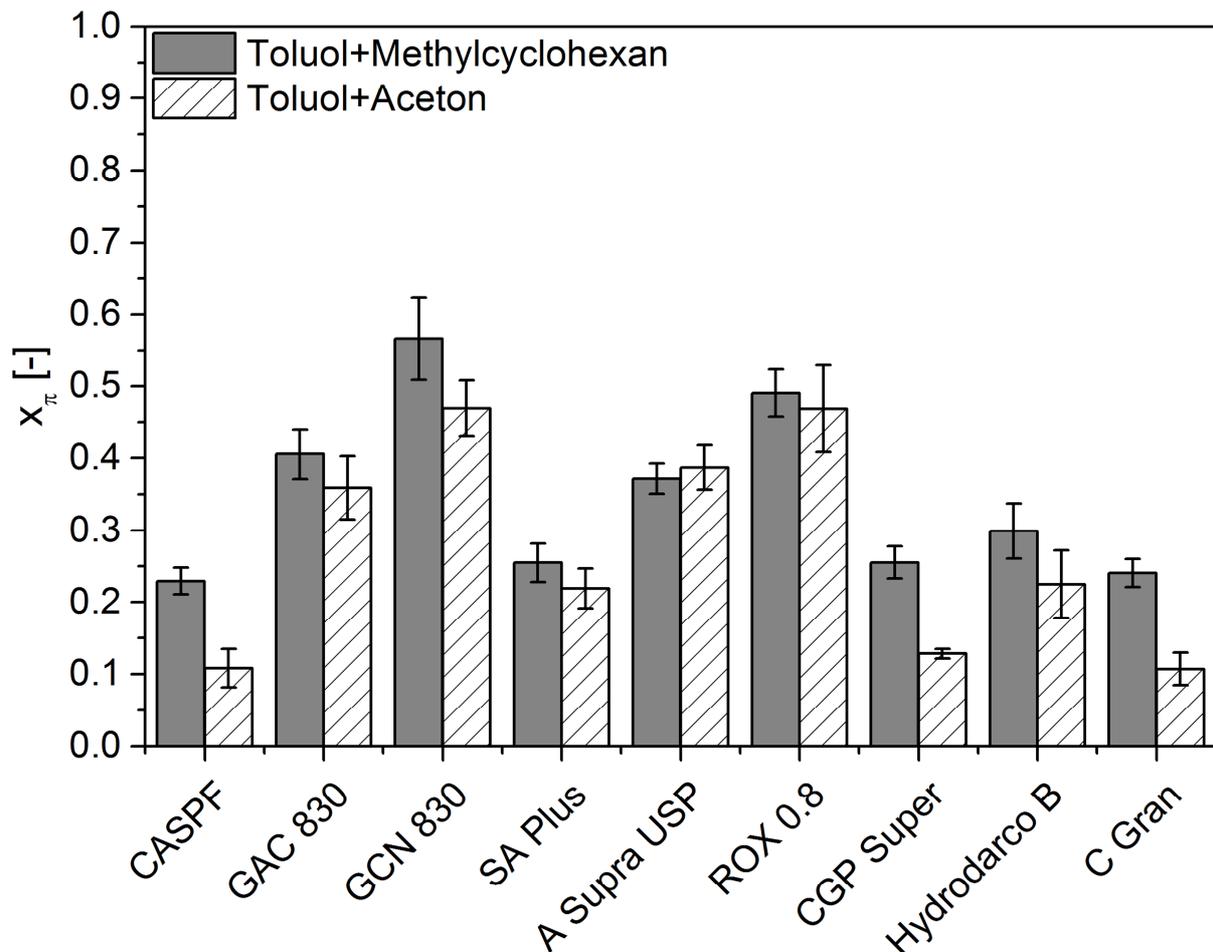


Abbildung 4-17: Vergleich der Molenbrüche der aromatischen Oberflächengruppen in den binären Systemen Toluol+Methylcyclohexan und Toluol+Aceton durch Anwendung der Verteilungsregel 1 auf beide Systeme

Abbildung 4-17 zeigt die Ergebnisse aus dem Vergleich der beiden Stoffsysteme. Bei der Aktivkohle SXRO konnte kein linearer Abschnitt mit $x_{12}^{SG} \neq 0$ im Stoffsystem Toluol+Aceton gefunden werden. Sie ist deshalb nicht in diesem Vergleich enthalten. Die Abbildung zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen den beiden Stoffsystemen für 6 Aktivkohlen. Bei diesen handelt es sich um die mit Wasserdampf aktivierten Aktivkohlen.

Die mit Phosphorsäure aktivierten Kohlen CASPF, CGP Super und C Gran zeigen keine Übereinstimmung innerhalb des experimentellen Fehlers.

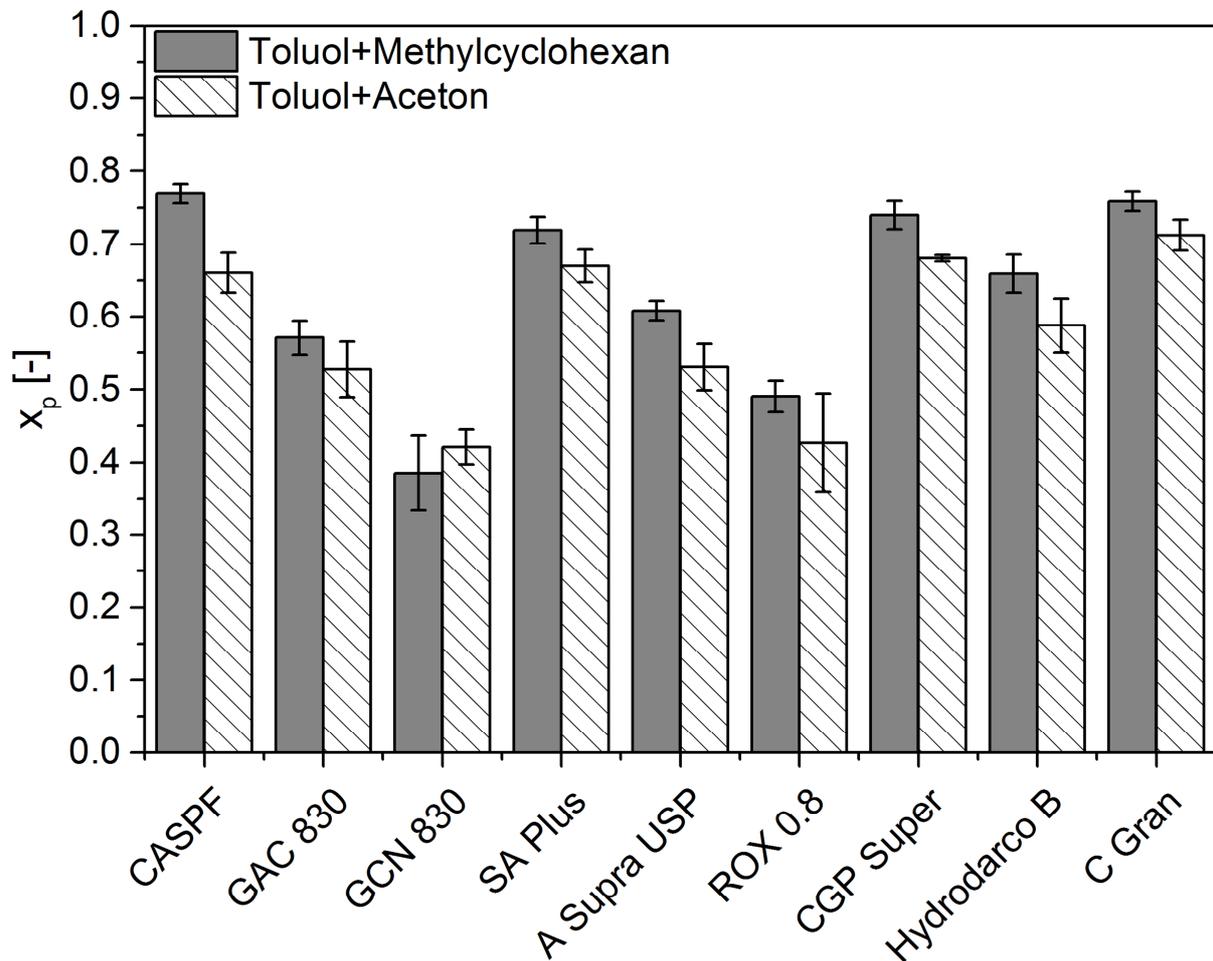


Abbildung 4-18: Vergleich der Molenbrüche der polaren Oberflächengruppen in den binären Systemen Toluol+Methylcyclohexan und Toluol+Aceton durch Anwendung der Verteilungsregel 1 auf beide Systeme

Abbildung 4-18 zeigt einen ähnlichen Vergleich mit den polaren Oberflächengruppen, die in beiden Stoffsysteme aus der Steigung von x_1^s berechnet wurden. In diesem Fall zeigen 3 Aktivkohlen Übereinstimmungen im Bereich des experimentellen Fehlers. Insgesamt zeigen alle Kohlen gut Übereinstimmungen. Die Abweichungen zwischen den beiden Stoffsystemen liegen dabei überwiegend unterhalb von ± 0.08 . Tabelle 4-3 zeigt die numerischen Ergebnisse.

Tabelle 4-3: Vergleich der aromatischen und polaren Oberflächengruppen in den binären Stoffsysteme Toluol+Methylcyclohexan (Index 1) und Toluol+Aceton (Index 3) durch Anwendung von Verteilungsregel 1 auf beide Stoffsysteme

Aktivkohle	Oberflächengruppen							
	$x_{\pi,1}$	$x_{\pi,3}$	$ (x_{\pi,1}-x_{\pi,3}) $	$\Delta x_{\pi,1}+\Delta x_{\pi,3}$	$x_{p,1}$	$x_{p,3}$	$ (x_{p,1}-x_{p,3}) $	$\Delta x_{p,1}+\Delta x_{p,3}$
CASPF	0.23	0.11	0.12	0.05	0.77	0.66	0.11	0.04
GAC 830	0.41	0.36	0.05	0.08	0.57	0.53	0.04	0.06
GCN 830	0.57	0.47	0.10	0.10	0.39	0.42	0.03	0.08
SA Plus	0.25	0.22	0.03	0.05	0.72	0.67	0.05	0.04
A Supra USP	0.37	0.39	0.02	0.05	0.61	0.53	0.08	0.05
ROX 0.8	0.49	0.47	0.02	0.09	0.49	0.43	0.06	0.09
CGP Super	0.26	0.13	0.13	0.03	0.74	0.68	0.06	0.02
Hydrodarco B	0.30	0.22	0.08	0.09	0.66	0.59	0.07	0.06
C Gran	0.24	0.11	0.13	0.04	0.76	0.71	0.05	0.03

Es ist interessant zu bemerken, dass die Bestimmung der aromatischen Oberflächengruppen bei den mit Wasserdampf aktivierten Aktivkohlen in der Regel deutlich zuverlässiger ist als bei den mit Phosphorsäure aktivierten Aktivkohlen. Der Einfluss von sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen auf die Kapazität einer Aktivkohle bezüglich polarer Adsorptive wurde bereits in der Literatur diskutiert [21,74]. Ein hoher Gehalt an Sauerstoff erhöht für gewöhnlich die Kapazität einer Aktivkohle für polare Adsorptive. Dieser Effekt wurde auch in den vorangegangenen Kapiteln beobachtet. Es ist daher anzunehmen, dass ein hoher Gehalt an Sauerstoff mit einem erhöhten Anteil an polaren Oberflächengruppen einhergeht.

Für die obigen Ergebnisse bedeutet das, dass Toluol bei Abwesenheit einer größeren Zahl von polaren Oberflächengruppen etwa den gleichen Anteil an Oberflächengruppen besetzt, unabhängig davon, ob die zweite Komponente Methylcyclohexan oder Aceton ist. Wenn mehr polare Oberflächengruppen auf einer Kohle vorhanden sind ändert sich dies. Der Anteil der Oberflächengruppen an die Toluol bindet verringert sich, wenn Aceton die zweite Komponente ist. Dies deutet darauf hin, dass Aceton stärker um die polaren Oberflächengruppen konkurriert als es Methylcyclohexan tut. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass das permanente Dipolmoment des Acetons zu stärkeren Bindungskräften führt als die induzierten Dipol-Dipol-Kräfte zwischen einer polaren Oberflächengruppe und Methylcyclohexan. Es bedeutet auch, dass $x_{\text{Toluol}}^{\text{SG}}$ möglicherweise

nicht ausschließlich aromatische Oberflächengruppen enthält, sondern auch einen Anteil an polaren Oberflächengruppen.

Ein Vergleich der Molenbrüche der unpolaren Oberflächengruppen in den Stoffsystemen Toluol+Methylcyclohexan und Toluol+Aceton zeigt weniger gute Übereinstimmungen als die polaren und aromatischen Oberflächengruppen (Tabelle 4-4). Der experimentelle Fehler kann die Abweichungen zwischen den beiden Stoffsystemen nicht erklären.

Aufgrund der Ambivalenz mancher Verteilungsregeln, zum Beispiel bei der Vorhersage der Selektivität des Probemoleküls Aceton zu den aromatischen Oberflächengruppen, sind Abweichungen zwischen den Oberflächengruppen, die aus verschiedenen Stoffsystemen berechnet wurden, zu erwarten. Über die experimentellen Fehler hinaus wird daher eine Abweichung von ± 0.10 als vernünftige Übereinstimmung akzeptiert. 5 von 9 Aktivkohlen liegen innerhalb dieses Rahmens. Wieder zeigen die mit Phosphorsäure aktivierten Kohlen höhere Abweichungen als die mit Wasserdampf aktivierten. Insgesamt führt die Verteilungsregel 1 zu guten Übereinstimmungen zwischen den Stoffsystemen Toluol+Methylcyclohexan und Toluol+Aceton.

Tabelle 4-4: Vergleich der unpolaren Oberflächengruppen in den binären Stoffsysteme Toluol+Methylcyclohexan (Index 1) und Toluol+Aceton (Index 3) durch Anwendung von Verteilungsregel 1 auf beide Stoffsysteme

Aktivkohle	Oberflächengruppen			
	$x_{up,1}$	$x_{up,3}$	$ (x_{up,1}-x_{up,3}) $	$\Delta x_{up,1} + \Delta x_{up,3}$
CASPF	0.00	0.23	0.23	0.01
GAC 830	0.02	0.11	0.09	0.02
GCN 830	0.05	0.11	0.06	0.02
SA Plus	0.03	0.11	0.08	0.02
A Supra USP	0.02	0.08	0.06	0.01
ROX 0.8	0.02	0.10	0.08	0.02
CGP Super	0.00	0.19	0.19	0.01
Hydrodarco B	0.04	0.19	0.15	0.03
C Gran	0.00	0.18	0.18	0.01

Für das Stoffsystem Toluol+Methylcyclohexan wurden in Kapitel 2.6.5 noch weitere Verteilungsregeln ausgewählt. Die Anwendung dieser führt jedoch zu schlechteren Ergebnissen. Aufgrund der geringen Werte von $x_{\text{Methylcyclohexan}}^{\text{SG}}$ führen die Verteilungsregeln

3 und 11 zu kaum veränderten Resultaten, wenn die Verteilungsregel 1 für Toluol+Aceton beibehalten wird. Wendet man Verteilungsregel 2 auf Toluol+Aceton an, so ergibt sich nur noch eine geringe Zahl an Übereinstimmungen zwischen den beiden Stoffsystemen. Insgesamt ergibt die Wahl der Verteilungsregel 1 die meisten Übereinstimmungen und damit das konsistenteste Ergebnis.

Vergleich der Stoffsysteme Aceton+Methylcyclohexan und Toluol+Aceton

Sowohl Aceton+Methylcyclohexan als auch Toluol+Aceton beinhalten die polare Komponente Aceton. Ein Vergleich der polaren Oberflächengruppen, die aus diesen beiden Stoffsystemen berechnet wurden, wird deshalb am interessantesten sein.

Nur zwei Verteilungsregeln (1 und 5) wurden für das Stoffsystem Aceton+Methylcyclohexan aufgestellt. Mit diesen können polare Oberflächengruppen berechnet werden, entweder aus x_{12}^{SG} , oder x_{Aceton}^{SG} . Im Stoffsystem Toluol+Aceton erlauben die Verteilungsregeln 1 und 2 polare Oberflächengruppen zu berechnen, entweder aus x_{12}^{SG} oder aus $x_{Methylcyclohexan}^{SG}$. Aus den zwei Verteilungsregeln für jedes Stoffsystem ergeben sich insgesamt 4 Kombinationsmöglichkeiten. Von diesen führen nur 2 zu einer größeren Zahl an Übereinstimmungen. Eine Kombination besteht aus Verteilungsregel 5 für Aceton+Methylcyclohexan und Verteilungsregel 1 für Toluol+Aceton. Die andere Möglichkeit ist Verteilungsregel 1 für Aceton+Methylcyclohexan und Verteilungsregel 2 für Toluol+Aceton zu wählen (s. Tabelle 4-5).

Tabelle 4-5: Verteilungsregeln für den Vergleich der Stoffsysteme Aceton+Methylcyclohexan und Toluol+Aceton

Binäres Stoffsystem	Verteilungsregel	x_1^{SG}	x_2^{SG}	x_{12}^{SG}
Aceton(1)+Methylcyclohexan(2)	Regel 1	π	up	p
	Regel 5	p	up	π
Toluol(1)+Aceton(2)	Regel 1	π	up	P
	Regel 2	π	p	up

Tabelle 4-6 vergleicht die verschiedenen Verteilungsregeln. Nur 7 Aktivkohlen können verglichen werden, da für GCN 830, Hydrodarco B und SXRO in jeweils einem der beiden Stoffsysteme kein linearer Bereich von x_i^s mit $x_{12}^{SG} \neq 0$ gefunden werden konnte. Hier lagen Bereiche mit $x_{12}^{SG} = 0$ vor.

Wie die Ergebnisse zeigen führen beide Kombinationen von Verteilungsregel zu konsistenten Ergebnissen. Jedoch unterscheiden sie sich stark in ihrem numerischen Wert. Die Kombination II aus Tabelle 4-6 führt zu deutlich geringeren Molenbrüchen als die Kombination I. In beiden Fällen liegen bei zwei Aktivkohlen die Abweichungen innerhalb des experimentellen Fehlers.

Tabelle 4-6: Vergleich polarer Oberflächengruppen in den Stoffsystemen Aceton+Methylcyclohexan (Index 2) und Toluol+Aceton (Index 3), I: Verteilungsregel 5 (Aceton+Methylcyclohexan) und Verteilungsregel 1 (Toluol+Aceton), II: Verteilungsregel 1 (Aceton+Methylcyclohexan) und Verteilungsregel 2 (Toluol+Aceton)

Aktivkohle	Oberflächengruppen							
	I				II			
	$x_{p,2}$	$x_{p,3}$	$ (x_{p,2}-x_{p,3}) $	$\Delta x_{p,2}+\Delta x_{p,3}$	$x_{p,2}$	$x_{p,3}$	$ (x_{p,2}-x_{p,3}) $	$\Delta x_{p,2}+\Delta x_{p,3}$
CASPF	0.63	0.66	0.03	0.05	0.20	0.23	0.03	0.02
GAC 830	0.50	0.53	0.03	0.04	0.11	0.11	0.00	0.05
SA Plus	0.55	0.67	0.12	0.05	0.14	0.11	0.03	0.02
A Supra USP	0.34	0.53	0.19	0.03	0.30	0.08	0.22	0.03
ROX 0.8	0.51	0.43	0.09	0.07	0.06	0.10	0.04	0.05
CGP Super	0.57	0.68	0.11	0.01	0.26	0.19	0.07	0.02
C Gran	0.61	0.71	0.10	0.03	0.22	0.18	0.04	0.02

Durch Anwendung der Verteilungsregeln 5 und 1 wird x_{12}^{SG} aus Aceton+Methylcyclohexan als Molenbruch der polaren Oberflächengruppen interpretiert. Ebenso x_{Aceton}^{SG} aus Toluol+Aceton. Durch die Wahl der Verteilungsregeln 1 und 2 wird x_{Aceton}^{SG} aus Toluol+Aceton und x_{12}^{SG} aus Aceton+Methylcyclohexan als Molenbruch der polaren Oberflächengruppen interpretiert.

Es ist bemerkenswert zu sehen, wie stark x_{Aceton}^{SG} zwischen den beiden Stoffsystemen differiert. Dieser Effekt kann mit einer hohen Affinität des Acetons zu allen Oberflächengruppen erklärt werden und einer generell nur sehr geringen Affinität von Methylcyclohexan. Da ein größerer Anteil von Oberflächengruppen zwischen Toluol und Aceton geteilt wird als zwischen Aceton und Methylcyclohexan, sind die ersteren beiden Moleküle wahrscheinlich ähnlicher in ihrer Selektivität zu den meisten Oberflächengruppen.

Die gezeigten Ergebnisse sprechen für eine Wahl der Verteilungsregel 1 und 2. Hier sind die Abweichungen zwischen den Stoffsystemen geringer. Der Vergleich der Stoffsysteme

Toluol+Methylcyclohexan und Toluol+Aceton jedoch ergab, dass die Verteilungsregel 1 im Stoffsystem Toluol+Aceton zu vielen Übereinstimmungen mit dem Stoffsystem Toluol+Methylcyclohexan führt. Dies gilt für die Verteilungsregel 2 nicht. Mit Hinblick auf dieses Ergebnis erscheint die Wahl der Verteilungsregeln 5 und 1 für den Vergleich der Stoffsysteme Aceton+Methylcyclohexan und Toluol+Aceton sinnvoller. Abbildung 4-19 stellt das Ergebnis dar.

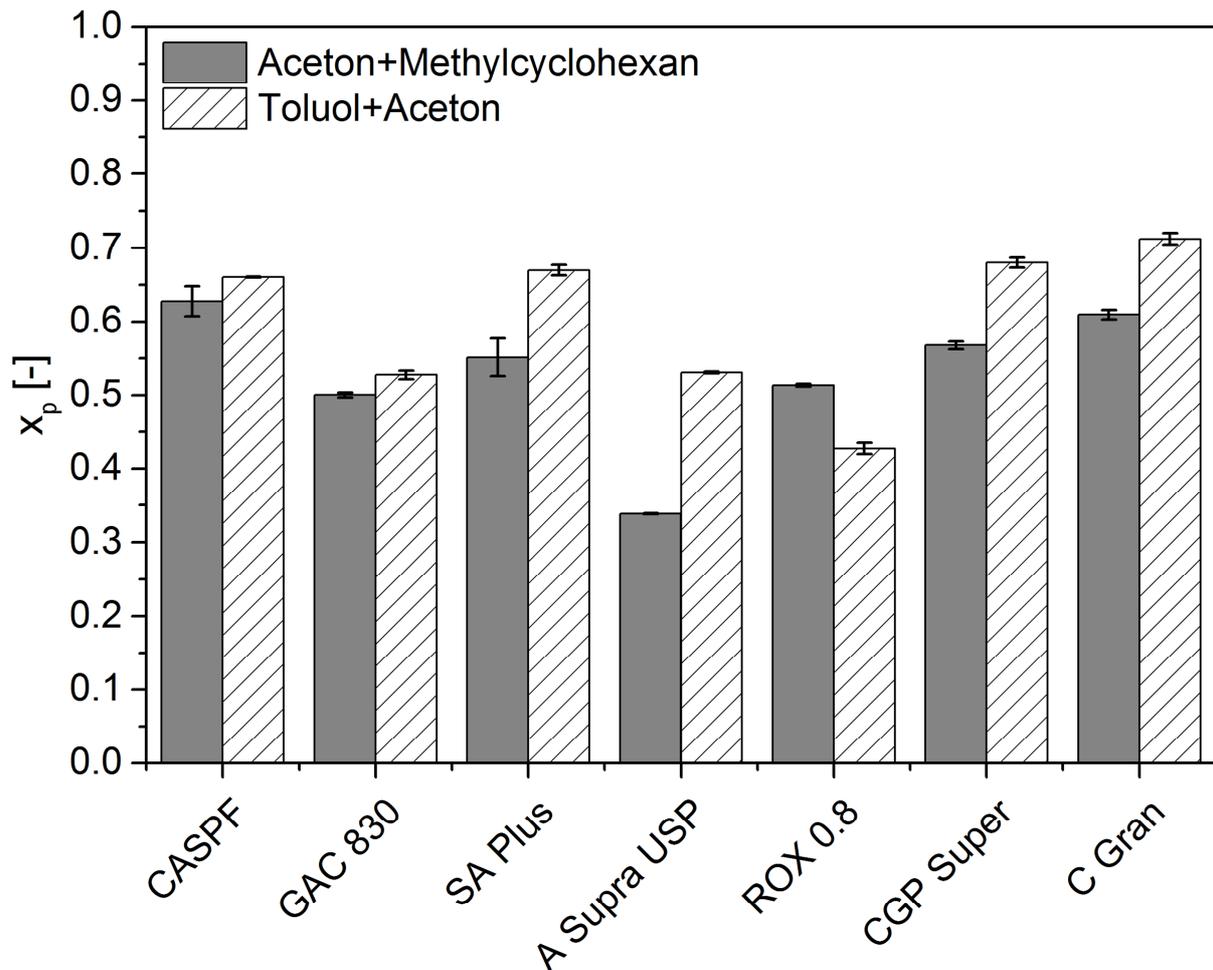


Abbildung 4-19: Vergleich der Molenbrüche der polaren Oberflächengruppen in den binären Stoffsystemen Aceton+Methylcyclohexan und Toluol+Aceton durch Anwendung der Verteilungsregeln 5 (Aceton+Methylcyclohexan) und 1 (Toluol+Aceton)

Abbildung 4-20 und Abbildung 4-21 zeigen die Molenbrüche aromatischer und unpolarer Oberflächengruppen aus dem Vergleich der Stoffsysteme Aceton+Methylcyclohexan und Toluol+Aceton. Tabelle 4-7 zeigt das numerische Ergebnis. Die aromatischen Oberflächengruppen stimmen zwischen den Aktivkohlen GAC 830 und ROX 0.8 nicht überein. Der experimentelle Fehler kann die Abweichungen hier nicht erklären. Dies gilt auch

für die übrigen Kohlen. 3 der Aktivkohlen zeigen Abweichungen im Bereich von ± 0.10 . CGP Super und C Gran liegen nur wenig darüber. Die unpolaren Oberflächengruppen ergeben ein ähnliches Bild. Hier liegen 2 Aktivkohlen im Bereich des Messfehlers und eine innerhalb einer Abweichung von ± 0.10 .

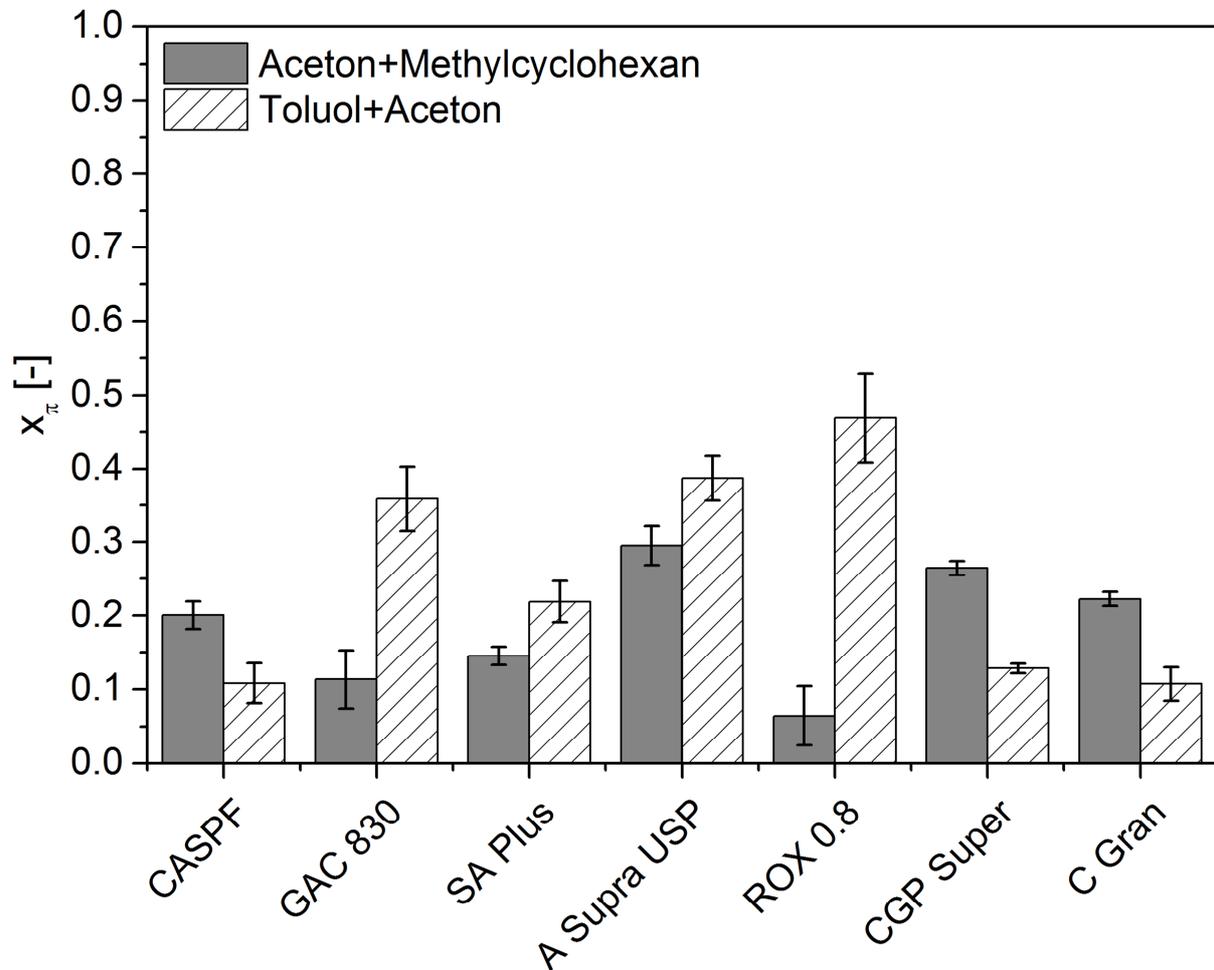


Abbildung 4-20: Vergleich der Molenbrüche der aromatischen Oberflächengruppen in den binären Stoffsystemen Aceton+Methylcyclohexan und Toluol+Aceton durch Anwendung der Verteilungsregeln 5 (Aceton+Methylcyclohexan) und 1 (Toluol+Aceton)

Tabelle 4-7: Vergleich der aromatischen und unpolaren Oberflächengruppen in den Stoffsystemen Aceton+Methylcyclohexan (Verteilungsregel 5, Index 2) und Toluol+Aceton (Verteilungsregel 1, Index 3)

Aktivkohle	Oberflächengruppen							
	$x_{\pi,2}$	$x_{\pi,3}$	$ (x_{\pi,2}-x_{\pi,3}) $	$\Delta x_{\pi,exp,2+3}$	$x_{up,2}$	$x_{up,3}$	$ (x_{up,2}-x_{up,3}) $	$\Delta x_{up,exp,2+3}$
CASPF	0.20	0.11	0.09	0.05	0.17	0.23	0.06	0.01
GAC 830	0.11	0.36	0.25	0.08	0.39	0.11	0.28	0.05
SA Plus	0.14	0.22	0.08	0.04	0.30	0.11	0.19	0.02
A Supra USP	0.30	0.39	0.09	0.06	0.37	0.08	0.29	0.03
ROX 0.8	0.06	0.47	0.41	0.10	0.42	0.10	0.32	0.05
CGP Super	0.26	0.13	0.13	0.02	0.17	0.19	0.02	0.02
C Gran	0.22	0.11	0.11	0.03	0.17	0.18	0.01	0.02

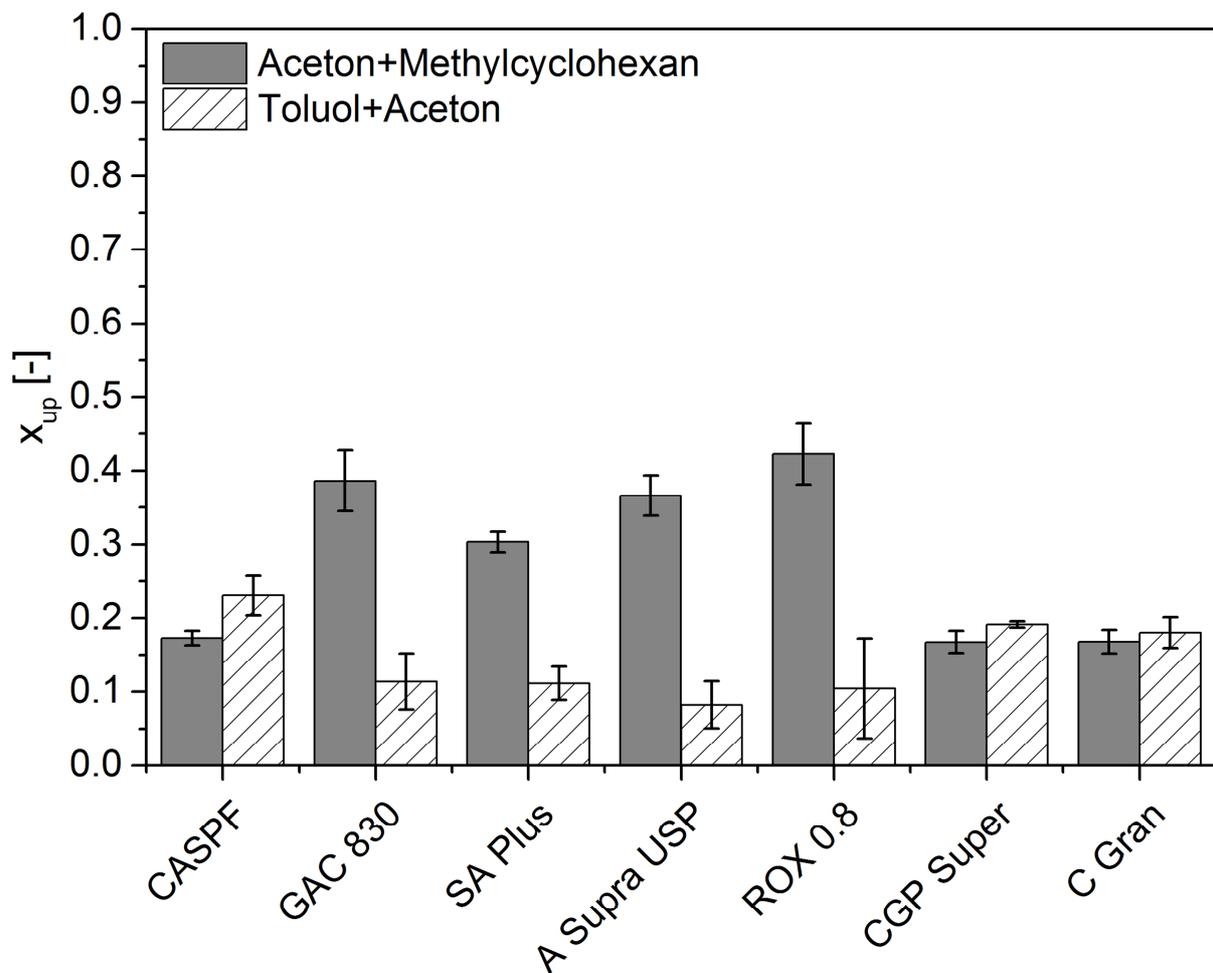


Abbildung 4-21: Vergleich der Molenbrüche der unpolaren Oberflächengruppen in den binären Stoffsystemen Aceton+Methylcyclohexan und Toluol+Aceton durch Anwendung der Verteilungsregeln 5 (Aceton+Methylcyclohexan) und 1 (Toluol+Aceton)

Vergleich der Stoffsysteme Toluol+Methylcyclohexan und Aceton+Methylcyclohexan

Die Stoffsysteme Toluol+Methylcyclohexan und Aceton+Methylcyclohexan beinhalten beide die unpolare Komponente Methylcyclohexan und versprechen daher eine genau Bestimmung der Molenbrüche unpolaren Oberflächengruppen zuzulassen. Jedoch wurden die Molenbrüche der unpolaren Oberflächengruppen bereits in den vorigen Abschnitten berechnet und durch die Vergleiche der Stoffsysteme Toluol+Methylcyclohexan / Toluol+Aceton und Aceton+Methylcyclohexan / Toluol+Aceton berechnet bereits sinnvolle Verteilungsregeln für Toluol+Methylcyclohexan und Aceton+Methylcyclohexan gefunden. Ein neuerlicher Vergleich dieser Stoffsysteme führt nur zu den bereits gezeigten Ergebnissen. Auf eine ausführliche Darstellung wird daher verzichtet.

Aktivkohlen mit $x_{12}^{SG} = 0$

In nur wenigen Fällen wurden Messungen beobachtet, bei denen die Anwendung eines Oberflächenphasenmodell ergibt, dass keine Oberflächengruppen zwischen den Probemolekülen geteilt werden, d.h. $x_{12}^{SG} = 0$. Im Stoffsystem Toluol+Methylcyclohexan traten keine solchen Fälle auf. Für die übrigen beiden Stoffsysteme werden die Ergebnisse mit den Verteilungsregeln aus Tabelle 4-8 interpretiert.

Tabelle 4-8: Verteilungsregeln für den Vergleich von Messungen mit $x_{12}^{SG} = 0$

Binäres Stoffsystem	Verteilungsregel	x_1^{SG}	x_2^{SG}	x_{12}^{SG}
Aceton(1)+Methylcyclohexan(2)	Regel D	$\pi+p$	up	0
Toluol(1)+Aceton(2)	Regel A	π	p+up	0

Wie Tabelle 4-9 zeigt findet sich im Stoffsystem Toluol+Aceton nur eine Aktivkohle mit $x_{12}^{SG} = 0$. Ein Vergleich der Aktivkohlen ist daher nicht möglich ist. Es ist zu beobachten, dass der Molenbruch der aromatischen Oberflächengruppen von $x_\pi = 0.73$ bei SXRO ähnlich zu den Ergebnissen aus den vorigen Abschnitten ist.

Das Stoffsystem Aceton+Methylcyclohexan ergibt mehr Vergleichsmöglichkeiten. Daten der vorigen Abschnitte zeigen, dass die Aktivkohlen mit dem höchsten Anteil und dem niedrigsten Molenbruch von polaren und aromatischen Oberflächengruppen jeweils um etwa 0.30 auseinanderliegen. In Tabelle 4-9 liegt diese Differenz nur bei 0.14. Die Auswertung der Messungen mit $x_{12}^{SG} = 0$ führt also zu einer geringeren Auflösung der Oberflächengruppen. Vergleicht man die Summe der aromatischen und polaren Oberflächengruppen aus Tabelle 4-9 mit der Summe der aromatischen und polaren Oberflächengruppen gebildet aus den

Ergebnissen von Tabelle 4-3 und Tabelle 4-6, so fällt auf, dass die Tabelle 4-9 deutlich andere Ergebnisse angibt. Diese Abweichung kann gegenwärtig nicht erklärt werden.

Tabelle 4-9: Molenbrüche der Oberflächengruppen berechnet für Stoffsysteme mit $x_{12}^{SG} = 0$

Aktivkohle	Binäres Stoffsystem / Oberflächengruppen			
	Aceton+Methylcyclohexan		Toluol+Aceton	
	$x_{\pi+p}$	x_{up}	x_{π}	x_{p+up}
GAC 830	0.57	0.43		
GCN 830	0.61	0.39		
ROX 0.8	0.55	0.45		
SXRO	0.69	0.31	0.73	0.27
Hydrodarco B	0.65	0.35		

Es erscheint wahrscheinlich, dass die Resultate aus den vorigen Abschnitten realistischere Verteilungen der Oberflächengruppen angeben. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die vorigen Ergebnisse auf dem Vergleich dreier Stoffsysteme basieren und nicht nur auf einem. In Tabelle 4-9 können die Molenbrüche der Oberflächengruppen zum Teil auch nur als Summe über mehrere Arten von Oberflächengruppen angegeben werden. Da für die Simulation der Exzessisothermen jedoch die Molenbrüche aller Oberflächengruppen einzeln benötigt werden ist dies für das weitere Vorgehen nicht hilfreich.

Festlegung der Oberflächengruppen für alle Aktivkohlen

Fasst man die bisherigen Ausführungen des Kapitels zusammen, so lässt sich sagen, dass es hilfreicher ist x_i^S an einer Stelle auszuwerten an der gilt: $x_{12}^{SG} \neq 0$. Insgesamt zeigte sich, dass die Bestimmung der polaren und aromatischen Oberflächengruppen etwas zuverlässiger war als die der unpolaren Oberflächengruppen. Dieses Ergebnis wurde gefunden indem die Verteilungsregel 1 auf die Stoffsysteme Toluol+Methylcyclohexan und Toluol+Aceton angewendet wurde. Im Stoffsystem Aceton+Methylcyclohexan führte die Verteilungsregel 5 zu den konsistentesten Ergebnissen. Da polare, unpolare und aromatische Oberflächengruppen aus jedem der drei Stoffsysteme berechnet werden können, werden Mittelwerte gebildet, um die Verteilung der Oberflächengruppen für jede Aktivkohle festzulegen. Hierzu werden die Daten aus Tabelle 4-3, Tabelle 4-4, Tabelle 4-6 und Tabelle 4-7 herangezogen.

Die Bestimmung der aromatischen Oberflächengruppen war am konsistentesten mit den Stoffsystemen Toluol+Methylcyclohexan und Toluol+Aceton möglich. Daher wird ein Mittelwerte der aromatischen Oberflächengruppen dieser beiden Stoffsysteme für weitere Berechnung (s. Tabelle 4-10).

Alle drei binären Stoffsysteme ergaben etwa die gleichen Molenbrüche der polaren Oberflächengruppen. Hier kann ein Mittelwert aus allen drei Stoffsystemen verwendet werden. Da die Bestimmung der unpolaren Oberflächengruppen insgesamt am schwierigsten war, werden diese aus der Schließbedingung (Gleichung (4-8)) berechnet, so dass die Summe der Molenbrüche aller Oberflächengruppen 1 ist. Die Verteilung der Oberflächengruppen für jede Aktivkohle ist in Tabelle 4-11 angegeben.

$$x_{\pi} + x_p + x_{up} = 1 \quad (4-8)$$

Tabelle 4-10: Verteilungsregeln für Tabelle 4-11

Binäres Stoffsystem	Verteilungsregel	x_1^{SG}	x_2^{SG}	x_{12}^{SG}	Det. ¹
Toluol(1)+Methylcyclohexan(2)	Regel 1	π	up	p	x_{π}, x_p
Aceton(1)+Methylcyclohexan(2)	Regel 5	p	up	π	x_p
Toluol(1)+Aceton(2)	Regel 1	π	up	p	x_{π}, x_p

¹Die in dieser Spalte angegebenen Molenbrüche von Oberflächengruppen wurden aus dem jeweiligen Stoffsystem verwendet, um die Mittelwerte für Tabelle 4-11 zu berechnen

Tabelle 4-11: Verteilung der aromatischen, polaren und unpolaren Oberflächengruppen an 10

Aktivkohle	Oberflächengruppen		
	x_{π}	x_p	x_{up}
CASPF	0.17	0.69	0.14
GAC 830	0.38	0.53	0.09
GCN 830	0.52	0.40	0.08
SA Plus	0.24	0.65	0.11
A Supra USP	0.38	0.49	0.13
ROX 0.8	0.48	0.48	0.04
CGP Super	0.19	0.66	0.15
SXRO	0.61	0.50	-0.11
Hydrodarco B	0.26	0.62	0.12
C Gran	0.17	0.69	0.14

Die Ergebnisse repräsentieren die Oberflächenchemie der Aktivkohlen. Aktivkohlen mit hohem Gehalt an Sauerstoff zeigen die größten Werte von x_p und kleine Werte von x_π . Dies trifft nur auf die Kohle SA Plus nicht zu, deren hoher Anteil an polaren Oberflächengruppen nicht durch den Sauerstoffgehalt der Aktivkohle erklärt werden kann. Die Berechnungsmethode ist nur bei einer Aktivkohle nicht erfolgreich: SXRO. Hier ergibt sich ein negativer Wert von x_{up} .

Vergleicht man x_p mit den Ergebnissen aus der Elementaranalyse der Aktivkohlen so überrascht der hohe Anteil an polaren Oberflächengruppen. Der Massenanteil des Sauerstoffs lässt zunächst einen deutlich geringeren Anteil an polaren Oberflächengruppen vermuten. Im Kapitel 4.1 wurde bereits darauf hingewiesen, dass möglicherweise nicht der gesamte in der Aktivkohle enthaltene Kohlenstoff auch an der inneren Oberfläche liegt. Der hohe Anteil an polaren Oberflächengruppen kann dadurch erklärt werden, dass die Zusammensetzung der inneren Oberfläche von der Zusammensetzung der gesamten Aktivkohle abweicht.

4.3.3 Anwendung des Multischichtmodells

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Charakterisierungsexperimente der Aktivkohlen diskutiert, die aus der Anwendung des Multischichtmodells als Oberflächenphasenmodell resultieren. Für die Anwendung dieses Modells muss die Zahl der Schichten, k , festgelegt werden, aus denen die adsorbierte Phase besteht. Dabei wird k genau so festgelegt, dass die Steigung der Linearisierung von x_i^s verschwindet, also $x_{12}^{SG} = 0$ wird.

Abbildung 4-22 zeigt einige Beispiele zur Anwendung des Multischichtmodells. Durch Änderung des Wertes von k lassen sich verschiedene Verläufe von x_i^s erzeugen. Dabei sind Verläufe bei denen x_i^s mit steigendem x_i^b abfällt physikalisch nicht sinnvoll, da in diesen Fällen x_{12}^{SG} negativ ist. Negative Molenbrüche der Oberflächengruppen sind nicht interpretierbar. Wählt man k so, dass x_{12}^{SG} verschwindet, so ist die minimale Zahl an Schichten gefunden für die sich gerade physikalisch sinnvolle Molenbrüche der Oberflächengruppen finden lassen. Das Multischichtmodell stellt daher eine Art Minimalabschätzung der Ausdehnung der adsorbierten Phase dar. Im Gegensatz dazu stellt das Porenfüllungsmodell eher eine Maximalabschätzung dar.

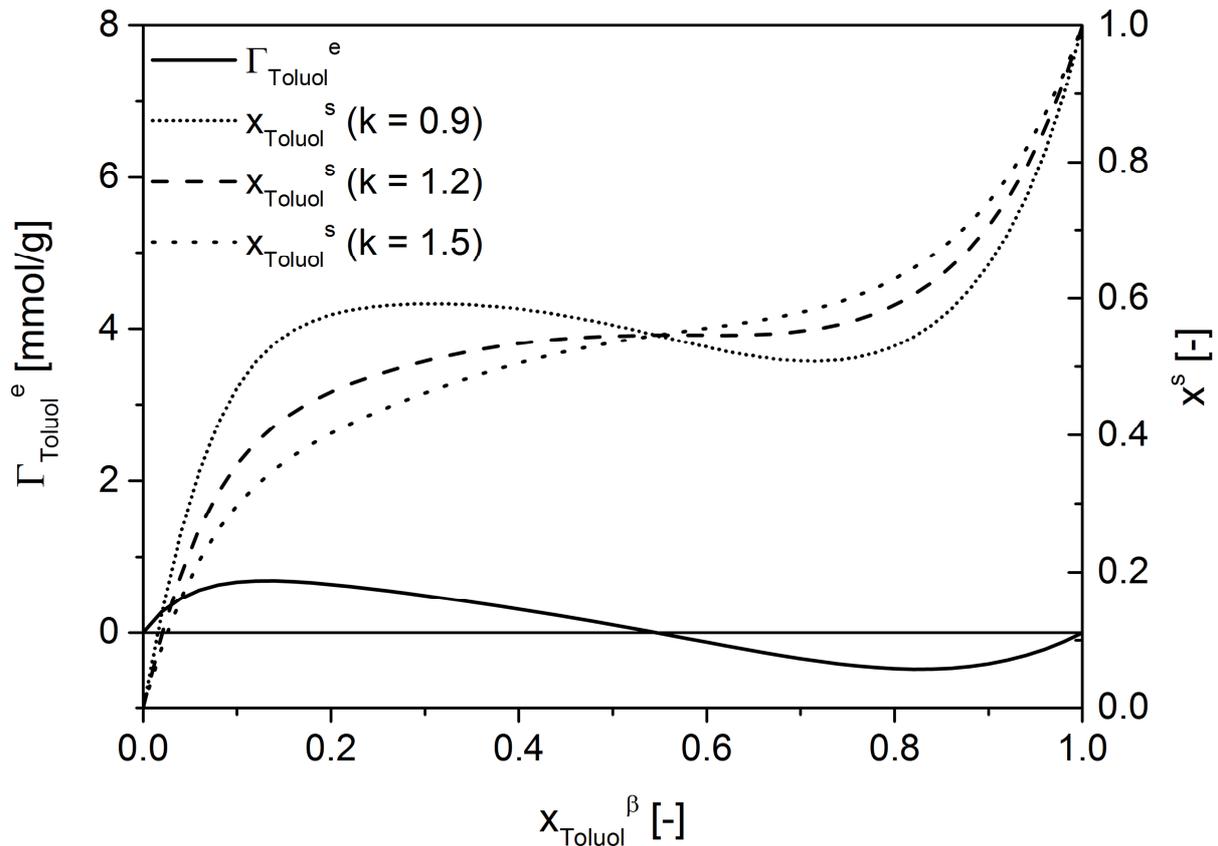


Abbildung 4-22: Beispiele für die Anwendung des Multischichtmodells an der Aktivkohle Hydrodarco B im Stoffsystem Toluol+Aceton

Die Diskussion der Verteilungsregeln ergab nur eine mögliche Regel zur Auswertung der Stoffsysteme Aceton+Methylcyclohexan und Toluol+Aceton, im Stoffsystem Toluol+Methylcyclohexan hingegen 4 (Tabelle 4-12). Dadurch ergeben sich eindeutige Verteilungen der Oberflächengruppen in den Stoffsystemen Aceton+Methylcyclohexan und Toluol+Aceton. Diese werden zur Bestimmung der Konsistenz mit den verschiedenen Ergebnissen aus dem Stoffsystem Toluol+Methylcyclohexan verglichen (s. Tabelle 4-13).

Tabelle 4-12: Verteilungsregeln zur Diskussion des Multischichtmodells

Binäres Stoffsystem	Verteilungsregel	x_1^{SG}	x_2^{SG}	x_{12}^{SG}
Toluol(1)+Methylcyclohexan(2)	Regel A	π	p+up	0
	Regel D	$\pi+p$	up	0
	Regel E	$\pi+up$	up	0
	Regel H	$\pi+p+up$	0	0
Aceton(1)+Methylcyclohexan(2)	Regel D	$\pi+p$	up	0
Toluol(1)+Aceton(2)	Regel A	π	p+up	0

Tabelle 4-13: Bestimmung der Molenbrüche der Oberflächengruppen mittels Multischichtmodell

Aktivkohle	Binäres Stoffsystem / Oberflächengruppen							
	Ace+MeCH		Tol+Ace		Tol+MeCH			
	$x_{\pi+p}$	x_{up}	x_{π}	x_{p+up}	$x_{p,Regel A}$	$x_{p,Regel D}$	$x_{p,Regel E}$	$x_{p,Regel H}$
CASPF	0.78	0.22	0.32	0.68	-0.19	0.67	0.02	0.46
GAC 830	0.57	0.43	0.75	0.25	-0.37	0.19	0.05	-0.23
GCN 830	0.59	0.41	0.78	0.22	-0.33	0.14	0.07	-0.26
SA Plus	0.65	0.35	0.66	0.34	-0.27	0.26	0.08	-0.10
A Supra USP	0.50	0.50	0.81	0.19	-0.45	0.13	0.05	-0.37
ROX 0.8	0.55	0.45	0.81	0.19	-0.40	0.15	0.04	-0.29
CGP Super	0.77	0.23	0.40	0.60	-0.20	0.59	0.02	0.38
SXRO	0.63	0.37	0.73	0.27	-0.29	0.20	0.07	-0.17
Hydrodarco B	0.64	0.36	0.55	0.45	-0.22	0.34	0.12	-0.01
C Gran	0.78	0.22	0.37	0.63	-0.19	0.62	0.01	0.41

Beim Vergleich der Stoffsysteme ist zu beachten, dass ein Vergleich von nur zwei Stoffsystemen, wie etwa Aceton+Methylcyclohexan und Toluol+Aceton, keine Aussage über die Konsistenz der Verteilungsregeln zulässt. Die genannten beiden Stoffsysteme erlauben direkt die Bestimmung der Molenbrüche der aromatischen und unpolaren Oberflächengruppen. Mit den aromatischen Oberflächengruppen aus dem Stoffsystem Toluol+Aceton können die fehlenden polaren Oberflächengruppen aus dem Stoffsystem Aceton+Methylcyclohexan berechnet werden ($x_{\pi+p, Ace+MeCH} - x_{\pi, Tol+Ace} = x_p$). Anschließend ist ein Konsistenztest denkbar, indem die drei Sorten Oberflächengruppen aufsummiert werden. Jedoch ergibt dieser Vergleich immer das Ergebnis 1, da die Summe der Achsenabschnitte ($x_1^{SG} + x_2^{SG}$) innerhalb eines Stoffsystems immer gleich 1 ist (Gleichung (4-10)).

$$x_p = x_{\pi+p, Ace+MeCH} - x_{\pi, Tol+Ace} \quad (4-9)$$

$$\begin{aligned}
 & x_{up, Ace+MeCH} + x_{\pi, Tol+Ace} + x_p \\
 &= x_{up, Ace+MeCH} + x_{\pi, Tol+Ace} + x_{\pi+p, Ace+MeCH} - x_{\pi, Tol+Ace} \\
 &= x_{up, Ace+MeCH} + x_{\pi+p, Ace+MeCH} = x_{1, Ace+MeCH}^{SG} + x_{2, Ace+MeCH}^{SG} \\
 &= 1
 \end{aligned} \quad (4-10)$$

Ein Konsistenztest der berechneten Oberflächengruppen muss daher alle drei Stoffsysteme gleichzeitig umfassen. Es ist möglich den fehlenden Molenbruch der polaren Oberflächengruppen aus dem Stoffsystem Toluol+Methylcyclohexan zu berechnen. Zum Beispiel kann mit den unpolaren Gruppen aus Aceton+Methylcyclohexan und Regel D der Molenbruch der polaren Oberflächengruppen aus Toluol+Methylcyclohexan und Regel A berechnet werden. Insgesamt ergeben die gewählten Verteilungsregeln so 4 Möglichkeiten, um aus Toluol+Methylcyclohexan mit Hilfe der übrigen beiden Stoffsysteme den Molenbruch der polaren Oberflächengruppen zu berechnen (Tabelle 4-13). Der Konsistenztest der Verteilungsregeln besteht nun darin die Molenbrüche der polaren, unpolaren und aromatischen Oberflächengruppen aus allen drei Stoffsystemen aufzusummieren. Dabei entstammt der Molenbruch der aromatischen Oberflächengruppen dem Stoffsystem Toluol+Aceton, der Molenbruch der unpolaren Oberflächengruppen dem Stoffsystem Aceton+Methylcyclohexan und der Molenbruch der polaren Oberflächengruppen dem Stoffsystem Toluol+Methylcyclohexan.

Wie Tabelle 4-13 zeigt führen die meisten Verteilungsregeln im Stoffsystem Toluol+Methylcyclohexan nicht zu sinnvoll interpretierbaren Molenbrüchen der polaren Oberflächengruppen. Regel A und H ergeben überwiegend negative Molenbrüche. Ausgenommen hiervon sind lediglich die mit Phosphorsäure aktivierten Aktivkohlen CASPF, CGP Super und C Gran bei Anwendung der Regel H. Einzig bei diesen drei Aktivkohlen ergeben die Molenbrüche der unpolaren und aromatischen Oberflächengruppen aus den Stoffsystemen Aceton+Methylcyclohexan und Toluol+Aceton in der Summe nicht bereits einen Wert größer als 1. An diesen besonders polaren Aktivkohlen besetzen Toluol und Methylcyclohexan in Konkurrenz zu Aceton daher einen geringeren Anteil der Oberflächengruppen als an den unpolaren Aktivkohlen. Auch dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass Aceton deutlich bevorzugt an die polaren Oberflächengruppen bindet.

Wendet man im Stoffsystem Toluol+Methylcyclohexan die Verteilungsregel E an, so ergeben sich für alle Aktivkohlen etwa gleiche Anteile an polaren Oberflächengruppen. Die Verteilung des Sauerstoffgehalts der Aktivkohlen wird durch dieses Ergebnis nicht reflektiert. Am interessantesten erscheinen die Ergebnisse, die aus Toluol+Methylcyclohexan Regel D berechnet werden können. Hier zeigen sich deutlich verschiedene Molenbrüche der polaren Oberflächengruppen. Auch ist der Anteil der polaren Oberflächengruppen bei den polaren Aktivkohlen am größten und bei den nur wenig polaren Aktivkohlen klein. Dieses Ergebnis scheint die Oberflächenchemie der Aktivkohlen am besten zu repräsentieren. Die dabei

angenommene Selektivität der Probemoleküle ähnelt den Annahmen aus den vorangegangenen Kapiteln.

Tabelle 4-14: Verteilung der Oberflächengruppen an allen Aktivkohlen berechnet aus dem Multischichtmodell, verwendet wurde Verteilungsregel D im Stoffsystem Toluol+Methylcyclohexan und Aceton+Methylcyclohexan, und Verteilungsregel A im Stoffsystem Toluol+Aceton

Aktivkohle	Oberflächengruppen								
	x_π	x_p	x_{up}	Σx_i	$\Sigma \Delta x_i$	$x_{\pi,norm}$	$x_{p,norm}$	$x_{up,norm}$	
CASPF	0.32	0.67	0.22	1.21	0.15	0.26	0.56	0.18	
GAC 830	0.75	0.19	0.43	1.37	0.22	0.55	0.14	0.31	
GCN 830	0.78	0.14	0.41	1.33	0.19	0.58	0.11	0.31	
SA Plus	0.66	0.26	0.35	1.63	0.22	0.52	0.20	0.28	
A Supra USP	0.81	0.13	0.50	1.44	0.19	0.56	0.09	0.35	
ROX 0.8	0.81	0.15	0.45	1.41	0.21	0.57	0.11	0.32	
CGP Super	0.40	0.59	0.23	1.22	0.17	0.33	0.48	0.19	
SXRO	0.73	0.20	0.37	1.30	0.22	0.56	0.15	0.29	
Hydrodarco B	0.55	0.34	0.36	1.25	0.11	0.44	0.27	0.29	
C Gran	0.37	0.62	0.22	1.21	0.03	0.31	0.51	0.18	

Tabelle 4-14 stellt die Verteilung der Molenbrüche der Oberflächengruppen berechnet aus dem Multischichtmodell an allen Aktivkohlen dar. Es zeigt sich, dass sich überwiegend keine konsistenten Ergebnisse ergeben. Die Summe der Molenbrüche aller Oberflächengruppen weicht deutlich von 1 ab. Nur in wenigen Fällen, wie etwa bei CASPF und CGP Super, liegt diese Abweichung in der gleichen Größenordnung wie der experimentelle Fehler. Es fällt auch auf, dass die Unsicherheit in der Bestimmung der Molenbrüche deutlich größer ist als bei Anwendung des Porenfüllungsmodells. Das Multischichtmodell führt damit insgesamt zu wenig konsistenten Ergebnissen.

Um die Ergebnisse dennoch weiter verwenden zu können, können die Molenbrüche der Oberflächengruppen normiert werden, so dass sie in der Summe 1 ergeben (Gleichung (4-11), Tabelle 4-14). So ergibt sich eine physikalisch sinnvolle Verteilung der Molenbrüche der Oberflächengruppen für jede Aktivkohle. Diese Ergebnisse sind deswegen interessant, weil das Multischichtmodell trotz der geringen Konsistenz der Ergebnisse zu einer feineren Auflösung der polaren Oberflächengruppen führt als das Porenfüllungsmodell. Beim

Porenfüllungsmodell lag eine Differenz von etwa 0.30 zwischen der Kohle mit dem größten und der mit dem kleinsten Molenbruch der polaren Oberflächengruppen. Beim Multischichtmodell findet sich eine Differenz von 0.45 und es gibt Aktivkohlen (z.B. A Supra USP), die nach Multischichtmodell fast keine polaren Oberflächengruppen aufweisen. Dieses Ergebnis korreliert mit dem sehr geringen Sauerstoffgehalt mancher Aktivkohlen. Beim Porenfüllungsmodell liegt der kleinste Molenbruch x_p einer Aktivkohle bei 0.40. Das Multischichtmodell scheint daher die realistischere Verteilung der Oberflächengruppen anzugeben. Im nachfolgenden Kapitel soll weiter untersucht werden inwiefern sich diese Unterschiede in der Modellierung der Adsorptionsisothermen bemerkbar machen.

$$x_{i,norm} = \frac{x_i}{\sum_i x_i} \quad (4-11)$$

5. Simulationsergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Simulationen vorgestellt. Grundlage hierfür bildet das im Kapitel 2.7 vorgestellte thermodynamische Modell und die in Kapitel 4.3 berechneten Verteilungen der Oberflächengruppen. Aus den Ergebnissen der vorangegangenen Kapitel lassen sich einige Fragen ableiten, denen im Laufe dieses Kapitels nachgegangen wird. Diese Fragen sind:

- Wie stark beeinflussen die Wechselwirkungen zwischen Adsorptiven, zwischen Adsorptiven und Oberflächengruppen und zwischen Oberflächengruppen das thermodynamische Gleichgewicht?
- Welchen Einfluss haben Verteilungen der Oberflächengruppen, die mit verschiedenen Oberflächenphasenmodellen berechnet wurden?
- Funktioniert die Simulation besser an mit Wasserdampf oder an mit Säure aktivierten Aktivkohlen?
- Sind die angepassten Wechselwirkungsparameter auf andere Aktivkohlen übertragbar?

5.1 Zahl der Simulationsparameter

Die Simulation der Exzessisothermen setzt voraus, dass Wechselwirkungsparameter zwischen allen beteiligten Komponenten sowohl in der Phase b als auch in der Phase * bekannt sind. Die Parameter werden benötigt, um Aktivitätskoeffizienten in den beiden Phasen zu berechnen. Das verwendete Aktivitätskoeffizientenmodell von Wilson verwendet binäre Wechselwirkungsparameter. Für jedes Paar von Komponenten in einer Phase werden daher 2 Parameter benötigt. Ist die Zahl N der Komponenten in der Phase bekannt, so kann die Zahl der daraus zu bildenden Paare mit Hilfe des Binomialkoeffizienten $\binom{N}{2}$ berechnet werden.

In der Phase b bestehen eindeutig nur Wechselwirkungen zwischen den Komponenten der binären Flüssigkeit. Die Adsorptive eines binären Gemisches bilden hier genau 1 Paar von Komponenten, für das 2 Wechselwirkungsparameter benötigt werden. Aus den 3 Probemolekülen lassen sich insgesamt 3 binäre Mischungen bilden. Es werden daher insgesamt 6 Wechselwirkungsparameter benötigt, um alle Kombinationen in der Phase b abzudecken. In dieser Arbeit werden nur einfache und bekannte Kohlenwasserstoffe benutzt. Die Wechselwirkungsparameter für diese Komponenten sind in der Literatur zu finden und werden von dort übernommen [63-65].

Anders verhält es sich in der Phase *. Hier finden sich nicht nur die Adsorptive sondern auch drei Sorten von Oberflächengruppen. Insgesamt ist die Phase * daher eine Mischung aus 5

Komponenten. Zweifellos bestehen hier Wechselwirkungen zwischen den Oberflächengruppen und den Adsorptiven. Diese Wechselwirkungen werden durch Anpassung der Wechselwirkungsparameter an Messdaten bestimmt. Jedes Probemolekül bildet mit jeder Oberflächengruppe ein Paar von Komponenten, für das 2 Wechselwirkungsparameter angepasst werden müssen. Insgesamt führt das zu 18 benötigten Parametern. Denkbar ist auch, dass sich die Oberflächengruppen untereinander beeinflussen, und, dass die Wechselwirkungsparameter zwischen den Adsorptiven in der Phase b anders sind als in der Phase *. Diese Parameter können ebenfalls durch Anpassung an Messdaten bestimmt werden. Sowohl die Oberflächengruppen, als auch die Probemoleküle in der Phase * bilden jeweils 3 Paare was zu insgesamt 12 zusätzlichen anpassbaren Parametern führt.

Insgesamt können so in der Phase * bis zu 30 Wechselwirkungsparameter angepasst werden. Werden nur die Wechselwirkungen zwischen Adsorptiven und Oberflächengruppen angepasst, so sind 18 Parameter ausreichend. Alle Parameter wurden grundsätzlich simultan an alle gemessenen Exzessisothermen angepasst, d.h. maximal 30 anpassbare Wechselwirkungsparameter sind ausreichend um alle gemessenen Exzessisothermen zu simulieren. Zusammen mit den Literaturparametern zur Beschreibung der Phase b ergeben sich so minimal 24 und maximal 36 benötigte Wechselwirkungsparameter zur Simulation der 30 Exzessisothermen. Tabelle 5-1 fasst zusammen für welche Kombination von Komponenten welche Zahl an Wechselwirkungsparametern zur Berechnung der Wechselwirkungen benötigt wird. In Tabelle 5-2 werden verschiedene Parametersätze definiert, in denen die Zahl der anpassbaren Parameter schrittweise variiert wird. Im Folgenden soll untersucht werden mit welcher Güte die Exzessisothermen bei Anwendung der verschiedenen Parametersätze durch die Simulation wiedergegeben werden.

Tabelle 5-1: Zahl der Wechselwirkungsparameter, die für eine Simulation von Exzessisothermen benötigt werden

	Komponenten	$\binom{N}{2}$	Zahl der Parameter
Phase b	2 Adsorptive	1	2
	3 Adsorptive	3	6
Phase *	1 Adsorptiv + 1 Sorte Oberflächengruppen	1	2
	3 Sorten Oberflächengruppen	3	6

Tabelle 5-2: Definition von Parametersätzen bei denen unterschiedliche Wechselwirkungen in den Phasen b und * zur Simulation der Exzessisothermen verwendet werden, angegeben sind die Arten der binären Wechselwirkungen die berücksichtigt wurden und die sich dadurch ergebende Anzahl an anzupassenden Wechselwirkungsparameter

Parametersatz	Wechselwirkungen
„18“	<ul style="list-style-type: none"> • Adsorptiv-Adsorptiv (Phase b, Literaturwerte) • Adsorptiv-Adsorptiv (Phase *, aus Phase b übernommen) • Adsorptiv-Oberflächengruppe (Phase *, Anpassung an Messdaten) • 18 angepasste Wechselwirkungsparameter
„24 (Bulk)“	<ul style="list-style-type: none"> • Adsorptiv-Adsorptiv (Phase b, Literaturwerte) • Adsorptiv-Adsorptiv (Phase *, Anpassung an Messdaten) • Adsorptiv-Oberflächengruppe (Phase *, Anpassung an Messdaten) • 24 angepasste Wechselwirkungsparameter
„24 (*)“	<ul style="list-style-type: none"> • Adsorptiv-Adsorptiv (Phase b, Literaturwerte) • Adsorptiv-Adsorptiv (Phase *, aus Phase b übernommen) • Adsorptiv-Oberflächengruppe (Phase *, Anpassung an Messdaten) • Oberflächengruppe-Oberflächengruppe (Phase *, Anpassung an Messdaten) • 24 angepasste Wechselwirkungsparameter
„30“	<ul style="list-style-type: none"> • Adsorptiv-Adsorptiv (Phase b, Literaturwerte) • Adsorptiv-Adsorptiv (Phase *, Anpassung an Messdaten) • Adsorptiv-Oberflächengruppe (Phase *, Anpassung an Messdaten) • Oberflächengruppe-Oberflächengruppe (Phase *, Anpassung an Messdaten) • 30 angepasste Wechselwirkungsparameter

5.2 Vergleich der Adsorptionsphasenmodelle

Die im vorigen Abschnitt vorgestellten Parametersätze lassen sich sowohl für das Multischichtmodell als auch das Porenfüllungsmodell berechnen. Auf die unterschiedlichen Simulationsergebnisse, die sich aus der Anwendung der beiden Modelle ergeben, wird in diesem Kapitel eingegangen. Abbildung 5-1 zeigt das Ergebnis.

Bei der Anpassung der Parameter mit dem Porenfüllungsmodell wurden die Messdaten der Aktivkohle SXRO nicht berücksichtigt, da sich hier physikalisch nicht sinnvolle negative

Molenbrüche der Oberflächengruppen ergaben (s. Tabelle 4-11). Um die beiden Oberflächenphasenmodelle vergleichbar zu machen, wurde die SXRO auch bei der anschließenden Berechnung von F^2 für Abbildung 5-1 nicht berücksichtigt.

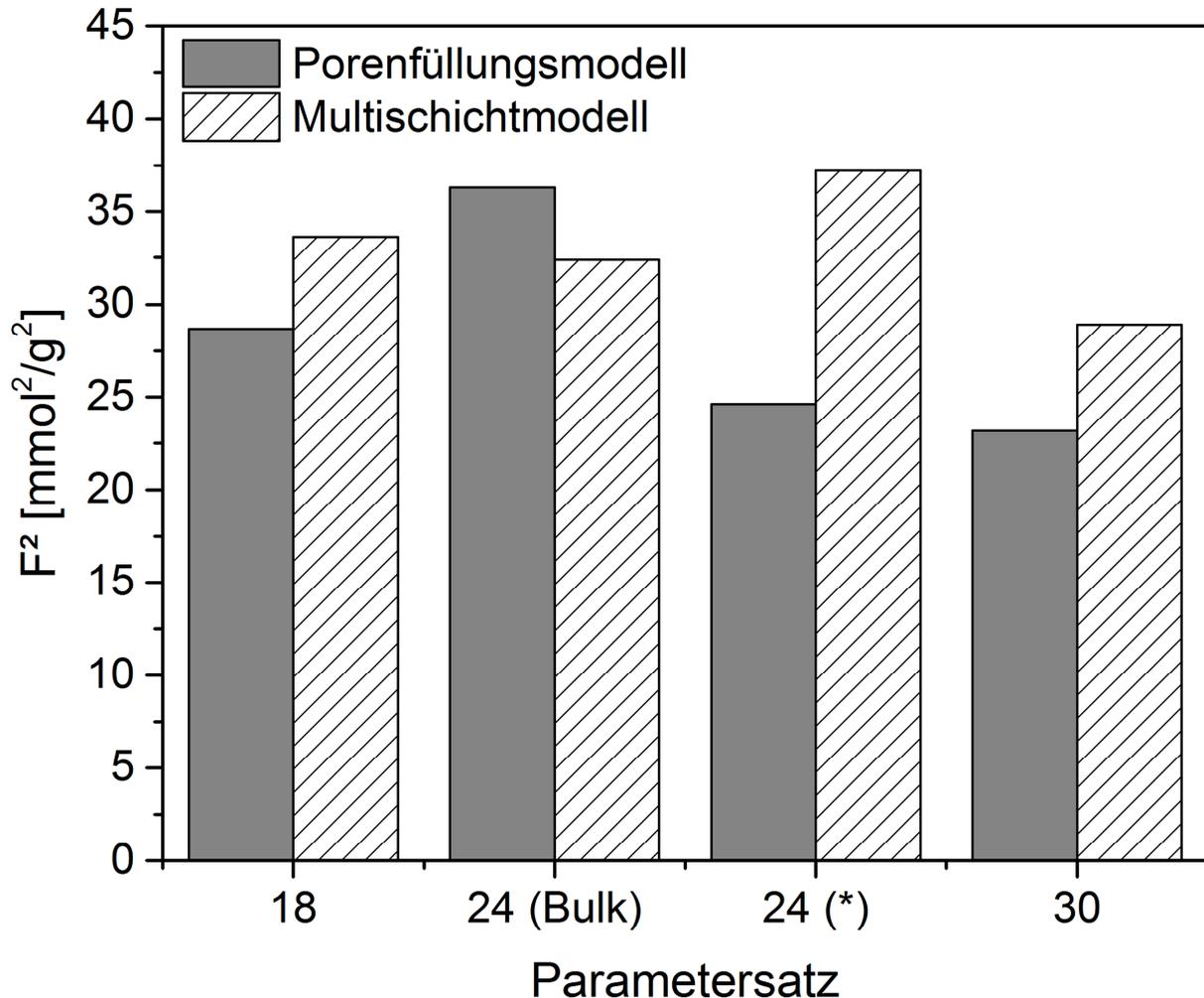


Abbildung 5-1: Vergleich der Simulationsergebnisse bei Anwendung des Porenfüllungsmodells und des Multischichtmodells, dargestellt ist die Summe der Fehlerquadrate F^2 über alle Exzessisothermen ohne SXRO

Insgesamt liefert das Porenfüllungsmodell die besseren Ergebnisse. Wie zu erkennen ist nimmt die Fehlerquadratsumme mit steigender Zahl angepasster Wechselwirkungsparameter tendenziell ab. Beim Porenfüllungsmodell ergibt sich ein Ausreißer beim Parametersatz „24 (Bulk)“. Beim Multischichtmodell ergibt sich ein Ausreißer beim Parametersatz „24 (*)“. Hier werden, trotz der höheren Zahl an anpassbaren Wechselwirkungsparametern, die Exzessisothermen insgesamt schlechter wiedergegeben als zum Beispiel beim Parametersatz „24 (Bulk)“. Dieses Ergebnis ist unerwartet. Da kein globaler Optimierungsalgorithmus zum

Anpassen der Wechselwirkungsparameter verwendet wurde, ist es möglich, dass zum Beispiel mit anderen Startwerten für die Wechselwirkungsparameter ein besseres Ergebnis erzielt worden wäre. Genauere Untersuchungen dieses Effekts wurden nicht durchgeführt.

Insgesamt ist jedoch zu verzeichnen, dass eine Erhöhung der anpassbaren Wechselwirkungsparameter die Güte der Anpassung nicht signifikant erhöht. Insgesamt wurden 536 Messpunkte für die Exzessisothermen aufgenommen. Vernachlässigt man die Aktivkohle SXRO bleiben 462 Messpunkte übrig. Mit dem Porenfüllungsmodell und dem Parametersatz „18“ wird ein F^2 von $28.7 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2}$ erreicht, mit dem Parametersatz „30“ ist F^2 gleich $23.2 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2}$. Gemäß Gleichung (2-47) bedeutet das, dass ein simuliertes Γ_1^e beim Parametersatz „18“ im Mittel um 0.25 mmol g^{-1} von den experimentellen Daten abweicht, beim Parametersatz „30“ um 0.22 mmol g^{-1} . Eine Erhöhung der anpassbaren Wechselwirkungsparameter um 66 % führt also nur zu einer geringfügigen Verbesserung der Anpassung. Für das Multischichtmodell gilt das Gleiche. Insgesamt erscheint die Verwendung einer großen Zahl an Wechselwirkungsparametern daher nicht sinnvoll. Mit dem Parametersatz „18“ lässt sich bereits eine sinnvolle Simulation der Exzessisothermen realisieren. Für alle nachfolgenden Berechnungen wird daher stets nur der Parametersatz „18“ verwendet.

Tabelle 5-3: Fehler der Simulationsergebnisse mit dem Parametersatz „18“, F^2 ist angegeben als Summe der Fehlerquadratsummen aus allen drei binären Stoffsystemen für jede Aktivkohle, beim Porenfüllungsmodell wurden die Messdaten der Aktivkohle SXRO nicht bei der Anpassung der Parameter berücksichtigt

Aktivkohle	$\Sigma F^2 [\text{mmol}^2 \text{ g}^{-2}]$	
	Porenfüllungsmodell	Multischichtmodell
CASPF	3.19	8.98
GAC 830	1.21	1.89
GCN 830	7.82	3.14
SA Plus	6.39	1.69
A Supra USP	4.28	2.40
ROX 0.8	1.22	1.46
CGP Super	1.72	6.38
SXRO	11.17	3.69
Hydroarco B	1.55	2.31
C Gran	1.33	5.39

Tabelle 5-3 und Tabelle 5-4 listen die Abweichungen zwischen den simulierten und experimentellen Exzessisothermen detailliert auf. Das Porenfüllungsmodell und das Multischichtmodell liefern leicht verschiedene Ergebnisse. Insgesamt fällt aber keine Aktivkohle auf, bei der die Simulation deutlich besser oder schlechter als bei anderen Aktivkohlen funktioniert. Das schlechteste Ergebnis liefert die Aktivkohle SXRO mit dem Porenfüllungsmodell. Dieser Effekt dürfte auf den bereits angesprochenen negativen Molenbruch der unpolaren Oberflächengruppen bei dieser Aktivkohle zurückzuführen sein und darauf, dass die Messdaten dieser Aktivkohle nicht verwendet wurden, um die Wechselwirkungsparameter anzupassen. Das Stoffsystem Toluol+Methylcyclohexan wird insgesamt am besten getroffen. Beim Porenfüllungsmodell liefert das Stoffsystem Aceton+Methylcyclohexan die schlechtesten Ergebnisse, beim Multischichtmodell das Stoffsystem Toluol+Aceton. Die Simulationsergebnisse sind in Abbildung 5-2 bis Abbildung 5-7 grafisch dargestellt.

Tabelle 5-4: Fehler der Simulationsergebnisse mit dem Parametersatz „18“, es wurde jeweils die Summe der Fehlerquadratsummen aller Aktivkohlen in einem binären Stoffsystem gebildet, verwendet wurden die gleich Wechselwirkungsparameter wie für Tabelle 5-3

Binäres Stoffsystem	ΣF^2 [mmol ² g ⁻²]	
	Porenfüllungsmodell	Multischichtmodell
Toluol+Methylcyclohexan	3.68	5.38
Aceton+Methylcyclohexan	29.60	10.47
Toluol+Aceton	6.59	21.28

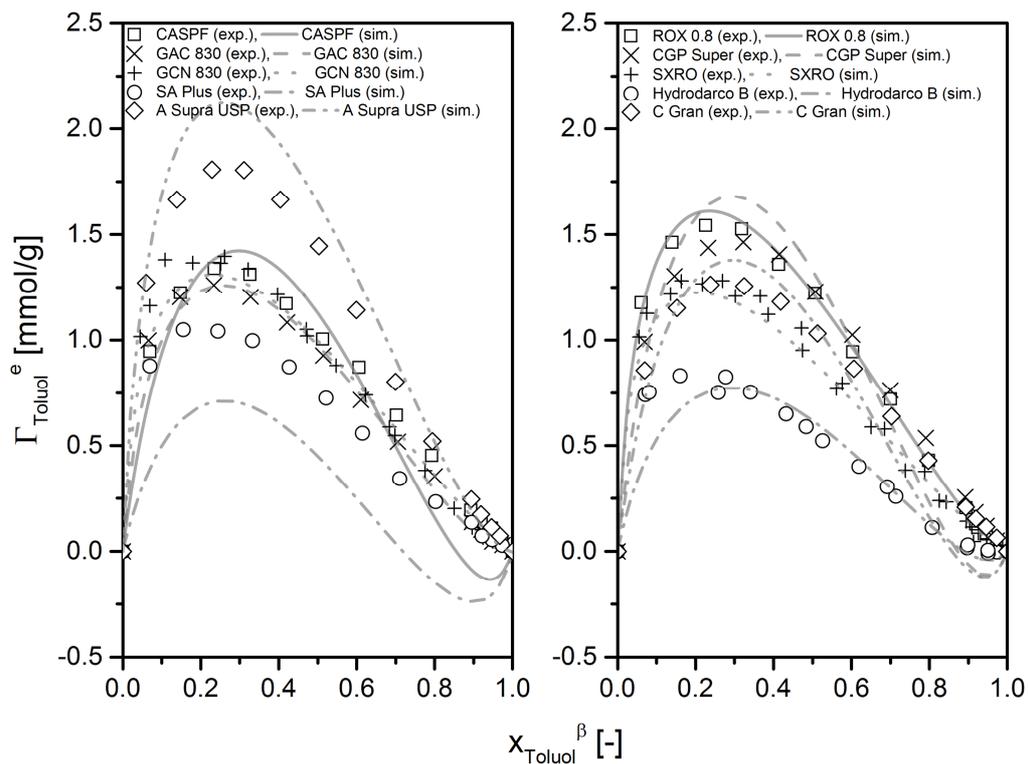


Abbildung 5-2: Simulationsdaten im Stoffsystem Toluol+Methylcyclohexan (Porenfüllungsmodell, Parametersatz „18“)

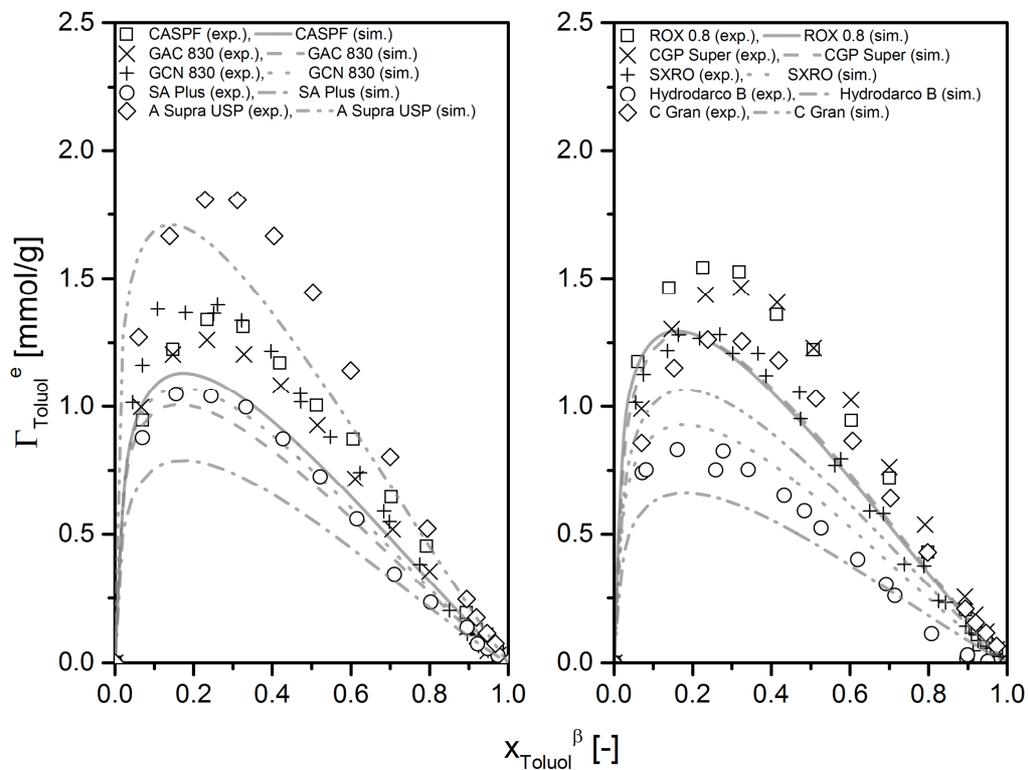


Abbildung 5-3: Simulationsdaten im Stoffsystem Toluol+Methylcyclohexan (Multischichtmodell, Parametersatz „18“)

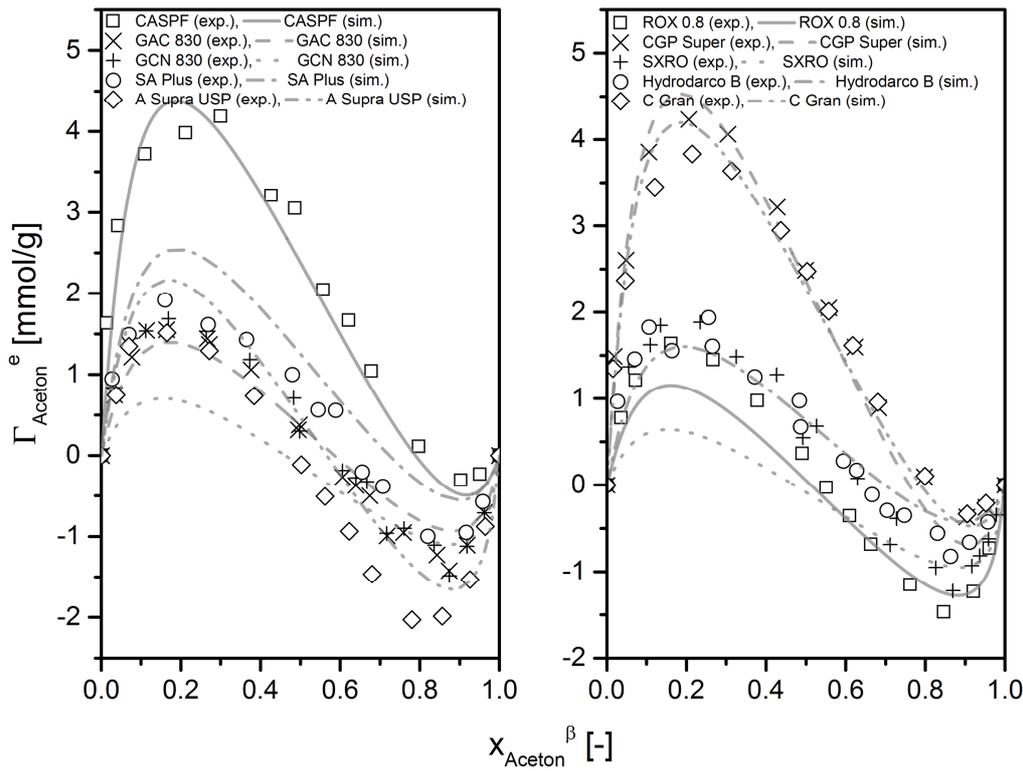


Abbildung 5-4: Simulationsdaten im Stoffsystem Aceton+Methylcyclohexan (Porenfüllungsmodell, Parametersatz „18“)

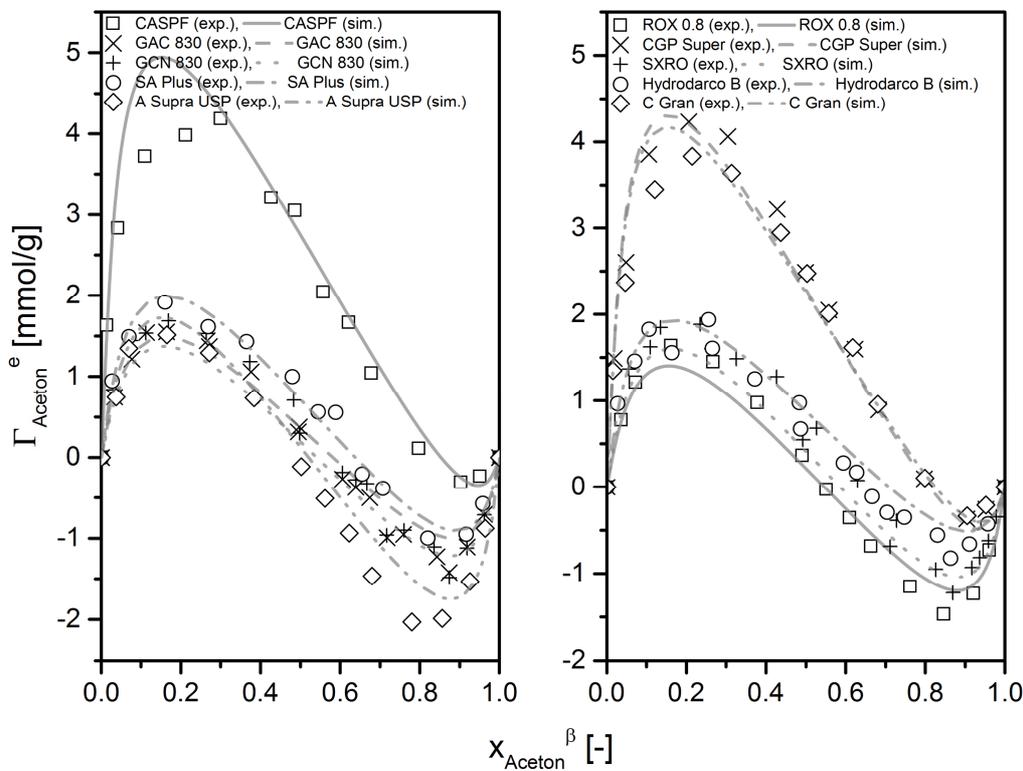


Abbildung 5-5: Simulationsdaten im Stoffsystem Aceton+Methylcyclohexan (Multischichtmodell, Parametersatz „18“)

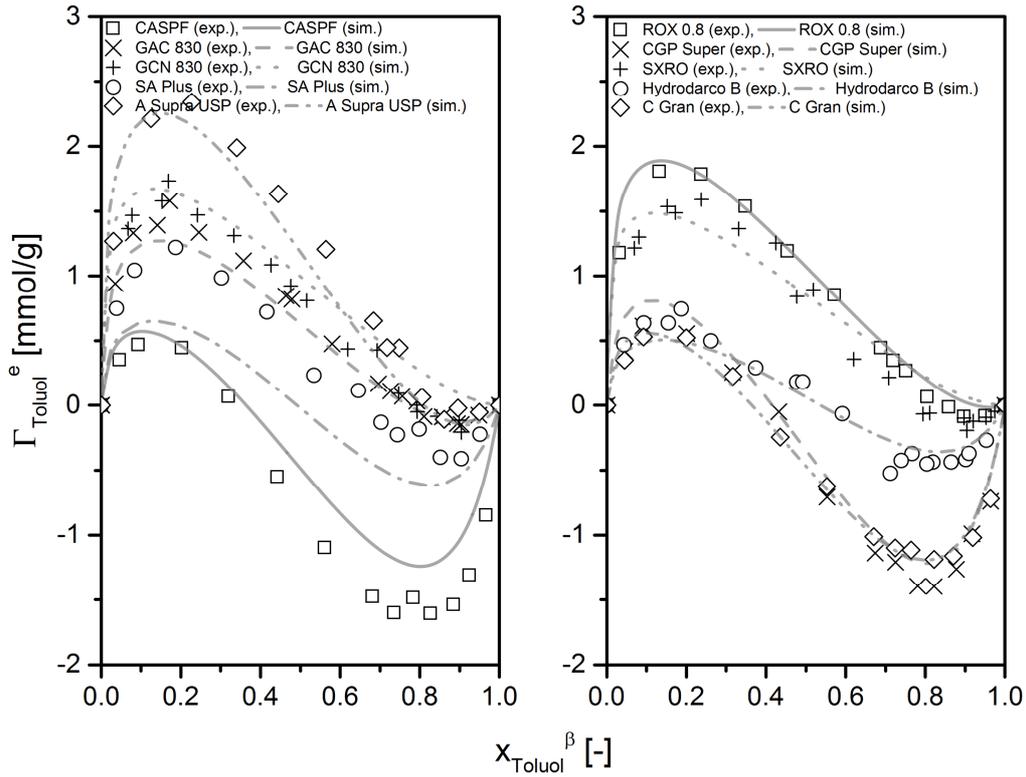


Abbildung 5-6: Simulationsdaten im Stoffsystem Toluol+Aceton (Porenfüllungsmodell, Parametersatz „18“)

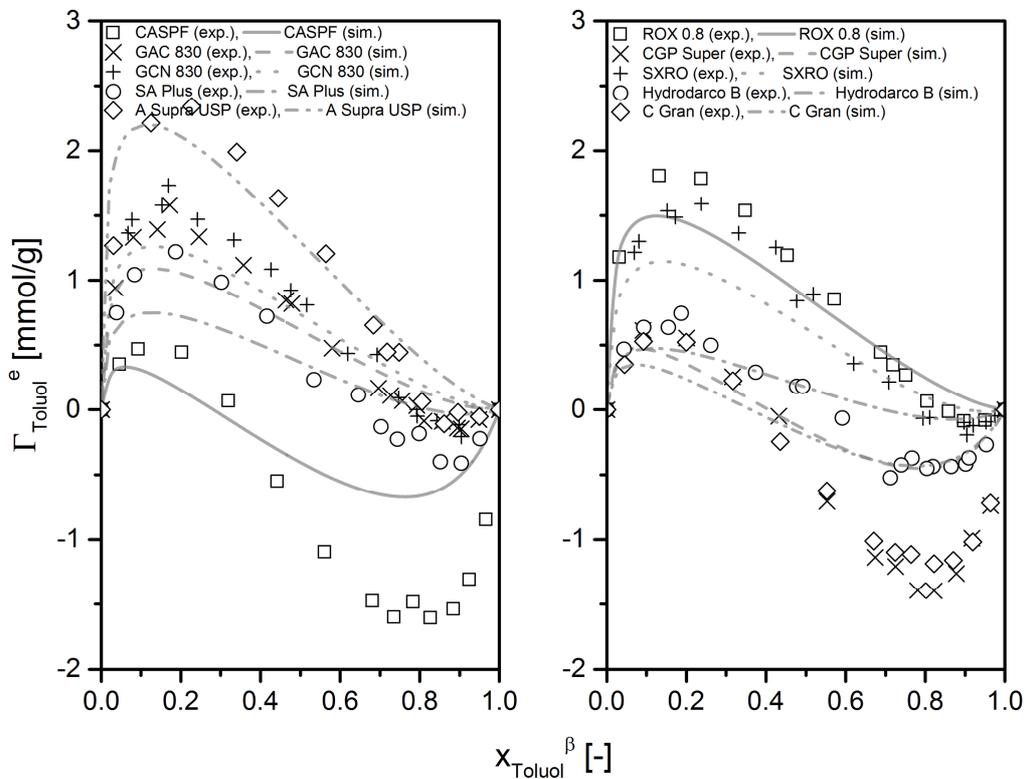


Abbildung 5-7: Simulationsdaten im Stoffsystem Toluol+Aceton (Multischichtmodell, Parametersatz „18“)

5.3 Übertragbarkeit der Wechselwirkungsparameter

5.3.1 Trennung der Aktivkohlen nach Aktivierungsprozess

Tabelle 5-5 zeigt einen Vergleich der Simulationsergebnisse zwischen den mit Wasserdampf und den mit Phosphorsäure aktivierten Aktivkohlen. Es zeigen sich nur geringfügige Unterschiede zwischen den beiden Oberflächenphasenmodellen.

Tabelle 5-5: Fehler der Simulationsergebnisse mit dem Parametersatz „18“, es wurde jeweils ein Parametersatz für die mit Wasserdampf und die mit Phosphorsäure aktivierten Aktivkohlen angepasst, F^2 ist angegeben als Summe der Fehlerquadratsummen aus allen drei binären Stoffsystemen für jede Aktivkohle, beim Porenfüllungsmodell wurden die Messdaten der Aktivkohle SXRO nicht bei der Anpassung der Parameter berücksichtigt

Aktivkohle	ΣF^2 [mmol ² g ⁻²]		
	Porenfüllungsmodell	Multischichtmodell	
GAC 830	1.16	1.30	
GCN 830	6.38	1.64	
SA Plus	1.89	1.54	
Wasserdampf	A Supra USP	2.74	2.65
	ROX 0.8	1.55	0.82
	SXRO	64.20	1.78
	Hydrodarco B	2.95	2.16
CASPF	1.86	3.77	
Phosphorsäure	CGP Super	0.60	3.75
	C Gran	0.43	3.01

Während bei den mit Wasserdampf aktivierten Aktivkohlen beide Modelle zu fast identischen Ergebnissen kommen, ist das Porenfüllungsmodell etwas besser geeignet, die mit Phosphorsäure aktivierten Aktivkohlen zu modellieren. Beim Porenfüllungsmodell liegen die Fehlerwerte der mit Phosphorsäure aktivierten Aktivkohlen unterhalb der mit Wasserdampf aktivierten Kohlen. Dies kann darauf zurückzuführen sein, dass bei den mit Phosphorsäure aktivierten Aktivkohlen weniger Messdaten mit der gleichen Zahl an Wechselwirkungsparametern wiedergegeben werden müssen. Dies führt zu einer präziseren Wiedergabe der Messdaten. Interessant ist, dass sich dieser Effekt beim Multischichtmodell nicht zeigt. Gegenüber

Tabelle 5-3 zeigen sich überwiegend leichte Verbesserungen der Simulationsergebnisse bei beiden Oberflächenphasenmodellen.

Die Aktivkohle SXRO kann aufgrund der negativen Molenbrüche der Oberflächengruppen mit dem Porenfüllungsmodell nicht sinnvoll modelliert werden. Die zugehörigen Messdaten wurden bei der Anpassung der Parametersätze nicht berücksichtigt. Aufgrund dieser ungenügenden Wiedergabe der Messdaten der Aktivkohle SXRO, schneidet das Porenfüllungsmodell deutlich schlechter ab als das Multischichtmodell, wenn die Wiedergabe der einzelnen binären Stoffsysteme verglichen wird (s. Tabelle 5-6).

Tabelle 5-6: Fehler der Simulationsergebnisse mit dem Parametersatz „18“, es wurde jeweils die Summe der Fehlerquadratsummen aller Aktivkohlen in einem binären Stoffsystem gebildet, verwendet wurden die gleichen Wechselwirkungsparameter wie für Tabelle 5-5

Binäres Stoffsystem	ΣF^2 [mmol ² g ⁻²]	
	Porenfüllungsmodell	Multischichtmodell
Toluol+Methylcyclohexan	30.13	3.22
Aceton+Methylcyclohexan	41.95	9.55
Toluol+Aceton	11.69	9.64

Tabelle 5-7 zeigt erneut einen Vergleich der Aktivierungsarten der Aktivkohlen. Für diese Berechnungen wurden die für Tabelle 5-5 angepassten Parametersätze verwendet. Jedoch wurden die an die Exzessisothermen der mit Phosphorsäure aktivierten Aktivkohlen angepassten Parametersätze zur Simulation der mit Wasserdampf aktivierten Aktivkohlen verwendet und umgekehrt.

Das Ergebnis fällt deutlich schlechter aus als zuvor. Die Parameter einer Aktivierungsart scheinen nur bedingt übertragbar zu sein, auf eine andere Aktivierungsart. Da innerhalb eines Oberflächenphasenmodells zur Simulation jeder Exzessisotherme die gleichen Wechselwirkungsparameter zwischen Adsorptiv und Oberflächengruppen verwendet werden, deutet dies darauf hin, dass die Aktivierungsart maßgeblichen Einfluss auf die Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Oberflächengruppen hat. Dieser Effekt tritt beim Multischichtmodell auf, da der Tausch der Wechselwirkungsparameter zwischen den Aktivierungsarten zu einer deutlichen Verschlechterung der Simulationsergebnisse führt.

Besonders stark ist dieser Effekt auch beim Porenfüllungsmodell sichtbar. Mittels Gleichung (2-47) kann bei Kenntnis von F^2 die mittlere Abweichung der simulierten Γ_i^e von den Messdaten berechnet werden. Die mittlere Abweichung der Simulation von den Messdaten

liegt bei einigen Aktivkohlen in einem Bereich von 0.5 – 0.9 mmol g⁻¹ bei jedem Datenpunkt. Da Γ_i^e sich bei den meisten Exzessisothermen in einem Bereich von -1 mmol g⁻¹ bis 2 mmol g⁻¹ bewegt, stellt dies bereits eine erhebliche Abweichung von den Messdaten dar.

Tabelle 5-7: Fehler der Simulationsergebnisse mit dem Parametersatz „18“, es wurden die gleichen Parametersätze und die gleiche Darstellung wie in Tabelle 5-5 verwendet, jedoch wurde die Zuordnung der Parametersätze zu den Aktivierungsprozessen vertauscht

Aktivierungsart	Aktivkohle	ΣF^2 [mmol ² g ⁻²]	
		Porenfüllungsmodell	Multischichtmodell
Wasserdampf	GAC 830	11.54	8.19
	GCN 830	20.00	10.47
	SA Plus	8.82	4.85
	A Supra USP	31.38	10.67
	ROX 0.8	10.38	7.15
	SXRO	24.52	11.27
	Hydrodarco B	4.14	6.10
Phosphorsäure	CASPF	34.08	8.24
	CGP Super	32.54	7.87
	C Gran	24.15	6.50

5.3.2 Vorausberechnung einzelner Aktivkohlen

Wie das vorige Kapitel zeigte, ist eine Übertragbarkeit der Wechselwirkungsparameter zwischen den Aktivierungsarten der Aktivkohlen nicht gegeben. Es soll nun überprüft werden, ob sich allgemeiner gültige Wechselwirkungsparameter ergeben, wenn für die Anpassung der Parameter Aktivkohlen beider Aktivierungsverfahren verwendet werden. Für die Berechnungen in Tabelle 5-8 wurden nur 2 Aktivkohlen zur Anpassung der Wechselwirkungsparameter verwendet: ROX 0.8 (Aktivierung mit Wasserdampf) und C Gran (Aktivierung mit Säure). Die Messdaten aller drei binärer Stoffsysteme wurden für die Anpassung verwendet. Tabelle 5-8 zeigt das Ergebnis der Simulation.

Wie ein Vergleich mit Tabelle 5-3 zeigt, führt diese Anpassung nicht zu deutlich schlechteren Ergebnissen, als wenn alle Aktivkohlen für die Anpassung verwendet werden. Bei keiner Aktivkohle ist eine deutliche Erhöhung der Fehlerquadratsumme zu beobachten. Zum Teil (z.B. CASPF, SA Plus) wird sogar eine leichte Verbesserung der Simulationsergebnisse beobachtet. Dies gilt für das Porenfüllungsmodell und das Multischichtmodell. Dieser Effekt

ist auch an den Gesamtfehlern für die einzelnen Stoffsysteme erkennbar (s. Tabelle 5-9). Besonders beim Multischichtmodell ergeben sich hier zum Teil deutliche Verbesserungen. Mit dem Porenfüllungsmodell werden nur geringe Verschlechterungen der Ergebnisse beobachtet. Eine Übertragbarkeit der Wechselwirkungsparameter auf andere Aktivkohlen ist also gegeben, wenn für die Anpassung sowohl mit Wasserdampf als auch mit Phosphorsäure aktivierte Aktivkohlen verwendet werden.

Tabelle 5-8: Fehler der Simulationsergebnisse mit dem Parametersatz „18“, die Wechselwirkungsparameter wurden nur an die Aktivkohlen ROX 0.8 und C Gran angepasst, F^2 ist die Summe der Fehlerquadratsummen aller drei binärer Stoffsystemen für jede Aktivkohle

Aktivkohle	ΣF^2 [mmol ² g ⁻²]	
	Porenfüllungsmodell	Multischichtmodell
CASPF	2.92	7.17
GAC 830	2.90	1.95
GCN 830	9.40	3.37
SA Plus	5.74	3.28
A Supra USP	6.02	3.20
ROX 0.8	1.61	1.23
CGP Super	1.23	5.43
SXRO	11.36	5.20
Hydroarco B	2.84	4.32
C Gran	0.92	4.33

Tabelle 5-9: Fehler der Simulationsergebnisse mit dem Parametersatz „18“, es wurde jeweils die Summe der Fehlerquadratsummen aller Aktivkohlen in einem binären Stoffsystem gebildet, es wurden die gleichen Wechselwirkungsparameter wie für Tabelle 5-8 verwendet

Aktivkohle	ΣF^2 [mmol ² g ⁻²]	
	Porenfüllungsmodell	Multischichtmodell
Toluol+Methylcyclohexan	6.01	2.47
Aceton+Methylcyclohexan	32.21	27.33
Toluol+Aceton	6.71	9.67

5.3.3 Vorausberechnung eines Stoffsystem

Im vorigen Kapitel wurde gezeigt, dass die angepassten Wechselwirkungsparameter auch auf Exzessisothermen übertragbar sind, die nicht für die Anpassung der Wechselwirkungsparameter verwendet wurden. Voraussetzung ist, dass Aktivkohlen beider Aktivierungsarten für die Anpassung der Parameter verwendet werden. Für den Parametersatz „18“ müssen in der Phase * nur Wechselwirkungen zwischen Adsorptiven und Oberflächengruppen angepasst werden. Die Wechselwirkungsparameter zur Beschreibung der Phase * im Stoffsystem Toluol+Aceton werden daher auch für die Stoffsysteme Toluol+Methylcyclohexan und Aceton+Methylcyclohexan benötigt. Es sollte daher möglich sein das Stoffsystem Toluol+Aceton bei der Anpassung zu vernachlässigen. Tabelle 5-10 zeigt das Ergebnis.

Tabelle 5-10: Fehler der Simulationsergebnisse mit dem Parametersatz „18“, die Anpassung der Wechselwirkungsparameter wurde nur mit den Aktivkohlen ROX 0.8 und C Gran durchgeführt und nur mit den Messdaten der Stoffsysteme Toluol+Methylcyclohexan und Aceton+Methylcyclohexan, beim Porenfüllungsmodell wurden die Messdaten der Aktivkohle SXRO nicht bei der Anpassung der Parameter berücksichtigt

Aktivkohle	ΣF^2 [mmol ² g ⁻²]	
	Porenfüllungsmodell	Multischichtmodell
CASPF	7.12	7.98
GAC 830	3.22	2.86
GCN 830	4.42	3.58
SA Plus	4.09	1.99
A Supra USP	17.88	8.85
ROX 0.8	2.01	2.65
CGP Super	4.24	8.19
SXRO	12.99	3.25
Hydrodarco B	2.41	4.09
C Gran	2.53	5.85

Im Gegensatz zum vorigen Kapitel zeigt sich hier eine begrenztere Übertragbarkeit der Wechselwirkungsparameter (vgl. Tabelle 5-3). Die meisten Aktivkohlen können auch unter diesen Bedingungen sinnvoll simuliert werden, besonders beim Multischichtmodell. Beim Porenfüllungsmodell ergeben sich jedoch zwei Ausreißer: SXRO und A Supra USP. Der Fall

der Aktivkohle SXRO wurde bereits mehrfach diskutiert. Die hohen Abweichungen bei A Supra USP können an dieser Stelle nicht erklärt werden.

Vergleicht man F^2 zwischen den binären Stoffsystemen (Tabelle 5-11), so zeigt sich beim Porenfüllungsmodell, dass die Stoffsysteme Toluol+Methylcyclohexan und Aceton+Methylcyclohexan immer noch gut wiedergegeben werden, jedoch ergeben sich im Stoffsystem Toluol+Aceton größere Abweichungen als zuvor (vgl. Tabelle 5-4). Dieses Ergebnis deutet zunächst drauf hin, dass zwischen den Adsorptiven in der Phase * Wechselwirkungen bestehen, die auch die Wechselwirkung mit den Oberflächengruppen beeinflussen. Wird eins von drei binären Stoffsystemen bei der Anpassung der Wechselwirkungsparameter vernachlässigt, so sind zwar alle Wechselwirkungen der Adsorptive mit den Oberflächengruppen bekannt, nicht jedoch alle Einflüsse der Wechselwirkung der Adsorptive in der Phase s untereinander. Bei diesem Ergebnis ist zu beachten, dass bei Anwendung des Porenfüllungsmodells überwiegend die Aktivkohle A Supra USP für diesen Effekt verantwortlich ist, die allein einen Beitrag von $11.8 \text{ mmol}^2 \text{ g}^{-2}$ zur Fehlerquadratsumme im Stoffsystem Toluol+Aceton leistet.

Beim Multischichtmodell zeigt sich kein solcher Ausreißer. Hier werden die Exzessisothermen aller Aktivkohlen insgesamt etwas schlechter wiedergegeben, als wenn alle Stoffsysteme bei der Anpassung der Wechselwirkungsparameter berücksichtigt werden. Insgesamt spricht daher vieles dafür, dass nicht nur die Wechselwirkungen der Adsorptive mit den Oberflächengruppen das Verhalten der Phase * stark beeinflussen, sondern auch die Wechselwirkungen der Adsorptive in der Phase s untereinander berücksichtigt werden sollten.

Tabelle 5-11: Fehler der Simulationsergebnisse mit dem Parametersatz „18“, es wurde jeweils die Summe der Fehlerquadratsummen aller Aktivkohlen in einem binären Stoffsystem gebildet, es wurden die gleichen Wechselwirkungsparameter wie für Tabelle 5-10 verwendet

Aktivkohle	$\Sigma F^2 [\text{mmol}^2 \text{ g}^{-2}]$	
	Porenfüllungsmodell	Multischichtmodell
Toluol+Methylcyclohexan	3.09	10.24
Aceton+Methylcyclohexan	34.78	10.58
Toluol+Aceton	23.03	28.48

6. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Arbeit war die chemische Charakterisierung von Aktivkohleoberflächen. Hierzu wurde eine Modellvorstellung der Aktivkohleoberfläche entwickelt, die die Oberfläche in drei Sorten von Oberflächengruppen einteilt: aromatische, polare und unpolare Oberflächengruppen. 3 Probemoleküle wurden gewählt (Toluol, Aceton und Methylcyclohexan) von denen angenommen wird, dass sie sich chemisch ähnlich verhalten wie die drei Sorten Oberflächengruppen. Mit Hilfe thermodynamischer Argumente konnte die Annahme begründet werden, dass ein aromatisches Probemolekül aus energetischen Gründen zunächst nur an aromatische Oberflächengruppen bindet und ein polares Probemolekül nur an polare Oberflächengruppen. Es wurde daher bei der späteren Auswertung der Messdaten davon ausgegangen, dass die gewählten Probemoleküle selektiv nur an bestimmte Oberflächengruppen binden.

Mit den Probemolekülen und einer Auswahl von 10 Aktivkohlen wurden Spuren- und Exzessisothermen jeweils binärer Gemische der Probemoleküle gemessen und qualitativ interpretiert. Auf Basis der Modellvorstellung der Aktivkohleoberfläche und der Selektivitäten der drei Sorten Oberflächengruppen zu den Probemolekülen konnten die Exzessisothermen quantitativ ausgewertet werden. So konnte eine Verteilung der Oberflächengruppen auf jeder Aktivkohle angegeben werden. Eine thermodynamische Simulation der Exzessisothermen zeigt, dass bei bekannter Verteilung der Oberflächengruppen eine Gruppenbeitragsmodellierung der Flüssigphasenadsorption an Aktivkohlen möglich ist.

6.1 Zusammenfassung der Teilergebnisse

6.1.1 Auswahl der Aktivkohlen

Die Auswahl der Aktivkohlen erfolgte aufgrund des Herstellungsprozesses der Aktivkohlen. Es wurden Aktivkohlen gewählt, die aus unterschiedlichen Materialien hergestellt und verschiedenen Aktivierungsprozessen unterzogen wurden. Von dieser Auswahl wurde erwartet, dass sie Aktivkohlen mit signifikant verschiedenartiger Oberflächenchemie enthält. Mit der Auswahl von ausschließlich für Anwendungen in der flüssigen Phase hergestellten Aktivkohlen wurde ferner versucht, den Einfluss von sterischen Effekten des Mikroporensystems gering zu halten.

Die späteren Charakterisierungsexperimente zeigen zum Teil deutlich verschiedenes Adsorptionsverhalten der Aktivkohlen und ergeben unterschiedliche Verteilungen der

Oberflächengruppen. Diese Ergebnisse decken sich mit den Ergebnissen aus einer Elementaranalyse der Aktivkohlen.

6.1.2 *Qualitative Diskussion der Spurenisothermen*

Die qualitative Diskussion der Spuren- und Exzessisothermen führte jeweils zu ähnlichen Ergebnissen. Im Spurenbereich wurde festgestellt, dass Methylcyclohexan durch Aceton und Toluol leicht von der Oberfläche verdrängt werden kann. Aceton wurde nur durch Toluol verdrängt und Toluol konnte von den übrigen beiden Probemolekülen kaum verdrängt werden. Ein hoher Sauerstoffgehalt der Aktivkohle begünstigte die Adsorption von Aceton stark, während zwischen dem Kohlenstoffgehalt der Aktivkohle und der Beladung durch Toluol kein Zusammenhang gefunden werden konnte.

Unter der Annahme, dass zwei Oberflächen mit gleicher Oberflächenchemie, aber um den Faktor f verschiedener Größe der Oberfläche, die Probemoleküle in der gleichen Zusammensetzung, aber mit um den Faktor f verschiedener Gesamtbeladung adsorbieren, konnten auch Aussagen über die Verteilung der Oberflächengruppen auf den Aktivkohlen gemacht werden. Dazu wurde die Beladung durch die BET-Oberfläche geteilt und die Aktivkohlen an Hand der so berechneten Größe verglichen. Dabei wurde festgestellt, dass nicht immer diejenigen Aktivkohlen, die die größte Beladung eines Probemoleküls erlauben auch die höchste Dichte der zugehörigen Oberflächengruppen pro Quadratmeter Oberfläche aufweisen.

6.1.3 *Qualitative Diskussion der Exzessisothermen*

Die Diskussion der Exzessisothermen ergab, dass Methylcyclohexan niemals gegenüber Toluol bevorzugt adsorbiert wird und nur eingeschränkt gegenüber Aceton. Aceton wird umso stärker bevorzugt adsorbiert, je höher der Anteil an Sauerstoff in der Aktivkohle ist. Ein Zusammenhang der Exzessisothermen mit dem Kohlenstoffgehalt der Aktivkohlen konnte wiederum nicht bestätigt werden. Diese Ergebnisse decken sich mit den Ergebnissen aus der Diskussion der Spurenisothermen.

Es konnte gezeigt werden, dass der Einfluss der Oberfläche auf den reduzierten Oberflächenexzess nicht linear ist, auch wenn angenommen wird, dass die Beladung der Aktivkohle linear mit der verfügbaren Oberfläche steigt. Vielmehr variiert dieser Einfluss in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Bulkphase im Gleichgewicht. Der Einfluss der

Oberfläche auf die Exzessisotherme kann jedoch so groß sein, dass er beim Vergleich der Exzessisothermen berücksichtigt werden sollte.

6.1.4 *Quantitative Auswertung der Exzessisothermen / Berechnung der Verteilung der Oberflächengruppen*

Für die quantitative Auswertung der Exzessisothermen konnte ein Modell der Aktivkohleoberfläche erstellt werden, das in der Lage ist den Verlauf der Exzessisothermen in bestimmten Bereichen zu erklären und auf die Selektivität der Probemoleküle zu den Oberflächengruppen zurückzuführen. Hierzu wurde angenommen, dass bei der Adsorption aus einer binären Mischung, die Adsorptive ihre chemisch ähnlichsten Oberflächengruppen allein besetzen, während die übrig bleibende dritte Sorte Oberflächengruppen, in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des flüssigen Überstandes im Gleichgewicht, zwischen den Probemolekülen aufgeteilt wird.

Aus diesen Annahmen ließen sich idealisierte Exzessisothermen berechnen, die linear verlaufen. Der Molenbruch der Probemoleküle in der adsorbierten Phase verläuft bei diesen Isothermen ebenfalls linear und aus seiner Steigung und dem Achsenabschnitt können Molenbrüche der Oberflächengruppen auf den Aktivkohlen berechnet werden. Die experimentellen Exzessisothermen zeigten ebenfalls lineare Abschnitte, so dass das Modell der idealisierten Exzessisothermen angewendet werden konnte, um aus experimentellen Exzessisothermen die Verteilung der Oberflächengruppen zu berechnen.

Da die Anwendung des Modells der idealisierten Exzessisothermen Kenntnis über den Verlauf der Molenbrüche in der adsorbierten Phase voraussetzt, war für die Berechnung der Oberflächengruppen aus Exzessisothermen die Verwendung eines Oberflächenphasenmodells nötig. Eine Auswertung der Exzessisothermen wurde sowohl mit dem Porenfüllungsmodell, als auch mit dem Multischichtmodell durchgeführt. Mit dem Porenfüllungsmodell ergaben sich überraschend hohe Anteile der polaren Oberflächengruppen. Dieser Effekt war beim Multischichtmodell weniger stark ausgeprägt. Durch einen Vergleich mit der Elementaranalyse der Aktivkohlen wurde daher zunächst vermutet, dass das Multischichtmodell zur realistischeren Verteilung der Oberflächengruppen führt. Ein Vergleich mit der Elementaranalyse zeigte auch, dass mit beiden Oberflächenphasenmodellen Verteilungen der Oberflächengruppen berechnet werden konnten, die die Unterschiede in der Oberflächenchemie der Aktivkohlen wiedergeben.

Die Berechnung der Molenbrüche der Oberflächengruppen zeigte auch, dass unter der Annahme, dass die Probemoleküle selektiv an die ihnen chemisch ähnlichsten Oberflächengruppen binden, aus allen drei binären Stoffsystem sehr ähnliche Verteilungen der Oberflächengruppen berechnet werden können. Die gefundenen Ergebnisse sprechen daher für die Gültigkeit der angenommenen Selektivitäten.

6.1.5 *Simulation der Exzessisothermen*

Mit Hilfe der berechneten Verteilungen der Oberflächengruppen konnte eine thermodynamische Modellierung der Exzessisothermen durchgeführt werden. Hierzu wurde das Adsorptionssystem gedanklich aufgeteilt in eine Bulkphase, in der sich nur die Adsorptive befinden, und eine hypothetische adsorbierte Phase an der Oberfläche der Aktivkohle, in der sich die Oberflächengruppen und die adsorbierten Adsorptive befinden. Das Gleichgewicht zwischen der Bulkphase und der Oberflächenphase wurde mit Hilfe von Aktivitätskoeffizienten modelliert und die Wechselwirkungsparameter des Aktivitätskoeffizientenmodells an Messdaten angepasst.

Die Ergebnisse der Simulation zeigten, dass einige Exzessisothermen recht exakt wiedergegeben werden können während alle Isothermen in Ihrem Verlauf zumindest qualitativ richtig wiedergegeben werden. Es zeigte sich, dass mit dem Porenfüllungsmodell und dem Multischichtmodell ähnlich gute Simulationsergebnisse zu erzielen sind.

Interessant war auch, dass nur eine stark begrenzte Zahl an Messdaten für die Anpassung der Wechselwirkungsparameter verwendet werden müssen, um alle Exzessisothermen mit guter Genauigkeit simulieren zu können. Insgesamt waren Messdaten von 2 von 10 Aktivkohlen ausreichend. Zu beachten war hierbei, dass sich unter den für die Anpassung verwendeten Aktivkohlen jeweils eine befand, die mit Wasserdampf aktiviert wurde, als auch eine, die mit Phosphorsäure aktiviert wurde. Es wurden Hinweise gefunden, dass alle Stoffsysteme, die mit Hilfe der angepassten Wechselwirkungsparameter wiedergegeben werden sollen, auch bei der Anpassung der Wechselwirkungsparameter berücksichtigt werden sollten.

6.2 **Kritische Betrachtung der Arbeit**

Eine Unsicherheit der Arbeit besteht darin, dass der Einfluss des Porensystems auf die Adsorption fast vollständig vernachlässigt wurde. Während argumentiert werden kann, dass die verwendeten Probemoleküle sehr ähnliche Größen aufweisen und die eingesetzten Aktivkohlen hohe Anteile an Mesoporen haben, so kann ein Einfluss sterischer Effekte in

Mikroporen nicht völlig ausgeschlossen werden. Auch die Annahme von Schlitzporen ist nur eine Näherung für die Geometrie des Porensystems der Aktivkohle. Es bleibt zu beachten, dass die gängigen Methoden zur Berechnung der Porenradienverteilung Schwächen aufweisen bei der Charakterisierung des Mikroporensystems. Eine vollständige Charakterisierung des Porensystems der Aktivkohlen, zum Beispiel durch Anwendung einer Probemolekülmethode, wäre jedoch wünschenswert [57].

Ein denkbarer chemischer Einfluss auf die Adsorption, der in dieser Arbeit nicht behandelt wird, ist das Verhalten des Ascheanteils der Aktivkohle. Es ist denkbar, dass ionische Bestandteile der Aktivkohle sich ähnlich wie polare Oberflächengruppen verhalten. Hier könnten weiterführende Untersuchungen durchgeführt werden, zum Beispiel ein Vergleich von aschehaltiger und aschefreier Aktivkohle.

Die Simulationsergebnisse sind überwiegend vielversprechend. Das verwendete thermodynamische Modell war bereits vor Beginn dieser Arbeit veröffentlicht und validiert. Eine Einschränkung der Ergebnisse kann darin bestehen, dass nur ein lokaler Suchalgorithmus zur Optimierung der Wechselwirkungsparameter für das Aktivitätskoeffizientenmodell verwendet wurde. Dies kann eine Erklärung dafür sein, dass es bei den Simulationen zum Teil zu nicht erklärlichen Ausreißern kommt, bei denen die Simulationsergebnisse schlechter sind, als durch physikalische Argumente begründbar wäre. Das verwendete Aktivitätskoeffizientenmodell ist außerdem ungeeignet die Entmischung einer flüssigen Phase anzuzeigen. Dies stellt für die in dieser Arbeit verwendeten Stoffsysteme keine Einschränkung dar, muss jedoch bei der Erweiterung der Stoffdatenbasis auf weitere Stoffsysteme beachtet werden.

6.3 Ausblick

Wie bereits im vorigen Abschnitt angedeutet wurde, kann die vorliegende Arbeit den Einfluss der Porenradienverteilung auf die Adsorption an Aktivkohlen nicht klären. Da bei der Berücksichtigung der Oberflächenchemie bereits gute Fortschritte erzielt werden konnten wäre es eine interessante Aufgabe zu versuchen diese beiden Effekte gemeinsam zu betrachten. Da Ansätze zur Charakterisierung des Porensystems, die über die üblichen Standardmethoden hinausgehen bereits bekannt sind [57], erscheint dies ein durchführbares Projekt zu sein.

Besonders die Simulationsergebnisse geben Anlass zu weiterführenden Untersuchungen. Es konnte gezeigt werden, dass Gruppenbeitragsansätze zur Simulation der Adsorption an Aktivkohle sinnvoll eingesetzt werden können. Bisher basieren diese Berechnungen darauf,

Exzessisothermen zu messen und Wechselwirkungsparameter zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten an diese Messungen anzupassen. Hierbei ist der praktische Nutzen des Simulationsmodells noch gering, da alle Exzessisothermen gemessen werden, bevor sie simuliert werden können. Eine Extrapolation der Simulationsdaten auf andere Stoffsysteme wurde in dieser Arbeit nicht untersucht und könnte in weiteren Arbeiten betrachtet werden.

Diese Idee erscheint besonders deswegen vielversprechend zu sein, da die Simulationsdaten zeigen, dass nur eine begrenzte Zahl an Aktivkohlen und Stoffsystemen bei der Anpassung der Wechselwirkungsparameter berücksichtigt werden muss, um die gleichen Stoffsysteme auch an anderen Aktivkohlen simulieren zu können. Voraussetzung ist, dass die Verteilungen der Oberflächengruppen an allen Aktivkohlen aus den gleichen Stoffsystemen bestimmt wurden. Es wäre daher interessant neue Stoffsysteme an allen Aktivkohlen zu vermessen und die Anpassung der Wechselwirkungsparameter erneut nur mit wenigen Aktivkohlen durchzuführen, um zu sehen, ob die Übertragbarkeit der Wechselwirkungsparameter noch immer gegeben ist, wenn nicht alle vermessenen Stoffsysteme auch für die Bestimmung der Oberflächengruppen herangezogen werden.

In diesem Zusammenhang wäre es auch interessant zu versuchen, die große Zahl an bereits veröffentlichten Wechselwirkungsparametern, zur Simulation von Adsorptionsisothermen nutzbar zu machen. Gemäß der in Kapitel 2.7 beschriebenen Vorstellung der adsorbierten Phase, können auch bekannte Parametersätze aus UNIFAC oder UNIQUAC verwendet werden, um das Phasengleichgewicht zwischen der adsorbierten Phase und der Bulkphase zu berechnen. Die Molenbrüche der Oberflächengruppen könnten dabei als anpassbare Parameter in das Modell eingeführt werden, ebenso wie die Zahl der Schichten des Multischichtmodells.

Literaturverzeichnis

- [1] Goedecke R, editor. Fluidverfahrenstechnik. Weinheim: Wiley-VCH; 2006.
- [2] Bandosz TJ, Ania CO. Surface chemistry of activated carbons and its characterization. In: Hubbard A, editor. Interface science and technology, vol 7, Oxford; Elsevier; 2006 p. 159-229.
- [3] Boehm HP. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. Carbon 1994; 32(5):759-69.
- [4] Yang JL, Fang F, Zhou JB. Effect of microstructure and surface chemistry in liquid-phase adsorptive nicotine by almond-shell-based activated carbon. Chin. Sci. Bull. 2013; 58(30):3715-20.
- [5] Burg P. Characterization of carbon surface chemistry. In: Radovic LR, editor. Chemistry and physics of carbon: a series of advances, vol 30, New York; Dekker; 2008 p. 129-75.
- [6] Leon y Leon CA, Radovic LR. Interfacial chemistry and electrochemistry of carbon surfaces. In: Thrower PA, editor. Chemistry and physics of carbon: a series of advances, vol 24, New York; Dekker; 1994 p. 213-311.
- [7] Moreno-Castilla C, Lopez-Ramon MV, Carrasco-Marin F. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. Carbon 2000; 38(14):1995-2001.
- [8] Otake Y, Jenkins RG. Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a microporous carbon by air and nitric acid treatment. Carbon 1993; 31(1):109-21.
- [9] Rodriguez-Reinoso F, Molina-Sabio M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. Adv. Colloid Interface Sci. 1998; 76-77:271-94.
- [10] Bandosz TJ, Biggs MJ, Gubbins KE, Hattori Y, Iiyama T, Kaneko K et al. Molecular models of porous carbons. In: Radovic LR, editor. Chemistry and physics of carbon: a series of advances, vol 28, New York; Dekker; 2003 p. 41-228.
- [11] Fanning PE, Vannice MA. A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxidation. Carbon 1993; 31(5):721-30.
- [12] Machnikowski J, Grzyb B, Machnikowska H, Weber JV. Surface chemistry of porous carbons from N-polymers and their blends with pitch. Microporous Mesoporous Mater. 2005; 82(1-2):113-20.
- [13] Simonov PA, Filimonova SV, Kryukova GN, Moroz EM, Likholobov VA, Kuretzky T, Boehm HP. ^{129}Xe NMR study of carbonaceous materials: effects of surface chemistry and nanotexture. Carbon 1999; 37(4):591-600.

- [14] Rodriguez-Reinoso F, Molina-Sabio M, Gonzalez MT. Effect of oxygen surface groups on the immersion enthalpy of activated carbons in liquids of different polarity. *Langmuir* 1997; 13(8):2354-58.
- [15] Swiatkowski A, Goworek J. Studies on the adsorption equilibrium in the system benzene-methanol/deoxidized active carbon. *Carbon* 1987; 25(3):333-336.
- [16] Goworek J, Swiatkowski A, Zietek S. Studies on the adsorption process of benzene-methanol mixtures on activated carbon blacks containing chemically bonded sulfur. *Chem. Phys.* 1989; 21(4):357-65.
- [17] Goworek J, Kazmierczak J, Swiatkowski A. Investigation of adsorption from acetonitrile-benzene mixtures on carbons and oxide adsorbents. *Mater. Chem. Phys.* 1990; 26(5):505-11.
- [18] Goworek J, Kazmierczak J, Swiatkowski A. Adsorption from binary and ternary mixtures on activated carbons containing different amounts of chemically bonded oxygen. *Carbon* 1990; 28(6):849-53.
- [19] Buczek B, Swiatkowski A, Goworek J. Adsorption from binary liquid mixtures on commercial activated carbons. *Carbon* 1995; 33(2):129-34.
- [20] Goworek J, Swiatkowski A, Biniak S. Characterization of modified active carbons by adsorption of pure water and benzene vapors and ternary liquid mixture benzene + diethyl ketone + n-Heptane. *Langmuir* 1997; 13(5):1225-8.
- [21] Swiatkowski A, Derylo-Marczewska A, Goworek J, Biniak S. Study of adsorption equilibria in the systems ternary liquid mixtures – modified activated carbons. *J. Colloid. Interf. Sci.* 1999; 218(2):480-7.
- [22] Swiatkowski A, Derylo-Marczewska A, Goworek J, Blazewicz S. Study of adsorption from binary liquid mixtures on thermally treated activated carbon. *Appl. Surf. Sci.* 2004; 236(1-4):313-20.
- [23] Jankowska H, Swiatkowski A, Radeke KH, Seidel A. Effect of surface properties and porous structure of activated carbon on phenol adsorption from aqueous solution. *Chemia Stosowana* 1989; 33(4):585-94.
- [24] Seidel A, Radeke KH. Effect of pH on adsorption equilibria for dissolved weak organic electrolytes on activated carbon. *Acta. Hydrochim. Hydrobiol.* 1990; 18(6):691-9.
- [25] Tille A, Seidel A, Jobst W, Schröder L. pH dependence of phenol adsorption by winkler dust. *Chem. Tech. (Leipzig)* 1987; 39(10):445-7.
- [26] Radeke KH, Seidel A, Spitzer P, Jung R, Jankowska H, Neffe S. Interaction of activated carbon with water. *Chem. Tech. (Leipzig)* 1989; 41(1):32-5.

- [27] Seidel A, Radeke KH. Comparison of benzene adsorption on activated carbon from the gas phase and from aqueous solution. *Z. Chem.* 1988; 28(12):450-1.
- [28] Friese T, Ulbig P, Schulz S. Development of a universal group contribution model for single-component and multicomponent adsorption of liquids on various adsorbents (UGCMA). *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996; 35(5):2032-38.
- [29] Ulbig P, Berti C, Schulz S. Correlation and prediction of liquid phase adsorption equilibria. *Progr. Colloid Polym. Sci.* 1998; 111:48-51.
- [30] Seippel J, Ulbig P, Küppel M, Berti C, Schulz S. Surface excess measurements and their correlation with the adsorbate solid solution theory (ASST) by the Wilson equation. *Chem. Tech. (Leipzig)* 1999; 51(3):130-4.
- [31] Kracht C, Ulbig P, Schulz S. Development of an enthalpy-based group-contribution GmE model. *J. Chem. Thermodynamics* 1999; 31(5):587-613.
- [32] Berti C, Ulbig P, Burdorf A, Seippel J, Schulz S. Correlation and prediction of liquid-phase adsorption on zeolites using group contributions based on adsorbate-solid solution theory. *Langmuir* 1999; 15(18):6035-42.
- [33] Seippel J, Ulbig P, Schulz S. Adsorption equilibrium data of binary liquid mixtures containing n-alkanes, cycloalkanes, and 1-alkanols on activated carbons. *J. Chem. Eng. Data* 2000; 45(5):780-3.
- [34] Berti C, Ulbig P, Schulz S. Correlation and prediction of adsorption from liquid mixtures on solids by use of GE-models. *Adsorption* 2000; 6(1):79-91.
- [35] Ulbig P, Seippel J. Development of a group contribution method for liquid-phase adsorption onto activated carbons. *Progr. Colloid Polym. Sci.* 2001; 117:1-4.
- [36] Berti C. Entwicklung von Lösungstheorien zur Beschreibung der Flüssigphasenadsorption am Beispiel der Faujasit-Zeolithe. Dortmund Deutschland, Universität Dortmund, Dissertation, 2001.
- [37] Gräf T, Pasel C, Bathen D. Adsorptive Entfernung von Alkoxyphenolen aus Ketonen und Estern mit Aktivkohle – Experimente und Modellierung. *Chem. Ing. Tech.* 2010; 82(10):1763-69.
- [38] Gräf T, Pasel C, Bathen D. Adsorptive Entfernung von Monophenolethern aus primären und sekundären Alkoholen mit Aktivkohlen. *Chem. Ing. Tech.* 2009; 81(12):1921-29.
- [39] Gräf T, Pasel C, Luckas M, Bathen D. Adsorption of aromatic trace compounds from organic solvents on activated carbons – experimental results and modeling of adsorption equilibria. *Adsorption* 2012; 18(2):127-41.

- [40] Gräf T. Beiträge zur Vorhersage der Adsorption von Phenolderivaten aus organischen Flüssigkeiten mit Aktivkohlen im Spurenbereich. Duisburg Deutschland, Universität Duisburg-Essen, Dissertation, 2011.
- [41] Chitra SP, Govind R. Application of a group contribution method for predicting adsorbability on activated carbon. *AIChE Journal* 1986, 32(1):167-9.
- [42] Bathen D., Breitbach M. Adsorptionstechnik. Heidelberg: Springer; 2001.
- [43] Mersmann A, Kind M, Stichlmair J. Thermische Verfahrenstechnik. Heidelberg: Springer; 2005.
- [44] Bräuer P, Heuchel M, Kalies G, Messow U. Aktuelle Probleme bei der thermodynamischen Beschreibung von Grenzflächenerscheinungen. Teil I: Eine moderne thermodynamische Methode zur Beschreibung von Grenzflächen und ihre Anwendung auf die Gasadsorption bei normalen und hohen Drücken. *Chem. Tech. (Leipzig)* 1998; 50(2):57-64.
- [45] Bräuer P, Heuchel M, Kalies G, Messow U. Aktuelle Probleme bei der thermodynamischen Beschreibung von Grenzflächenerscheinungen. Teil II: Adsorption von flüssigen Mischungen an Festkörpern. *Chem. Tech. (Leipzig)* 1998; 50(2):65-72.
- [46] Heuchel M, Bräuer P, Messow U. Phenomenological thermodynamics of adsorption from binary non-electrolyte liquid mixtures on solid surfaces. *Chem. Scripta* 1989; 29:353-60.
- [47] Lyklema J. Fundamentals of interface and colloid science volume I: fundamentals. San Diego: Academic Press Inc.; 1991.
- [48] Butt HJ, Graf KH, Kappl M. Physics and chemistry of interfaces. Weinheim: Wiley-VCH; 2006.
- [49] Rockmann R. Beiträge zur Gas- und Flüssigphasenadsorption an mesoporösen Festkörpern. Leipzig Deutschland, Universität Leipzig, Dissertation, 2007.
- [50] Everett DH. Reporting data on adsorption from solution at the solid/liquid interface. *Pure. Appl. Chem.* 1986; 58(7):967-87.
- [51] Messow U, Bräuer P, Heuchel M, Pysz M. Zur experimentellen Überprüfung der Vorhersage von Gleichgewichtsdiagrammen bei der Adsorption binärer flüssiger Mischungen in porösen Festkörpern. *Chem. Tech.* 1992; 44(2):56-9.
- [52] Marsh H, Rodriguez-Reinoso F. Activated Carbon. Amsterdam: Elsevier; 2006.
- [53] Atkins PW, de Paula J. Physikalische Chemie. Weinheim: Wiley-VCH; 2006.
- [54] Lide DR, editor. CRC Handbook of chemistry and physics 88th edition. Boca Raton: CRC Press; 2008.

- [55] Wegemann C. Solvent swing adsorption for the separation of acrylonitrile from process water. Eindhoven Niederlande, Technische Universität Eindhoven, 2012.
- [56] Hansen CM. The three dimensional solubility parameter and solvent diffusion coefficient. Their importance in surface coating formulation. Copenhagen: Danish Technical Press; 1967.
- [57] Helmich M, Luckas M, Pasel C, Bathen D. Characterization of microporous activated carbons using molecular probe method. Carbon 2014; 74(1):22-31.
- [58] Anslyn EV, Dougherty DA. Modern physical organic chemistry. Sausalito: University Science Books; 2006.
- [59] Stephan P, Schaber K, Stephan K, Mayinger F. Thermodynamik. Grundlagen und technische Anwendungen Band 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen. Berlin: Springer; 2010.
- [60] Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing. J. Am. Chem. Soc. 1964; 86(2):127-30.
- [61] Nelder JA, Mead R. A simplex method for function minimization. Comput. J. 1965; 7(4):308-13.
- [62] Webster CA, Drago RS, Zerner MC. Molecular dimensions for adsorptives. J. Am. Chem. Soc. 1998; 120(22):5509-16.
- [63] Gmehling J, Onken U, Arlt W. Vapor-liquid equilibrium data collection. Vol. I. Parts 3 + 4. Aldehydes and Ketones, Ethers. Frankfurt (Main): DECHEMA; 1979.
- [64] Gmehling J, Onken U, Arlt W. Vapor-liquid equilibrium data collection. Vol. I. Part 3b. Ketones (Supplement 1). Frankfurt (Main): DECHEMA; 1993.
- [65] Gmehling J, Onken U, Arlt W. Vapor-liquid equilibrium data collection. Vol. I. Part 6c. Aliphatic Hydrocarbons. Frankfurt (Main): DECHEMA; 1983.
- [66] Möller M, Treese J, Pasel C, Bathen D. Eine kritische Betrachtung zur Charakterisierung von Aktivkohlen mittels der Jodzahl. Chem. Ing. Tech. 2014; 87(1-2):67-71.
- [67] Gregg SJ, Sing KSW. Adsorption, Surface Area and Porosity. London: Academic Press; 1982.
- [68] Freundlich H. On adsorption in solutions. Z. Phys. Chem. 1907; 57:385-471.
- [69] Rangabhashiyam S, Anu N, Giri Nandagopal MS, Selvaraju N. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. J. Environ. Chem. Eng. 2014; 2(1):398-414.

- [70] Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. J. Am. Chem. Soc. 1916; 38(11):2221-95.
- [71] Schulthess CP, Dey DK. Estimation of Langmuir constants using linear and nonlinear least squares regression analysis. Soil Sci. Soc. Am. J. 1996; 60(2):443-42.
- [72] Schay G, Nagy LG, Szekrenyesy T. Comparative studies on the determination of specific surface areas by liquid adsorption. Period. Polytech. Chem. 1960; 4(2):95-117.
- [73] Franklin RE. Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. Proc. R. Soc. Lon, Ser. A 1951; 209(1097):196-218.
- [74] Treese J, Pasel C, Luckas M, Bathen D. Ein neuer Ansatz zur Charakterisierung der Flüssigphasenadsorption an Aktivkohlen. Chem. Ing. Tech. 2015; 87(5):563-7
- [75] Halemba C. Untersuchung der Aussagekraft für Standardcharakterisierungsmethoden für Aktivkohlen. Duisburg Deutschland, Universität Duisburg-Essen, Bachelorarbeit, 2011.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Physikalische Vorgänge bei der Adsorption [42].....	9
Abbildung 2-2: Schematische Darstellung der physikalischen Struktur von Aktivkohle (a) und Graphit (b) [73]	11
Abbildung 2-3: Schematische Darstellung der Oberflächenchemie von Aktivkohle [40].....	12
Abbildung 2-4: System mit Grenzflächeneffekten (a) und Beispiele für Vergleichssysteme mit Gibbsscher Phasengrenzfläche (b) und (c) ([44,47,48,49])	14
Abbildung 2-5: Festlegung der GDP für die Adsorption einer binären Flüssigkeit an einer festen Oberfläche.....	17
Abbildung 2-6: Klassifikation von Exzessisothermen nach Schay und Nagy [72]	18
Abbildung 2-7: Aufteilung der flüssigen Phase in eine adsorbierte und eine Bulkphase [37]	20
Abbildung 2-8: Strukturformel von Benzol; (a) Verteilung der Partialladungen innerhalb des Moleküls; (b) Seitenansicht, Visualisierung des Quadrupolmoments, der planare Ring hat eine positive Partialladung, die darüber und darunter zu findenden π -Elektronen sind negativ geladen [58].....	25
Abbildung 2-9: Strukturformeln der Probemoleküle	27
Abbildung 2-10: Beispiel einer idealisierten Exzessisotherme, (a) zwei Arten von Oberflächengruppen bilden die idealisierte Oberfläche, jede Sorte ist selektiv für eine der Komponenten der flüssigen Phase; (b) eine zusätzliche Art Oberflächengruppen existiert, x_i^β ist der Anteil, den Komponente i von diesen Oberflächengruppen besetzt	31
Abbildung 2-11: Beispiele für die Verteilung der Absolutgrößen auf einer idealisierten Aktivkohleoberfläche mit drei Arten von Oberflächengruppen (Phase s) und in der Phase b	32
Abbildung 2-12: Thermodynamisches Modellsystem der Adsorption aus der flüssigen Phase [34], Erläuterung der Symbole in Abbildung 2-11	39
Abbildung 3-1: Beispiel einer Adsorptionskinetik im Spurenbereich im Stoffsystem Toluol+Methylcyclohexan an der Aktivkohle GCN 830, für jeden Messpunkt wurden 800 mg Aktivkohle und 25 mL Startlösung mit einer Startkonzentration von $1000 \mu\text{mol mol}^{-1}$ Toluol verwendet	50
Abbildung 3-2: Beispiel einer Adsorptionskinetik im Exzessbereich im Stoffsystem Toluol+Methylcyclohexan, verwendet wurden für jeden Messpunkt 800 mg Aktivkohle und 4 ml Startlösung, die Zusammensetzung der Startlösung wurde variiert (s. Legende für das Molenbruchverhältnis von Toluol zu Methylcyclohexan in der Startlösung).....	51

Abbildung 3-3: Reproduzierbarkeit von Spurenisothermen an der Aktivkohle GCN 830 im Stoffsystem Toluol in Methylcyclohexan	52
Abbildung 3-4: Reproduzierbarkeit von Exzessisothermen an der Aktivkohle GCN 830 im Stoffsystem Toluol+Methylcyclohexan	53
Abbildung 4-1: Massenspezifische Isothermen im Stoffsystem Toluol in Methylcyclohexan	57
Abbildung 4-2: Oberflächenspezifische Isothermen im Stoffsystem Toluol in Methylcyclohexan	58
Abbildung 4-3: Massenspezifische Isothermen im Stoffsystem Aceton in Methylcyclohexan	59
Abbildung 4-4: Oberflächenspezifische Isothermen im Stoffsystem Aceton in Methylcyclohexan	60
Abbildung 4-5: Abhängigkeit von Γ_{Aceton}^s vom Sauerstoffgehalt der Aktivkohlen im Stoffsystem Aceton in Methylcyclohexan, aufgetragen ist Γ_{Aceton}^s bei einer Gleichgewichtskonzentration von $x_{\text{Aceton}}^\beta = 300 \mu\text{mol mol}^{-1}$	61
Abbildung 4-6: Massenspezifische Isothermen im Stoffsystem Toluol in Aceton.....	62
Abbildung 4-7: Adsorptionskennzahl K_{ads} als Funktion der Gleichgewichtskonzentration	64
Abbildung 4-8: K_Γ als Funktion von f und n^s mit $n^\beta = 40 \text{ mmol}$ und $m_{\text{Ads}} = 1 \text{ g}$	67
Abbildung 4-9: Massenspezifische Exzessisothermen im Stoffsystem Toluol+Methylcyclohexan	69
Abbildung 4-10: Oberflächenspezifische Exzessisothermen im Stoffsystem Toluol+Methylcyclohexan	69
Abbildung 4-11: Massenspezifische Exzessisothermen im Stoffsystem Aceton+Methylcyclohexan	71
Abbildung 4-12: Oberflächenspezifische Exzessisothermen im Stoffsystem Aceton+Methylcyclohexan	71
Abbildung 4-13: Massenspezifische Exzessisothermen im Stoffsystem Toluol+Aceton.....	73
Abbildung 4-14: Oberflächenspezifische Exzessisothermen im Stoffsystem Toluol+Aceton	73
Abbildung 4-15: Exzessisotherme im Stoffsystem Aceton+Methylcyclohexan an der Aktivkohle Hydrodarco B	75
Abbildung 4-16: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol+Methylcyclohexan an der Aktivkohle GAC 830	75
Abbildung 4-17: Vergleich der Molenbrüche der aromatischen Oberflächengruppen in den binären Systemen Toluol+Methylcyclohexan und Toluol+Aceton durch Anwendung der Verteilungsregel 1 auf beide Systeme	77

Abbildung 4-18: Vergleich der Molenbrüche der polaren Oberflächengruppen in den binären Systemen Toluol+Methylcyclohexan und Toluol+Aceton durch Anwendung der Verteilungsregel 1 auf beide Systeme	78
Abbildung 4-19: Vergleich der Molenbrüche der polaren Oberflächengruppen in den binären Stoffsystemen Aceton+Methylcyclohexan und Toluol+Aceton durch Anwendung der Verteilungsregeln 5 (Aceton+Methylcyclohexan) und 1 (Toluol+Aceton).....	83
Abbildung 4-20: Vergleich der Molenbrüche der aromatischen Oberflächengruppen in den binären Stoffsystemen Aceton+Methylcyclohexan und Toluol+Aceton durch Anwendung der Verteilungsregeln 5 (Aceton+Methylcyclohexan) und 1 (Toluol+Aceton).....	84
Abbildung 4-21: Vergleich der Molenbrüche der unpolaren Oberflächengruppen in den binären Stoffsystemen Aceton+Methylcyclohexan und Toluol+Aceton durch Anwendung der Verteilungsregeln 5 (Aceton+Methylcyclohexan) und 1 (Toluol+Aceton).....	85
Abbildung 4-22: Beispiele für die Anwendung des Multischichtmodells an der Aktivkohle Hydroarco B im Stoffsystem Toluol+Aceton	90
Abbildung 5-1: Vergleich der Simulationsergebnisse bei Anwendung des Porenfüllungsmodells und des Multischichtmodells, dargestellt ist die Summe der Fehlerquadrate F^2 über alle Exzessisothermen ohne SXRO	98
Abbildung 5-2: Simulationsdaten im Stoffsystem Toluol+Methylcyclohexan (Porenfüllungsmodell, Parametersatz „18“).....	101
Abbildung 5-3: Simulationsdaten im Stoffsystem Toluol+Methylcyclohexan (Multischichtmodell, Parametersatz „18“).....	101
Abbildung 5-4: Simulationsdaten im Stoffsystem Aceton+Methylcyclohexan (Porenfüllungsmodell, Parametersatz „18“).....	102
Abbildung 5-5: Simulationsdaten im Stoffsystem Aceton+Methylcyclohexan (Multischichtmodell, Parametersatz „18“).....	102
Abbildung 5-6: Simulationsdaten im Stoffsystem Toluol+Aceton (Porenfüllungsmodell, Parametersatz „18“).....	103
Abbildung 5-7: Simulationsdaten im Stoffsystem Toluol+Aceton (Multischichtmodell, Parametersatz „18“).....	103
Abbildung Anhang A-1: Messungen zur Reproduzierbarkeit von Spurenisothermen im Stoffsystem Aceton in Toluol	136
Abbildung Anhang A-2: Messungen zur Reproduzierbarkeit von Spurenisothermen im Stoffsystem Methylcyclohexan in Aceton	137

Abbildung Anhang A-3: Messungen zur Reproduzierbarkeit von Spurenisothermen im Stoffsystem Methylcyclohexan in Toluol	137
Abbildung Anhang A-4: Messungen zur Adsorptionskinetik von Spurenisothermen im Stoffsystem Toluol in Methylcyclohexan	138
Abbildung Anhang A-5: Messungen zur Adsorptionskinetik von Spurenisothermen im Stoffsystem Aceton in Methylcyclohexan	138
Abbildung Anhang A-6: Messungen zur Adsorptionskinetik von Spurenisothermen im Stoffsystem Toluol in Aceton	139
Abbildung Anhang A-7: Messungen zur Reproduzierbarkeit von Exzessisothermen im Stoffsystem Toluol+Methylcyclohexan	140
Abbildung Anhang A-8: Messungen zur Reproduzierbarkeit von Exzessisothermen im Stoffsystem Aceton+Methylcyclohexan	141
Abbildung Anhang A-9: Messungen zur Reproduzierbarkeit von Exzessisothermen im Stoffsystem Toluol+Aceton	141
Abbildung Anhang A-10: Messungen zur Adsorptionskinetik von Exzessisothermen im Stoffsystem Toluol+Methylcyclohexan an der Aktivkohle Hydrodarco B	142
Abbildung Anhang A-11: Messungen zur Adsorptionskinetik von Exzessisothermen im Stoffsystem Toluol+Methylcyclohexan an der Aktivkohle SXRO.....	142
Abbildung Anhang C-1: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle CASPF, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet	148
Abbildung Anhang C-2: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle CASPF, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet	149
Abbildung Anhang C-3: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle GAC 830, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet	150
Abbildung Anhang C-4: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle GAC 830, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet	151
Abbildung Anhang C-5: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle GCN 830, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet	152

Abbildung Anhang C-6: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle GCN 830, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet	153
Abbildung Anhang C-7: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle SA Plus, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet	154
Abbildung Anhang C-8: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle SA Plus, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet	155
Abbildung Anhang C-9: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle A Supra USP, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet.....	156
Abbildung Anhang C-10: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle A Supra USP, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet	157
Abbildung Anhang C-11: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle ROX 0.8, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet	158
Abbildung Anhang C-12: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle ROX 0.8, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet	159
Abbildung Anhang C-13: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle CGP Super, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet.....	160
Abbildung Anhang C-14: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle CGP Super, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet	161
Abbildung Anhang C-15: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle SXRO, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet	162
Abbildung Anhang C-16: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle SXRO, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet	163

Abbildung Anhang C-17: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle Hydrodarco B, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet.....	164
Abbildung Anhang C-18: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle Hydrodarco B, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet.....	165
Abbildung Anhang C-19: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle C Gran, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet.....	166
Abbildung Anhang C-20: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle C Gran, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet.....	167
Abbildung Anhang C-21: Exzessisotherme im Stoffsystem Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle CASPF, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet.....	168
Abbildung Anhang C-22: Exzessisotherme im Stoffsystem Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle CASPF, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet.....	169
Abbildung Anhang C-23: Exzessisotherme im Stoffsystem Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle GAC 830, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet.....	170
Abbildung Anhang C-24: Exzessisotherme im Stoffsystem Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle GAC 830, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet.....	171
Abbildung Anhang C-25: Exzessisotherme im Stoffsystem Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle GCN 830, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet.....	172
Abbildung Anhang C-26: Exzessisotherme im Stoffsystem Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle GCN 830, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet.....	173
Abbildung Anhang C-27: Exzessisotherme im Stoffsystem Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle SA Plus, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet.....	174

Abbildung Anhang C-28: Exzessisotherme im Stoffsystem Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle SA Plus, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet	175
Abbildung Anhang C-29: Exzessisotherme im Stoffsystem Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle A Supra USP, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet.....	176
Abbildung Anhang C-30: Exzessisotherme im Stoffsystem Aceton (1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle A Supra USP, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet	177
Abbildung Anhang C-31: Exzessisotherme im Stoffsystem Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle ROX 0.8, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet	178
Abbildung Anhang C-32: Exzessisotherme im Stoffsystem Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle ROX 0.8, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet	179
Abbildung Anhang C-33: Exzessisotherme im Stoffsystem Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle CGP Super, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet.....	180
Abbildung Anhang C-34: Exzessisotherme im Stoffsystem Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle CGP Super, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet.....	181
Abbildung Anhang C-35: Exzessisotherme im Stoffsystem Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle SXRO, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet	182
Abbildung Anhang C-36: Exzessisotherme im Stoffsystem Aceton (1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle SXRO, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet	183
Abbildung Anhang C-37: Exzessisotherme im Stoffsystem Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle Hydrodarco B, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet.....	184
Abbildung Anhang C-38: Exzessisotherme im Stoffsystem Aceton (1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle Hydrodarco B, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet.....	185

Abbildung Anhang C-39: Exzessisotherme im Stoffsystem Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle C Gran, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet	186
Abbildung Anhang C-40: Exzessisotherme im Stoffsystem Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle C Gran, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet	187
Abbildung Anhang C-41: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle CASPF, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet	188
Abbildung Anhang C-42: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle CASPF, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet	189
Abbildung Anhang C-43: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle GAC 830, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet	190
Abbildung Anhang C-44: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle GAC 830, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet	191
Abbildung Anhang C-45: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle GCN 830, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet	192
Abbildung Anhang C-46: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle GCN 830, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet	193
Abbildung Anhang C-47: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle SA Plus, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet	194
Abbildung Anhang C-48: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle SA Plus, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet	195
Abbildung Anhang C-49: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle A Supra USP, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet	196

Abbildung Anhang C-50: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle A Supra USP, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet	197
Abbildung Anhang C-51: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle ROX 0.8, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet	198
Abbildung Anhang C-52: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle ROX 0.8, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet	199
Abbildung Anhang C-53: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle CGP Super, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet	200
Abbildung Anhang C-54: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle CGP Super, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet	201
Abbildung Anhang C-55: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle SXRO, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet	202
Abbildung Anhang C-56: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle SXRO, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet	203
Abbildung Anhang C-57: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle Hydroarco B, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet	204
Abbildung Anhang C-58: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle Hydroarco B, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet	205
Abbildung Anhang C-59: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle C Gran, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet	206
Abbildung Anhang C-60: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle C Gran, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet	207

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Physikalische Eigenschaften der Probemoleküle	28
Tabelle 2-2: Verteilungsregeln mit $x_{12}^{SG} = 0$	34
Tabelle 2-3: Verteilungsregeln mit $x_{12}^{SG} \neq 0$	36
Tabelle 3-1: Herstellungsprozesse der gewählten Aktivkohlen.....	43
Tabelle 3-2: Physikalische und chemische Eigenschaften der Aktivkohlen.....	44
Tabelle 3-3: Beispiel für die Berechnung des Messfehlers an Hand eines Messpunktes im Stoffsystem Aceton+Methylcyclohexan an der Aktivkohle C Gran.....	48
Tabelle 4-1: Stärke der Wechselwirkung der Adsorptive mit den Oberflächengruppen	65
Tabelle 4-2: Verteilungsregeln für den Vergleich der Stoffsysteme Toluol+Methylcyclohexan und Toluol+Aceton	77
Tabelle 4-3: Vergleich der aromatischen und polaren Oberflächengruppen in den binären Stoffsysteme Toluol+Methylcyclohexan (Index 1) und Toluol+Aceton (Index 3) durch Anwendung von Verteilungsregel 1 auf beide Stoffsysteme	79
Tabelle 4-4: Vergleich der unpolaren Oberflächengruppen in den binären Stoffsysteme Toluol+Methylcyclohexan (Index 1) und Toluol+Aceton (Index 3) durch Anwendung von Verteilungsregel 1 auf beide Stoffsysteme.....	80
Tabelle 4-5: Verteilungsregeln für den Vergleich der Stoffsysteme Aceton+Methylcyclohexan und Toluol+Aceton	81
Tabelle 4-6: Vergleich polarer Oberflächengruppen in den Stoffsystemen Aceton+Methylcyclohexan (Index 2) und Toluol+Aceton (Index 3), I: Verteilungsregel 5 (Aceton+Methylcyclohexan) und Verteilungsregel 1 (Toluol+Aceton), II: Verteilungsregel 1 (Aceton+Methylcyclohexan) und Verteilungsregel 2 (Toluol+Aceton).....	82
Tabelle 4-7: Vergleich der aromatischen und unpolaren Oberflächengruppen in den Stoffsystemen Aceton+Methylcyclohexan (Verteilungsregel 5, Index 2) und Toluol+Aceton (Verteilungsregel 1, Index 3).....	85
Tabelle 4-8: Verteilungsregeln für den Vergleich von Messungen mit $x_{12}^{SG} = 0$	86
Tabelle 4-9: Molenbrüche der Oberflächengruppen berechnet für Stoffsysteme mit $x_{12}^{SG} = 0,87$	
Tabelle 4-10: Verteilungsregeln für Tabelle 4-11	88
Tabelle 4-11: Verteilung der aromatischen, polaren und unpolaren Oberflächengruppen an 10	88
Tabelle 4-12: Verteilungsregeln zur Diskussion des Multischichtmodells.....	90

Tabelle 4-13: Bestimmung der Molenbrüche der Oberflächengruppen mittels Multischichtmodell.....	91
Tabelle 4-14: Verteilung der Oberflächengruppen an allen Aktivkohlen berechnet aus dem Multischichtmodell, verwendet wurde Verteilungsregel D im Stoffsystem Toluol+Methylcyclohexan und Aceton+Methylcyclohexan, und Verteilungsregel A im Stoffsystem Toluol+Aceton	93
Tabelle 5-1: Zahl der Wechselwirkungsparameter, die für eine Simulation von Exzessisothermen benötigt werden	96
Tabelle 5-2: Definition von Parametersätzen bei denen unterschiedliche Wechselwirkungen in den Phasen b und * zur Simulation der Exzessisothermen verwendet werden, angegeben sind die Arten der binären Wechselwirkungen die berücksichtigt wurden und die sich dadurch ergebende Anzahl an anzupassenden Wechselwirkungsparameter	97
Tabelle 5-3: Fehler der Simulationsergebnisse mit dem Parametersatz „18“, F ² ist angegeben als Summe der Fehlerquadratsummen aus allen drei binären Stoffsystemen für jede Aktivkohle, beim Porenfüllungsmodell wurden die Messdaten der Aktivkohle SXRO nicht bei der Anpassung der Parameter berücksichtigt	99
Tabelle 5-4: Fehler der Simulationsergebnisse mit dem Parametersatz „18“, es wurde jeweils die Summe der Fehlerquadratsummen aller Aktivkohlen in einem binären Stoffsystem gebildet, verwendet wurden die gleich Wechselwirkungsparameter wie für Tabelle 5-3	100
Tabelle 5-5: Fehler der Simulationsergebnisse mit dem Parametersatz „18“, es wurde jeweils ein Parametersatz für die mit Wasserdampf und die mit Phosphorsäure aktivierten Aktivkohlen angepasst, F ² ist angegeben als Summe der Fehlerquadratsummen aus allen drei binären Stoffsystemen für jede Aktivkohle, beim Porenfüllungsmodell wurden die Messdaten der Aktivkohle SXRO nicht bei der Anpassung der Parameter berücksichtigt	104
Tabelle 5-6: Fehler der Simulationsergebnisse mit dem Parametersatz „18“, es wurde jeweils die Summe der Fehlerquadratsummen aller Aktivkohlen in einem binären Stoffsystem gebildet, verwendet wurden die gleichen Wechselwirkungsparameter wie für Tabelle 5-5..	105
Tabelle 5-7: Fehler der Simulationsergebnisse mit dem Parametersatz „18“, es wurden die gleichen Parametersätze und die gleiche Darstellung wie in Tabelle 5-5 verwendet, jedoch wurde die Zuordnung der Parametersätze zu den Aktivierungsprozessen vertauscht	106
Tabelle 5-8: Fehler der Simulationsergebnisse mit dem Parametersatz „18“, die Wechselwirkungsparameter wurden nur an die Aktivkohlen ROX 0.8 und C Gran angepasst, F ² ist die Summe der Fehlerquadratsummen aller drei binärer Stoffsystemen für jede Aktivkohle.....	107

Tabelle 5-9: Fehler der Simulationsergebnisse mit dem Parametersatz „18“, es wurde jeweils die Summe der Fehlerquadratsummen aller Aktivkohlen in einem binären Stoffsystem gebildet, es wurden die gleichen Wechselwirkungsparameter wie für Tabelle 5-8 verwendet	107
Tabelle 5-10: Fehler der Simulationsergebnisse mit dem Parametersatz „18“, die Anpassung der Wechselwirkungsparameter wurde nur mit den Aktivkohlen ROX 0.8 und C Gran durchgeführt und nur mit den Messdaten der Stoffsysteme Toluol+Methylcyclohexan und Aceton+Methylcyclohexan, beim Porenfüllungsmodell wurden die Messdaten der Aktivkohle SXRO nicht bei der Anpassung der Parameter berücksichtigt	108
Tabelle 5-11: Fehler der Simulationsergebnisse mit dem Parametersatz „18“, es wurde jeweils die Summe der Fehlerquadratsummen aller Aktivkohlen in einem binären Stoffsystem gebildet, es wurden die gleichen Wechselwirkungsparameter wie für Tabelle 5-10 verwendet	109
Tabelle Anhang B-1: Isothermenparameter aller Spurenisothermen im Stoffsystem Toluol in Methylcyclohexan	144
Tabelle Anhang B-2: Isothermenparameter aller Exzessisothermen im Stoffsystem Toluol+Methylcyclohexan	144
Tabelle Anhang B-3: Isothermenparameter aller Spurenisothermen im Stoffsystem Aceton in Methylcyclohexan	145
Tabelle Anhang B-4: Isothermenparameter aller Exzessisothermen im Stoffsystem Aceton+Methylcyclohexan	145
Tabelle Anhang B-5: Isothermenparameter aller Spurenisothermen im Stoffsystem Toluol in Aceton	146
Tabelle Anhang B-6: Isothermenparameter aller Exzessisothermen im Stoffsystem Toluol+Aceton	146
Tabelle Anhang C-1: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle CASPF.....	148
Tabelle Anhang C-2: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle CASPF.....	149
Tabelle Anhang C-3: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle GAC830	150
Tabelle Anhang C-4: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle GAC 830	151

Tabelle Anhang C-5: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle GCN 830	152
Tabelle Anhang C-6: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle GCN 830	153
Tabelle Anhang C-7: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle SA Plus	154
Tabelle Anhang C-8: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle SA Plus	155
Tabelle Anhang C-9: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle A Supra USP	156
Tabelle Anhang C-10: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle A Supra USP	157
Tabelle Anhang C-11: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle ROX 0.8	158
Tabelle Anhang C-12: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle ROX 0.8	159
Tabelle Anhang C-13: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle CGP Super	160
Tabelle Anhang C-14: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle CGP Super	161
Tabelle Anhang C-15: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle SXRO	162
Tabelle Anhang C-16: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle SXRO	163
Tabelle Anhang C-17: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle Hydrodarco B	164
Tabelle Anhang C-18: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle Hydrodarco B	165
Tabelle Anhang C-19: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle C Gran	166
Tabelle Anhang C-20: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle C Gran	167
Tabelle Anhang C-21: Auswertung des Stoffsystems Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle CASPF	168

Tabelle Anhang C-22: Auswertung des Stoffsystems Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle CASPF.....	169
Tabelle Anhang C-23: Auswertung des Stoffsystems Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle GAC830	170
Tabelle Anhang C-24: Auswertung des Stoffsystems Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle GAC 830	171
Tabelle Anhang C-25: Auswertung des Stoffsystems Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle GCN 830	172
Tabelle Anhang C-26: Auswertung des Stoffsystems Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle GCN 830	173
Tabelle Anhang C-27: Auswertung des Stoffsystems Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle SA Plus.....	174
Tabelle Anhang C-28: Auswertung des Stoffsystems Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle SA Plus.....	175
Tabelle Anhang C-29: Auswertung des Stoffsystems Aceton (1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle A Supra USP	176
Tabelle Anhang C-30: Auswertung des Stoffsystems Aceton (1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle A Supra USP	177
Tabelle Anhang C-31: Auswertung des Stoffsystems Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle ROX 0.8	178
Tabelle Anhang C-32: Auswertung des Stoffsystems Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle ROX 0.8	179
Tabelle Anhang C-33: Auswertung des Stoffsystems Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle CGP Super.....	180
Tabelle Anhang C-34: Auswertung des Stoffsystems Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle CGP Super.....	181
Tabelle Anhang C-35: Auswertung des Stoffsystems Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle SXRO	182
Tabelle Anhang C-36: Auswertung des Stoffsystems Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle SXRO	183
Tabelle Anhang C-37: Auswertung des Stoffsystems Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle Hydrodarco B	184
Tabelle Anhang C-38: Auswertung des Stoffsystems Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle Hydrodarco B	185

Tabelle Anhang C-39: Auswertung des Stoffsystems Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle C Gran	186
Tabelle Anhang C-40: Auswertung des Stoffsystems Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle C Gran	187
Tabelle Anhang C-41: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle CASPF.....	188
Tabelle Anhang C-42: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle CASPF.....	189
Tabelle Anhang C-43: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle GAC830	190
Tabelle Anhang C-44: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle GAC 830	191
Tabelle Anhang C-45: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle GCN 830	192
Tabelle Anhang C-46: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle GCN 830	193
Tabelle Anhang C-47: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle SA Plus.....	194
Tabelle Anhang C-48: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle SA Plus.....	195
Tabelle Anhang C-49: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle A Supra USP	196
Tabelle Anhang C-50: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle A Supra USP	197
Tabelle Anhang C-51: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle ROX 0.8	198
Tabelle Anhang C-52: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle ROX 0.8	199
Tabelle Anhang C-53: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle CGP Super.....	200
Tabelle Anhang C-54: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle CGP Super.....	201
Tabelle Anhang C-55: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle SXRO	202

Tabelle Anhang C-56: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle SXRO	203
Tabelle C-57: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle Hydrodarco B	204
Tabelle Anhang C-58: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle Hydrodarco B	205
Tabelle Anhang C-59: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle C Gran	206
Tabelle Anhang C-60: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle C Gran	207
Tabelle Anhang D-1: Angepasste Wechselwirkungsparameter in der Phase * für die Berechnungen in Kapitel 5.2 (Porenfüllungsmodell).....	208
Tabelle Anhang D-2: Angepasste Wechselwirkungsparameter in der Phase * für die Berechnungen in Kapitel 5.2 (Multischichtmodell).....	209
Tabelle Anhang D-3: Angepasste Wechselwirkungsparameter in der Phase * für die Berechnungen in Kapitel 5.3.1	210
Tabelle Anhang D-4: Angepasste Wechselwirkungsparameter in der Phase * für die Berechnungen in Kapitel 5.3.2 und 5.3.3	211
Tabelle Anhang D-5: Wechselwirkungsparameter in der Phase b.....	212

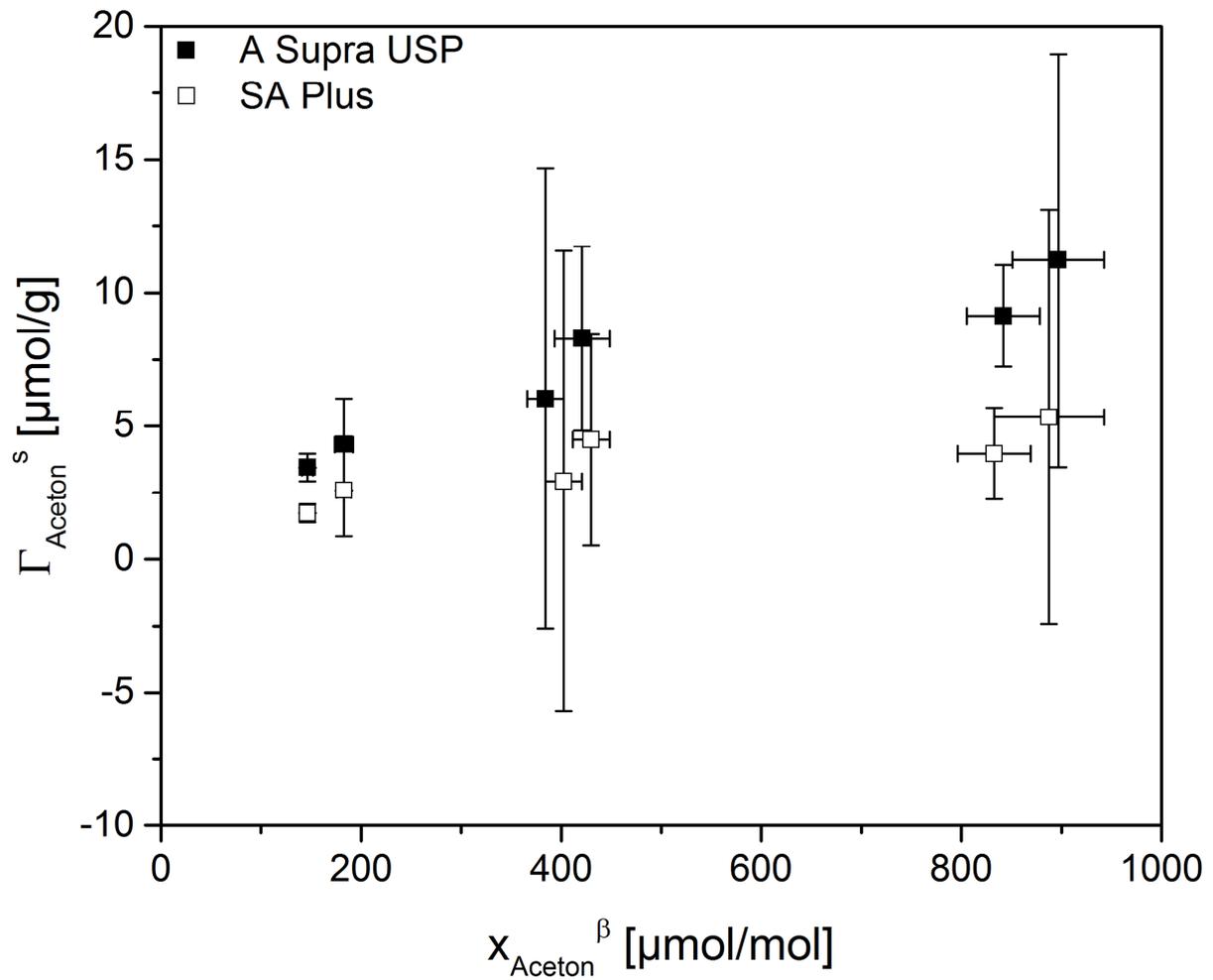
Anhang A Adsorptionskinetik und Reproduzierbarkeit**A.1 Spurenisothermen**

Abbildung Anhang A-1: Messungen zur Reproduzierbarkeit von Spurenisothermen im Stoffsystem Aceton in Toluol

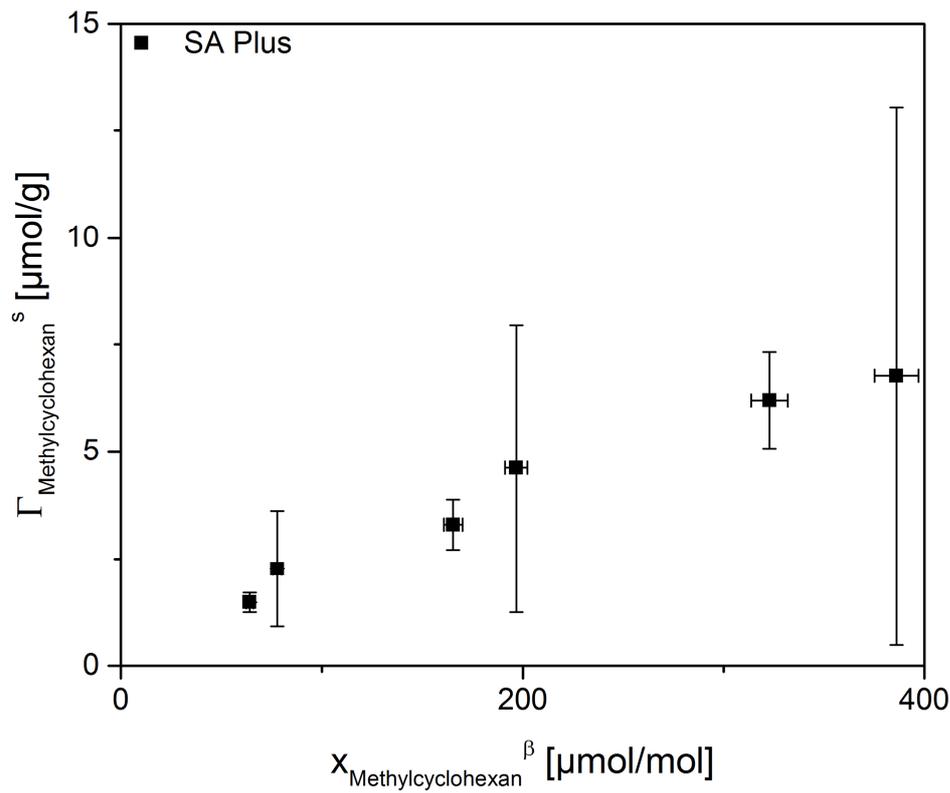


Abbildung Anhang A-2: Messungen zur Reproduzierbarkeit von Spurenisothermen im Stoffsystem Methylcyclohexan in Aceton

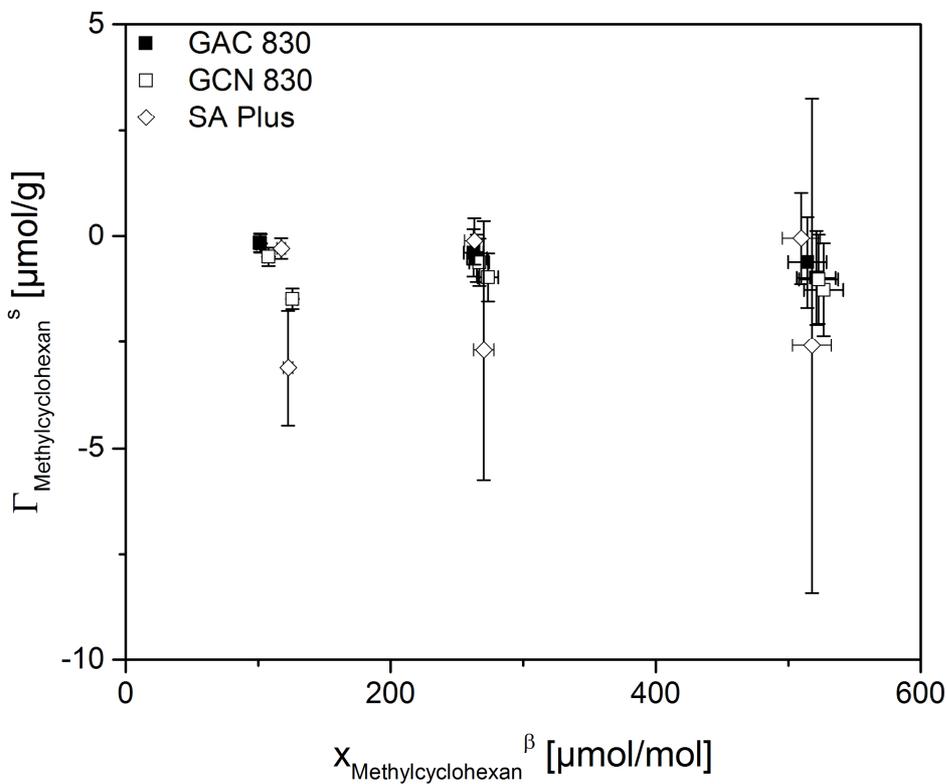


Abbildung Anhang A-3: Messungen zur Reproduzierbarkeit von Spurenisothermen im Stoffsystem Methylcyclohexan in Toluol

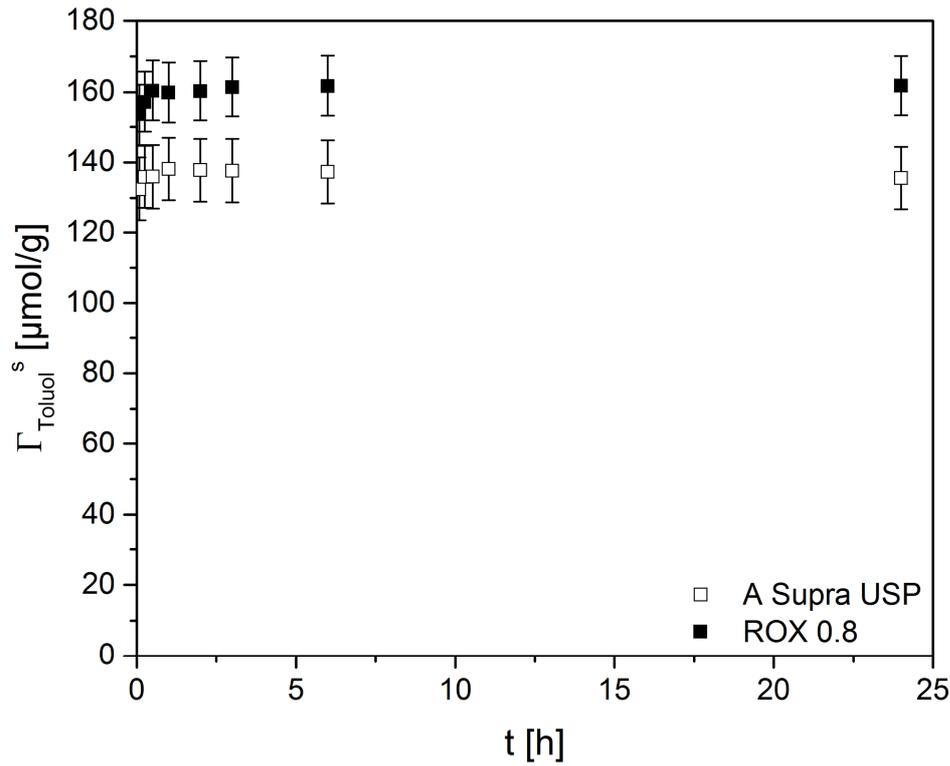


Abbildung Anhang A-4: Messungen zur Adsorptionskinetik von Spurenisothermen im Stoffsystem Toluol in Methylcyclohexan

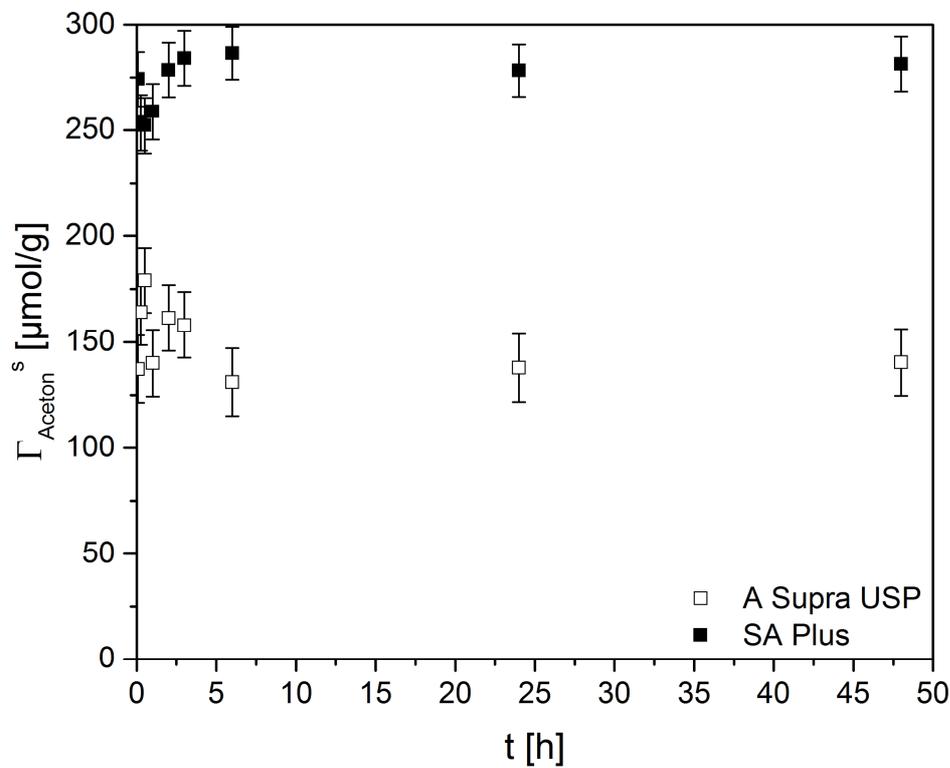


Abbildung Anhang A-5: Messungen zur Adsorptionskinetik von Spurenisothermen im Stoffsystem Aceton in Methylcyclohexan

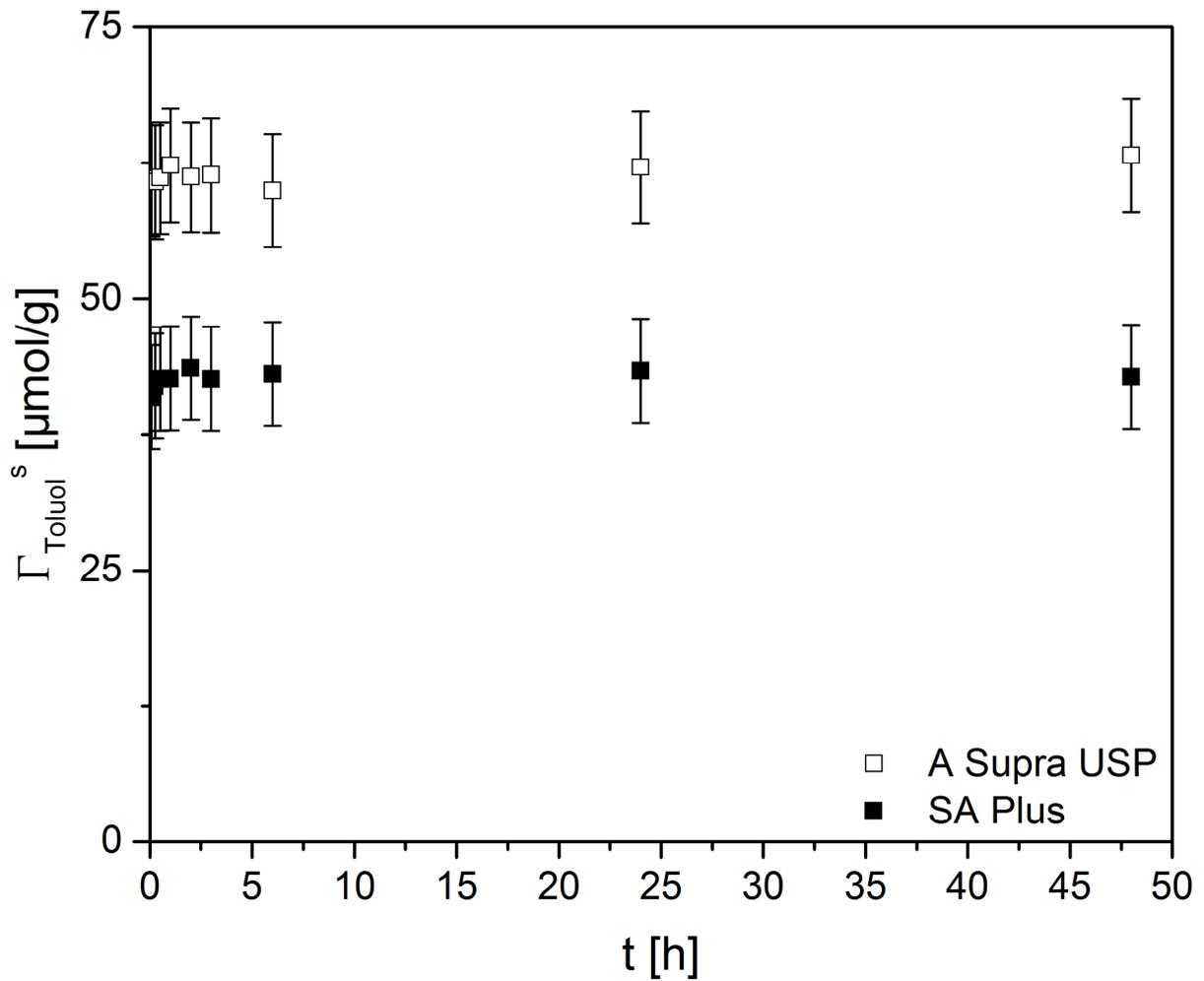


Abbildung Anhang A-6: Messungen zur Adsorptionskinetik von Spurenisothermen im Stoffsystem Toluol in Aceton

A.2 Exzessisothermen

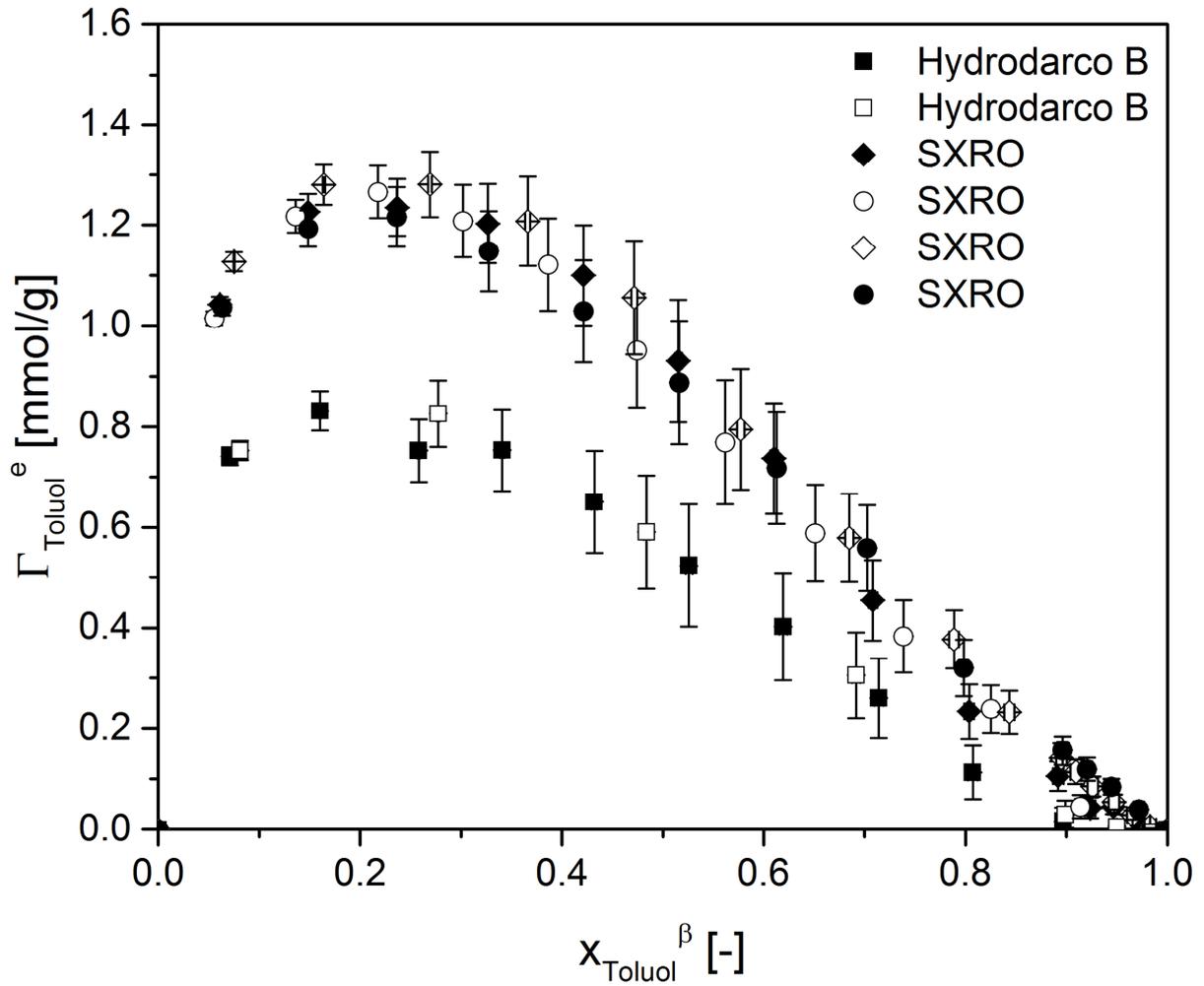


Abbildung Anhang A-7: Messungen zur Reproduzierbarkeit von Exzessisothermen im Stoffsystem Toluol+Methylcyclohexan

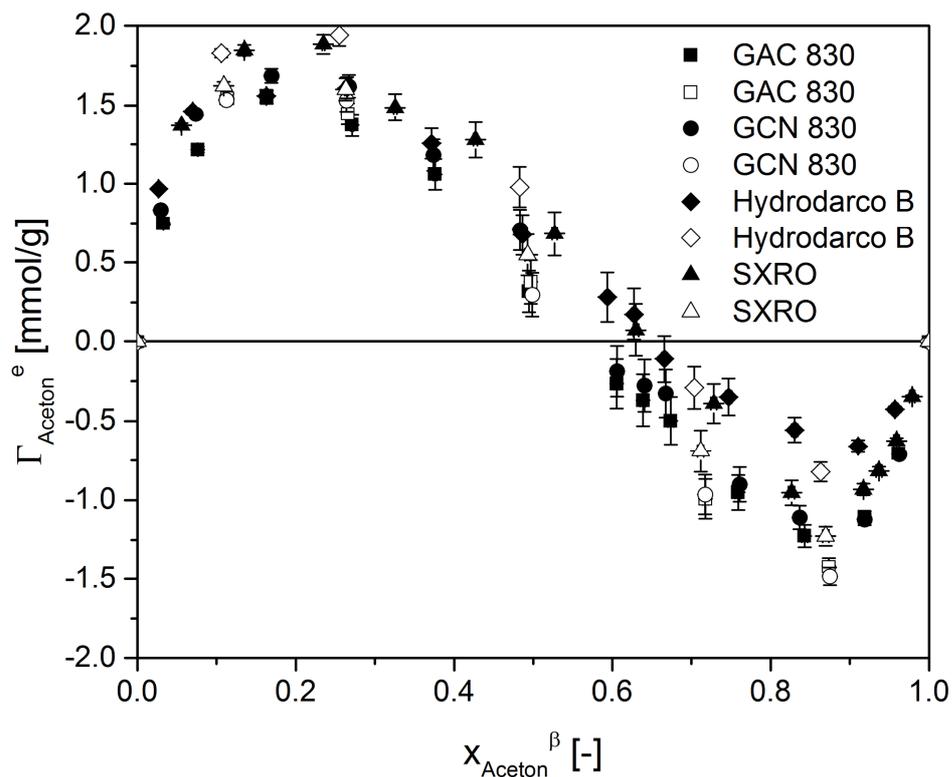


Abbildung Anhang A-8: Messungen zur Reproduzierbarkeit von Exzessisothermen im Stoffsystem Aceton+Methylcyclohexan

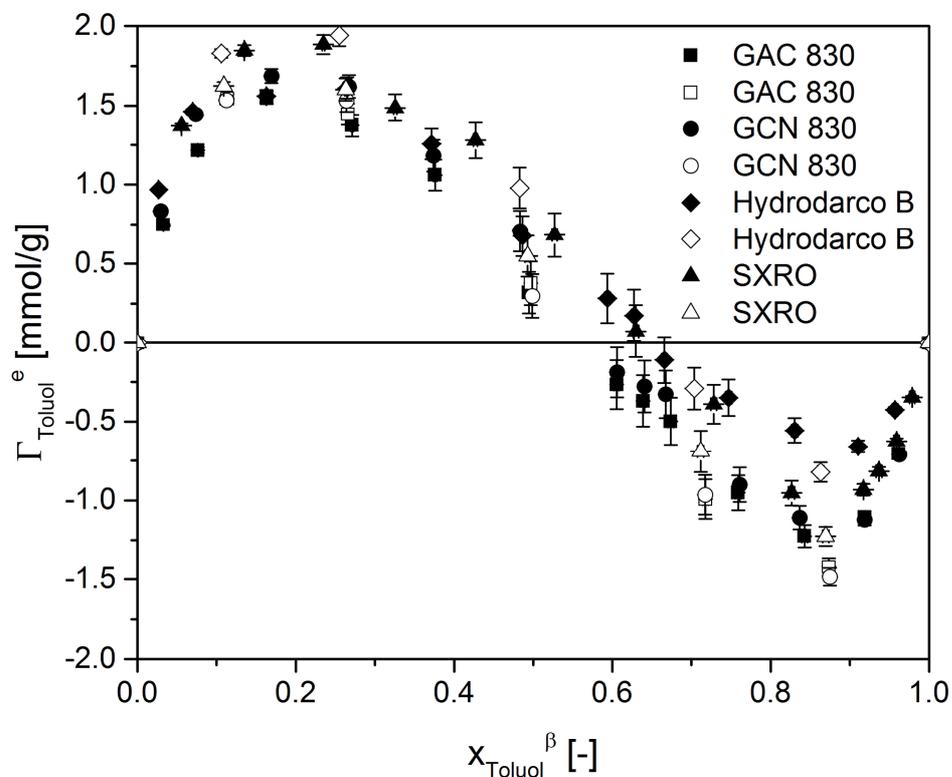


Abbildung Anhang A-9: Messungen zur Reproduzierbarkeit von Exzessisothermen im Stoffsystem Toluol+Aceton

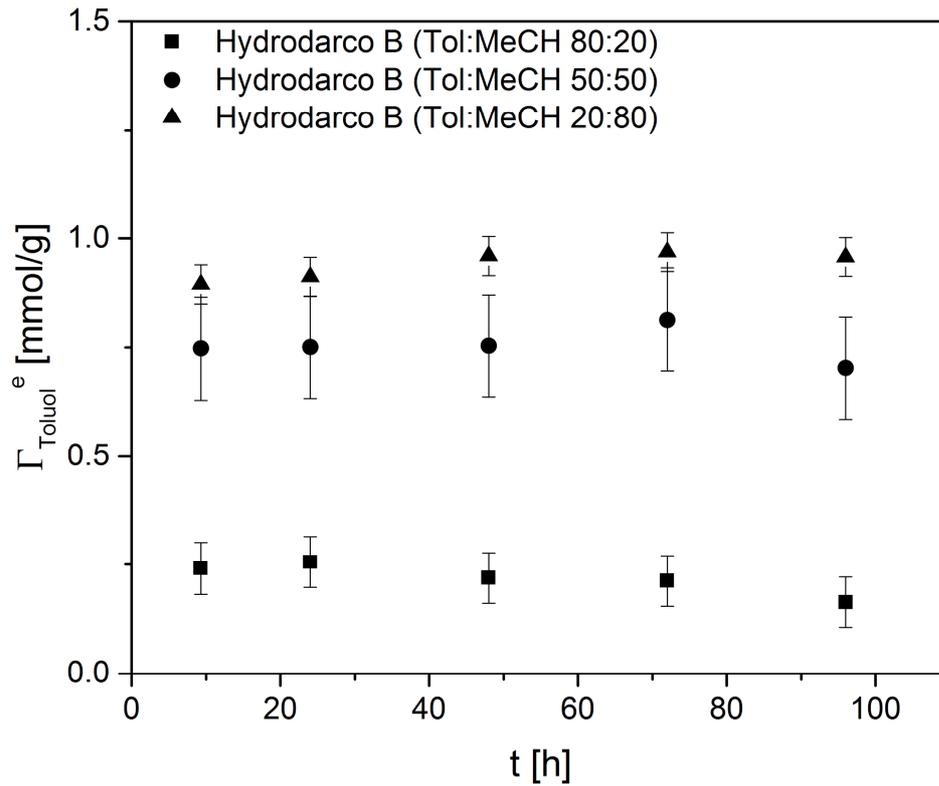


Abbildung Anhang A-10: Messungen zur Adsorptionskinetik von Exzessisothermen im Stoffsystem Toluol+Methylcyclohexan an der Aktivkohle Hydrodarco B

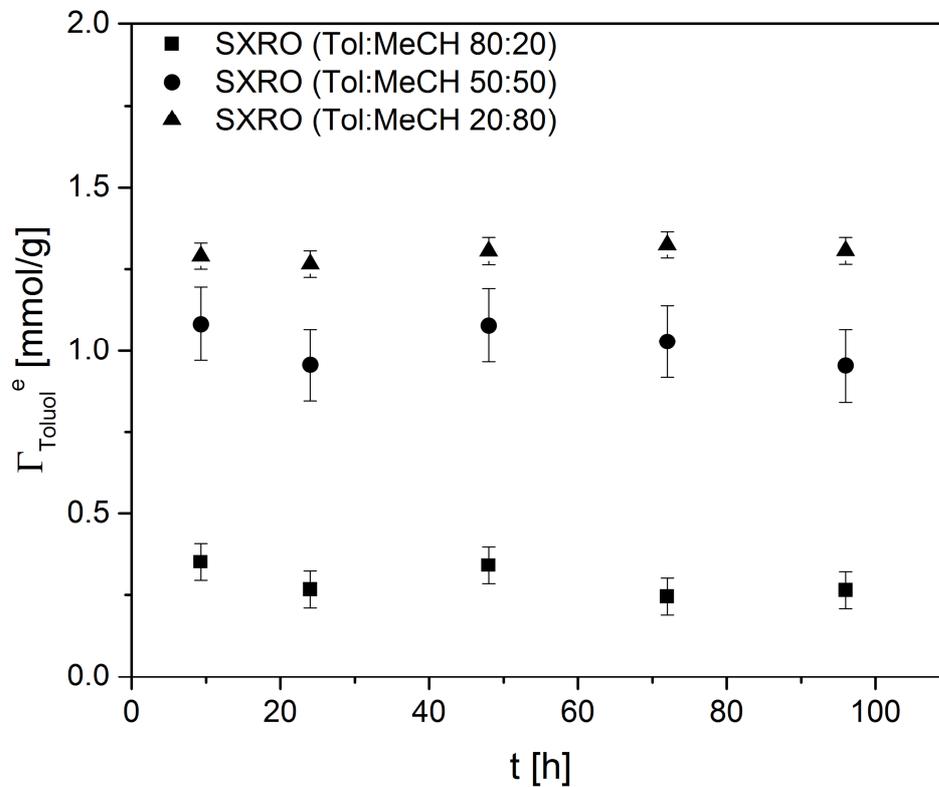


Abbildung Anhang A-11: Messungen zur Adsorptionskinetik von Exzessisothermen im Stoffsystem Toluol+Methylcyclohexan an der Aktivkohle SXRO

Anhang B Isothermenparameter

B.1 Toluol+Methylcyclohexan

Tabelle Anhang B-1: Isothermenparameter aller Spurenisothermen im Stoffsystem Toluol in Methylcyclohexan

Aktivkohle	K [$\mu\text{mol/mol}$]	n [-]
CASPF	0.072	0.417
GAC 830	0.187	0.360
GCN 830	0.167	0.400
SA Plus	0.356	0.315
A Supra USP	0.103	0.415
ROX 0.8	0.134	0.415
CGP Super	0.017	0.620
SXRO	0.179	0.452
Hydrodarco B	0.286	0.343
C Gran	0.032	0.553

Tabelle Anhang B-2: Isothermenparameter aller Exzessisothermen im Stoffsystem Toluol+Methylcyclohexan

Aktivkohle	C1 [-]	C2 [-]	C3 [-]	C4 [-]	z [-]
CASPF	4.233	0.026	-0.646	-0.551	0.833
GAC 830	3.808	-0.121	-1.477	-0.089	0.948
GCN 830	4.006	-0.495	-1.479	-0.832	0.918
SA Plus	3.005	-0.537	-1.261	0.613	0.979
A Supra USP	5.756	0.034	-2.559	0.519	0.966
ROX 0.8	4.870	0.184	-1.905	-0.479	0.941
CGP Super	5.007	0.894	-1.861	0.096	0.950
SXRO	3.768	-0.331	-1.723	-0.109	0.965
Hydrodarco B	2.292	-0.475	-1.433	-1.072	0.923
C Gran	4.236	0.484	-1.266	0.084	0.913

B.2 Aceton+Methylcyclohexan

Tabelle Anhang B-3: Isothermenparameter aller Spurenisothermen im Stoffsystem Aceton in Methylcyclohexan

Aktivkohle	K [$\mu\text{mol/mol}$]	n [-]
CASPF	0.648	0.241
GAC 830	0.155	0.294
GCN 830	0.200	0.315
SA Plus	0.482	0.204
A Supra USP	0.115	0.300
ROX 0.8	0.051	0.444
CGP Super	0.269	0.354
SXRO	0.474	0.219
Hydrodarco B	0.903	0.168
C Gran	0.046	0.437

Tabelle Anhang B-4: Isothermenparameter aller Exzessisothermen im Stoffsystem Aceton+Methylcyclohexan

Aktivkohle	C1 [-]	C2 [-]	C3 [-]	C4 [-]	z [-]
CASPF	11.029	-7.080	-14.649	-3.725	0.965
GAC 830	1.418	-10.066	-0.660	-13.192	0.007
GCN 830	1.996	-9.863	-3.689	-14.851	0.185
SA Plus	3.587	-7.496	-12.898	-13.719	0.724
A Supra USP	-0.166	-14.511	-13.479	-13.902	0.491
ROX 0.8	1.184	-11.023	-0.869	-13.113	0.000
CGP Super	10.435	-8.777	-10.914	-4.050	0.874
SXRO	3.099	-8.555	-7.411	-14.079	0.437
Hydrodarco B	3.201	-7.280	-10.127	-6.137	0.876
C Gran	10.122	-6.738	-12.846	-2.877	0.947

B.3 Toluol+Aceton

Tabelle Anhang B-5: Isothermenparameter aller Spurenisothermen im Stoffsystem Toluol in Aceton

Aktivkohle	K [$\mu\text{mol/mol}$]	n [-]
CASPF	0.001	0.726
GAC 830	0.010	0.642
GCN 830	0.012	0.618
SA Plus	0.006	0.710
A Supra USP	0.004	0.791
ROX 0.8	0.006	0.757
CGP Super	0.006	0.737
SXRO	0.029	0.126
Hydrodarco B	0.005	0.657
C Gran	1.76e-15	4.800

Tabelle Anhang B-6: Isothermenparameter aller Exzessisothermen im Stoffsystem Toluol+Aceton

Aktivkohle	C1 [-]	C2 [-]	C3 [-]	C4 [-]	z [-]
CASPF	-3.003	-7.725	-2.694	-9.568	0.000
GAC 830	2.947	-3.199	-2.836	-1.663	0.889
GCN 830	3.463	-2.895	-2.331	-4.726	0.771
SA Plus	1.787	-4.313	-2.061	-5.429	0.612
A Supra USP	5.828	-3.232	-4.642	-3.704	0.869
ROX 0.8	4.358	-2.556	-3.639	-2.521	0.910
CGP Super	-1.672	-8.003	-2.830	-7.347	0.052
SXRO	3.536	-4.007	-5.217	0.562	0.994
Hydrodarco B	0.419	-4.123	-4.176	-3.562	0.771
C Gran	-1.686	-6.133	-1.688	-8.593	0.000

Anhang C Auswertung der Exzessisothermen

C.1 Toluol+Methylcyclohexan

C.1.1 CASPF

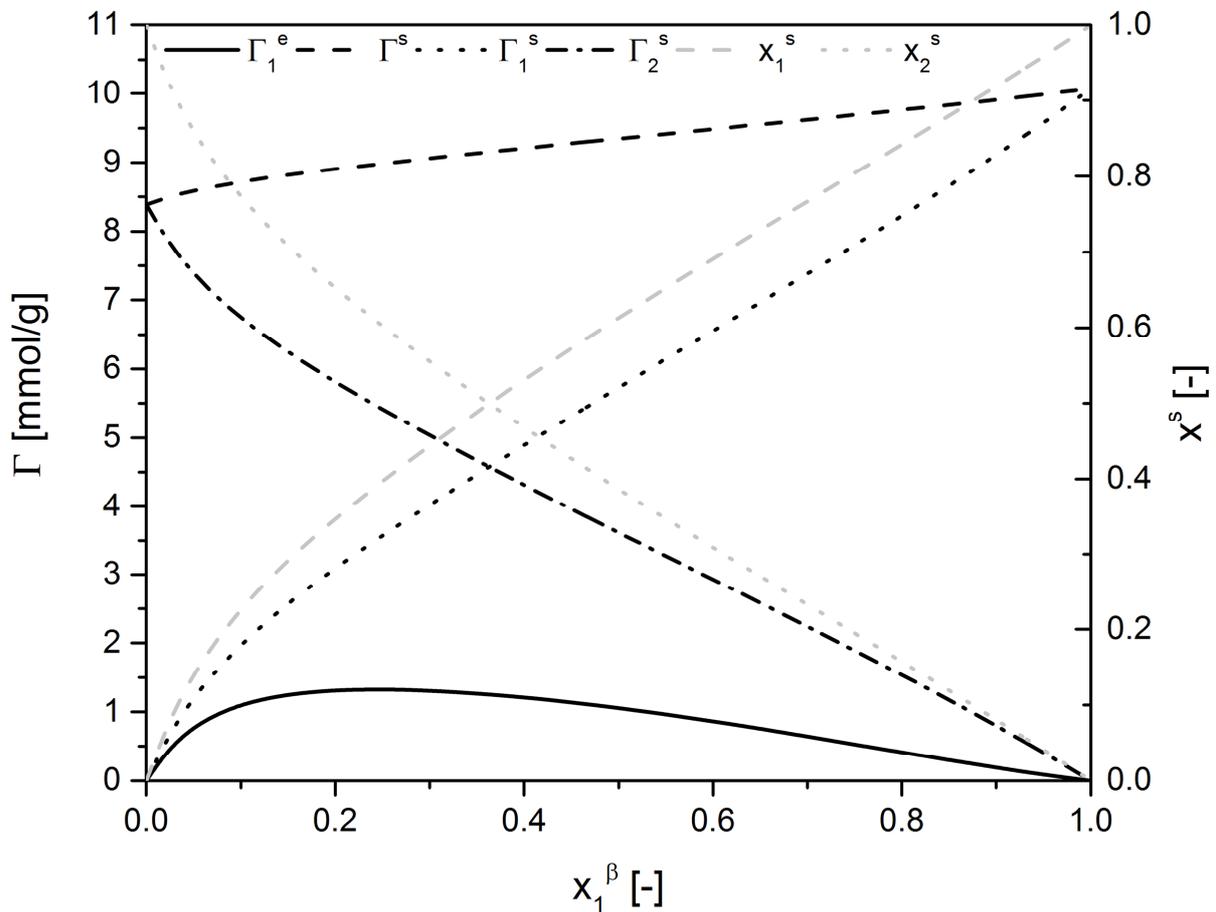


Abbildung Anhang C-1: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle CASPF, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet

Tabelle Anhang C-1: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle CASPF

Lineare Bereiche	
0.5-0.7	
x_1^{SG}	0.23
x_2^{SG}	0.00
x_{12}^{SG}	0.77

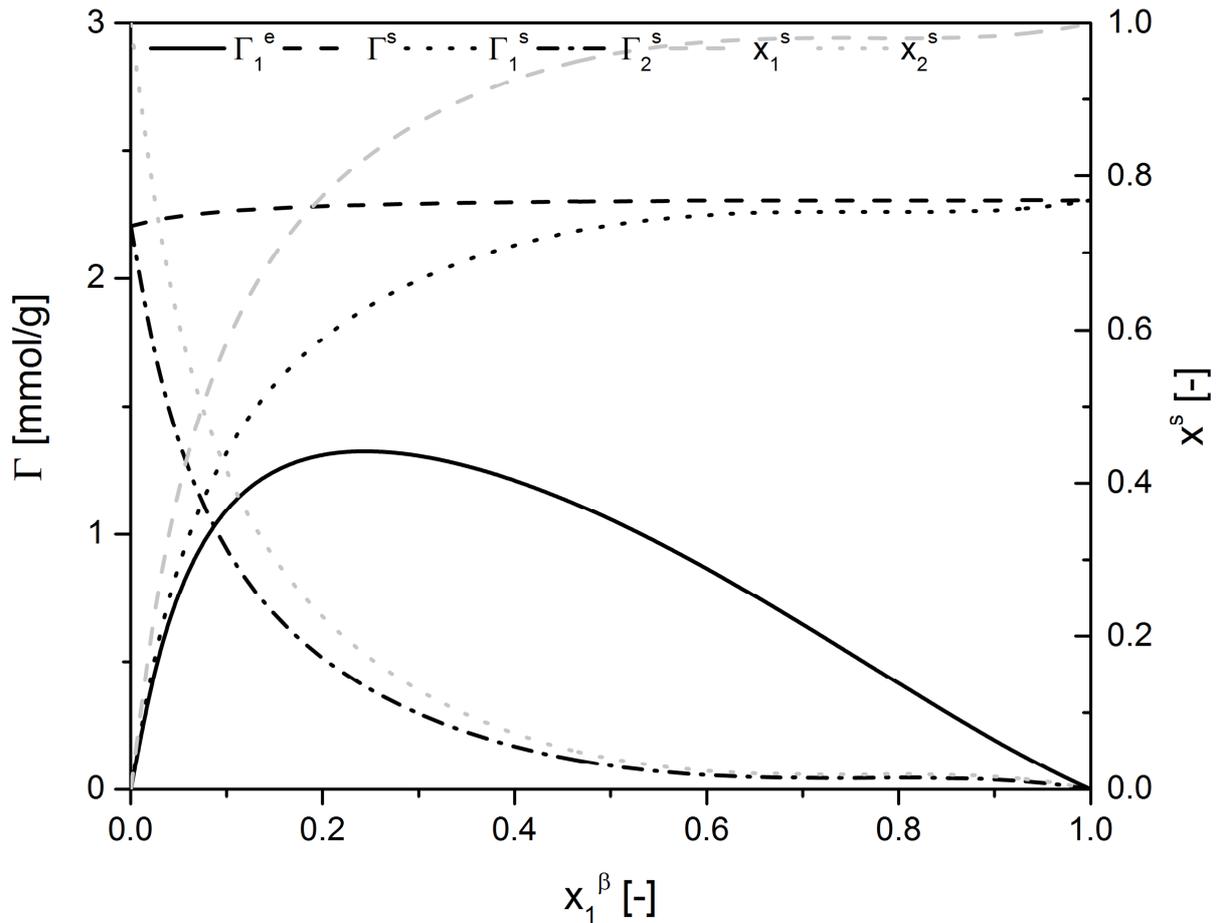


Abbildung Anhang C-2: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle CASPF, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet

Tabelle Anhang C-2: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle CASPF

Lineare Bereiche	
0.5-0.7	
k	0.645
x_1^{SG}	0.98
x_2^{SG}	0.02

C.1.2 GAC 830

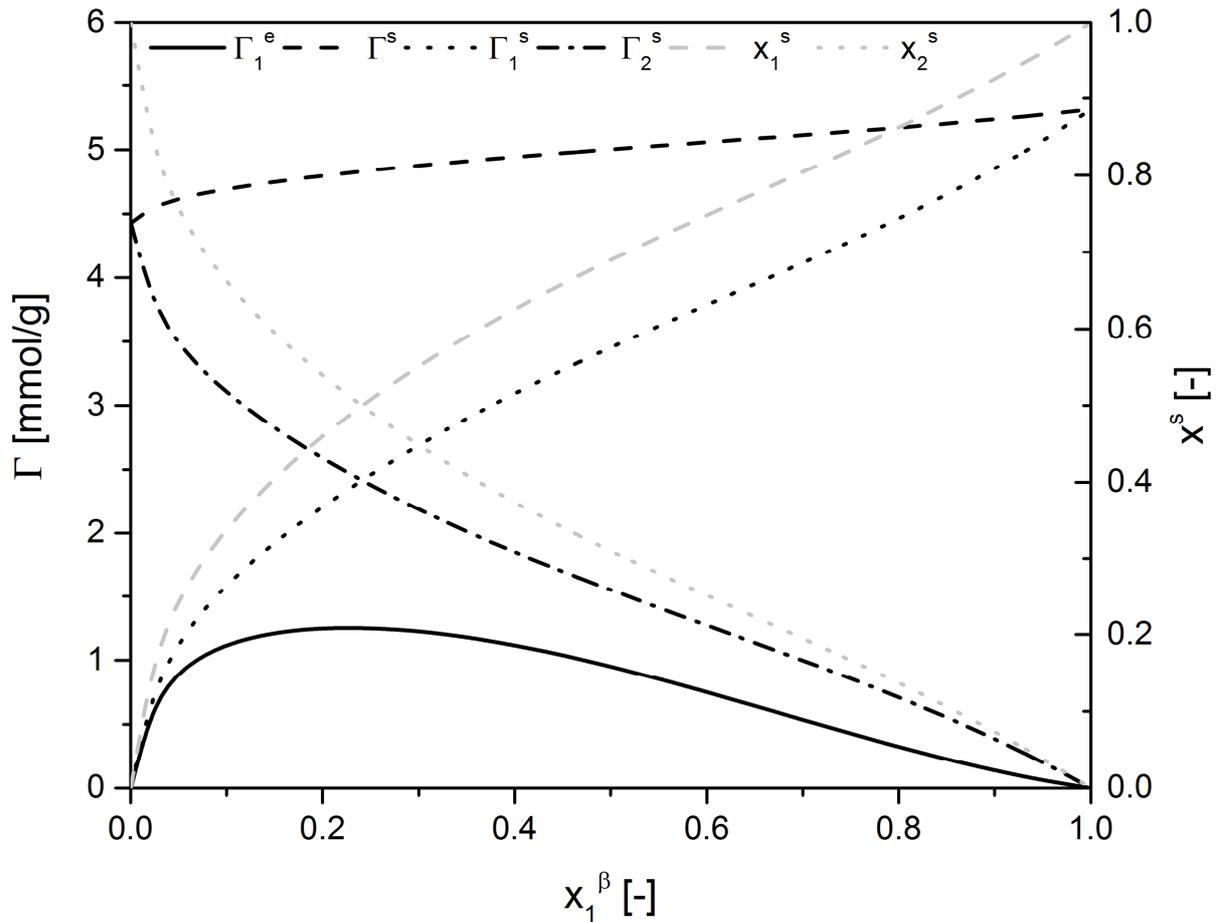


Abbildung Anhang C-3: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle GAC 830, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet

Tabelle Anhang C-3: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle GAC830

Lineare Bereiche	
0.5-0.7	
x_1^{SG}	0.41
x_2^{SG}	0.02
x_{12}^{SG}	0.57

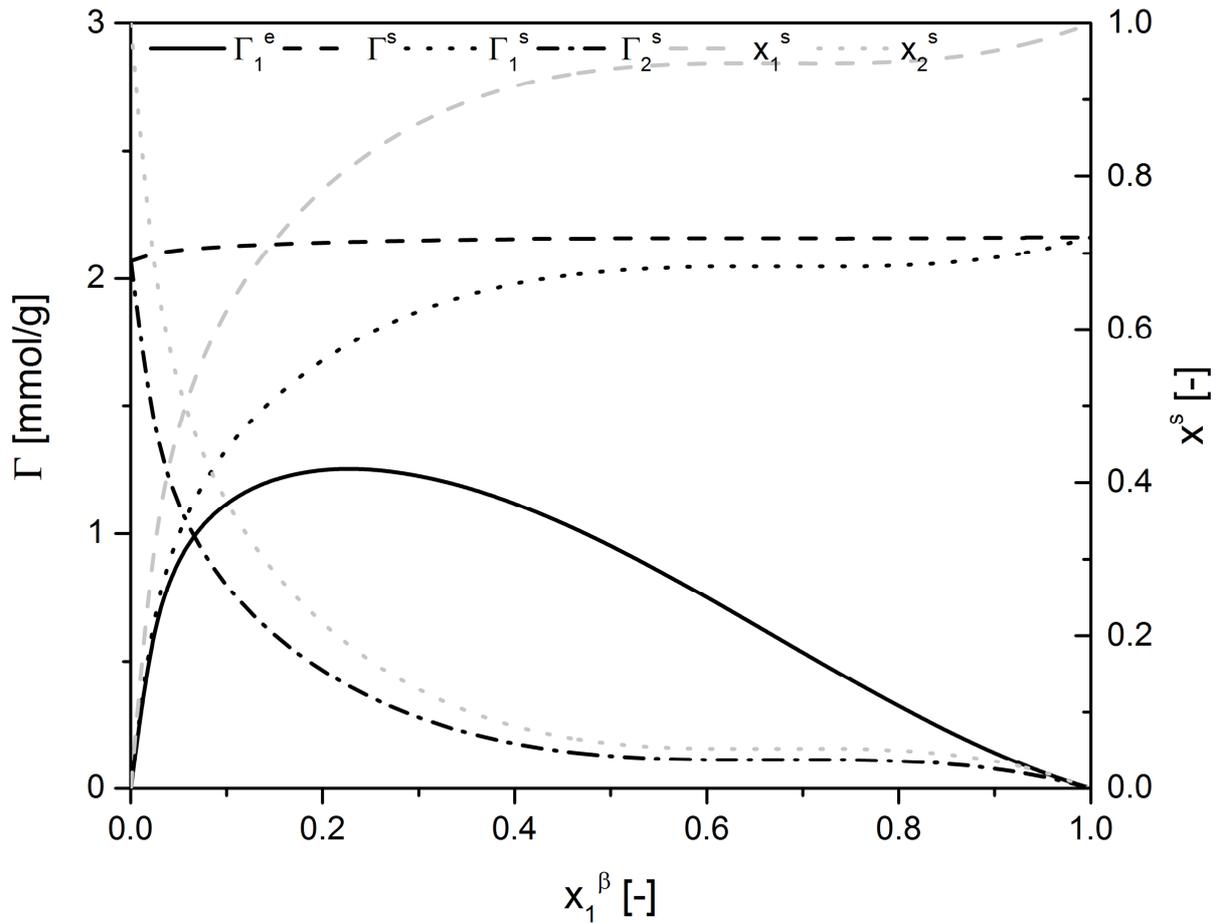


Abbildung Anhang C-4: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle GAC 830, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet

Tabelle Anhang C-4: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle GAC 830

Lineare Bereiche	
0.6-0.7	
k	
x_1^{SG}	0.95
x_2^{SG}	0.05

C.1.3 GCN 830

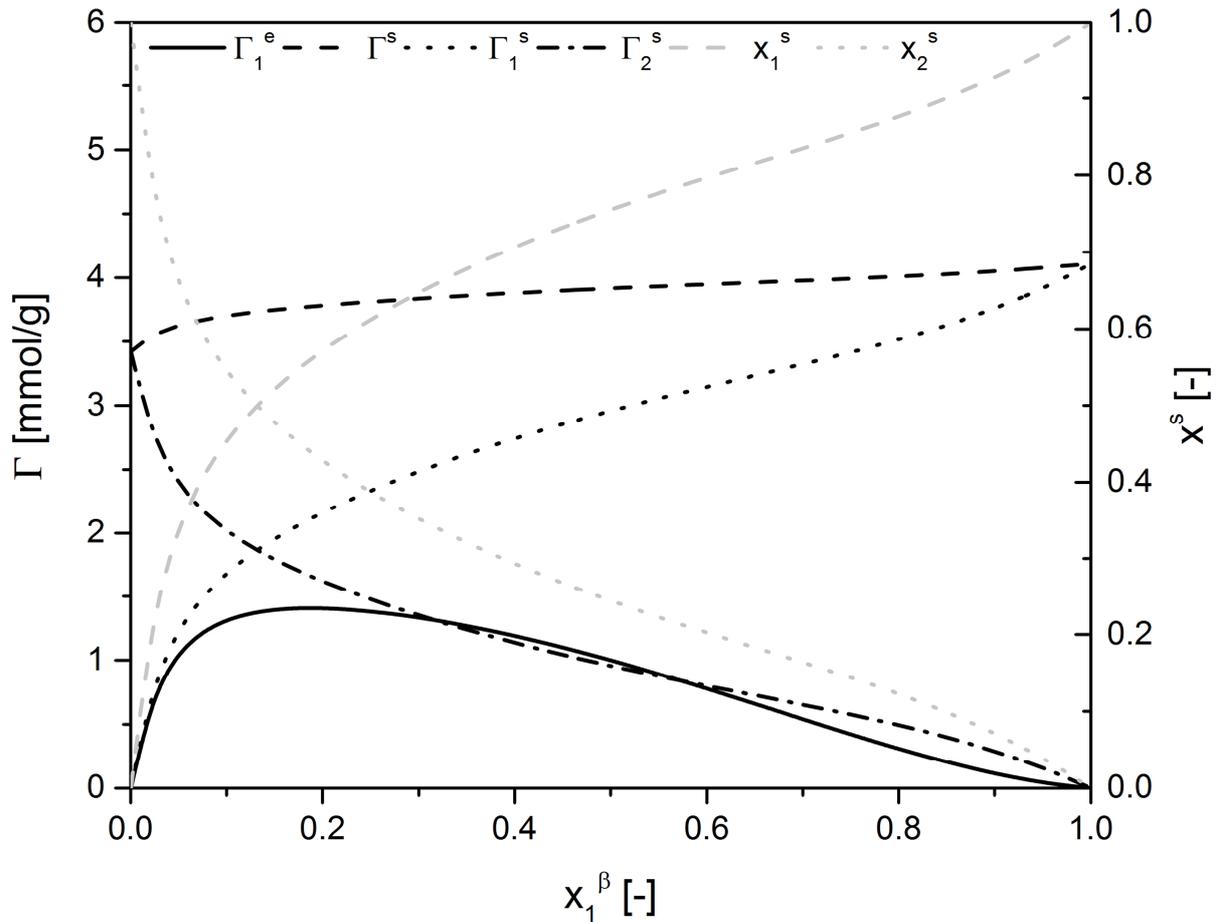


Abbildung Anhang C-5: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle GCN 830, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet

Tabelle Anhang C-5: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle GCN 830

Lineare Bereiche	
0.6-0.7	
x_1^{SG}	0.57
x_2^{SG}	0.05
x_{12}^{SG}	0.39

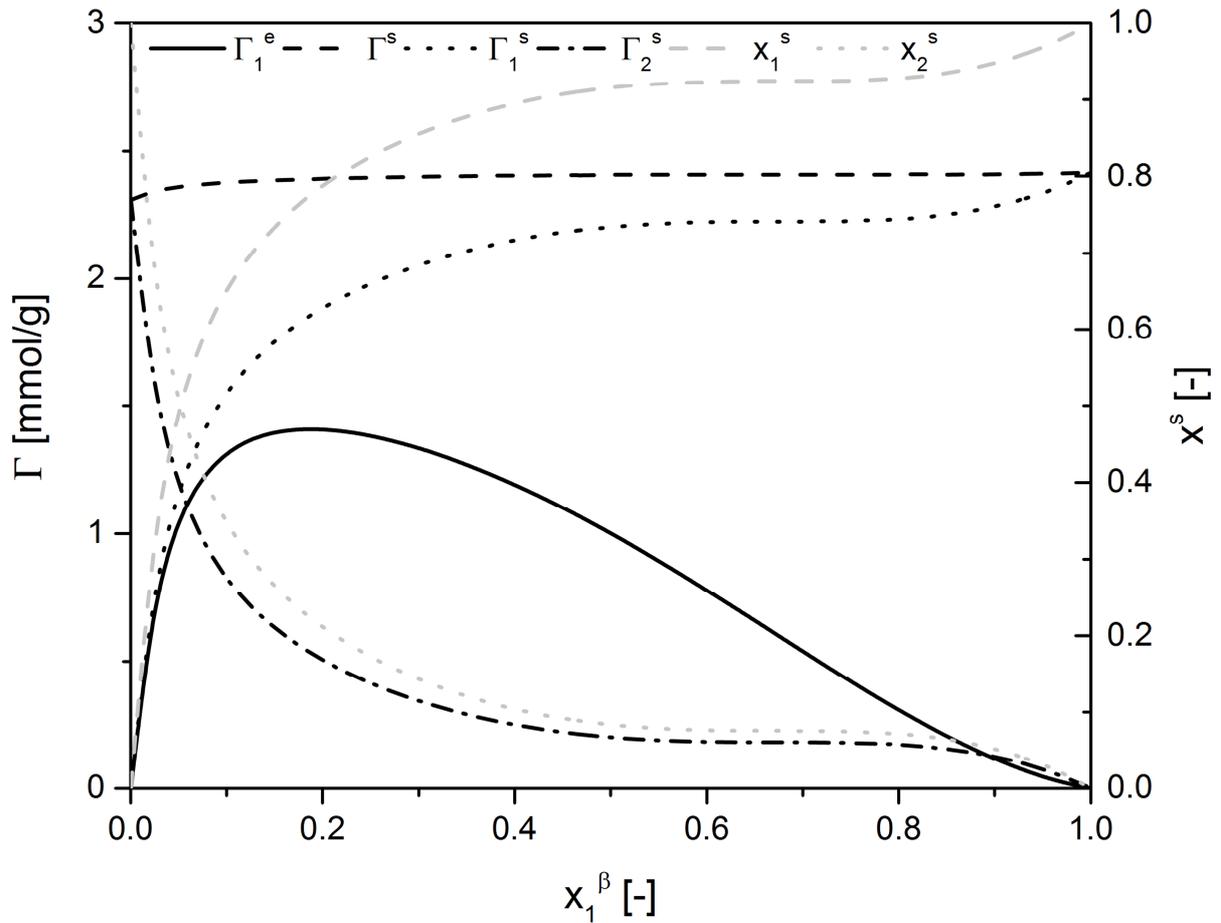


Abbildung Anhang C-6: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle GCN 830, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet

Tabelle Anhang C-6: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle GCN 830

Lineare Bereiche	
0.62-0.72	
k	
x_1^{SG}	0.92
x_2^{SG}	0.08

C.1.4 SA Plus

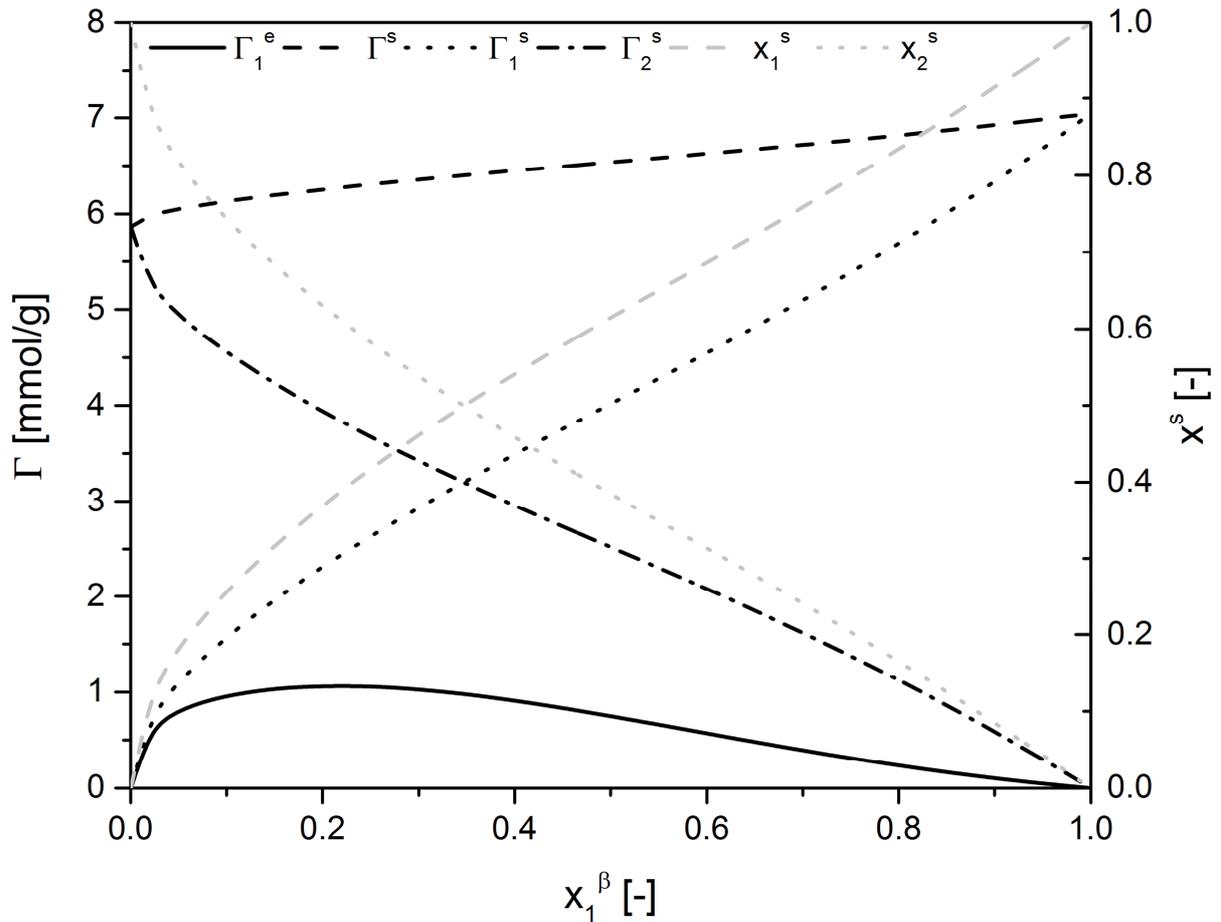


Abbildung Anhang C-7: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle SA Plus, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet

Tabelle Anhang C-7: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle SA Plus

Lineare Bereiche	
0.6-0.7	
x_1^{SG}	0.25
x_2^{SG}	0.03
x_{12}^{SG}	0.72

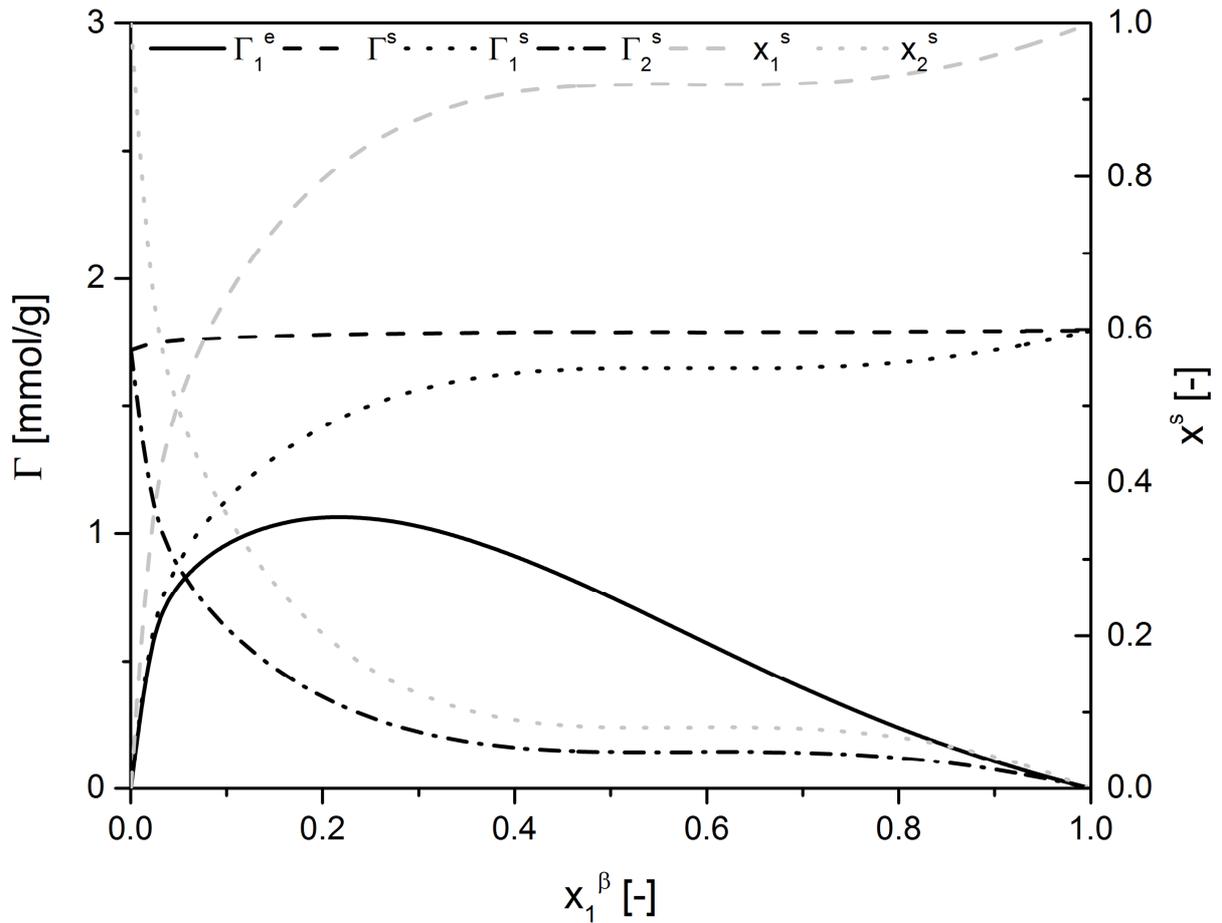


Abbildung Anhang C-8: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle SA Plus, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet

Tabelle Anhang C-8: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle SA Plus

Lineare Bereiche	
0.5-0.6	
k	
x_1^{SG}	0.92
x_2^{SG}	0.08

C.1.5 A Supra USP

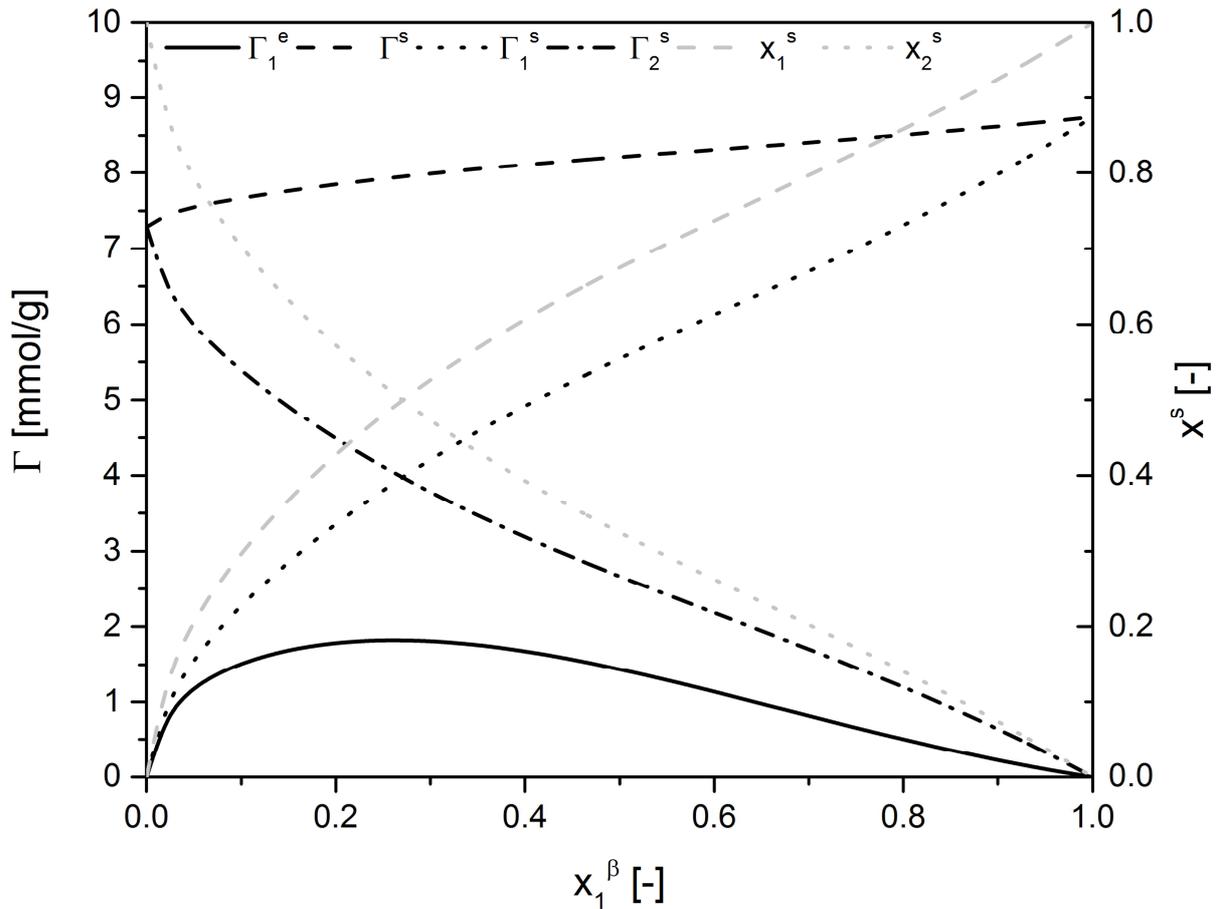


Abbildung Anhang C-9: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle A Supra USP, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet

Tabelle Anhang C-9: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle A Supra USP

Lineare Bereiche	
0.5-0.7	
x_1^{SG}	0.37
x_2^{SG}	0.02
x_{12}^{SG}	0.61

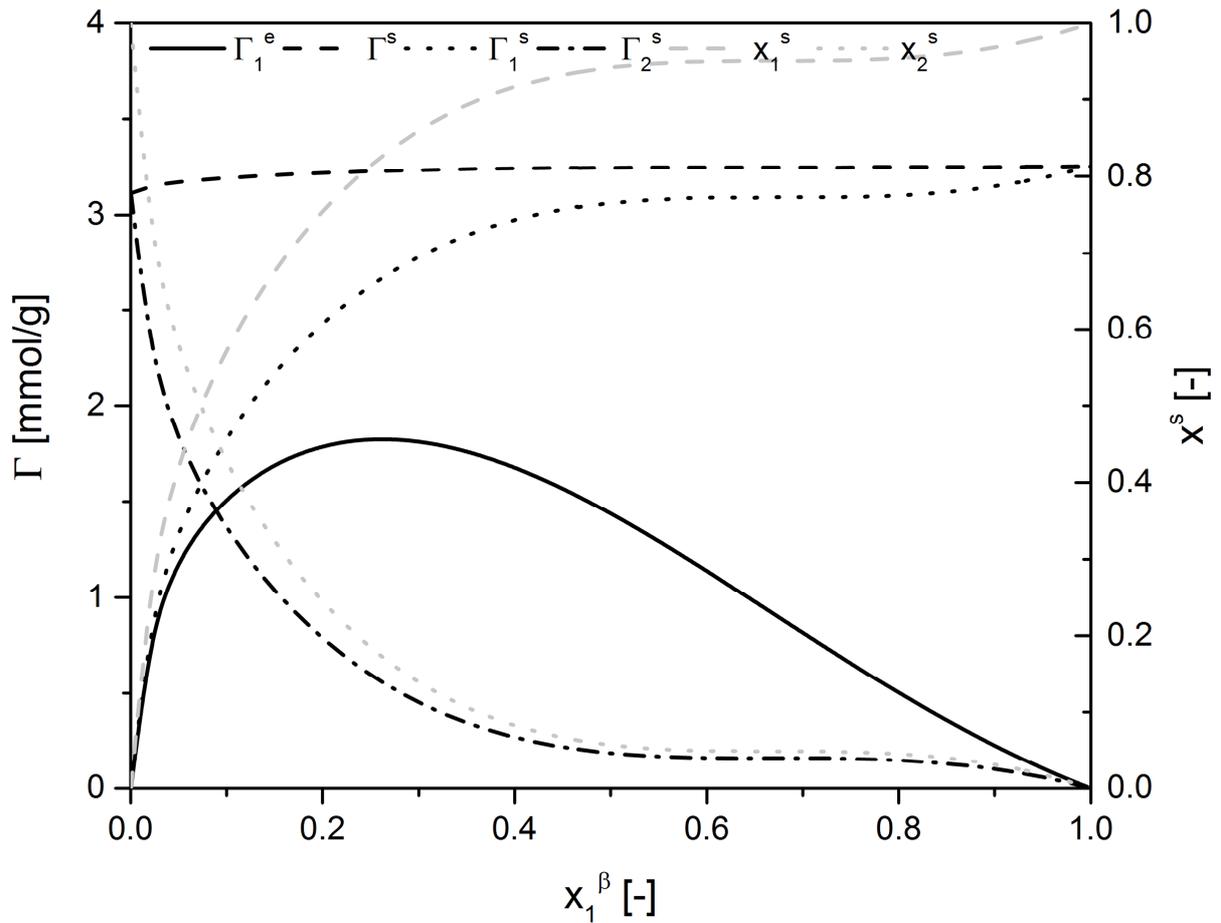


Abbildung Anhang C-10: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle A Supra USP, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet

Tabelle Anhang C-10: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle A Supra USP

Lineare Bereiche

0.6-0.7

k	
x_1^{SG}	0.95
x_2^{SG}	0.05

C.1.6 ROX 0.8

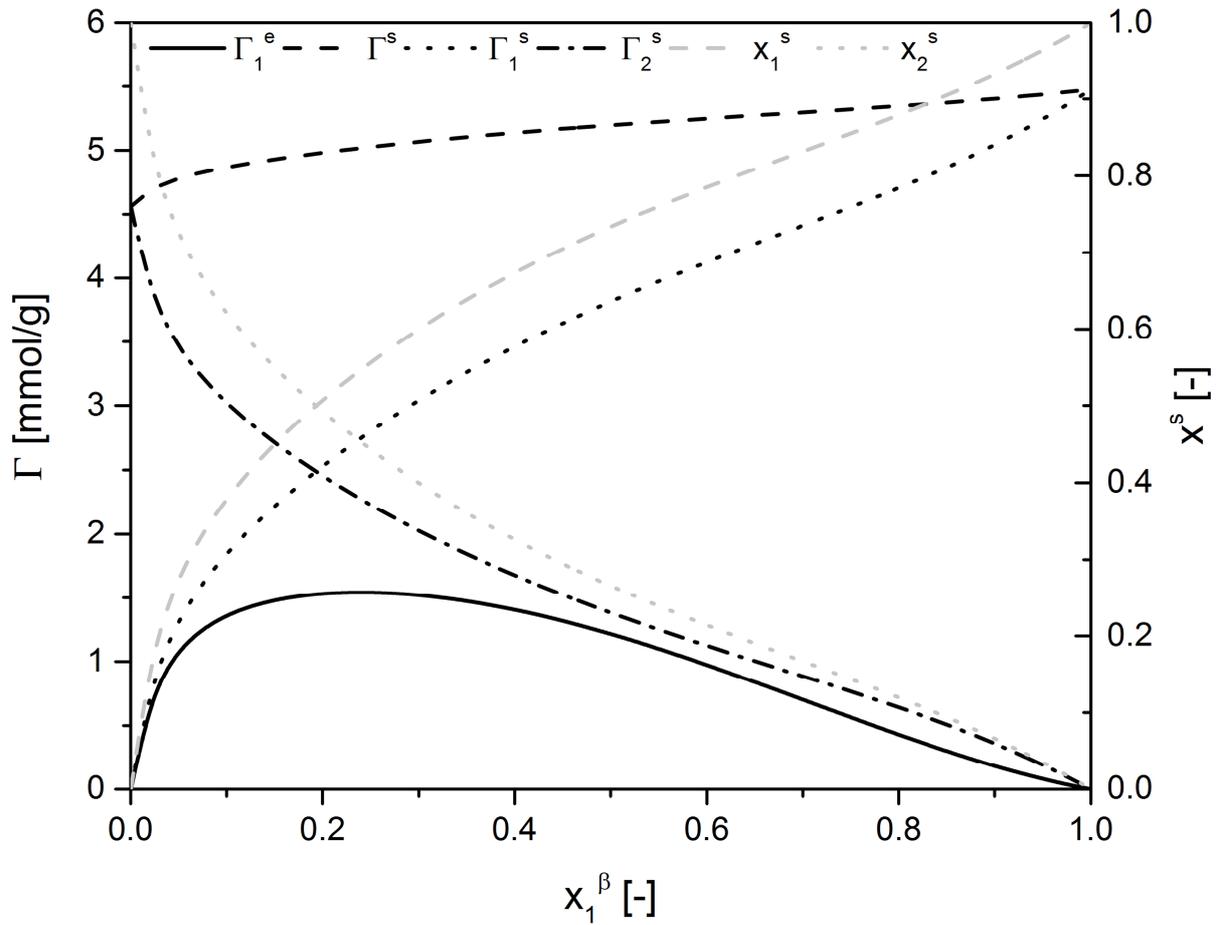


Abbildung Anhang C-11: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle ROX 0.8, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet

Tabelle Anhang C-11: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle ROX 0.8

Lineare Bereiche	
	0.5-0.7
x_1^{SG}	0.49
x_2^{SG}	0.02
x_{12}^{SG}	0.49

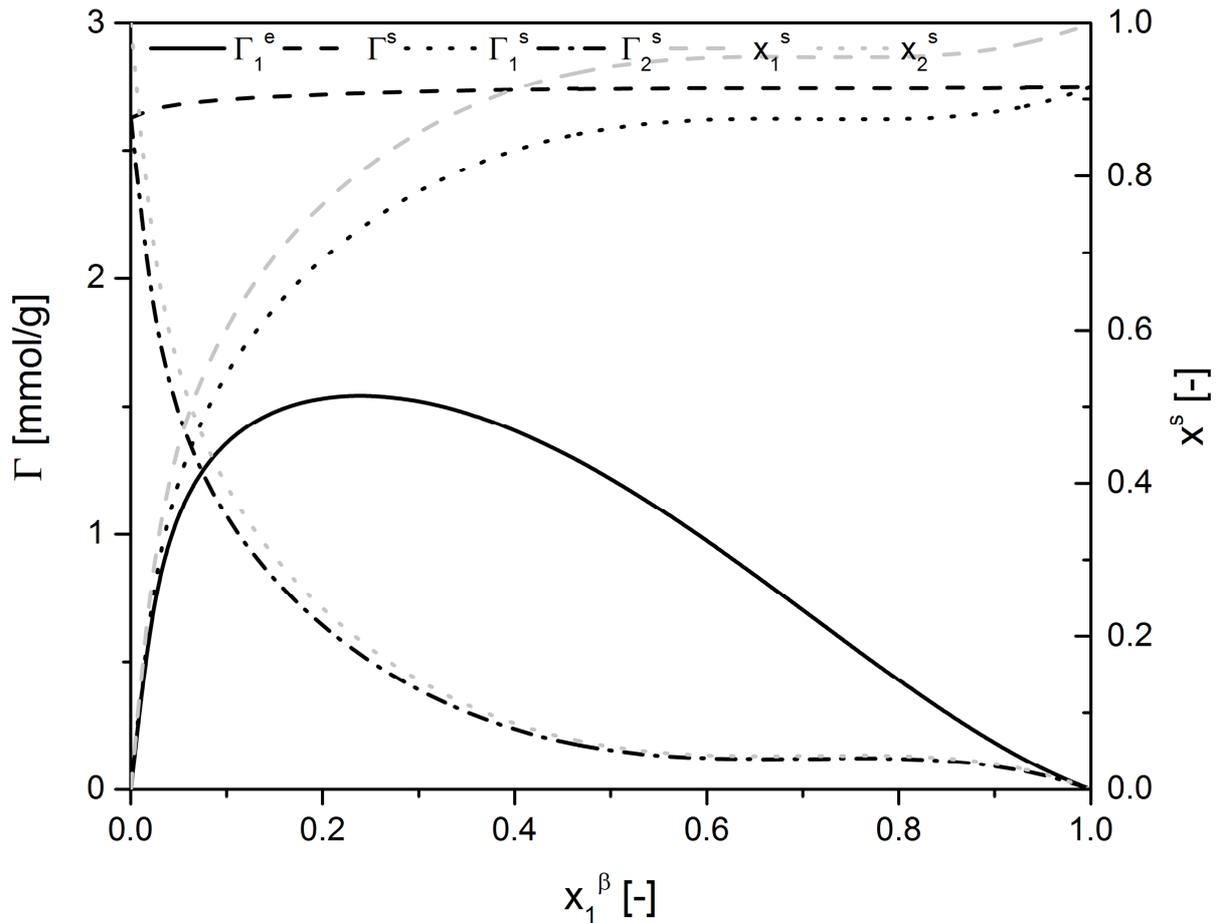


Abbildung Anhang C-12: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle ROX 0.8, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet

Tabelle Anhang C-12: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle ROX 0.8

Lineare Bereiche	
0.6-0.8	
k	
x_1^{SG}	0.96
x_2^{SG}	0.04

C.1.7 CGP Super

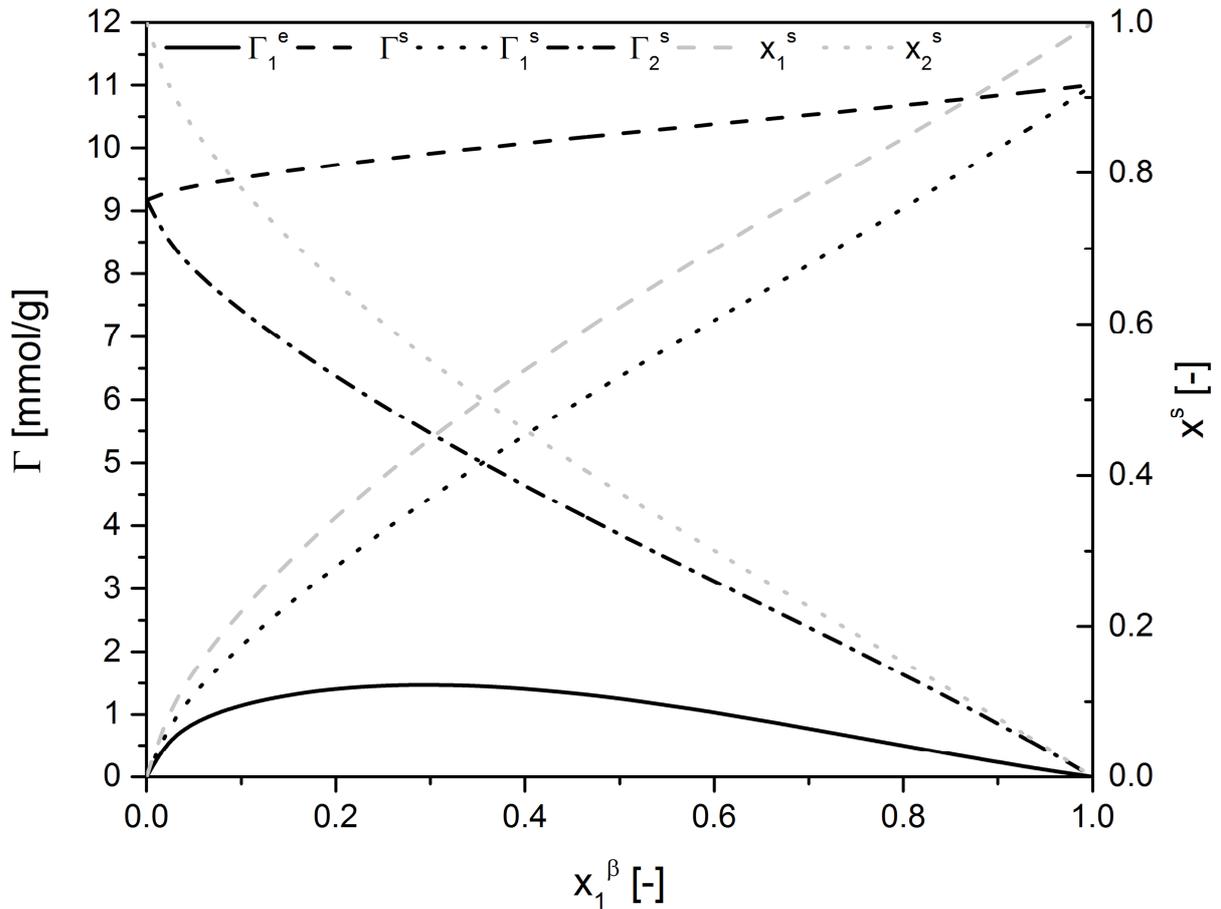


Abbildung Anhang C-13: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle CGP Super, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet

Tabelle Anhang C-13: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle CGP Super

Lineare Bereiche	
0.6-0.7	
x_1^{SG}	0.26
x_2^{SG}	0.00
x_{12}^{SG}	0.74

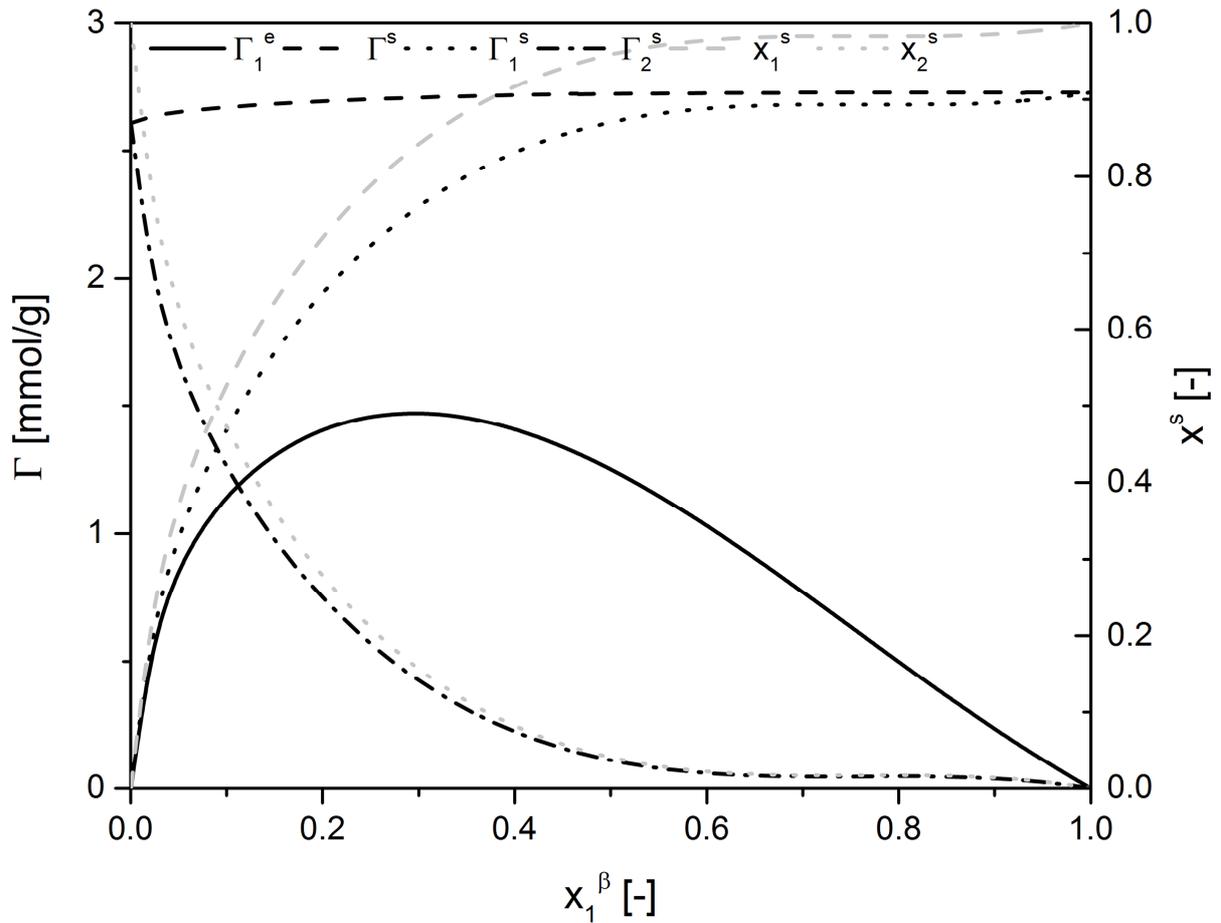


Abbildung Anhang C-14: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle CGP Super, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet

Tabelle Anhang C-14: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle CGP Super

Lineare Bereiche	
0.7-0.8	
k	
x_1^{SG}	0.98
x_2^{SG}	0.02

C.1.8 SXRO

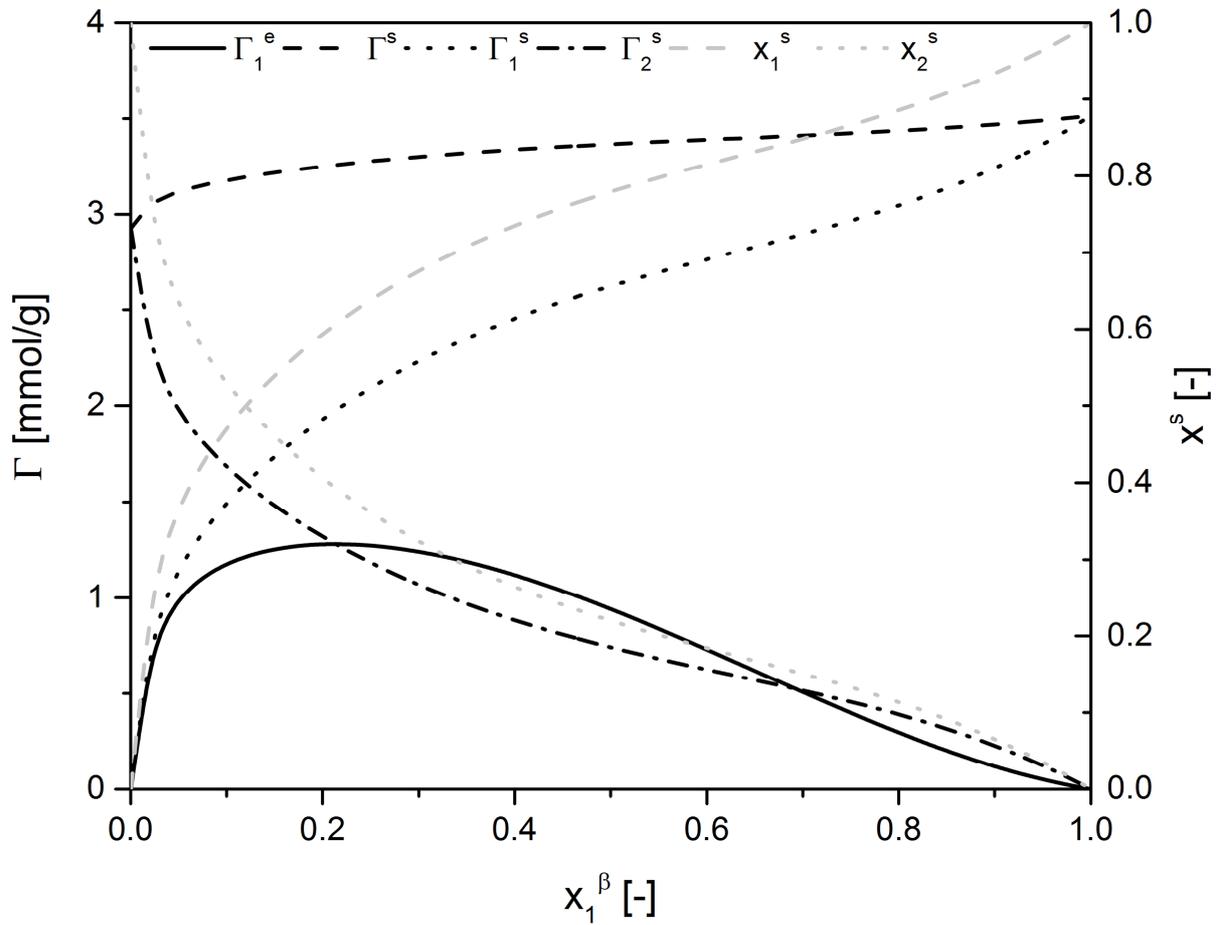


Abbildung Anhang C-15: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle SXRO, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet

Tabelle Anhang C-15: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle SXRO

Lineare Bereiche	
0.5-0.7	
x_1^{SG}	0.61
x_2^{SG}	0.05
x_{12}^{SG}	0.34

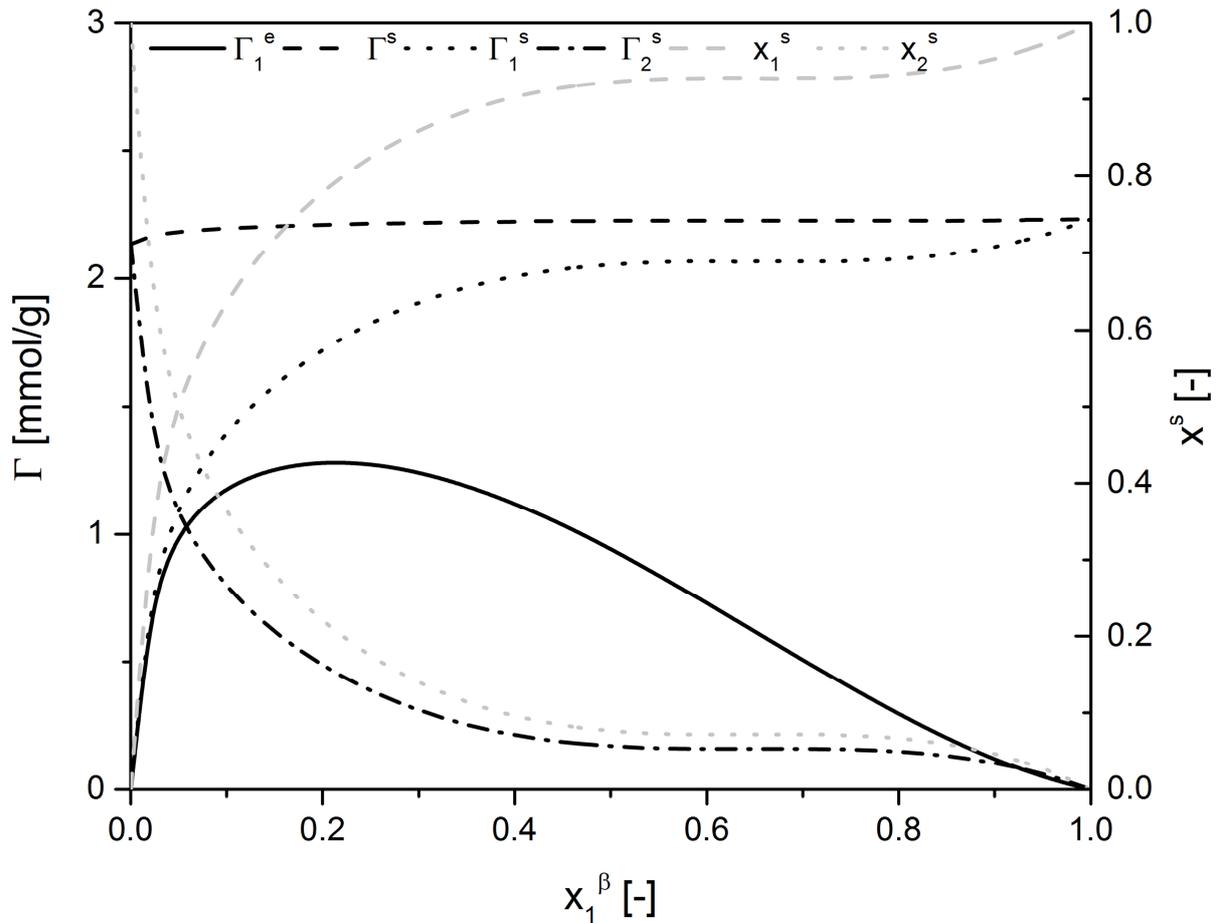


Abbildung Anhang C-16: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle SXRO, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet

Tabelle Anhang C-16: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle SXRO

Lineare Bereiche	
0.6-0.7	
k	
x_1^{SG}	0.93
x_2^{SG}	0.07

C.1.9 Hydrodarco B

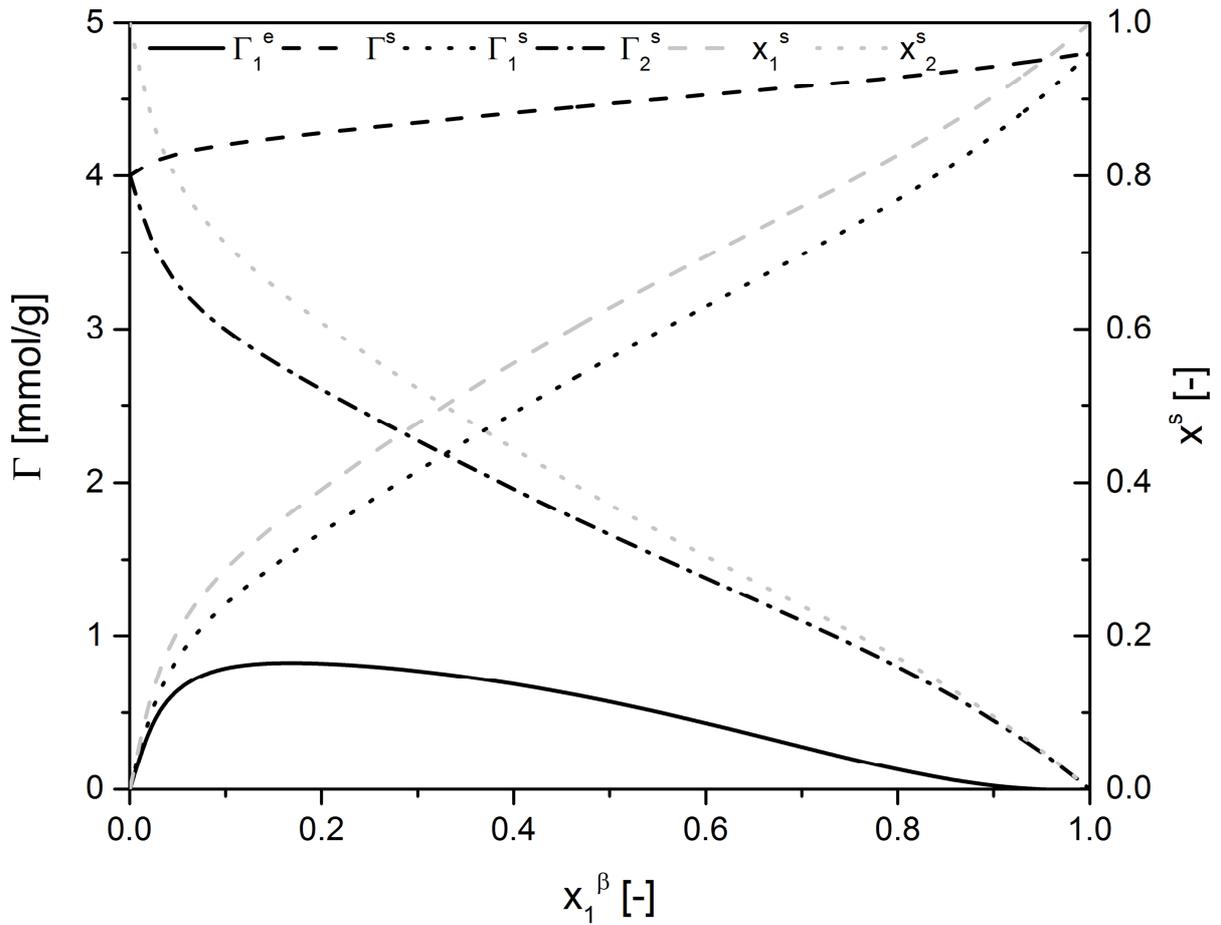


Abbildung Anhang C-17: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle Hydrodarco B, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet

Tabelle Anhang C-17: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle Hydrodarco B

Lineare Bereiche	
0.5-0.7	
x_1^{SG}	0.30
x_2^{SG}	0.04
x_{12}^{SG}	0.66

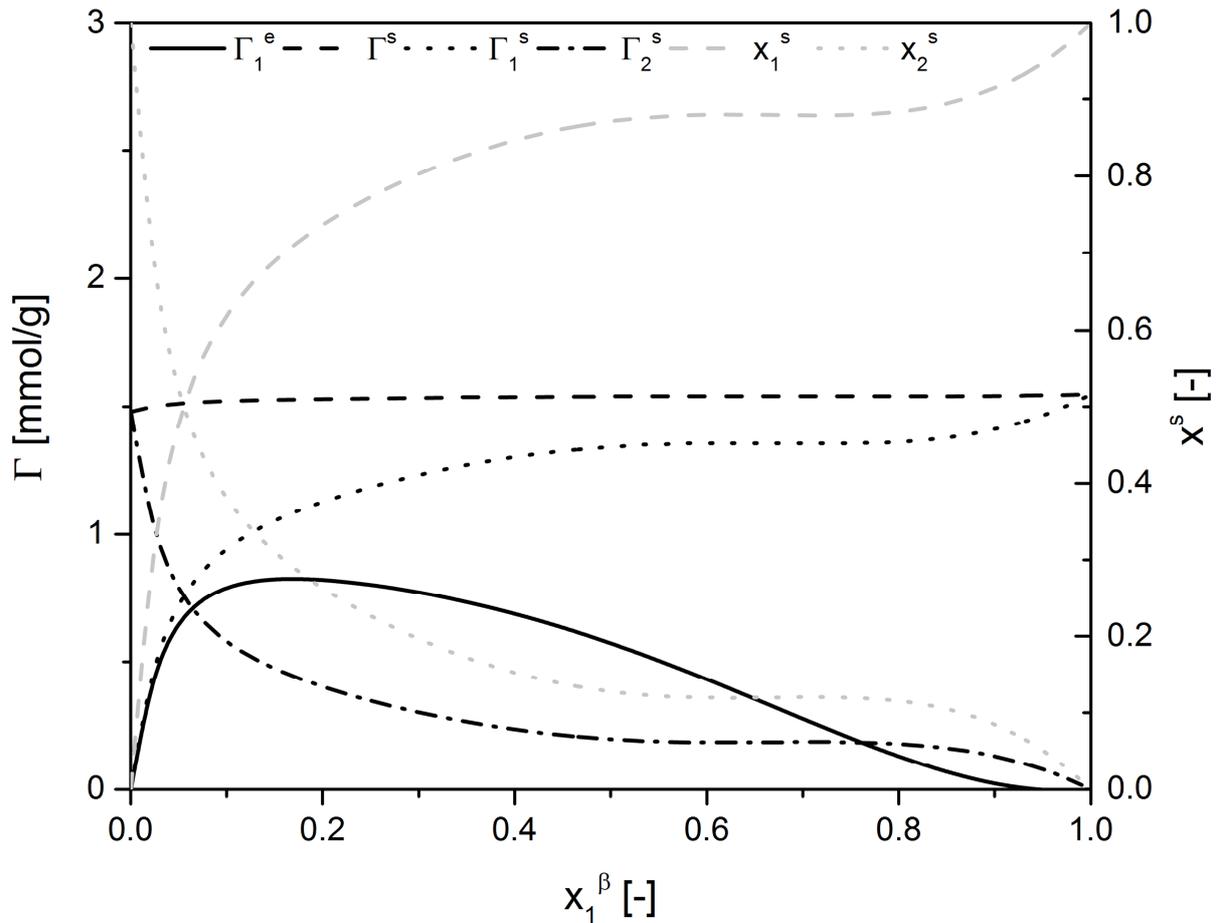


Abbildung Anhang C-18: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle Hydrodarco B, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet

Tabelle Anhang C-18: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle Hydrodarco B

Lineare Bereiche	
0.6-0.7	
k	
x_1^{SG}	0.88
x_2^{SG}	0.12

C.1.10 C Gran

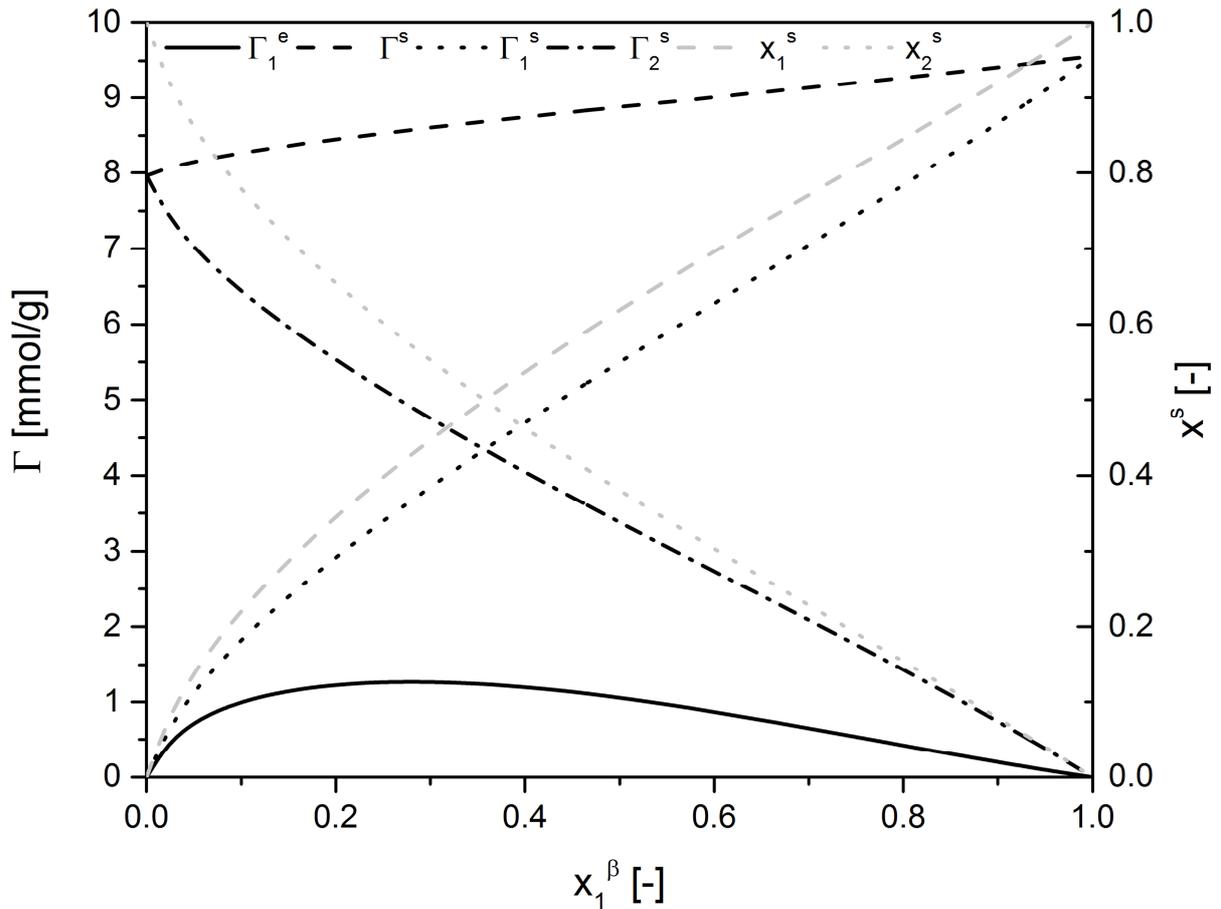


Abbildung Anhang C-19: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle C Gran, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet

Tabelle Anhang C-19: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle C Gran

Lineare Bereiche	
0.5-0.7	
x_1^{SG}	0.24
x_2^{SG}	0.00
x_{12}^{SG}	0.76

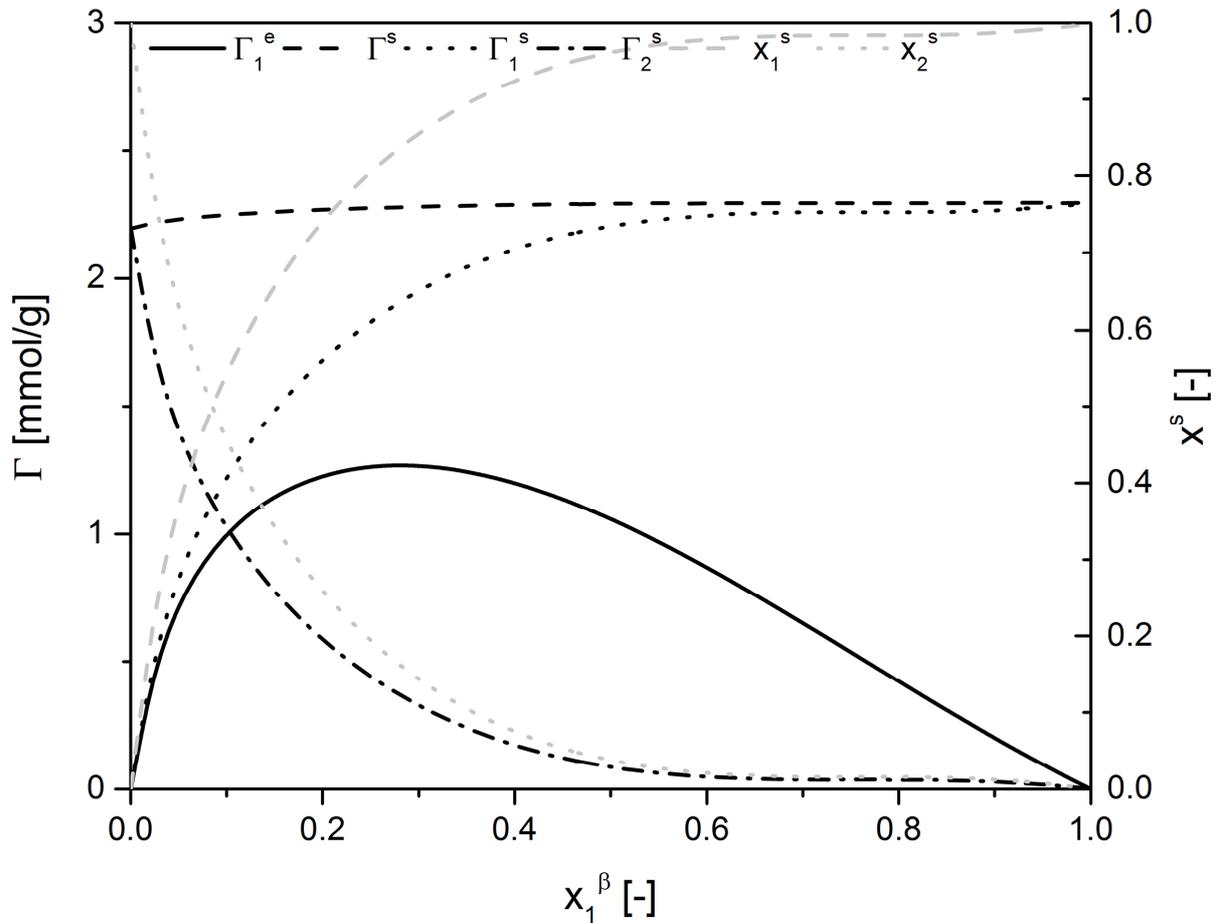


Abbildung Anhang C-20: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle C Gran, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet

Tabelle Anhang C-20: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle C Gran

Lineare Bereiche	
0.7-0.8	
k	
x_1^{SG}	0.98
x_2^{SG}	0.02

C.2 Aceton+Methylcyclohexan

C.2.1 CASPF

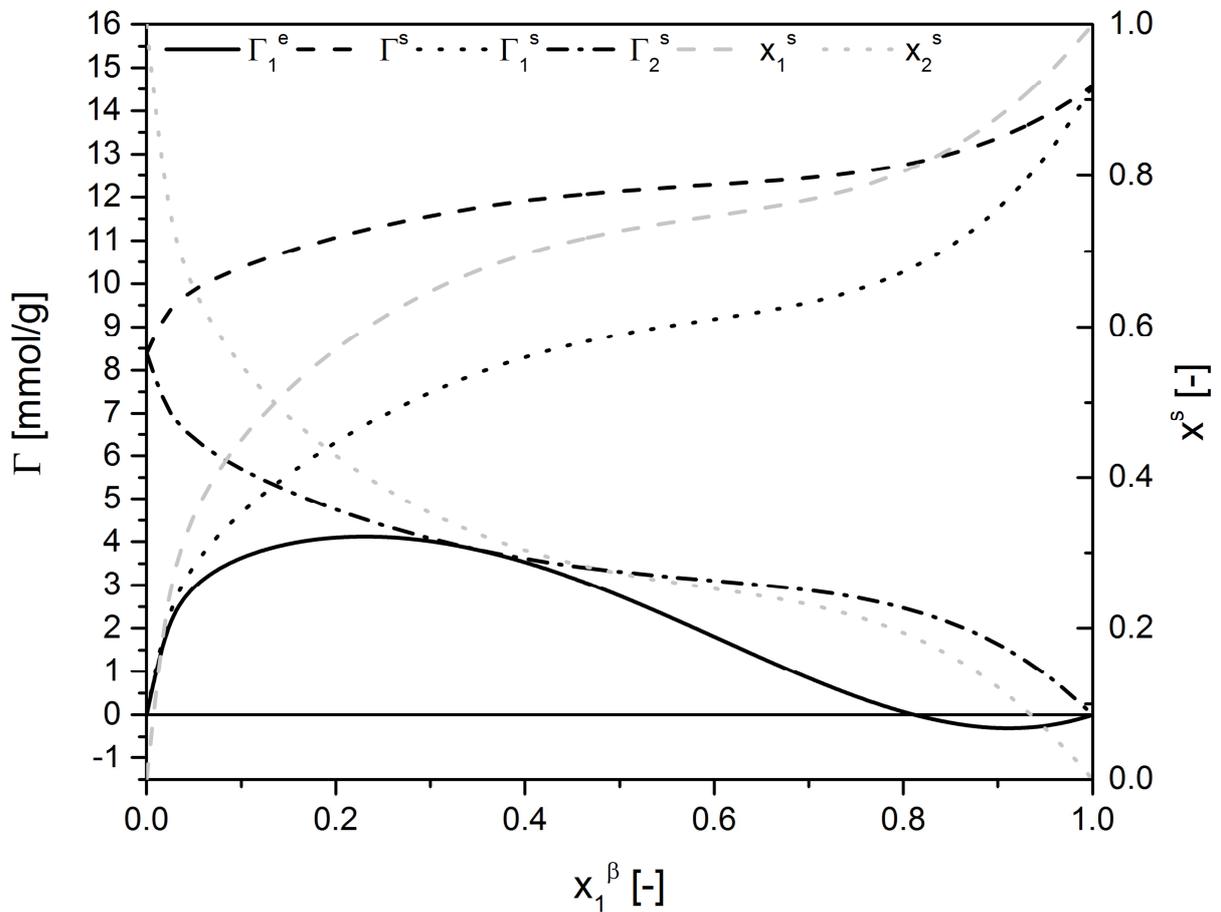


Abbildung Anhang C-21: Exzessisotherme im Stoffsystem Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle CASPF, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet

Tabelle Anhang C-21: Auswertung des Stoffsystems Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle CASPF

Lineare Bereiche	
0.5-0.6	
x_1^{SG}	0.63
x_2^{SG}	0.17
x_{12}^{SG}	0.20

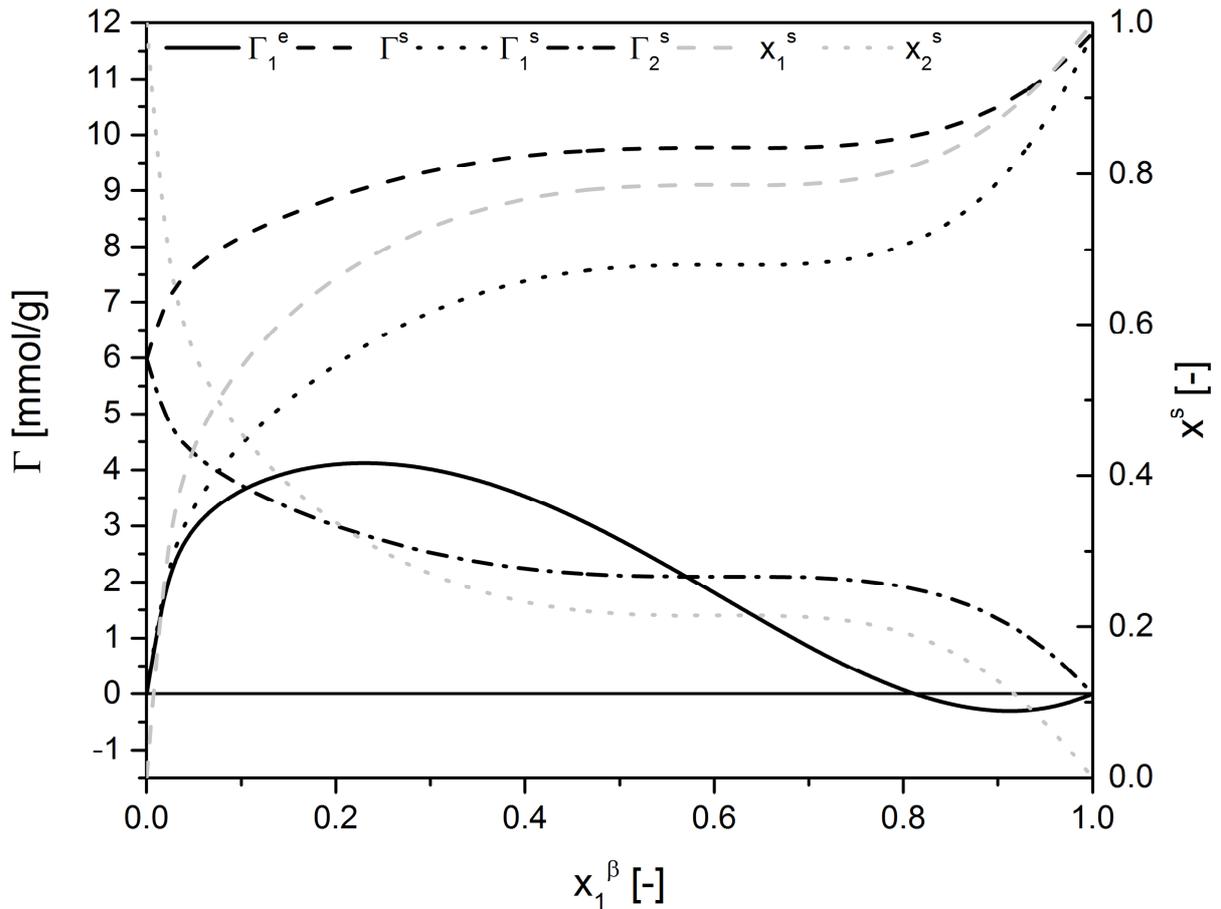


Abbildung Anhang C-22: Exzessisotherme im Stoffsystem Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle CASPF, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet

Tabelle Anhang C-22: Auswertung des Stoffsystems Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle CASPF

Lineare Bereiche	
0.52-0.62	
k	
x_1^{SG}	0.78
x_2^{SG}	0.22

C.2.2 GAC 830

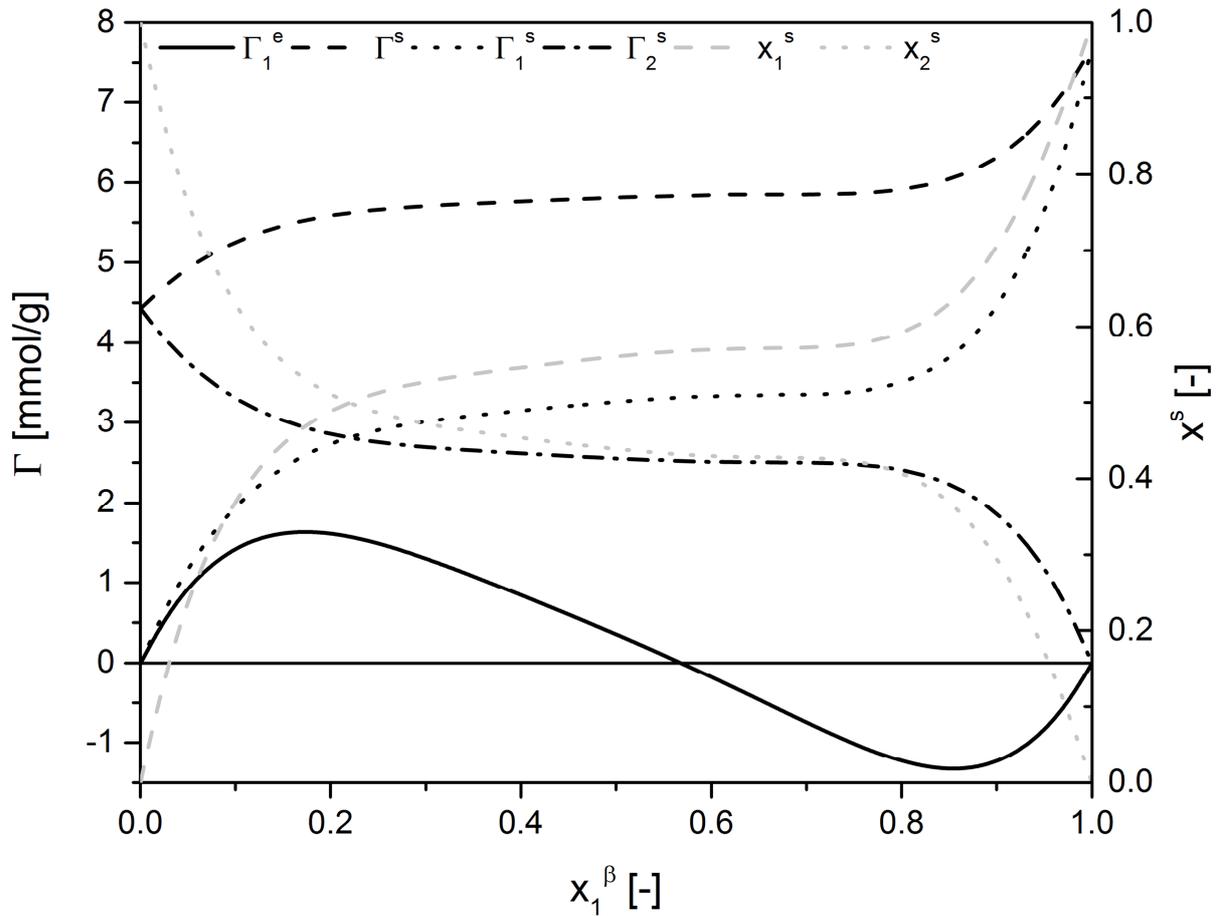


Abbildung Anhang C-23: Exzessisotherme im Stoffsystem Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle GAC 830, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet

Tabelle Anhang C-23: Auswertung des Stoffsystems Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle GAC830

	Lineare Bereiche		
	0.4-0.5	0.6-0.7	0.3-0.7
x_1^{SG}	0.49	0.56	0.50
x_2^{SG}	0.37	0.02	0.39
x_{12}^{SG}	0.15	0.02	0.11

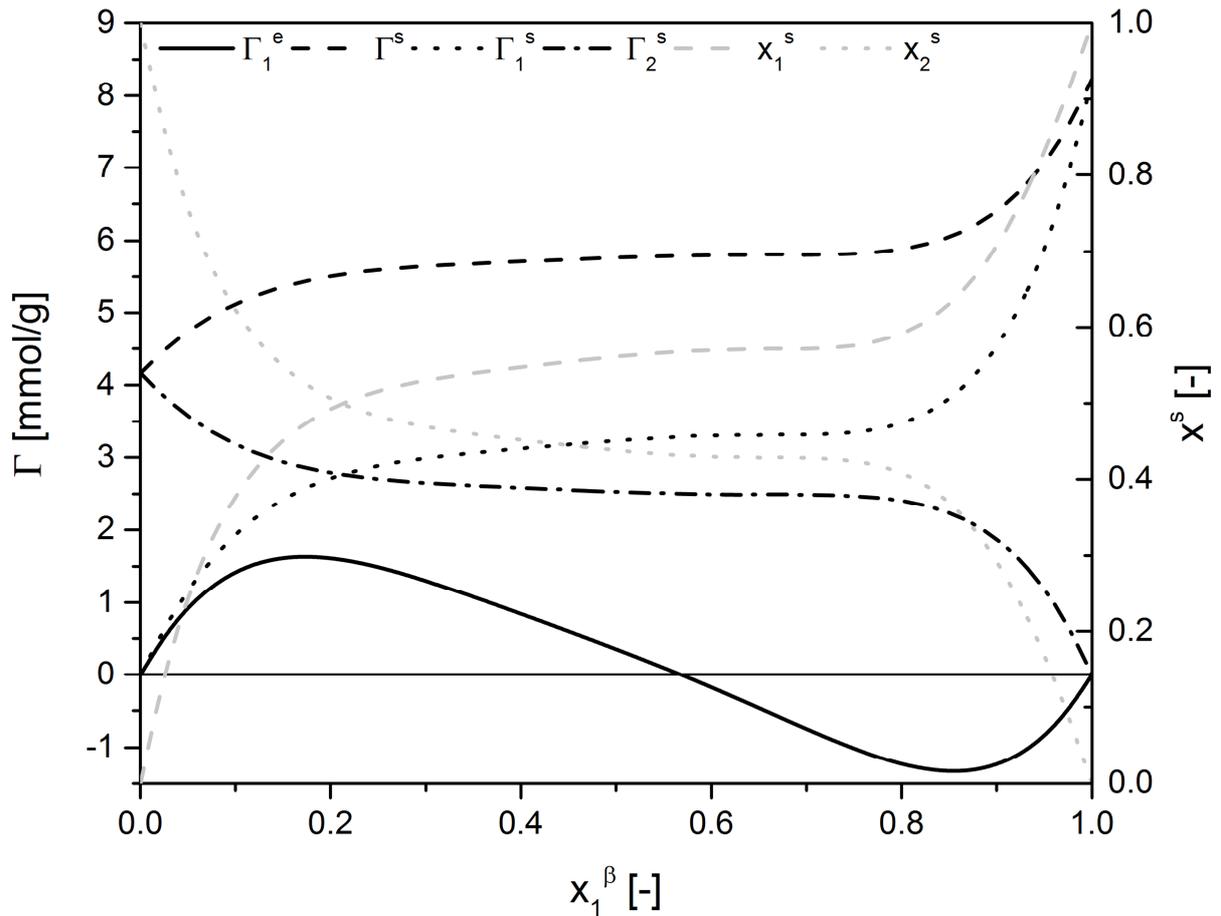


Abbildung Anhang C-24: Exzessisotherme im Stoffsystem Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle GAC 830, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet

Tabelle Anhang C-24: Auswertung des Stoffsystems Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle GAC 830

	Lineare Bereiche	
	0.3-0.5	0.6-0.7
k		
x_1^{SG}	0.49	0.56
x_2^{SG}	0.36	0.42
x_{12}^{SG}	0.15	0.02

C.2.3 GCN 830

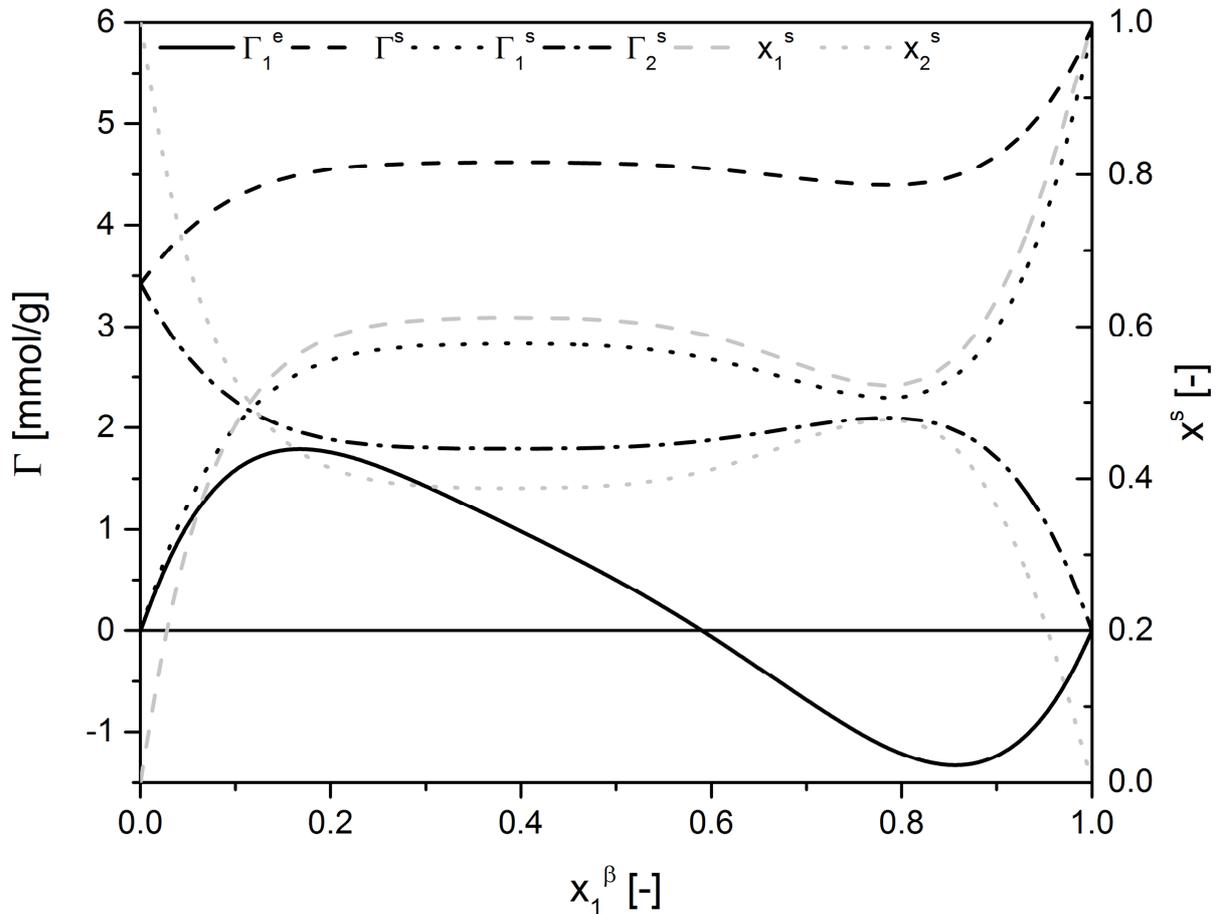


Abbildung Anhang C-25: Exzessisotherme im Stoffsystem Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle GCN 830, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet

Tabelle Anhang C-25: Auswertung des Stoffsystems Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle GCN 830

	Lineare Bereiche		
	0.3-0.5	0.66-0.74	0.78-0.80
x_1^{SG}	0.57	0.85	0.48
x_2^{SG}	0.05	0.58	0.47
x_{12}^{SG}	0.39	-0.43	0.05

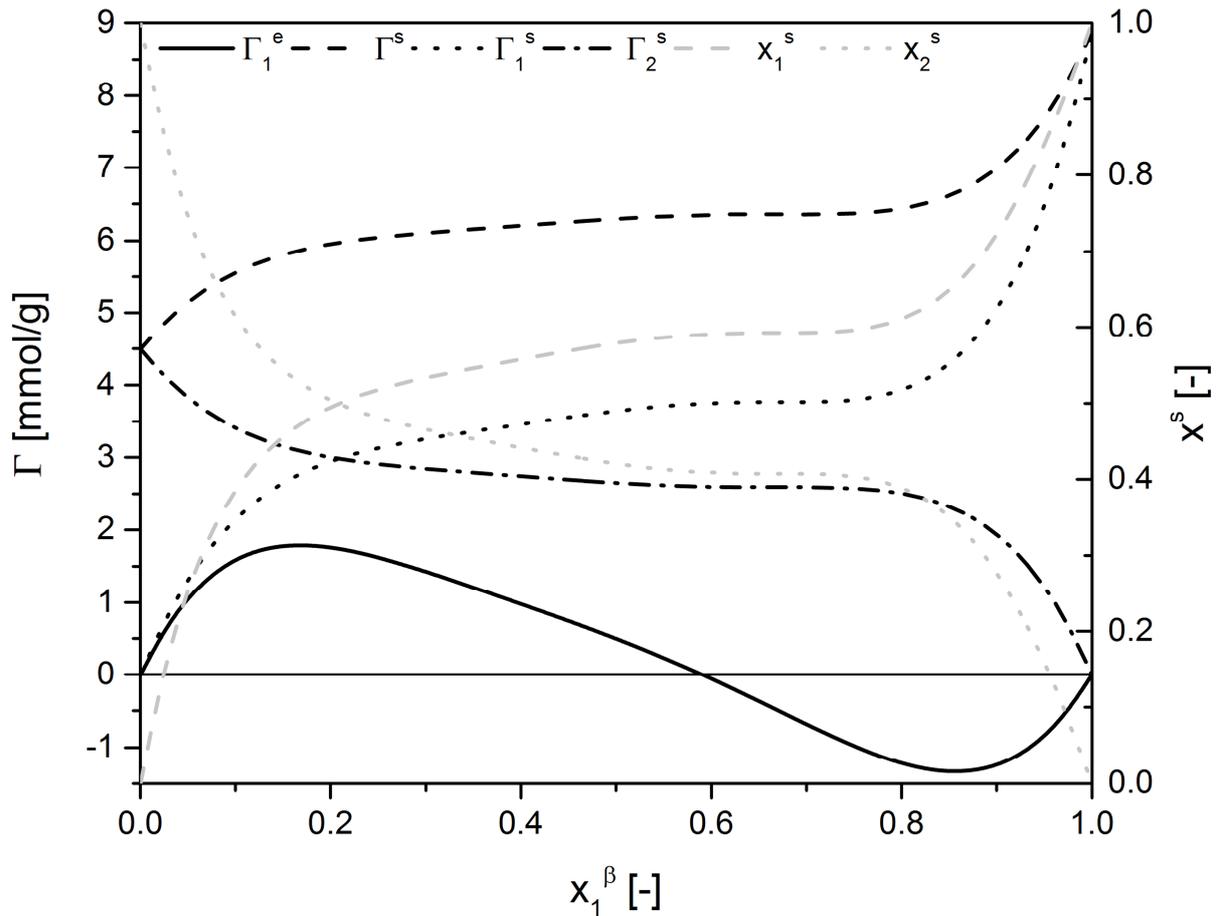


Abbildung Anhang C-26: Exzessisotherme im Stoffsystem Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle GCN 830, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet

Tabelle Anhang C-26: Auswertung des Stoffsystems Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle GCN 830

	Lineare Bereiche	
	0.3-0.5	0.6-0.7
k		
x_1^{SG}	0.47	0.58
x_2^{SG}	0.31	0.42
x_{12}^{SG}	0.23	0.00

C.2.4 SA Plus

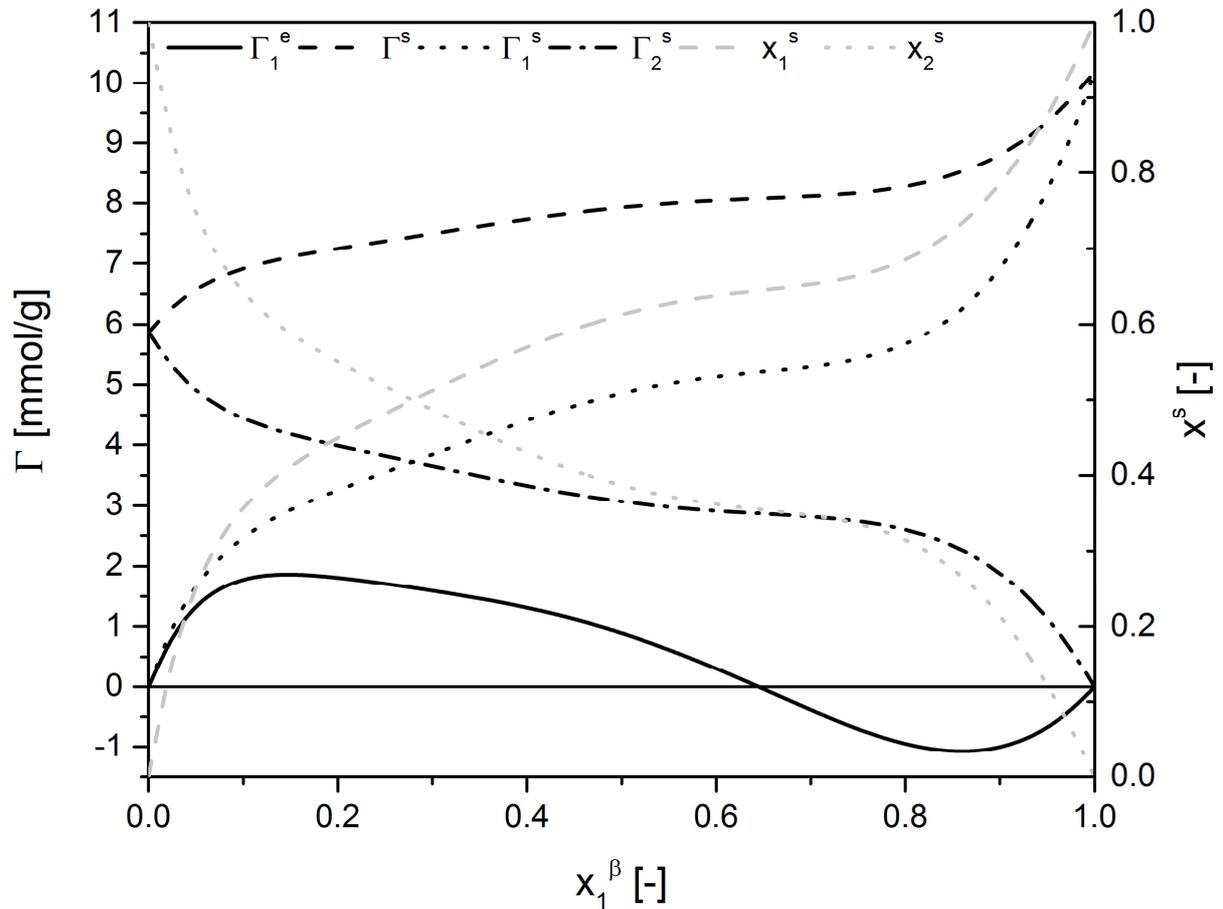


Abbildung Anhang C-27: Exzessisotherme im Stoffsystem Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle SA Plus, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet

Tabelle Anhang C-27: Auswertung des Stoffsystems Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle SA Plus

	Lineare Bereiche		
	0.2-0.4	0.6-0.7	0.2-0.7
x_1^{SG}	0.33	0.55	0.39
x_2^{SG}	0.07	0.30	0.20
x_{12}^{SG}	0.60	0.15	0.41

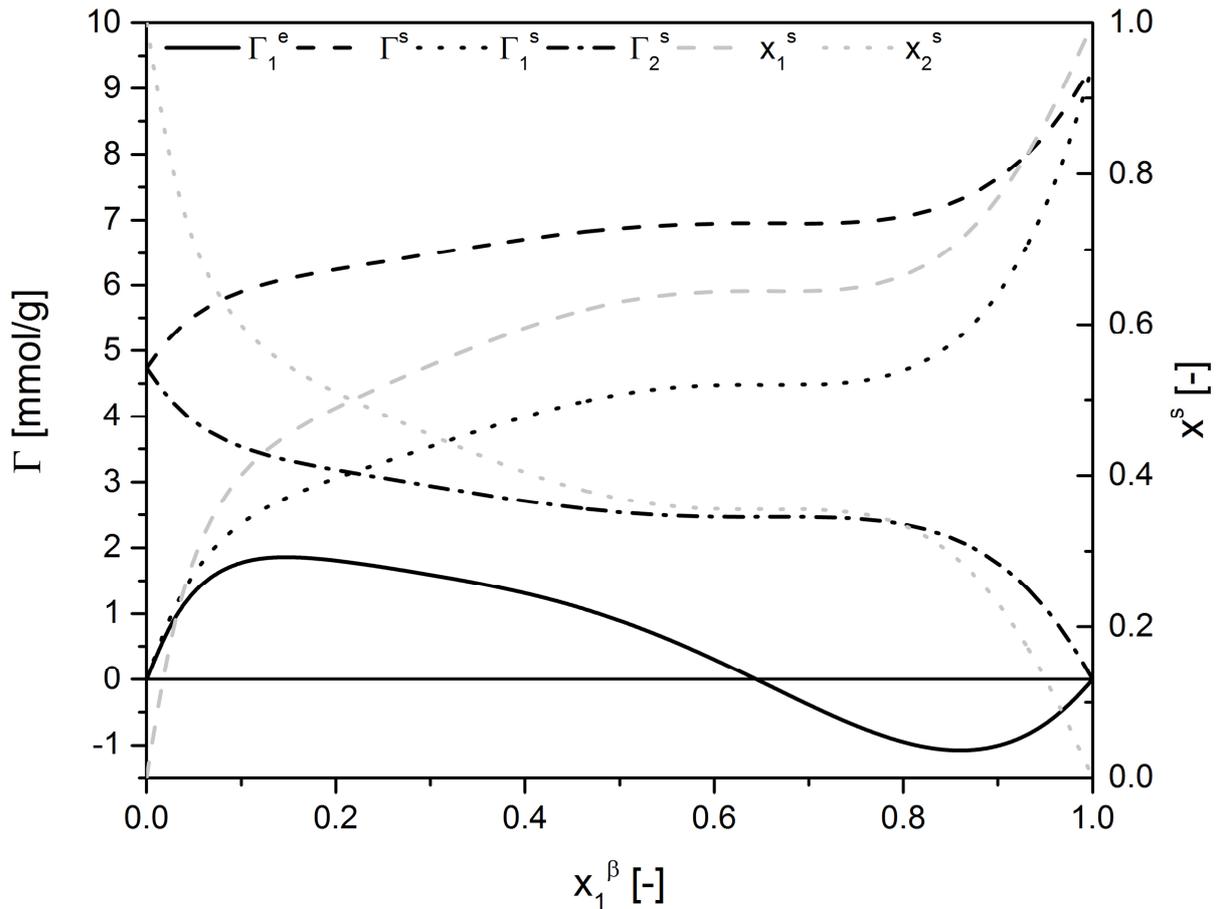


Abbildung Anhang C-28: Exzessisotherme im Stoffsystem Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle SA Plus, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet

Tabelle Anhang C-28: Auswertung des Stoffsystems Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle SA Plus

	Lineare Bereiche	
	0.3-0.4	0.6-0.7
k		
x_1^{SG}	0.40	0.64
x_2^{SG}	0.10	0.35
x_{12}^{SG}	0.50	0.01

C.2.5 A Supra USP

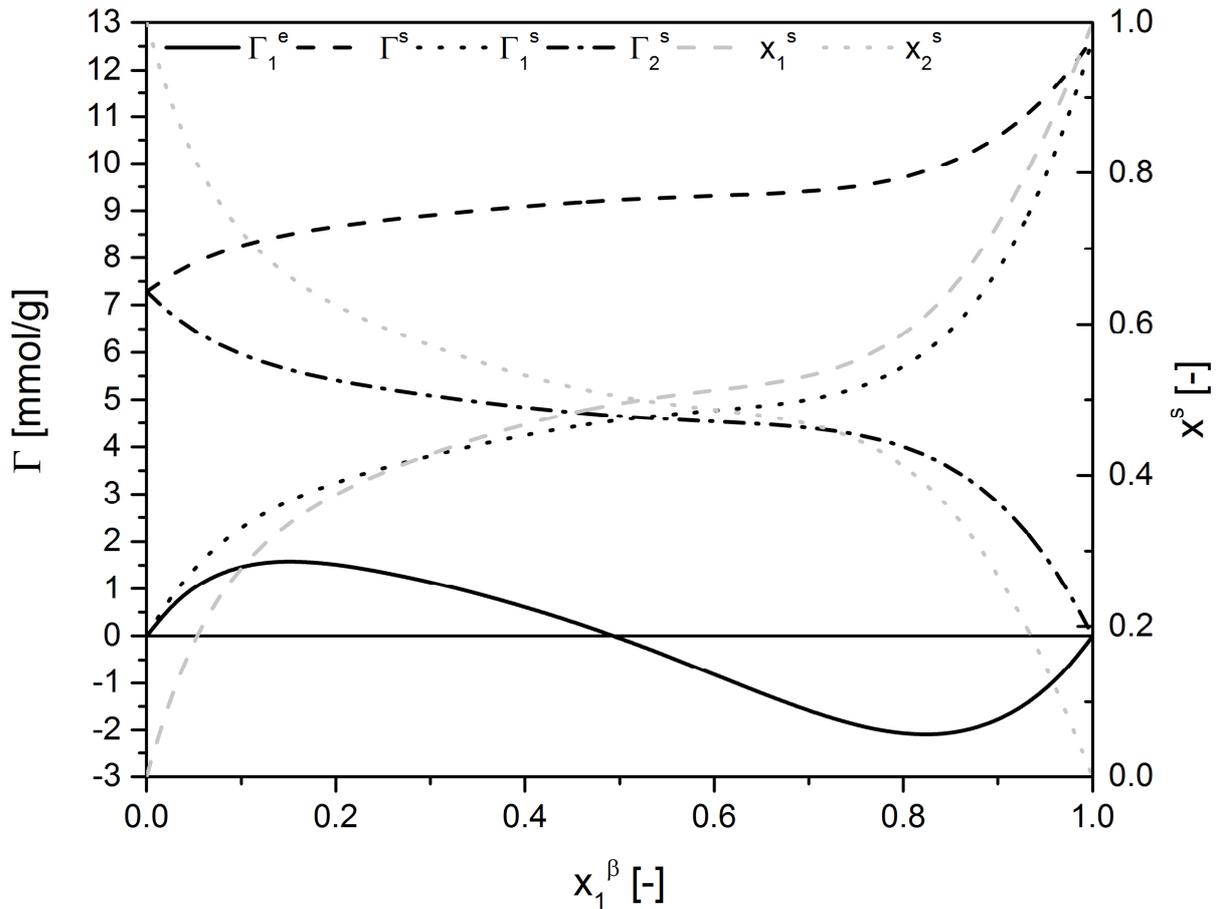


Abbildung Anhang C-29: Exzessisotherme im Stoffsystem Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle A Supra USP, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet

Tabelle Anhang C-29: Auswertung des Stoffsystems Aceton (1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle A Supra USP

	Lineare Bereiche		
	0.3-0.4	0.56-0.64	0.2-0.7
x_1^{SG}	0.31	0.42	0.34
x_2^{SG}	0.30	0.43	0.37
x_{12}^{SG}	0.39	0.15	0.30

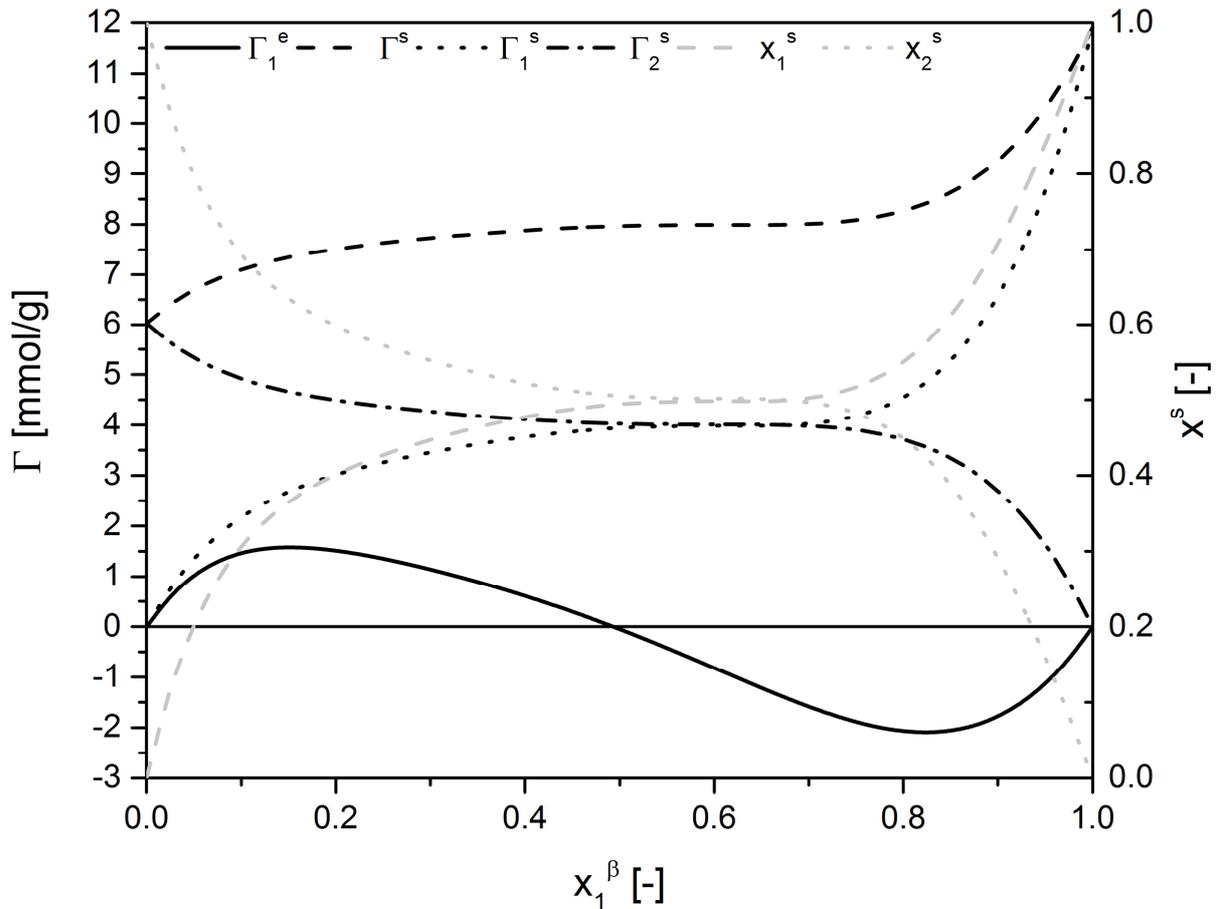


Abbildung Anhang C-30: Exzessisotherme im Stoffsystem Aceton (1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle A Supra USP, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet

Tabelle Anhang C-30: Auswertung des Stoffsystems Aceton (1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle A Supra USP

Lineare Bereiche
0.54-0.64

k	
x_1^{SG}	0.50
x_2^{SG}	0.50

C.2.6 ROX 0.8

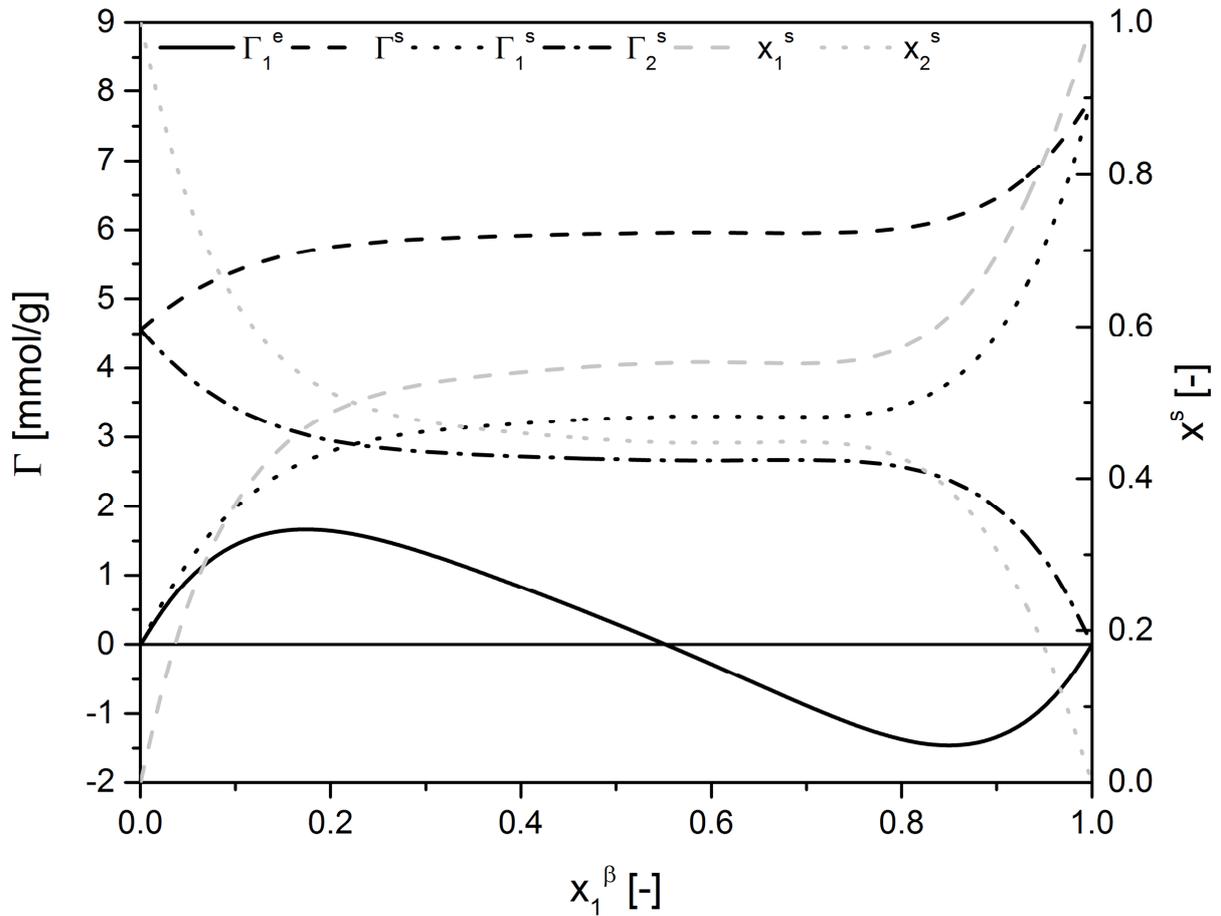


Abbildung Anhang C-31: Exzessisotherme im Stoffsystem Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle ROX 0.8, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet

Tabelle Anhang C-31: Auswertung des Stoffsystems Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle ROX 0.8

	Lineare Bereiche		
	0.4-0.5	0.6-0.7	0.3-0.7
x_1^{SG}	0.50	0.56	0.51
x_2^{SG}	0.40	0.45	0.42
x_{12}^{SG}	0.10	-0.02	0.06

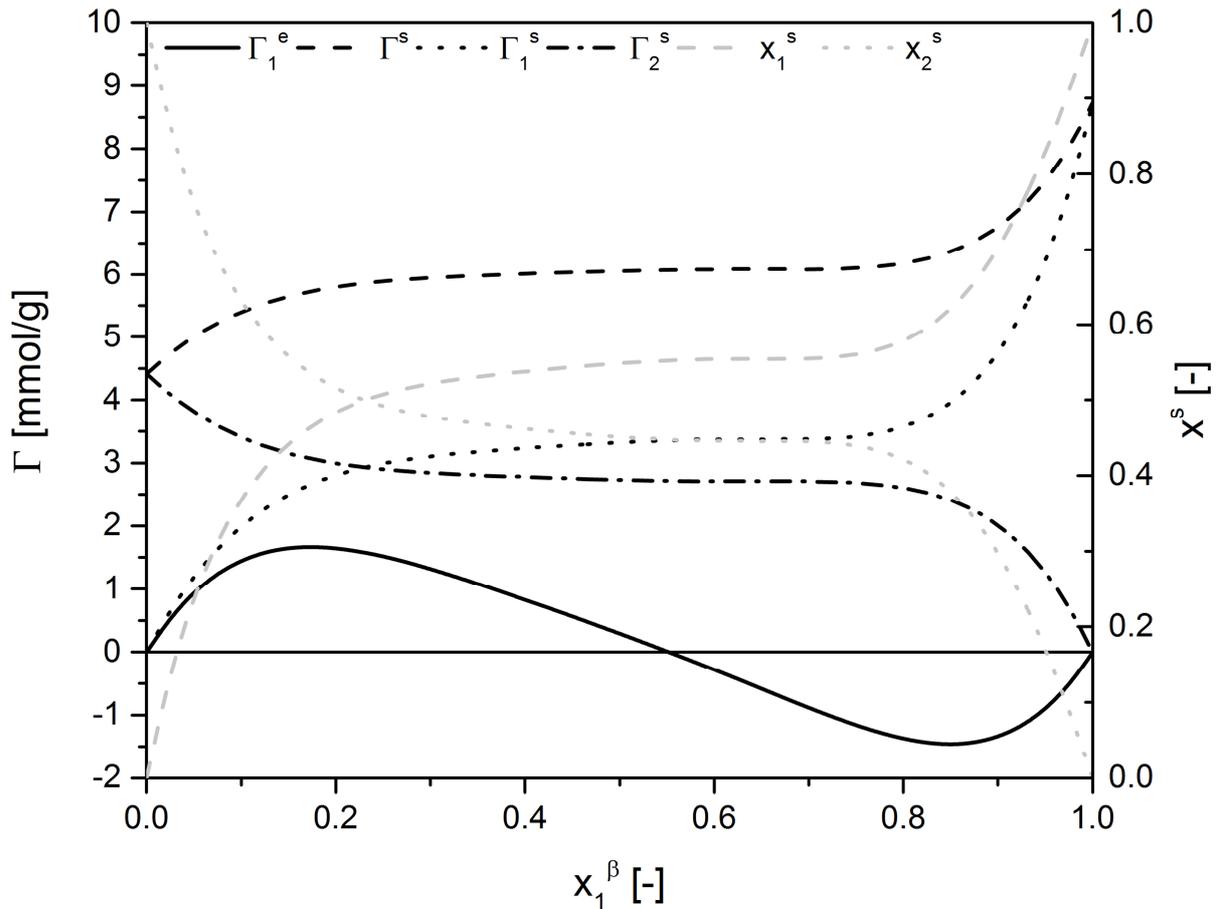


Abbildung Anhang C-32: Exzessisotherme im Stoffsystem Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle ROX 0.8, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet

Tabelle Anhang C-32: Auswertung des Stoffsystems Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle ROX 0.8

	Lineare Bereiche	
	0.3-0.5	0.6-0.7
k		
x_1^{SG}	0.48	0.55
x_2^{SG}	0.38	0.44
x_{12}^{SG}	0.14	0.01

C.2.7 CGP Super

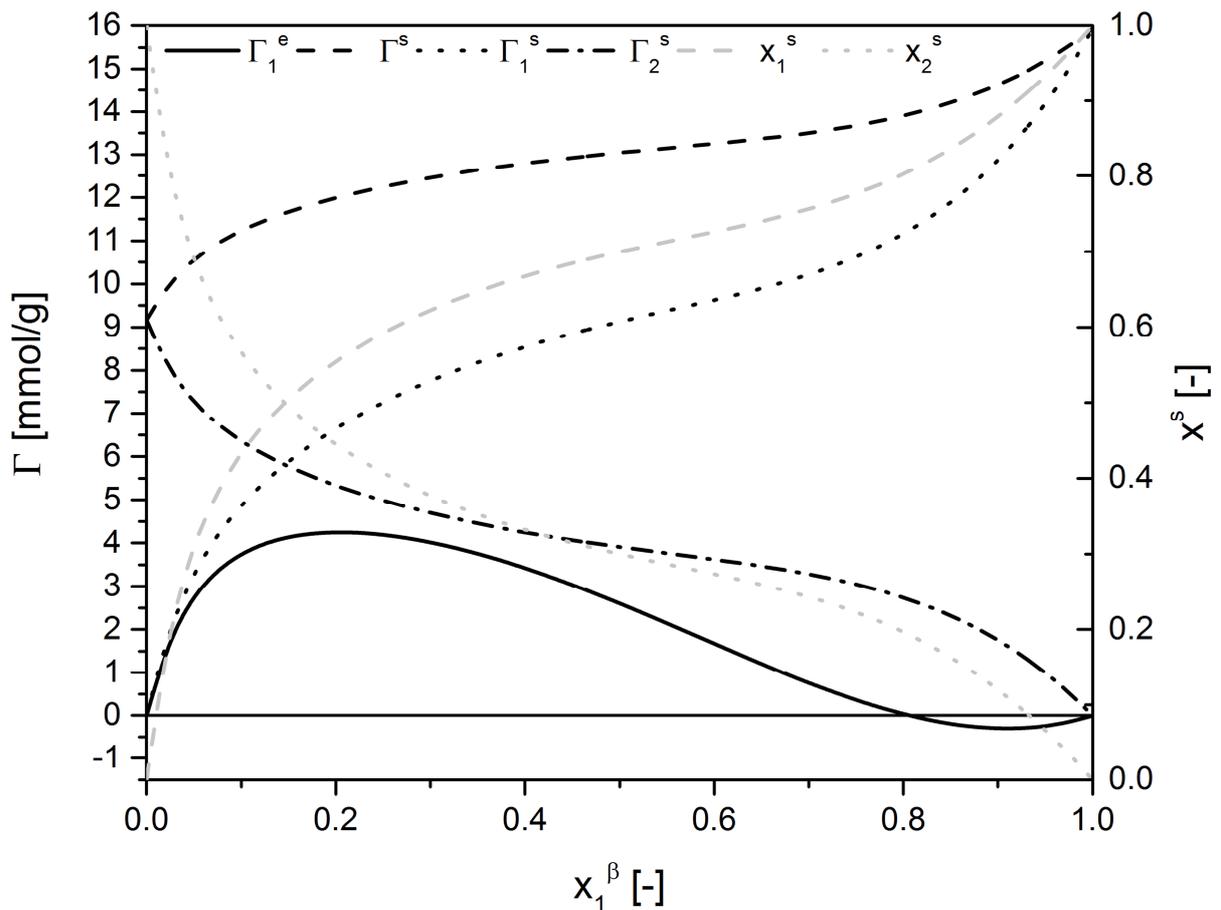


Abbildung Anhang C-33: Exzessisotherme im Stoffsystem Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle CGP Super, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet

Tabelle Anhang C-33: Auswertung des Stoffsystems Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle CGP Super

Lineare Bereiche	
0.5-0.6	
x_1^{SG}	0.57
x_2^{SG}	0.17
x_{12}^{SG}	0.26

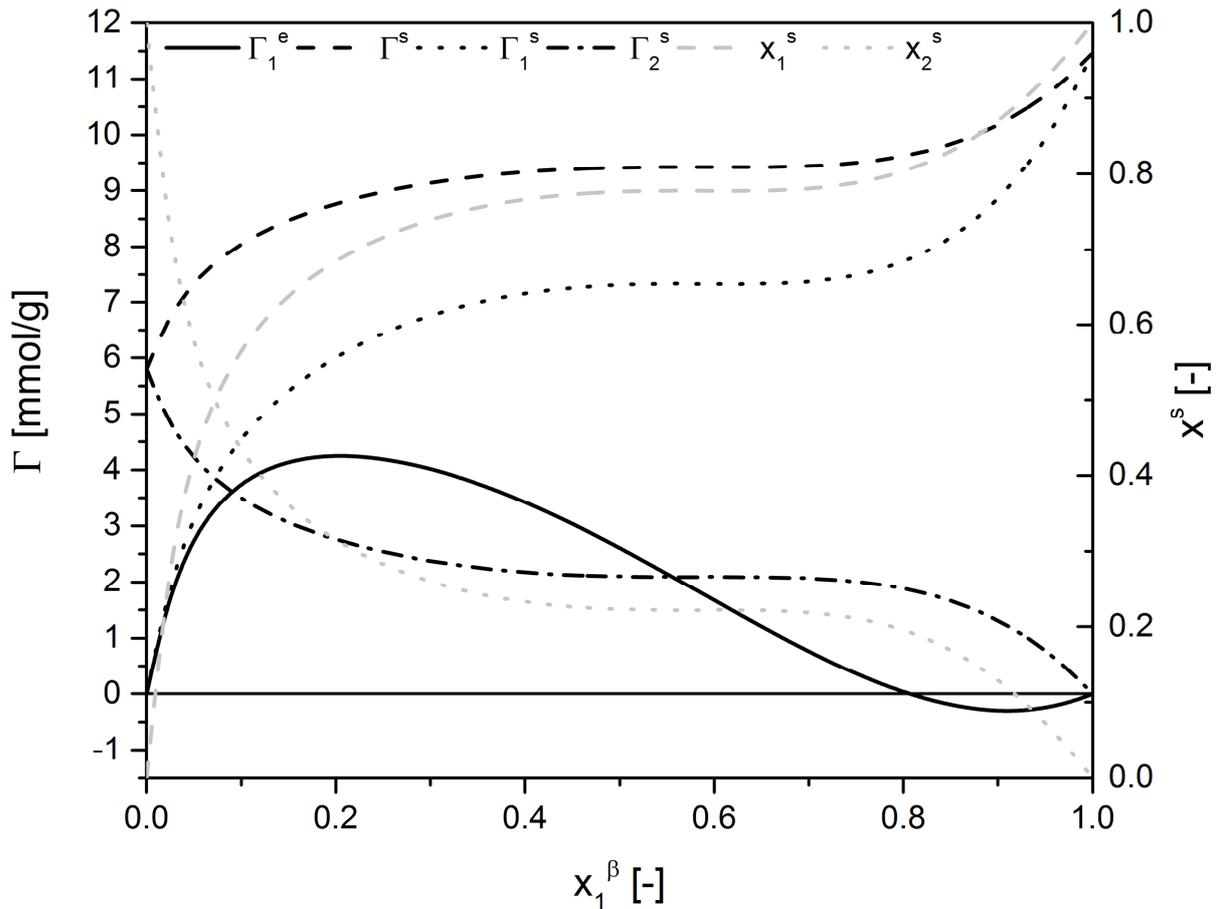


Abbildung Anhang C-34: Exzessisotherme im Stoffsystem Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle CGP Super, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet

Tabelle Anhang C-34: Auswertung des Stoffsystems Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle CGP Super

Lineare Bereiche	
0.5-0.7	
k	
x_1^{SG}	0.77
x_2^{SG}	0.23

C.2.8 SXRO

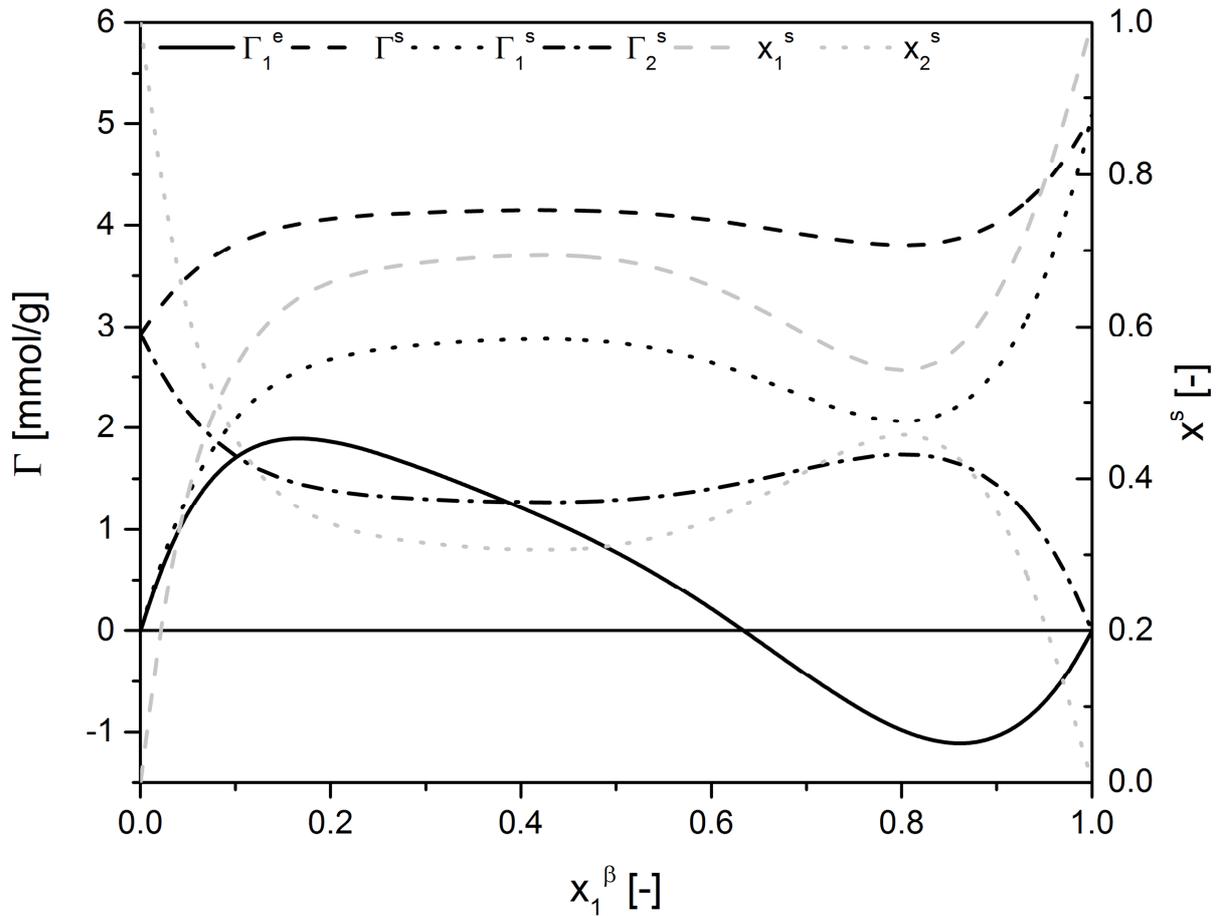


Abbildung Anhang C-35: Exzessisotherme im Stoffsystem Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle SXRO, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet

Tabelle Anhang C-35: Auswertung des Stoffsystems Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle SXRO

	Lineare Bereiche		
	0.3-0.4	0.3-0.5	0.6-0.7
x_1^{SG}	0.66	0.68	1.04
x_2^{SG}	0.25	0.30	0.60
x_{12}^{SG}	0.09	0.02	-0.64

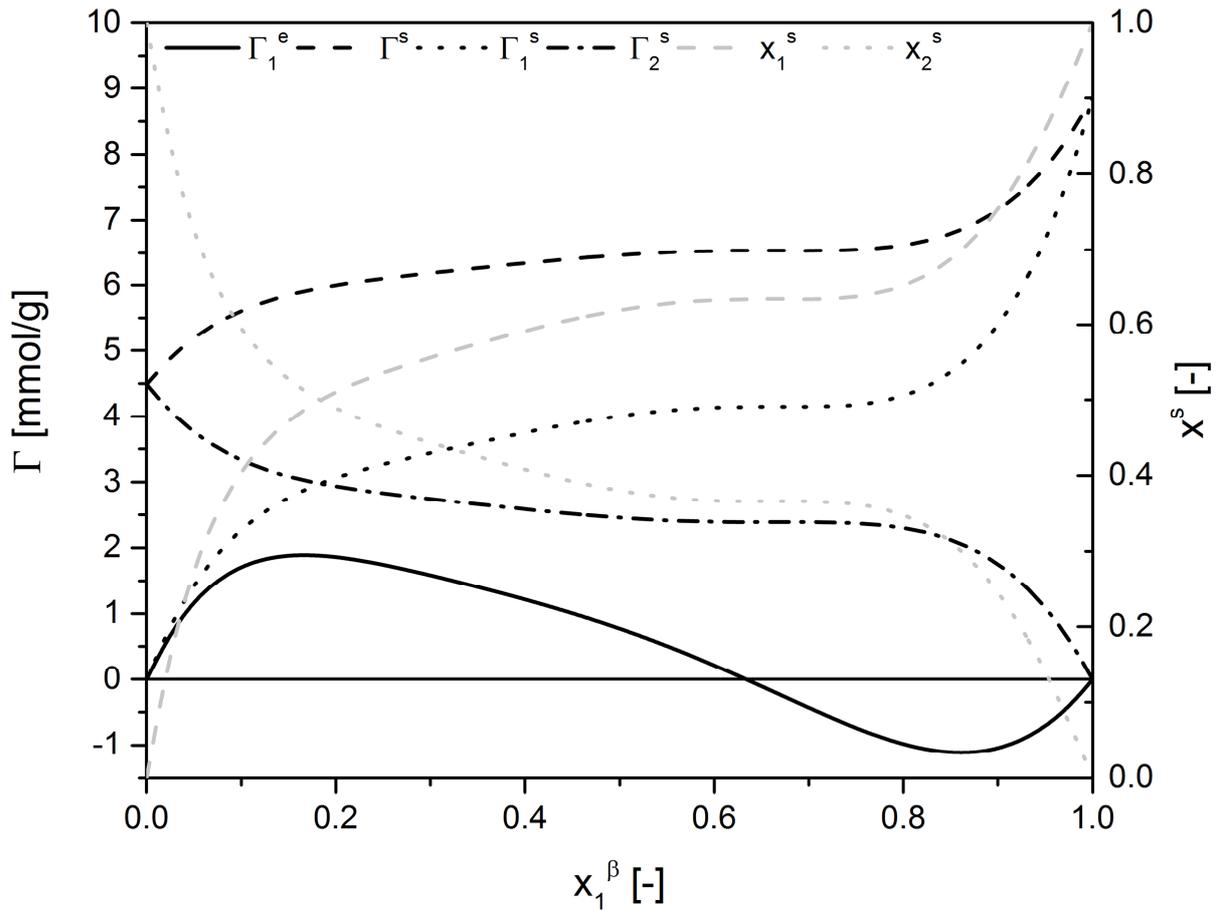


Abbildung Anhang C-36: Exzessisotherme im Stoffsystem Aceton (1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle SXRO, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet

Tabelle Anhang C-36: Auswertung des Stoffsystems Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle SXRO

k	Lineare Bereiche	
	0.3-0.4	0.6-0.7
x_1^{SG}	0.45	0.63
x_2^{SG}	0.20	0.37
x_{12}^{SG}	0.35	0.00

C.2.9 Hydrodarco B

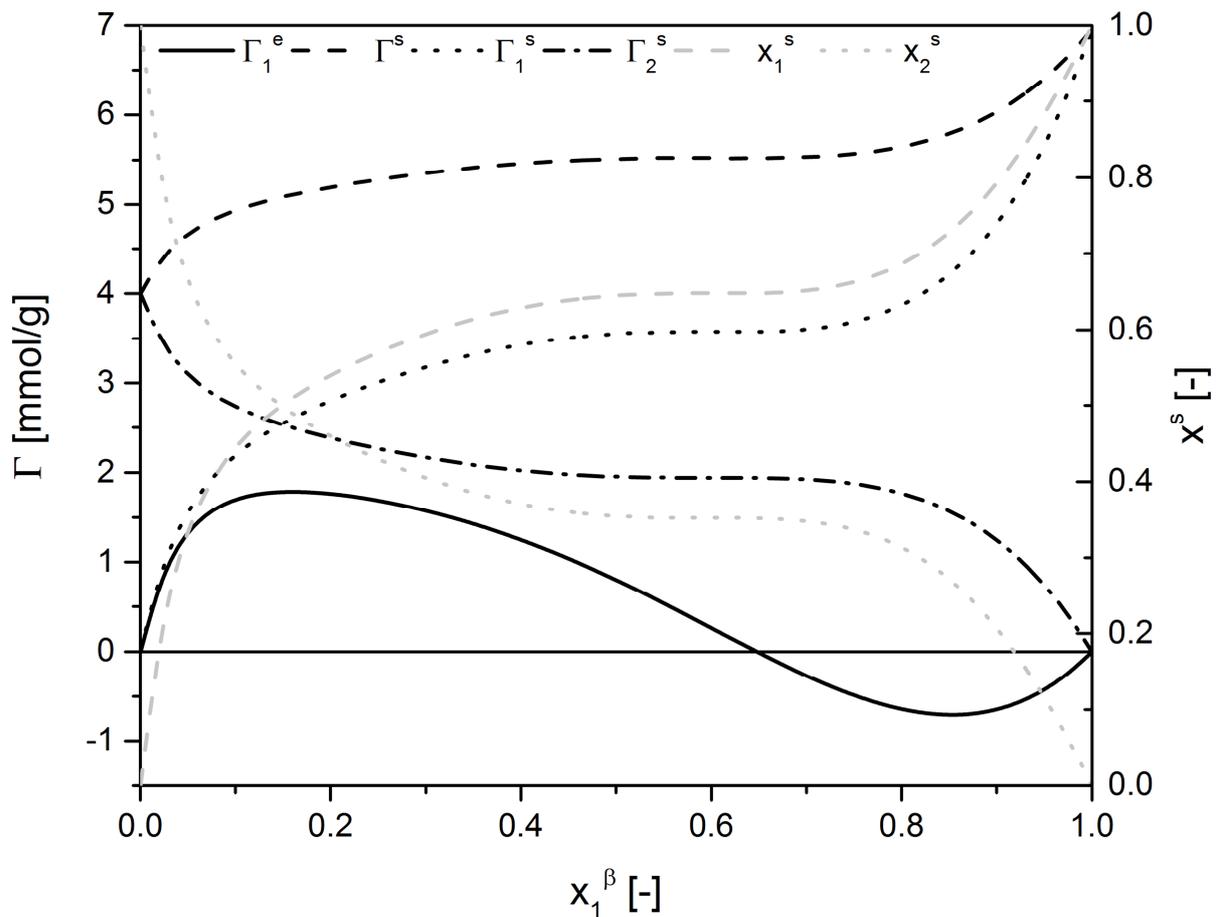


Abbildung Anhang C-37: Exzessisotherme im Stoffsystem Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle Hydrodarco B, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet

Tabelle Anhang C-37: Auswertung des Stoffsystems Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle Hydrodarco B

Lineare Bereiche	
0.54-0.66	
x_1^{SG}	0.64
x_2^{SG}	0.35
x_{12}^{SG}	0.01

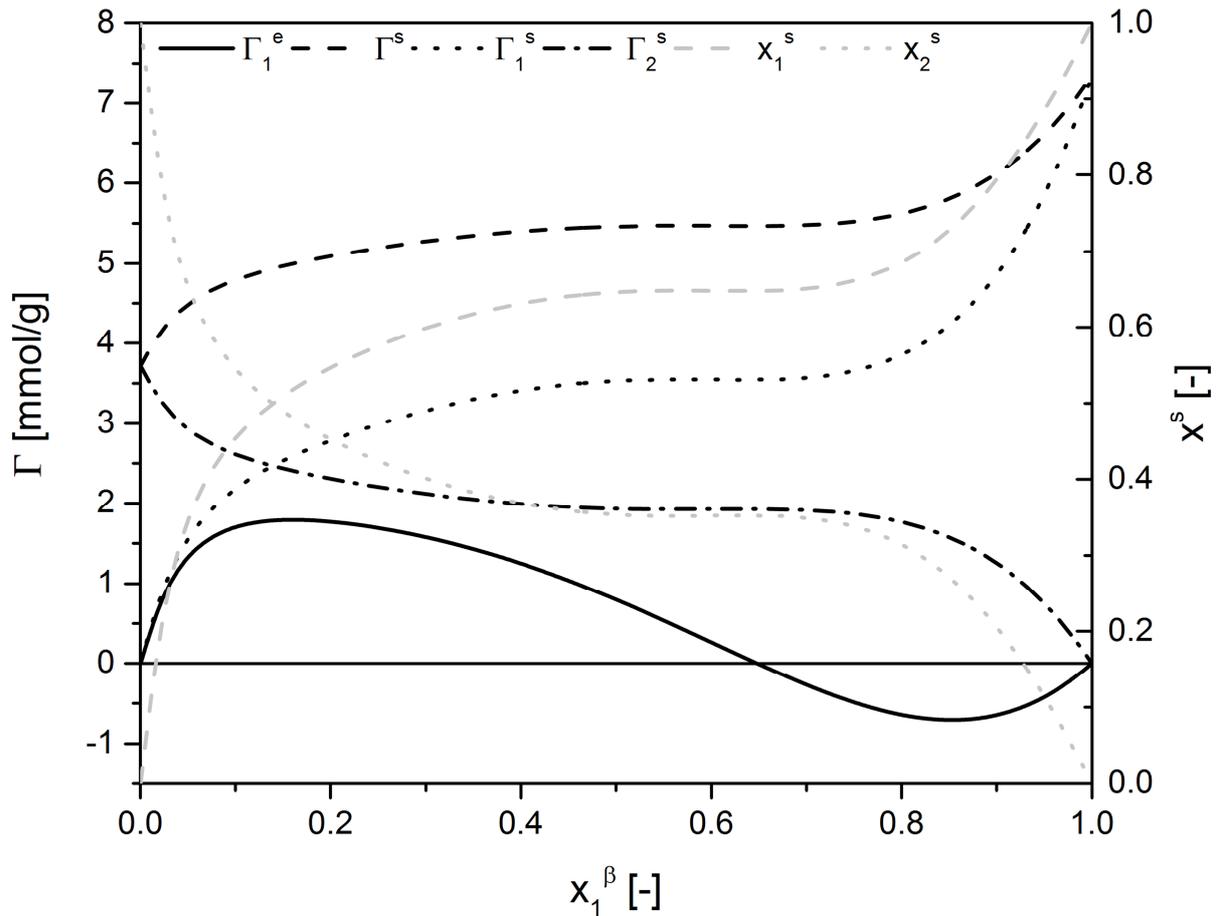


Abbildung Anhang C-38: Exzessisotherme im Stoffsystem Aceton (1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle Hydrodarco B, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet

Tabelle Anhang C-38: Auswertung des Stoffsystems Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle Hydrodarco B

Lineare Bereiche	
0.5-0.7	
k	
x_1^{SG}	0.64
x_2^{SG}	0.36

C.2.10 C Gran

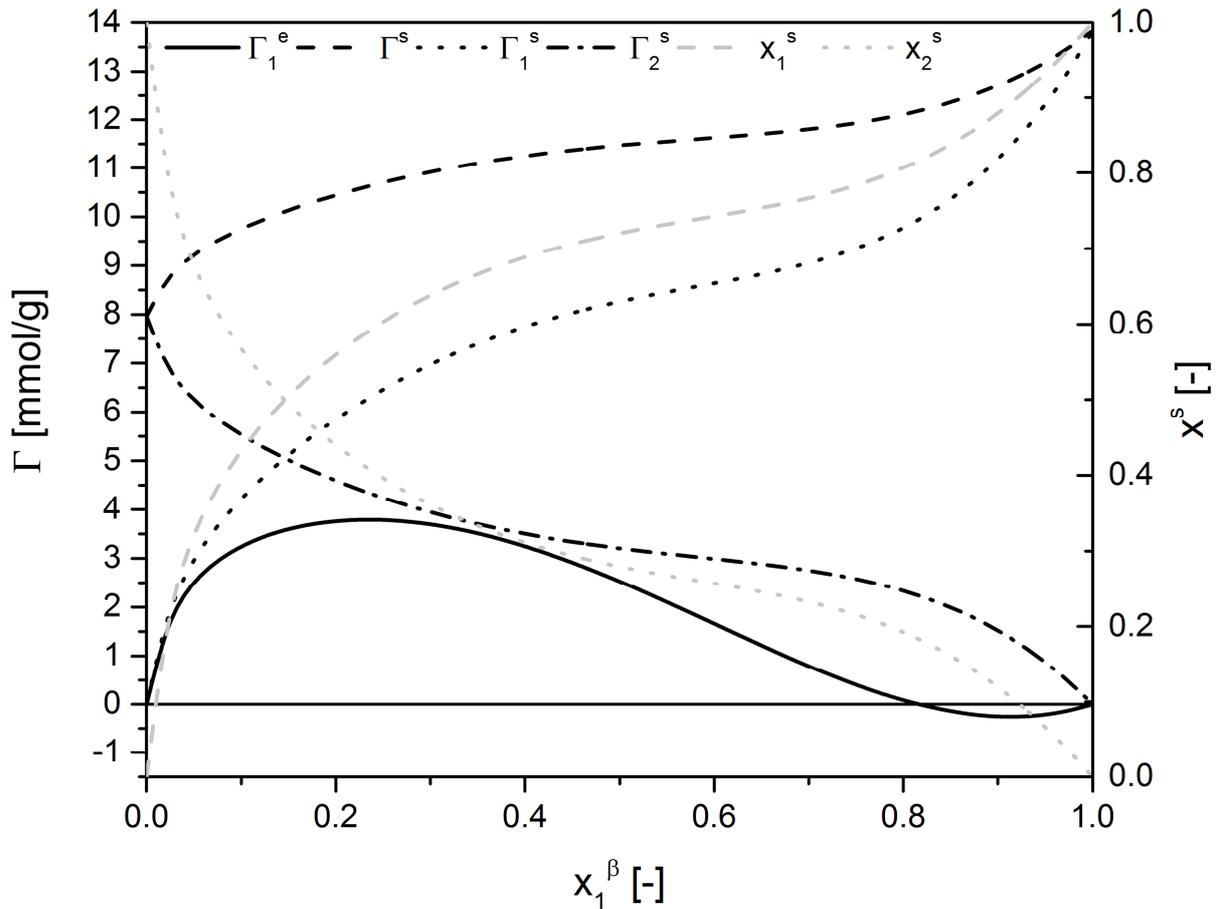


Abbildung Anhang C-39: Exzessisotherme im Stoffsystem Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle C Gran, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet

Tabelle Anhang C-39: Auswertung des Stoffsystems Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle C Gran

Lineare Bereiche	
0.5-0.6	
x_1^{SG}	0.61
x_2^{SG}	0.17
x_{12}^{SG}	0.22

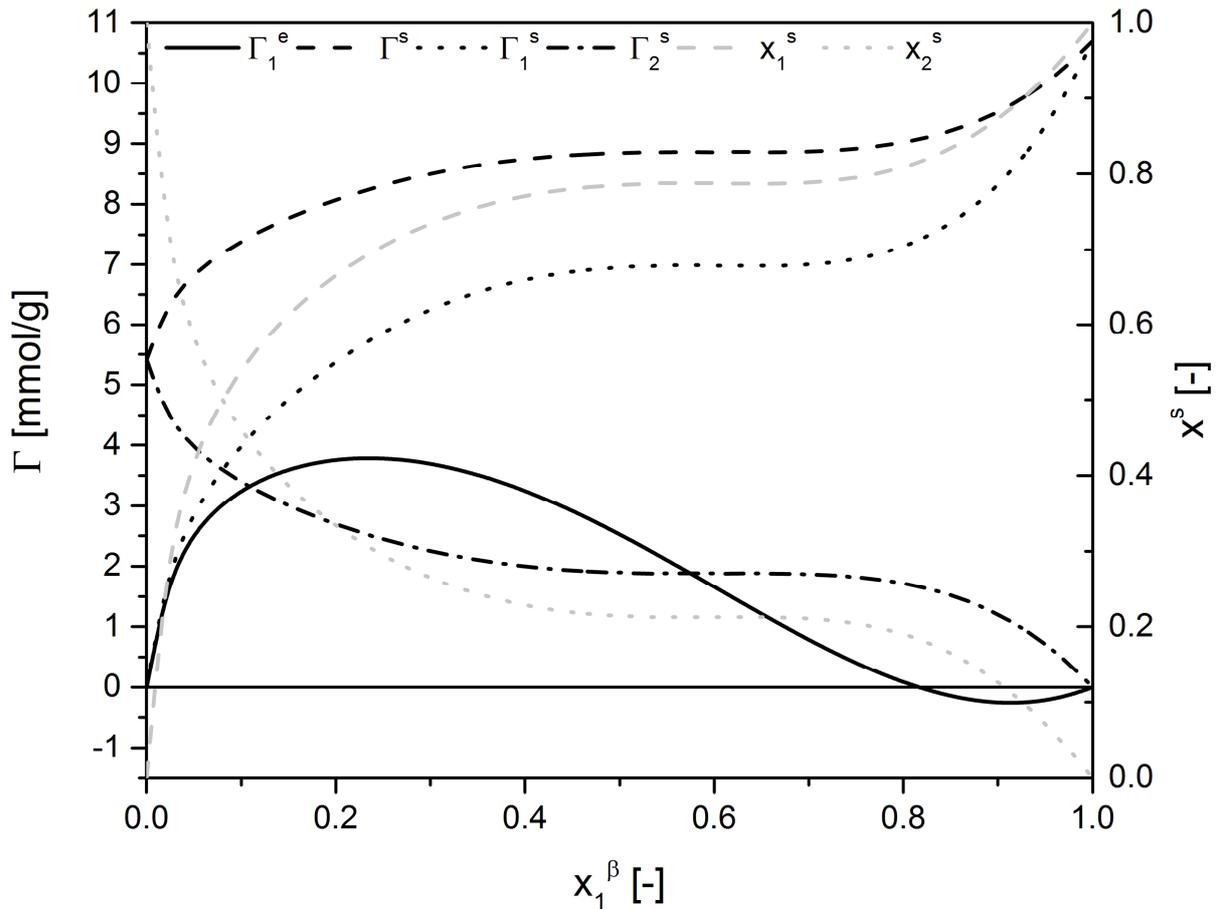


Abbildung Anhang C-40: Exzessisotherme im Stoffsystem Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle C Gran, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet

Tabelle Anhang C-40: Auswertung des Stoffsystems Aceton(1)+Methylcyclohexan(2) an der Aktivkohle C Gran

Lineare Bereiche	
0.5-0.7	
k	
x_1^{SG}	0.78
x_2^{SG}	0.22

C.3 Toluol+Methylcyclohexan

C.3.1 CASPF

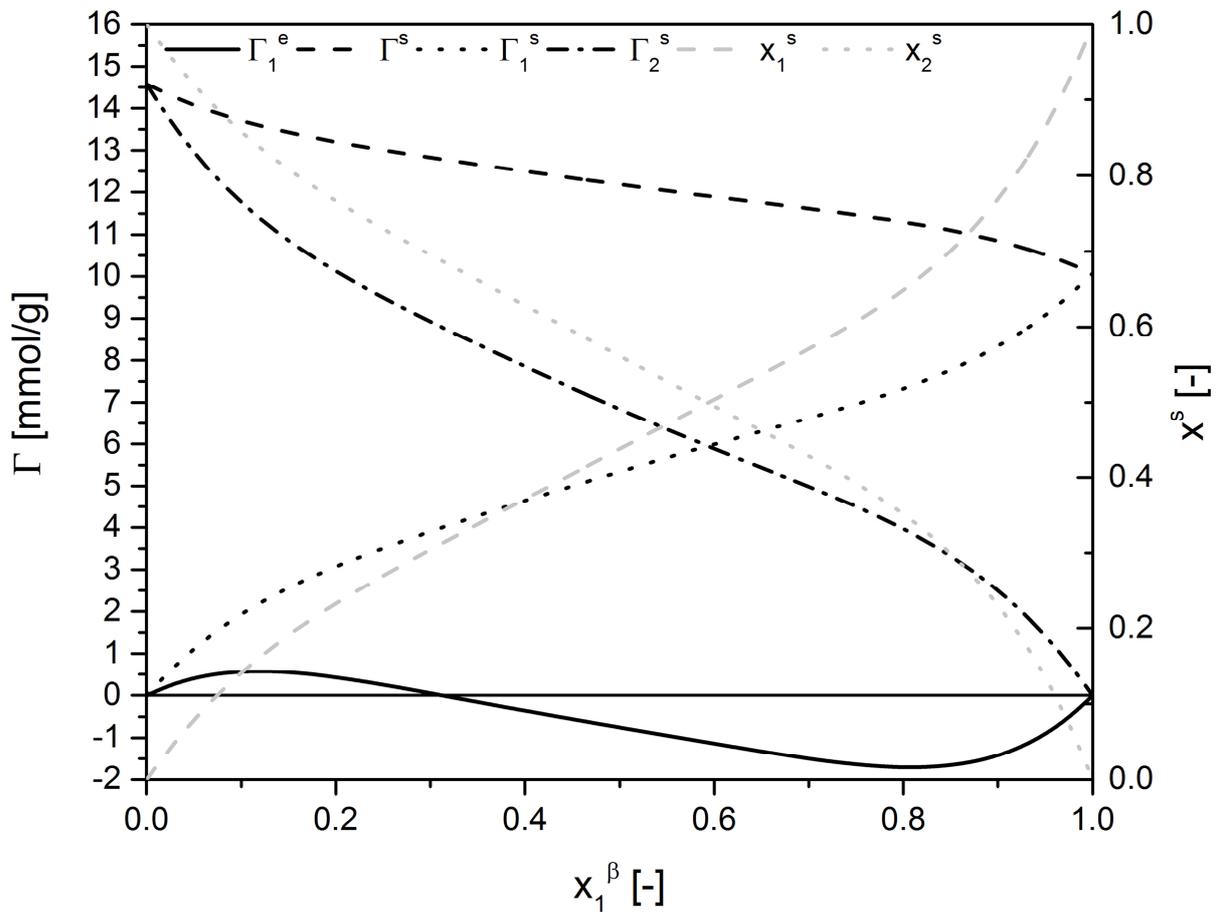


Abbildung Anhang C-41: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle CASPF, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet

Tabelle Anhang C-41: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle CASPF

Lineare Bereiche	
0.5-0.7	
x_1^{SG}	0.11
x_2^{SG}	0.23
x_{12}^{SG}	0.66

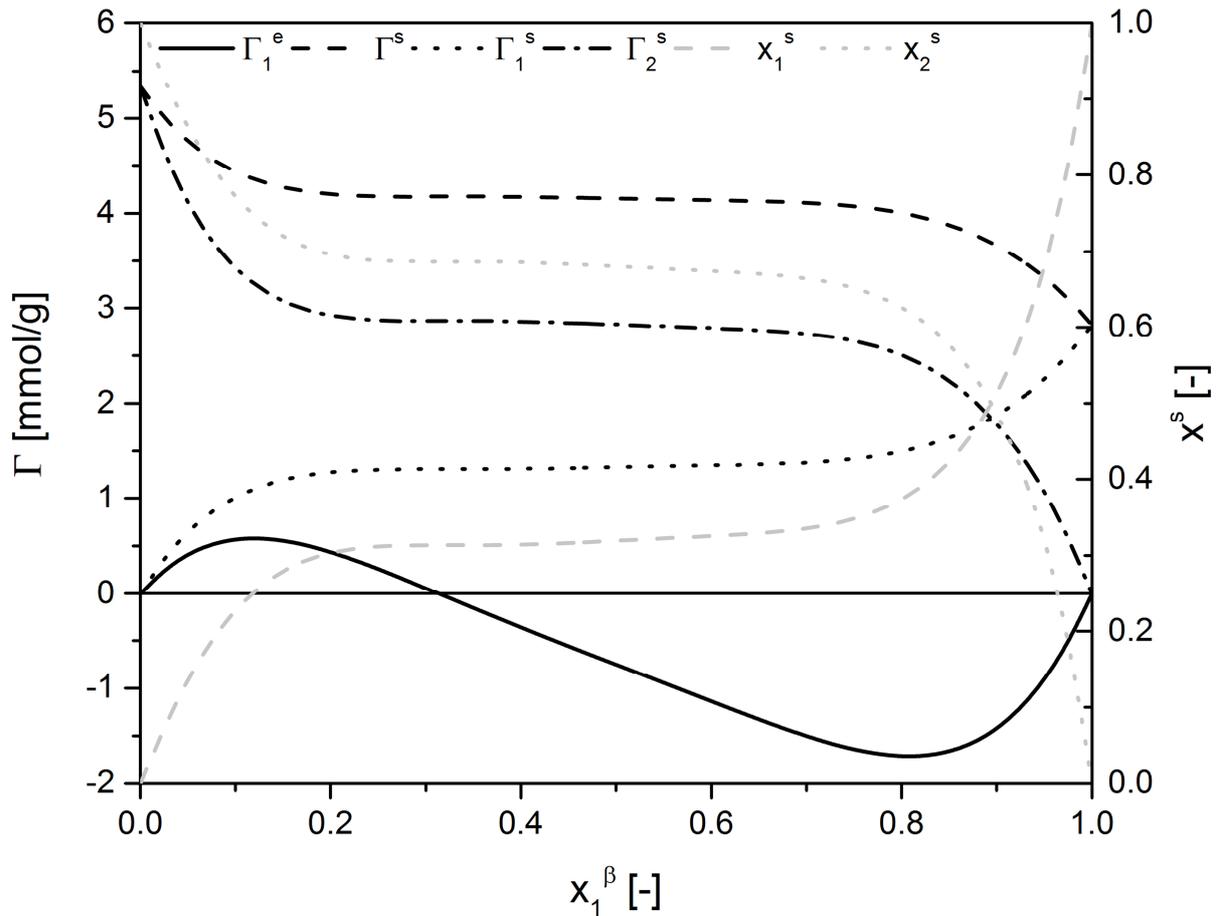


Abbildung Anhang C-42: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle CASPF, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet

Tabelle Anhang C-42: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle CASPF

k	Lineare Bereiche	
	0.28-0.32	0.4-0.6
x_1^{SG}	0.32	0.29
x_2^{SG}	0.68	0.65
x_{12}^{SG}	0.00	0.06

C.3.2 GAC 830

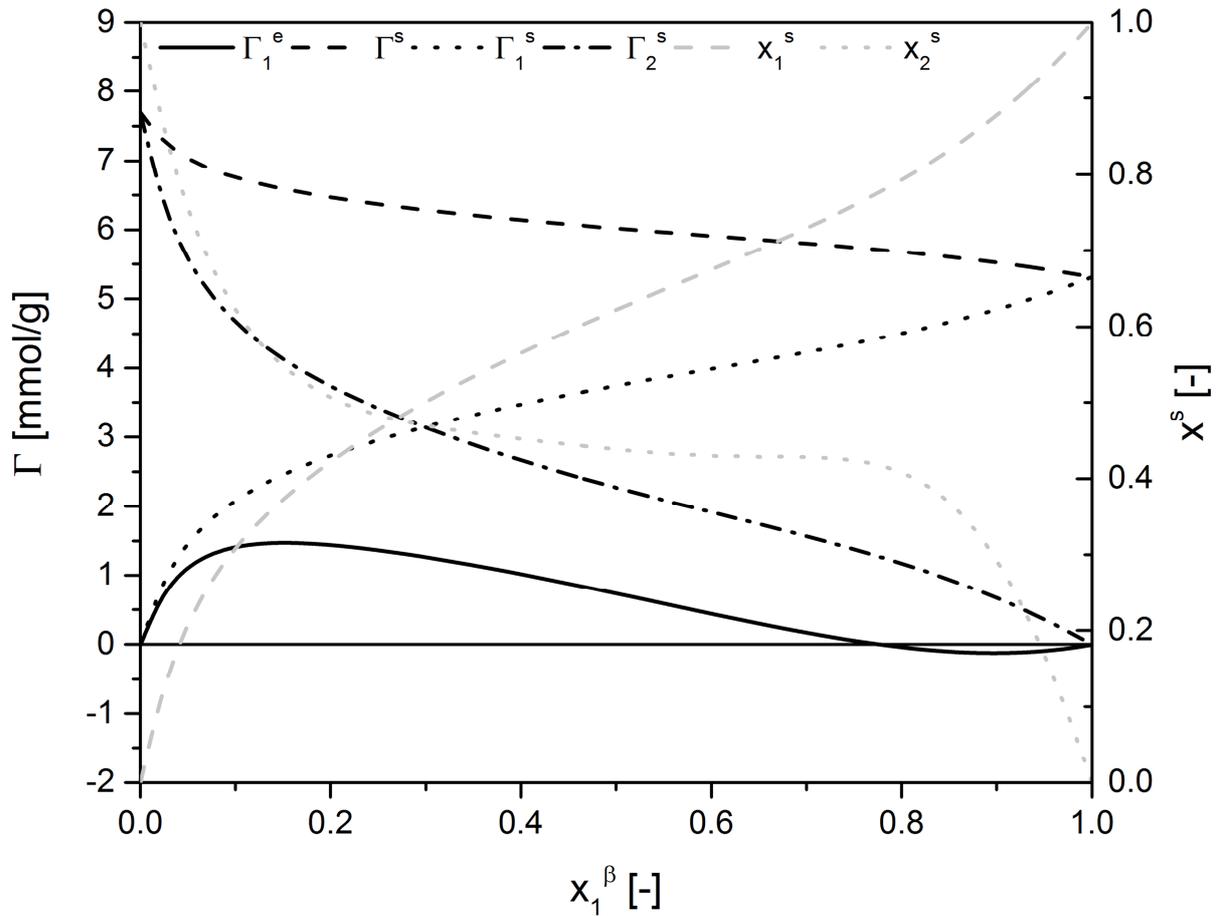


Abbildung Anhang C-43: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle GAC 830, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet

Tabelle Anhang C-43: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle GAC830

Lineare Bereiche	
	0.5-0.6
x_1^{SG}	0.36
x_2^{SG}	0.11
x_{12}^{SG}	0.53

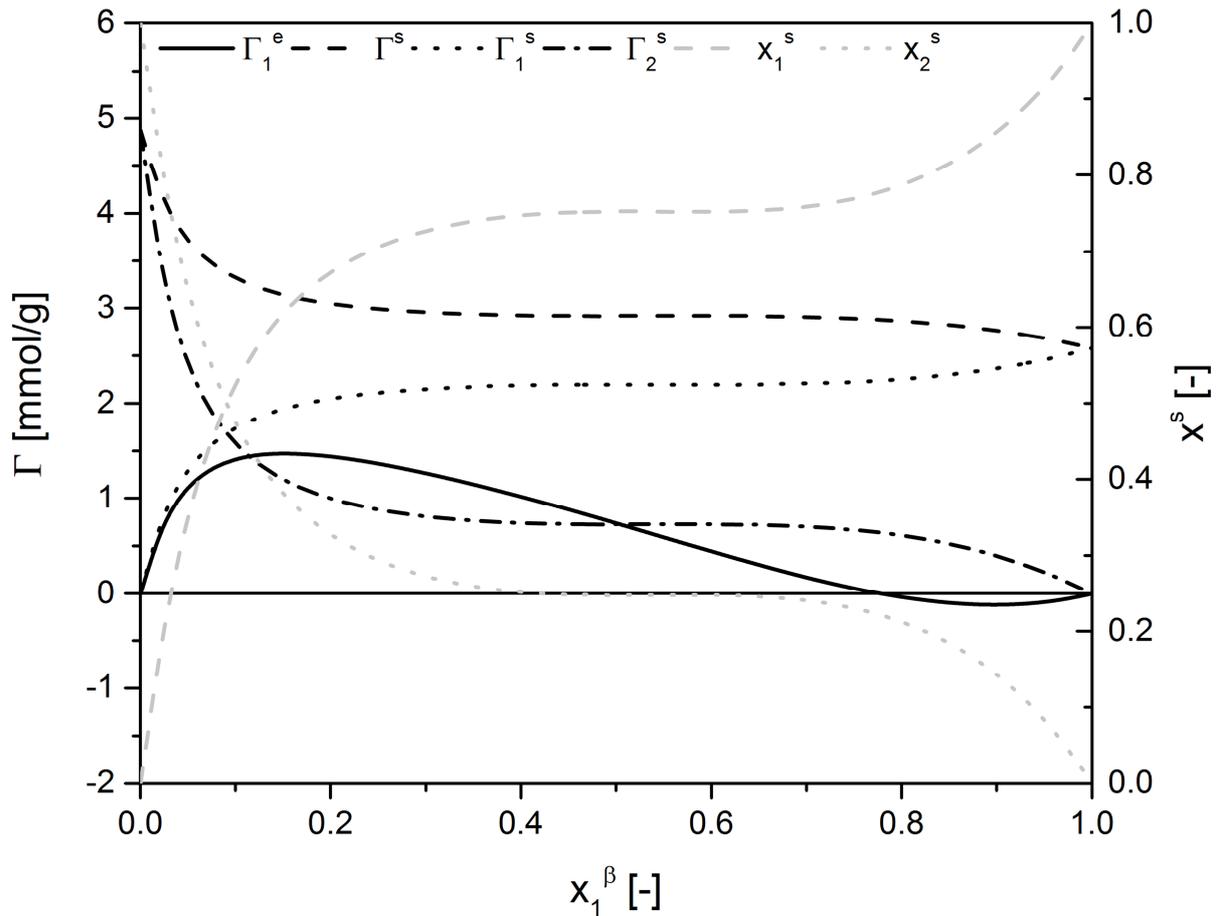


Abbildung Anhang C-44: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle GAC 830, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet

Tabelle Anhang C-44: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle GAC 830

Lineare Bereiche	
0.5-0.6	
k	
x_1^{SG}	0.75
x_2^{SG}	0.25

C.3.3 GCN 830

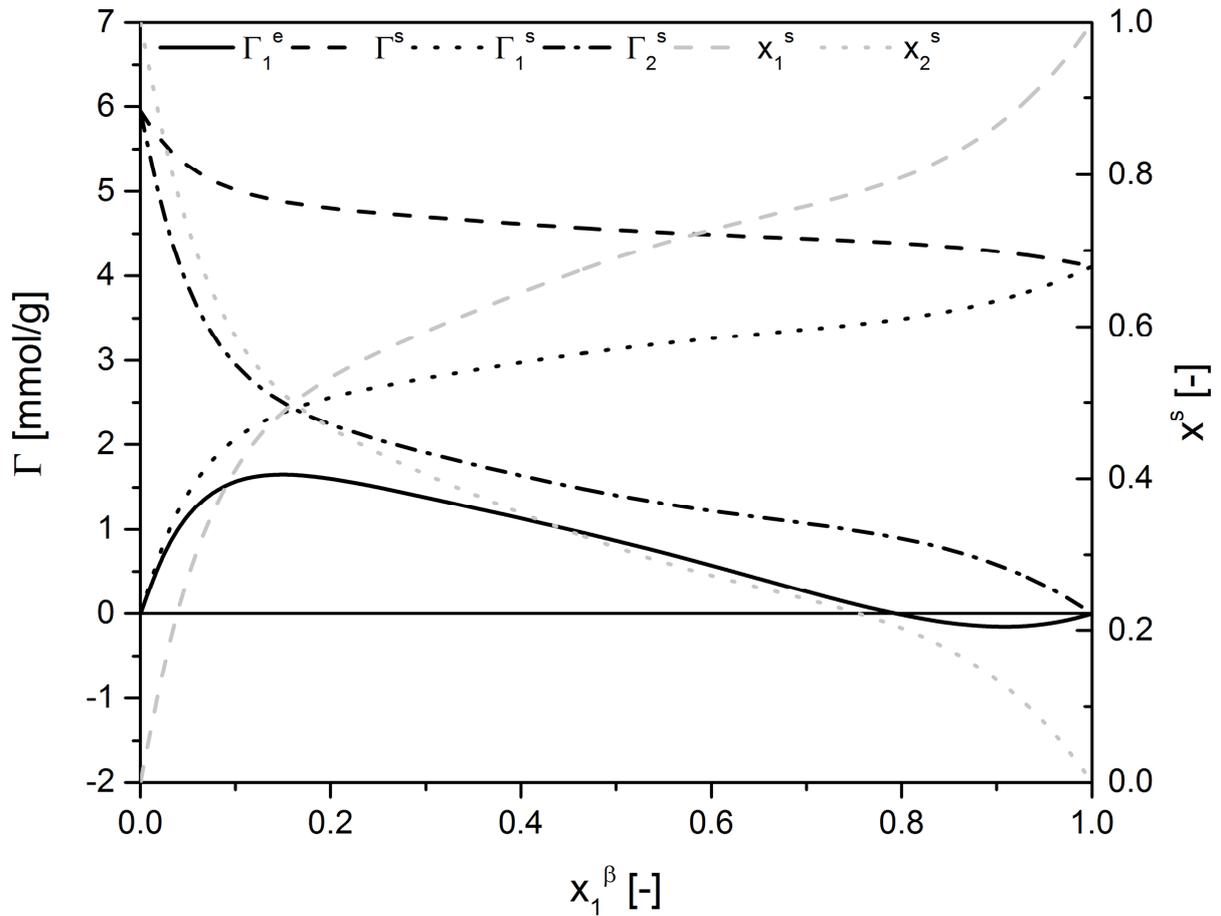


Abbildung Anhang C-45: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle GCN 830, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet

Tabelle Anhang C-45: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle GCN 830

	Lineare Bereiche		
	0.3-0.5	0.6-0.7	0.2-0.8
x_1^{SG}	0.45	0.54	0.47
x_2^{SG}	0.07	0.15	0.11
x_{12}^{SG}	0.48	0.31	0.42

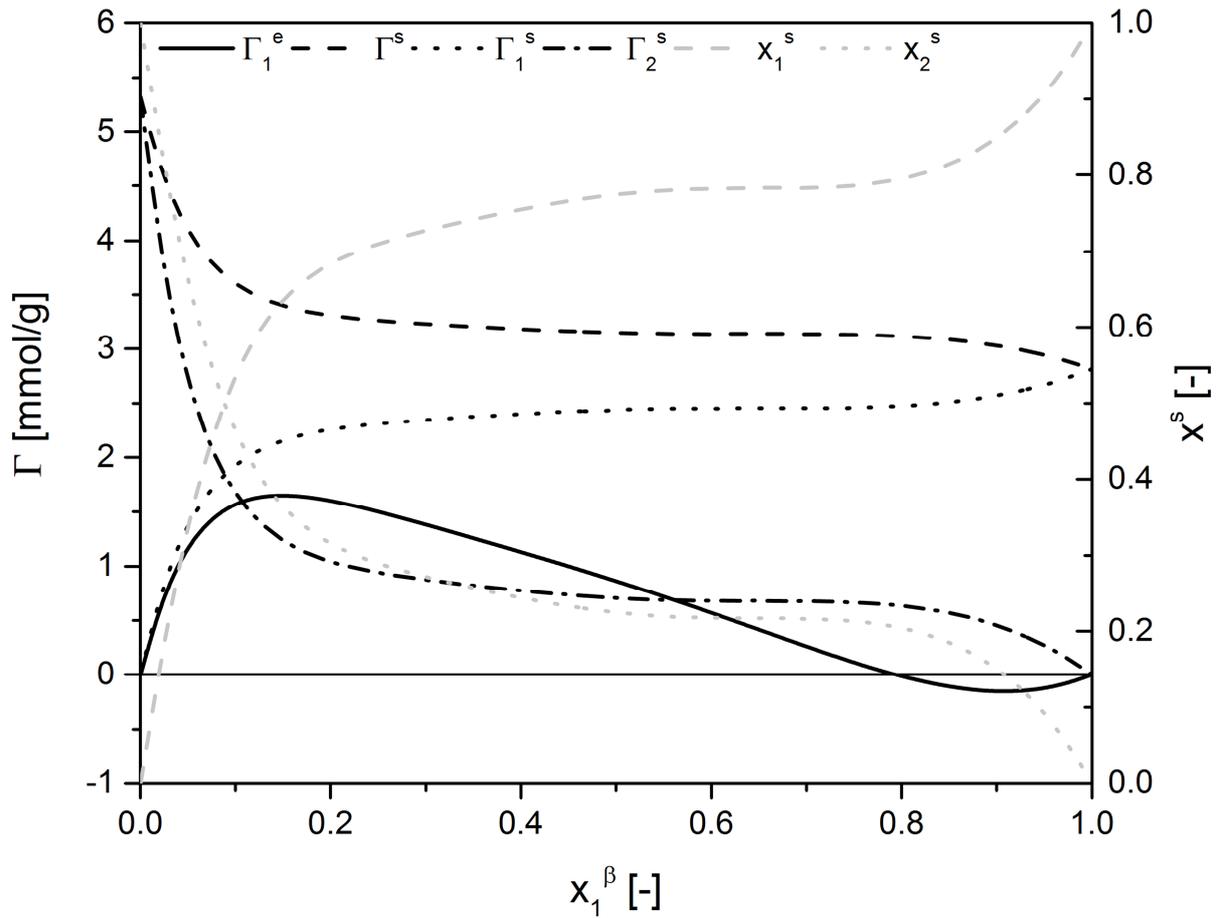


Abbildung Anhang C-46: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle GCN 830, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet

Tabelle Anhang C-46: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle GCN 830

k	Lineare Bereiche	
	0.3-0.4	0.6-0.7
x_1^{SG}	0.64	0.78
x_2^{SG}	0.08	0.22
x_{12}^{SG}	0.28	0.00

C.3.4 SA Plus

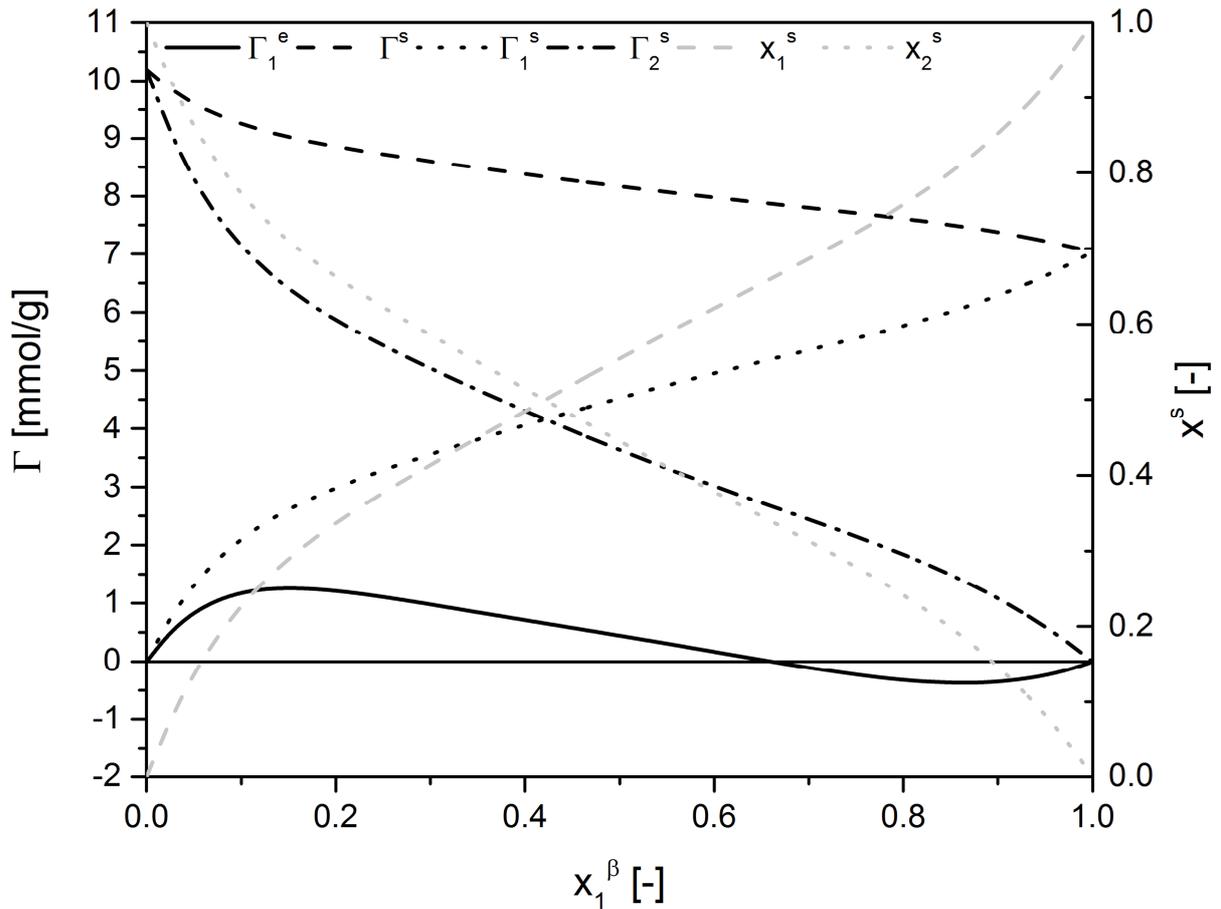


Abbildung Anhang C-47: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle SA Plus, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet

Tabelle Anhang C-47: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle SA Plus

Lineare Bereiche	
0.4-0.7	
x_1^{SG}	0.22
x_2^{SG}	0.11
x_{12}^{SG}	0.67

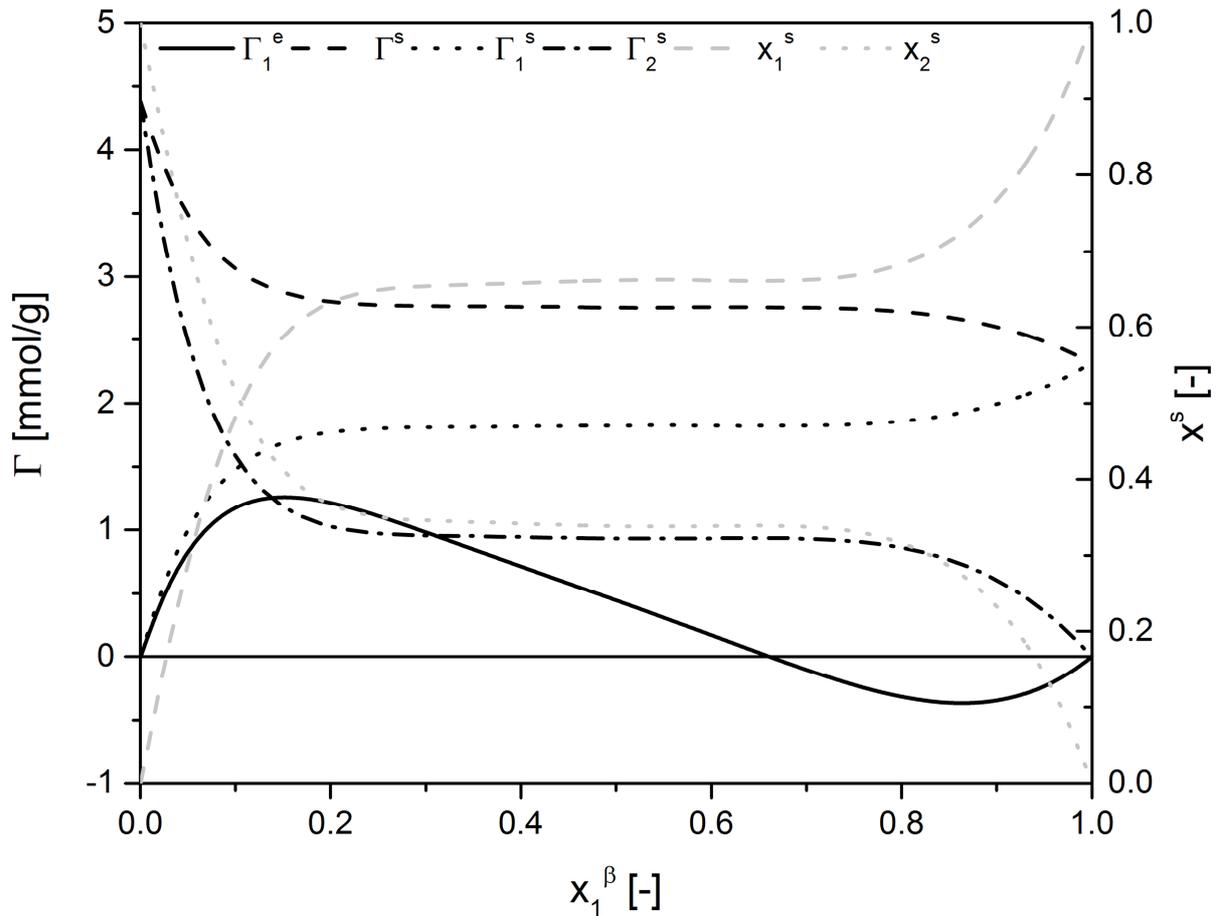


Abbildung Anhang C-48: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle SA Plus, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet

Tabelle Anhang C-48: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle SA Plus

Lineare Bereiche	
0.5-0.7	
k	
x_1^{SG}	0.66
x_2^{SG}	0.34
x_{12}^{SG}	0.00

C.3.5 A Supra USP

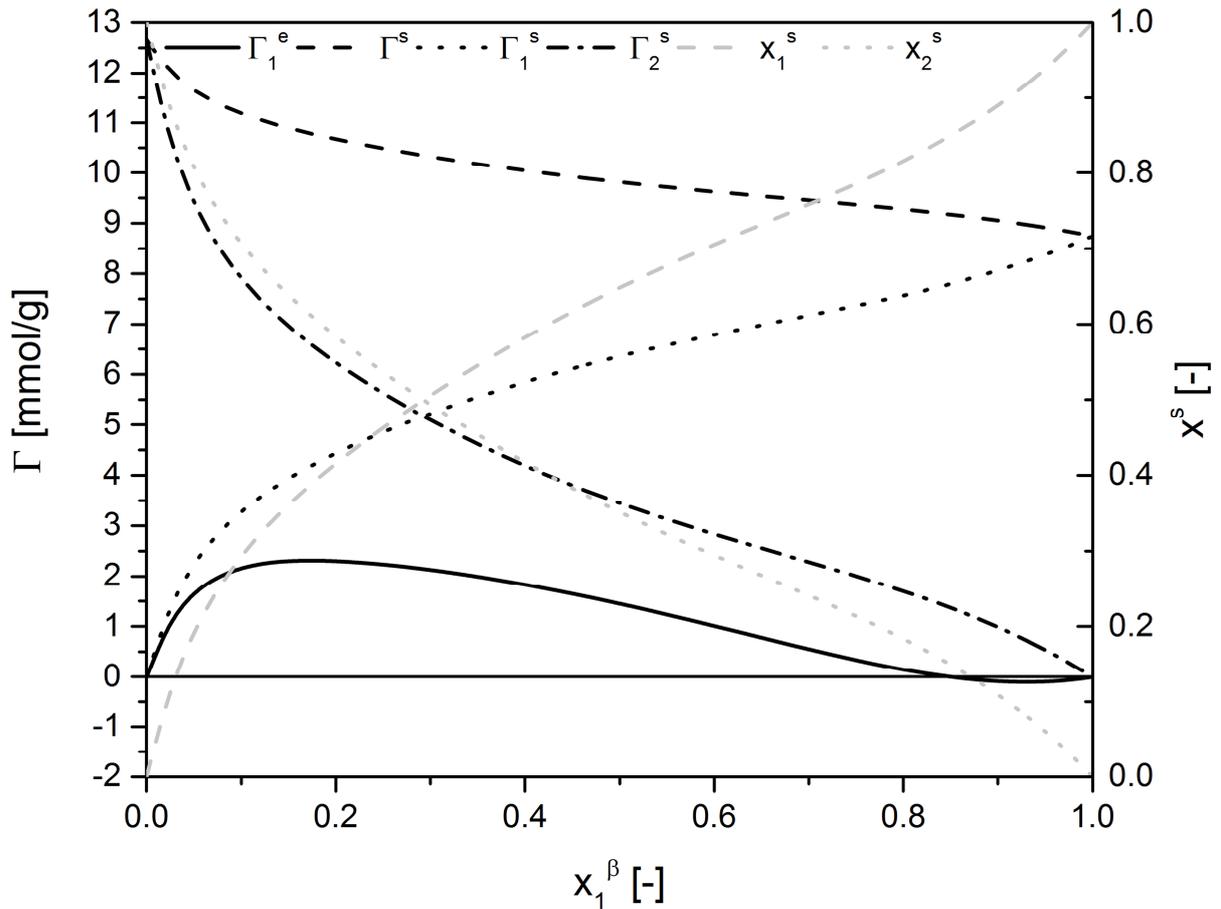


Abbildung Anhang C-49: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle A Supra USP, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet

Tabelle Anhang C-49: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle A Supra USP

Lineare Bereiche	
	0.6-0.7
x_1^{SG}	0.39
x_2^{SG}	0.08
x_{12}^{SG}	0.53

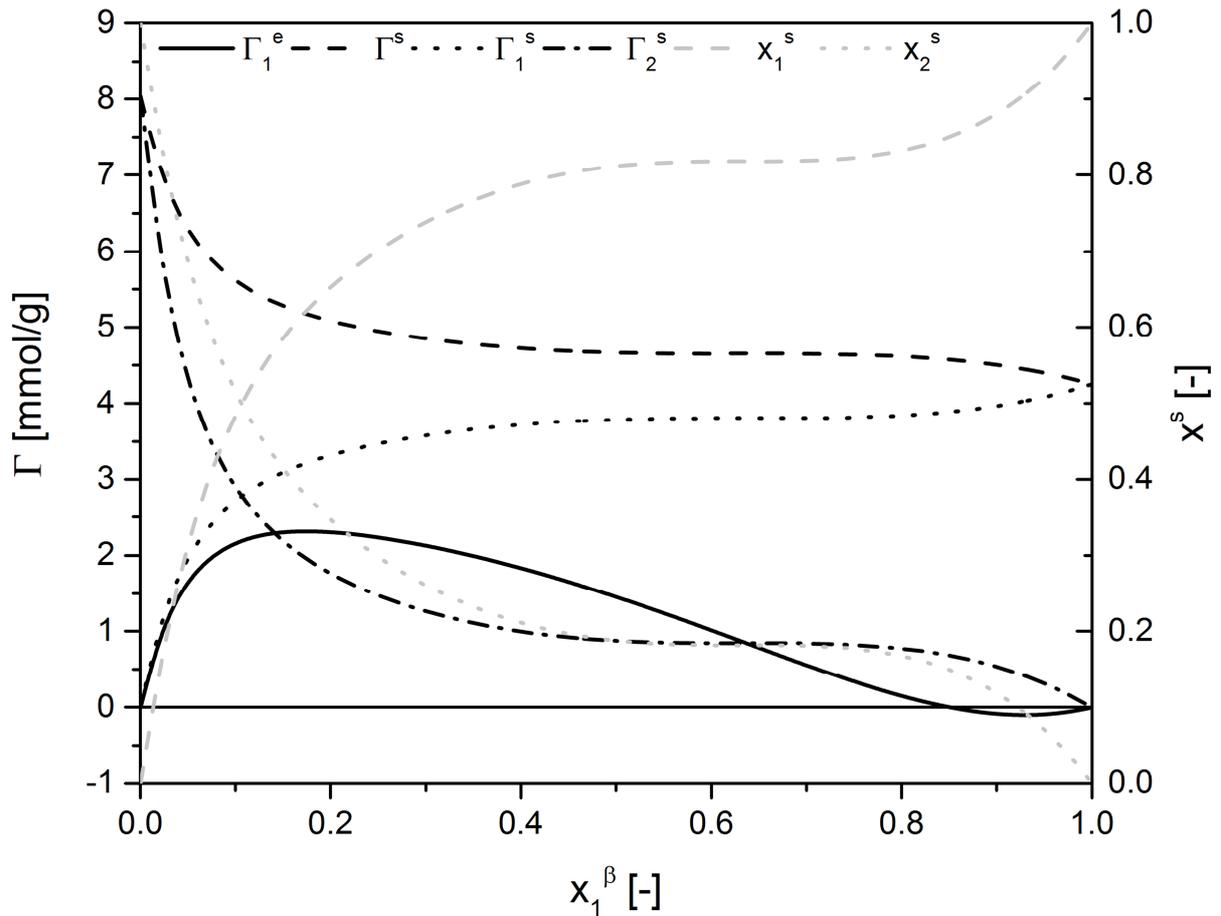


Abbildung Anhang C-50: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle A Supra USP, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet

Tabelle Anhang C-50: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle A Supra USP

Lineare Bereiche	
0.6-0.7	
k	
x_1^{SG}	0.81
x_2^{SG}	0.19

C.3.6 ROX 0.8

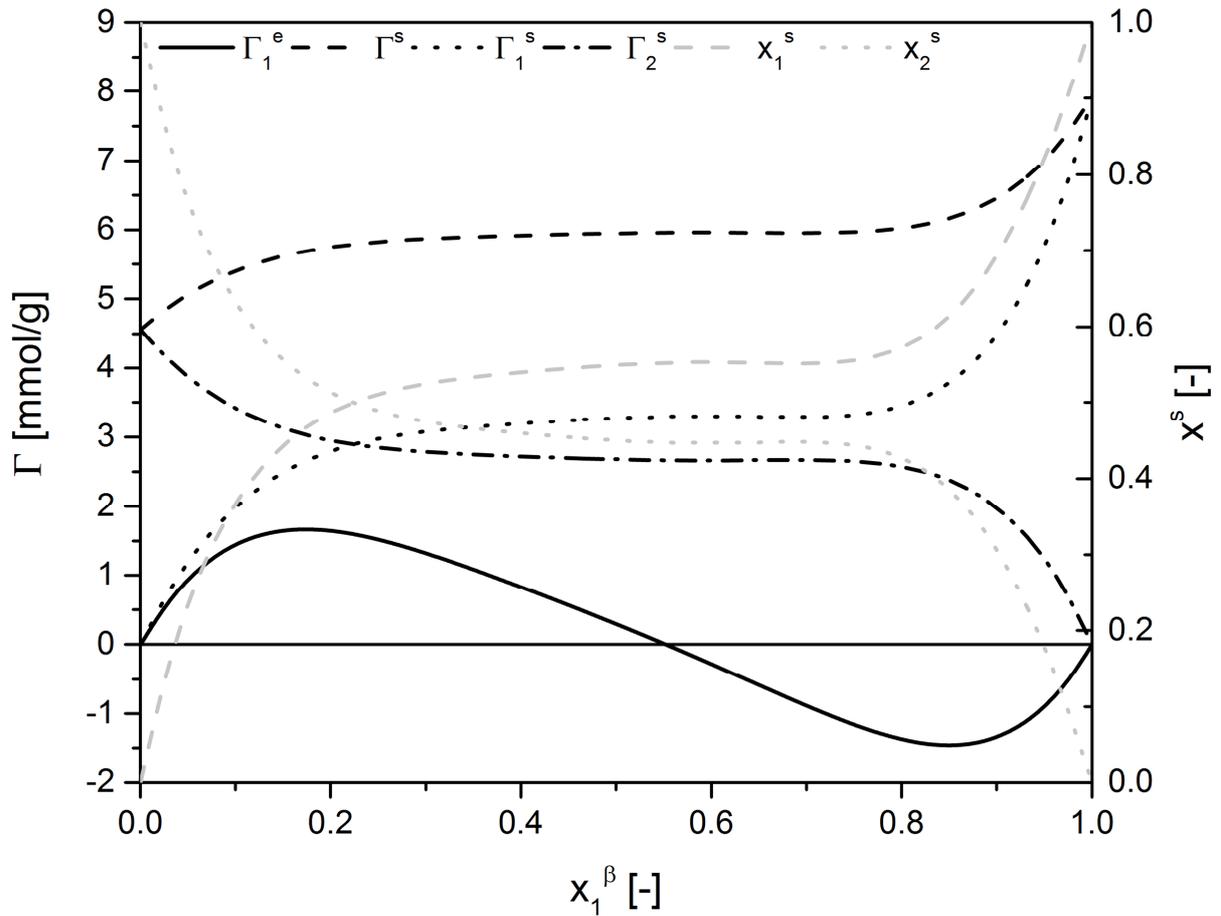


Abbildung Anhang C-51: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle ROX 0.8, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet

Tabelle Anhang C-51: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle ROX 0.8

Lineare Bereiche	
0.6-0.7	
x_1^{SG}	0.47
x_2^{SG}	0.10
x_{12}^{SG}	0.43

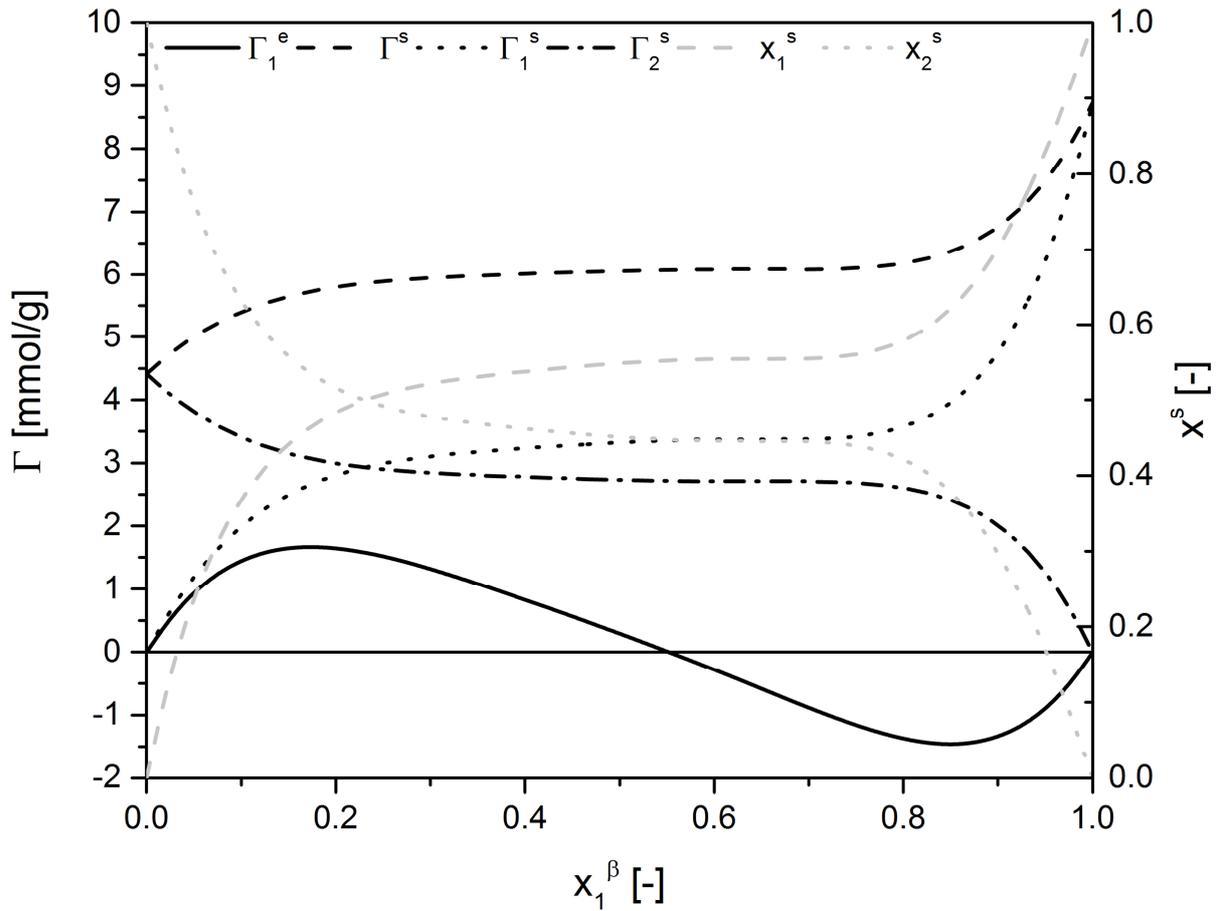


Abbildung Anhang C-52: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle ROX 0.8, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet

Tabelle Anhang C-52: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle ROX 0.8

Lineare Bereiche	
0.6-0.7	
k	
x_1^{SG}	0.81
x_2^{SG}	0.19

C.3.7 CGP Super

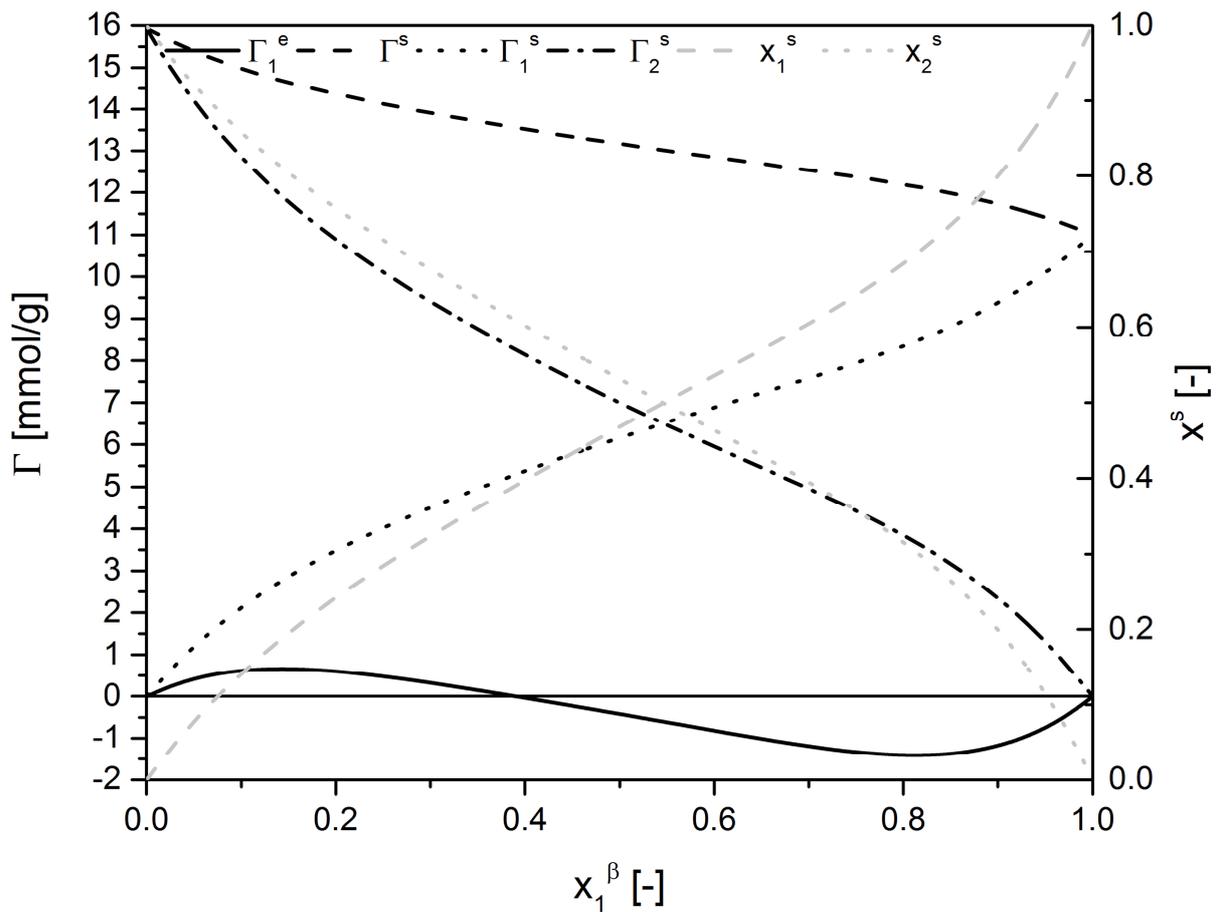


Abbildung Anhang C-53: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle CGP Super, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet

Tabelle Anhang C-53: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle CGP Super

Lineare Bereiche	
0.5-0.6	
x_1^{SG}	0.13
x_2^{SG}	0.19
x_{12}^{SG}	0.68

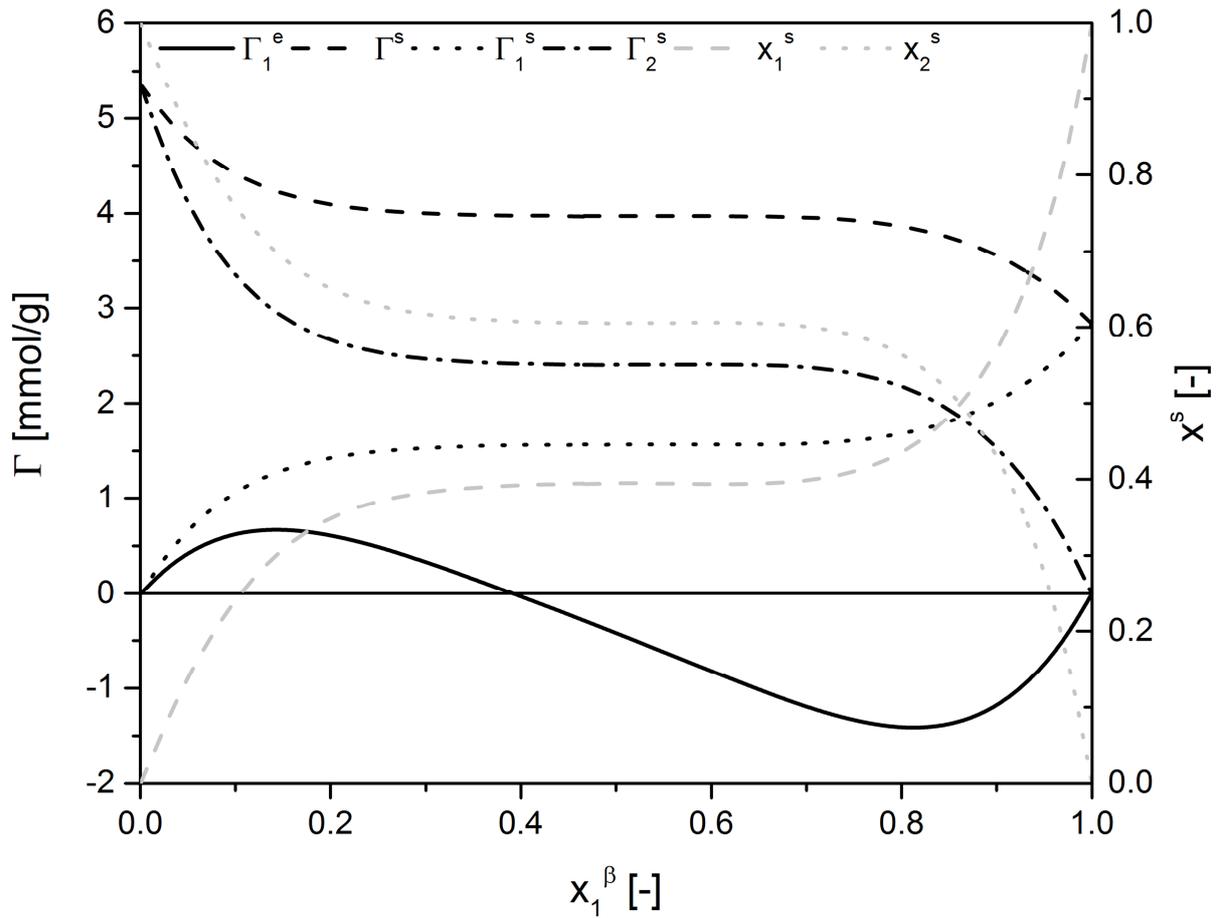


Abbildung Anhang C-54: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle CGP Super, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet

Tabelle Anhang C-54: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle CGP Super

Lineare Bereiche	
0.4-0.6	
k	
x_1^{SG}	0.40
x_2^{SG}	0.60

C.3.8 SXRO

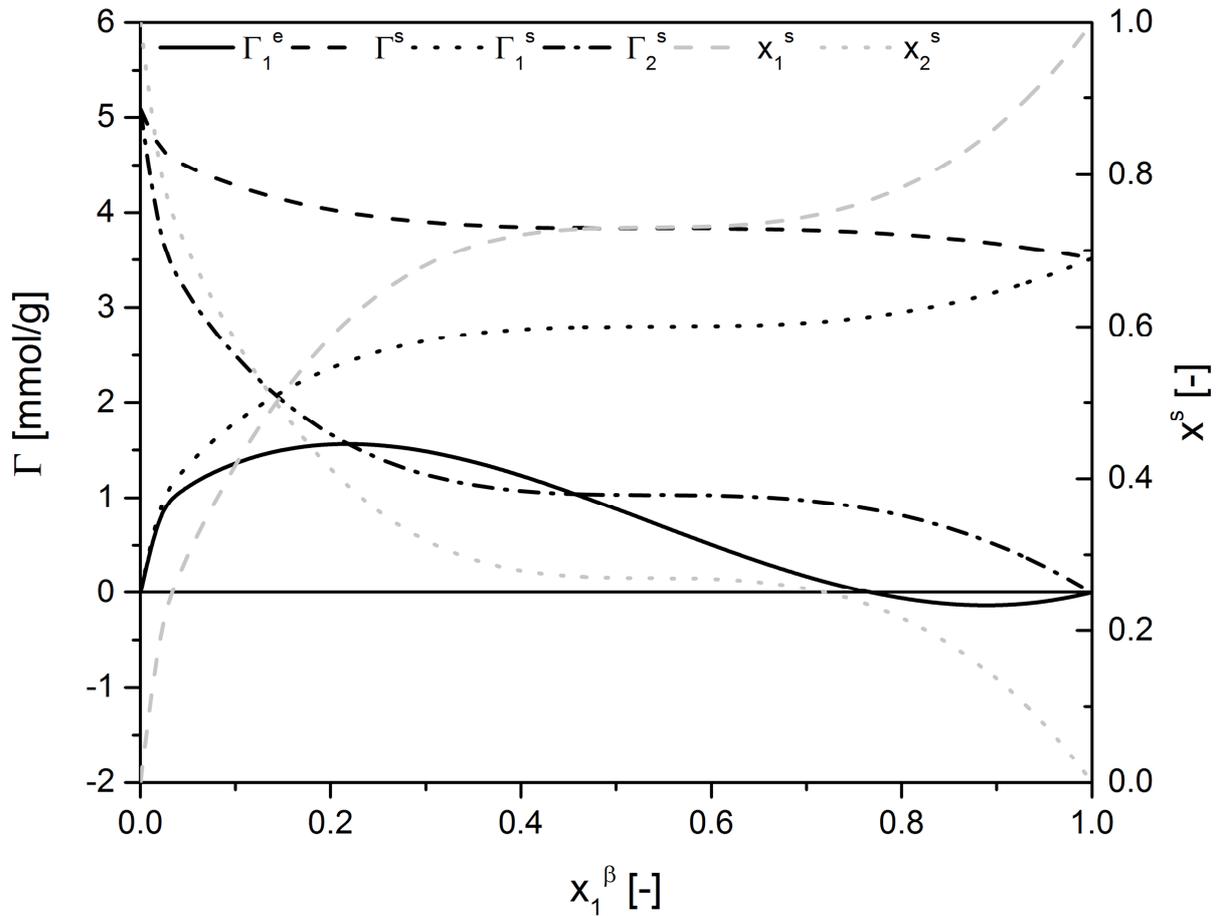


Abbildung Anhang C-55: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle SXRO, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet

Tabelle Anhang C-55: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle SXRO

Lineare Bereiche	
0.5-0.6	
x_1^{SG}	0.72
x_2^{SG}	0.26
x_{12}^{SG}	0.02

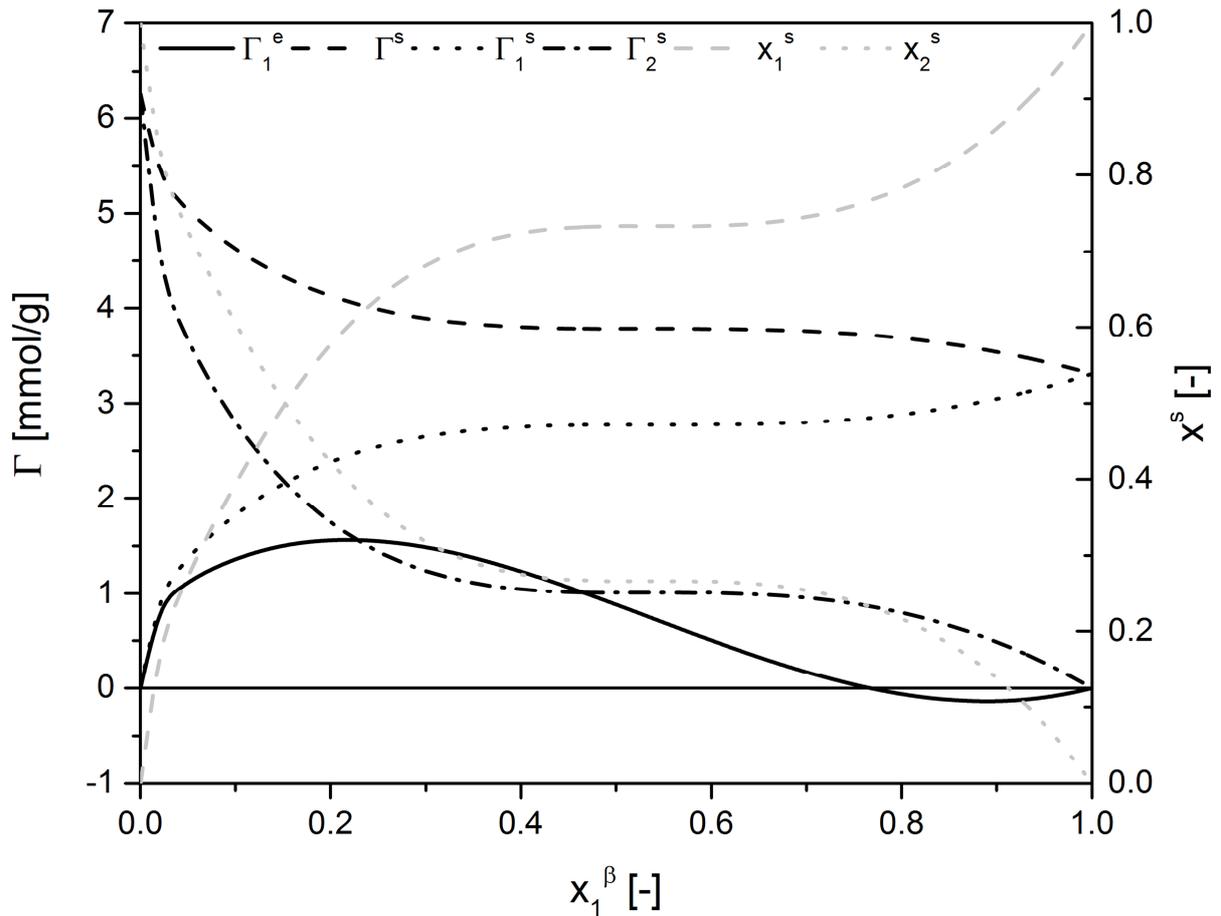


Abbildung Anhang C-56: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle SXRO, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet

Tabelle Anhang C-56: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle SXRO

Lineare Bereiche	
0.5-0.6	
k	
x_1^{SG}	0.73
x_2^{SG}	0.27
x_{12}^{SG}	0.00

C.3.9 Hydrodarco B

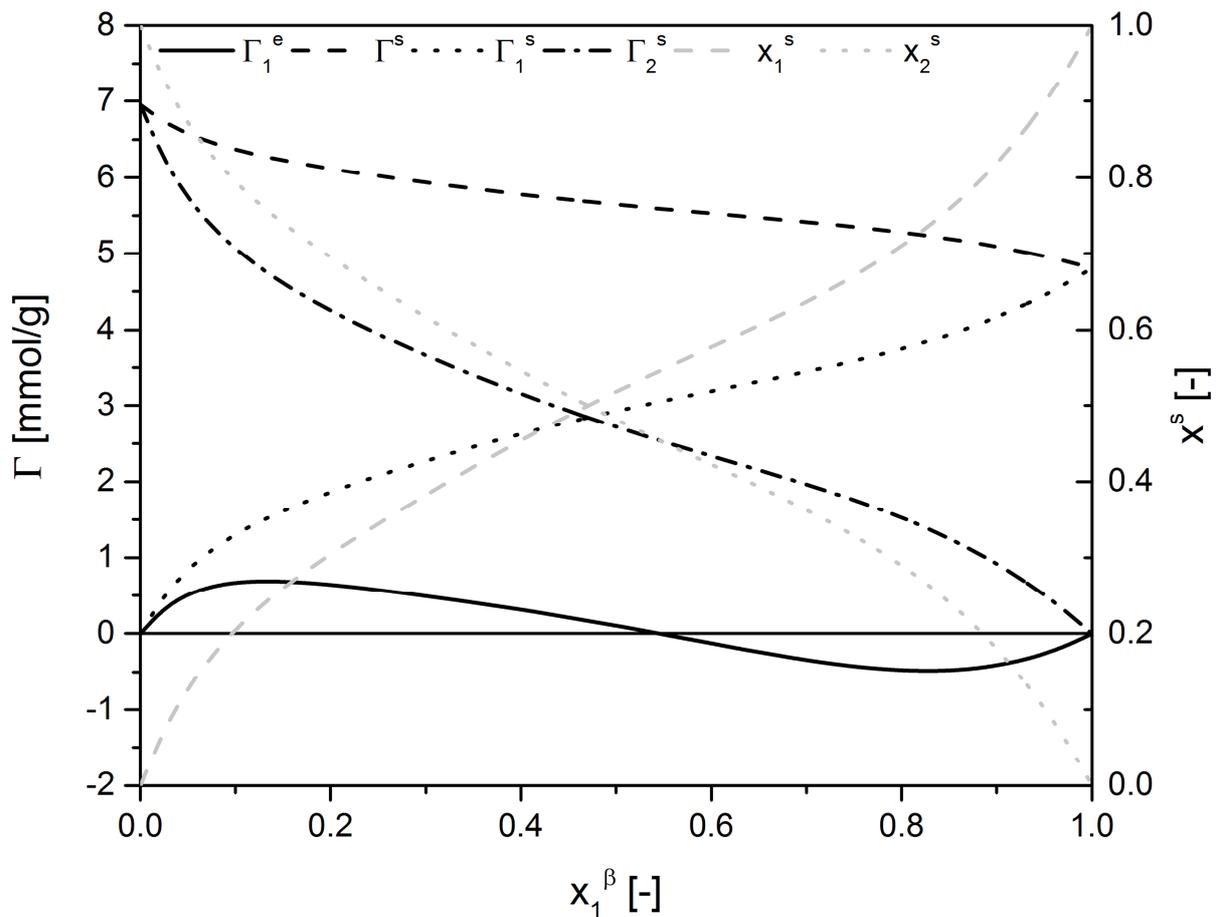


Abbildung Anhang C-57: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle Hydrodarco B, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet

Tabelle C-57: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle Hydrodarco B

Lineare Bereiche	
0.5-0.7	
x_1^{SG}	0.22
x_2^{SG}	0.19
x_{12}^{SG}	0.59

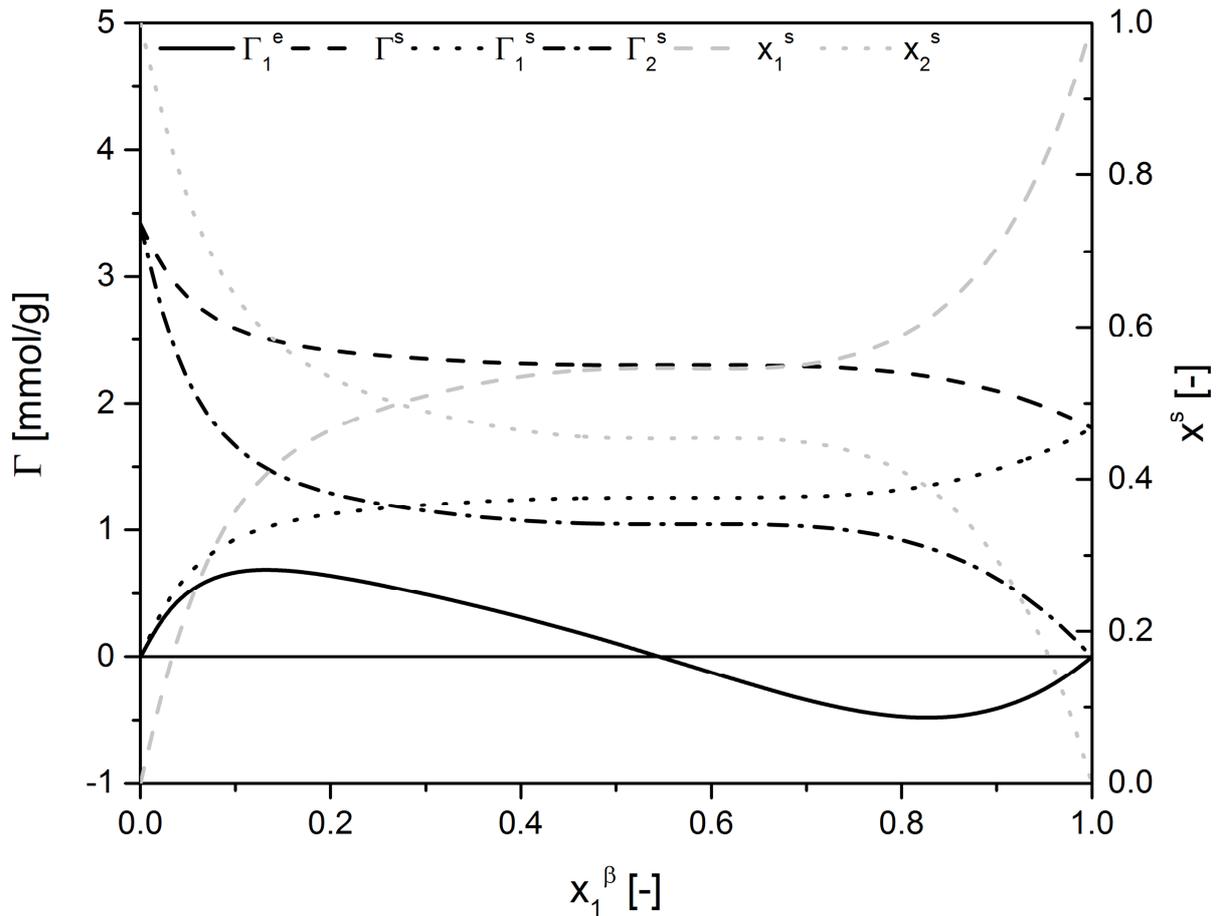


Abbildung Anhang C-58: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle Hydrodarco B, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet

Tabelle Anhang C-58: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle Hydrodarco B

Lineare Bereiche	
0.5-0.6	
k	
x_1^{SG}	0.55
x_2^{SG}	0.45

C.3.10 C Gran

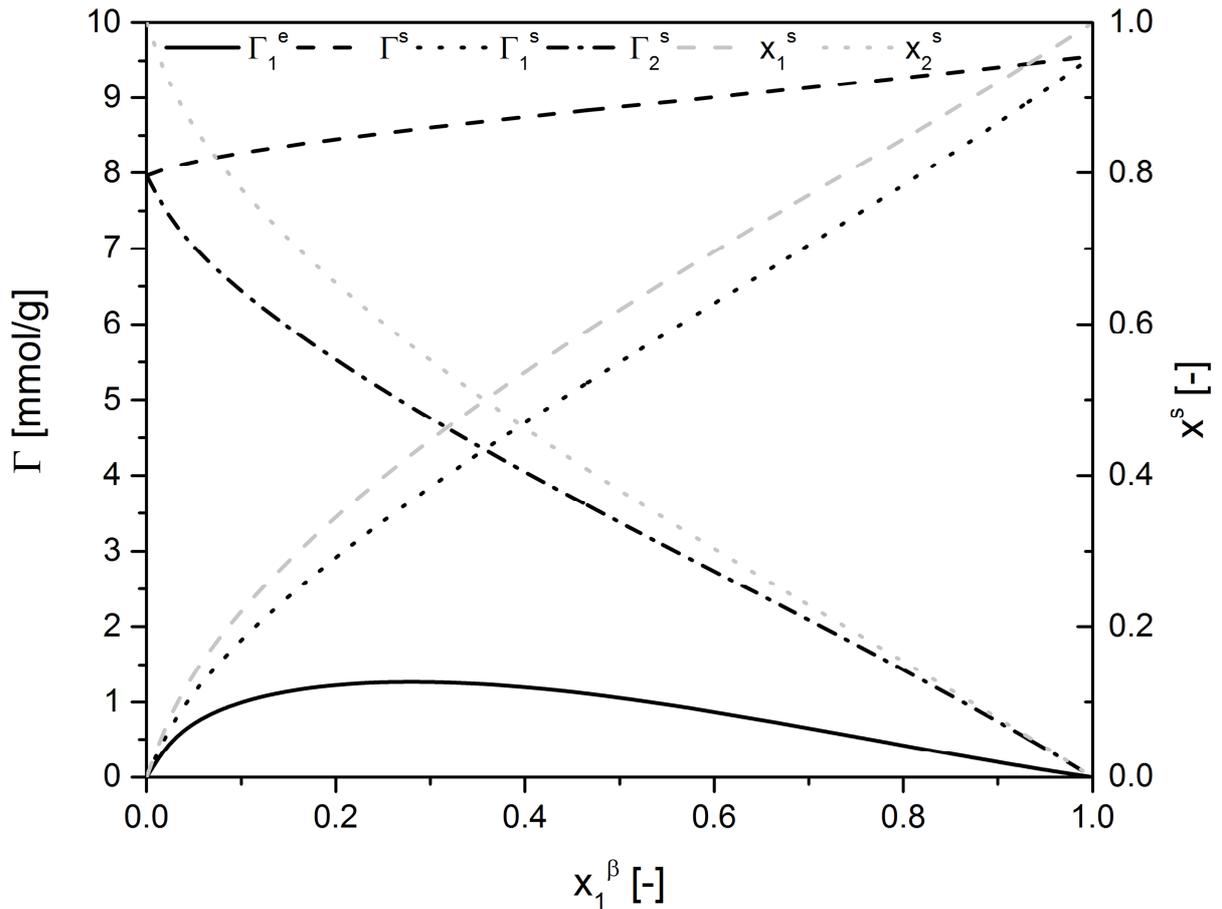


Abbildung Anhang C-59: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle C Gran, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Porenfüllungsmodell berechnet

Tabelle Anhang C-59: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle C Gran

Lineare Bereiche	
0.5-0.6	
x_1^{SG}	0.11
x_2^{SG}	0.18
x_{12}^{SG}	0.71

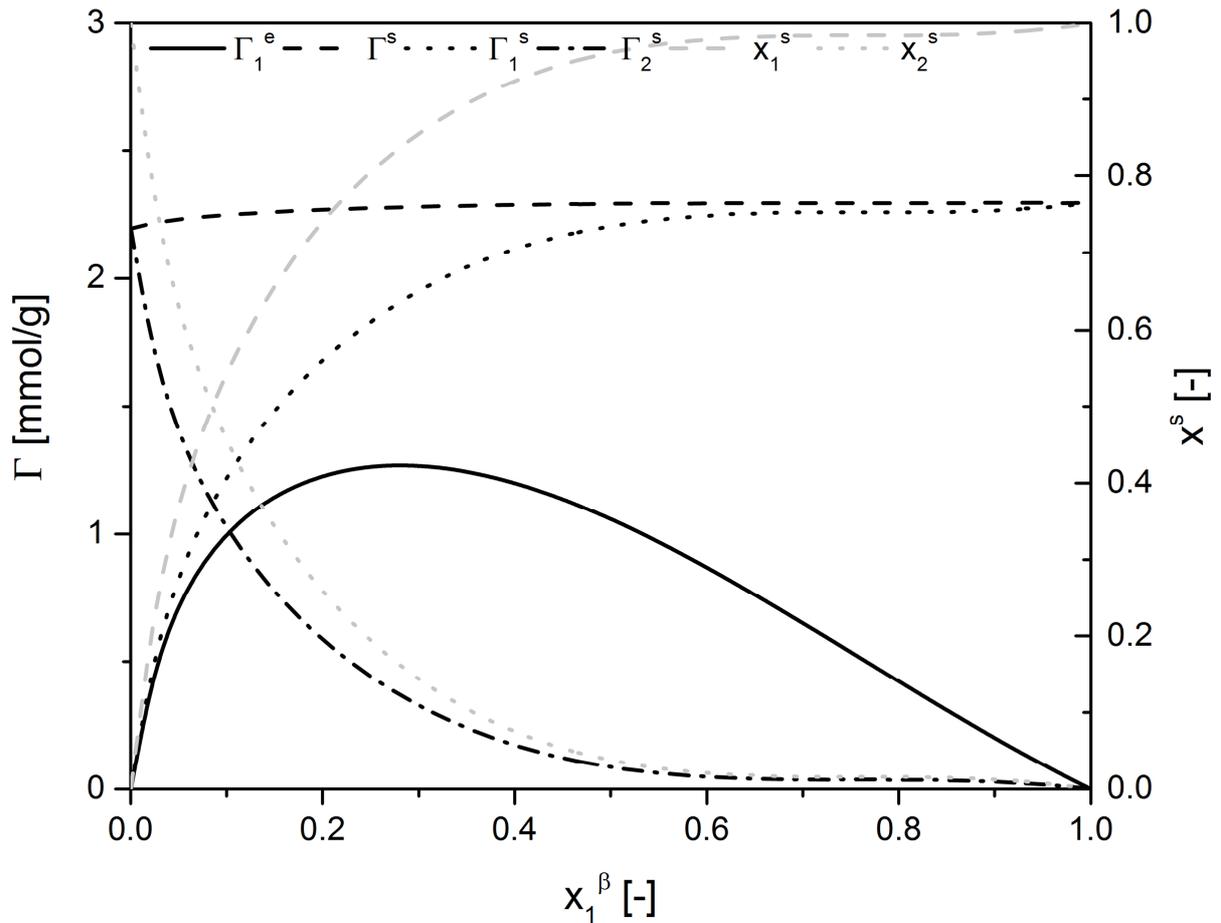


Abbildung Anhang C-60: Exzessisotherme im Stoffsystem Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle C Gran, Absolutgrößen der Phase s wurden mit dem Multischichtmodell berechnet

Tabelle Anhang C-60: Auswertung des Stoffsystems Toluol(1)+Aceton(2) an der Aktivkohle C Gran

k	Lineare Bereiche	
	0.28-0.32	0.4-0.6
x_1^{SG}	0.37	0.34
x_2^{SG}	0.63	0.60
x_{12}^{SG}	0.00	0.06

Anhang D Energieparameter

Tabelle Anhang D-1: Angepasste Wechselwirkungsparameter in der Phase * für die Berechnungen in Kapitel 5.2 (Porenfüllungsmodell)

λ [K]	Parametersatz			
	„18“	„24 (Bulk)“	„24 (*)“	„30“
Toluol-Aceton	% ¹⁾	-676.06	% ¹⁾	-175.46
Toluol-Methylcyclohexan	% ¹⁾	425.22	% ¹⁾	103.43
Toluol- π	-734.49	92.04	-143.61	-647.49
Toluol-p	538.94	100.61	-173.94	-565.30
Toluol-up	-264.97	-639.67	-514.95	1031.49
Aceton-Toluol	% ¹⁾	-51.46	% ¹⁾	-1400.79
Aceton-Methylcyclohexan	% ¹⁾	691.98	% ¹⁾	-565.99
Aceton- π	3851.81	-101.71	517.01	-79.00
Aceton-p	11.43	366.01	1961.37	-146.62
Aceton-up	-55.07	-536.08	-324.84	958.12
Methylcyclohexan-Toluol	% ¹⁾	-159.25	% ¹⁾	-1050.29
Methylcyclohexan-Aceton	% ¹⁾	-434.60	% ¹⁾	478.96
Methylcyclohexan- π	65.52	264.39	-911.65	617.24
Methylcyclohexan-p	303.88	-140.68	-108.56	-475.22
Methylcyclohexan-up	-91.00	507.48	-872.66	877.01
π -Toluol	-718.82	1070.09	-24.33	-856.30
π -Aceton	-493.65	-484.56	701.02	-226.54
π -Methylcyclohexan	351.60	118.30	-410.17	86.10
π -p	entfällt	entfällt	1385.33	59.74
π -up	entfällt	entfällt	1495.17	452.18
p-Toluol	-67.01	212.89	-256.81	936.32
p-Aceton	-546.45	-464.90	-821.53	-593.62
p-Methylcyclohexan	40.48	99.96	142.03	1219.77
p- π	entfällt	entfällt	662.31	-182.50
p-up	entfällt	entfällt	-156.01	2294.36
up-Toluol	-480.75	502.41	-315.44	-841.20
up-Aceton	469.98	374.66	527.70	806.69
up-Methylcyclohexan	205.29	779.67	-749.27	-460.26

λ [K]	Parametersatz			
	„18“	„24 (Bulk)“	„24 (*)“	„30“
up-Methylcyclohexan	205.29	779.67	-749.27	-460.26
up- π	entfällt	entfällt	916.69	-74.56
up-p	entfällt	entfällt	823.02	719.51

¹⁾ Diese Parameter wurden nicht angepasst, sondern aus der Phase b übernommen (s. Tabelle Anhang D-5)

Tabelle Anhang D-2: Angepasste Wechselwirkungsparameter in der Phase * für die Berechnungen in Kapitel 5.2 (Multischichtmodell)

λ [K]	Parametersatz			
	„18“	„24 (Bulk)“	„24 (*)“	„30“
Toluol-Aceton	% ¹⁾	139.75	% ¹⁾	310.22
Toluol-Methylcyclohexan	% ¹⁾	-30.59	% ¹⁾	1099.44
Toluol- π	-119.87	-327.32	956.91	-812.15
Toluol-p	71.83	802.79	215.02	455.34
Toluol-up	1695.89	360.18	-738.25	-262.65
Aceton-Toluol	% ¹⁾	-169.72	% ¹⁾	-201.01
Aceton-Methylcyclohexan	% ¹⁾	-823.71	% ¹⁾	-140.83
Aceton- π	-343.44	311.08	2.23	318.15
Aceton-p	-761.66	-280.13	-40.32	496.83
Aceton-up	-132.88	-646.90	641.94	193.11
Methylcyclohexan-Toluol	% ¹⁾	-528.09	% ¹⁾	650.44
Methylcyclohexan-Aceton	% ¹⁾	-474.44	% ¹⁾	-375.63
Methylcyclohexan- π	-762.03	-582.03	-112.47	-367.15
Methylcyclohexan-p	581.30	-153.96	-66.64	690.78
Methylcyclohexan-up	703.26	296.71	-234.48	-300.48
π -Toluol	-727.97	-791.02	88.91	-724.09
π -Aceton	950.45	889.38	-270.26	168.12
π -Methylcyclohexan	-1025.67	700.85	1631.70	900.46
π -p	entfällt	entfällt	152.24	-94.85
π -up	entfällt	entfällt	3836.21	334.80
p-Toluol	-455.63	210.25	-291.78	-98.80
p-Aceton	-1140.13	263.11	-1042.24	-864.08

λ [K]	Parametersatz			
	„18“	„24 (Bulk)“	„24 (*)“	„30“
p-Methylcyclohexan	1323.54	448.58	379.71	-358.90
p- π	entfällt	entfällt	-779.79	-80.10
p-up	entfällt	entfällt	-736.74	971.10
up-Toluol	-944.99	1485.23	-989.59	-206.34
up-Aceton	1198.51	666.34	2027.89	159.23
up-Methylcyclohexan	652.23	48.75	-795.90	-332.61
up- π	entfällt	entfällt	-175.21	1084.94
up-p	entfällt	entfällt	-754.82	172.88

¹⁾ Diese Parameter wurden nicht angepasst, sondern aus der Phase b übernommen (s. Tabelle Anhang D-5)

Tabelle Anhang D-3: Angepasste Wechselwirkungsparameter in der Phase * für die Berechnungen in Kapitel 5.3.1

λ [K]	Parametersatz			
	Porenfüllungsmodell		Multischichtmodell	
	„18 Dampf“	„18 Säure“	„18 Dampf“	„18 Säure“
Toluol-Aceton	% ¹⁾	% ¹⁾	% ¹⁾	% ¹⁾
Toluol-Methylcyclohexan	% ¹⁾	% ¹⁾	% ¹⁾	% ¹⁾
Toluol- π	7639.81	-565.09	-421.39	217.91
Toluol-p	2168.23	924.34	1091.35	-65.10
Toluol-up	555.24	210.07	3840.65	-71.48
Aceton-Toluol	% ¹⁾	% ¹⁾	% ¹⁾	% ¹⁾
Aceton-Methylcyclohexan	% ¹⁾	% ¹⁾	% ¹⁾	% ¹⁾
Aceton- π	768.50	-253.49	73.80	-314.89
Aceton-p	640.97	-6.42	95.16	-991.81
Aceton-up	518.83	66.70	444.32	578.38
Methylcyclohexan-Toluol	% ¹⁾	% ¹⁾	% ¹⁾	% ¹⁾
Methylcyclohexan-Aceton	% ¹⁾	% ¹⁾	% ¹⁾	% ¹⁾
Methylcyclohexan- π	-1566.01	-34.88	-156.24	-938.59
Methylcyclohexan-p	612.31	-1747.57	758.36	1638.94
Methylcyclohexan-up	-369.26	-286.21	272.72	170.97
π -Toluol	-1086.28	156.77	-1539.73	-427.29

λ [K]	Parametersatz			
	Porenfüllungsmodell		Multischichtmodell	
	„18 Dampf“	„18 Säure“	„18 Dampf“	„18 Säure“
π -Aceton	-1000.85	-7.09	1526.04	404.04
π -Methylcyclohexan	-560.46	161.96	1689.19	-37.51
π -p	entfällt	entfällt	entfällt	entfällt
π -up	entfällt	entfällt	entfällt	entfällt
p-Toluol	418.07	98.40	-932.63	52.56
p-Aceton	-931.92	-278.83	-1586.67	-29.63
p-Methylcyclohexan	-956.92	1386.58	-73.12	183.62
p- π	entfällt	entfällt	entfällt	entfällt
p-up	entfällt	entfällt	entfällt	entfällt
up-Toluol	-667.00	-380.70	-1249.33	251.66
up-Aceton	-594.46	1418.18	-1434.65	-81.18
up-Methylcyclohexan	-1197.71	11.16	423.54	-169.32
up- π	entfällt	entfällt	entfällt	entfällt
up-p	entfällt	entfällt	entfällt	entfällt

¹⁾ Diese Parameter wurden nicht angepasst, sondern aus der Phase b übernommen (s. Tabelle Anhang D-5)

Tabelle Anhang D-4: Angepasste Wechselwirkungsparameter in der Phase * für die Berechnungen in Kapitel 5.3.2 und 5.3.3

λ [K]	Parametersatz			
	Porenfüllungsmodell		Multischichtmodell	
	„18“ (5.3.2)	„18“ (5.3.3)	„18“ (5.3.2)	„18“ (5.3.3)
Toluol-Aceton	% ¹⁾	% ¹⁾	% ¹⁾	% ¹⁾
Toluol-Methylcyclohexan	% ¹⁾	% ¹⁾	% ¹⁾	% ¹⁾
Toluol- π	-451.73	-1093.61	-493.07	-4257.48
Toluol-p	1866.95	-29.39	-186.42	434.31
Toluol-up	-311.29	-508.19	748.31	1888.75
Aceton-Toluol	% ¹⁾	% ¹⁾	% ¹⁾	% ¹⁾
Aceton-Methylcyclohexan	% ¹⁾	% ¹⁾	% ¹⁾	% ¹⁾
Aceton- π	56.89	35.39	-147.98	890.67
Aceton-p	-536.81	-700.07	-1531.12	-161.15

λ [K]	Parametersatz			
	Porenfüllungsmodell		Multischichtmodell	
	„18“ (5.3.2)	„18“ (5.3.3)	„18“ (5.3.2)	„18“ (5.3.3)
Aceton-up	294.83	-250.26	199.04	1691.16
Methylcyclohexan-Toluol	% ¹⁾	% ¹⁾	% ¹⁾	% ¹⁾
Methylcyclohexan-Aceton	% ¹⁾	% ¹⁾	% ¹⁾	% ¹⁾
Methylcyclohexan- π	905.53	1463.0	1116.80	-1293.74
Methylcyclohexan-p	-394.02	-1023.37	-313.24	-665.35
Methylcyclohexan-up	-430.92	516.43	716.88	-1005.44
π -Toluol	-494.63	-647.67	200.08	-719.08
π -Aceton	1388.58	-190.88	522.82	1000.25
π -Methylcyclohexan	-482.70	-320.18	-1061.77	2202.84
π -p	entfällt	entfällt	entfällt	entfällt
π -up	entfällt	entfällt	entfällt	entfällt
p-Toluol	593.40	-295.56	127.36	-389.27
p-Aceton	-48.85	858.79	-297.62	-497.75
p-Methylcyclohexan	594.80	807.38	312.82	937.88
p- π	entfällt	entfällt	entfällt	entfällt
p-up	entfällt	entfällt	entfällt	entfällt
up-Toluol	-118.76	-505.07	-701.64	140.55
up-Aceton	85.91	1133.32	1143.51	1926.34
up-Methylcyclohexan	-90.12	1695.33	738.02	-717.78
up- π	entfällt	entfällt	entfällt	entfällt
up-p	entfällt	entfällt	entfällt	entfällt

¹⁾ Diese Parameter wurden nicht angepasst, sondern aus der Phase b übernommen (s. Tabelle Anhang D-5)

Tabelle Anhang D-5: Wechselwirkungsparameter in der Phase b

λ [K]

Toluol-Aceton	-100.50
Toluol-Methylcyclohexan	6.38
Aceton-Toluol	304.36
Aceton-Methylcyclohexan	555.96
Methylcyclohexan-Toluol	150.85

λ [K]

Methylcyclohexan-Aceton	192.03
-------------------------	--------