Charakterisierung der Porenstruktur kohlebasierter Adsorbentien durch volumetrische Sorption von Probemolekülen

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

Martin Helmich
aus
Essen

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. Dieter Bathen
Prof. Dr. rer. nat. Burak Atakan

Tag der mündlichen Prüfung: 13.04.2021

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der Universität Duisburg-Essen. An allererster Stelle möchte ich mich beim Lehrstuhlinhaber Prof. Dr.-Ing. Dieter Bathen für die Möglichkeit bedanken, an seinem Lehrstuhl promovieren zu dürfen, sowie für die stetige Unterstützung und Förderung während meiner Zeit am Lehrstuhl sowie darüber hinaus.

Den akademischen Oberräten des Lehrstuhls, Herrn Dr. Christoph Pasel und Herrn Dr. Michael Luckas, danke ich für den jederzeit möglichen fachlichen Austausch und den freundlichen, persönlichen Umgang. Insbesondere Dr. Luckas trug wesentlich zum Gelingen des vorliegenden Promotionsvorhabens bei.

Den technischen Angestellten Anja Elsner und Guido Schraven danke ich für die Hilfe beim Aufbau der Versuchsanlage, sowie für die Unterstützung im Labor und bei der Validierung der entwickelten Messmethoden. Bei unserer Sekretärin Frau Iris Di Nisio möchte ich mich für die organisatorische Unterstützung bedanken.

Bei den Arbeitskollegen, die mich im Laufe meiner Promotion begleitet haben, möchte ich mich ebenfalls bedanken. Der Erfahrungsaustausch sowie die fachliche Diskussion brachten immer wieder neue Ideen zur Lösung verschiedener Problemstellungen zu Tage. Neben der hervorragenden fachlichen Zusammenarbeit danke ich Euch vor Allem für die stets angenehme Arbeitsatmosphäre und die entstandenen Freundschaften. Vielen Dank an: Christian Bläker, Roman Ortmann, Bastian Steuten, Bernd Burrichter, Christoph Cox, Volkmar Chowanietz, Julian Treese, Tatjana Hein, Theo Gräf, Frederik Berg und Johanna Muthmann.

Ein großer Dank gilt auch meinen Abschlussarbeitern und wissenschaftlichen Hilfskräften, die meine Promotion durch ihre Arbeiten deutlich vorangebracht haben. Namentlich erwähnt sind das Christian Hennisge, Hendrik Tolzien, Stefanie Beckman und Christian Bläker.

Der größte Dank gilt meiner Familie und insbesondere meiner Frau Verena und meinem Sohn Florian. Ohne eure einzigartige Unterstützung, beispiellose Geduld sowie den bedingungslosen Rückhalt während der letzten Jahre hätte ich diese Aufgabe nicht in dieser Weise bewältigen können.

Duisburg, Mai 2021 Martin Helmich

Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit war es, durch die systematische Adsorption von Probemolekülen mit unterschiedlicher Größe und Form eine neue alternative Messmethode für die schwer zugänglichen Porensysteme von Aktivkohlen zu entwickeln. Mit einem volumetrischen Gasadsorptionsmessgerät wurden an sechs Aktivkohlen auf Steinkohle- bzw. Kokosnussschalenbasis die Reinstoffisothermen von Stickstoff bei 77 K sowie die Reinstoffisothermen der Probemoleküle *n*-Hexan, Neopentan, Cyclohexan, *iso*-Oktan bei 298 K und Tetrachlormethan bei 283 K erfasst. Aus dem systematischen Vergleich der Messdaten wurden Schlussfolgerungen auf das Vorhandensein sterischer Adsorptionseffekte und die Mechanismen bei der Adsorption gezogen.

Durch statistische Auswertung der Stickstoffisothermen wurde eine inhomogene Verteilung der Porosität zwischen Proben aus derselben Aktivkohlecharge identifiziert. Durch die Einführung von Referenzmessungen mit Stickstoff wurde die Auswirkung der Streuung signifikant reduziert und die Porenvolumendifferenz zwischen Probemolekül und Stickstoff als charakteristische Kenngröße für das Stoffsystem abgeleitet.

Bei der Adsorption der Probemoleküle wurde für das kleinste Molekül, *n*-Hexan, an allen Aktivkohlen die geringste Porenvolumendifferenz festgestellt. Aus dem systematischen Vergleich der übrigen Porenvolumendifferenzen konnte jedoch keines der Modelle zur sterischen Interaktion von Probemolekül und Pore bestätigt werden, da die sterisch bedingten Beladungsunterschiede von weiteren physikalisch-chemischen Effekten überlagert werden. Als potenzielle Ursachen wurden die Stärke der intramolekularen Wechselwirkungen sowie die poren- und molekülgrößenabhängige Anordnungsvariabilität der Adsorptive diskutiert.

Die fehlende Stringenz zwischen Größe und Porenvolumendifferenz der Adsorptive wirkte sich ebenfalls auf die Berechnung der Porengrößenverteilungen aus. Aufgrund der zum Teil negativen Werten für die Porenvolumeninkremente wurde dargelegt, dass keines der vorgeschlagenen Poren- und Molekülmodelle zur vollständigen Erklärung der beobachteten Ergebnisse genügt. Die zentrale These dieser Arbeit, wonach bei Aktivkohlen mit heterogener Porengrößenverteilung sterisch bedingte Beladungsunterschiede mittels volumetrischer Messmethodik erfasst werden können, wurde begründet widerlegt.

Abstract

The aim of this work was to develop a new alternative characterization method for difficult to access pore systems of activated carbons by systematic adsorption of molecular probes of different size and shape. Using a volumetric gas adsorption device, isotherms of nitrogen at 77 K, n-hexane, neopentane, cyclohexane and iso-octane at 298 K and tetrachloromethane at 283 K were measured on six activated carbons made from hard coal or coconut shell raw material. By systematic comparison of measured data, conclusions were drawn regarding the presence of steric adsorption effects and the mechanisms during adsorption.

From statistical analysis of nitrogen isotherms an inhomogeneous distribution of porosity was identified between samples originating from the same batch of activated carbon. The influence of scattering was significantly reduced by recording a reference isotherm with nitrogen for each sample and thus using the pore volume difference between sample molecule and nitrogen as a characteristic parameter for each system.

For all activated carbons, smallest pore volume differences were found for n-hexane, the smallest sample molecule in this study. From a systematic comparison of the remaining probe molecules, none of the models for steric interaction of sample molecule and pore could be confirmed. Sterically induced differences in adsorption capacity were presumably overlaid by other physicochemical effects. Both the strength of intramolecular interactions as well as the arrangement variability of adsorptive within the confined pore size were discussed as potential causes.

The lack of stringency between molecular size and pore volume difference of sample molecules also impacted the calculation of pore volume increments from one sample molecule to the next. As some pore size distributions were calculated to have negative values, it was shown that none of the proposed pore and molecule models is sufficient to fully explain the observed results. The central thesis of this work, according to which sterically induced load differences can be detected for activated carbons with heterogeneous pore size distribution using a volumetric measurement principle, was thus refuted.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung I
Kurzfassung II
Abstract III
Inhaltsverzeichnis IV
Formelzeichenverzeichnis VI
Abbildungsverzeichnis X
Tabellenverzeichnis XII
1 Einleitung und Motivation 1
1.1 Stand des Wissens 1
1.1.1 Charakterisierung von Adsorbentien durch Gasadsorption 2
1.1.2 Charakterisierung von Adsorbentien durch Probemoleküladsorption 4
1.2 Aufgabenstellung 8
2 Theoretische Grundlagen 9
2.1 Definitionen und Grundlagen der Adsorption 9
2.1.1 Stofftransport bei der Adsorption 10
2.1.2 Thermodynamik der Adsorption 15
2.2 Struktur und Aufbau der Adsorbentien 18
2.2.1 Aktivkohle 18
2.2.2 Zeolithe 22
2.3 Eigenschaften der Adsorptive 24
2.3.1 Auswahl der Adsorptive 24
2.3.2 Eingesetzte Adsorptive 26
2.4 Theorien der Mikroporenanalyse 30
2.4.1 Gesamtporenvolumen nach Gurvich (Gurvich-Regel) 30
2.4.2 Mikroporenanalyse durch Isothermenvergleich (α_s-Methode) 33
2.4.3 Theorie der Mikroporenfüllung (DR/DA-Methode) 36
2.4.4 Molekulare Computersimulationen (NLDFT/GCMC) 38
3 Modellierung 43
3.1 Porenmodelle 43
3.2 Molekülgrößenmodelle 47
3.2.1 Überblick verschiedener Bestimmungsmethoden 47
3.2.2 Methodische Vorgehensweise 49

4 Experimentelles 55
4.1 Experimentelle Vorgehensweise 55
4.1.1 Verwendete Adsorptive 56
4.1.2 Verwendete Adsorbentien 57
4.2 Versuchsanlage 58
4.2.1 Grundlagen der Volumetrie 58
4.2.2 Messparameter 61
4.2.3 Aufbau der Versuchsanlage 63
4.3 Voruntersuchungen 66
4.3.1 Einfluss des Gleichgewichtskriteriums 66
4.3.2 Messfähigkeit des Systems 69
4.4 Versuchsdurchführung 73

5 Ergebnisse und Diskussion 75
5.1 Modellierung der Molekülgrößen 75
5.1.1 Konzeptstudie 1: Schlitzporenmodelle 76
5.1.2 Konzeptstudie 2: Zylinderporen 78
5.1.3 Diskussion der modellierten Molekülgrößen 79
5.2 Reproduzierbarkeitsstudie 85
5.3 Auswertung der Stickstoffisothermen 89
5.3.1 Isothermen 89
5.3.2 Gesamt- und Mikroporenvolumen 90
5.3.3 Porengrößenverteilung 94
5.4 Auswertung der Probemolekülisothermen 103
5.4.1 Gesamtporenvolumen und Porenvolumendifferenzen 104
5.4.2 Auswahl des geeigneten Porenmodells 110
5.4.3 Generieren der Porengrößenverteilungen 125

6 Zusammenfassung und Ausblick 131
6.1 Zusammenfassung der Ergebnisse 131
6.2 Kritische Diskussion der Arbeit 135
6.3 Ausblick 137

Literaturverzeichnis 138
Anhang 150

Formelzeichenverzeichnis

Lateinische Buchstaben

Zeichen	Bezeichnung
A	Adsorptionspotential
A_{α_s}	innere Oberfläche nach α_s-Methode
A_{ref}	Oberfläche des Referenzmaterials
B_{2V}	zweiter Virialkoeffizient
D	Diffusionskoeffizient
D_{frei}	Diffusionskoeffizient für die freie Diffusion
$D_{knudsen}$	Diffusionskoeffizient für die Knudsen-Diffusion
D_{min}	kritischer Moleküldurchmesser
$D_{oberfl.}$	Diffusionskoeffizient für die Oberflächendiffusion
d_p	Porendurchmesser
$\frac{dc}{dx}$	Konzentrationsgradient
$\frac{dp}{dx}$	Druckgradient
dV_p	Porenvolumeninkrement
E	potenzielle Gesamtenergie eines Moleküls
E_A	charakteristische Energie
F	freie Helmholtz-Energie
$f(H)$	Porengrößenverteilung
H	Porenweite
M	molare Masse
$MIN\text{-}1$	kritische Molekülgröße; kleinster Querschnitt eines Moleküls
$MIN\text{-}2$	kritische Molekülgröße; Querschnitt senkrecht zu MIN-1
m	Anzahl Modi
m_{α_s}	Steigung der α_s-Kurve
m_a	massenbezogene Beladung
m_{Ads}	Masse an Adsorbens
N_{ads}	adsorbierte Stoffmenge
n	Anzahl Messwerte

n	Exponent der DA-Methode
p	Druck
$\frac{p}{p_0}$	Relativdruck
p_0	Sättigungsdampfdruck
p_d	Druck in Probengefäß
p_s	Druck in Dosierstrecke
R	Gaskonstante
r_i	Abstand
s	Standardfehler
T	Temperatur
T_{ads}	Adsorptionstemperatur
t	mittlere statistische Schichtdicke
V	ausgefüllte Partialvolumen (DA-Methode)
V_0	Gesamtmikroporenvolumen (DA-Methode)
$\frac{V}{V_0}$	Porenfüllungsgrad
ΔV	adsorbierte Gasmenge je Dosierschritt
V_A	adsorbierte Stoffmenge (in cm³(STP) pro Gramm)
$V_{A,ref}$	adsorbierte Stoffmenge (Referenzmaterial)
V_d	Volumen des Probengefäß
V_m	molares Volumen
V_p	Porenvolumen
V_{p,α_s}	Porenvolumen nach α_s-Methode
$V_{p,DR}$	Porenvolumen nach DR-Methode
$V_{p,Gurvich}$	Porenvolumen nach Gurvich-Methode
$V_{p,mic}$	Mikroporenvolumen
ΔV_p	Porenvolumendifferenz zu Stickstoff
$\Delta V_{p,rel}$	relative Porenvolumendifferenz zu Stickstoff
V_s	Volumen der Dosierstrecke
w_p	effektive Porenweite

Griechische Buchstaben

Zeichen	Bezeichnung
α_i	Amplitudenparameter des Modus i
α_s	dimensionslose Beladung
β_i	Lageparameter des Modus i
γ_i	Varianzparameter des Modus i
μ	chemisches Potential
λ	mittlere freie Weglänge
ρ	Adsorbatdichte
ρ_l	Flüssigdichte
$\rho_l(\vec{r})$	lokale Fluiddichte
ρ_s	Feststoffteilchendichte
σ	kinetischer Durchmesser
$\sigma_{ff},\ \epsilon_{ff}$	Fluid-Fluid Wechselwirkungsparameter
$\sigma_{sf},\ \epsilon_{sf}$	Fest-Fluid-Wechselwirkungsparameter
Φ_{ff}	Fluid-Fluid-Wechselwirkung (Lennard-Jones 12-6 Potential)
Φ_{sf}	Fest-Fluid-Wechselwirkung (Steele 10-4-3 Potential)
ν_{mittel}	mittlere Geschwindigkeit
Ω	großkanonisches Potentialfunktional

Abkürzungen

Abkürzung	Bezeichnung
Ar	Argon
AS	AquaSorb
BET	Brunauer, Emmett und Teller
CCl_4	Tetrachlormethan
CO_2	Kohlendioxid
DA	Dubinin-Astakhov
DR	Dubinin-Radushkevich
GCMC	Großkanonische Monte-Carlo
HK	Horvath-Kawazoe
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KI	Konfidenzintervall
N_2	Stickstoff
NLDFT	Nicht-lokale Dichtefunktionaltheorie
O_2	Sauerstoff
QSDFT	Quenched solid density functional theory
REM	Röntgenelektronenmikroskop
SF	Saito-Foley
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TVFM	Theorie der Mikroporenfüllung

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Nomenklatur der Adsorption 9
Abbildung 2: Transportvorgänge nach der Filmtheorie 11
Abbildung 3: Transportmechanismen in Poren unterschiedlicher Weite [51] ... 14
Abbildung 4: IUPAC Klassifikation der Sorptionsisothermen [53] 16
Abbildung 5: Zweidimensionales Modell einer Aktivkohle [54] 19
Abbildung 6: REM-Oberflächenaufnahme eines Einkristallgraphits [56] 19
Abbildung 7: Sodalithkäfig (a) und *α*-Käfig (b) eines Zeolith A 22
Abbildung 8: Schematische Skizze zur Selektivität 25
Abbildung 9: Packungsdichte in einer zylindrischen Pore 32
Abbildung 10: Klassifizierung der α_s-Kurvenverläufe 34
Abbildung 11: Definition der Schlitzporen 38
Abbildung 12: Schematische Definition der effektiven Porenweite für ein schlitzförmiges Porenmodell 44
Abbildung 13: Porenstrukturmodelle 44
Abbildung 14: Lennard-Jones 12:6 Potential als Funktion des Atomabstands . 47
Abbildung 15: Geometrische Molekülgrößenmodelle 52
Abbildung 16: Schematische Darstellung der Selektivität von Schlitzpore 52
Abbildung 17: Schematische Darstellung der Selektivität von Zylinderporen ... 53
Abbildung 18: Schematische Darstellung eines volumetrischen Messaufbaus 59
Abbildung 19: Schematischer Aufbau des BELSORP-max 63
Abbildung 20: Detailansicht der Verbindung Probengefäß / Messgerät 65
Abbildung 21: Isothermen von N_2 (oben) und n Hexan (unten) an AquaSorb-CX mit variierendem Gleichgewichtskriterium 67
Abbildung 22: Einfluss von Leckagen auf den Druckverlauf 69
Abbildung 23: Isothermen von N_2 und iso-Oktan an BAM-P105 70
Abbildung 24: Voruntersuchungen an Aktivkohlen 70
Abbildung 25: Isothermen von N_2 und iso-Oktan an AS 2000 und C40/4 71
Abbildung 26: Anordnung der Probemoleküle gemäß der kleinsten, eindimensionalen Molekülgröße MIN-1 76
Abbildung 27: Anordnung der Probemoleküle gemäß dem kleinsten, zweidimensionalen Rechteck 77
Abbildung 28: Anordnung der Probemoleküle gemäß der kleinsten kreisförmigen Projektion 79
Abbildung 29: Schematische Darstellung der Molekülgrößenverhältnisse 83

Abbildung 30: Adsorptionsisothermen von Stickstoff bei 77 K und *n*-Hexan bei 298 K an zwei Proben der Aktivkohle AquaSorb 1000 85
Abbildung 31: Vergleich der Porenzugänglichkeit für N_2 und *n*-Hexan an verschiedenen Proben von AS 1000 87
Abbildung 32: N_2-Isothermen der untersuchten Aktivkohlen (Auswahl) 89
Abbildung 33: Auswertung einer N_2-Isotherme nach Gurvich, α_s und DR 91
Abbildung 34: Mittlere N_2-Porenvolumina der Aktivkohlen 93
Abbildung 35: Einfluss von Kernel, Porenmodell und Verteilungsfunktion auf die Porengrößenverteilung am Beispiel von AquaSorb CS 95
Abbildung 36: Vergleich von NLDFT-/GCMC Simulationen und gemessener N_2-Isotherme. 96
Abbildung 37: Porengrößenverteilung und Isothermenvergleich für AquaSorb 1000 / 2000 / 4000 99
Abbildung 38: Porengrößenverteilung und Isothermenvergleich für AquaSorb CS / CT / CX 101
Abbildung 39: Gegenüberstellung der GCMC-Porengrößenverteilung von AquaSorb CS, CT und CX 102
Abbildung 40: Adsorptionsisothermen der sechs Probemoleküle am Beispiel von AS-CS 103
Abbildung 41: Gegenüberstellung der Porenvolumina nach Gurvich aller Probemolekülisothermen 104
Abbildung 42: Probemolekülisothermen von vulkanisiertem Ruß 105
Abbildung 43: Einzelwertdiagramm der Gesamtporenvolumina nach Gurvich (blau) und α_s (rot) 106
Abbildung 44: Differenz im Porenvolumen nach Gurvich zwischen Probemolekül und Stickstoff 107
Abbildung 45: Porenvolumendifferenzen von CCl_4 und Neopentan 111
Abbildung 46: Porenvolumendifferenzen von *iso*-Oktan und Neopentan 114
Abbildung 47: Schematische Darstellung der Porenblockierung durch iso-Oktan (l.) und Neopentan (r.) 117
Abbildung 48: Porenvolumendifferenzen von *iso*-Oktan, Cyclohexan und Neopentan 119
Abbildung 49: Porengrößenverteilungen von AquaSorb 1000 127
Abbildung 50: Porengrößenverteilungen von AquaSorb CT 129

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Kritische Moleküldurchmesser [66] 25
Tabelle 2: Verwendete Stoffparameter 57
Tabelle 3: Übersicht der Auflösung der Druckmessdosen 64
Tabelle 4: Konditionierungsvorgaben 73
Tabelle 5: Übersicht der berechneten Molekülgrößen MIN-1, MIN-2 und D_{min} . 80
Tabelle 6: Porenvolumen von AquaSorb 1000, berechnet nach Gurvich-Methode aus N_2- und *n*-Hexan-Beladung bei p/p_0 = 0,95 86
Tabelle 7: Statistische Mittelwerte und Standardfehler des N_2-Porenvolumens, berechnet nach Gurvich-, α_s- und DR-Methode. 92
Tabelle 8: Bewertung der Simulationsanpassung als normierte Summe der Fehlerquadrate 97
Tabelle 9: Übersicht der Hypothesentests 124

1 Einleitung und Motivation

Die Adsorption gehört neben konkurrierenden Verfahren wie der Rektifikation, der Extraktion oder der Absorption zu den thermischen Trennverfahren. Verglichen mit den genannten Alternativverfahren, welche bereits seit Jahrzehnten als technologisch weitgehend ausgereift gelten, bietet die Adsorption weiterhin ein hohes Entwicklungspotential. Die Adsorption findet ihre technische Anwendung insbesondere bei Trennprozessen, bei heterogen katalysierten Reaktionen sowie bei Analyseverfahren, wie der Chromatographie oder der Texturanalyse poröser Materialien. Die Vorteile der Adsorption liegen in ihrem vergleichbar niedrigen Energieaufwand und der großen Anpassungsfähigkeit an unterschiedliche Betriebszustände. Durch die kontinuierliche Verbesserung der eingesetzten Materialien sowie der möglichen verfahrenstechnischen Prozesse ist die Adsorption zu einer Schlüsseltechnologie für die Aufreinigung von Stoffgemischen geworden und spielt insbesondere bei der Entfernung von Spurenkomponenten eine zentrale Rolle.

Adsorbentien sind durch ein System aus miteinander verbundenen Poren gekennzeichnet, deren Größenverteilung zusammen mit den chemischen Oberflächen-eigenschaften die Selektivität und Kapazität des Adsorbens beeinflussen. Neben physikalischen Eigenschaften wie Dichte, Härte, etc. gehört deswegen auch die chemische Analyse des Feststoffes zum Repertoire der Charakterisierung. Ein weiteres Ziel der Charakterisierung liegt darin, Informationen über Größe und Struktur der Poren zu gewinnen. Gemäß der IUPAC-Klassifizierung [1] werden Poren entsprechend ihrer Größe unterteilt in Makro– (> 50 nm), Meso– (2 – 50 nm) und Mikroporen (< 2 nm). Der Porenbereich unterhalb von 0,7 nm wird zudem oftmals als Ultramikroporenbereich bezeichnet. In dieser Größenordnung lassen sich Poren in der Regel nur mit indirekten Methoden analysieren, da mit optischen Methoden nur ein Teil des Porensystem betrachtet werden kann.

1.1 Stand des Wissens

Seit Beginn der industriellen Nutzung von Adsorptionsprozessen wurden zahlreiche Methoden entwickelt, um die porösen Eigenschaften der eingesetzten Materialien zu bestimmen. Die Methoden unterscheiden sich in ihrem physikalischen Messprinzip sowie im Größenbereich der Poren, die durch die jeweilige

Methode erfasst werden können. Zur Beschreibung von Adsorbentien werden primär Verfahren eingesetzt, aus denen Informationen zur Porenmorphologie unterhalb von 1 µm ermittelt werden. Hierzu zählen neben der Gasadsorption [2] und der Quecksilber-Porosimetrie [3] auch optische Verfahren wie SAXS („small angle x-ray scattering“) [4] oder SEM („scanning electron microscopy“) [5]. Im Folgenden wird detailliert auf die Methoden zur Charakterisierung von porösen Festkörpern mittels Gasadsorption eingegangen, da diese den Hauptbestandteil der vorliegenden Arbeit bilden.

1.1.1 Charakterisierung von Adsorbentien durch Gasadsorption

Die Charakterisierung nanoporöser Strukturen erfolgt im Allgemeinen mittels volumetrischer Gasadsorption. Bei dieser Methode wird das isotherme Adsorptionsgleichgewicht eines un- oder schwach polaren Gases (z.B. N_2 bei 77 K oder Ar bei 87 K) am Adsorbens untersucht. Neben der Wirtschaftlichkeit und dem hohen Automatisierungsgrad dieser Methode erweist sich die Möglichkeit, den Mikro-, Meso- und Makroporenbereich bis 400 nm durch eine einzelne Messung vollständig zu erfassen, als besonders vorteilhaft [6]. Während die volumetrischen Messgeräte zur Aufnahme von Gasadsorptionsisothermen apparativ weitestgehend ausgereift sind, ist die Interpretation der gewonnenen Messdaten Gegenstand aktueller Forschungen [7, 8]. Hierbei stellt insbesondere die Größenverteilung im Mikroporenbereich eine große Herausforderung dar [9–11].

In den vergangenen sieben Jahrzehnten wurden verschiedene Ansätze zur Auswertung insbesondere von Stickstoffisothermen entwickelt, die sich primär durch die Theorien zur Beschreibung der Adsorptionsmechanismen unterscheiden. Die frühen Ansätze nach Langmuir oder Brunauer, Emmett und Teller (BET) [12] ermöglichen die Abschätzung einer inneren Porenoberfläche über die Stoffmenge einer monomolekularen Adsorbatschicht. Auf dem Kelvin-Ansatz basierende Theorien, u.a. die BJH-Methode von Barrett, Joyner und Halenda [13], betrachten die Adsorption in einer Porenstruktur analog zu makroskopischen Kapillareffekten. Die BJH-Methode wird primär herangezogen, um den Adsorptionsprozess in mesoporösen Strukturen durch den Vergleich mit einer flüssigkeitsähnlichen Adsorbatphase zu beschreiben. Dabei berücksichtigen die genannten Theorien weder den begrenzten Wandabstand in Mikroporen noch die energetischen Wechselwirkungen mit den Porenwänden.

In Mikroporen ist die Anzahl an Adsorbatschichten durch den Abstand gegenüberliegender Porenwände begrenzt. Vergleichende Methoden wie der t-plot [14], der α_s-plot [15] oder die MP-Methode [16] tragen diesem Umstand Rechnung, indem die Adsorption in Poren mit begrenztem Wandabstand mit der Adsorption an der bekannten Oberfläche eines unporösen Festkörpers verglichen wird. Hierbei wird angenommen, dass mit steigender Beladung Mikroporen sukzessiv mit zunehmender Weite gefüllt werden, wodurch sich die zur Verfügung stehende innere Oberfläche des Adsorbens kontinuierlich verringert, bis lediglich die externe Oberfläche des Materials verbleibt.

Die Adsorptionsmodelle von Dubinin und Radushkevich (DR) bzw. Dubinin und Astakhov (DA) leiten sich aus der Potentialtheorie von Polanyi ab und verabschieden sich von der Modellvorstellung der lagenweisen Bedeckung der Porenoberfläche, wie z.B. im BET-Modell. Stattdessen werden über das Adsorptionspotential Rückschlüsse über die Befüllung des Mikroporenvolumens gezogen [17]. Unter Berücksichtigung der Abstoßungs- und Dispersionskräfte zwischen Adsorptivmolekülen und Adsorbensoberfläche ermöglichen die Methoden nach Horvath und Kawazoe (HK) bzw. Saito und Foley (SF), jeden Porenabstand bis ca. 4 nm einem eindeutigen Relativdruck zuzuordnen, bei dem die Pore vollständig mit Adsorptiv gefüllt wird [18, 19]. Moderne Ansätze, basierend auf der nicht-lokalen Dichtefunktionaltheorie (NLDFT) [20] oder auf der großkanonischen Monte-Carlo-Simulationen (GCMC) [21, 22], berücksichtigen darüber hinaus die Interaktionskräfte aller fluiden Teilchen in einem vereinfachten Porenmodell sowie die Fest-Fluid-Wechselwirkungen des Adsorptivs mit den Oberflächenatomen. Mit Hilfe von Potentialfunktionen simulieren diese Methoden die theoretische Gleichgewichtsisotherme für Poren einer festgelegten Größe. Die Porengröße wird hierbei in diskreten Schritten von 0,4 bis 300 nm variiert. Anhand dieses „kernels“ kann für ein Adsorbens rekursiv nach einer Porengrößenverteilung gesucht werden, welche die gemessene Isotherme am besten nachbildet. Die numerische Auswertung stellt hierbei ein sog. „ill-posed problem“ dar, welches bei einer endlichen Anzahl an Messpunkten mehr als eine Lösung ermöglicht. Dies führt insbesondere bei Porengrößen unterhalb von 2 nm zu Ergebnissen, die signifikant von der Wahl der Auswertungsparameter abhängen [23, 24] und durch künstliche Simulationsartefakte in der Porengrößenverteilung gekennzeichnet sind [25, 26].

Um diese Simulationsartefakte zu eliminieren, fokussieren sich zahlreichen Forschungsarbeiten darauf, ein realistischeres Modell zur Beschreibung der Porengeometrie zu entwickeln, indem u.a. energetische Inhomogenitäten der Oberfläche berücksichtigt (Quenched Solid DFT, QSDFT) [27] oder finite, mehrdimensionale Porenmodelle angewandt werden [8, 28, 29]. Ungeachtet dieser teils substanziellen Fortschritte im Bereich der molekularen Modellierung gilt es stets zu bedenken, dass jede Porengrößenverteilung die Interpretation einer einzelnen Isothermenmessung ist und die Qualität der berechneten Porengrößenverteilung unmittelbar von der Genauigkeit der Messdaten abhängt.

1.1.2 Charakterisierung von Adsorbentien durch Probemoleküladsorption

Die Charakterisierung von Adsorbentien durch Probemoleküladsorption ist als Ergänzung zur klassischen Stickstoffsorption zu verstehen. Insbesondere in Poren unterhalb von 0,7 nm treten aufgrund der eingeschränkten Diffusionsfähigkeit von N_2 bei kryogenen Temperaturen kinetische Hinderungen auf [30]. In der Literatur wird dieser Effekt häufig in Zusammenhang mit der Auftrennung von N_2-/O_2-Gemischen an einem 4A-Zeolithen diskutiert; trotz annähernd gleicher Molekülgröße adsorbieren bei 77 K bevorzugt die Sauerstoffmoleküle, während Stickstoff einen kinetischen Größenausschluss erfährt [31]. Bei der Charakterisierung mittels Stickstoffsorption hat die eingeschränkte Adsorptionskinetik bei 77 K zur Folge, dass die ersten Messpunkte der Isotherme nicht im Gleichgewicht sind und so zu fehlerhaften Porengrößenverteilungen führen.

Um diese Restriktionen zu umgehen, wird häufig die Isotherme von CO_2 bei 273 oder 298 K untersucht [32]. Porengrößenverteilungen, die anhand der CO_2-Isothermen berechnet werden, sind jedoch beschränkt auf den Porenbereich von 0,35 bis 1,35 nm, da handelsübliche volumetrische Messapparaturen bei Unterdruck arbeiten und somit nur einen geringen Abschnitt der Isotherme erfassen. Zudem ist ein systematischer Vergleich der Porengrößenverteilungen von CO_2 und N_2 häufig nicht möglich; zum Zeitpunkt der Entstehung dieser Arbeit standen lediglich CO_2-„kernels“ für genau ein Poren- bzw. Oberflächenmodell zur Verfügung.

Eine weitere Möglichkeit zur Vermeidung der kinetischen Hinderungen ist die Probemolekülmethode. Das Prinzip der Probemolekülmethode beruht auf der Messung der Reinstoffisothermen von ausgewählten Probeadsorptiven mit

unterschiedlichen Stoffeigenschaften. Im Allgemeinen sorgt die Variation von genau einer Stoffeigenschaft dafür, dass Unterschiede im Adsorptionsverhalten eindeutig dieser Änderung zuzuordnen sind. Zu diesen Stoffeigenschaften zählen einerseits die Größe und die Form der Adsorptivmoleküle, aber auch chemische Eigenschaften wie Polarität und Polarisierbarkeit, die einen wesentlichen Einfluss auf die Stärke der Sorptionswechselwirkungen haben. Zur Charakterisierung der Mikroporenstruktur wird bei der Wahl der Adsorptive besonders auf die Molekülgröße Wert gelegt, während die übrigen Stoffeigenschaften weitestgehend unverändert bleiben sollen. Im Gegensatz zu mesoporösen Systemen, wo das Adsorptiv in mehreren Schichten gebunden wird, ist die Anzahl an möglichen Adsorbatschichten in Mikroporen durch den geringen Abstand zwischen den Porenwänden begrenzt. Besonders Poren, deren Durchmesser kleiner als das zu adsorbierende Molekül sind, können nicht zur Adsorption beitragen. Mit steigender Molekülgröße sinkt somit die Zugänglichkeit des Adsorptivs in die Poren und der „inaktive“ Anteil der Porenstruktur steigt an.

Die Verwendung von alternativen Adsorptiven wird seit vielen Jahren zur Charakterisierung von porösen Strukturen diskutiert [33]. Ein besonderer Fokus dieser Forschungen wurde auf Adsorbentien mit einheitlichen Porenöffnungsradien im molekularen Maßstab, wie z.B. Zeolithe oder Kohlenstoffmolekularsiebe gelegt. So wiesen Moore und Trimm [34] bereits 1977 auf erhebliche Beladungsunterschiede zwischen n-Buten und Neopentan an einem Kohlenstoffmolekularsieb hin, die sie maßgeblich durch molekulare Größenausschlusseffekte begründeten. Hu et al. [35] führten die Technik der molekularen Proben fort, indem sie systematisch die Größe der verwendeten Adsorptive steigerten (CO_2 < Ethan < n-Butan < iso-Pentan < CCl_4). Webster et al. [36, 37] berücksichtigten die kleinstmögliche Konfiguration eines räumlichen Molekülmodells, um die theoretische Zugänglichkeit der Moleküle in zeolithischen Gitterstrukturen zu berechnen. Weiterhin modellierten Moon et al. [38] mittels GCMC-Methoden die Adsorption von Tetrachlormethan, Neopentan und Cyclohexan an zwei mesoporösen Molekularsieben des Typs MCM-41 mit zylindrischen Poren von 3,2 bzw. 2,2 nm und verglichen die Simulationsergebnisse mit bekannten, gemessenen Reinstoffisothermen. Anhand der simulierten molekularen Dichteverteilung quer zur Porenachse kamen sie zu dem Schluss,

dass Tetrachlormethan geringfügig stärkere Wechselwirkungen mit der Oberfläche des MCM-41 eingeht als Neopentan oder Cyclohexan.

Die Nahordnung von Molekülen in Mikroporen wird in der Literatur vielfach diskutiert, u.a. durch eine Veröffentlichung von Suzuki, Kaneko und Gubbins, die den Porenfüllungsmechanismus von Tetrachlormethan in Abhängigkeit von der Größe graphitischer Mikroporen untersuchten [39]. Für Poren in der Größenordnung um 1,0 nm fanden Suzuki et al. heraus, dass die Tetrachlormethan-Moleküle eine weitestgehend geordnete Struktur einnehmen und eine Adsorbatphase bilden, die eine große Ähnlichkeit zu einem plastischen Kristall mit flächenzentrierter Anordnung aufweist. In dieser Anordnung nimmt die Packungsdichte der Tetrachlormethan-Moleküle ein lokales Maximum ein, die der Dichte des flüssigen Adsorptivs am nächsten kommt.

Suzuki et al. kommen weiterhin zu dem Schluss, dass durch die Berücksichtigung der Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatmolekülen grundsätzlich andere Packungsdichten innerhalb der Poren ermittelt werden, als wenn diese vernachlässigt werden. Sie vergleichen hierzu das von ihnen verwendete monozentrische Lennard-Jones-Sphärenmodell mit dem vereinfachten harte Kugeln Packungsmodell von Carrott et al [40]. Die Simulation mit dem harte Kugeln-Modell von Carrott prognostiziert dabei in allen Poren > 1,2 nm eine gleichbleibende Packungsdichte, die weitestgehend unabhängig von der Porengröße ist. Entsprechende Simulation mit dem Lennard-Jones-Modell zeigen, dass die Packungsdichte mit steigender Porengröße mehrere lokale Maxima bzw. Minima durchläuft – abhängig davon, ob die begrenzten Platzverhältnisse in der Pore eine optimale Anordnung der Moleküle zulassen.

Im Fall von Aktivkohlen berichten verschiedene Autoren von einer erfolgreichen Anwendung der Probemolekülmethode zur Porenanalyse, wobei die Ergebnisse hauptsächlich auf der Methode der Immersionskalorimetrie basieren [41]. Bei der Immersionskalorimetrie wird die Wärme gemessen, die beim Eintauchen des Adsorbens in eine Flüssigkeit freigesetzt wird. Werden hierbei Substanzen mit unterschiedlicher molekularer Abmessung verwendet, ermöglicht die Immersionskalorimetrie die Abschätzung einer Porengrößenverteilung [42], welche die Ergebnisse von NLDFT- [43] oder QSDFT-Methoden [44] zu bestätigen scheint.

Eine abgewandelte Form der Immersionskalorimetrie ist die optische Kalorimetrie auf Basis der Arbeiten von Leistner et al. [45, 46]. Bei dieser Methode wird das Adsorbens mit einem gasförmigen Adsorptiv überströmt und die thermische Antwort der Probe mit Hilfe eines Infrarotsensors erfasst. Da die Messung lediglich die lokale Temperaturänderung der Probenoberfläche umfasst, eignet sich die optische Kalorimetrie in erster Linie als Methode zum Screening verschiedener Materialien und zur schnellen Abschätzung von Porengrößenverteilungen.

Die Aussagekraft solcher Porengrößenverteilungen ist jedoch mit Vorsicht zu betrachten. Eine volumetrisch ermittelte Porengrößenverteilung stellt üblicherweise den Porenvolumenanteil dar, der einer bestimmten Porengröße zugeordnet wird. Die kalorimetrischen Ansätze berechnen hingegen die Differenz der freigewordenen Adsorptionsenthalpien von zwei Molekülen unterschiedlicher Größe, ohne dabei die unterschiedlichen Wechselwirkungen der Adsorptive oder die veränderte Zugänglichkeit zu aktiven Adsorptionszentren zu berücksichtigen. Das Ergebnis gibt somit weder eine konkrete Auskunft über die adsorbierte Stoffmenge noch über das spezifische Porenvolumen der Adsorbentien wieder.

Tatsächlich thematisieren nur wenige Veröffentlichungen die Adsorption verschiedener Probemoleküle an Aktivkohlen mittels volumetrischer Gasadsorption. Jaroniec et al. [47] wiesen die vergleichbare Zugänglichkeit des Porensystems für Benzol und Ethan nach und empfahlen die Adsorption von Ethan anstelle des karzinogenen Benzols als Referenzsubstanz für die Charakterisierung von Aktivkohlen. Nakai et al. [48] verwendeten die Technik der molekularen Proben erstmals zur qualitativen Charakterisierung des Mikroporensystems von Aktivkohlen, indem für Alkane steigender molekularer Größe (n-Butan, iso-Butan und Neopentan) das jeweils zugängliche Porenvolumen ermittelt und ins Verhältnis zum Stickstoffvolumen gesetzt wurde. Darauf aufbauend untersuchten Nakai et al. die Polarität der Aktivkohlenoberfläche durch die Adsorption von polaren Probemolekülen, u.a. Wasserdampf und Methanol. Bedauerlicherweise gehen weder Jaroniec noch Nakai auf die molekulare Größe der Adsorptive ein, sodass keine der bisherigen Untersuchungen an Aktivkohlen mit einer substanziellen Porengrößenverteilung für den mikroporösen Bereich abschließt.

1.2 Aufgabenstellung

Die vorliegende Arbeit soll dazu beitragen, das Verständnis der Adsorptionsmechanismen innerhalb von mikroporösen Aktivkohlen zu vertiefen. Der Fokus der Arbeit liegt dabei auf der Charakterisierung der Mikroporen, die einen Großteil der inneren Oberfläche bereitstellen und sowohl die Selektivität als auch die Kapazität der Aktivkohle maßgeblich beeinflussen. Da die bewährte Stickstoffsorption bei 77 K aufgrund von kinetischen Restriktionen keine vertrauenswürdigen Ergebnisse für Poren unterhalb von 0,7 nm produziert und die Verwendung alternativer Adsorptive wie CO_2 stark von der Verfügbarkeit adäquater Softwarekernels abhängt, zielt die Arbeit darauf, eine neue alternative Messmethode für schwer zugängliche Porensysteme zu entwickeln. Hierbei sollen durch die systematische Adsorption von Probemolekülen mit unterschiedlicher Größe und Form Rückschlüsse auf die Morphologie der Porensysteme von Aktivkohle erhalten und deren Einsatzfähigkeit zur Charakterisierung von Aktivkohlen validiert werden. Da bei Aktivkohlen natürlichen Ursprungs ein Einfluss der Materialheterogenität zu erwarten ist, wird eine eventuell notwendige Standardisierung über die Stickstoffisotherme ebenfalls betrachtet. Die gewonnenen Erkenntnisse sollen schlussendlich genutzt werden, um die vorhandenen Modelle zur Interpretation der Reinstoffisothermen sowie die zugrundeliegenden Annahmen kritisch zu bewerten und ggf. zu optimieren.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Definitionen und Grundlagen der Adsorption

Als Adsorption bezeichnet man die Anlagerung von Teilchen aus einer fluiden Phase an einer festen Phasengrenzfläche. Das Material, das die Oberfläche bereitstellt, wird Adsorbens genannt. Die zu adsorbierende Substanz heißt in der gasförmigen Phase Adsorptiv, im adsorbierten Zustand Adsorbat.

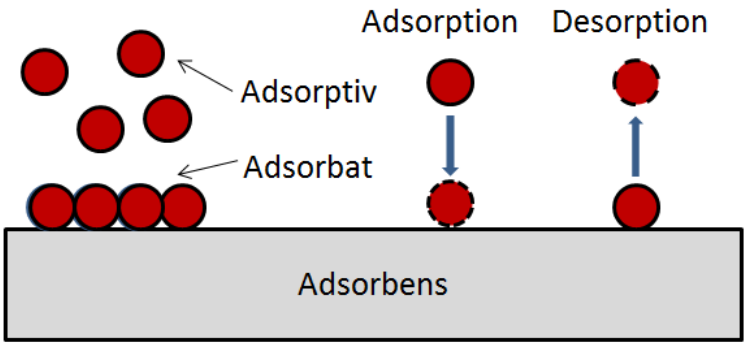


Abbildung 1: Nomenklatur der Adsorption

Der Oberbegriff Adsorption umfasst sowohl die physikalische als auch die chemische Adsorption. Einfache Unterscheidungsmöglichkeiten für die Frage, ob in einem Einzelfall nun Physisorption, Chemisorption oder eine Mischform vorliegt, gibt es nicht. Die IUPAC gibt aber dennoch Kriterien zur Unterscheidung der Begrifflichkeiten an [49].

Bei der Physisorption findet die Bindung der Teilchen an der Oberfläche ausschließlich durch Adsorptionskräfte ohne Elektronenübergang statt. Als Bindungsmechanismen kommen bei der Physisorption Wasserstoffbrückenbindungen, π-π*-Wechselwirkungen oder van-der-Waals-Wechselwirkungen in Frage. Wasserstoffbrücken entstehen durch die anziehende Wechselwirkung eines kovalent gebundenen Wasserstoffatoms mit dem freien Elektronenpaar einer Molekülverbindung. Dieser Effekt lässt sich primär bei der Adsorption polarer Komponenten an oxidischen Adsorbentien wie Silicagelen oder Aluminiumoxiden beobachten. π-π*-Wechselwirkungen beschreiben Anziehungseffekte, welche zwischen den als Quadrupol angeordneten π-Orbitalen zweier Doppelbindungen entstehen. Diese Art von Wechselwirkungen tritt hauptsächlich bei der Bindung von aromatischen Verbindungen an der graphenähnlichen

Oberflächenmorphologie von Aktivkohlen auf. Als van-der-Waals-Kräfte werden einerseits die London‘schen Dispersionswechselwirkungen zwischen zwei polarisierbaren Molekülen bezeichnet, welche durch Schwankungen der Ladungsdichte in der Elektronenhülle induziert werden, sowie andererseits die elektrostatischen Kräfte zwischen zwei Dipolen (Keesom-Wechselwirkungen) oder zwischen einem Dipol und einem polarisierbaren Molekül (Debye-Wechselwirkungen). Physisorption ist reversibel, d. h. die Bindung des Adsorbats ist relativ schwach, wobei die Bindung durch Van-der-Waals-Kräfte, im Vergleich zu Wasserstoffbrückenbindungen und π-π*-Wechselwirkungen, am schwächsten ausgeprägt ist. Die Adsorption kann sowohl an der Adsorbensoberfläche in Form einer monomolekularen Schicht stattfinden als auch in mehrlagigen Schichten an der Oberfläche bereits adsorbierter Teilchen. Die Ausbildung mehrmolekularer Schichten ist häufig gekennzeichnet durch schwächere Bindungskräfte, welche aufgrund ihrer geringen Reichweite abnehmen, bis in weiteren Schichten nur noch Kondensation erfolgt.

Liegt Chemisorption vor, so ähnelt die Bindung des Adsorbates einer chemischen Verbindung mit Elektronenübergängen. Die Adsorptionsenthalpie der Chemisorption ist in der Regel viel größer als die der Physisorption, bleibt aber meist auf monomolekulare Schichten begrenzt. Nur durch einen großen Energieeintrag bzw. ein sehr hohes Vakuum oder durch eine chemische Behandlung der Oberfläche sind die chemisorbierten Adsorptive zu lösen.

2.1.1 Stofftransport bei der Adsorption

Die Adsorptions- / Desorptionsgeschwindigkeit hängt entscheidend von Stoff- und Wärmetransportvorgängen ab. In der Realität sind Stoff- und Wärmetransport bei der Adsorption gekoppelt. Beide Mechanismen können über die Filmtheorie beschrieben werden:

Zunächst muss das Adsorptiv zum dispergierten Adsorbens transportiert werden (1). Dies kann durch Konvektion oder bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten durch Diffusion erfolgen. Danach muss das Adsorptiv diffusiv durch die Grenzschicht dringen (2). Anschließend findet der Stofftransport in der Pore des Feststoffes statt (3). Dieser wird im erheblichen Masse durch die Porengröße bestimmt. Innerhalb der Pore wird das Adsorptiv adsorbiert (4), wodurch Adsorptionsenthalpie freigesetzt wird (5). Die Wärme wird über Wärmeleitung

aus dem Korn abgeführt (6). Schließlich erfolgen ein Wärmeübergang in die Grenzschicht (7) sowie der konvektive Wärmeabtransport in die fluide Phase (8).

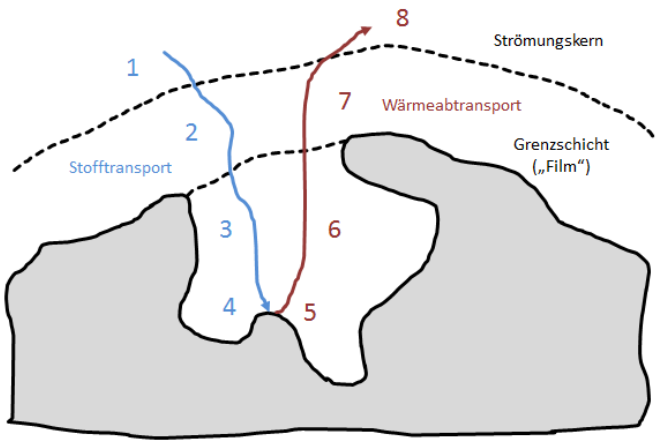


Abbildung 2: Transportvorgänge nach der Filmtheorie

Um die Transportmechanismen für Wärme- und Stoffaustausch voneinander zu entkoppeln, wird häufig eine isotherme Adsorption angenommen, bei der die freigesetzte Wärme sich nicht auf die Temperatur der umgebenden fluiden Phase auswirkt. Der Stofftransportvorgang setzt sich dann vereinfacht aus den o. g. ersten vier Einzelschritten (1 bis 4) zusammen. Die Sorptionskinetik d. h. die Geschwindigkeit mit der ein System im Nicht-Gleichgewichtszustand dem Gleichgewichtszustand entgegenstrebt, wird durch die Art und Größe der Transportwiderstände bestimmt, die dem Stoffübergang des Adsorptivs von der fluiden Phase bis an die Sorptionszentren der inneren Oberflächen entgegenwirken. Die äußere Oberfläche eines Adsorbens ist oft wesentlich geringer ist als die innere Oberfläche. Bei der Betrachtung eines Adsorptionsvorganges wird die äußere Oberfläche daher häufig vernachlässigt. Der äußere Stofftransport und die Adsorption verlaufen in der Regel relativ schnell, so dass, abhängig von den hydrodynamischen Bedingungen, entweder die Film- oder die Korndiffusion geschwindigkeitsbestimmend ist.

Die Diffusion ist ein Stofftransportvorgang, bei dem sich einzelne Teilchen in einem ruhenden Medium verschieben. Im Falle überall gleicher Temperaturen, aber eines stofflichen Ungleichgewichts durch Gebiete mit mehr und weniger Stoffteilchen, gleicht die Diffusion den Konzentrationsunterschied auf submikroskopischer Ebene aus. Es bewegen sich mehr Teilchen in Richtung niedriger

Konzentration, als in Richtung hoher Konzentration. Zur allgemeinen Beschreibung eines instationären Vorgangs kann das erste Fick'sche Gesetz herangezogen werden. Speziell für gasförmige Teilchen in einem ruhenden Gasraum, kann das erste Fick'sche Gesetz auch als Funktion der Partialdrücke der diffundierenden Komponente ausgedrückt werden, vgl. Formel (1). Zur Umrechnung der molaren Konzentrationen in die Partialdrücke wird das ideale Gasgesetz verwendet.

$$\dot{n} = -D * A * \frac{dc}{dx} = -\frac{D * A}{R * T} * \frac{dp}{dx} \qquad (1)$$

Der Proportionalitätsfaktor D wird als Diffusionskoeffizient bezeichnet. Der Diffusionskoeffizient beschreibt die Fähigkeit eines Stoffs, sich aufgrund von molekularen Ausgleichsvorgängen durch einen anderen hindurchzubewegen. Für die komplexen Vorgänge der Korndiffusion setzt sich der Diffusionskoeffizient, je nach Adsorbens-Adsorptiv-Kombination, aus den Proportionalitätsfaktoren für freie Diffusion, Knudsen-Diffusion und Oberflächendiffusion zusammen. Nachstehend wird kurz auf ausgewählte Transportmechanismen eingegangen und anschließend ein Bezug zur Porenstruktur hergestellt.

Für die Selbstdiffusion von Gasen (Moleküle unter ihresgleichen) ist der Diffusionskoeffizient für die freie Diffusion nach [50] über das Produkt aus einer Zahl, der mittleren Geschwindigkeit v_{mittel} und der mittleren freien Weglänge λ bestimmt, vgl. Formel (2).

$$D_{frei} = \frac{1}{3} * v_{mittel} * \lambda \qquad (2)$$

mit $v_{mittel} = \sqrt{\frac{3*k*T}{m}}$ und $\lambda = \frac{k*T}{\sqrt{2}*\sigma*p}$

Eine nähere Betrachtung der Terme erklärt die Temperatur- bzw. Druckabhängigkeit der freien Diffusion. Die mittlere freie Weglänge λ nimmt mit steigendem Druck ab und daher wird D_{frei} kleiner, d.h. die Diffusionsgeschwindigkeit nimmt ab. Mit steigender Temperatur nehmen die mittlere Geschwindigkeit v_{mittel} sowie die mittlere freie Weglänge λ zu. Der Wert für D_{frei} steigt an, d.h. Moleküle in einer heißen Umgebung diffundieren schneller als in einer kalten Umgebung. Für kleinere Moleküle ist die mittlere freie Weglänge größer, d.h. sie diffundieren

schneller als große Moleküle. Schwere Moleküle weisen eine kleinere mittlere Geschwindigkeit auf, d.h. sie diffundieren langsamer.

Sofern die Zahl der Zusammenstöße zwischen Gasmolekülen und Feststoff häufiger ist als die Zahl der Kollisionen zwischen den Molekülen des Gases, beeinflussen sich die Teilchen in ihren gegenseitigen Bewegungen immer weniger. Im Grenzfall, wenn z. B. die Durchmesser der Poren d_P des porösen Stoffes viel kleiner sind als die mittleren freien Weglängen λ der Gasmoleküle oder bei kleinen Drücken, spricht man von Knudsen-Diffusion. Der Koeffizient dieser Diffusion ist druckunabhängig, wobei λ durch den Porendurchmesser zu ersetzen ist, vgl. Formel (3):

$$D_{Knudsen} = \frac{1}{3} * v_{mittel} * d_P \qquad (3)$$

Die bisher betrachteten Diffusionsvorgänge beziehen sich ausschließlich auf eine Wanderung durch ein vom Porenradius bestimmtes Volumen. In engen Poren kann unter der Bedingung nicht zu starker Sorbierbarkeit der diffundierenden Komponente parallel zum Stofftransport über die Gasphase ein wesentlicher Teil des Stofftransportes direkt über die Oberfläche erfolgen, man spricht von Oberflächendiffusion. In Abhängigkeit des Adsorptionskraftfeldes sind Platzwechsel von Molekülen in Richtung eines Konzentrationsgefälles möglich. Als aktivierter Prozess wird die Oberflächendiffusion durch folgende temperaturabhängige Formel (4) nach [51] beschrieben:

$$D_{Oberfl.} = D°_{Oberfl.} * \exp\left(-\frac{E_A}{R * T}\right) \qquad (4)$$

Die Diffusion in den Poren poröser Körper wird erheblich von der Struktur des Porensystems beeinflusst. Der Mechanismus der Diffusion in diesen Poren hängt davon ab, ob die freie Weglänge der Moleküle größer oder kleiner als der Porendurchmesser ist. Abbildung 3 stellt die Transportmechanismen der Diffusion in Poren unterschiedlicher Weite gegenüber.

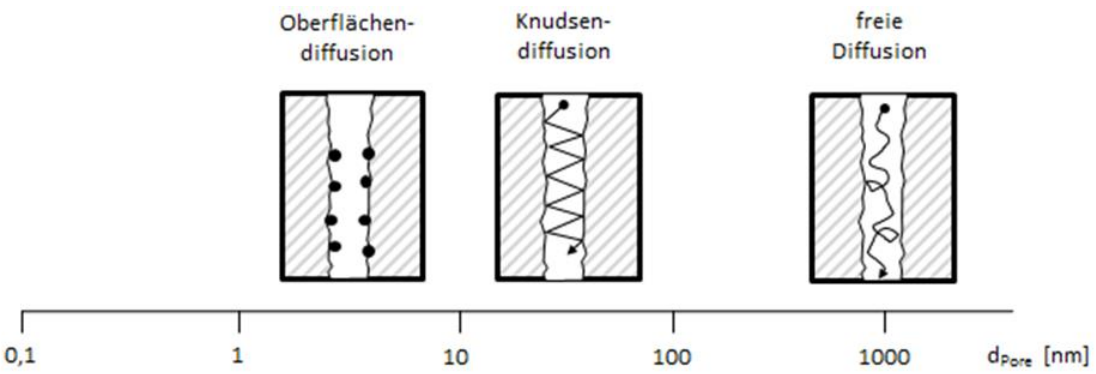


Abbildung 3: Transportmechanismen in Poren unterschiedlicher Weite [51]

Makroporen sind deutlich größer als die mittlere freie Weglänge eines Moleküls. Die Diffusion ist nicht durch die Porenwände behindert. Zusätzlich weisen Makroporen eine geringe Permselektivität auf, d.h. sie lassen den Transport von mehreren Molekülarten unterschiedlicher Größe zu. Der dominante Transportprozess in Makroporen ist die freie Diffusion. Seltener tritt in Makroporen auch viskose Strömung, hervorgerufen durch einen Druckgradienten, auf.

Verglichen mit der mittleren freien Weglänge sind Mesoporen kleiner oder gleichgroß. Im Fall, dass die mittlere Weglänge größer ist, stoßen die Moleküle häufiger gegen die Wand der Poren, als dass sie mit anderen Molekülen zusammentreffen, so dass der Mechanismus der Knudsen-Diffusion vorliegt. Des Weiteren können in Mesoporen spezielle Adsorptionsphänomene in Form von Oberflächendiffusion beobachtet werden. Maßgeblich ist die Stärke der Bindungskräfte der jeweiligen Adsorbens-Adsorptiv-Kombination.

Poren in der Größenordnung der Gasmoleküle sind Mikroporen. Sie weisen hohe Selektivitäten auf und sind daher nicht für jedes Molekül passierbar. Zudem hängt der Diffusionskoeffizient in diesem Fall besonders stark vom Porendurchmesser ab. Je feiner die Poren sind, desto kleiner ist folglich der Stofftransport. Dies liegt unter anderem daran, dass sich die Adsorbatmoleküle im Potentialfeld des Feststoffes befinden. Stellt man sich z. B. eine Engstelle vor, brauchen die betrachteten Adsorbatmoleküle Aktivierungsenergie, um sich aus dem Feld zu lösen und die fiktive Engstelle passieren zu können. Der beschriebene Transportmechanismus heißt daher auch aktivierter Spalttransport. Charakteristisch für den aktiven Spalttransport ist die komplexe Abhängigkeit vom Porenfüllungsgrad, der sich als Adsorptbeladung bemerkbar macht.

Vorausgesetzt ein poröses Adsorbens setzt sich zusammen aus Mikro-, Meso- und Makroporen, kann der Stofftransport in Adsorbentien als Reihenschaltung der Diffusionsmechanismen verstanden werden. Nach einer idealisierten Vorstellung dienen Makro- und Mesoporen zunächst als Transportwege zur Füllung der Mikroporen. Sind die Mikroporen gefüllt, so reichert sich das Adsorptiv in den Mesoporen an, bis schließlich auch die Makroporen gefüllt werden. Tatsächlich läuft der Prozess der Adsorption simultan in allen Poren ab, wobei die kleinen Poren aufgrund ihrer geometrischen Abmessung schneller gefüllt werden als die Großen.

2.1.2 Thermodynamik der Adsorption

Das thermodynamische Gleichgewicht der Reinstoff-Gasphasenadsorption beschreibt einen dynamischen Zustand, in dem genau gleich viele Teilchen an der Adsorbensoberfläche gebunden werden, wie sich Moleküle von dieser in die Gasphase lösen. Das Adsorptionsgleichgewicht wird üblicherweise durch Adsorptionsisothermen beschrieben, welche die Zahl der adsorbierten Teilchen als Funktion der Konzentration der fluiden Phase bei konstanter Temperatur abbilden. Bei der Gasphasenadsorption wird die Konzentration über den Partialdruck im Gleichgewichtszustand definiert. Stellt das Adsorptiv die einzige chemische Komponente im Adsorptionsprozess dar, so wird häufig auch der Relativdruck p/p_0 als Verhältnis des Gleichgewichtsdrucks zum Sättigungspartialdruck der Reinstoffkomponente angegeben. Experimentell ermittelte Isothermen lassen sich nach der ursprünglichen IUPAC-Konvention von 1985 in sechs Grundtypen klassifizieren, die auf verschiedene Mechanismen während der Adsorption hindeuten [52]. Mit der Novellierung der Konvention im Jahr 2015 wurden zwei weitere charakteristische Isothermentypen identifiziert, die sich als eng mit bestimmten Porenstrukturen verwandt erwiesen [53].

Die Isothermentypen der IUPAC-Klassifizierung sind in Abbildung 4 gegenübergestellt. Unter den sechs Isothermenformen sind die Typen I, II und IV am häufigsten anzutreffen, wobei Isothermen von realen Systemen durchaus auch Merkmale verschiedener Typen kombinieren können.

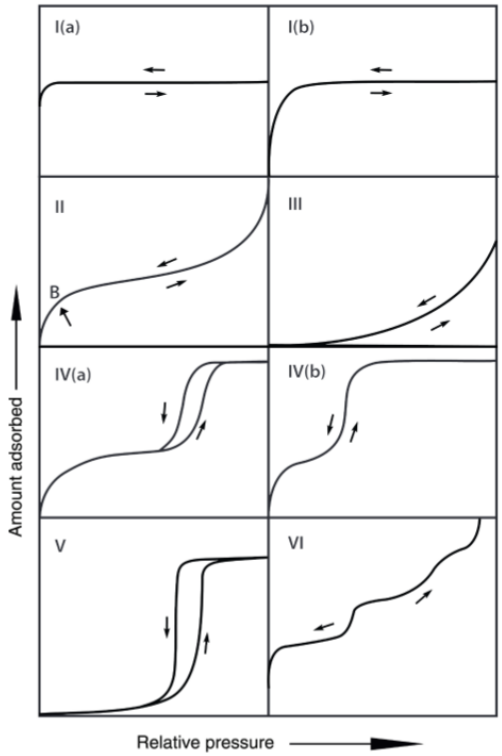


Abbildung 4: IUPAC Klassifikation der Sorptionsisothermen [53]

Typ I wird an mikroporösen Feststoffen mit kleinen äußeren Oberflächen beobachtet. Das Charakteristikum dieses Kurventyps ist der Wegfall des Großteils der Adsorptionsplätze nach der Befüllung der Mikroporen. Die Kurve verläuft nach einem starken Anstieg des adsorbierten Volumens bei niedrigem Relativdruck in ein Plateau, da Adsorption nur noch auf der äußeren Oberfläche des Materials erfolgt. Hierbei wird seit der Novellierung von 2015 unterschieden zwischen Isothermen des Typ I(a) und I(b). Typ I(a) beschreibt mikroporöse Materialien, die größtenteils aus sehr schmalen Mikroporen (< 1 nm) bestehen. Typ I(b) beschreibt Materialien mit einer breiteren Porengrößenverteilung, die auch größere Mikroporen und zum Teil sogar den unteren Mesoporenbereich (bis 2,5 nm) umfasst. Beide Isothermentypen sind typisch für homogene Aktivkohlen und Zeolithe.

Typ II beschreibt im Wesentlichen die Mehrschichtadsorption und den Übergangsbereich nach dem Erreichen der monomolekularen Adsorbatschicht. Der genaue Übergang zwischen Einzel- und Mehrschichtadsorption ist nur schwer festzustellen, kann aber anhand des konvexen Kurvenverlaufes bei relativ geringem Druck lokalisiert werden. Wenn genügend Moleküle in den Makro- und Mesoporen adsorbiert sind, um eine Oberfläche zu bilden, treten

Kapillarkondensationsprozesse auf. Es handelt sich um die Standardisotherme für Adsorbentien mit ausgeprägten Makroporen.

Typ III besitzt im Gegensatz zu Typ II keinen deutlichen Übergang der Einzelschicht- zur Mehrschichtadsorption. Der konkave Kurvenverlauf lässt somit auf schwache Adsorbat-Adsorbens Wechselwirkungen schließen. Solche schwachen Bindungen treten beispielsweise bei der Adsorption polarer Komponenten an einer unpolaren Oberfläche (z.B. Wasser an Aktivkohlen) auf. Während bei kleinem Druck kaum Adsorption an der Oberfläche zu beobachten ist, führt der steigende Einfluss des Adsorbates bei Erreichen des Sättigungsdampfdruckes zu einer Flutung des Porensystems, wodurch der dann folgende steile Anstieg zu erklären ist.

Typ IV ist charakteristisch für Feststoffe mit Mesoporen. Die Adsorption wird einerseits durch Adsorbens-Adsorptiv-Wechselwirkungen, andererseits durch die Interaktion innerhalb einer kondensierten Adsorbatphase bestimmt. Die Isotherme ist zu Beginn gekennzeichnet durch einen Typ II-Verlauf (Mehrschichtadsorption an der Porenoberfläche), der bei größerem Relativdruck durch die eintretende Kapillarkondensation in Mesoporen ergänzt wird. Im Fall von Typ IV(a) wird die Kapillarkondensation begleitet von einer Adsorptionshysterese, die sich in Form von unterschiedlichen Adsorptions- bzw. Desorptionsäste ausdrückt. Eine häufige Erklärung für diesen Effekt beruht darauf, dass die Poren zumeist eine Flaschenhalsform besitzen, d.h. dass der Innendurchmesser der Pore größer ist als der des Porenzugangs. Für die Adsorption ist der Innendurchmesser bestimmend, während bei einem Desorptionsvorgang aus der vollständig gefüllten Pore der Meniskus am engeren Porenzugang eine zu überwindende Barriere darstellt. Für Materialien mit zumeist kleinen Mesoporen lassen sich darüber hinaus vollständig reversible Isothermen des Typ IV(b) feststellen.

Typ V ähnelt in seinem konkaven Kurvenverlauf dem Typ III. Der Desorptionsast deutet auf Kapillarkondensation in Mesoporen hin, wobei die konstante Beladung vor dem senkrechten Abfall der Kurve auf polare Bindungen schließen lässt.

Typ VI zeigt die stufenweise Ausbildung einzelner Adsorbatschichten.

2.2 Struktur und Aufbau der Adsorbentien

2.2.1 Aktivkohle

Aktivkohle besitzt ein amorphes Feststoffgerüst und wird der Gruppe der mikrokristallinen Kohlenstoffe zugeordnet. Sie stellt neben Graphit und Ruß eine der industriell am häufigsten genutzten Untergruppen der kohlenstoffbasierten Materialien dar. Aktivkohle setzt sich, ähnlich wie Graphit, zusammen aus hexagonal angeordneten, sp^2-hybridiserten C-Atomen (den sogenannten „Graphen-Schichten“). Im Gegensatz zu den planparallelen Schichten in Graphit ist die Kristallstruktur einer Aktivkohle durch ein extremes Maß an Unordnung und Gitterfehlern gekennzeichnet: die Graphen-Schichten ordnen sich ohne erkennbares Muster an und bilden so ein Netzwerk aus kleinsten, miteinander verbundenen Poren. Die Oberflächen dieser Poren sind zudem mit zahlreichen funktionellen Oberflächengruppen (primär Sauerstoffgruppen, seltener auch *N*- und *S*-Gruppen) versehen, welche die sogenannten „aktiven Zentren“ bilden.

Seit Beginn der Erforschung von Aktivkohlen wurden zahlreiche Modelle entwickelt, um sowohl die strukturellen Eigenschaften als auch die chemische Zusammensetzung des Materials möglichst genau widerzuspiegeln. Die Komplexität dieser Modelle reicht je nach Anwendung von simplen geometrischen Überlegungen bis hin zu hochentwickelten, computergestützten Abbildungen der Kohlenstoffmatrix und ihrer funktionellen Oberflächengruppen. Das häufig verwendete Modell von Shinn [54] in Abbildung 5 stellt die makromolekulare Struktur der Aktivkohle als planare Sechsringstrukturen mit unregelmäßig angeordneten Oberflächengruppen dar. Die Zwischenräume zwischen defekten Graphen-Schichten bilden das Porensystem, in dem die Adsorptivmoleküle gebunden werden können. Da die Bildung von idealen Graphen-Schichten bei Temperaturen unter 900 °C höchst umstritten ist, entwickelten Byrne und Marsh [55] ein Konzept auf Basis von fünf-, sechs- und siebenatomigen Kohlenstoffringen. Durch eine solche Anordnung der C-Atome bilden sich gekrümmte Schichten mit käfigartigen Strukturen, die in gutem Einklang mit REM-Aufnahmen eines monokristallinen Graphits (Abbildung 6) stehen [56]. Neuste rastertransmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen [57] an zwei Aktivkohlen, die aus unterschiedlichen Rohstoffen (Holz bzw. polymerisierter Furfurylalkohol) hergestellt wurden, scheinen dieses Konzept zu bestätigen.

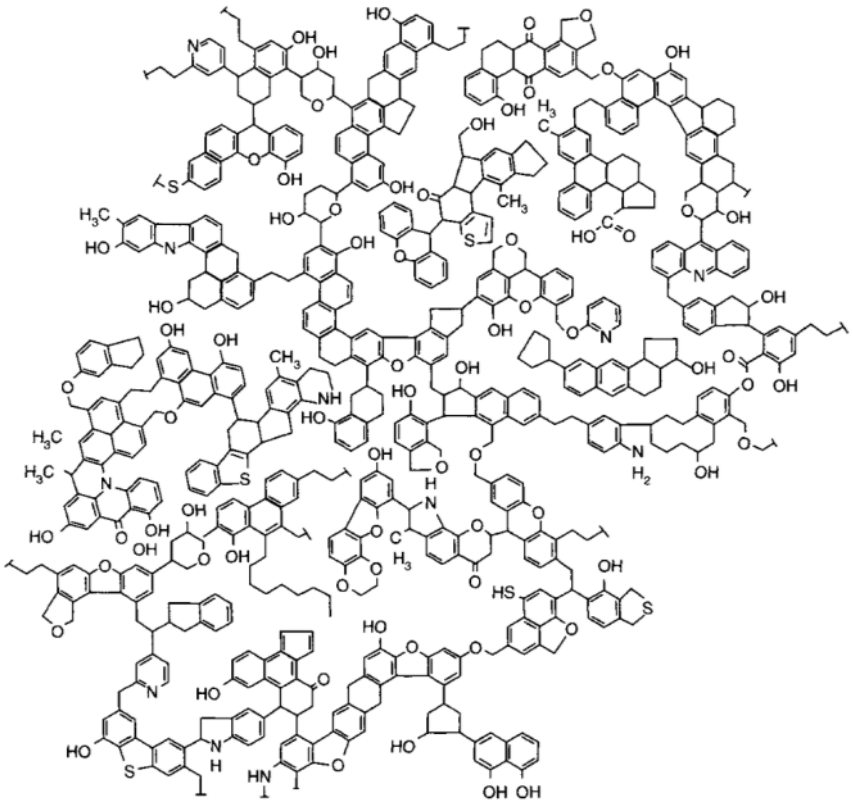


Abbildung 5: Zweidimensionales Modell einer Aktivkohle [54]

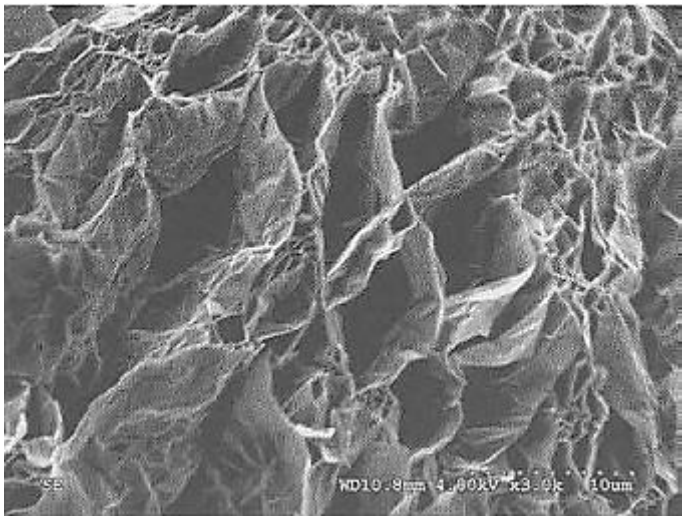


Abbildung 6: REM-Oberflächenaufnahme eines Einkristallgraphits [56]

Die Herstellung von Aktivkohle setzt sich zusammen aus einem Karbonisierungs- sowie einem (oder mehreren) Aktivierungsschritt(en). Die Karbonisierung erfolgt in einem inerten Gasstrom bei maximal 800 °C und zielt darauf, die makromolekulare Struktur des organischen Ausgangsmaterials in eine mikroporöse Kohle zu verwandeln. Im darauffolgenden Aktivierungsschritt wird die inhärente Porenstruktur der Kohle erweitert und an die Anforderung eines technischen Adsorbens

angepasst. Gängige industrielle Prozesse sind die Gasaktivierung oder die chemische Aktivierung.

Bei der Gasaktivierung wird die Kohle einem oxidierenden Gasstrom bei Temperaturen von 800 – 1000 °C ausgesetzt. Als Oxidationsmedien kommen häufig Wasserdampf und Kohlendioxid zum Einsatz, seltener wird auch Luft oder ein Gemisch dieser Gase verwendet. Das Aktivierungsgas reagiert mit dem Kohlenstoff der Porenoberfläche und „entfernt" diesen vom Festkörper. Die Vergrößerung der Porenstruktur lässt sich üblicherweise durch drei Mechanismen erklären: (a) Zugang zu vormals verschlossene Poren, (b) Ausbildung neuer Porenkanäle sowie (c) Aufweitung bereits existierender Poren. Der Vergasungsprozess folgt dabei den vereinfachten stöchiometrischen Reaktionsgleichungen:

$$C + CO_2 \rightarrow 2\,CO \tag{5}$$

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2 \tag{6}$$

Dabei kann es vorkommen, dass das Produktgas (*CO* bzw. H_2) gleichzeitig chemisorptiv an der Oberfläche gebunden wird und so inhibierend auf die Reaktionskinetik wirkt. Ebenso können anorganische Komponenten in der Kohle katalytisch auf die Oxidation wirken und die Reaktionsgeschwindigkeit positiv wie auch negativ (z.B. Phosphor) beeinflussen [56].

Bei der chemischen Aktivierung findet die Erzeugung der Porenstruktur nach Zugabe einer wasserziehenden Substanz unter Luftabschluss und bei Temperaturen zwischen 400 bis 500 °C statt. Als Reaktanten werden häufig Phosphorsäure (H_3PO_4), starke Basen wie Kaliumhydroxid (*KOH*) und Kaliumcarbonat (K_2CO_3) oder auch Salze wie Zinkchlorid ($ZnCl_2$) verwendet. Der Vorteil der chemischen Aktivierung liegt vor allem in der niedrigeren Karbonisierungstemperatur und der kürzeren Aktivierungsdauer. Bei der Aktivierung lassen sich je nach Ausgangsmaterial und gewählten Aktivierungsparametern die Porengrößen und Verteilungen für den jeweiligen Anwendungszweck in weiten Bereichen einstellen. In der Praxis führt die Dampfaktivierung zu mehr Mikroporen, während die chemische Aktivierung eher eine makro- / mesoporöse Struktur erzeugt [58].

Für die Erzeugung von Aktivkohle kommt nahezu jeder kohlenstoffhaltige Rohstoff in Frage. Besonders Steinkohle, Kokosnussschalen und Holz eignen sich aufgrund ihres hohen Kohlenstoffgehalts bei gleichzeitig niedrigem Anteil an anorganischen Verbindungen als Aktivkohlebasis und bilden das Ausgangsmaterial für ca. 90 % der weltweiten Aktivkohleproduktion [59]. Je nach regionaler Verfügbarkeit kommen ebenfalls Fruchtkerne, Biomasse, Torf oder Braunkohle für die Aktivkohleherstellung zum Einsatz.

Bereits bei der Auswahl des Rohstoffes wird maßgeblich festgelegt, in welchem Rahmen die Porosität durch den Aktivierungsprozess gesteuert werden kann. Das Ausgangsmaterial beeinflusst ebenso die physikalischen und chemischen Eigenschaften der zukünftigen Aktivkohle. Aktivkohlen aus Rohstoffen mit geringen flüchtigen Bestandteilen (z.B. Anthrazit) kennzeichnen sich durch eine hohe Dichte und mechanische Festigkeit. Zudem ist Steinkohle durch den Inkohlungsprozess von Natur aus mit einer gewissen Mikroporosität ausgestattet, wodurch der Karbonisierungsschritt vereinfacht und höhere Ausbeuten (> 30 wt.-%) erzielt werden können [56]. Aktivkohlen auf Basis von Kokosnussschalen charakterisieren sich, im Vergleich zu anderen Rohmaterialien, durch ihre außergewöhnliche Härte und die Ausbildung einer schmalen, doch verhältnismäßig großen Mikroporenstruktur. Die Ursache hierfür wird auf den beträchtlichen Anteil an Kalium innerhalb der Mineralstoffe der Kokosnussschalen zurückgeführt [59].

Aktivkohle wird in der Regel als Pulver oder Granulat hergestellt. Pulverförmige Aktivkohlen entstehen durch Mahlen von aktiviertem Produkt, so dass eine Verteilung der Partikelgrößen größtenteils im Bereich unter 0,18 mm erfolgt. Kohlegranulat ist entweder in Form unregelmäßiger Partikel oder als Formkohle beziehbar. Die unregelmäßigen Partikel entstehen durch Mahlen und anschließender Klassifizierung durch Sieben. Die Partikel besitzen hauptsächlich eine Größe oberhalb von 0,18 mm. Formkohlen werden durch Pressverfahren hergestellt.

2.2.2 Zeolithe

Zeolithe, auch Molekularsiebe genannt, zählen zur Gruppe der kristallinen Alumosilikate und bestehen im Wesentlichen aus einer mikroporösen Gitterstruktur aus AlO_4- und SiO_4-Tetraedern, die über Sauerstoffatome miteinander verbunden sind. Die verbundenen Al- und Si-Tetraeder nehmen eine käfigartige Anordnung an und bilden ein System aus gleichförmigen Poren und/oder Kanälen. Bei der Herstellung entscheidet der Aluminiumgehalt über die dreidimensionale Anordnung der Tetraeder und bestimmt somit maßgeblich Größe und Form der Porenstruktur. Zudem ist die Oberfläche des kovalenten Gerüsts aufgrund der anionischen Ladung der Al-Atome mit Kationen versehen, die im gelösten Zustand (z.B. unter Anwesenheit von Wasser) leicht zugänglich und somit austauschbar sind. Der Ionenaustausch zielt darauf, die Fenstergröße des Zeolith-Käfigs durch den Austausch von Kationen, wie z.B. Na^+, K^+, Ca^{2+} oder Mg^{2+} zusätzlich zu beeinflussen.

Zu den industriell eingesetzten Zeolithe zählen Molekularsiebe des Typs A (auch bekannt als Linde Typ A, *LTA*). Als Zeolith A bezeichnet man Molekularsiebe mit einem Al/Si-Verhältnis von 1:1, deren Alumosilikat-Gitter mit unterschiedlichen Kationen ausgestattet sind. Die Tetraeder ordnen sich wie in Abbildung 7a dargestellt in Form von Sodalithkäfigen an, wobei Si- und Al-Atome abwechselnd durch Sauerstoffatome verbunden sind. Durch die Verknüpfung von acht Sodalithkäfigen entsteht die sogenannte Einheitszelle (Abbildung 7b), in deren Zentrum ein neuer Käfig (α-Käfig) geschaffen wird. In diesen Käfig können nur Moleküle gelangen und adsorbiert werden, deren Durchmesser kleiner als der Öffnungsdurchmesser ist.

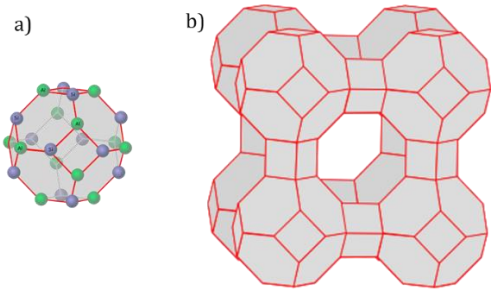


Abbildung 7: Sodalithkäfig (a) und *α*-Käfig (b) eines Zeolith A

Die Fenstergröße des *α*-Käfigs von Typ A Zeolithen durch gezielten Ionenaustausch modifiziert werden. Durch die synthesebedingte Zugabe von Natronlauge

enthalten Typ A Zeolithe nach der Herstellung ausschließlich Na^+-Kationen. Das Alumosilikat-Gitter des NaA-Zeolithen bildet hierbei einen *α*-Käfig mit einer Ringöffnung von 4 Å [60]. Werden nun die Na^+-Ionen durch größere K^+-Ionen ersetzt, verringert sich der Fensterdurchmesser der Einheitszelle auf 3 Å [61]. Substituiert man stattdessen die Na^+-Kationen durch Ca^{2+}-Kationen, reduziert sich die Anzahl an Kationen, die für den Ladungsausgleich im Kristallgitter notwendig sind. Daraus folgt, dass sämtliche Ionen in den Flächen des Sodalithkäfigs Platz finden, ohne den *α*-Käfig zu verengen: der Fensterdurchmesser der CaA-Zeolithen vergrößert sich daher auf 5 Å [62]. Durch ihre charakteristische Ringöffnungen werden ionenausgetauschten Typ A Molekularsiebe häufig auch als Zeolith 3A (K^+), 4A (Na^+) und 5A (Ca^{2+}) bezeichnet.

Die adsorptive Trennwirkung von Zeolithen lässt sich anhand von drei Mechanismen begründen. Der erste Effekt ist auf die molekulare Siebwirkung der Gitterstruktur zurückzuführen. Die erzeugten Poren liegen oftmals im Bereich molekularer Dimensionen, weswegen nur Moleküle in die *α*-Käfige gelangen können, die kleiner als die Porenöffnungen sind. Dieser Mechanismus kommt insbesondere bei der Auftrennung von linearen und verzweigten Kohlenwasserstoffen zum Tragen [63]. Beim zweiten Mechanismus ist die Stofftrennung das Resultat von kinetischen Effekten. Eine Komponente mit weit höherer Adsorptionskinetik reichert sich schneller im Zeolithen an als die übrigen Komponenten des Stoffgemisches. Durch eine gezielte Verschaltung von Adsorptions- und Desorptionszyklen, wie z.B. in einem Druckwechseladsorptionsprozess, lassen sich somit auch Substanzen trennen, deren Molekülgrößen für eine sterische Selektivität zu ähnlich sind. Technische Beispiele sind die Auftrennung von Xylol-Isomeren sowie die adsorptive Luftzerlegung [49]. Als letzter Mechanismus ist der Gleichgewichtseffekt zu nennen, bei dem die Stofftrennung auf große Kapazitätsunterschiede zwischen den Adsorptiven zurückzuführen ist. Diese Kapazitätsunterschiede resultieren oftmals aus Dipol- bzw. Quadrupol-Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Zeolith und können anhand der Adsorptionsisothermen der Einzelkomponenten abgeleitet werden. Dieser Effekt ist beim Einsatz von Zeolithen als Trocknungsmittel dominierend (Dipolwechselwirkung), spielt jedoch auch bei der Abtrennung von Stickstoff aus Luft (größeres Quadrupolmoment als Sauerstoff) eine signifikante Rolle [60].

2.3 Eigenschaften der Adsorptive

2.3.1 Auswahl der Adsorptive

Damit aus Unterschieden im Adsorptionsverhalten auf sterische Selektivitätseffekte geschlossen werden kann, wurde bei der Auswahl der Probemoleküle besonders auf die chemische Ähnlichkeit der Substanzen Wert gelegt. Aus diesem Grund wurde der Fokus der Experimente, neben Stickstoff als Standardadsorptiv, auf aliphatische Verbindungen gelegt. Aliphatische Verbindungen sind organische Stoffe, die ausschließlich aus Kohlen- und Wasserstoffatomen bestehen. Aliphaten können laut IUPAC-Definition sowohl gesättigt als auch ungesättigt sowie in verketteter, verzweigter oder zyklischer Form vorliegen, wobei eine klare Abgrenzung zu aromatischen Verbindungen, wie z.B. Benzol besteht [64]. Gesättigte Aliphate, d.h. Aliphate ohne Doppel- oder Dreifachbindung, werden gemeinhin als Alkane bezeichnet und sind, wie alle reinen Kohlenwasserstoffe, unpolare Moleküle. Daraus folgt, dass die Adsorption von Alkanen an der Oberfläche einer Aktivkohle maßgeblich von Van-der-Waals-Kräften beherrscht wird und weder Wasserstoffbrückenbindungen noch π-π*-Wechselwirkungen eine Rolle spielen [65].

Der kinetische Durchmesser des Adsorptivs ist ein weiteres wichtiges Kriterium für die Auswahl der Probemoleküle. Aus Sicht der Adsorption ist der kinetische Durchmesser eine charakteristische Dimension, um zu beurteilen, ob der effektive Porendurchmesser des Adsorbens eine selektive Abtrennung des Adsorptivs (wie in Abbildung 8 dargestellt) möglich macht [66]. In Tabelle 1 wurden ausgewählte kinetische Moleküldurchmesser aus dem „Handbuch der reinsten Gase“ zusammengetragen, wobei der Autor Helmut Schön explizit auf den orientierenden Charakter der Literaturwerte hinweist. Tatsächlich schwankt der ermittelte kritische Durchmesser je nach Art der Bestimmungsmethode erheblich, nicht zuletzt, weil die gelisteten Werte von kugelförmigen Molekülen ausgehen. In Kapitel 3 und Kapitel 5.1 dieser Arbeit wird daher die Modellierung von kritischen Molekülgrößen eingehend behandelt. Nach einer Übersicht der in der Literatur geläufigen Bestimmungsmethoden wird detailliert auf die methodische und mathematische Vorgehensweise eingegangen, die im Rahmen dieses Projektes zur Berechnung der kritischen Abmessungen von Probemolekülen eingesetzt wird.

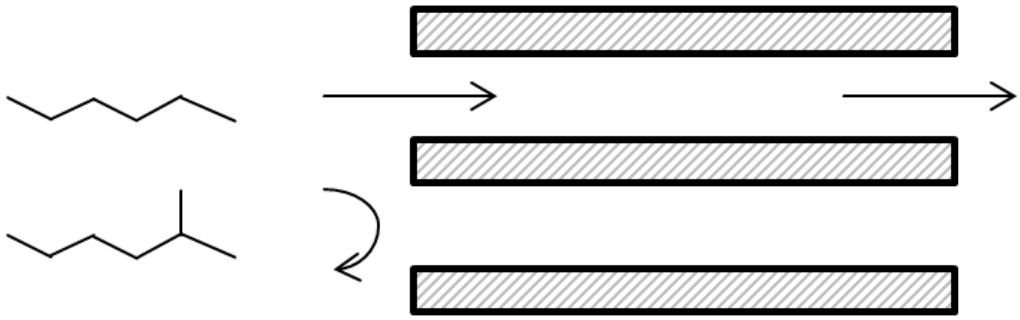


Abbildung 8: Schematische Skizze zur Selektivität

Tabelle 1: Kritische Moleküldurchmesser [66]

Substanz	d [Å]
Helium	2,0
Wasserstoff	2,4
Stickstoff	3,6
Methan	3,8
Argon	3,8
n-Hexan	4,8
Cyclohexan	6,1

Die Auswahl geeigneter Adsorptive orientierte sich zudem an den messtechnischen Rahmenbedingungen der volumetrischen Gleichgewichtsapparatur. Probemoleküle, die bei Umgebungsbedingungen im flüssigen Aggregatszustand vorliegen, müssen zunächst in die Dampfphase überführt werden. Die Temperatur, bei der diese Verdampfung stattfindet, darf dabei die Kopftemperatur der volumetrischen Messapparatur nicht übersteigen, um Kondensation im Systemvolumen zu vermeiden. Gleichzeitig muss der Sättigungsdampfdruck des Probemoleküls groß genug sein, um einerseits einen ausreichenden Druckgradienten zum Dosieren des Adsorptivs bereitzustellen sowie andererseits die Sensitivität der Drucksensoren nicht zu unterschreiten. Liegt der Sättigungsdampfdruck des Probemoleküls hingegen oberhalb des maximal einstellbaren Gleichgewichtsdrucks von ca. 1,2 bar, ist die Aufnahme einer vollständigen Isotherme nicht realisierbar. Diese Einschränkung lässt sich allenfalls umgehen, indem die Temperatur der Gleichgewichtsmessung reduziert wird, bis eine Kondensation des Adsorptivs innerhalb des zulässigen Druckbereiches eintritt. Um den Spezifikationen der eingesetzten Messgeräte (siehe Kapitel 4) zu

entsprechen, wurden in der vorliegenden Arbeit ausschließlich Moleküle verwendet, deren Siedepunkt bei Atmosphärendruck zwischen 0 und 100 °C liegt.

2.3.2 Eingesetzte Adsorptive

Stickstoff (N_2) ist ein nicht-brennbares, farb- und geruchloses Gas und bildet mit ca. 78 % den Hauptbestandteil der irdischen Atmosphäre. Stickstoff kommt in der Natur ausschließlich als zweiatomiges Molekül vor und gilt aufgrund seiner Dreifachbindung als äußerst reaktionsträge. Stickstoff wird daher vielfach als Inertgas eingesetzt. Darüber hinaus kondensiert Stickstoff unter Normaldruck bei einer Temperatur von – 196 °C (77 K) zu einer farblosen Flüssigkeit aus, welche sich als Kältemedium für kryogene Anwendungen eignet. Durch die kovalente Verknüpfung der N-Atome bildet die Elektronenhülle von Stickstoff ein ellipsenförmiges Molekül mit einem permanenten, jedoch relativ schwachen Quadrupolmoment von 0,31 Å³ [67]. In der Praxis wird Stickstoff dennoch häufig als kugelförmiges Molekül angenommen. Reinster Stickstoff wird heutzutage primär mittels kryogener Luftzerlegung nach dem Linde-Verfahren gewonnen; für Reinheitsgrade bis 99% kommen zudem Druckwechsel-adsorptionsanlagen zum Einsatz. Die Adsorption von Stickstoff bei 77 K wird maßgeblich zur physikalischen Charakterisierung von Adsorbentien verwendet. Die Attraktivität von Stickstoff als Referenzadsorptiv ist dadurch begründet, dass Stickstoff sowohl gasförmig (als Adsorptiv) als auch flüssig (als Kühlmedium) in den meisten Prüflaboren verfügbar ist. Durch die Auswertung einer einzelnen Stickstoffisotherme ist es möglich, Informationen zum gesamten Porenbereich zu erhalten. Als nachteilig ist jedoch zu werten, dass sämtliche Auswertungsansätze auf Modellen oder Vereinfachungen beruhen, die nur selten die tatsächliche Beschaffenheit von Poren und Adsorptiv berücksichtigen [68].

***n*-Hexan (C_6H_{14})** ist eine farblose, flüchtige Flüssigkeit und zählt zur Stoffgruppe der gesättigten Kohlenwasserstoffe, auch Alkane genannt. *n*-Hexan bezeichnet das unverzweigte Isomer der fünf Konstitutionsisomere von Hexan und besitzt daher den kleinsten Moleküldurchmesser. Wie die meisten höheren Alkane wird *n*-Hexan mittels fraktionierter Destillation aus Erdöl gewonnen. In der chemischen Industrie wird Hexan häufig als Lösungsmittel für Polymerisationen, als Extraktionsmittel für Öle und Fette oder als Verdünnungsmittel für Lacke und Klebstoffe eingesetzt. *n*-Hexan siedet unter Normaldruck bei 68,8 °C und zählt

somit zu den flüchtigen organischen Verbindungen (***v**olatile **o**rganic **c**ompound**s, VOCs***). In der Adsorptionstechnik hat sich das dipol- und π-bindungsfreie *n*-Hexan als eines von mehreren Referenzadsorptiven etabliert, um die Eignung von Adsorbentien zur Entfernung von VOCs aus Industrieabluft zu charakterisieren [69, 70]. Darüber hinaus finden sich in der Literatur zahlreiche Beispiele, in denen *n*-Hexan eingesetzt wurde, um die katalytische Leistungsfähigkeit von Zeolithen zur selektiven Isomerisierung von C_5-C_7 Alkanen zu untersuchen [71, 72].

Cyclohexan (C_6H_{12}) ist ein monozyklischer Vertreter aus der Stoffgruppe der Cycloalkane, der hauptsächlich als Lösungsmittel und Grundstoff für organische Synthesen (insbesondere zur Nylon-Produktion) genutzt wird [73]. Cyclohexan wird primär durch die Hydrierung von Benzol mit Raney-Nickel als Katalysator synthetisiert, kann jedoch auch aus Erdöl destilliert werden [74]. Im Gegensatz zum aromatischen Benzol, in dem die sp^2-hybridisierten Kohlenstoffatome ein planares Molekül bilden, ordnen sich die gesättigten C-Atome des Cyclohexanmoleküls in einer möglichst spannungsfreien, räumlichen Konformation an. Bei Raumtemperatur liegen Cyclohexanmoleküle überwiegend in der sog. Sesselkonformation vor, in der die Valenzwinkel annähernd dem Tetraederwinkel von 109,45 ° entsprechen. Der Siedepunkt von Cyclohexan unter Normaldruck liegt mit 80,7 °C höher als beim linearen *n*-Hexan. Gleichwohl ist Cyclohexan deutlich weniger schädlich für Umwelt und Gesundheit [75]. In der Adsorptionsforschung wird Cyclohexan häufig als Referenzadsorptiv gewählt, da es trotz seiner einfachen Ringstruktur Rückschlüsse auf das Adsorptionsverhalten von komplexeren zyklischen Substanzen ermöglicht [76].

2,2,4-Trimethylpentan (C_8H_{18}), häufig auch als ***iso*-Oktan** bezeichnet, ist eine farblose Flüssigkeit mit benzinartigem Geruch und zählt zur Gruppe der verzweigten Alkane. Von allen Oktan-Isomeren besitzt 2,2,4-Trimethylpentan mit 99 °C die niedrigste Siedetemperatur und liegt folglich innerhalb der in Kapitel 2.3.1 definierten Spezifikation. *iso*-Oktan wird seit 1927 als Referenzstoff zur Beurteilung der Klopffestigkeit von Ottokraftstoffen genutzt, wobei 2,2,4-Trimethylpentan per Definition die Oktanzahl 100 zugeordnet wird [77]. Zur Synthese von *iso*-Oktan wird als Ausgangstoff *iso*-Buten verwendet, welches entweder zur Alkylierung an *iso*-Butan genutzt oder über einen Dimerisierungsschritt zu *iso*-Oktan hydriert wird. Neben dem Einsatz als Kraftstoffzusatz wird *iso*-Oktan

hauptsächlich zur Herstellung von Polyethylen und Paraffin, als Lösungsmittel in der Lackindustrie sowie als Trägermatrix für petrochemische Analysen eingesetzt. In der Literatur wird *iso*-Oktan häufig in Zusammenhang mit der Adsorption von oder aus Kraftstoffkomponenten genannt [78, 79]. Zudem ist das *iso*-Oktan-Molekül durch die zwei zusätzlichen Methylgruppen am zweiten Atom der Kohlenstoffkette vergleichsweise sperrig, sodass es sich hervorragend als Sondenmolekül zur Charakterisierung von Molekularsieben eignet [80–82].

2,2-Dimethylpropan (C_5H_{12}), auch bekannt als **Neopentan**, ist ein Strukturisomer von Pentan und zugleich der einfachste Alkan mit einem quartären Kohlenstoffatom. Neopentan wird durch Methylierung von *tert*-Butylverbindungen synthetisiert. Anders als die zuvor aufgeführten Verbindungen liegt Neopentan unter Normalbedingungen als hochentzündliches Gas vor, der Siedepunkt wird mit 9,5 °C bei atmosphärischem Druck angegeben. Zudem unterscheidet sich Neopentan durch sein Kristallisationsverhalten deutlich; unterhalb seines Schmelzpunktes (– 16,6 °C) liegt das nahezu kugelförmige Neopentan zunächst in einem mesomorphen Zustand vor, in dem die Moleküle frei innerhalb ihres festen Kristallgitters rotieren können. Man spricht auch von plastischer Kristallinität, die im Fall von Neopentan bei - 132,7 °C in eine rein kristalline Form übergeht [83]. In der Industrie und der organischen Chemie wird reines Neopentan nur selten eingesetzt (z.B. als Standard für NMR-spektroskopische Untersuchungen). Bei der Charakterisierung von Adsorbentien ermöglicht es dank seiner Molekülstruktur die Anwendung zahlreicher Auswertungsmethoden, die ein kugelförmiges Adsorptiv voraussetzen. Die Adsorption von Neopentan ist Gegenstand verschiedener Veröffentlichungen [84].

Tetrachlormethan (CCl_4) ist der einfachste Vertreter aus der Reihe der Chloralkane, bei dem alle Wasserstoffatome durch Chloratome substituiert wurden. Tetrachlormethan ist eine farblose, nicht brennbare und giftige Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 76,7 °C bei Normaldruck. Tetrachlormethan wurde in der Vergangenheit hauptsächlich für die Herstellung von Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKW) sowie als Kühlmedium, Löschmittel oder Insektizid genutzt. In der Aktivkohleproduktion zählte die CCl_4-Aktivität (CCl_4-Beladung bei $p/p_0 = 0{,}275$) lange als Kenngröße für den Aktivierungsgrad der Kohle [85]. Seit der Ratifizierung des Montrealer Protokolls von 1989 über Stoffe, die zu einem

Abbau der Ozonschicht führen, wird die Verwendung von CCl_4 in Deutschland nur noch zu Forschungszwecken gestattet, sodass das toxische und umweltgiftige Tetrachlormethan nach und nach durch *n*-Butan als neues Referenzadsorptiv substituiert wurde [86]. Aufgrund seiner nahezu kugelförmigen Molekülstruktur wurde die Adsorption von Tetrachlormethan als Probemolekül nach wie vor in zahlreichen Forschungsarbeiten studiert [35, 87, 88].

2.4 Theorien der Mikroporenanalyse

Um die nanoporöse Struktur von Adsorbentien quantitativ zu beschreiben, wird in der Regel auf drei Arten von makroskopischen Parametern zurückgegriffen. Als ***innere Oberfläche*** bezeichnet man die Ausdehnung der Grenzfläche zwischen Feststoffmatrix und Porenvolumen, an der die Adsorption stattfindet. Das ***Porenvolumen*** beschreibt die Größe des Raumes, in dem das Adsorbat gebunden werden kann. Die Verteilung des Porenvolumens in Abhängigkeit von der Porengröße wird ***Porengrößenverteilung*** bezeichnet [89].

In den vergangenen zwanzig Jahren hat sich das wissenschaftliche Verständnis für Sorptionsprozesse in Mikroporen enorm vergrößert. Dieser Fortschritt hängt in erster Linie zusammen mit der Implementierung der Dichtefunktionaltheorie für inhomogene Fluide (Nicht-lokale Dichtefunktionaltheorie, NLDFT) und dem Einsatz von großkanonischen Monte-Carlo-Simulationen (GCMC) zur Interpretation der volumetrisch erfassten Sorptionsisothermen. Im Gegensatz zu den makroskopischen, thermodynamischen Annahmen klassischer Auswertungstheorien, nutzen die molekularen Ansätze Methoden der statistischen Mechanik, um die spezifische Verteilung der adsorbierten Moleküle innerhalb des Porengefüges zu berechnen [90].

Da bei der Diskussion der erzielten Messergebnisse wiederholt auf Methoden zur Interpretation der Isotherme zurückgegriffen wird, werden in diesem Kapitel die Grundlagen einiger Theorien zur Porenanalyse erörtert. Neben den oben erwähnten NLDFT- und GCMC-Methoden werden einige der wichtigsten klassischen Ansätze der Mikroporenanalyse erläutert, wie z.B. die Gurvich-Regel, die α_s-Methode oder die Theorie der Mikroporenfüllung von Dubinin. Methoden zur Beschreibung von Kapillarkondensationseffekten in Mesoporen, wie beispielsweise die BJH-Methode, finden in dieser Arbeit keine Anwendung. Für eine ausführliche Beschreibung dieser Methoden sei auf [89] verwiesen.

2.4.1 Gesamtporenvolumen nach Gurvich (Gurvich-Regel)

Das Gesamtporenvolumen nach Gurvich, auch bekannt als Gurvich-Regel, bezeichnet eine der einfachsten Interpretationen von Reinstoffisothermen. Im Jahr 1915 stellte Gurvich die Hypothese auf, dass bei Erreichen des Sättigungszustandes $(p/p_0 \rightarrow 1)$ nur eine vernachlässigbare Menge an Adsorptiv in der Gasphase vorliegt und das Porensystem somit vollständig mit einer homogenen,

flüssigen Adsorbatphase gefüllt ist [91]. Weist eine Adsorptionsisotherme ein erkennbares Plateau auf – wie z.B. im Fall von Typ I Isothermen – so errechnet sich das Volumen des Porensystems V_p gemäß Formel (7) als Produkt aus adsorbierter Stoffmenge und molarem Volumen bezogen auf die Flüssigkeitsdichte des Adsorptivs bei Adsorptionstemperatur.

$$V_p = \frac{N_{ads} \cdot M}{\rho_l} \tag{7}$$

Da experimentelle Isothermen häufig von der ideellen IUPAC-Klassifizierung abweichen und die gemessenen Adsorptionskapazitäten besonders im Relativdruckbereich nahe $p/p_0 = 1$ durch makroskopische Effekte (z.B. Adsorption an der externen Partikeloberfläche oder Kondensation im Zwischenkornvolumen) zunehmen können, wird üblicherweise die Beladung bei einem leicht untersättigten Relativdruck $(p/p_0 = 0{,}95)$ ausgewertet [6, 92, 93].

Aus der Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von verschiedenen flüssigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffen an mesoporösen Silicagelen geht hervor, dass die Anwendung der Gurvich-Regel unabhängig vom eingesetzten Adsorptiv zu identischen Porenvolumina führt [94]. Obwohl die Studie die Annahmen hinter der Gurvich-Regel zunächst zu bestätigen scheint, zeichnet sich für mikroporöse Adsorbentien ein anderes Bild ab, da sich die Adsorptivmoleküle aufgrund des begrenzten Abstands der Porenwände nicht zwingend wie in einer Flüssigkeit anordnen. In der Literatur wird bei der Befüllung von Mikroporen zwischen zwei Adsorptionsmechanismen unterschieden [95]. In Poren, deren Größe d_p in etwa der ein- bis dreifachen Größe σ des Adsorptivmoleküls entspricht, interagieren die Adsorbatmolekülen primär mit den aktiven Zentren der Porenwände. Wechselwirkungen zwischen Adsorbatmolekülen sind wegen der begrenzten Platzverhältnisse selten und spielen aufgrund der überwiegenden Wechselwirkungen mit der Oberfläche nur eine sekundäre Rolle. In größeren Mikroporen beginnt die Adsorption mit der Bildung eines Adsorbatfilms an den Porenoberflächen. Die Befüllung der Poren erfolgt anschließend, indem weitere Adsorptivmoleküle in die Pore diffundieren und durch Wechselwirkung mit den bereits adsorbierten Molekülen die Adsorbatphase erweitern.

Studien des Packungsverhaltens kugelförmiger Moleküle in Schlitz- und Zylinderporen belegen, dass die Anordnung der Moleküle einen erheblichen Einfluss auf

die Dichte des Adsorptivs ausübt [92, 96]. Je nach Form und Größe der Pore bzw. der Adsorptivmoleküle kommt es daher vor, dass sich die Anordnung in Poren, wie in Abbildung 9 dargestellt, von der Anordnung in flüssiger Phase unterscheidet. Erst ab einer Porengröße d_p, die größer als der dreifachen Molekülduchmesser σ sind, nimmt der Einfluss der Molekülanordnung auf die Packungsdichte eine untergeordnete Rolle ein [92].

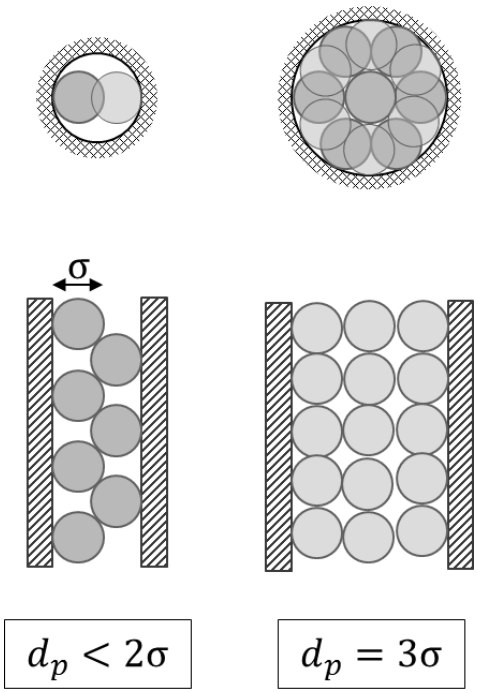


Abbildung 9: Packungsdichte in einer zylindrischen Pore

Im Vergleich zu anderen Auswertungsmethoden bedarf die Gurvich-Regel weder der Vorgabe einer eindeutigen Porengeometrie noch einer Beschreibung des Adsorptionsprozesses. Aus diesem Grund ist die Gurvich-Regel für die Abschätzung der Gesamtporosität eines Adsorbens gut geeignet. Zudem ist die Vorstellung einer konstanten Flüssigkeitsdichte des Adsorptivs, trotz aller aufgeführter Einschränkungen, eine grundlegende Annahme der meisten klassischen Porenanalysemodelle [89]. Die Dichte des Adsorbats wird immer dann benötigt, wenn der adsorbierten Stoffmenge ein eindeutiges Porenvolumen zugeordnet werden soll. Hierfür wird in der Regel dieselbe (Flüssigkeits-)dichte wie bei der Gurvich-Regel verwendet, was insbesondere dann kritisch zu betrachten ist, wenn das Modell speziell zur Analyse des Mikroporenbereichs $\left(d_p < 4\,\sigma\right)$ konzipiert wurde – wie zum Beispiel bei der α_s-Methode oder der DR-Methode [97].

2.4.2 Mikroporenanalyse durch Isothermenvergleich (α_s-Methode)

Die α_s-Methode beschreibt eine empirische Analysemethode für mikroporöse Adsorbentien, bei der die Isothermen des Adsorbens und eines unporösen Referenzmaterials mit vergleichbaren Eigenschaften gegenübergestellt werden. Die α_s-Methode stellt eine Weiterentwicklung des *t*-plots von Lippens und de Boer dar [14], die das Konzept der mittleren statistischen Schichtdicke (*t)* als Verhältnis aus Beladung ($V_{A.ref}$) und spezifischer Oberfläche (A_{ref}) des Referenzmaterials einführten, vgl. Formel (8).

$$t\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{V_{A,ref}\left(\frac{p}{p_0}\right)}{A_{ref}} \tag{8}$$

Die *t*-Methode basiert auf der Annahme, dass an der inneren Oberfläche eines mikroporösen Adsorbens die gleichen Adsorptionsmechanismen greifen wie an der freien Grenzschicht des unporösen Referenzmaterials. Stellt man die experimentelle ermittelte Beladung um zu einer Funktion der mittleren statistischen Schichtdicke

$n_{ads} = f\left(t\left(\frac{p}{p_0}\right)\right)$, so entspricht die primäre Steigung dieses *t*-plots einem Proportionalitätsfaktor zwischen der spezifischen Oberfläche des Referenzmaterials und der inneren Oberfläche des Adsorbens. Der Nachteil der *t*-Methode liegt darin, dass die spezifische Oberfläche des Referenzmaterials nur indirekt ermittelt bzw. mit Hilfe der BET-Theorie [12] aus der Referenzisotherme abgeleitet wird[98, 99].

Die α_s-Methode umgeht die Einschränkungen der *t*-Methode, indem auf die Ermittlung einer Monoschichtbeladung für das Referenzmaterial verzichtet wird und stattdessen die Gleichgewichtsbeladung bei einem vordefinierten Relativdruck verwendet wird [100]. Als Referenzpunkt hat sich hierbei die Beladung bei einem Relativdruck

$p/p_0 = 0{,}4$ durchgesetzt; die entsprechend dimensionslose α_s-Referenzkurve wird gemäß Formel (9) berechnet.

$$\alpha_s\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{V_{A,ref}\left(\frac{p}{p_0}\right)}{V_{A,ref}(0{,}4)} \tag{9}$$

Die α_s-Kurve des Adsorbens errechnet sich durch Umstellen der experimentellen Isotherme zu einer Funktion $V_A = f(\alpha_s)$. Die α_s-Kurve kann dabei, je nach Klassifizierung der zugrundeliegenden Isotherme, unterschiedliche Verläufe annehmen, die in Abbildung 10 schematisch dargestellt sind [15].

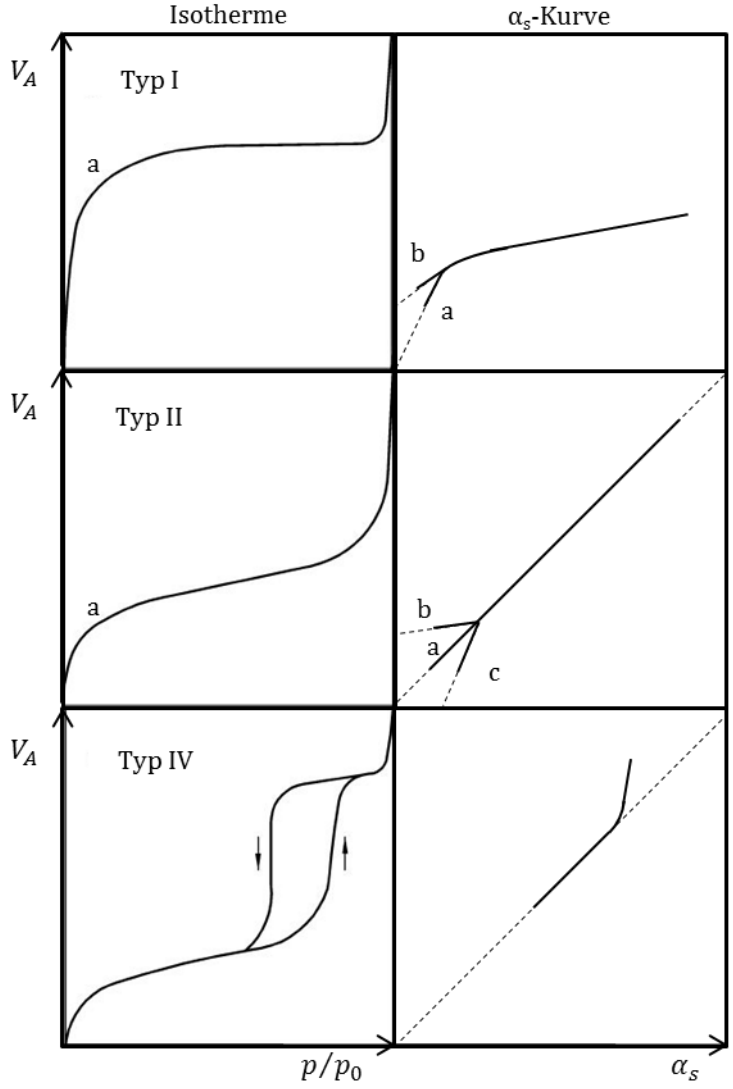


Abbildung 10: Klassifizierung der α_s-Kurvenverläufe

Die α_s-Kurve einer Typ I Isotherme – charakteristisch für mikroporöse Adsorbentien – ist gekennzeichnet durch zwei lineare Abschnitte mit unterschiedlicher Steigung. Der untere Abschnitt kennzeichnet dabei die Mikroporenfüllung, bei der die Beladung des Adsorbens um ein Vielfaches größer ist als die des unporösen Referenzmaterials. Der abknickende Teilbereich bei hohen α_s-Werten weist hingegen auf die sekundäre und vergleichsweise schwächere Mehrschichtadsorption in den Meso- und Makroporen des Materials hin.

Ähnliches beobachtet man für unporöse (Typ II) oder mesoporöse (Typ IV) Materialien. Hier deutet der konstante lineare Anstieg auf eine Mehrschichtadsorption hin, die nicht durch gegenüberliegende Porenwände von Mikroporen beeinträchtigt wird. Die ansteigende Abweichung der α_s-Kurve des Typs IV ist darüber hinaus die Folge von Kapillarkondensation, welche ausschließlich innerhalb von mesoporösen Strukturen auftritt.

Sofern sich der primäre lineare Abschnitt der Kurven durch den Ursprung extrapolieren lässt, kann die innere Oberfläche des Adsorbens A_{α_s} aus der Steigung m_{α_s} und der Oberfläche des Referenzmaterials A_{ref} gemäß Formel (10) ermittelt werden.

$$A_{\alpha_s} = \frac{A_{ref}}{V_{A,ref}(0{,}4)} \times m_{\alpha_s} \tag{10}$$

Im Fall einer α_s-Kurve des Typs I lässt sich darüber hinaus der lineare Abschnitt der Mehrschichtadsorption auf die Ordinatenachse extrapolieren. Der Achsenabschnitt $V_{a,mic}$ entspricht dabei jener Stoffmenge, die in den Mikroporen adsorbiert wurde und über Formel (11) einen Rückschluss auf das Mikroporenvolumen $V_{p,mic}$ ermöglicht.

$$V_{p,mic} = \frac{V_{A,mic} \times \mathrm{M}}{\rho} \tag{11}$$

Der Term ρ entspricht dabei einer mittleren Dichte des adsorbierten Stoffes in den Mikroporen, die analog zu den Annahmen der Gurvich-Regel mit der Dichte des flüssigen Adsorptivs bei Adsorptionstemperatur gleichgesetzt wird.

Für den Fall, dass eine Extrapolation der α_s-Kurve nicht durch den Ursprung führt, sind zwei hypothetische Szenarien denkbar. Die Kurvenverläufe II(b) und II(c) in Abbildung 10 weisen darauf hin, dass die Adsorption in der Monoschicht mit anderen Wechselwirkungen erfolgt als beim Referenzmaterial, wohingegen die Ausbildung der darüber liegenden Sorptionsschichten durchaus vergleichbar ist. Die abweichende Monoschichtadsorption ist in der Regel dadurch bedingt, dass Adsorbens und Referenzmaterial leicht unterschiedliche Oberflächenstrukturen besitzen, wodurch es zu stärkeren (II(b)) oder schwächeren (II(c)) Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorptiv kommen kann. Der α_s-Verlauf in I(b)

zeugt ebenfalls von einer stärkeren Bindungswechselwirkung an der Grenzschicht des Adsorbens. Diese Abweichung wird auf das Vorhandensein von Ultramikroporen (< 0,7 nm) zurückgeführt, in denen Adsorptivmoleküle mit mehreren Porenwänden stärkere Wechselwirkungen eingehen.

Durch den Verzicht auf ein konkretes Modell zur Beschreibung des Adsorptionsmechanismus beschränkt sich die Anwendung der α_s-Methode nicht auf Isothermen eines bestimmten Adsorptivs wie z.B. Stickstoff, sodass prinzipiell die verschiedenen Stadien der Mikroporenfüllung anhand von unterschiedlichen Adsorptiven untersucht werden können. Wichtig ist in diesem Fall, dass für jedes Adsorptiv eine entsprechende Standardisotherme am Referenzmaterial zur Verfügung steht.

2.4.3 Theorie der Mikroporenfüllung (DR/DA-Methode)

Zur Beschreibung der Adsorption von reinen Gasen in mikroporösen Stoffen eignen sich besonders Adsorptionsmodelle, die aus der Potentialtheorie von Polanyi abgeleitet werden können [101]. Nach Polanyi besitzt jedes Adsorbens ein für die Adsorption verantwortliches Potential. Das Adsorptionspotential ist die charakteristische Größe des Adsorbens/Adsorbat-Systems und entspricht der Verringerung der freien Energie durch die Adsorption.

$$A = R * T * \ln\left(\frac{p_0}{p}\right) \tag{12}$$

Im Fall von Mikroporen entsteht wegen den geringen Porenabmessungen gegenüber freien Oberflächen ein stärkeres Kraftfeld, wodurch die Modellvorstellung eines sich füllenden Mikroporenvolumens verfolgt wird. In der Literatur ist die Potentialtheorie als „theory of volume filling of micropores“ (TVFM) und die Berechnungsmodelle als DR-(Dubinin-Radushkevich) bzw. DA- (Dubinin-Astakov) Methode bekannt. [102].

Für ein gegebenes Gas-Feststoff-System kann das Adsorptionspotential empirisch durch Messung der Isothermen bestimmt werden. Beide Methoden – DR und DA –sind sich in ihrer mathematischen Beschreibung sehr ähnlich und unterscheiden sich formal um den in Formel (13) ersichtlichen Exponenten *n*. Die DR-Methode verwendet $n = 2$, während die Methode von Dubinin und Astakhov eine verallgemeinerte Form des ursprünglich entwickelten Modells von Dubinin und Radushkevich darstellt.

$$V = V_0 * \exp\left[-\left(\frac{A}{E_A}\right)^n\right] \quad (13)$$

Das vom Adsorbat bei einem vorgegebenen Druck innerhalb des Gesamtmikroporenvolumens V_0 ausgefüllte Partialvolumen V ist eine exponentielle Funktion des Verhältnisses aus dem Adsorptionspotential A und der charakteristischen Energie E_A. Der Exponent n dieses Verhältnisses bietet nach Dubinin erweiterte Analysemöglichkeiten im Bereich der heterogenen Mikroporen [102].

Aus der Theorie der Mikroporenfüllung resultiert, dass die Adsorptionskapazität durch das Gesamtmikroporenvolumen begrenz ist. Es ergibt sich eine nicht lineare Isotherme, deren Verlauf vom Porenfüllungsgrad V/V_0 abhängig ist. Nach Dubinin ist die Gültigkeit der TVFM auf Porenfüllungsgrade höher als 0,15 begrenzt [103]. In einer 2001 von der Universität Freiburg veröffentlichen Dissertation [104] wird der speziell für die Gültigkeit der DA- und DR-Methode theoretisch begründbare Bereich noch enger angegeben. Der Porenfüllungsgrad liegt demnach in den Grenzen $0{,}2 < V/V_0 < 0{,}8$. Im relativen Druckbereich zwischen 10^{-5} und 10^{-1} führt die Linearisierung beider Modelle dennoch bei vielen mikroporösen Stoffen zu einer Geraden (DR-Plot bzw. DA-Plot), aus deren Ordinatenabschnitt das Mikroporenvolumen V_0 berechnet werden kann. Aus der Steigung dieser Geraden ist die charakteristische Energie zugänglich.

$$\log_{10}(V) = \log_{10}(V_0) - D * \log_{10}{}^n\left(\frac{p_0}{p}\right) \quad (14)$$

$$D = 2{,}303^{n-1} * \left(\frac{R * T}{E}\right)^n$$

Das Adsorptionspotential und die charakteristische Energie sind in Formel (14) zum Parameter *D* zusammengefasst worden. Im Fall der DR-Methode ist $n = 2$ einzusetzen. Die DA-Gleichung ist eine generalisierte Beziehung zur Beschreibung des mikroporösen Volumens. Im Wesentlichen geht die DA-Beziehung stärker auf die Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen und der Porenoberfläche ein. Da es sich bei der DA-Methode um eine Dreiparametergleichung handelt, muss die Gleichung für optimale Ergebnisse nicht nur an die experimentellen Daten angepasst werden, sondern auch die Summe der kleinsten Fehlerquadrate für ein n_{opt} berechnet werden [105]. Dies gelingt über die Variation des Parameters n über einen nicht ganzzahligen Bereich zwischen $1 \leq n \leq 3$.

2.4.4 Molekulare Computersimulationen (NLDFT/GCMC)

Dank der Verfügbarkeit immer leistungsfähigerer Computer werden seit einigen Jahren zunehmend molekulare Simulationstechniken eingesetzt, die auf Grundlage der Dichtefunktionaltheorie (DFT) einen Rückschluss auf die Porengrößenverteilung des untersuchten Adsorbens ermöglichen. Die Dichtefunktionaltheorie beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung des quantenmechanischen Grundzustandes von Mehrelektronensystemen, mit dem sowohl die Wechselwirkungspotentiale zwischen Fluidmolekülen als auch die Kräfte zwischen Fluiden und Festkörpern berechnet werden können. Wendet man die Dichtefunktionaltheorie auf ein computergeneriertes Strukturmodell an, welches die gleichen statistischen Eigenschaften wie das reale Material aufweist, lässt sich anhand der Dichteverteilung im thermodynamischen Gleichgewicht für jede Porenweite eine theoretische Isotherme simulieren.

In den frühen Arbeiten von Seaton et al. [21] und Lastoskie et al.[20] wird die DFT erstmalig zur Charakterisierung von Aktivkohlen genutzt. Die Poren der Aktivkohle werden darin als halbunendlich ausgedehnte Schlitze mit der Weite H modelliert, deren planparallelen Graphitschichten durch einen Abstand von $\Delta = 3{,}35\text{Å}$ voneinander getrennt sind (vgl. Abbildung 11).

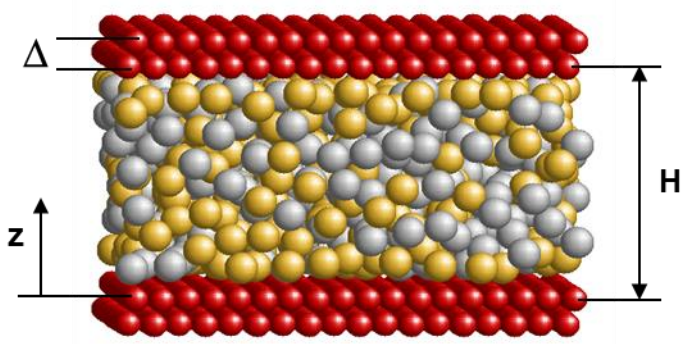


Abbildung 11: Definition der Schlitzporen

Die Fluid-Fluid Wechselwirkung wird durch das Lennard-Jones 12-6 Potential beschrieben.

$$\phi_{ff}(r) = 4 \cdot \epsilon_{ff} \cdot \left[\left(\frac{\sigma_{ff}}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ff}}{r}\right)^{6}\right] \qquad (15)$$

Für die Fest-Fluid-Wechselwirkung des Stickstoffs mit der Graphitoberfläche wird das 10-4-3 Potential von W.A. Steele verwendet.

$$\phi_{sf}(z) = 2\pi \cdot \epsilon_{sf} \cdot \rho_s \cdot \sigma_{sf}^2 \cdot \Delta\left[\frac{2}{5}\left(\frac{\sigma_{sf}}{z}\right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{sf}}{z}\right)^{4} - \frac{\sigma_{sf}^4}{3\Delta(z + 0{,}61\Delta)^3}\right] \quad (16)$$

Das Adsorbens selbst wird als steifer, inerter Festkörper betrachtet, dessen Feststoffteilchendichte im Fall von Graphit mit $\rho_s = 0{,}114\ \text{Å}^{-3}$ festgelegt ist. Für Stickstoff werden die Fluid-Fluid Wechselwirkungsparameter σ_{ff} und ϵ_{ff} so festgelegt, dass die Flüssigkeitsdichte und der Sättigungsdruck von 1 atm für Stickstoff bei 77,347 K gut wiedergegeben werden. Die Fest-Fluid Potentialparameter σ_{sf} und ϵ_{sf} sind an experimentelle Daten für die Adsorption von Stickstoff an nichtporösem Kohlenstoff (Vulcan) bei 77,347 K angepasst.

Aufgrund des angenommen Schlitzporenmodells stehen die Fluidmoleküle in Wechselwirkung mit beiden gegenüberliegenden Porenwänden. Die Gesamtwechselwirkung wird daher ausgedrückt als:

$$V_{ext}(z) = \phi_{sf}(z) + \phi_{sf}(H - z) \quad (17)$$

Aus thermodynamischer Sicht wird bei jedem Adsorptionsexperiment das Fest-Flüssig-Gleichgewicht zwischen Adsorbens und Adsorptiv bei einer festgelegten Temperatur für eine Reihe an Gasdrücken bestimmt. Da es sich bei Poren um ein offenes System handelt, in dem die Dichte und damit auch die Anzahl der Moleküle nicht festgelegt ist, muss die Beschreibung im sog. großkanonischen Ensemble erfolgen, in dem neben dem Porenvolumen V_p und der Temperatur *T* auch das chemische Potential *μ* fest vorgegeben wird. Ausgangspunkt ist das großkanonische Potentialfunktional Ω:

$$\Omega[\rho_l(\vec{r})] = F[\rho_l(\vec{r})] - \int^{V_p} \rho_l(\vec{r}) \cdot \left(\mu - V_{ext}(\vec{r})\right) d\vec{r} \quad (18)$$

mit F als Term für die freie Helmholtz-Energie des Fluiden und ρ_l als lokale Fluiddichte an der Position $\vec{r}$. Die Dichteverteilung im thermodynamischen Gleichgewicht ergibt sich aus dem Minimum des großkanonischen Potentials.

$$\left.\frac{\partial\Omega[\rho_l(\vec{r})]}{\partial\rho_l(\vec{r})}\right|_{\rho_l=\rho_{l,eq}} = 0 \quad (19)$$

Um Gleichung (18) bzw. (19) lösen zu können, ist man gezwungen, auf verschiedene Approximationen zurückzugreifen. Die „Non-Local Density Functional

Theory“ (NLDFT) beschreibt eine solche approximierende Simulationsmethode. Im Rahmen einer Reihenentwicklung wird zunächst die freie Energie des Lennard-Jones Systems auf ein System harter Kugeln nach der WCA-Störungstheorie zurückgeführt. Weiterhin wird mit dem Tarazona-Modell eine empirische Gewichtungsfunktion eingeführt, die eine gute Wiedergabe von Simulationsergebnissen der Dichteverteilung und Oberflächenspannung von Hartkugel- und Lennard-Jones Systemen in der Nähe fester Oberflächen liefert (auch bekannt als „nonlocal density approximation“, daher NLDFT).

Im Gegensatz zur NLDFT verzichtet die Großkanonische Monte-Carlo Simulation (GCMC) auf Approximationen und simuliert den Gleichgewichtszustand des adsorbierten Fluiden auf der Basis einer nach Boltzmann verteilten Zufallsfolge molekularer Konfigurationen (MC-Methode). Bei fester Temperatur, konstantem Volumen und fixiertem chemischen Potential werden die Adsorptivmoleküle zufällig innerhalb einer virtuellen Pore platziert und solange bewegt, bis die thermodynamisch wahrscheinlichste Anordnung der Moleküle im Komplex aus Adsorbens und Adsorptiv erreicht ist.

In beiden Fällen kann das chemische Potential *μ* im großkanonischen Potential unter Verwendung einer thermischen Zustandsgleichung für Stickstoff als Funktion von Temperatur und Druck berechnet werden. Die Dichteverteilung $\rho_l(\vec{r})$ stellt sich damit als Funktion von Temperatur *T*, Druck *p* und Porenweite *H* dar.

$$\rho(T,p,H) = \frac{1}{H}\int_0^H \rho_l(z)dz \qquad (20)$$

Mit Hilfe der mittleren Fluiddichte $\rho(T,p,H)$ aus Formel (20) lässt sich somit für jede Porenweite H eine theoretische Gleichgewichtsisotherme simulieren, welche die druckabhängige Adsorptionskapazität eines hypothetischen Porensystems mit einer einzigen Porenweite abbildet. Indem die Porenweite in diskreten Schritten zwischen 3 und $3 \cdot 10^3$ Å variiert wird, erhält man so eine Schar an simulierten Isothermen, die zusammen den häufig auch als „kernel“ der DFT-Auswertung bezeichnet wird. Bei bekannter Porengrößenverteilung $f(H)$ ist es anhand dieses Kernels möglich, die Beladung des Adsorbens $N(T,p)$ durch Integration über das gesamte Porenweitenspektrum zu berechnen.

$$N(T,p) = \int_{H_{min}}^{H_{max}} f(H)\,\rho(T,p,H)\,dH \tag{21}$$

Im umgekehrten Fall kann die Porengrößenverteilung eines Adsorbens rekursiv aus dessen experimentellen Isothermendaten $N_{exp}(T,p)$ ermittelt werden. Hierzu wird der Kernel mit dem gewünschten Porenstrukturmodell für das untersuchte Adsorbens/Adsorptiv-System ausgewählt und die Porengrößenverteilung $f(H)$ so lange variiert, bis die Beladung des Adsorbens gemäß Formel (21) bestmöglich mit der experimentellen Isotherme übereinstimmt. In der Praxis wird zur Berechnung der Porengrößenverteilung ein geeigneter funktionaler Zusammenhang definiert, dessen Parameter an die Messdaten angepasst werden können [20]. Häufig wird hierfür die log-Normalverteilung aus Formel (22) verwendet.

$$f(H) = \sum_{i=1}^{m} \frac{\alpha_i}{w_p \cdot \gamma_i \cdot \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{[\ln H - \beta_i]^2}{2\gamma_i^2}\right) \tag{22}$$

Die Anzahl der Moden *m* sollte dabei so gewählt werden, dass die experimentellen Daten mit ausreichender Genauigkeit korreliert werden, ohne diese jedoch überanzupassen (Overfitting). Die numerische Auswertung stellt dabei ein sog. „ill-posed problem“ dar, wodurch bei einer endlichen Anzahl an Messpunkten mehr als eine Lösung existiert. Das Ergebnis hängt somit stark von der Genauigkeit der Messwerte ab.

Bei der Interpretation der erzielten Porengrößenverteilung ist stets darauf zu achten, welche Vereinfachungen bei der Anwendung der DFT-Theorie angenommen wurden. Einerseits dienen die verwendeten Lennard-Jones Potentiale ausschließlich dazu, Abstoßungs- und Dispersionswechselwirkungen zwischen Oberflächen- und Fluidteilchen zu quantifizieren. Sonstige Wechselwirkungen, wie zum Beispiel induzierte Dipol- oder Quadrupoleffekte, werden dabei vernachlässigt [106].

Darüber hinaus stellt die Modellvorstellung von einheitlichen, schlitzförmigen Poren eine übermäßige Vereinfachung der komplexen Porenstruktur von Aktivkohlen dar. In der Theorie lässt sich die DFT-Methode auch auf weitere Geometrien (vgl. Kapitel 3.1) ausweiten [8, 29]. In der Software des verwendeten BELSORP-max stehen für die Auswertung ausschließlich das Schlitz- und das Zylinderporenmodell zur Verfügung.

Die Oberfläche der Aktivkohle wird zudem als eine glatte, strukturlose Aneinanderreihung von C-Atomen idealisiert. In der Realität sind die Porenwände von Adsorbentien sowohl chemisch als auch geometrisch heterogen. Die Annahme glatter Oberflächen hat bei der NLDFT-Methode zur Folge, dass die simulierten Isothermen Stufen aufweisen, die auf den Übergang von einer Adsorbatschicht zur Nächsthöheren zurückzuführen sind. Dieser stufenförmige Verlauf der simulierten Kernel-Isothermen führt bei kohlenstoffhaltigen Adsorbentien mit breiter Porengrößenverteilung dazu, dass $N(T,p)$ im Bereich der Stufen nicht adäquat an die experimentelle Daten angepasst werden kann. Dies führt insbesondere bei Porengrößen unterhalb von 2 nm zu Ergebnissen, die signifikant von der Wahl der Auswertungsparameter abhängen [23, 24] oder durch künstliche Simulationsartefakte in der Porengrößenverteilung – z.B. Lücken bei 1 nm und 2 nm – gekennzeichnet sind [25, 26].

3 Modellierung

Bei der Probemolekülmethode wird die Porengrößenverteilung erzeugt, indem das ermittelte Porenvolumen eines Probemoleküls A von demjenigen des nächstgrößeren Probemoleküls B subtrahiert wird. Das Porenvolumeninkrement (dV_p) wird dann in einem Histogramm exakt dem Porengrößenbereich zwischen den Molekülgrößen von A und B zugeordnet. Dieses Vorgehen wird mit allen Probemolekülen, sortiert nach aufsteigender Molekülgröße, wiederholt. Für die Anwendung der Probemolekülmethode ist demnach die Definition von Poren- und Molekülgrößen von zentraler Bedeutung. In diesem Kapitel werden zunächst einige gängige Modelle zur Darstellung der Porengeometrie von Adsorbentien (insbesondere von Aktivkohlen) präsentiert. Anschließend folgt eine Einführung in verschiedene Methoden zur Modellierung der kritischen Abmessungen von Molekülen sowie eine detaillierte Beschreibung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Molekülgrößenberechnung.

3.1 Porenmodelle

Unter der Porosität eines Adsorbens versteht man grundsätzlich den freien Raum, der zwischen den Grenzflächen des Feststoffgerüsts zur Verfügung steht. In realen Systemen haben diese Zwischenräume in den seltensten Fällen eine regelmäßige geometrische Form, die sich anhand eines Radius oder einer Weite eindeutig beschreiben ließe. Aus diesem Grund greift man häufig auf Porenmodelle zurück, um die vielschichtige Morphologie der Adsorbentien durch eine definierte Geometrie zu veranschaulichen. Das Porenstrukturmodell stellt folglich auch eine grundlegende Annahme bei der Berechnung von Porengrößenverteilungen dar.

Bei der Modellierung der molekularen Fest-Fluid-Wechselwirkungen ist die Porengröße *H* definiert als Abstand der Atomzentren gegenüberliegender Porenwände. Aus anwendungstechnischer Perspektive ist jedoch die um den Atomradius der Oberflächenatome reduzierte, effektive Porenweite *w* interessanter. Die effektive Porenweite beschreibt die tatsächliche Öffnung einer Pore auf atomare Ebene und ist entscheidend für die Bestimmung, ob ein Probemolekül in das Innere der Pore gelangt oder an dessen Eingang adsorbiert. Der Unterschied zwischen beiden Porengrößen wird in Abbildung 12 schematisch

verdeutlicht. Im Folgenden wird daher, unabhängig vom betrachteten Porenmodell, immer auf die effektive Porenweite *w* verwiesen.

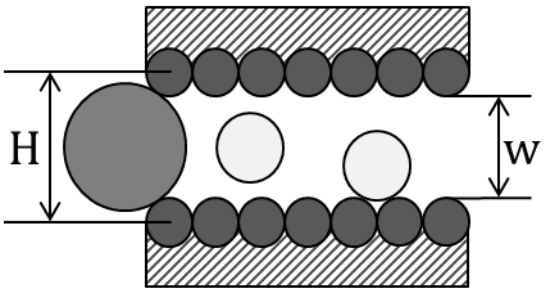


Abbildung 12: Schematische Definition der effektiven Porenweite für ein schlitzförmiges Porenmodell

Die Wahl eines geeigneten Porenstrukturmodells ist insbesondere für Aktivkohlen, in denen durch die Aktivierung eines natürlichen Rohstoffs ein chemisch und strukturell höchst komplexes Feststoffgerüst entstanden ist, entscheidend für die Qualität der erzielten Ergebnisse. Als Schlitzporen- und Zylinderporenmodelle bezeichnet man die zwei geläufigsten Konzepte zur Veranschaulichung von Porengeometrien. Beide Modelle werden von den meisten Forschern als hinreichend exakte Abbildung der Porenstruktur für weitergehende Berechnungen, wie z.B. der Dichteverteilung, betrachtet. Darüber hinaus finden sich bisweilen Autoren, deren berechneten Porengrößenverteilungen auf alternativen Porenstrukturmodellen basieren, wie z.B. recht- oder dreieckige Porengeometrien [107].

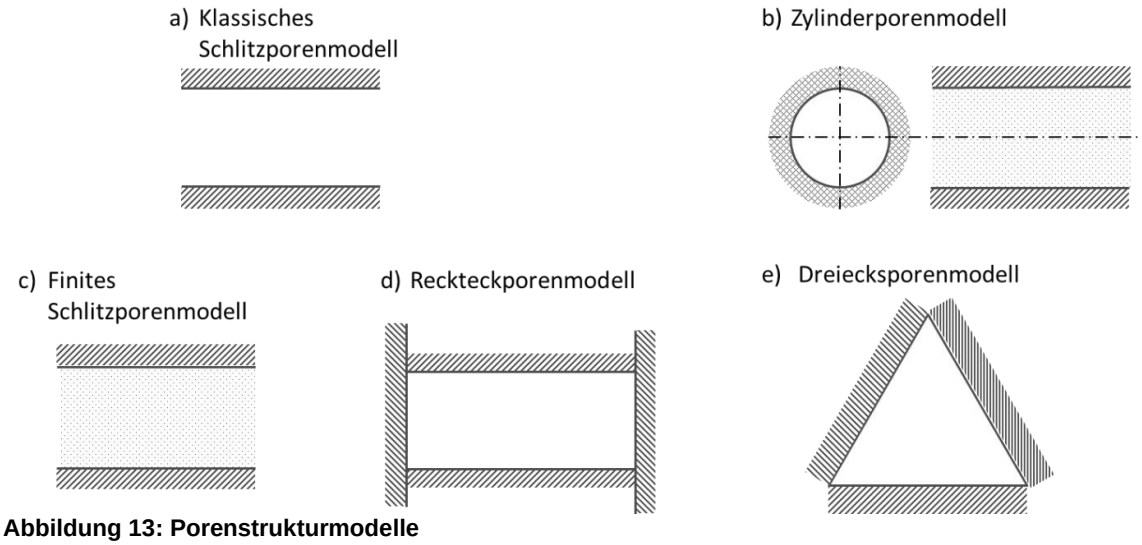


Abbildung 13: Porenstrukturmodelle

Das ***Schlitzporenmodell*** beschreibt die einfachste geometrische Abstraktion einer Porenstruktur. Die Porenwände werden als unendlich ausgedehnte, planparallele Platten behandelt, wodurch ein Porensystem aus eindimensionalen Schlitzen mit unterschiedlicher Porenweite entsteht. Das Schlitzporenmodell wird im Allgemeinen zur Darstellung von kohlenstoffbasierten Materialien genutzt, deren poröse Struktur durch graphenähnliche, energetisch gleichwertige Porenwände definiert wird [56]. Obwohl diese Vorstellung eine starke Vereinfachung der komplexen Aktivkohlenstruktur darstellt, findet das Schlitzporenmodell bis heute Anwendung bei der Berechnung der Porengrößenverteilung von Aktivkohlen mittels DFT- und GCMC-Methoden [108]. Die Größe von Schlitzporen wird üblicherweise über die eindimensionale Porenweite *w* (vgl. Abbildung 12) definiert.

Als ***Zylinderporenmodell*** bezeichnet man die Vorstellung einer zweidimensionalen Porengeometrie, welche ausschließlich aus gleichförmigen Zylindern besteht. Die Grundform der Porenöffnung wird in der Regel als kreisförmig angenommen, in seltenen Fällen wird auch eine elliptische Grundfläche verwendet. Das Zylinderporenmodell wurde 1951 erstmals von Barrett, Joyner und Halenda angewandt, um die Kapillarkondensation in Mesoporen über die Kelvin-Gleichung für eine mit Flüssigkeit benetzte zylindrische Pore zu beschreiben. Später wurde das Zylinderporenmodell im NLDFT-Modell implementiert, um die Richtigkeit der angenommenen Wechselwirkungsparameter anhand von mesoporösen MCM-41 Silicagelen zu verifizieren, die aus zylindrischen Kanälen in einer geordneten hexagonalen Struktur bestehen [108]. Das Zylinderporenmodell wird ebenfalls häufig zur Beschreibung der kristallinen Struktur von Zeolithen genutzt [109]. Die Ringöffnungen der α-Käfige werden dabei als kreisförmige Poren mit einheitlichem Radius idealisiert, wobei die Porentiefe ebenso wie der Durchmesser des freien Volumens innerhalb der Sodalithkäfige vernachlässigt wird. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Größe von zylindrischen Poren einheitlich über den effektiven Porendurchmesser d_p definiert.

Forschungen zur Optimierung der DFT-Methoden führen das ***finite Schlitzporenmodell*** [29] bzw. das ***Rechteckporenmodell*** [8] als Erweiterung des Schlitzporenmodells für Aktivkohlen ein. Im Gegensatz zum eindimensionalen Schlitzporenmodell, welches einzig den Abstand gegenüberliegender

Porenwände berücksichtigt, verwenden die finiten Porenmodelle einen zweiten Parameter (Porentiefe bzw. –breite), um die Abmessungen der Pore zu begrenzen. Hierdurch ergeben sich besonders im Überschneidungsbereich von zwei Porenwänden deutlich stärkere Abstoßungskräfte. Diese Änderungen des Standardschlitzporenmodells haben zur Folge, dass die finiten Porenmodelle eine energetische Heterogenität aufweisen, die das Vorhandensein von aktiven Zentren an der Kohlenoberfläche widerspiegelt. Durch eine solche Limitierung des Schlitzporenmodells konnten Jagiello et al. [8] die Übereinstimmung zwischen experimentellen und via DFT-Methoden simulierten N_2-Isothermen und somit die Qualität der erzielten Porengrößenberechnungen nachweislich steigern.

Das ***Dreiecksporenmodell*** von Azevedo et al. [107] beschreibt einen weiteren Ansatz für eine realistischere Darstellung der Aktivkohlestruktur. Ähnlich wie beim Schlitzporenmodell werden die Porenwände als planare, graphenähnliche Ebenen modelliert, wobei die Poren durch das Zusammenspiel von drei (statt zwei) Porenwänden gebildet werden. Das Modell leitet sich aus hochauflösenden TEM Aufnahmen von Aktivkohleoberflächen ab, auf denen neben einer ungeordneten Schlitzporenstruktur auch Adsorptionsplätze mit drei potenziellen Wechselwirkungswänden identifiziert wurden. Da die Adsorption in dreieckigen Poren stets mit stärkeren Wechselwirkungen und somit einer höheren Adsorptionsenthalpie verbunden ist, entsteht durch die Annahme koexistierenden Schlitz- und Dreiecksporen ein gemischtes Geometriemodell, welches überdies die energetische Heterogenität der Aktivkohle einbezieht. In ihren Studien untersuchten Azevedo et al. [28] die Auswirkungen eines dreieckigen bzw. gemischten Porenmodells auf die Charakterisierung von kontrolliert hergestellten Aktivkohlen mit identischem Rohstoff. Es stellte sich heraus, dass das Verhältnis von Schlitz- zu Dreiecksporen charakteristisch für den jeweiligen Aktivierungsgrad ist und zu einer deutlich verbesserten Anpassung von mittels GCMC simulierten und gemessenen N_2-Isothermen führte.

3.2 Molekülgrößenmodelle

3.2.1 Überblick verschiedener Bestimmungsmethoden

Die meisten Methoden zur Interpretation der Stickstoffisothermen basieren auf Annahmen zu Form und Größe der adsorbierten Moleküle. Das Modell von Brunauer, Emmett und Teller zur Ermittlung der inneren Oberfläche von Adsorbentien setzt beispielweise voraus, dass sich die Teilchen entsprechend einer hexagonal dichtesten Konfiguration an der Adsorbensoberfläche anordnen [12]. Die Moleküle werden als harte Kugeln modelliert, die mit genau einer Grenzfläche in Wechselwirkung stehen und dabei einen konstanten Platzbedarf (im Fall von Stickstoff: 16,2 Å²) benötigen. Betrachtet man die Adsorption in Mikroporen, wird ersichtlich, dass diese Annahmen aufgrund der begrenzten räumlichen Begebenheiten nicht immer zutreffen können. Die Molekülgröße, bzw. das Verhältnis von Molekül- zu Porengröße, ist in vielen Fällen entscheidend für die Diffusionsfähigkeit des Adsorptivs in das Porensystem. Für nicht-kugelförmige Adsorptive spielt zudem die geometrische Form und die räumliche Orientierung der Moleküle eine Rolle. Wird die Molekülgröße z.B. als Moleküldurchmesser angegeben, so stellt dies eine Annahme zur Form des Moleküls dar.

Die am häufigsten in der Literatur zitierte Molekülgröße ist der von Breck [110] eingeführte kinetische Durchmesser σ. Unter der Annahme kugelförmiger, unpolarer Probemoleküle bezeichnet σ den kleinstmöglichen Abstand zweier Moleküle, bei welchem das Lennard-Jones 12:6 Potential den Wert Null annimmt (vgl. Abbildung 14). Für Moleküle, die aufgrund ihrer Komplexität oder ihrer Kettenlänge nicht als kugelförmig eingestuft werden können, beschreibt der kinetische Durchmesser den Querschnitt eines als sphärozylindrisch angenommenen Moleküls.

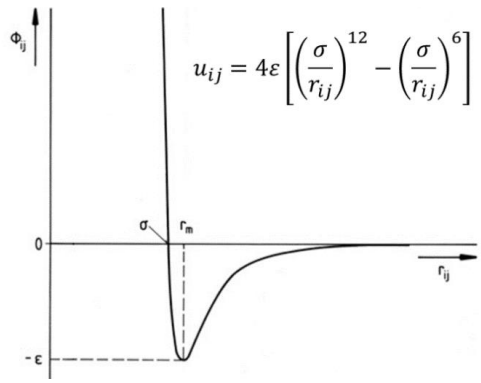


Abbildung 14: Lennard-Jones 12:6 Potential als Funktion des Atomabstands

Um die tatsächliche Molekülgeometrie adäquat zu berücksichtigen, wurde die Bestimmung der molekularen Abmessungen von Adsorptiven im Laufe der Jahre kontinuierlich weiterentwickelt. Frühe Ansätze wie der von Grubner et al. [111] nutzen ein starres Stäbchenmodell zur Modellierung des Adsorptivs und berechnen die Molekülgröße mit Hilfe von Van-der-Waals-Radien sowie tabellierten Bindungslängen und –winkeln. Webster et al. [36, 37] stellen fest, dass molekulare Größenausschlusseffekte nicht nur von der Größe, sondern ebenso von der Form des Moleküls abhängen. Auf Grundlage eines räumlichen Kalottenmodells und der semi-empirischen ZINDO-Methode berechnen sie die wahrscheinlichste dreidimensionale Molekülkonfiguration und leiten daraus die Abmessungen entlang der drei Achsen ab. Zusätzlich berücksichtigen Webster et al. das Zusammenwirken von Poren- und Molekülmodell durch die Einführung der kritischen Moleküldimensionen MIN-1 und MIN-2. Im Fall von Schlitzporen, welche im Modell als unendlich ausgedehnte planparallele Platten betrachtet werden, entscheidet MIN-1 als kleinstmöglicher Querschnitt des räumlichen Molekülmodells über die Porenzugänglichkeit. Für zweidimensionale Porenmodelle ist zusätzlich die zu MIN-1 senkrechte Dimension MIN-2 entscheidend für die Fähigkeit zur Diffusion in das Porensystem.

Ein ähnlicher Ansatz wurde von Gounaris et al. in Zusammenhang mit der sterischen Selektivität von Zeolithen verfolgt. Gounaris führte das Konzept eines molekularen Fußabdrucks („molecular footprint“) als zweidimensionale Projektion des räumlichen Molekülmodells ein. Je nachdem, welches geometrische Modell bei der Minimierung der projizierten x-y-Koordinaten zugrunde gelegt wurde, bezeichnen die molekularen Fußabdrücke die kleinstmögliche geometrische Figur (Kreis, Ellipse oder Rechteck), welche sämtliche Atome des Moleküls umschließt [112]. Die ermittelten molekularen Fußabdrücke wurden anschließend mit den aus kristallographischen Untersuchungen bekannten Abmessungen von 123 zeolithischen Strukturen abgeglichen und in einer theoretischen Studie auf ihre Zugänglichkeit hin überprüft [113].

3.2.2 Methodische Vorgehensweise

Im Rahmen dieser Promotion wurde auf Grundlage der oben aufgeführten Herangehensweisen eine eigene Methode zur Berechnung kritischer Molekülabmessungen entwickelt. Die Eigenentwicklung zielte darauf, einerseits die aufgelisteten Molekülgrößen überprüfen sowie andererseits die veröffentlichten Datensätze um weitere Probemoleküle erweitern zu können. Die Modellierung der Molekülgröße lässt sich prinzipiell durch zwei unabhängige Teilschritte beschreiben.

In einem ersten Schritt wird für jede Substanz die Molekülstruktur mit Hilfe der kommerziellen Software ChemBio3D (*PerkinElmer, Inc.*) erzeugt. Da bei der Visualisierung des Modells sowohl die Länge als auch der Winkel der kovalenten Bindungen frei eingestellt werden kann, wird für jedes Molekül zunächst die wahrscheinlichste Anordnung der Atome innerhalb der molekularen Struktur berechnet. Als Berechnungsgrundlage wird der molekularmechanische MM2-Ansatz gewählt, welcher primär zur Konformationsanalyse von Kohlenwasserstoffen und kleinen organischen Molekülen entwickelt wurde [114]. Unter dem Begriff Molekülmechanik versteht man eine empirische Methode zur Modellierung von Molekülstrukturen durch Potentialkraftfelder. Die atomaren Wechselwirkungen werden dabei durch klassische Zusammenhänge approximiert. Jedes Atom wird wie ein einzelnes Partikel behandelt, dessen Radius, Polarisierbarkeit und elektrische Ladung eindeutig definiert sind. Zudem werden kovalente Bindungen analog zum Hooke'schen Gesetz als mechanische Federn abstrahiert, wobei die Federausdehnung im Gleichgewichtszustand der bekannten Bindungslänge entspricht.

Die Summe aller atomaren Wechselwirkungen wird zu einer Potentialfunktion zusammengefasst. Das Potential setzt sich zum einen aus kovalenten Termen zusammen, welche die Bindungslängen sowie die Bindungs- und Torsionswinkel berücksichtigen, sowie zum anderen aus mehreren nicht-kovalenten Termen, mit denen u.a. Van-der-Waals- oder Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Atomen ohne chemische Bindung berechnet werden [115].

$$E = E_{bond} + E_{angle} + E_{tors} + E_{VdW} + E_{coul} + \cdots \qquad (23)$$

Durch Minimierung der potenziellen Gesamtenergie in Formel (23) erhält man die energetisch stabilste und somit wahrscheinlichste Atomanordnung innerhalb des betrachteten Moleküls. Die Koordinaten aller Atome dieser Molekülkonformation werden abschließend nach Excel exportiert und um den Van-der-Waals-Radius ergänzt für den nächsten Schritt als Matrix M (24) aufbereitet.

$$M = \left[\begin{array}{ccc|c} x_1 & y_1 & z_1 & r_1 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_i & y_i & z_i & r_i \end{array}\right] \tag{24}$$

Im zweiten Schritt der Modellierung wurde mit Hilfe der Software MATLAB (*The MathWorks, Inc*) ein Skript zur numerischen Berechnung der kleinstmöglichen Molekülgrößen erstellt. Das MATLAB-Skript ist 0 zu entnehmen. Der entwickelte Algorithmus zielt darauf, die zweidimensionale Projektion des räumlichen Molekülmodells durch verschiedene geometrische Grundfiguren zu beschreiben. Die Projektion des Moleküls wird hierbei als Schatten aller Atome in der x-y-Ebene verstanden. Die Größe dieser Projektion bzw. der einhüllenden Geometrie, welche alle projizierten Atome umschließt, hängt maßgeblich von der Ausrichtung des dreidimensionalen Molekülmodells im kartesischen Koordinatensystem ab. Da das Molekülmodell beliebig in ChemBio3D gedreht oder verschoben werden kann, bedarf es einer einheitlichen Vorgehensweise, um die Orientierung mit der kleinstmöglichen Projektion unabhängig von der Ausgangslage des Moleküls identifizieren zu können.

Der Lösungsansatz lässt sich exemplarisch anhand eines linearen Kohlenwasserstoffs, wie z.B. *n*-Hexan erläutern. Betrachtet man die kettenförmige Molekülgeometrie, so kann man mit hinreichender Sicherheit abschätzen, dass die kleinstmögliche Projektion des Moleküls in einer Ebene senkrecht zur aliphatischen Kette liegt. Die optimale Ausrichtung des Molekülmodells erhält man, indem das Molekülmodell so lange im Raum gedreht wird, bis alle C-Atome parallel zu z-Achse positioniert sind (vgl. Abbildung 16). Da die Identifizierung dieser optimalen Orientierung mit steigender Komplexität der Molekülstruktur immer schwieriger wird, wird die Problemstellung durch einen numerischen Ansatz adressiert.

Der Ablauf des entwickelten MATLAB-Algorithmus kann prinzipiell in zwei Abschnitte unterteilt werden. Im ersten Teilbereich wird das Molekül in einer dreifach verschalteten Schleifenstruktur um jede der drei Koordinatenachsen gedreht.

Das Molekül wird rotiert dabei zunächst einmal vollständig um die z-Achse. Anschließend wird das Modell um einen Schritt um die y-Achse gedreht und erneut sämtliche Drehschritte um die z-Achse durchlaufen. Sobald alle Rotationsschritte um die y-Achse erfolgt sind, werden die vorherigen zwei Rotationsverfahren für den nächsten Rotationsschritt um die x-Achse wiederholt. Durch diese Vorgehensweise wird sichergestellt, dass jede Molekülausrichtung im Rahmen der Genauigkeit, die durch die Drehweite je Schritt vorgegeben wird, mindestens einmal erreicht wird.

Der Berechnungsalgorithmus basiert auf einer Koordinatentransformation, bei der die Matrix $M(1:3)$ mit der Rotationsmatrix R in Formel (25) multipliziert wird.

$$R = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\Phi & -\sin\Phi \\ 0 & \sin\Phi & \cos\Phi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\Theta & 0 & \sin\Theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\Theta & 0 & \cos\Theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\Psi & -\sin\Psi & 0 \\ \sin\Psi & \cos\Psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (25)$$

Die Eulerwinkel Φ, Θ und Ψ werden dabei in n diskreten Schritten zwischen 0 und 360° variiert, um insgesamt n^3 räumliche Orientierungen abzudecken. Die Atomkoordinaten werden nach jedem Rotationsinkrement als Matrix M_{rot} ausgegeben.

Im zweiten Teilabschnitt des Algorithmus wird die Größe der Molekülprojektion auf Basis der gedrehten x- und y-Koordinaten in M_{rot} ermittelt. In jedem Schleifendurchlauf werden hierzu dieselben Berechnungsschritte durchgeführt, unabhängig davon, ob die Projektion durch die verwendeten Drehwinkel größer oder kleiner ausfällt als im Rechenschritt zuvor. Je nachdem, welches Porenstrukturmodell zur Beschreibung des Adsorbens herangezogen werden soll, können verschiedene geometrische Modelle zugrunde gelegt werden. Die geometrischen Modelle sind in Abbildung 15 beispielhaft für *n*-Hexan dargestellt und werden jeweils beschrieben als:

- Länge des kleinsten Querschnitts **MIN-1**
- Durchmesser des kleinsten Kreises **D_{min}**
- Kantenlängen des kleinsten Rechtecks **MIN-1 x MIN-2**

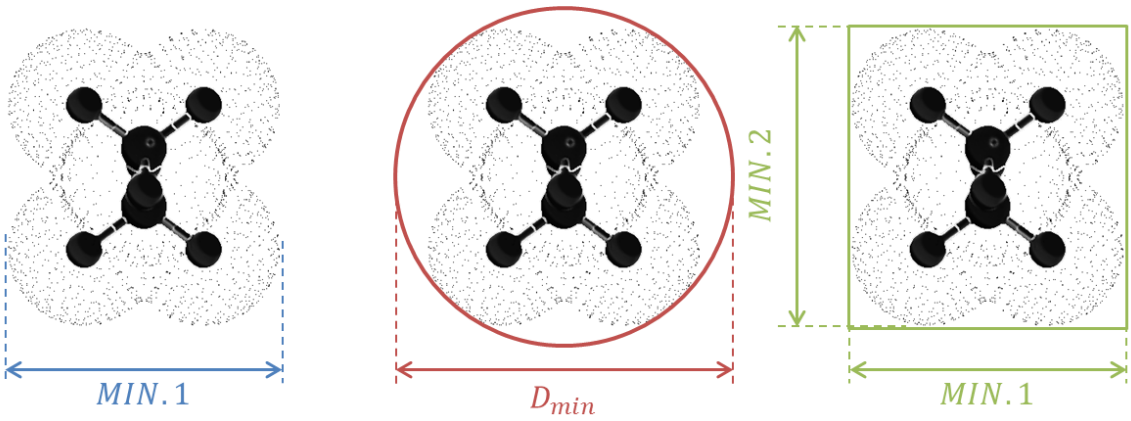


Abbildung 15: Geometrische Molekülgrößenmodelle

Wird die Porenstruktur des Adsorbens durch das in einer Dimension begrenzte ***Schlitzporenmodell*** approximiert, ist die Molekülgröße ebenfalls durch eine eindimensionale Kenngröße zu beschreiben. Den kleinsten Abstand zwischen den äußeren Atomhüllen eines Moleküls bezeichnet man daher als ***kleinstmöglichen Querschnitt***, **MIN-1**. Die kritische Moleküldimension MIN-1 erstreckt sich entlang der Achse, welche senkrecht zu den am weitesten voneinander entfernten Atomzentren der Projektion liegt. Die kritische Moleküldimension ist hierbei unabhängig sowohl von der Tiefe des Moleküls in z-Richtung als auch der Höhe der kleinsten Molekülprojektion. Anhand der schematischen Darstellung in Abbildung 16 wird deutlich, dass ausschließlich MIN-1 eine entscheidende Auskunft darüber gibt, ob ein Molekül in eindimensionalen Schlitzporen eindringen kann.

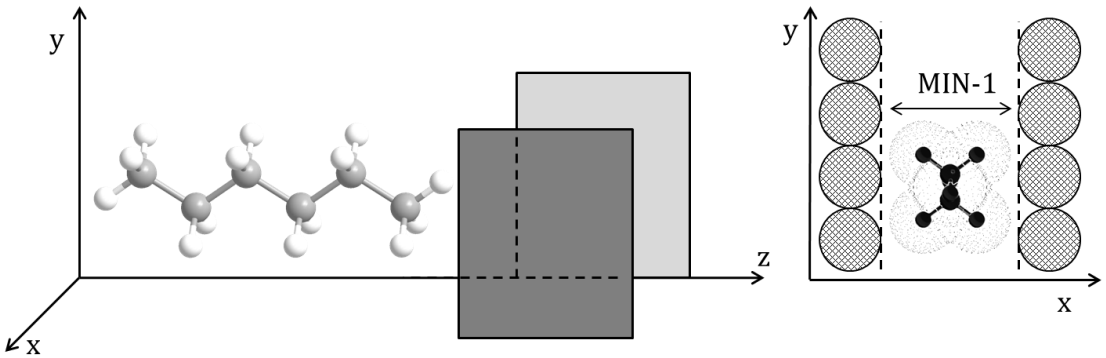


Abbildung 16: Schematische Darstellung der Selektivität von Schlitzpore

Wird für die Porenstruktur des Adsorbens ein in zwei Dimensionen begrenztes Modell zu Grunde gelegt, muss die Molekülprojektion gleichermaßen durch eine

zweidimensionale Geometrie abstrahiert werden. Unter der Annahme von ***zylinderförmigen Poren*** ist der ***minimale Kreisdurchmesser des Moleküls, D_{min},*** entscheidend für die Diffusionsfähigkeit in die Poren (vgl. Abbildung 17). Als Grundlage für die Berechnung von D_{min} wird im MATLAB-Skript eine Funktion geladen, die einen hypothetischen Kreis um die mittels ChemBio3D projizierten Atomzentren zeichnet und die Lage des Kreiszentrums sowie den Durchmesser des kleinsten Kreises ermittelt, der sämtliche Atomzentren umschließt [116]. Da es sich hierbei um ein rekursives Minimierungsverfahren handelt, wird die Berechnung des minimalen Kreisdurchmessers so lange wiederholt, bis:

a) zwei Atomzentren auf der Hülle des Kreises liegen und deren Verbindungsstrecke dem Durchmesser des Kreises entspricht oder
b) drei oder mehr Punkte auf der Kreishülle liegen und jedes Kreissegment zwischen zwei Randpunkten kürzer als ein Halbkreis ist.

Da die transformierten Koordinaten die Atomzentren darstellen und die Van-der-Waals-Radien nicht berücksichtigt sind, wird D_{min} abschließend berechnet, indem der Durchmesser des kleinsten umschließenden Kreises um die Van-der-Waals-Radien der beiden äußersten Atome ergänzt wird.

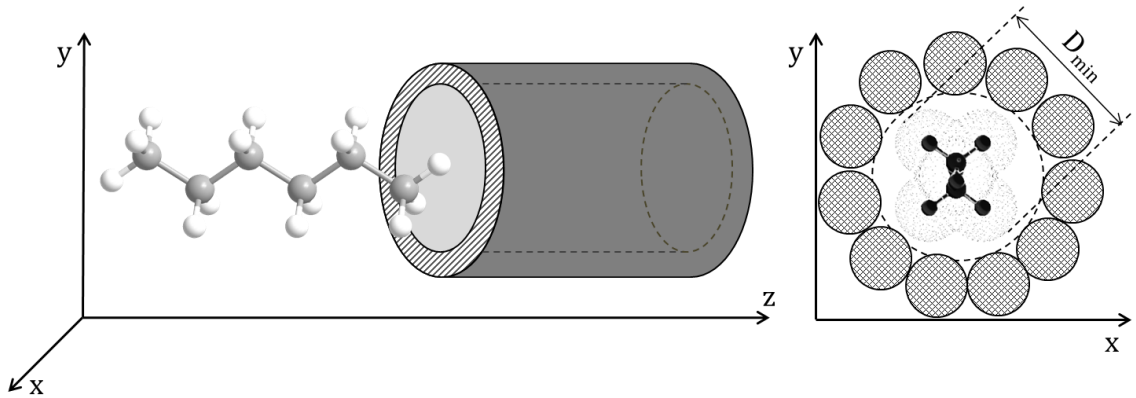


Abbildung 17: Schematische Darstellung der Selektivität von Zylinderporen

Für das ***finite Schlitzporen-*** bzw. das ***Rechteckporenmodell*** wurde das flächenmäßig ***kleinste Rechteck*** ermittelt, welches alle Atomprojektionen in x-y-Ebene beinhaltet. Die Molekülgröße wird dabei über die Kantenlängen **MIN-1** und **MIN-2** definiert, wobei MIN-1 in der Regel dem zuvor ermittelten kleinste Querschnitt durch das Molekül entspricht und MIN-2 die kürzeste Länge senkrecht zu

MIN-1 darstellt. In Ausnahmefällen kann MIN-1 vom zuvor berechneten Wert leicht abweichen, wenn dadurch die zweite kritische Moleküldimension, MIN-2, und somit die Fläche des umschließenden Rechtecks minimiert wird. In diesen Fällen werden beide Ergebnisse aufgeführt und bei der Diskussion berücksichtigt.

Die gewählten Kenngrößen werden für jede der n^3 räumlichen Orientierungen berechnet und innerhalb einer $(\mathrm{n} \times \mathrm{n} \times \mathrm{n})$ Matrix als Funktion von Φ, Θ und Ψ zwischengespeichert. Nach Beendigung der Dreifachschleife – d.h. nachdem das Molekül einmal vollständig um jede seiner Achse gedreht wurde – wird die jeweils kleinste aller Kenngrößen aus der Ergebnismatrix extrahiert.

4 Experimentelles

4.1 Experimentelle Vorgehensweise

Der Fokus der vorliegenden Forschungsarbeit liegt auf der Entwicklung und Erprobung einer neuartigen Messmethode, um Porengrößenverteilungen speziell für den Mikroporenbereich unterhalb von 1 nm zu generieren. Die Grundlage für sämtliche Experimente in dieser Arbeit bildet ein handelsübliches, volumetrisches Gasadsorptionsmessgerät, welches primär für die hochpräzise Aufnahme von Stickstoffisothermen bei 77 K zwischen 10^{-8} und 1 bar eingesetzt wird. Mit Hilfe dieses Messgerätes wurden die Adsorptionsgleichgewichte von Adsorptiven mit verschiedener Molekülstruktur untersucht und mit den Ergebnissen der klassischen Analysemethoden verglichen.

In einer Voruntersuchung wird überprüft, inwiefern die verfügbare volumetrische Messapparatur geeignet ist, um das Adsorptionsgleichgewicht der gewünschten Substanzen quantitativ und repräsentativ zu erfassen. Das experimentelle Messprogramm dieser Arbeit gliedert sich im Wesentlichen in folgende Teilbereiche:

1. Reproduzierbarkeitsstudie an einer Aktivkohle
2. Vergleichende Analyse von unterschiedlichen Aktivkohlen

Im ersten Teil des Messprogramms werden wiederholt die Isothermen von Stickstoff bei 77 K und *n*-Hexan bei 298 K an Proben einer einzigen Sorte Aktivkohle gemessen. Es stellt sich insbesondere die Frage, in welcher Größenordnung die Unterschiede im zugänglichen Porenvolumen zwischen beiden Substanzen liegen, wenn Adsorbentien eine heterogene Oberflächen- und Porenstruktur aufweisen. Dieser Teilbereich zielt darauf, den Einfluss von potenziellen Fehlerursachen zu analysieren und schließt mit einer Abschätzung zur **Reproduzierbarkeit** der Probemolekülmethode.

Im zweiten und umfangreichsten Teil der Arbeit wird die Adsorption von Probemolekülen an den ausgewählten Aktivkohlereihen untersucht. Hierzu wurden insgesamt 5 Probemoleküle und 6 Aktivkohlen eingesetzt, wobei für jede Kombination aus Adsorptiv und Adsorbens mindestens drei Messreihen aufgezeichnet wurden. Jede Messreihe setzt sich zusammen aus einer N_2-Isotherme bei 77 K und einer Probemolekülisotherme bei der entsprechenden Adsorptions-

temperatur. Die gemessenen Isothermen werden anschließend mit verschiedenen Methoden in Hinblick auf das verfügbare Porenvolumen ausgewertet.

Die Untersuchungen umfassten außerdem ein zertifiziertes Referenzmaterial mit mesoporöser Struktur zur Überprüfung der Gurvich-Annahmen (vgl. Kapitel 2.4.1) sowie ein makroporöses Ruß als Referenzmaterial für die Auswertung nach der α_s-Methode (vgl. Kapitel 2.4.2).

4.1.1 Verwendete Adsorptive

Die Experimente umfassten volumetrische Sorptionsanalysen mit diversen Probemolekülen. Die Totvolumenbestimmung im volumetrischen Sorptionsmessgerät wurde mit Helium (99,999 %, *Air Liquide Deutschland GmbH*) durchgeführt. Stickstoff (99,999 %, *Air Liquide Deutschland GmbH*) wurde als Adsorptiv und als Spülmedium verwendet. Darüber hinaus wurde flüssiger Stickstoff als Kühlmedium für die Aufnahme der Stickstoffisothermen bei -196 °C eingesetzt. Als Probemoleküle wurden die Lösungsmittel *n*-Hexan (99,5 %, *Merck KGaA*), Cyclohexan (99,8 %, *Merck KGaA*), 2,2,4-Trimethylpentan (99,8 %, *Sigma-Aldrich*), 2,2-Dimethylpropan (> 99%, *Air Liquide UK Ltd.*) und Tetrachlormethan (99,8 %, *Merck KGaA*) eingesetzt. Der Sättigungspartialdruck der Substanzen (p_0) wurde mit Hilfe tabellierter Antoine-Parameter [117] berechnet. Das Realgasverhalten der Probemoleküle wurde über die Virialgleichung zweiter Ordnung mit tabellierten Virialkoeffizienten (B') [118] berücksichtigt. Für die Auswertung der Isothermen wurden zudem die Flüssigkeitsdichten der Adsorptive (ρ_L) aus der Literatur entnommen [119] und nach Möglichkeit über einen Dichteschwinger DM40 (*Mettler-Toledo GmbH*) überprüft und nachgemessen.

Tabelle 2 gibt eine Auflistung der physikalisch-chemischen Eigenschaften aller verwendeten Adsorptive wieder. Zusätzlich zu den oben aufgeführten Kenngrößen wurde die Polarisierbarkeit der Moleküle (α) aus dem CRC Handbook of Chemistry and Physics [120] als Grundlage für die Diskussion der Ergebnisse gelistet.

Tabelle 2: Verwendete Stoffparameter

Adsorptiv	M $[g/mol]$	T_{ads} $[K]$	ρ_L $[g/cm^3]$	p_0 $[kPa]$	B' $[10^{-7}\ Pa^{-1}]$	α $[10^{-24} cm^3]$
N_2	28,02	77	0,808	101,67	– 4,329	1,74
n-Hexan	86,18	298	0,655	20,15	– 7,939	11,9
Cyclohexan	84,16	298	0,774	12,99	– 7,260	11,0
iso-Oktan	114,23	298	0,688	6,595	– 12,71	15,4
Neopentan	72,15	298	0,584	171,12	– 3,981	10,2
		283	0,601	102,45	– 4,743	
Tetrachlor-methan	153,82	298	1,583	15,323	– 6,113	11,2

4.1.2 Verwendete Adsorbentien

Die Isothermenmessungen wurden an mehreren kohlenstoffhaltigen Adsorbentien mit heterogener Porengrößenverteilung durchgeführt. Hierfür wurden granulierte Aktivkohlen des Typs „AquaSorb“ (*Jacobi Carbons GmbH*) ausgewählt.

- Die Aktivkohlen AquaSorb 1000 (AS1000), AquaSorb 2000 (AS2000) und AquaSorb 4000 (AS4000) bezeichnen Steinkohle-Direktaktivate, deren Herstellungsprozess sich hauptsächlich durch die Dauer der Wasserdampfaktivierung unterscheidet.
- Die Aktivkohlen AquaSorb CS (AS-CS), AquaSorb CX (AS-CX) und AquaSorb CT (AS-CT) basieren auf Kokosnussschalen und wurden ebenfalls mit Hilfe von Wasserdampf mit steigender Aktivierung aus dem gleichen Ausgangsmaterial gewonnen.

Während der Aktivierung einer Kohle wird Kohlenstoff aus dem inhärenten Porensystem des Ausgangsmaterials herausgetragen. Da sich das Volumen der Kohlepartikel dabei kaum verändert, wirkt sich der Masseverlust, der durch die Aktivierung eintritt, direkt auf die scheinbare Dichte des Materials aus. Bei gleichen Ausgangsmaterial ist die scheinbare Dichte daher ein Maß für den Aktivierungsgrad der Aktivkohle.

4.2 Versuchsanlage

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden sämtliche Adsorptionsgleichgewichte unter Verwendung eines volumetrischen Gasadsorptionsmessgerätes vom Typ BELSORP-max (*BEL-Japan, Inc.*) aufgenommen. Im Folgenden wird das grundlegende Wirkungsprinzip der volumetrischen Gasadsorptionsmessung sowie deren Umsetzung innerhalb des verwendeten Messgerätes erläutert. Anschließend folgen eine Zusammenfassung der durchgeführten Voruntersuchungen sowie eine detaillierte Beschreibung der resultierenden Messmethodik.

4.2.1 Grundlagen der Volumetrie

Zur Ermittlung von Reinstoffisothermen aus der Gasphase wird zwischen gravimetrischem und volumetrischem Messverfahren unterschieden. Während bei gravimetrischen Messungen die Beladung des Adsorbens durch regelmäßiges Wiegen direkt bestimmt werden kann, wird die Beladung bei volumetrischen Messungen durch eine Druckmessung erfasst. Über die Zustandsgleichung eines realen Gases wird der Gasphasendruck vor und nach jedem Adsorptionsschritt zur Bestimmung der adsorbierten Stoffmenge genutzt. Die Volumetrie stellt somit eine indirekte Messmethode dar, da die Beladung des Adsorbens – im Gegensatz zur Gravimetrie – aus anderen Zustandsgrößen abgeleitet wird.

Die Messung des Absolutdruckes in einem bekannten Volumen stellt die Grundlage der volumetrischen Adsorptionsmessung dar. Abbildung 18 zeigt die vereinfachte Darstellung eines volumetrischen Aufbaus, bestehend aus einem Systemvolumen V_s und einem Probenvolumen V_d. Das Systemvolumen V_s wird werkseitig für jedes Gerät exakt ermittelt und in den Systemeigenschaften des Messgerätes hinterlegt. Das Probenvolumen V_d, auch Totvolumen genannt, ändert sich hingegen für jede Messung in Abhängigkeit von der Geometrie des Probengefäßes und der Menge an eingewogenem Adsorbens. Zur Bestimmung des Totvolumens wird zunächst das gesamte System evakuiert und das Systemvolumen V_s bei geschlossenem Ventil C mit einem definierten Druck $p_{s,i}^{(1)}$ an Helium gefüllt. Durch Öffnen des Ventils C strömt Helium aus dem Systemvolumen in das Probenvolumen, bis ein Druckausgleich zwischen beiden Volumina stattgefunden hat. Unter der Annahme, dass Helium weder am Adsorbens noch an den Wänden des Probengefäßes adsorbiert, wird das anfängliche Totvolumen

$V_d^{(1)}$ anhand der Drucksignale $p_{s,e}^{(1)}$ im Systemvolumen und $p_{d,e}^{(1)}$ im Probengefäß nach Formel (26) berechnet.

$$V_d^{(1)} = \frac{p_{s,i}^{(1)} - p_{s,e}^{(1)}}{p_{d,e}^{(1)}} * V_s \qquad (26)$$

Der ermittelte Wert stellt eine erste Richtgröße für das Totvolumen dar, welches aufgrund von zahlreichen Einflussfaktoren, wie z.B. einer unzureichenden Evakuierung des Systems ($p_{d,i}^{(1)} \neq 0$), Diffusion von Helium in die Poren oder einer verbliebenen Vorbeladung des Adsorbens, vom tatsächlichen Totvolumen des Probenröhrchens abweichen kann. Um zu vermeiden, dass Fehler in der Bestimmung des Totvolumens sich auf sämtliche, nachfolgend berechnete Adsorbensbeladungen fortpflanzen, wird die oben aufgeführte Prozedur mit $V_d^{(1)}$ und $p_{d,e}^{(1)}$ als zusätzliche Anfangswerte mehrmals wiederholt. Das Totvolumen berechnet sich demnach nach Formel (27).

$$V_d^{(2)} = \frac{p_{s,i}^{(2)} - p_{s,e}^{(2)}}{p_{d,e}^{(2)}} * V_s + \frac{p_{d,e}^{(1)}}{p_{d,e}^{(2)}} * V_d^{(1)} \qquad (27)$$

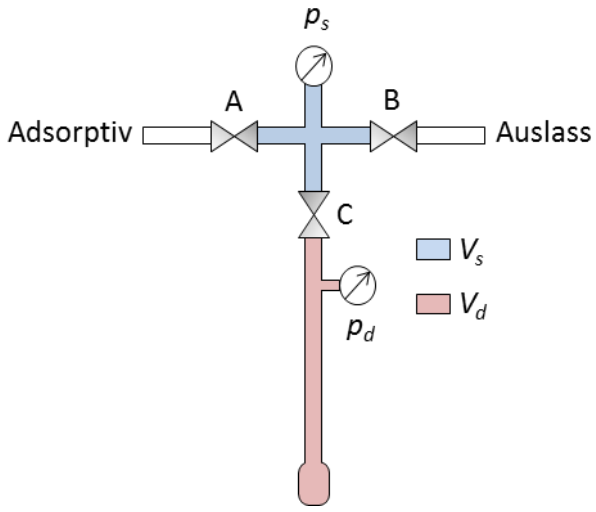


Abbildung 18: Schematische Darstellung eines volumetrischen Messaufbaus

Sobald das Totvolumen V_d mit hinreichender Genauigkeit ermittelt wurde, wird durch Öffnen der Ventile B und C das gesamte Volumen evakuiert, um Heliumrückstände aus dem System zu entfernen und einen evakuierten Startzustand für die Isothermenmessung herzustellen.

Die Adsorptionsmessung läuft ähnlich der Totvolumenmessung ab. Das Adsorptiv wird durch Öffnen des Ventils A in die Dosierstrecke V_s eingeführt, bis der beim Befüllen ansteigende Druck p_s den Zielwert erreicht hat. Die Menge an eingefülltem Gas errechnet sich anhand der nach dem zweiten Virialkoeffizienten abgebrochenen Virialgleichung (28).

$$\frac{p \cdot V_m}{R \cdot T} = 1 + \frac{B_{2V}}{V_m} \qquad (28)$$

Die Virialgleichung mit zwei Virialkoeffizienten beschreibt das Zustandsverhalten im eingestellten Druckbereich ($p < 2 \cdot p_C$) mit ausreichender Genauigkeit. Da bei der Volumetrie der Druck eine zentrale Messgröße ist, wird aus praktischen Gründen die Virialgleichung nach p in Formel (29) verwendet.

$$p \cdot V_m = R \cdot T + B' \cdot p \qquad (29)$$

mit $$B' = B_{2V} \cdot \frac{R \cdot T}{p \cdot V_m}$$

Im zweiten Schritt der Messprozedur wird das Adsorptiv aus der Dosierstrecke durch kurzzeitiges Öffnen des Ventils C in das evakuierte Probevolumen geleitet, sodass ein Druckausgleich zwischen V_s und V_p eintritt. Durch die Änderung des Druckes im Probengefäß verschiebt sich das dynamische Gleichgewicht zwischen der Beladung des Adsorbens und der Gasphasenkonzentration über der Probe. Solange diesem Adsorptionsgleichgewicht entgegengestrebt wird, bewirkt die adsorbierende Stoffmenge ein stetiges Absinken des Druckes p_d im Probenvolumen; sobald der Druck auf einem konstanten Wert bzw. innerhalb eines definierten Gleichgewichtskriteriums verbleibt, gilt der Gleichgewichtszustand als erreicht und es beginnt der nächste Dosierschritt. Indem der Druck bzw. die hinzudosierte Stoffmenge kontinuierlich erhöht werden, werden sukzessiv die Gleichgewichtspunkte angefahren, die für die Erstellung einer Adsorptionsisotherme nötig sind.

Aus den Druckmessungen vor ($p_{s,i}$, $p_{d,i}$) und nach ($p_{s,e}$, $p_{d,e}$) einer Dosierung sowie den bekannten Volumina (V_s, V_d), der konstanten Temperatur (T) sowie der Adsorbenseinwaage (m_{Ads}) berechnet sich das adsorbierte Standardvolumen (ΔV) des Adsorptivs unter Zuhilfenahme nachstehender Formeln (30) bis (33).

$$V_I = \frac{\left(p_{s,i}(n) - p_{s,e}(n)\right) * V_S * 273{,}15}{101{,}3 * m_{Ads} * T} \quad (30)$$

$$V_{II} = \frac{\left(p_{d,i}(n-1) - p_{d,e}(n)\right) * V_D * 273{,}15}{101{,}3 * m_{Ads} * T} \quad (31)$$

$$V_{III} = \frac{p_{d,e}(n) * V_D * 273{,}15}{101{,}3 * m_{Ads} * T} \quad (32)$$

$$\Delta V = V_I + V_{II} - V_{III} \quad (33)$$

Die in der Dosierstrecke V_s vor der Adsorption existente Gasmenge wird durch V_I erfasst. V_{II} stellt die Gasmenge in V_d vor Einstellung des Gleichgewichts (d.h. direkt nach dem Schalten von Ventil C) dar. V_{III} ist die Gasmenge, welche nach Erreichen des Gleichgewichts in V_d verbleibt. Sie wird nicht adsorbiert und muss daher von der Summe aus V_I und V_{II} subtrahiert werden. Das Ergebnis der Berechnung entspricht der adsorbierten Gasmenge ΔV in Normkubikzentimeter pro Gramm Adsorbens (im Folgenden in der Einheit cm^3_{STP}/g angegeben). Sofern nicht anders angegeben, tragen sämtlich Isothermen in dieser Arbeit jeweils das adsorbierte Normvolumen V_A (in cm^3_{STP}/g) als Funktion des Relativdrucks p/p_0 auf.

4.2.2 Messparameter

Im Folgenden werden die Eingabeparameter beschrieben, mit deren Hilfe die Adsorptionsmessung in der Benutzeroberfläche des BELSORP-max gesteuert wird. Die entscheidenden Parameter sind hierbei die Adsorptionsschritte („target relative pressure“), die Dosierungsparameter („excess dosing amount“ und „allowance amount“) sowie die Definition des Gleichgewichtkriteriums.

Die Adsorptionsschritte geben an, bei welchem Absolut- oder Relativdruck ein Gleichgewichtspunkt erreicht werden soll. Jeder Adsorptionsschritt wird, zusammen mit den bekannten Volumina von Dosierstrecke und Probengefäß, in eine Stoffmenge umgerechnet, welche im Dosiervolumen eingefüllt werden muss, um nach Druckausgleich zwischen Dosier- und Probenvolumen den gewünschten Gleichgewichtsdruck zu erhalten.

Der „excess dosing amount“ steht für eine überschüssige Dosiermenge und stellt die Stoffmenge in cm^3_{STP}/g dar, welche bei dem jeweiligen Schritt adsorbiert

werden soll. Der eingegebene Wert kann mit der Masse des Adsorbens, der gemessenen Temperatur und dem bekannten Volumen der Messstrecke korreliert und in die zu dosierende Stoffmenge umgerechnet werden. Ist die Isotherme eines Stoffsystems bekannt, lassen sich somit gezielt Isothermenpunkte durch Abstimmung von Adsorptionsschritten und „excess dosing amount“ anfahren. Da bei der ersten Messung mit einem neuen Stoffsystem keine Informationen dazu vorliegen, welche Beladung bei welchem Gleichgewichtsdruck adsorbiert wird, kann der richtige „excess dosing amount“ lediglich durch iteratives Ausprobieren über mehrere Messungen ermittelt werden.

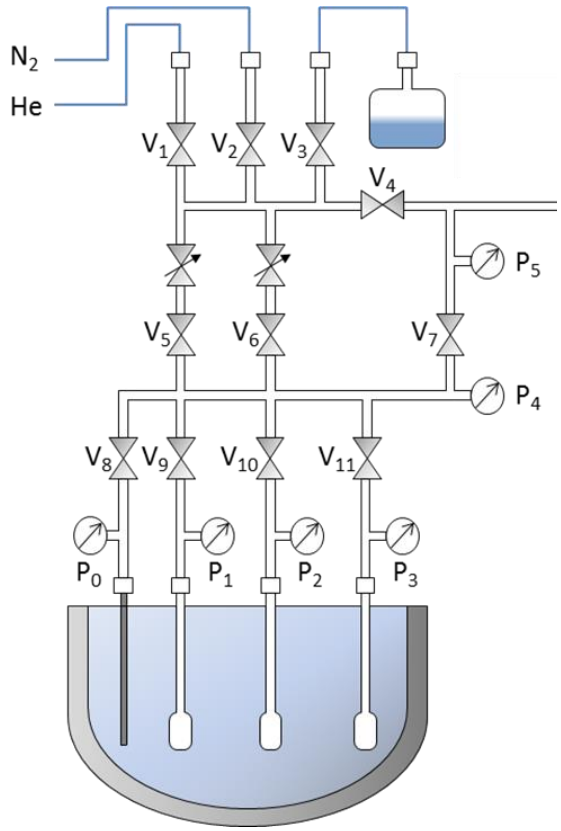
Wird in einem Adsorptionsschritt mehr Stoffmenge adsorbiert, als im Vorhinein durch den „excess dosing amount“ angenommen wurde, sinkt der Druck im Probengefäß unter den gewünschten Gleichgewichtsdruck. Um zu verhindern, dass in einem solchen Fall die Messdauer unverhältnismäßig verlängert würde, wird die Messung des Adsorptionsgleichgewichts vorzeitig unterbrochen und zusätzliches Adsorptiv nachdosiert, sobald eine festgelegte Toleranz unterschritten wird. Die Regelung der nachdosierten Stoffmenge erfolgt wie im ersten Dosierschritt über den angegebenen „excess dosing amount“, wird jedoch zusätzlich über den sogenannten „allowance amount“ begrenzt. Dieser Wert gibt an, welche Stoffmenge maximal zwischen zwei Gleichgewichtsschritten hinzudosiert werden darf. Wird die vom „allowance amount“ maximal erlaubte Stoffmenge hinzudosiert, ohne den vorgegebenen Gleichgewichtsdruck zu erreichen, wartet das System dennoch den Gleichgewichtspunkt ab und versucht anschließend erneut, denselben Gleichgewichtsdruck wie zuvor zu erreichen. Dies wurde in der Software implementiert, damit auch bei einer ungünstigen Wahl des „excess dosing amount“ genug Gleichgewichtspunkte aufgezeichnet werden, um den Verlauf der Isotherme erkennen zu können.

Für den Fall, dass keine Nachdosierung des Adsorptivs stattfindet – z.B., weil der Druck oberhalb der Zielwertvorgabe liegt oder der „allowance amount“ überschritten wurde – sinkt der Druck im Probengefäß bis zum Erreichen des neuen Gleichgewichts kontinuierlich ab. Die Definition eines geeigneten Gleichgewichtkriteriums ist wichtig, um innerhalb einer vertretbaren Versuchsdauer die erforderliche Anzahl an Messpunkten zu generieren. Die Gleichgewichtsbedingungen können über ein wählbares Intervall des Relativdruckes variabel

eingestellt werden. Hierbei kann sowohl die Zeit bis zum Erreichen des Gleichgewichts (Δt_{min}) als auch ein Toleranzwert für die zulässige Druckänderung (Δp_{max}) einzeln oder in Kombination eingestellt werden.

4.2.3 Aufbau der Versuchsanlage

Das Kernstück des BELSORP-max ist in Abbildung 19 dargestellt und besteht aus einem verschalteten Netzwerk aus Leitungen, Ventilen und Drucksensoren.



V1	Einlass Helium (Totvolumenbestimmur
V2	Einlass Adsorptiv 1 (Stickstoff)
V3	Einlass Adsorptiv 2 (Probemolekül)
V4	Bypass bzw. Zugang zur Vakuumpum
V5	Grobdosierventil
V6	Feindosierventil
V7	Auslass der Dosierstrecke
V8	Zugang zur p_0-Messzelle
V9	Zugang zu Port 1
V10	Zugang zu Port 2
V11	Zugang zu Port 3

Abbildung 19: Schematischer Aufbau des BELSORP-max

Das gasförmige Spül- oder Messgas wird jeweils durch einen Flaschendruckminderer auf einen Absolutdruck von 2 bar entspannt und über die Ventile V1 (Helium) und V2 (Stickstoff) gezielt in das kalibrierte Systemvolumen geleitet. Über das Ventil V3 kann zudem ein weiteres Adsorptiv als Gas oder Dampf zugeführt werden. Der Begriff Dampf bezeichnet dabei die Gasphase, die sich im Phasengleichgewicht oberhalb des temperierten, flüssigen Adsorptivs ausbildet. Das Systemvolumen ist über die Ventile V8 bis V11 mit einer p_0-Referenzzelle (zur in-situ Messung des Sättigungsdampfdrucks) und drei Probenvolumina verbunden, in denen parallel bis zu drei Proben untersucht werden können. Für die Schaltung des Systems werden pneumatische Ventile mit einem Druck von 5 bar

aus der laboreigenen Druckluftleitung gespeist. Die Evakuierung des Systems erfolgt über eine Drehschieberpumpe, Typ DuoLine DUO 5 M, in Kombination mit einer Turbomolekularpumpe TMH 071 P (beide *Pfeiffer Vacuum GmbH*) bis zu einem Vakuumniveau von ca. 10^{-6} Pa. Darüber hinaus ist der Kopf des Messgerätes mit einem beheizbaren Lüfter ausgestattet, durch den die integrierte Dosierstrecke sowie sämtliche Sensoren auf einer konstanten, von externen Einflüssen unabhängigen Temperatur von 40 °C gehalten werden.

Drucksignale werden an verschiedenen Messstellen mit den in Tabelle 3 aufgeführten Sensoren aufgenommen. Der Druckbereich zwischen 10^{-2} und 1 bar wird durch Halbleiter-Drucksensoren des Typs SE1000 SFV (*Tem-Tech Lab*) überwacht. Das Grob-bzw. Feinvakuum von 10^{-4} bis 10^{-2} bar wird mittels kapazitiver Manometer Model 720 (*Setra Systems, Inc.*) gemessen. Die Messung des Fein-bzw. Hochvakuums zwischen von 10^{-8} und 10^{-4} bar wird an Port 1 und Port 3 über hochsensible, kapazitive Absolutdrucksensoren Baratron® Type 627B (*MKS Instruments, Inc.*) ermöglicht. Während der gesamten Versuchsdauer wird das Vakuumniveau am Vakuumpumpenanschluss durch einen Pirani/Kaltkathoden-Transmitter PKR 261 (*Pfeiffer Vacuum GmbH*) überwacht (Messbereich $5 \cdot 10^{-12}$ bis 1 bar).

Tabelle 3: Übersicht der Auflösung der Druckmessdosen

Drucksensor	**Verwendung**	**SE1000 SFV (*Tem-Tech Lab*)**	**Model 720 (*Setra Systems*)**	**Baratron® Type 627B (*MKS*)**	**PKR 261 (*Pfeiffer Vacuum*)**
P_0	Sättigungsdampfdruck (p_0)	●			
P_1	Gleichgewichtsdruck an Port 1 (p_{d1})	●	●	●	
P_2	Gleichgewichtsdruck an Port 2 (p_{d2})	●	●		
P_3	Gleichgewichtsdruck an Port 3 (p_{d3})	●	●	●	
P_4	Druck in Dosierstrecke (p_s)	●	●		
P_5	Überwachung des Vakuumniveaus				●

Durch den modularen Aufbau verfügt das BELSORP-max über mehrere Einsätze zur Temperierung der Adsorbentien. Mit Hilfe eines elektrischen Heizgerätes werden die Probengefäße kontrolliert auf Temperaturen zwischen 50 und 450 °C erhitzt, um die Adsorbentien vor jeder Messung einer thermischen Vorbehandlung bei gleichzeitig anliegendem Vakuum zu unterziehen. Für die isotherme Adsorptionsmessung bei kryogenen Temperaturen, z.B. im Fall von Stickstoff bei 77 K, wird ein Dewar-Modul verwendet, welches mit einem Fassungsvermögen von 2,6 L für ca. 60 Stunden den flüssigen Stickstoff als Kühlmedium bereitstellt. Darüber hinaus wird eine Wasserbadeinheit zur Temperierung der Proben zwischen -10 und +105 °C durch Anschluss eines externen Kälte-Umwälzthermostaten des Modells F25-ME (*Julabo GmbH*) verwendet. Das Wasserbadmodul ist mit einem abtrennbaren Aufsatz versehen, durch den der Raum oberhalb der Wasserbadoberfläche von der Laborumgebung isoliert und auf dieselbe Temperatur wie die Dosierstrecke (40 °C) erhitzt wird.

Als Probengefäße werden 7 mm-Röhrchen aus Borosilikatglas mit einer Länge von ca. 200 mm eingesetzt, die nach dem Ultra-Torr™-Prinzip (siehe Abbildung 20) am Messgerät angebracht werden. Die Dichtigkeit diese Verbindung ist auch nach wiederholter Montage gewährleistet, wobei die Leckrate infolge der Permeation durch den O-Ring mit der Zeit zunimmt. Die Geometrie der Röhrchen ist so gewählt, dass die Probe möglichst tief im Flüssigstickstoffbad verweilt, um Temperaturschwankungen während des Versuchs zu verhindern; gleichzeitig wird durch Einführung eines Glasstabs (Ø 6mm) das Totvolumen innerhalb des Röhrchens minimiert. Zudem verhindert eine Filterkappe die Verunreinigung des Leitungssystems durch angesaugte Probenpartikel.

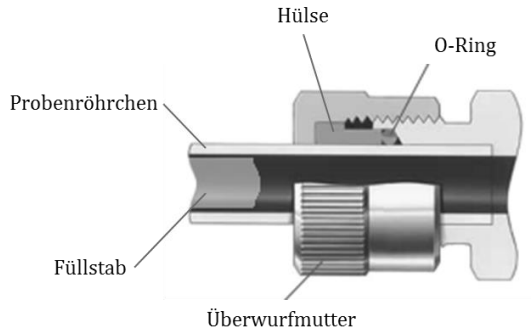


Abbildung 20: Detailansicht der Verbindung Probengefäß / Messgerät

4.3 Voruntersuchungen

Die Voruntersuchungen dienen im Wesentlichen dazu, folgende Fragen zu beantworten:

1. Innerhalb welcher Grenzen können Isothermen von Adsorptivdämpfen aufgenommen werden und wie ist die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes zu definieren?
2. Wie reproduzierbar sind Messungen von Stickstoff- bzw. Probemolekülisothermen und welche Besonderheiten sind bei der Untersuchung von Aktivkohlen zu berücksichtigen?

4.3.1 Einfluss des Gleichgewichtskriteriums

Entscheidend für die Frage, ob eine Probemolekülmittelisotherme mit Hilfe einer volumetrischen Messapparatur aufgenommen werden kann, ist in erster Linie das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht des Adsorptivs. Das BELSORP-max verfügt über einen speziellen Anschluss (V3), an dem ein Glasbehälter mit flüssigem Adsorptiv befüllt und während der gesamten Messdauer auf dem gleichen Temperaturniveau wie das Messgerät (40 °C) gehalten wird. Der Sättigungsdampfdruck bei 40 °C entspricht daher der maximal möglichen Triebkraft, mit der das Adsorptiv in das evakuierte Systemvolumen transportiert werden kann. Aus diesem Grund wurde im ersten Teil der Voruntersuchungen insbesondere das Adsorptionsverhalten von *n*-Hexan und *iso*-Oktan als leicht- bzw. schwerflüchtigste (flüssige) Adsorptive innerhalb dieser Arbeit untersucht.

Nach Abschätzung der einzustellenden Dosierschritte wurde zunächst nach einer geeigneten Definition für das Adsorptionsgleichgewicht gesucht. Hierfür wurden wiederholt Isothermenmessungen von Stickstoff und *n*-Hexan an einer Sorte Aktivkohlen durchgeführt. Für jeden Isothermenpunkt wurde die Dauer bis zum Erreichen des Gleichgewichts bei ansonsten identischen Messparametern variabel vorgegeben. Als Gleichgewichtskriterien wurden sowohl feste ($\Delta t_{min} = 5 \,/\, 15 \,/\, 30 \,/\, 60\ \mathrm{min}$) als auch flexible ($\Delta p_{max} = 0{,}3\%$ in $\Delta t_{min} = 15\ \mathrm{min}$) Zeitspannen getestet. Die entsprechenden Isothermen sind in Abbildung 21 als logarithmische Funktion des Absolutdruckes zusammengetragen.

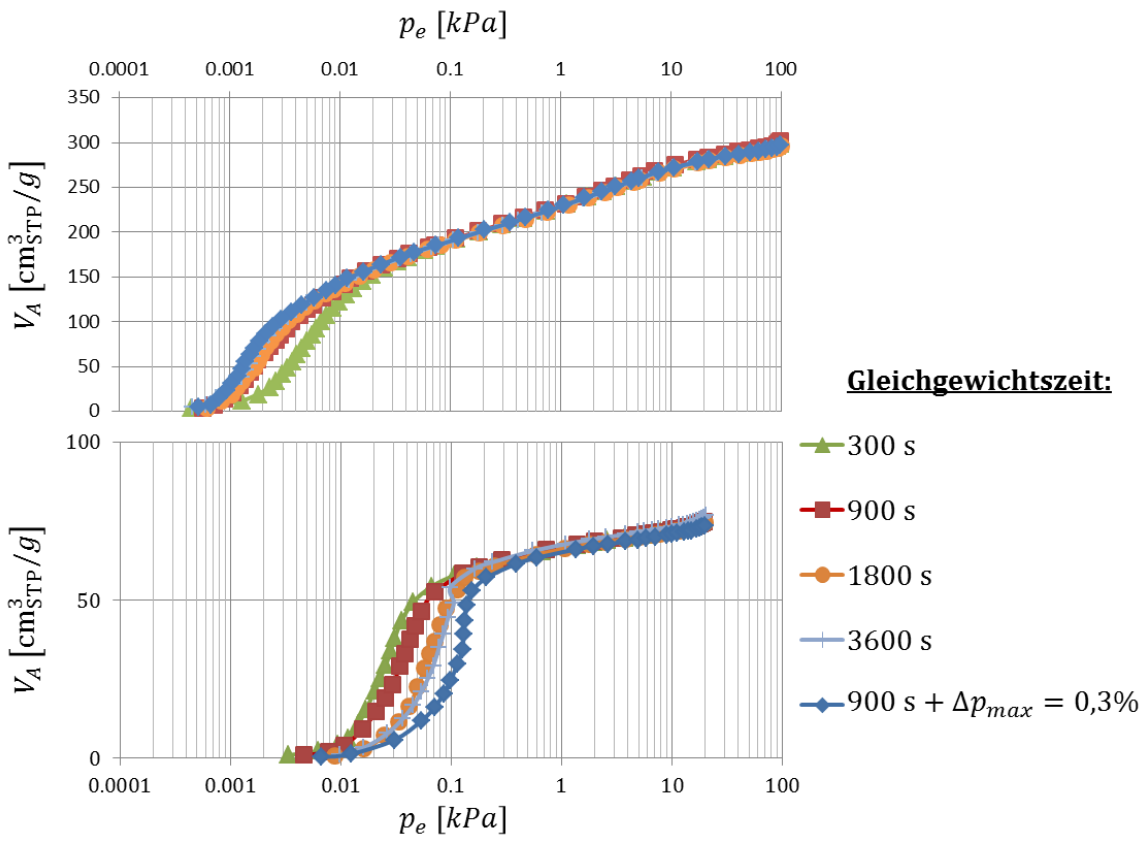


Abbildung 21: Isothermen von N_2 (oben) und n Hexan (unten) an AquaSorb-CX mit variierendem Gleichgewichtskriterium

Anhand der Ergebnisse wird deutlich, dass die maximal mögliche Gesamtbeladung bei Sättigung des Materials für beide Adsorptive nicht durch das Gleichgewichtskriterium beeinflusst wird. Im Fall von Stickstoff zeigt sich, dass eine Messdauer von 300 s pro Isothermenpunkt nicht ausreichend ist, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen. Da die übrigen Isothermenmessungen nahezu deckungsgleich sind, wurde im weiteren Verlauf für Stickstoffmessungen eine flexible Gleichgewichtszeit von $\Delta t_{min} = 450\ s$ bei $\Delta p_{max} = 0{,}3\%$ gewählt, damit sich die Messdauer im Bedarfsfall an die Kinetik der Stickstoffsorption anpasst.

Im Gegensatz zu Stickstoff führt die längere Gleichgewichtszeit bei *n*-Hexan nicht zu einer Überlagerung der Isothermen, sondern zu einer Verschiebung der Isothermen hin zu höheren Gleichgewichtsdrücken. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu der Vorstellung eines konstanten Gasphasendrucks, welcher sich im dynamischen Gleichgewichtszustand einstellen müsste. Die Reihenfolge der Isothermen suggeriert vielmehr, dass mit steigender Messdauer auch der Gleichgewichtsdruck im Probenröhrchen anstieg. Anhand des zeitlichen

Druckverlaufs, welcher ausschnittsweise in Abbildung 22 dargestellt ist, lässt sich diese Vermutung bestätigen, da der Druck im Probenröhrchen innerhalb kürzester Zeit ein Minimum erreicht, anschließend aber mit ca. 0,2 Pa/min erneut ansteigt. Der beobachtete Druckanstieg wird auf die Verbindung zwischen Probengefäß und Messgerät zurückgeführt. Durch einen geringen, jedoch vorhandenen Leckagestrom gelangt während der gesamten Messung Umgebungsluft in das System. Bei der Stickstoffsorption lässt sich ein solcher Druckanstieg nicht beobachten, da die eintretende Luft bei kryogenen Temperaturen am Adsorbens gebunden wird. Im Gegensatz dazu stellt die eintretende Umgebungsluft im Fall von *n*-Hexan bei Raumtemperatur eine zusätzliche Stoffkomponente im System dar, die nicht am Material adsorbieren kann. Obwohl der Leckagestrom mit 0,2 Pa/min sehr klein ist, führt der induzierte Druckanstieg insbesondere bei den ersten Isothermenpunkten $(p_e < 10\,Pa)$ zu einer Überschätzung des tatsächlichen Gleichgewichtsdruckes. Dieser Messfehler hängt direkt von der Messdauer ab und wirkt umso kumulativer, je länger auf das Gleichgewicht gewartet oder je mehr Messpunkte aufgenommen werden. Die adsorbierte Stoffmenge wird von diesem Messfehler kaum beeinflusst, da der unerwünschte Druckanstieg durch Leckagen um mehrere Zehnerpotenzen geringer ist als Druckunterschiede durch Adsorption aus der Gasphase. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass der relative Messfehler durch die logarithmischen Auftragung der Isotherme (vgl. Abbildung 22) gravierender dargestellt wird als der absolute Messfehler, welcher sowohl in Bezug auf den Gleichgewichtsdruck als auch auf die adsorbierte Stoffmenge vernachlässigbar klein ist.

Für die experimentellen Untersuchungen wurde der Einfluss von Leckagen bei der Definition des Gleichgewichtskriteriums berücksichtigt. Für Adsorptionsschritte unterhalb von 10 Pa wurde eine fixe Gleichgewichtszeit von 300 Sekunden gewählt, um das Gleichgewicht möglichst in der Nähe des Druckminimums zu identifizieren. Für Adsorptionsschritte oberhalb von 10 Pa wurde, ähnlich wie bei Stickstoff, eine flexible Gleichgewichtszeit von 450 Sekunden bei $\Delta p_{max} = 0{,}3\%$ gewählt, um einerseits den Messfehler gering zu halten sowie andererseits einer möglicherweise langsameren Kinetik Rechnung zu tragen.

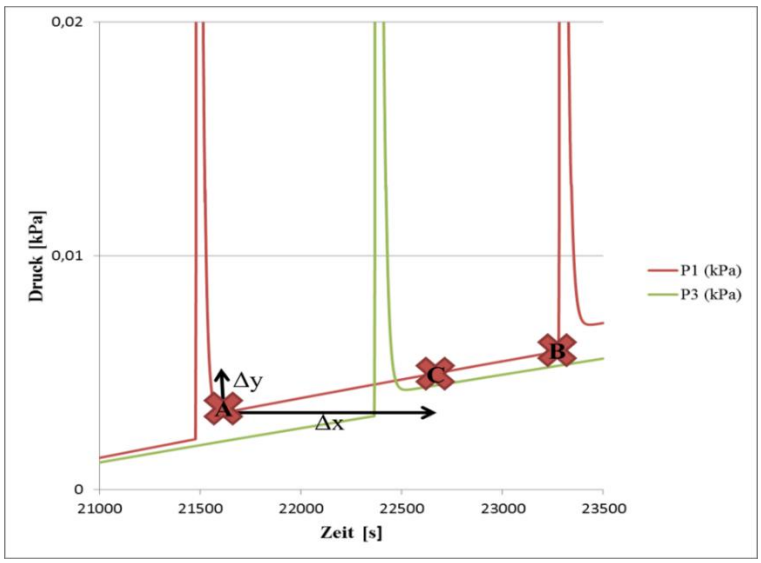


Abbildung 22: Einfluss von Leckagen auf den Druckverlauf

4.3.2 Messfähigkeit des Systems

Zur Überprüfung der Zuverlässigkeit des Messgerätes wurden simultan zwei Stickstoffisothermen des zertifizierten Referenzmaterials BAM-P105 an den Anschlüssen 1 und 3 des Messgerätes aufgenommen. Das Material BAM-P105 bezeichnet ein hochporöses Natriumborosilikatglas vom Typ Vycor 7930 (*Corning, Inc.*), welches bedingt durch den Herstellungsprozess eine homogene Hohlraumstruktur mit definiertem Porendurchmesser ($d_p = 5{,}8\,nm$) und Porenvolumen ($V_p = 0{,}2323\,cm^3/g$) besitzt. Die strukturellen Eigenschaften des Materials wurden in einem Zertifizierungs-Ringversuch von verschiedenen Prüflaboren volumetrisch ermittelt und durch visuelle Methoden verifiziert.

Bei der Auswertung der N_2-Isothermen zeigt sich, dass sowohl die ermittelte BET-Oberfläche als auch das spezifische Porenvolumen nach Gurvich innerhalb der im Zertifikat des Materials angegebenen Toleranzbereiche liegen [121]. Die Proben wurden im Anschluss an die Stickstoffmessung erneut evakuiert, also reaktiviert, und in einem zweiten Schritt mit *iso*-Oktan beaufschlagt. Die deckungsgleichen Kurvenverläufe beider Messungen unterstreichen, dass die Messergebnisse nicht durch geräteseitige Messfehler eingeschränkt werden. Die Isothermen dieser Voruntersuchung sind in Abbildung 23 zusammengetragen.

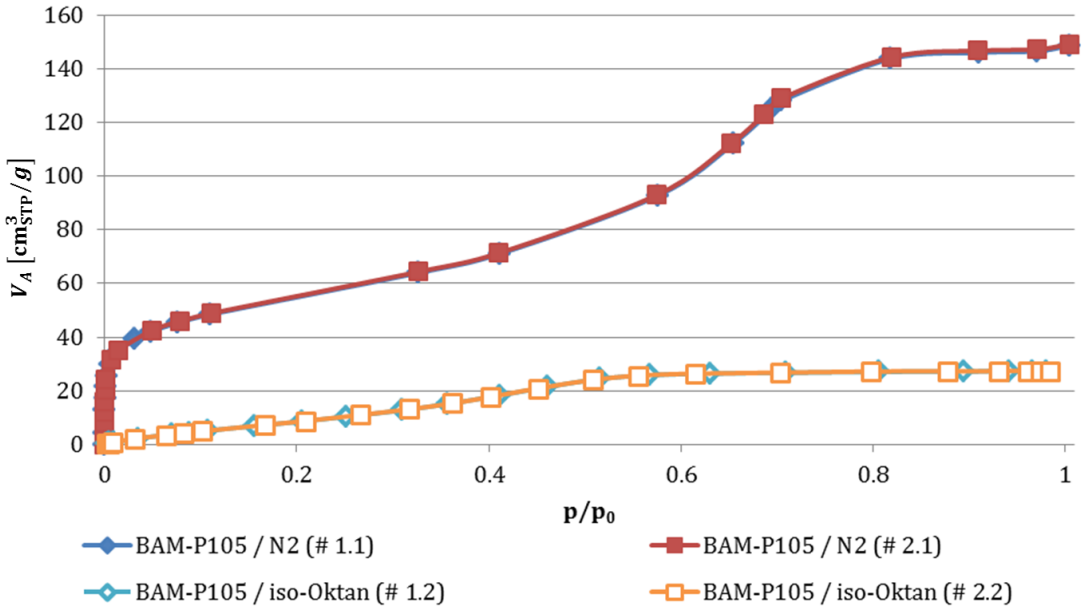


Abbildung 23: Isothermen von N_2 und iso-Oktan an BAM-P105

Für eine quantitative Interpretation der Isothermen unterschiedlicher Probemoleküle an Aktivkohlen ist es wichtig, die Inhomogenität der Porenmorphologie zu berücksichtigen. Bedingt durch den natürlichen Ursprung des Rohstoffs, unterliegt die Porenstruktur von Aktivkohlen größeren Qualitätsschwankungen als z.B. die Porenstruktur von synthetischen Zeolithen oder dem zertifizierten Referenzmaterials. Im letzten Punkt der Voruntersuchungen wurden in zwei Versuchsreihen jeweils zwei Proben der Aktivkohlen AS 2000 und C40/4 mit Stickstoff (bei 77 K) und *iso*-Oktan (bei 298 K) in der in Abbildung 24 skizzierten Reihenfolge beaufschlagt. Die experimentellen Daten sind in Abbildung 25 abgebildet.

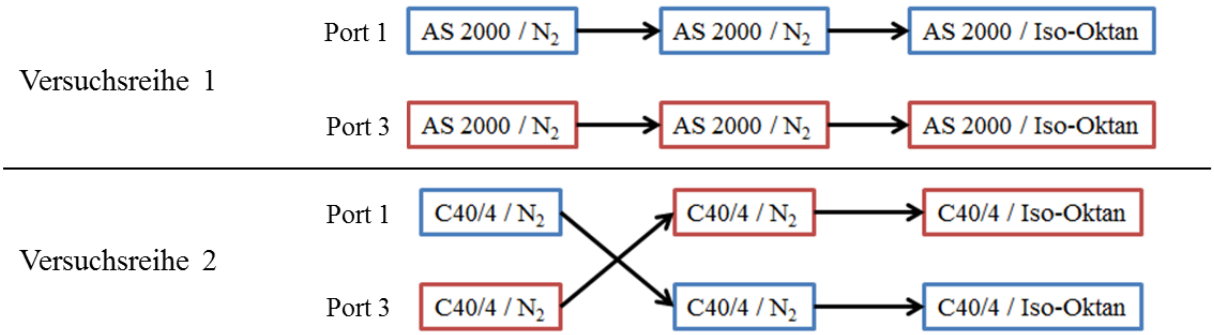


Abbildung 24: Voruntersuchungen an Aktivkohlen

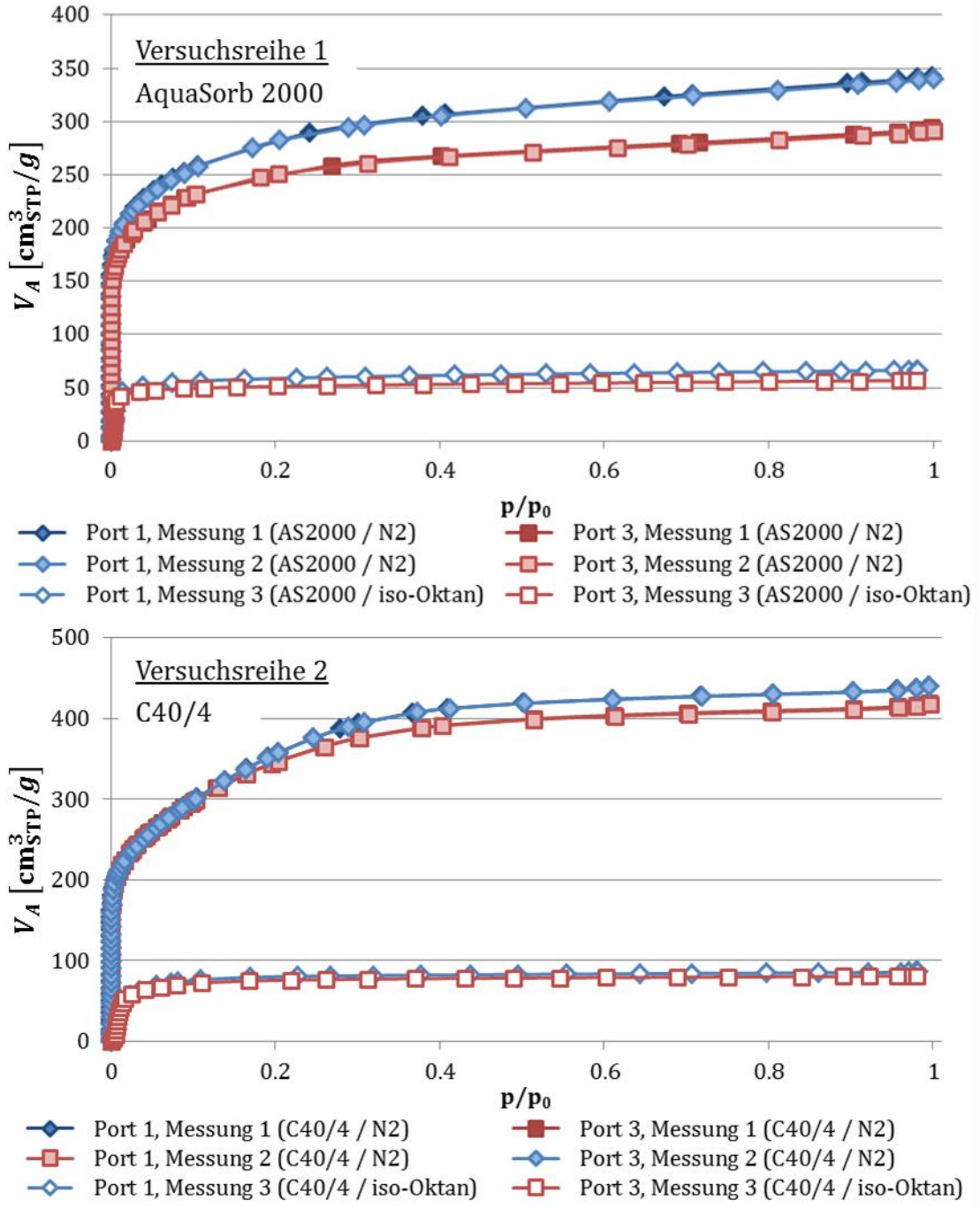


Abbildung 25: Isothermen von N_2 und iso-Oktan an AS 2000 und C40/4

Für beide Versuchsreihen zeigen sich deutliche Abweichungen zwischen den zeitgleich an Port 1 und Port 3 aufgenommenen Isothermen; für das Material AS 2000 unterscheiden sich die Messwerte sogar um über 15 % (bezogen auf den Mittelwert für die N_2-Gesamtkapazität). Durch die Wiederholung der N_2-Analyse derselben Proben einerseits am selben Anschlussport (Versuchsreihe 1) sowie andererseits nach Vertauschen der Probenröhrchen (Versuchsreihe 2) wird ersichtlich, dass das unterschiedliche Adsorptionsverhalten keine

gerätetechnische Ursache besitzt. Vielmehr wird vermutet, dass die differierenden Kapazitäten auf die Proben bzw. die Probenentnahme zurückzuführen sind. Tatsächlich wurden für die durchgeführten Analysen kleinste Materialmengen (ca. 400-500 mg) direkt aus dem Vorratsbehälter entnommen. Insbesondere bei granuliertem Material kommt es aufgrund der heterogenen Partikelgrößenverteilung vor, dass sich größere Aktivkohlepartikel bevorzugt im oberen Teil des Behälters anlagern, wohingegen kleine Partikel an den Behälterboden absinken. Die Wahrscheinlichkeit, dass eine entnommene Probe die gesamte Materialcharge repräsentativ abbildet, ist dabei ebenso gering wie die Chance, dass zwei Proben identisch zueinander sind.

Aus diesem Grund wurde die Probenentnahme für die weiteren Versuche vollständig überarbeitet. Anstatt Proben direkt aus dem Vorratsbehälter zu entnehmen, wurde für jede Aktivkohle die zu untersuchende Adsorbenscharge mit Hilfe eines Rotationsprobenteilers in jeweils acht Fraktionen aufgeteilt, um eine möglichst gleichmäßige Verteilung der verschiedenen Korngröße zu erzielen. Jede dieser Fraktionen stellt dabei ein repräsentatives Abbild des Ausgangsmaterials dar [6]. Die Probenteilung wurde anschließend mit einer Teilmenge der Aktivkohle wiederholt, bis die Masse einer Fraktion der benötigten Probenmenge (300-500 mg) entsprach. Der Einfluss der repräsentativen Probenentnahme auf die Reproduzierbarkeit der Porenanalyse wird in Kapitel 5.2 detailliert diskutiert.

4.4 Versuchsdurchführung

Anhand der Voruntersuchungen stellte sich heraus, dass Reinstoffisothermen, die mit Probemolekülen an unterschiedlichen Proben desselben Materials aufgenommen wurden, nicht zwangsläufig miteinander vergleichbar sind. Aus diesem Grund wird für jede Probe zunächst eine Stickstoffisotherme bei 77 K als Referenzisotherme aufgenommen, um das maximal zugängliche Volumen festzulegen. Dieser Kalibrierungsschritt ermöglicht es zudem, die statistische Streuung innerhalb der Adsorbenscharge zu quantifizieren und abzuschätzen, in welchem Porengrößenbereich sich die Proben voneinander unterscheiden. Für jede Kombination aus Adsorbens und Adsorptiv werden mindestens drei solcher Messreihen durchgeführt, deren Versuchsablauf im Folgenden beschrieben wird.

Jedes Adsorbens wird mit Hilfe eines Rotationsprobenteilers in repräsentative Proben von ca. 300-500 mg aufgeteilt. Jeweils zwei Proben werden in ein Probengefäß überführt, mit einer Genauigkeit von 0,1 mg eingewogen und an den Anschlussports 1 und 3 des BELSORP-max angebracht. Die Adsorbentien werden entsprechend der Angaben in Tabelle 4 mit Hilfe des elektrischen Ausheizmoduls und der Turbomolekularpumpe des Messgerätes konditioniert. Als Maß für eine erfolgreiche Vorbehandlung wird das Vakuumniveau am Sensor P_5 beobachtet, welches nach Ablauf der Mindestausheizdauer einen Druck von $5 \cdot 10^{-3}\ Pa$ aufweisen sollte. Nach der Konditionierung wird das Gewicht der getrockneten Proben notiert und die Proben erneut evakuiert. Der Druckanstieg durch eventuelle Leckagen wird vor jedem Versuch aufgezeichnet und die Messung nur gestartet, sofern ein Grenzwert von $10^{-2}\ Pa/min$ nicht überschritten wird.

Tabelle 4: Konditionierungsvorgaben

Adsorbens	Ausheiztemperatur	Mindestausheizdauer
Aktivkohle	200 °C	6 Std.
Zeolith	300 °C	6 Std.
BAM P-105	150 °C	3 Std.
ERM FD121	105 °C	3 Std.
ZRM Vulcan	200 °C	3 Std.

Für jede Materialprobe wird als Erstes die Stickstoffisotherme bei 77 K aufgenommen. Die Adsorptionsschritte wurden so gewählt, dass die Gleichgewichtspunkte logarithmisch gleichmäßig zwischen $10^{-8} \leq p/p_0 \leq 0{,}99$ verteilt sind. Hierbei werden jeweils drei (bis $p/p_0 = 0{,}01$), vier (bis $p/p_0 = 0{,}1$) oder zwölf (bis $p/p_0 = 0{,}99$) Messpunkte pro Dekade vorgegeben. Als Kriterium für das erreichte Adsorptionsgleichgewicht wird für alle Messpunkte eine maximal zulässige Druckänderung von $\Delta p_{max} = 0{,}3\%$ innerhalb von $\Delta t_{min} = 450\ s$ definiert.

Nach erfolgreicher Stickstoffmessung werden die Proben auf Raumtemperatur gebracht und für mindestens 3 Stunden evakuiert, um den zuvor adsorbierten Stickstoff vollständig aus den Porensystemen zu entfernen. Die evakuierten Adsorbensproben werden anschließend zur Aufnahme der Probemolekülisothermen weiterverwendet. Mit Ausnahme von Neopentan, welches als Flüssiggas in einem Druckgasbehälter vorlag, werden die Probemoleküle – wahlweise *n*-Hexan, Cyclohexan, *iso*-Oktan oder Tetrachlormethan – vor der Isothermenmessung wiederholten Einfrier-/Auftau-Zyklen unterzogen und evakuiert, um in der Flüssigkeit gelöste Gasrückstände zu beseitigen. Die Adsorptionsschritte werden anschließend, ähnlich wie bei der Stickstoffmessung, gleichmäßig auf Relativdrücke zwischen $10^{-5} \leq p/p_0 \leq 0{,}98$ festgelegt (bis $p/p_0 = 0{,}1$ vier, danach zwölf Messpunkte pro logarithmische Dekade). Das Gleichgewichtskriterium wird bis zu einem Absolutdruck von 10 Pa an die Kinetik des jeweiligen Probemoleküls angepasst und auf eine feste Gleichgewichtszeit von $\Delta T_{min} = 300\ s$ festgelegt. Im weiteren Isothermenverlauf wird jeweils eine maximal zulässige Druckänderung von $\Delta p_{max} = 0{,}3\%$ innerhalb von $\Delta t_{min} = 450\ s$ zur Identifizierung des Gleichgewichts verwendet Die Isothermendaten jeder Messreihe werden abschließend in einer Excel-Datenbank eingepflegt und für weitere Auswertungen verwendet.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Modellierung der Molekülgrößen

Die Methode zur Berechnung der Molekülgrößen wurde in Kapitel 3.2 detailliert vorgestellt. Für die Modellierung der Molekülgrößen werden die folgenden Annahmen getroffen:

1. Adsorptive und Adsorbens werden als steife Gebilde betrachtet, die weder schwingen noch sich verformen können.
2. Die geometrische Form der Poren wird wahlweise durch ein schlitz-, quader- oder zylinderförmiges Porenmodell vereinfacht.
3. Die Poren werden als unendlich ausgedehnte Gebilde behandelt, d.h. jeglicher sterische Ausschluss findet ausschließlich an der Porenöffnung statt.
4. Die Moleküle besitzen keine bevorzugte Ausrichtung, d.h. jedes Molekül ist in der Lage, sich optimal zur jeweils angenommen Porenöffnung anzuordnen.

Die Definition der „optimalen Anordnung der Probemoleküle“ ist stark davon abhängig, welches Porenmodell zur Beschreibung der Porosität herangezogen wird. Im Folgenden wird daher für jedes Porenmodell eine eigene Konzeptstudie durchgeführt, um für jedes Molekül die „optimale“ Molekülprojektion zu ermitteln. Für jede Konzeptstudie werden die resultierenden Molekülgrößen miteinander verglichen und eine oder mehrere Hypothesen aufgestellt, die im späteren Verlauf der Arbeit den experimentellen Ergebnissen gegenübergestellt werden.

5.1.1 Konzeptstudie 1: Schlitzporenmodelle

Das klassische Schlitzporenmodell beschreibt eine Aktivkohle als eine Aneinanderreihung von unendlich ausgedehnten, planparallelen Graphenwänden, an denen die Moleküle adsorbieren können. Das Porenvolumen wird dabei durch eine schluchtenartige Struktur gebildet, deren Adsorptionsplätze für alle Adsorptivmoleküle, die in diese Struktur hineingelangen können, zur Verfügung stehen. Da in diesem Modell der Abstand der Porenwände – oder die Porenweite – der einzige geometrische Parameter ist, ist die Porenzugänglichkeit ausschließlich durch den kleinstmöglichen Querschnitt durch das Molekül beschränkt. Dieser kleinste Molekülquerschnitt wird als eindimensionale kritische Molekülgröße MIN-1 bezeichnet.

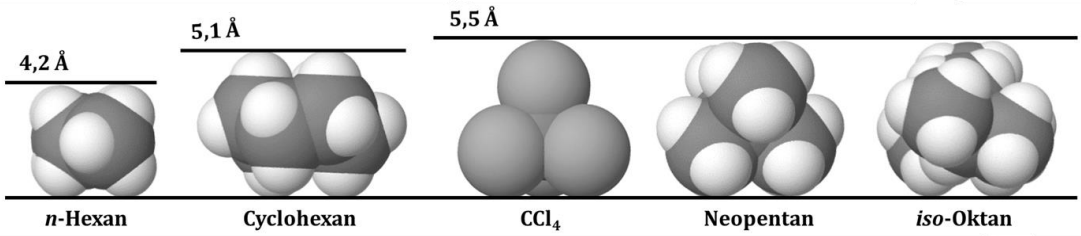


Abbildung 26: Anordnung der Probemoleküle gemäß der kleinsten, eindimensionalen Molekülgröße MIN-1

In Abbildung 26 sind die Probemoleküle entsprechend ihrer kritischen Molekülgröße MIN-1 visualisiert. *n*-Hexan nimmt dabei mit MIN-1 = 4,2 Å die kleinste kritische Molekülgröße ein, wenn es sich frontal – also senkrecht zur aliphatischen Kette – anordnet. Cyclohexan liegt durch die energetische Optimierung in seiner stabilsten Konformation als sesselförmiger Cyclohexanring vor und nimmt in optimaler Ausrichtung eine kritischen Molekülgröße von MIN-1 = 5,1 Å ein. Durch die strukturelle Ähnlichkeit von Neopentan und Tetrachlormethan (vier Methylgruppen bzw. Chloratome, die um ein zentrales, quartäres Kohlenstoffatom angeordnet sind) ist die kritische Molekülgröße beider Moleküle mit MIN-1 = 5,5 Å identisch. Im Fall von *iso*-Oktan spielt die Länge der aliphatischen Kette vor dem Hintergrund des angenommenen Schlitzporenmodells keine entscheidende Rolle. Die kritische Molekülgröße wird primär durch die Neopentylgruppe bestimmt und beträgt wie bei Neopentan und Tetrachlormethan MIN-1 = 5,5 Å.

Das Rechteckporenmodell beschreibt eine Art von zweidimensionalem Schlitzporenmodell. Die Porenweite ist wie im Fall von Schlitzporen definiert als kleinster Abstand zwischen gegenüberliegenden Porenwänden. Im Gegensatz zum klassischen Schlitzporenmodell sind die schlitzförmigen Poren jedoch seitlich eingeschränkt. Zusätzlich zur Porenweite wird daher die Porenbreite herangezogen, um die Größe der als rechteckig approximierten Porenöffnung zu charakterisieren. Um die Probemolekülgröße zu erhalten, wird neben der kritischen Molekülgröße MIN-1 eine zweite kritische Molekülgröße MIN-2 berechnet, wobei MIN-1 und MIN-2 die Kanten des kleinsten umschließenden Rechtecks bilden.

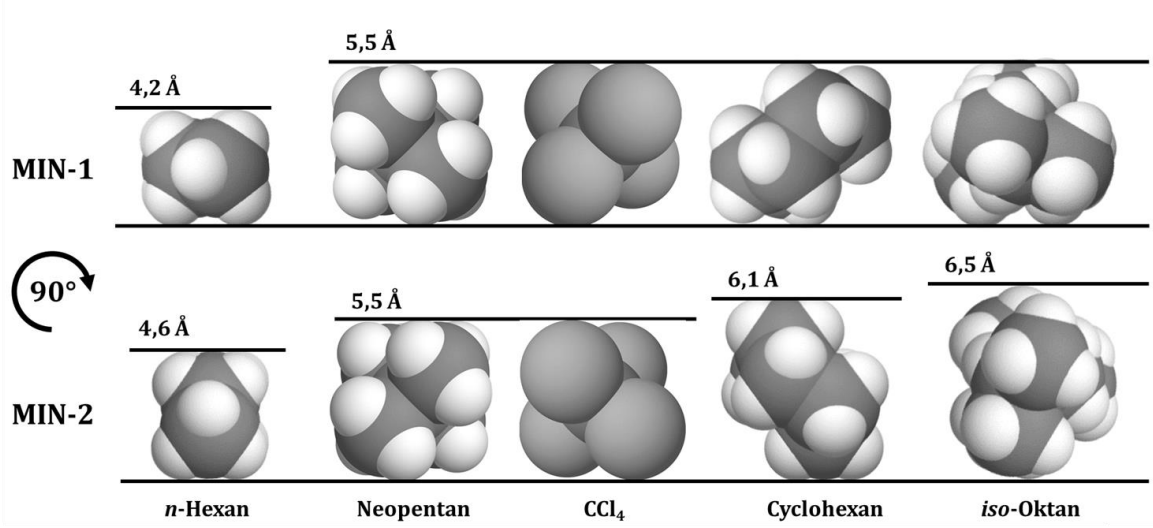


Abbildung 27: Anordnung der Probemoleküle gemäß dem kleinsten, zweidimensionalen Rechteck

In Abbildung 27 sind die Probemoleküle entsprechend ihrer kritischen Molekülgrößen MIN-1 und MIN-2 visualisiert. *n*-Hexan ist dabei mit einer Molekülgröße von 4,2 x 4,6 Å wie zuvor das kleinste der untersuchten Probemoleküle. Die Projektionen von Neopentan und Tetrachlormethan finden beide in einem Quadrat von 5,5 x 5,5 Å Platz; durch die tetrahedrale Geometrie ist die Ausrichtung der Moleküle hier nebensächlich. Ganz anders verhält es sich im Fall von *iso*-Oktan: aufgrund der Verzweigung in der aliphatischen Kette kann die Projektion – trotz identischer Neopentylgruppe – nur durch ein Rechteck von 5,5 x 6,5 Å umschlossen werden.

Bei der Berechnung der relevanten Molekülgrößen für rechteckige Porenöffnungen bildet Cyclohexan einen Spezialfall. Wie aus Abbildung 16 hervorgeht, kann

die eindimensionale kritische Molekülgröße von Cyclohexan durch optimale Anordnung des Moleküls bis zu einem Wert von MIN-1 = 5,1 Å minimiert werden. Die zweite kritische Molekülgröße, MIN-2, wird in dieser Konstellation senkrecht zu MIN-1 gemessen und beträgt 6,7 Å. In dieser Untersuchung wird jedoch explizit nach dem kleinsten Rechteck gesucht, welches alle Atome der Molekülprojektion umschließt. Aus mathematischer Sicht ist dies gleichbedeutend mit einer Suche nach dem kleinstmöglichen Wert für MIN-2, wobei MIN-2 definitionsgemäß stets größer als MIN-1 sein muss. Im Fall von Cyclohexan führt die Minimierung von MIN-2 dazu, dass das umschließende Rechteck sich der optimalen quadratischen Form annähert und der Wert MIN-1 größer wird. In dieser Anordnung errechnen sich die kritischen Molekülgrößen von Cyclohexan zu 5,5 x 6,1 Å.

5.1.2 Konzeptstudie 2: Zylinderporen

Das Zylinderporenmodell beschreibt die Porenstruktur durch eine kreisförmige Geometrie der Porenöffnungen und zylinderförmig ausgeprägten Porenkanäle. Klassische Zylinderporen sollten bei Aktivkohlen eher nicht vorkommen. Durch zueinander verwinkelte Porenwände ist es allerdings denkbar, dass Dreieckporen entstehen, für die ähnliche Modellvorstellungen genutzt werden können wir für klassische Zylinderporen. Vor diesem Hintergrund ist die Annahme berechtigt, dass der kleinste Durchmesser des Moleküls entscheidend dafür ist, ob ein Adsorptiv in die Pore eindringen kann. Im Gegensatz zum Schlitzporenmodell befindet sich ein Probemolekül bei dieser Approximation in einem Kraftfeld, in dem die repulsierenden und anziehenden Kräfte von allen Seiten mit dem Molekül wechselwirken. Die Geometrie der Probemoleküle wird daher durch eine passende zylinderförmige Hülle approximiert, in der alle Atome des stabilen Moleküls untergebracht werden. Der Durchmesser dieser zylinderförmigen Hülle entspricht dem kleinstmöglichen Kreis, der alle Punkte einer zweidimensionalen Projektion des Probemoleküls umschließt. Der Durchmesser wird als kritischer Moleküldurchmesser D_{min} bezeichnet.

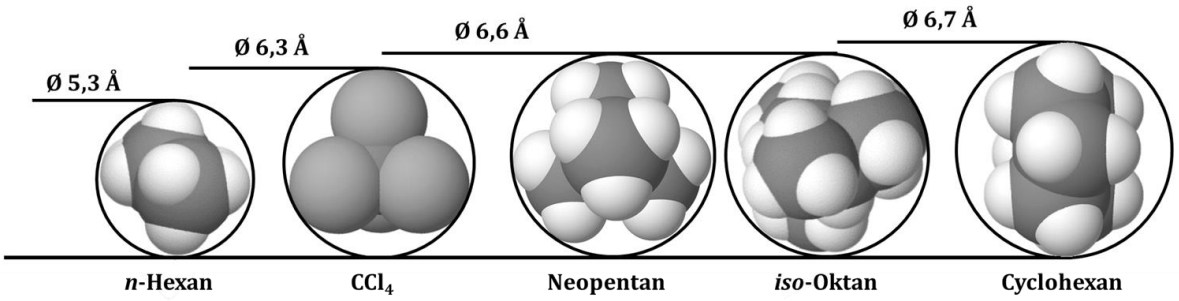


Abbildung 28: Anordnung der Probemoleküle gemäß der kleinsten kreisförmigen Projektion

In Abbildung 28 sind die Probemoleküle entsprechend ihres kritischen Moleküldurchmessers D_{min} visualisiert. Für das kleinste Molekül, *n*-Hexan, wird der kritische Moleküldurchmesser senkrecht zur aliphatischen Kette mit D_{min} = 5,3 Å berechnet. Der kleinste Kreis um das Molekül Tetrachlormethan ist mit einem Durchmesser von D_{min} = 6,3 Å etwas kleiner als die kritischen Moleküldurchmesser um *iso*-Oktan und Neopentan (D_{min} = 6,6 Å). Dieser Größenunterschied wird primär durch die Methylgruppen verursacht, deren Geometrie im Gegensatz zu den Chloratomen nicht als ideal kugelförmig modelliert wurde. Wie zuvor wirken sich die unterschiedlichen aliphatischen Kettenlängen von Neopentan und *iso*-Oktan nicht auf deren kritische Moleküldurchmesser aus. Das größte Molekül dieser Betrachtungsweise ist Cyclohexan, dessen kritische Molekülgröße mit D_{min} = 6,7 Å durch die Ringstruktur bestimmt wird. Da Cyclohexan nur marginal größer ist als Neopentan oder *iso*-Oktan, werden zwischen diesen Molekülen keine oder nur geringe Unterschiede im zugänglichen Porenvolumen erwartet.

5.1.3 Diskussion der modellierten Molekülgrößen

Zur Erzeugung der Porengrößenverteilung bedarf es definitionsgemäß zwei wesentlicher Bedingungen:

1. Die Probemoleküle müssen nach Größe sortiert in eine eindeutige Reihenfolge gebracht werden können. Sind zwei Probemoleküle A und B gleich groß, so müssen die Porenvolumina von A und B ebenfalls identisch sein.
2. Jedes Porenvolumeninkrement zum nächstgrößeren Moleküle muss entweder null oder positiv sein. Ist ein Probemolekül A größer als Probemolekül B, so muss das für Molekül A zugängliche Porenvolumen kleiner oder identisch zu dem von Molekül B sein.

In Tabelle 5 sind die Berechnungsergebnisse für MIN-1, MIN-2 und D_{min} für die untersuchten Probemoleküle zusammengefasst.

Tabelle 5: Übersicht der berechneten Molekülgrößen MIN-1, MIN-2 und D_{min}

Adsorptiv		MIN-1 [Å]	MIN-2 [Å]	D_{min} [Å]
n-Hexan		4,2	4,6	5,3
Cyclohexan	MIN-1 min	**5,1**	6,7	6,7
	MIN-2 min	5,5	**6,1**	
iso-Oktan		5,5	6,5	6,6
Neopentan		5,5	5,5	6,6
Tetrachlormethan		5,5	5,5	6,3

Anhand der berechneten Werte wird ersichtlich, dass die Größe der Moleküle und insbesondere ihr Verhältnis zueinander stark von der Wahl der kritischen Molekülgröße abhängt. Außerdem ändert sich je nach geometrischem Modell, welches zur Ermittlung der relevanten Molekülgröße herangezogen wird, auch die Reihenfolge, in der die Probemoleküle (nach Größe sortiert) eingeordnet werden. Dieses Phänomen lässt sich besonders am Beispiel von Cyclohexan beobachten, welches sich je nach angenommenen Porenmodell in der Probemolekülreihenfolge auf Platz 2 (MIN-1), Platz 4 (MIN-2) oder Platz 5 (D_{min}) befindet. Um zu entscheiden, zwischen welchen Probemolekülen ein Porenvolumeninkrement berechnet werden soll, müsste demnach willkürlich festgelegt werden, welches Porenmodell zu bevorzugen ist.

Den Ausgangspunkt dieser Untersuchung stellt jedoch keine Annahme über ein Porenmodell dar, sondern eine Vielzahl an gemessenen Probemolekülisothermen, aus denen das jeweils zugängliche Porenvolumen ermittelt wird. Jedes Porenvolumen ist dabei entweder kleiner, größer oder identisch zu den Porenvolumina der anderen Probemoleküle. Auf Basis der berechneten Molekülgrößen werden daher zunächst mehrere Hypothesen über die erwarteten Verhältnisse zwischen den einzelnen Probemolekül-Porenvolumina aufgestellt, die im weiteren Verlauf mit den gemessenen Daten abgeglichen werden. Sofern eines der Strukturmodelle geeignet ist, um die komplexe reale Porenstruktur der Aktivkohlen zu beschreiben, sollte entsprechend der sortierten Molekülgrößen ein messbarer Rückgang im Porenvolumen zu beobachten sein.

Hypothese Nr. 1

n-Hexan ist nach Stickstoff mit einer kritischen Molekülgröße von 4,2 x 4,6 Å bzw. 5,3 Å (D_{min}) porenmodellunabhängig das kleinste der untersuchten Probemoleküle. Das für *n*-Hexan zugängliche Porenvolumen sollte demzufolge größer sein als das aller übrigen Probemoleküle, jedoch kleiner als das von Stickstoff.

$$V_{p,N_2} > V_{p,n\text{-}Hexan} > \begin{cases} V_{p,iso\text{-}Oktan} \\ V_{p,Neopentan} \\ V_{p,Tetrachlormethan} \\ V_{p,Cyclohexan} \end{cases} \quad (34)$$

Hypothese Nr. 2

Tetramethylmethan (Neopentan) und Tetrachlormethan (CCl_4) weisen aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit nahezu die gleichen molekularen Abmaße MIN-1 und MIN-2 auf. Beide Moleküle besitzen eine symmetrische Ladungsverteilung und unterscheiden sich ebenfalls kaum in ihrer Polarisierbarkeit (vgl. Kapitel 4.1.1). Da Neopentan aufgrund seiner Methylgruppen stärker von einer idealen Kugelform abweicht, liegt der berechnete kritische Moleküldurchmesser D_{min} mit 6,5 Å leicht oberhalb von dem von Neopentan (6,3 Å). Unter der Annahme eines rein sterisch bedingten Größenausschlusses sollte das zugängliche Porenvolumen beider Probemoleküle demnach gleich sein, wenn Poren als ein- oder zweidimensionale Schlitze vorliegen. Ein geringeres Porenvolumen für Tetrachlormethan wird als Indiz dafür gewertet, dass das Porensystem eher durch zueinander verwinkelte Porenwände gebildet wird.

Fall 2a $$\boldsymbol{V_{p,Neopentan} = V_{p,Tetrachlormethan}} \quad (35)$$

Für die untersuchte Aktivkohle ist die relevante Molekülgröße entweder MIN-1 oder MIN-2.

Fall 2b $$\boldsymbol{V_{p,Neopentan} < V_{p,Tetrachlormethan}} \quad (36)$$

Die Molekülgröße wird am besten durch den kritischen Moleküldurchmesser D_{min} beschrieben.

Hypothese Nr. 3

Die Struktur von *iso*-Oktan unterscheidet sich von Neopentan im Wesentlichen dadurch, dass eine der Methylgruppen um eine einfach verzweigte aliphatische Kette erweitert wird. Anhand der berechneten Daten wird deutlich, dass die Molekülgrößen MIN-1 und D_{min} beider Substanzen mit 5,5 Å bzw. 6,6 Å identisch sind. Die verzweigte aliphatische Kette wirkt sich ausschließlich bei der Suche nach dem kleinsten umschließenden Rechtecks aus und vergrößert die kritische Größe MIN-2 von *iso*-Oktan um 1 Å im Vergleich zu Neopentan. Da die Poren in allen Fällen als unendlich tief angenommen werden, wird erwartet, dass der Längenunterschied der Moleküle keinen Einfluss auf die Porenzugänglichkeit hat. Auf Grundlage der oben aufgeführten Größenverhältnisse wird zwischen zwei hypothetischen Fällen unterschieden:

Fall 3a

$$V_{p,Neopentan} = V_{p,iso\text{-}Oktan} \quad (37)$$

Für die untersuchte Aktivkohle ist die relevante Molekülgröße entweder MIN-1 oder D_{min}. Dieses Ergebnis ist ein starkes Indiz, dass die Porenstruktur entweder in Form von eindimensionalen Schlitzen (ohne Breite / Tiefe) oder als zylinderförmige Poren angenommen werden muss.

Fall 3b

$$V_{p,Neopentan} > V_{p,iso\text{-}Oktan} \quad (38)$$

Ein kleineres Porenvolumen für *iso*-Oktan wird als Indiz gewertet, dass dessen verzweigte aliphatische Verlängerung ein Adsorptionshindernis darstellt und die Molekülgröße MIN-2 relevant ist. Die Annahme eines rechteckigen Porenmodells mit seitlich beschränkten Schlitzporen ist in diesem Fall vermutlich zutreffend.

Hypothese Nr. 4

Die Größe von Cyclohexan hängt ganz besonders von der Orientierung des Moleküls und der Perspektive ab, aus der die Molekülgröße bemessen wird. Die relevante Molekülgröße variiert dabei je nach Betrachtungswinkel und angenommenen Porenmodell zwischen einer kritischen Molekülgröße MIN-1 von 5,1 Å, einem kleinstmöglichen Rechteck mit den Abmaßen von 5,5 x 6,1 Å und einem kleinsten umschließenden Kreis mit einem Durchmesser von 6,7 Å. In Abbildung 29 sind die berechneten Molekülgrößen von Cyclohexan im Verhältnis zu denen der anderen Probemoleküle schematisch dargestellt.

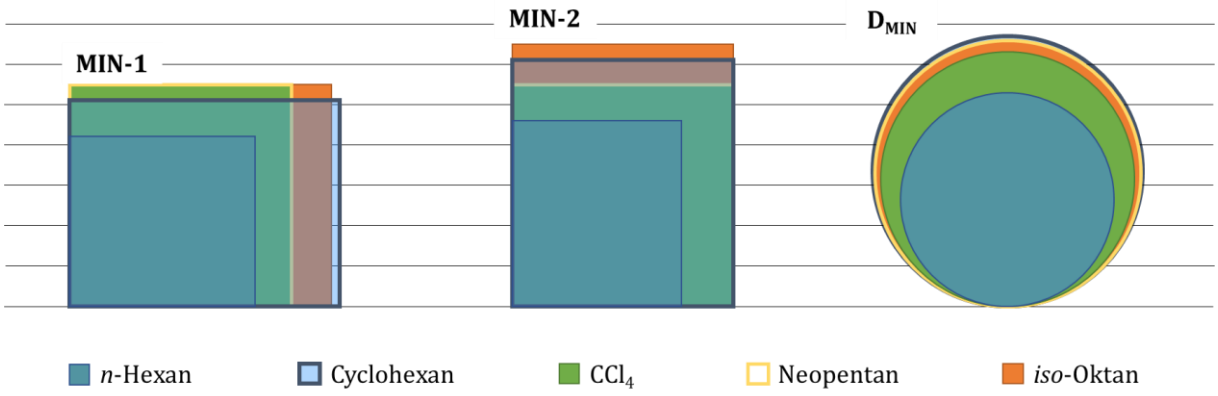


Abbildung 29: Schematische Darstellung der Molekülgrößenverhältnisse

Wegen des großen Einflusses des Betrachtungswinkels lässt sich die Molekülgröße von Cyclohexan in der Reihe der untersuchten Probemoleküle nicht eindeutig einsortieren. Wird ausschließlich die Größe MIN-1 betrachtet, ordnet sich Cyclohexan als zweitkleinstes Molekül nach *n*-Hexan ein. Wird eine rechteckige Porenöffnung angenommen und somit die Molekülgröße MIN-2 berücksichtigt, ist Cyclohexan das zweitgrößte der untersuchten Probemoleküle; nur *iso*-Oktan ist diesem Fall größer. Wird hingegen der kleinste umschließende Kreisdurchmesser bewertet, ist Cyclohexan das Probemolekül mit dem größten kritischen Moleküldurchmesser D_{min}.

Aufgrund der oben aufgeführten Größenverhältnisse wird zwischen drei hypothetischen Fällen unterschieden. Bei jeder Hypothese wird eine Annahme getroffen, ob das Porenvolumen von Cyclohexan größer, gleich oder kleiner als das anderer Probemoleküle ist. Um eine Redundanz zu den zuvor aufgestellten Hypothesen 1 (*n*-Hexan) und 2 (Tetrachlormethan) zu vermeiden, wird im

Folgenden ausschließlich das Verhältnis zwischen Cyclohexan, Neopentan und *iso*-Oktan betrachtet.

Fall 4a	$$V_{p,Cyclohexan} > \begin{cases} V_{p,Neopentan} \\ V_{p,iso\text{-}Oktan} \end{cases}$$ (39)

In diesem Fall spielt die Breite der Moleküle keine Rolle bei der Porenfüllung. Ein solches Messergebnis deutet darauf hin, dass MIN-1 die relevante Molekülgröße ist und die Porenstruktur durch ein schlitzförmiges Modell adäquat beschrieben wird.

Fall 4b	$$V_{p,Neopentan} > V_{p,Cyclohexan} > V_{p,iso\text{-}Oktan}$$ (40)

Bei diesem Ergebnis könnte sich Cyclohexan nicht optimal in den Poren anordnen. Die relevante Molekülgröße wäre in diesem Fall MIN-2. Die Porenstruktur wird am besten durch zweidimensionale, seitlich beschränkte Schlitze modelliert.

Fall 4c	$$\left.\begin{matrix} V_{p,Neopentan} \\ V_{p,iso\text{-}Oktan} \end{matrix}\right\} \geq V_{p,Cyclohexan}$$ (41)

Ist das Porenvolumen von Cyclohexan kleiner oder nahezu identisch zu Neopentan und *iso*-Oktan, ist die relevante Molekülgröße D_{min}. Es wird davon ausgegangen, dass die Probemoleküle gleichmäßig mit zueinander verwinkelten Porenwänden wechselwirken und keine energetisch optimale Ausrichtung möglich ist.

5.2 Reproduzierbarkeitsstudie

Um die Reproduzierbarkeit der entwickelten Messmethode zu überprüfen, wurde gemäß der Versuchsvorschrift wiederholt die Adsorption von Stickstoff (bei 77 K) und *n*-Hexan (bei 298 K) an insgesamt vierzehn Proben der Aktivkohle AquaSorb 1000 untersucht. Die ersten fünf analysierten Aktivkohleproben wurden ohne Zuhilfenahme eines Probenteilers entnommen.

Abbildung 30 (links) stellt jeweils die Reinstoffisothermen der Proben mit der größten $(\#1)$ und der kleinsten $(\#5)$ gemessenen Stickstoffkapazität V_a als Funktion des Relativdrucks p/p_0 gegenüber. Hierbei offenbaren sich sowohl für Stickstoff als auch für *n*-Hexan signifikante Kapazitätsunterschiede zwischen beiden analysierten Proben. Die Ergebnisse zeigen, dass es sich bei der Aktivkohle AquaSorb 1000 um ein heterogenes Material mit ungleichverteilten porösen Eigenschaften handelt. Es ist weiterhin zu vermuten, dass aufgrund des natürlichen Ausgangsmaterials ebenfalls eine heterogene Oberflächenchemie vorliegt.

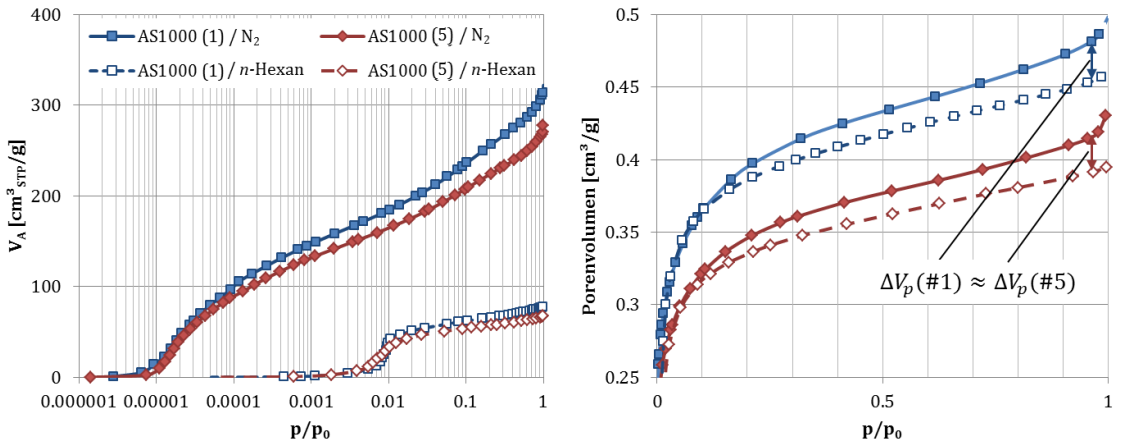


Abbildung 30: Adsorptionsisothermen von Stickstoff bei 77 K und *n*-Hexan bei 298 K an zwei Proben der Aktivkohle AquaSorb 1000

Um die Isothermenmessungen der Probemoleküle besser zu vergleichen, wurde in Abbildung 30 (rechts) jede Gleichgewichtsbeladung mit Hilfe der Gurvich-Regel (vgl. Formel (7)) in ein Porenvolumen $V_p = f\left(\frac{p}{p_0}\right)$ umgewandelt. Bei dieser Art der Darstellung – im Folgenden als „Porenfüllungskurve“ bezeichnet – wird angenommen, dass unabhängig vom Sättigungszustand die adsorbierte Stoffmenge als flüssige Phase in den Poren vorliegt. Anhand der Porenfüllungskurven wird deutlich, dass die Messung einer Probemolekülisotherme ohne

vorangehenden Kalibrierschritt zu einer Fehlinterpretation der Messergebnisse führen kann, wenn die beiden Proben bereits unterschiedliche N_2-Isothermen aufweisen. Wären im vorliegenden Fall lediglich eine *n*-Hexan-Isotherme an Probe #1 und eine N_2-Isotherme an Probe #5 aufgenommen worden (vgl. Tabelle 6), so würde bei der Berechnung der Porenvolumina für das Probemolekül *n*-Hexan eine bessere Zugänglichkeit in das Porensystem zugeordnet werden als dem kleineren Probemolekül Stickstoff. Wird jedoch die jeweilige N_2-Referenzisotherme berücksichtigt, lässt sich anhand der Messdaten erkennen, dass *n*-Hexan als größeres Probemolekül ein geringerer Anteil des Porenvolumens befüllt. Die Differenz der Porenvolumina ΔV_p ist dabei, trotz signifikant differierender Absolutwerte, vergleichbar für beide Proben. Die heterogene Porengrößenverteilung der Aktivkohle scheint dabei keinen Einfluss auszuüben.

Tabelle 6: Porenvolumen von AquaSorb 1000, berechnet nach Gurvich-Methode aus N_2- und *n*-Hexan-Beladung bei p/p_0 = 0,95

Probe	V_{p,N_2} $[cm^3/g]$	$V_{p,\text{n-Hexan}}$ $[cm^3/g]$	ΔV_p $[cm^3/g]$	$\Delta V_{p,rel}$ [%]
# 1	0,479	**0,452**	0,027	5,6
# 2	0,427	0,399	0,028	6,5
# 3	0,460	0,437	0,023	5,2
# 4	0,419	0,407	0,012	3,0
# 5	**0,414**	0,390	0,023	5,7
# 6	0,445	0,421	0,023	5,2
# 7	0,443	0,418	0,024	5,4
# 8	0,462	0,440	0,022	4,6
# 9	0,445	0,422	0,023	5,1
# 10	0,420	0,399	0,021	5,0
# 11	0,438	0,415	0,023	5,2
# 12	0,444	0,421	0,023	5,2
# 13	0,454	0,430	0,024	5,3
# 14	0,442	0,418	0,024	5,4
Ø	**0,442**	**0,419**	**0,023**	**5,2**

Um diese Hypothese zu überprüfen, wird eine systematische Untersuchung zur Reproduzierbarkeit der gemessenen Porenvolumendifferenzen durchgeführt. Abbildung 31 (links) stellt die in Tabelle 6 berechneten Porenvolumina von vierzehn Proben der Aktivkohle AquaSorb 1000 gegenüber. Alle Proben stammen

aus derselben Aktivkohlecharge, wurden jedoch erst ab Probe #6 entsprechend der überarbeiteten Versuchsvorschrift mit Hilfe eines Probenteilers als repräsentative Mengen entnommen. Um die Differenz der gemessenen Porenvolumina besser zu veranschaulichen, ist in Abbildung 31 (rechts) die relative Porenvolumendifferenz $\Delta V_{p,rel}$ nach Formel (42) dargestellt.

$$\Delta V_{p,rel} = \frac{V_{p,N_2} - V_{p,n\text{-}Hexan}}{V_{p,N_2}} \tag{42}$$

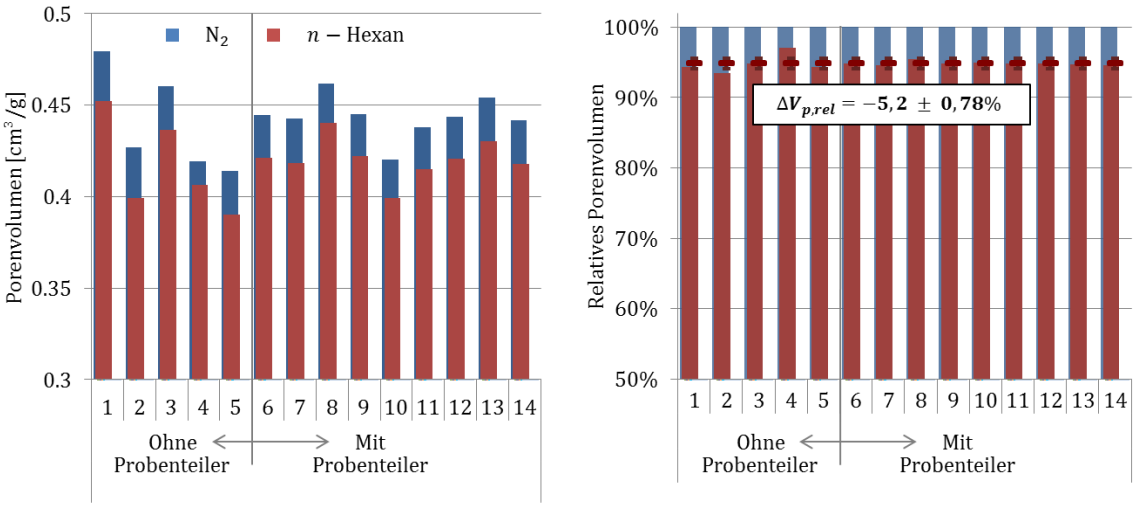


Abbildung 31: Vergleich der Porenzugänglichkeit für N_2 und *n*-Hexan an verschiedenen Proben von AS 1000

Insgesamt weisen die untersuchten Materialproben ein durchschnittliches Gesamtporenvolumen von 0,442 cm³/g auf, welches für die Stickstoffmoleküle zugänglich ist. Dem Probemolekül *n*-Hexan steht an den jeweils selben Proben ein mittleres Porenvolumen von 0,419 cm³/g zur Verfügung. Obwohl die Messwertstreuung mit Standardfehler von $s_{N_2} = 4{,}0\ \%$ und $s_{n\text{-}Hexan} = 3{,}9\ \%$ vergleichsweise gering ausfällt, stellt man auch bei den repräsentativ entnommenen Proben eine gewisse Schwankung der porösen Eigenschaften fest. Betrachtet man hingegen ausschließlich die Differenz zwischen beiden Porenvolumina, so zeichnet sich (mit Ausnahme von Probe (#4)) ein deutlich homogeneres Bild ab. Die ermittelten Porenvolumendifferenzen belegen, dass ein nahezu konstanter Anteil von 0,023 cm³/g bzw. 5,2 % des für Stickstoff zugänglichen Porenvolumens nicht zur Adsorption von *n*-Hexan beitragen kann. Je nachdem, ob die Porenstruktur der Aktivkohle nun als schlitz- oder zylinderförmig angesehen wird, lässt sich dieser Anteil des Porensystems einem Größenbereich

zwischen 3,6 und 4,2 Å (MIN-1, Schlitzporenmodell) bzw. 5,3 Å (D_{min} , Zylinderporenmodell) zuordnen.

Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse

Durch die sukzessive Aufnahme der Adsorptionsisothermen von N_2 und *n*-Hexan wurde am Beispiel von AquaSorb 1000 nachgewiesen, dass bei Aktivkohlen ein messbarer Unterschied im zugänglichen Porenvolumen vorliegt, wenn ein Adsorptiv mit unterschiedlicher Molekülgröße eingesetzt wird. Für das untersuchte Material belegt die Reproduzierbarkeitsstudie, dass die Aktivkohle (trotz sorgfältiger und repräsentativer Probenentnahme) eine heterogen verteilte Porosität innerhalb derselben Charge aufweist. Nach ersten Erkenntnissen verhält sich die Porenvolumendifferenz wie eine charakteristische Kenngröße des untersuchten Stoffsystems. Die Standardisierung durch vorangehende Aufnahme einer Stickstoffisotherme stellt somit einen notwendigen Schritt dar, um die maximale Kapazität der untersuchten Proben zu kalibrieren und eine Fehlinterpretation der Ergebnisse zu vermeiden. Durch die Verwendung eines Probenteilers nimmt die Streuung der Ergebnisse zudem merklich ab, sodass die Versuchsvorschrift für alle nachfolgenden Untersuchungen um diesen Punkt erweitert wurde.

5.3 Auswertung der Stickstoffisothermen

Auf Basis der zuvor empirisch beobachteten Ergebnisse wurde an sechs ausgewählten Aktivkohlen für jedes Probemolekül in mindestens drei Wiederholungsmessreihen die Adsorption von Stickstoff bei 77 K gemessen. Nach jeder N_2-Isothermenmessung wurde der adsorbierte Stickstoff über 3 h bei Raumtemperatur aus den Proben evakuiert, um anschließend an denselben Proben die Isothermen des Probemoleküls im Relativdruckbereich von 10^{-5} bis 0,99 aufzuzeichnen.

In diesem Kapitel werden der Stickstoffisothermen mit Hilfe der klassischen Theorien aus Kapitel 0 ausgewertet und die daraus ermittelten Porenvolumina und Porengrößenverteilungen diskutiert.

5.3.1 Isothermen

In Abbildung 32 sind beispielhafte Stickstoffisothermenmessungen der sechs untersuchten Aktivkohlen dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung aller 113 aufgenommener Stickstoffisothermen verzichtet. Die ausgewählten Isothermen liegen jeweils zwischen dem ersten und dritten Quartil für die jeweilige Aktivkohle und wurden ausgesucht, um die Kurvenverläufe graphisch bestmöglich zu bewerten. Für jede der drei Aktivierungsstufen (gering, mittel, hoch) liegen die Gesamtkapazitäten beider Ausgangsmaterialien auf einem vergleichbaren Niveau. Die vollständigen Originaldaten sind am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der Universität Duisburg-Essen hinterlegt

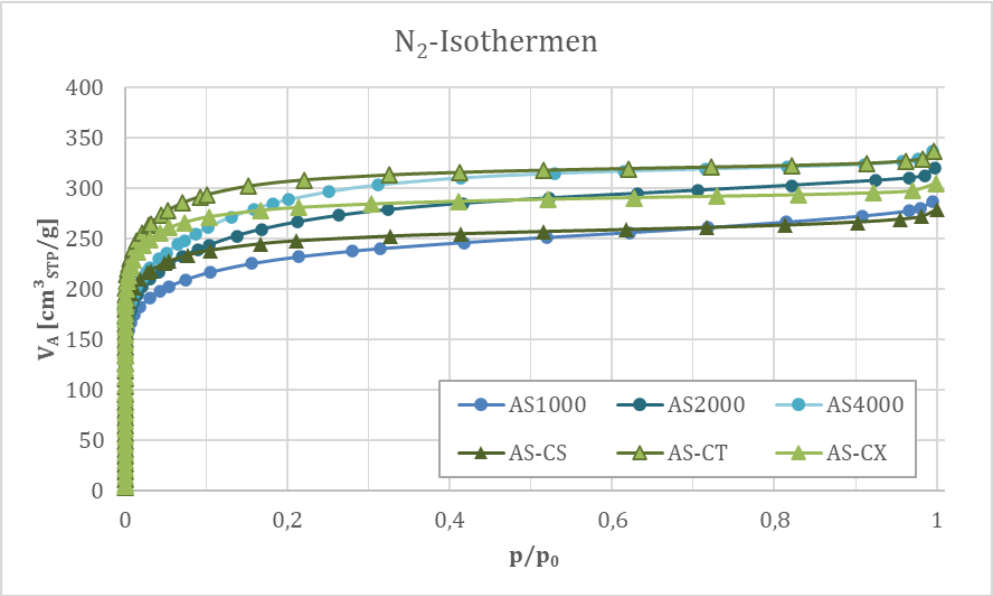


Abbildung 32: N_2-Isothermen der untersuchten Aktivkohlen (Auswahl)

Die Stickstoffisothermen weisen insgesamt einen Isothermenverlauf des Typs I nach IUPAC auf, der charakteristisch für mikroporöse Adsorbentien ist. Die Aktivkohlen auf Kokosnussschalenbasis verzeichnen einen starken Beladungsanstieg im Relativdruckbereich $p/p_0 < 0{,}1$, gefolgt von einem nahezu horizontalen Plateau bis zur Sättigung. Dieser Kurvenverlauf weist auf die typische schmale Mikroporenstruktur für Aktivkohle aus Kokosnuss hin [59]. Für die Proben auf Steinkohlebasis beobachtet man hingegen, dass Stickstoff zwar größtenteils im niedrigen Relativdruckbereich adsorbiert, die Isotherme im weiteren Verlauf jedoch weiterhin moderat ansteigt. Ein solcher Verlauf ist ein Zeichen dafür, dass nach der Befüllung der meisten Mikroporen noch eine beträchtliche Adsorption von Stickstoff im oberen Mikro- bzw. unteren Mesoporenbereich stattfindet. Auffällig ist, dass für alle Aktivkohlen aus demselben Ausgangsmaterial (Steinkohle bzw. Kokosnussschalen) jeweils eine annähernd gleiche Steigung der Isotherme im Bereich von $p/p_0 = 0{,}1 \ldots 0{,}99$ beobachtet wird. Dies unterstützt die Vermutung, dass sich die stärkere Aktivierung der Kohlen insbesondere im unteren Mikroporenbereich auswirkt, der Gegenstand dieser Untersuchungen ist.

5.3.2 Gesamt- und Mikroporenvolumen

Zu jeder Isothermen wurden jeweils drei Kenngrößen für das Porenvolumen berechnet. Das Gesamtporenvolumen nach Gurvich $\left(V_p \text{ oder } V_{p,gurvich}\right)$ leitet sich direkt aus den Messdaten ab, indem die Gleichgewichtsbeladung bei $p/p_0 = 0{,}95$ mittels Interpolation zwischen angrenzenden Messpunkten ermittelt und über die Flüssigdichte, das molare Volumen und das Normvolumen umgerechnet wurde. Für das Gesamtporenvolumen nach der α_s-Methode $\left(V_{p,\alpha_s}\right)$ wurden α_s-Plots erzeugt und der Ordinatenschnittpunkt des linearisierten Plateaus ermittelt. Das Mikroporenvolumen wurde nach der DR-Methode $\left(V_{p,DR}\right)$ durch Linearisierung der Messdaten im doppellogarithmischen DR-Plot berechnet. Für alle Auswertungen wurde die Parameterwahl konstant gehalten und stets das gleiche Linearisierungsintervall verwendet. Die Kurven zur Berechnung der drei Porenvolumina sind in Abbildung 33 beispielhaft für eine Isothermenmessung der Aktivkohle AquaSorb 1000 dargestellt.

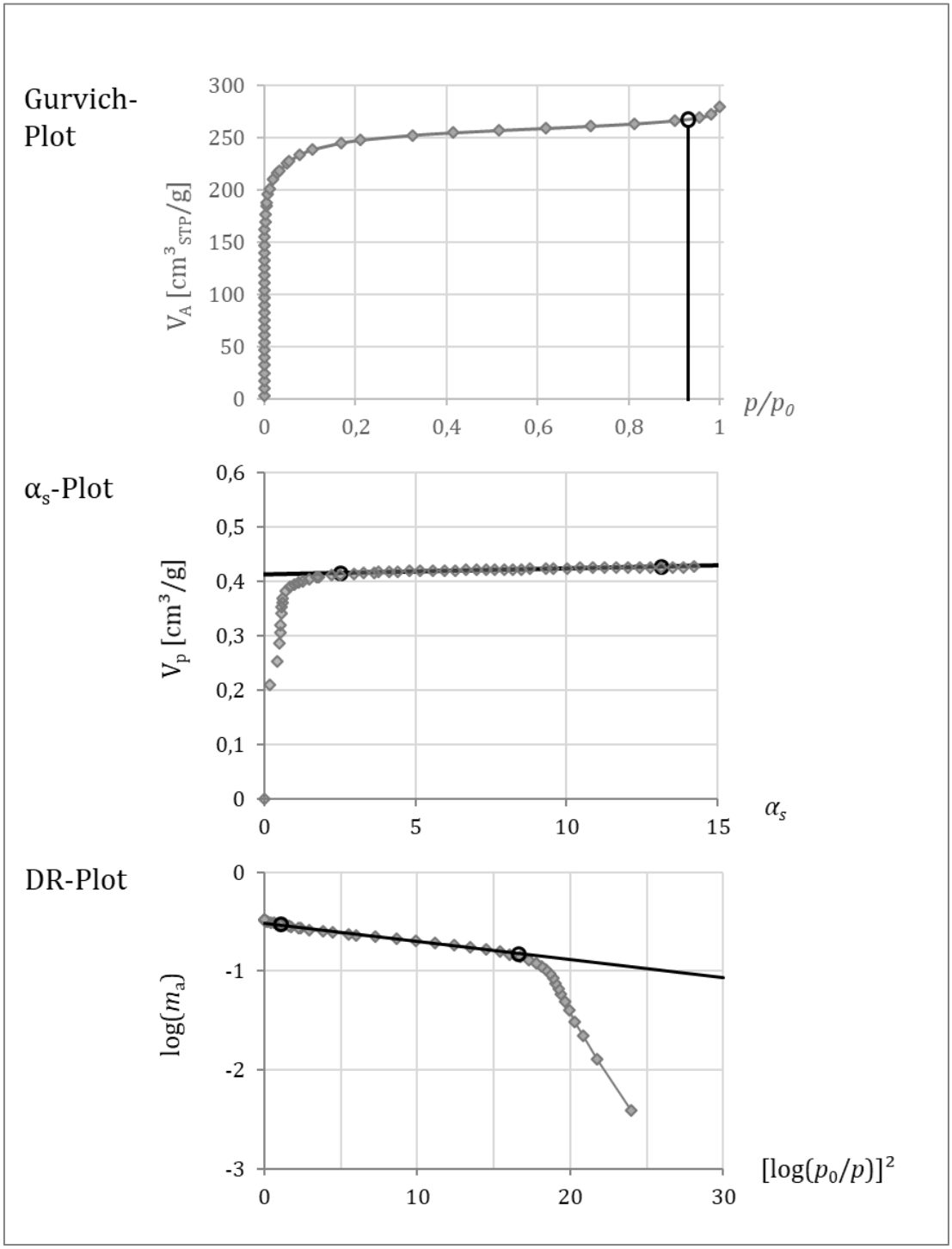


Abbildung 33: Auswertung einer N_2-Isotherme nach Gurvich, α_s und DR

Nach Aktivkohle gruppiert, wurden die ermittelten Kenngrößen einer statistischen Analyse unterzogen und in Tabelle 7 zusammengetragen. Neben dem arithmetischen Mittelwert und dem Standardfehler der drei Porenvolumina ist die gemittelte, absolute Abweichung zwischen den Kenngrößen $V_{p,gurvich}$ und V_{p,α_s} aufgeführt. Zusätzlich wird das Verhältnis von Mikro- zu Gesamtporenvolumen

mit Hilfe des mittleren Quotienten von $V_{p,DR}$ zu $V_{p,gurvich}$ gebildet. Die statistischen Mittelwerte der berechneten Porenvolumina sind unter Angabe des 95%-Konfidenzintervalls in Abbildung 34 gegenübergestellt. Das Konfidenzintervall beschreibt einen Vertrauensbereich, in dem der wahre Mittelwert der Grundgesamtheit mit einer Wahrscheinlichkeit von 95% erwartet wird. Überschneiden sich die Konfidenzintervalle zweier Stoffsysteme, so können sie Mittelwerte der beiden Stoffsysteme nicht signifikant voneinander unterschieden werden.

Für ein Konfidenzniveau von 95% berechnen sich die obere (x_o) und untere (x_u) Grenze des Konfidenzintervalls gemäß Formel (43)(42) aus dem Standardfehler des Mittelwerts (s), dem arithmetischen Mittelwert ($\bar{x}$) und der Anzahl an verfügbaren Stickproben (N).

$$x_o = \bar{x} + \frac{2 \cdot s}{\sqrt{N}}$$
$$x_u = \bar{x} - \frac{2 \cdot s}{\sqrt{N}} \qquad (43)$$

Je mehr Stichproben (hier: Anzahl an Messungen bzw. errechneten Porenvolumina) für ein Stoffsystem zur Verfügung stehen, desto besser lässt sich demnach der Mittelwert dieses Systems eingrenzen.

Tabelle 7: Statistische Mittelwerte und Standardfehler des N_2-Porenvolumens, berechnet nach Gurvich-, α_s- und DR-Methode.

Adsorbens	**AS 1000**	**AS 2000**	**AS 4000**	**AS-CS**	**AS-CT**	**AS-CX**
Anzahl	28	21	15	17	15	17
$\emptyset\, \boldsymbol{V_p}$ $(\pm\, \boldsymbol{\sigma})$	0.439 (± 0.0168)	0.475 (± 0.0204)	0.497 (± 0.0041)	0.437 (± 0.0105)	0.505 (± 0.0088)	0.460 (± 0.0068)
$\emptyset\, \boldsymbol{V_{p,\alpha_s}}$ $(\pm\, \boldsymbol{\sigma})$	0.441 (± 0.0175)	0.475 (± 0.0209)	0.500 (± 0.0044)	0.437 (± 0.0104)	0.503 (± 0.0094)	0.460 (± 0.0073)
$\emptyset\, \boldsymbol{V_{p,DR}}$ $(\pm\, \boldsymbol{\sigma})$	0.338 (± 0.0117)	0.3703 (± 0.0122)	0.3790 (± 0.0035)	0.3954 (± 0.0107)	0.4582 (± 0.0070)	0.4277 (± 0.0057)
$\emptyset\lvert \boldsymbol{V_p} - \boldsymbol{V_{p,\alpha_s}} \rvert$	0.002	0.002	0.003	0.001	0.002	0.001
$\emptyset\left(\frac{\boldsymbol{V_{p,DR}}}{\boldsymbol{V_p}}\right)$	77.1 % (± 1,4 %)	78.2 % (± 1,8 %)	76.2 % (± 0,8 %)	90.4 % (± 1,0 %)	90.8 % (± 0,8 %)	93.0 % (± 1,4 %)

*** Alle Porenvolumina in [cm³/g]**

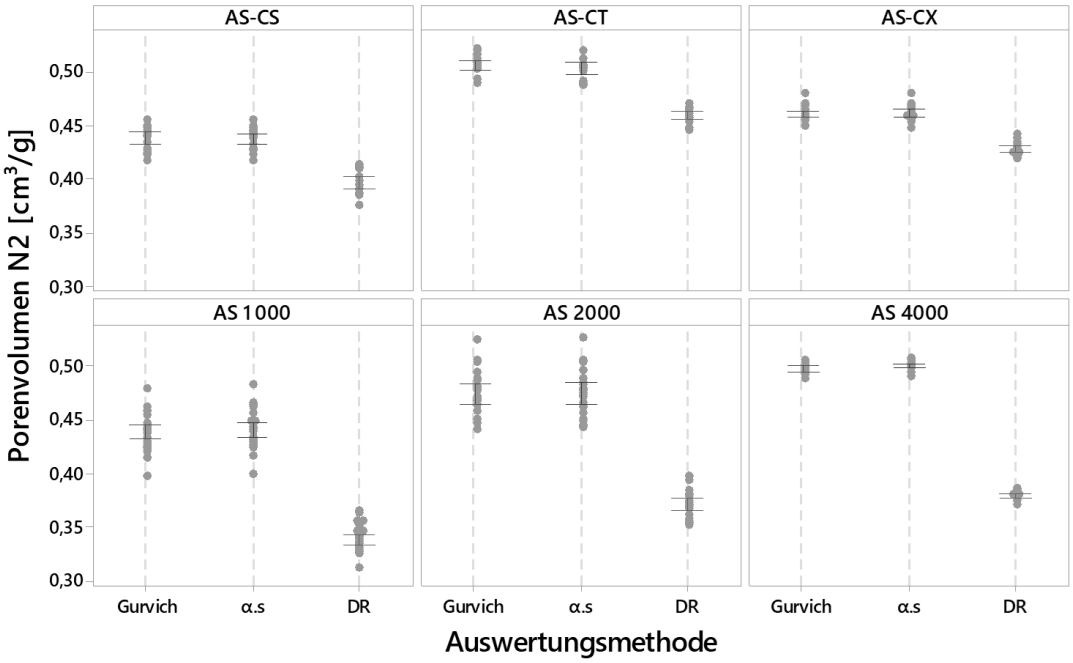


Abbildung 34: Mittlere N_2-Porenvolumina der Aktivkohlen

Ähnlich wie bei den vorangegangenen Untersuchungen (vgl. Kapitel 5.2) weisen die Aktivkohlen AS 1000 und AS 2000 auch hier die größten Standardfehler auf. Die vergleichsweisen großen Unterschiede, z.B. im Porenvolumen nach Gurvich, erklären sich dadurch, dass in beiden Fällen z.T. auch nicht-repräsentativ entnommene Proben in der Statistik berücksichtigt wurden. Ohne den Einfluss dieser Proben reduziert sich der Standardfehler von AS 1000 auf $\pm\,0{,}0101\ \frac{cm^3}{g}$ bzw. der von AS 2000 auf $\pm\,0{,}0166\ \frac{cm^3}{g}$, während die mittleren Porenvolumina mit $0{,}437\,\frac{cm^3}{g}\ (\mathrm{AS}\ 1000)$ und $0{,}476\ \frac{cm^3}{g}\,(\mathrm{AS}\ 2000)$ nahezu unverändert bleiben.

Für alle untersuchten Aktivkohleproben zeichnet sich ab, dass die nach der α_s-Methode berechneten Porenvolumina identisch mit den Ergebnissen der Gurvich-Methode sind. Diese Beobachtung ist insofern nicht verwunderlich, als dass beide Methoden das Gesamtporenvolumen der Probe unter Annahme einer flüssigen Adsorbatphase mit konstanter Dichte errechnen. Die geringfügigen Unterschiede begründen sich in erster Linie durch die zugrundliegenden Berechnungsschritte. Das Porenvolumen nach der Gurvich-Methode wird aus einer einzelnen, interpolierten Gleichgewichtsbeladung bei $p/p_0 = 0{,}95$ abgeleitet. In diesem Druckbereich findet bei den untersuchten Aktivkohlen noch immer eine schwache, doch messbare Kapillarkondensation in den makroporösen

Zugangskanälen und an der äußeren Oberfläche der Kohlen statt. Bei der α_s-Methode wird dieser Einfluss größtenteils ausgeglichen durch den Vergleich mit der Isothermenmessung an einem unporösen Referenzmaterial, welches den gleichen Einflüssen unterliegt.

Die nach der DR-Methode berechneten Kennwerte stehen stellvertretend für das Mikroporenvolumen der jeweiligen Aktivkohle und liegen erwartungsgemäß unterhalb der berechneten Werte für das Gesamtporenvolumen. Das Verhältnis von Mikroporen- zu Gesamtporenvolumen liegt für die drei Aktivkohlen auf Steinkohlebasis bei ca. 77 %, wohingegen die Aktivkohlen aus Kokosnussschalen einen Mikroporenanteil von über 90 % aufweisen. Diese Ergebnisse unterstreichen damit, wie groß der Einfluss des Ausgangsmaterials auf die Porengrößenverteilung des aktivierten Produkts ist.

5.3.3 Porengrößenverteilung

Die Porengrößenverteilungen wurden mit Hilfe der *BELMaster* Software (Version 6.1.0) erzeugt und basieren auf den GCMC- und NLDFT-Kernels für Adsorbentien mit kohlenstoffhaltiger Oberfläche. Als Porenmodelle verwendet wurden das Schlitzporenmodell, welches üblicherweise zur Beschreibung von Aktivkohlen herangezogen wird, sowie das Zylinderporenmodell, welches häufig für die Beschreibung von Kohlenstoffnanoröhrchen genutzt wird.

Nach Auswahl des Kernels wird bei der Berechnung der Porengrößenverteilung eine theoretische Isotherme erzeugt, welche die gemessene Isotherme nachbildet (vgl. Kapitel 2.4.4). Da es sich hierbei um ein sog. „ill-posed problem“ mit mehreren Lösungen handelt, empfiehlt es sich, den Lösungsraum durch Vorgabe einer Verteilungsfunktion einzuschränken. Hierzu werden für die ausgewählten Isothermen jeweils logarithmische Verteilungsfunktionen angenommen, um Porenverteilungskurven mit $m = 1, 2, 3 \text{ und } 4$ Peaks zu modellieren. Um darüber hinaus eine Porenverteilungskurve ohne Vorgabe jeglicher mathematischer Verteilungsfunktion zu erhalten, werden die Isothermen zusätzlich mit Hilfe einer Tikhonov Regularisierung approximiert. Welchen Einfluss die Auswahl von Kernel und Verteilungskurvenmodell auf die resultierende Porengrößenverteilung haben, ist in Abbildung 35 beispielhaft für eine Isotherme der Aktivkohle AquaSorb CS dargestellt. Auf der Abszisse ist je nach Porenmodell entweder die Schlitzporenweite W (in nm) oder der Zylinderporen-durchmesser d_p (in nm)

aufgetragen. Die Ordinate zeigt jeweils die Verteilung des Porenvolumens $dV_p/d\log d_p$ (abgekürzt *dVp.log*).

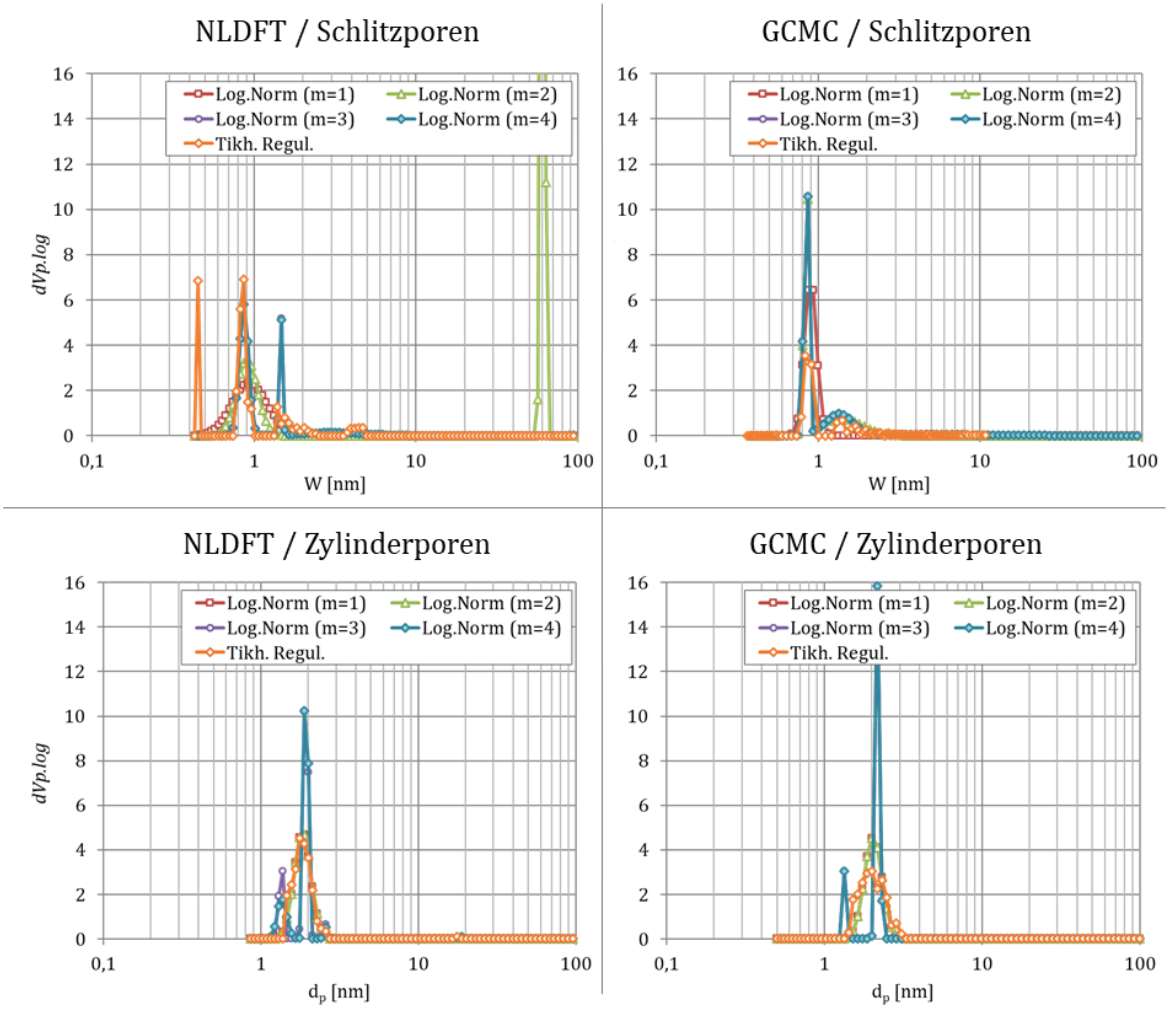


Abbildung 35: Einfluss von Kernel, Porenmodell und Verteilungsfunktion auf die Porengrößenverteilung am Beispiel von AquaSorb CS

Die Wahl des Porenmodells wirkt sich entscheidend auf die Lage des Peaks aus. Sowohl GCMC als auch NLDFT kommen unter der Annahme von Schlitzporen zu dem Schluss, dass die meisten Poren im Bereich zwischen 0,7 und 1 nm vorhanden sind. Darüber hinaus sind bei manchen NLDFT-Porengrößenverteilungen (oben links) einzelne Peaks zu erkennen, die das Vorhandensein von sehr kleinen (0,4 – 0,5 nm) oder sehr großen (60 – 70 nm) Poren suggerieren. Bei diesen Peaks handelt es sich um Artefakte, die aus der Simulation der Isotherme und einer übermäßigen Anpassung an die gemessenen Daten entstehen (vgl. Kapitel 2.4.4) [25, 26]. Wird ein zylinderförmiges Porensystem

angenommen, interpretieren beide Methoden Poren größtenteils zwischen 1,5 und 2 nm, obwohl dieselbe Isotherme zugrunde liegt.

Um herauszufinden, welche der eingesetzten Kernels bzw. Modelle das Porensystem der untersuchten Aktivkohlen am besten beschreibt, empfehlen die Autoren der Software, stets die simulierte Isotherme mit den gemessenen Daten abzugleichen. Die Qualität der berechneten Porengrößenverteilung bemisst sich demnach daran, wie gut Simulation und Messwerte übereinstimmen.

Abbildung 36 stellt beispielhaft vier solcher simulierten Isothermen mit der gemessenen Isotherme von AquaSorb CS gegenüber. Bei den Simulationen wurden die NLDFT- und GCMC-Kernels für schlitz- bzw. zylinderförmige Poren verwendet ohne Vorgabe einer Verteilungsfunktion (Tikhonov Regularisierung).

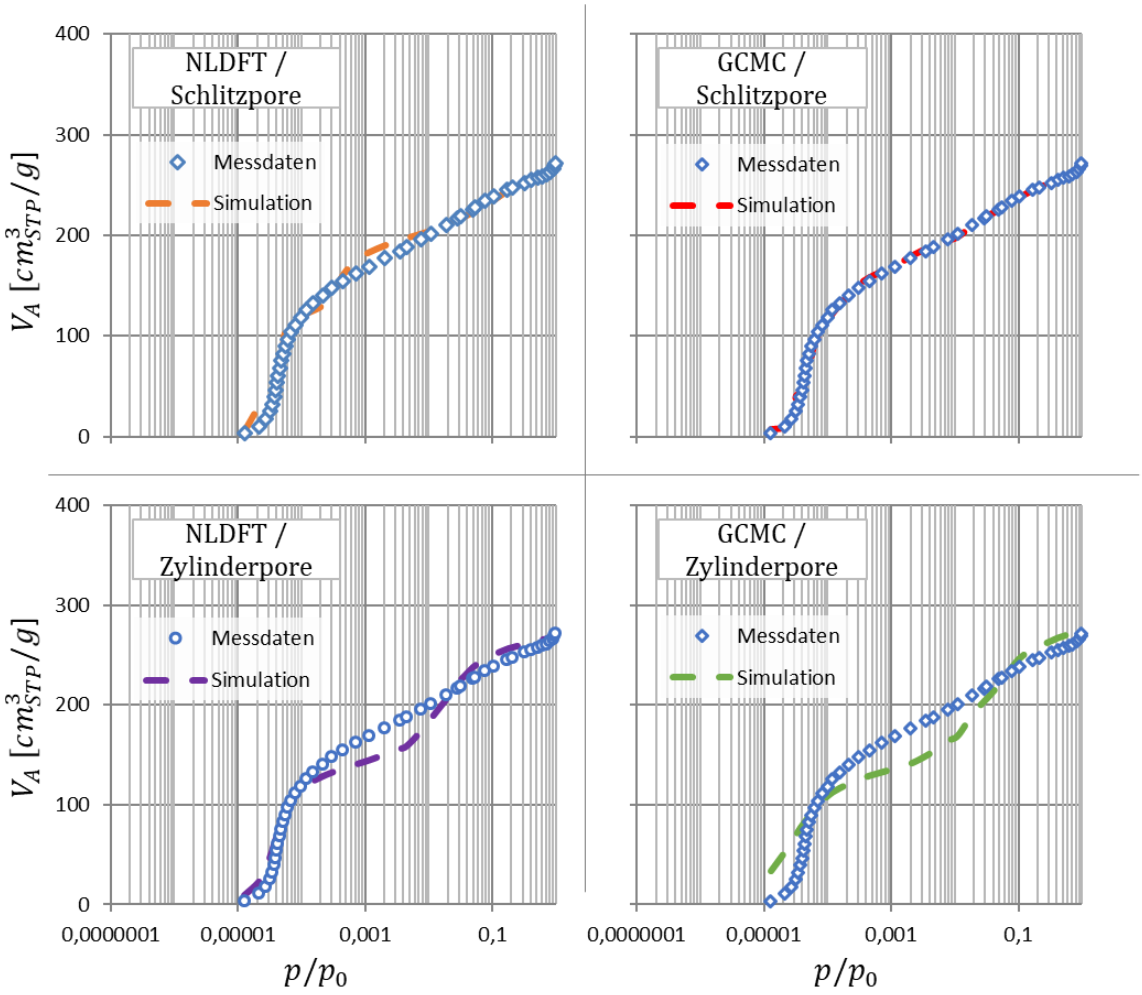


Abbildung 36: Vergleich von NLDFT-/GCMC Simulationen und gemessener N_2-Isotherme.

Der Vergleich zur gemessenen Stickstoffisotherme ermöglicht folgende qualitative Schlussfolgerungen:

1. Unter der Annahme von Zylinderporen ist weder mit GCMC noch mit NLDFT eine adäquate Nachbildung der Messdaten möglich, mit Schlitzporen hingegen schon. Das Schlitzporenmodell ist demnach besser geeignet, die Porengeometrie der AquaSorb CS zu beschreiben.
2. Bei der NLDFT-Berechnung für Schlitzporen wird die Isotherme bei sehr niedrigem p/p_0 und im Bereich um 10^{-4} über- bzw. unterschätzt. Hieraus entstehen jene Artefakte, die sich in Abbildung 35 gut beobachten lassen. Die gute Übereinstimmung der GCMC-Schlitzporen-Isotherme legt nahe, dass diese Auswertung die wahre Porengrößenverteilung der Aktivkohle am besten widerspiegelt.

Um zu bewerten, wie stark die Wahl des Porenverteilungsmodells die Simulationsisotherme beeinflusst, muss dieser Vergleich für jedes Porenverteilungsmodell wiederholt werden. Durch diese zusätzliche Variable potenziert sich die Anzahl an Vergleichsmöglichkeiten (2 x 2 x 5 = 20 Simulationsvarianten), sodass eine qualitative Bewertung der Überschneidung von simulierter und gemessener Isotherme nicht ausreicht. Stattdessen wird die Qualität der Anpassung quantitativ berechnet durch die Summe der Fehlerquadrate zwischen Simulation und Messdaten im relevanten p/p_0-Bereich zwischen 10^{-6} und 0,05. Um den Fokus der Anpassung auf die Befüllung der Mikroporen zu legen, wurde eine Obergrenze von $p/p_0 = 0{,}05$ gewählt. Eventuelle Abweichungen, die aufgrund einer ungenauen Nachbildung von Mesoporenfüllung und Kapillarkondensationseffekten im Isothermenbereich oberhalb von $p/p_0 = 0{,}05$ entstehen können, fließen nicht in die Kalkulation ein.

Die absolute Summe der Fehlerquadrate hängt von der Anzahl an Vergleichspunkten im betrachteten p/p_0-Bereich ab. Da in diesem Fall nicht verschiedene Isothermen miteinander, sondern eine anhand des Modells simulierte Isotherme mit der gemessenen Isotherme verglichen wird, liegt stets die exakt gleiche Anzahl an Vergleichspunkten vor. Für eine bessere Übersichtlichkeit wird die Summe der Fehlerquadrate in Tabelle 8 dennoch auf die Anzahl an Vergleichspunkten bezogen. Die grün hinterlegten Zellen kennzeichnen dabei die Simulationsvarianten, welche die jeweilige Isotherme am besten widerspiegeln konnten.

Tabelle 8: Bewertung der Simulationsanpassung als normierte Summe der Fehlerquadrate

Poren-modell	Kalk.-modell	Verteilungsmodell	AS 1000	AS 2000	AS 4000	AS-CS	AS-CT	AS-CX
Zylinderporen	GCMC	Log.Norm (m=1)	1,40	1,62	1,93	4,53	5,59	3,06
		Log.Norm (m=2)	1,17	1,36	1,78	4,53	5,54	3,08
		Log.Norm (m=3)	1,13	1,37	1,78	4,48	5,54	3,03
		Log.Norm (m=4)	1,13	1,37	1,78	4,48	5,54	3,03
		Tikh. Regul.	1,21	1,42	1,79	4,61	5,60	3,17
	NLDFT	Log.Norm (m=1)	1,67	1,36	1,40	2,63	3,61	3,69
		Log.Norm (m=2)	0,67	0,75	0,80	2,63	3,46	3,74
		Log.Norm (m=3)	0,72	0,76	0,80	2,56	3,47	3,46
		Log.Norm (m=4)	0,62	0,75	0,84	2,57	3,47	3,75
		Tikh. Regul.	0,76	0,92	1,04	2,68	3,58	3,88
Schlitzporen	GCMC	Log.Norm (m=1)	2,12	1,67	1,94	2,18	2,24	1,86
		Log.Norm (m=2)	1,06	1,05	1,15	0,84	0,68	0,68
		Log.Norm (m=3)	0,92	1,00	1,94	0,81	0,66	0,66
		Log.Norm (m=4)	0,91	0,97	1,12	0,81	0,64	0,67
		Tikh. Regul.	0,95	0,98	1,07	0,97	0,78	0,66
	NLDFT	Log.Norm (m=1)	2,68	2,41	2,64	2,55	2,84	2,50
		Log.Norm (m=2)	1,32	1,37	1,54	1,88	1,53	2,18
		Log.Norm (m=3)	1,24	1,33	1,44	1,02	1,48	1,05
		Log.Norm (m=4)	1,23	1,27	1,44	1,02	1,48	1,02
		Tikh. Regul.	1,66	1,76	1,93	1,39	1,97	1,37

Verteilungsmodell

Unabhängig vom eingesetzten Kernel zeigen die Kennwerte in Tabelle 8, dass die Annahme einer log-normalen Porenverteilung mit nur einem Modus (m=1) immer stärker von der gemessenen Isotherme abweicht, als wenn dieselbe Auswertung mit einer multimodalen Verteilung berechnet wird. Da Aktivkohlen aufgrund ihres natürlichen Ausgangsmaterials und ihres Herstellungsprozesses über eine große Bandbreite an Mikro-, Meso- und Makroporen verfügen, ist diese Beobachtung schlüssig. Die Annahme einer bimodalen Verteilung (m=2) führt zu einer leichten Verbesserung, die besten Übereinstimmungen zwischen Mess- und Simulationsisothermen werden durch Verteilungskurven mit 3 bzw. 4 Peaks erreicht. Interessant sind darüber hinaus die Porengrößenverteilungen, die mittels Tikhonov Regularisierung ohne festgeschriebenes Verteilungsmodell berechnet wurden. Die so approximierten Isothermen stimmen ähnlich gut mit den Messdaten überein wie ihre log-normalen Pendants (m = 3 bzw. 4), die durch

die Anzahl der zur Verfügung stehenden Parameter eine modellbedingt sehr gute Anpassung an die Isotherme ermöglichen („Overfitting“). Aufgrund des nicht signifikanten Unterschieds zwischen den Simulationen mit und ohne angenommener Verteilungskurve und der Tatsache, dass die Porengrößenverteilung im Fall einer Tikhonov Regularisierung nicht in ein starres Modell gezwängt wird, wird diese Methode bevorzugt und im Folgenden verwendet.

Porenmodell

Das Schlitzporenmodell eignet sich üblicherweise besser als das Zylinderporenmodell, um die graphenähnlichen Porenwände von Aktivkohlen vereinfacht abzubilden. Im Fall der Steinkohle-Aktivkohlen AquaSorb 1000/2000/4000 wird die gemessene Isotherme jedoch mathematisch am besten unter Annahme von zylinderförmigen Poren nachgebildet. Diese Beobachtung ist überraschend, weil das Schlitzporenmodell sowohl in der Literatur als auch im Benutzerhandbuch als das zu favorisierende Porenmodell für Aktivkohlen betrachtet wird. Um zu entscheiden, welche Methode in diesem Fall zu bevorzugen ist, sind in Abbildung 37 die Porenverteilungskurven und die simulierten Isothermen beider Modellierungsvarianten für die drei Steinkohle-Aktivkohlen gegenübergestellt.

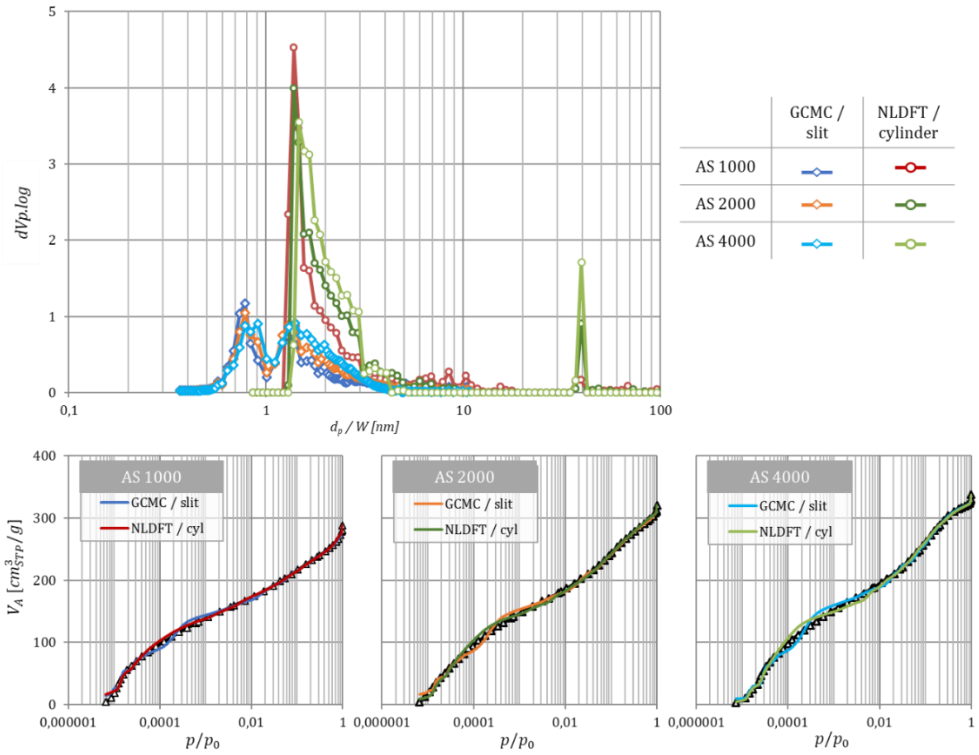


Abbildung 37: Porengrößenverteilung und Isothermenvergleich für AquaSorb 1000 / 2000 / 4000

Unter Annahme von Schlitzporen generiert die GCMC-Methode eine bimodale Porenverteilung bestehend aus Mikroporen mit einer Porenweite von ca. 0,8 und 1,4 nm. Die NLDFT-Methode kommt hingegen zu dem Schluss, dass zylindrische Poren größtenteils mit einem Durchmesser von 1,4 bis 3 nm vorliegen. In beiden Fällen steigt mit dem Aktivierungsgrad der Aktivkohlen auch die mittlere Größe der Poren an, was dadurch gekennzeichnet ist, dass sich die Verteilungskurven zu größeren Poren hin verbreitern. Dass beide Modellierungsvarianten zu solch unterschiedlichen Lagen der Peaks führen, ist nicht ungewöhnlich und primär auf das angenommene Porenmodell zurückzuführen. Während Stickstoff im Fall von Schlitzporen nur Fest-Flüssig-Wechselwirkungen mit den zwei gegenüberliegenden Wänden eingeht, werden durch den ringförmigen Aufbau der Zylinderporenwände zusätzliche Wechselwirkungskräfte auf das Adsorptiv berücksichtigt. Dies hat zur Folge, dass Zylinderporen mit einem definierten Durchmesser dieselben Wechselwirkungen im Gleichgewichtszustand aufweisen wie eine deutlich kleinere Schlitzpore. Da durch die Messung der Isotherme das Adsorptionsgleichgewicht (und damit auch die Stärke der zu simulierenden Wechselwirkungen) feststehen, kommen die Modellierungsvarianten zu diesen unterschiedlichen Verteilungskurven.

Im direkten Vergleich der überlagerten Isothermen lässt sich erkennen, dass die Hauptabweichungen der drei GCMC-Simulationen im p/p_0-Bereich von 10^{-4} bis 10^{-3} entstehen. Die gemessene Isotherme wird dabei zunächst unter- und dann überschätzt. Dieser Verlauf ist als S-Form bekannt und wird in der Literatur als Simulationsartefakt beschrieben, das zur Folge hat, dass in der Porengrößenverteilung eine künstliche Lücke bei 1 nm entsteht (vgl. Abbildung 37) [25, 26]. Die gute Überstimmung zwischen Messdaten und der NLDFT-Simulation mit angenommenen Zylinderporen eröffnet die Frage, ob die Modellierung der Porensysteme als unendlich ausgedehnte Schlitze eventuell eine zu starke Vereinfachung der Realität darstellt. Es ist denkbar, dass Poren in komplexeren Formen, wie beispielsweise als Dreiecks- oder Rechteckporen vorliegen, deren Wechselwirkungen besser durch den Zylinderporen-Kernel approximiert werden. Es ist jedoch unwahrscheinlich, dass keine der drei Aktivkohlen über Poren verfügen, die kleiner sind als 1,4 nm. Aus diesem Grund wird empfohlen, der gängigen Modellvorstellung von schlitzförmigen Poren und somit der aus dem GCMC-Kernel berechneten Porengrößenverteilung zu folgen.

Im Fall der Kokosnuss-Aktivkohle AquaSorb CS/CX/CT scheint sich die verbreitete Modellvorstellung von schlitzförmigen Poren indes zu bestätigen. Bei allen drei Aktivkohlen liefern sowohl GCMC als auch NLDFT erst unter Annahme von Schlitzporen eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit der gemessenen Isotherme. In Abbildung 38 sind die Porengrößenverteilung beider Methoden für die drei Kokosnuss-Aktivkohlen dargestellt. Alle Porengrößenverteilungen wurden ohne vorgegebene Verteilungsfunktion berechnet.

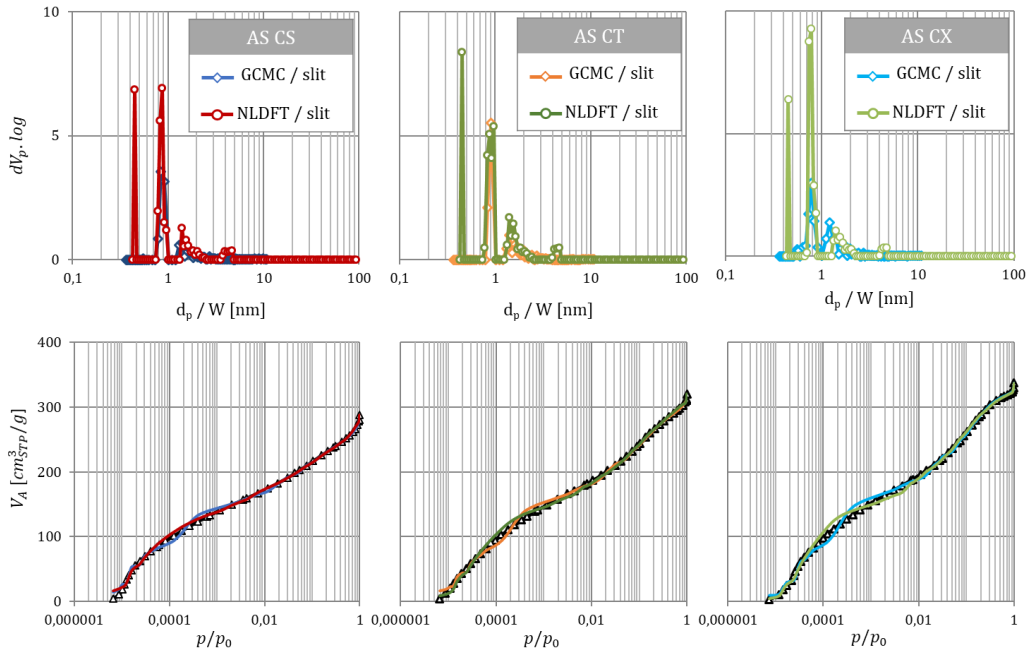


Abbildung 38: Porengrößenverteilung und Isothermenvergleich für AquaSorb CS / CT / CX

Beide Auswertungsmodelle unterscheiden sich kaum voneinander und beschreiben hochmikroporöse Aktivkohlen, deren Poren größtenteils im Bereich unterhalb von 1 nm vorliegen. Durch den Einsatz des NLDFT-Kernels entsteht zusätzlich das als Artefakt bekannte lokale Maxima bei 0,4 nm. Unter Verwendung des GCMC-Kernels entsteht dieses Artefakt nicht, was auch in diesem Anwendungsfall als Vorteil der Monte Carlo Simulation zu werten ist.

In Abbildung 39 sind die Porengrößenverteilungen der drei Kokosnusskohlen im direkten Vergleich zueinander dargestellt, um den Einfluss des Aktivierungsprozesses auf die Porensystems bewerten zu können. Hierbei fällt auf, dass sich die Porengrößenverteilungen der Aktivkohlen AquaSorb CS und CT sehr ähnlich sind und im Wesentlichen nur in der Höhe ihres Maximums differieren. Durch die Aktivierung wurde das Porensystem gleichmäßig erweitert, um eine Aktivkohle

mit größeren Porenvolumen und höherer Gesamtkapazität zu erzeugen. Im Fall von AquaSorb CX wurde das Porensystem durch die Aktivierung hingegen eher verfeinert: das Ergebnis ist eine Aktivkohle mit leicht größerem Gesamtporenvolumen, deren Poren jedoch im Schnitt 0,1 – 0,2 nm kleiner sind als im Fall von AquaSorb CS.

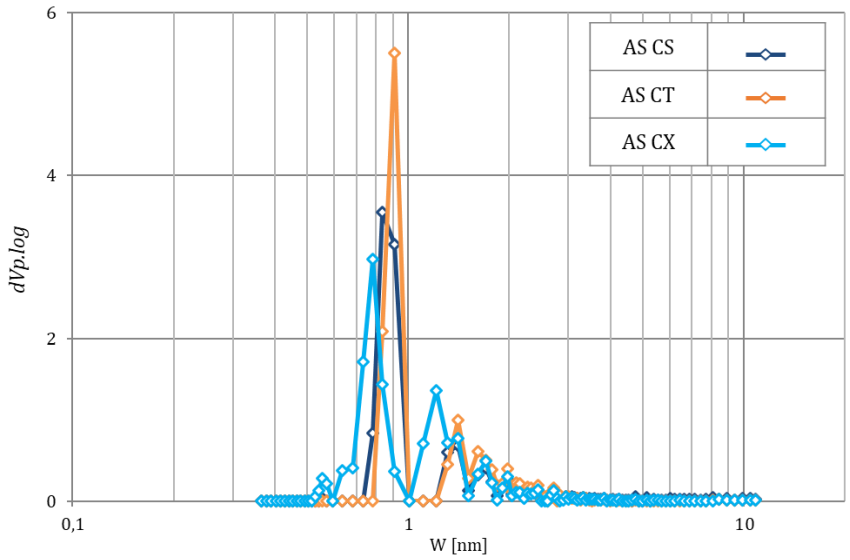


Abbildung 39: Gegenüberstellung der GCMC-Porengrößenverteilung von AquaSorb CS, CT und CX

Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse

Als Fazit bleibt festzuhalten, dass die gängige Empfehlung, für Aktivkohlen das Schlitzporenmodell zu verwenden, anhand der vorliegenden Daten nicht pauschal und unreflektiert empfohlen werden kann. Die durchgeführten Analysen zeigen, dass ein zylinderförmiges Porenmodell für manche Aktivkohle zu einer besseren Anpassung an die gemessenen Daten führen kann. Die resultierenden Porengrößenverteilungen zeichnen jedoch poröse Systeme, in denen Mikroporen erst ab einer Größe von 1,4 nm vorzufinden sind, was in Widerspruch zu dem zuvor berechneten Mikroporenanteil von > 77% steht. Aus diesem Grund wird empfohlen, der gängigen Porenmodellvorstellung zu folgen und ein Modell mit Schlitzporen auszuwählen. Hierbei ist die GCMC Methode wegen ihrer im Schnitt besseren Abbildung der Isothermenmessungen sowie dem Ausbleiben von simulationsbedingten Peaks im Submikroporenbereich im Vergleich zur NLDFT bevorzugt anzuwenden.

5.4 Auswertung der Probemolekülisothermen

In diesem Kapitel folgt die Auswertung der Probemolekülisothermen an den sechs Aktivkohlen, die im Anschluss an die Messung der Reinstoffisothermen von Stickstoff bei 77 K an denselben 113 Proben aufgezeichnet wurden. Als Probemoleküle wurden *n*-Hexan, Cyclohexan, *iso*-Oktan oder Tetrachlormethan bei 298 K sowie Neopentan bei 283 K eingesetzt[1]. Vor jeder Probemolekülisotherme wurde die Probe gemäß der Versuchsdurchführung in Kapitel 5.2 für drei Stunden bei Raumtemperatur evakuiert, um den zuvor adsorbierten Stickstoff aus dem Porensystem zu entfernen. Jede Adsorptiv-/Adsorbens-Kombination wurde wiederholt in mindestens 3 Messreihen untersucht. Zur Veranschaulichung der experimentell ermittelten Messdaten sind in Abbildung 40 – beispielhaft für die Aktivkohle AquaSorb CS – je eine Isotherme aller untersuchten Adsorptive gegenübergestellt. Die vollständigen Originaldaten sind am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der Universität Duisburg-Essen hinterlegt.

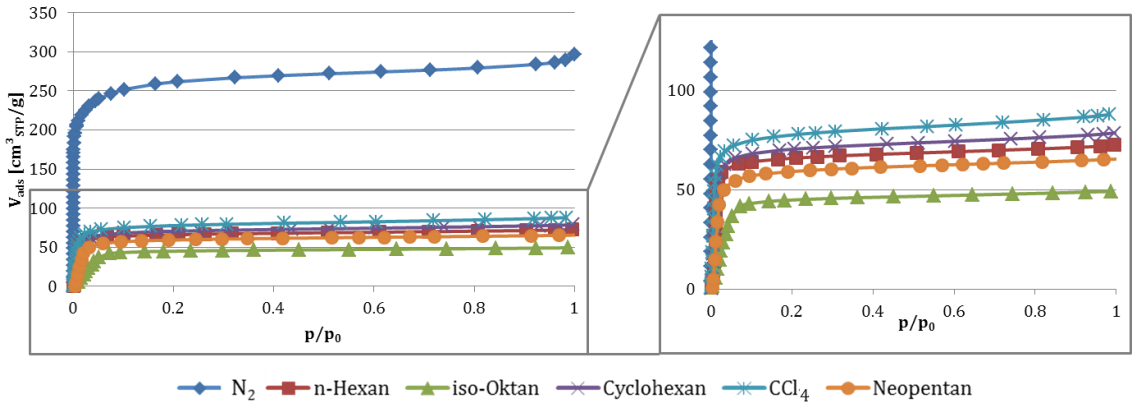


Abbildung 40: Adsorptionsisothermen der sechs Probemoleküle am Beispiel von AS-CS

Die Isothermen weisen vergleichbar zu den N_2-Isothermen allesamt den charakteristischen Typ-I-Verlauf von hauptsächlich mikroporösen Adsorbentien auf. Unabhängig vom Probemolekül liegt in diesem Beispiel die Adsorptivbeladung (V_{ads}) bei $p/p_0 = 0{,}1$ bereits bei über 85 % der Beladung im Sättigungszustand, was darauf schließen lässt, dass ein Großteil des Porensystems aus Mikroporen besteht, die für alle Adsorptive zugänglich sind. Die annähernd konstante Steigung der Isotherme im Bereich von $p/p_0 = 0{,}1 \ldots 0{,}99$ deutet darauf hin, dass die

[1] Bei 298 K liegt der Sättigungsdampfdruck von Neopentan ($p_0 = 1{,}7\ bar$) außerhalb des gerätespezifischen Messbereichs. Im Fall von Neopentan wurde daher eine geringere Adsorptionstemperatur gewählt.

Eigenschaften der Probemoleküle keinen wesentlichen Einfluss bei der Befüllung der meso- und makroporösen Zugangsporen nehmen. Da es sich bei dem Beispiel jedoch lediglich um 6 von 113 aufgezeichneten Probemolekülisothermen handelt, können diese Erkenntnisse nicht pauschal für alle Stoffsysteme verallgemeinert werden.

5.4.1 Gesamtporenvolumen und Porenvolumendifferenzen

Aus jeder Isotherme wird zunächst die Gleichgewichtsbeladung bei $p/p_0 = 0{,}95$ ermittelt und unter Zuhilfenahme von molarer Masse und Dichte des jeweiligen Adsorptivs in ein Gesamtporenvolumen nach Gurvich umgerechnet. Die Ergebnisse der Gurvich-Analysen sind nach Stoffsystem gruppiert in Abbildung 41 zusammengefasst. Die farblichen Balken stellen dabei das 95%-Konfidenzintervall dar.

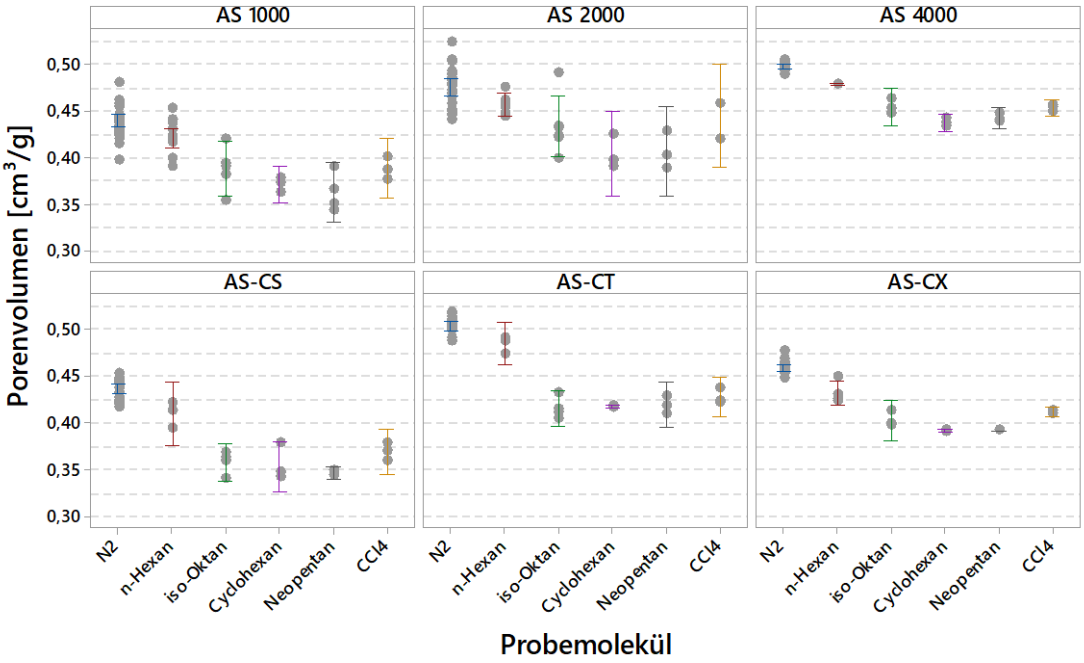


Abbildung 41: Gegenüberstellung der Porenvolumina nach Gurvich aller Probemolekülisothermen

Im Fall der Aktivkohlen AquaSorb 1000 und 2000 fallen die Konfidenzintervalle bei nahezu allen Probemolekülen aufgrund der streuenden Messwerte sehr breit aus. Selbst für das Stoffsystem AS1000/n-Hexan, welches im Rahmen der Methodenvalidierung insgesamt 9-mal mit repräsentativ entnommenen Proben gemessen wurde, variiert das Porenvolumen im Mittel um ca. ±10%. Diese Beobachtung deckt sich mit der Analyse der Stickstoffisothermen in Kapitel 5.3, in der dieselbe Streubreite der Porenvolumina festgestellt und primär durch die

Inhomogenität der Materialien begründet wurde. Die Messwertstreuung führt dazu, dass sich die Konfidenzintervalle der verschiedenen Stoffsysteme erheblich überschneiden. Selbst im Fall von AquaSorb 4000, dessen Porenvolumina die niedrigste Streuung aller aufgenommener Messdaten aufweisen, kann nicht zuverlässig zwischen den mittleren Porenvolumina von *iso*-Oktan, Cyclohexan, Neopentan und Tetrachlormethan differenziert werden.

Zur Überprüfung der berechneten Gurvich-Porenvolumina werden die Probemolekülisothermen ein weiteres Mal nach der α_s-Methode ausgewertet. Für diese Auswertung wird für jedes einzelne Adsorptiv eine Standardisotherme als Referenz benötigt, die unter identischen Bedingungen an einem unporösen Referenzmaterial aufgenommen wurde. Als Referenzmaterial wurde ein vulkanisierter Ruß mit einer Oberfläche von 53 m²/g verwendet, den der Messgerätehersteller zur Validierung der Messfähigkeit des *BELSorpMax* empfiehlt. Die aufgenommenen Standardisothermen sind in Abbildung 42 als Funktion $\alpha_s = f(p/p_0)$ gegenübergestellt, wobei α_s als dimensionslose Beladung bezogen auf die Gleichgewichtsbeladung bei $p/p_0 = 0{,}4$ zu verstehen ist.

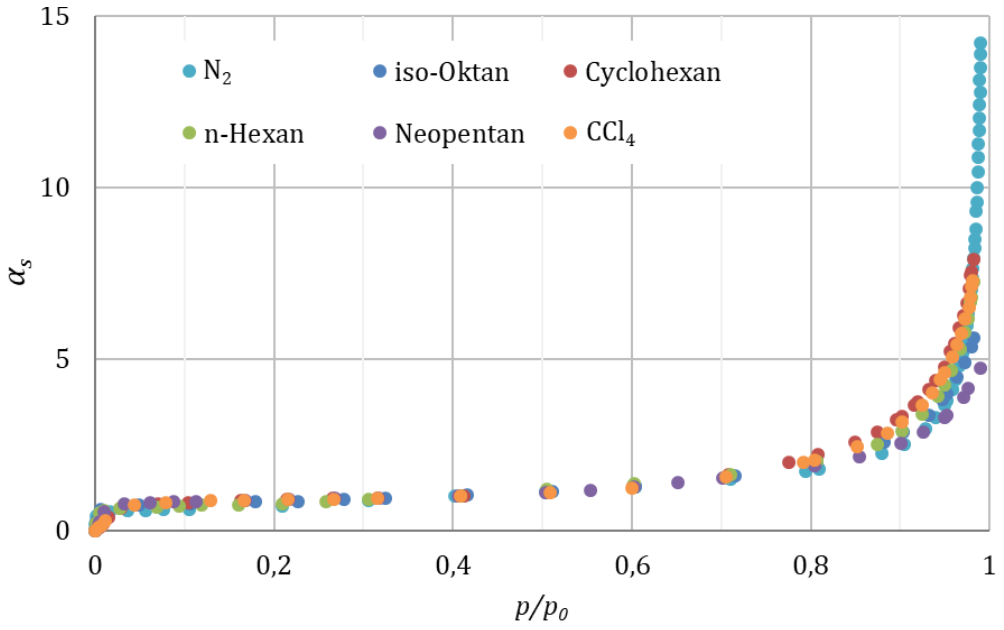


Abbildung 42: Probemolekülisothermen von vulkanisiertem Ruß

Die α_s-Kurven der untersuchten Probemoleküle unterscheiden sich im Wesentlichen durch die Anzahl an Gleichgewichtspunkten, die kurz vor Erreichen des Sättigungspartialdrucks p_0 angefahren werden konnten. Durch den niedrigen

Siedepunkt der eingesetzten Probemoleküle wurden die Messschritte so gewählt, dass zu keinem Zeitpunkt eine Kondensation der Adsorptivdämpfe innerhalb der Messapparatur eintrat. Da Stickstoff als gasförmiges Adsorptiv vorliegt und der Sättigungspartialdruck während der Messung kontinuierlich gemessen wird, konnte in diesem Fall der Sättigungspartialdruck am besten angenähert werden.

Die Ergebnisse der α_s-Auswertung der Probemolekülisothermen sind in Abbildung 43 gegenübergestellt. Die Ergebnisse beider Berechnungsmethoden wurden nach Stoffsystem gruppiert gegenübergestellt, um den direkten Vergleich der Konfidenzintervalle zu vereinfachen. Anhand der Grafik wird deutlich, dass für keines der untersuchten Stoffsysteme ein signifikanter Unterschied zwischen den Konfidenzintervallen der Gurvich- und α_s-Kennwerten besteht. Die Wahl der Auswertungsmethode übt demnach wie schon bei den N_2-Isothermen auch bei den Probemolekülisothermen keinen Einfluss auf die Höhe des Gesamtporenvolumens aus. Im Folgenden wird daher jegliche Differenzbetrachtung ausschließlich mit Hilfe der Gurvich-Porenvolumina diskutiert.

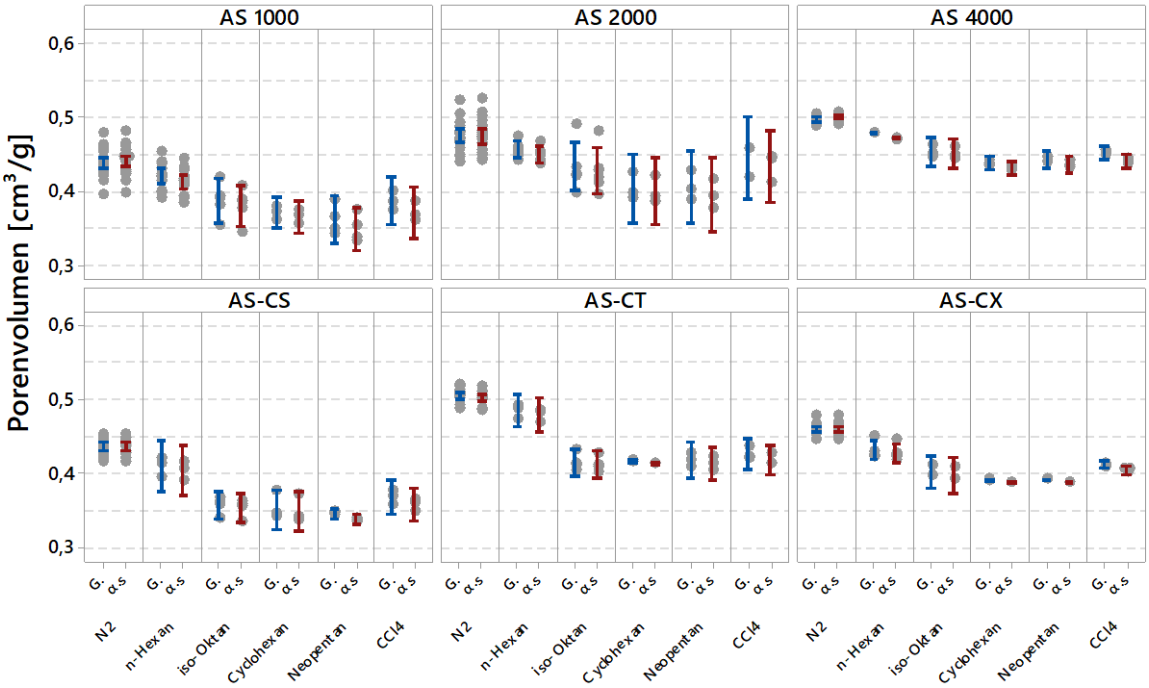


Abbildung 43: Einzelwertdiagramm der Gesamtporenvolumina nach Gurvich (blau) und α_s (rot)

Um den Einfluss der Probenstreuung zu minimieren, wird gemäß der Erkenntnisse aus Kapitel 5.2 für jede Stichprobe direkt die Porenvolumendifferenz

zwischen Probemolekül und Stickstoff berechnet. In Abbildung 44 ist für jedes aufgezeichnete Isothermenpaar die Porenvolumendifferenz zwischen Stickstoff und Probemolekül dargestellt. Die Kreise symbolisieren die rechnerisch ermittelten Differenzen zwischen den Gurvich-Porenvolumina, während die Balken den arithmetischen Mittelwert bzw. das Konfidenzintervall für das jeweilige Stoffsystem abbilden. Das negative Vorzeichen deutet dabei an, dass das für das Probemolekül zugängliche Gesamtporenvolumen kleiner ist als das korrespondierende Stickstoffporenvolumen.

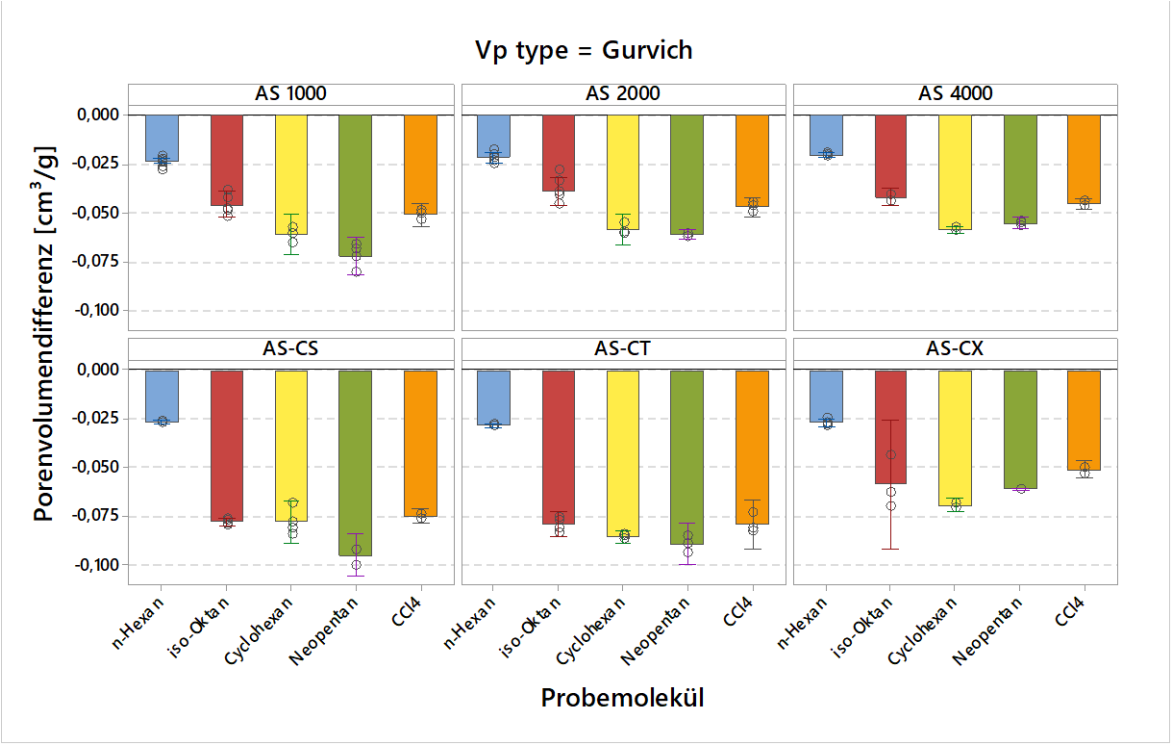


Abbildung 44: Differenz im Porenvolumen nach Gurvich zwischen Probemolekül und Stickstoff

Im Vergleich zu den absoluten Kenngrößen in Abbildung 41 wird ersichtlich, dass die Porenvolumendifferenzen erheblich weniger streuen. Insbesondere bei der stark heterogenen AquaSorb 2000 sind nach der Differenzbildung keine Ausreißer mehr zu erkennen. Die einzige Ausnahme wird im Fall von *iso*-Oktan an AquaSorb CX beobachtet, in dem das Konfidenzintervall stark angewachsen ist. Ursache hierfür ist, dass bei einer der drei untersuchten Proben ein größeres Porenvolumen für *iso*-Oktan festgestellt wurde, obwohl annähernd die gleiche Menge an Stickstoff adsorbiert wurde.

Bei der nachfolgenden Diskussion wird zwischen den Aktivkohlen auf Steinkohlebasis und jenen aus Kokosnussschalen differenziert, da sich die Porenvolumendifferenzen beider Gruppen sowohl in der Höhe als auch in der Reihenfolge der Probemoleküle unterscheiden. Zudem ist aufgrund der in Kapitel 5.3.3 vorgestellten Porengrößenverteilungen bekannt, dass sich die Kokosnuss-Aktivkohle AquaSorb CX besonders im Submikroporenbereich von AquaSorb CS/CT unterscheidet. Aus diesem Grund wird die Diskussion zunächst auf das Aktivkohlepaar AquaSorb CS/CT fokussiert und erst anschließend auf AquaSorb CX erweitert.

AquaSorb 1000 / 2000 / 4000

Im Fall der drei steinkohlebasierten Materialien liegt die Porenvolumendifferenz zwischen Stickstoff und *n*-Hexan bei ca. 0,025 cm³/g. Dies entspricht zugleich der geringsten gemessenen Porenvolumendifferenz. Die zweitgeringste Reduzierung des Porenvolumens wird beim Probemolekül *iso*-Oktan beobachtet, bei dem das Porenvolumen um 0,042 cm³/g im Vergleich zum Wert für Stickstoff absinkt. Dicht darauf folgt die Porenvolumendifferenz $\Delta V_{p,CCl_4}$ mit einem Mittelwert von 0,048 cm³/g. Die größte Abweichung zum Stickstoffporenvolumen wird bei den Probemolekülen Cyclohexan und Neopentan festgestellt. Aufgrund der sich überlagernden Konfidenzintervallen kann hier keine eindeutige Reihenfolge festgelegt werden.

Eine eingehende Diskussion der Porenvolumendifferenzen unter Berücksichtigung der Molekülgrößen wird im Folgekapitel behandelt. Insgesamt ist jedoch bemerkenswert, dass sich bei allen drei Aktivkohlen aus dem gleichen Ausgangsmaterial die Porenvolumendifferenzen sehr ähnlich sind. Die einzige Ausnahme bildet hier das Probemolekül Neopentan, bei dem mit steigendem Aktivierungsgrad eine leichte Verringerung der Differenz zum N_2-Porenvolumen beobachtet wird.

AquaSorb CS / CT / CX

Sowohl bei den Aktivkohlen AquaSorb CS/CT als auch bei AquaSorb CX liegt die Porenvolumendifferenz zwischen Stickstoff und *n*-Hexan gleichauf mit den Werten der steinkohlebasierten Materialien (0,025 cm³/g). Im Fall von AquaSorb CS/CT sinkt das für *iso*-Oktan zugängliche Porenvolumen im Mittel um 0,073 cm³/g und damit zirka doppelt so stark wie bei AquaSorb 1000/2000/4000 (0,042

cm³/g). Interessanterweise liegt für die AquaSorb CS/CT die Porenvolumendifferenz zu Cyclohexan und Tetrachlormethan auf einem Niveau mit den Werten für *iso*-Oktan; eine eindeutige Unterscheidung ist auf Basis der vorliegenden Daten nicht möglich. Neopentan bildet das Schlusslicht der untersuchten Adsorptive und weist eine Porenvolumendifferenz auf, die leicht oberhalb (AS-CS) bzw. gleichauf (AS-CT) mit der Volumendifferenz zu Cyclohexan liegt. Die Zugänglichkeit von Neopentan scheint sich demnach auch bei den kokosnussschalenbasierten Aktivkohlen mit steigendem Aktivierungsgrad zurückzubilden. An dieser Stelle muss jedoch betont werden, dass es sich hierbei aufgrund der Datenlage und der sich überschneidenden Konfidenzintervalle nur um eine Auffälligkeit handelt.

Bei AquaSorb CX ist Tetrachlormethan das Probemolekül, welches nach *n*-Hexan am zweitbesten in das Porenvolumen diffundieren kann. Mit einer Porenvolumendifferenz von 0,051 cm³/g liegt Tetrachlormethan deutlich unterhalb der Niveaus der Aktivkohlen CS und CT, d.h. dass Tetrachlormethan in einem größeren Anteil des Porensystems von AquaSorb CX adsorbieren konnte. Für das Probemolekül Neopentan beobachtet man die drittkleinste Porenvolumendifferenz, dicht gefolgt von den Probemolekülen Cyclohexan und *iso*-Oktan.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass Aktivkohlen mit ähnlicher Porengrößenverteilung (d.h. Peaks bei derselben Porengröße) auch bei der Adsorption von Probemolekülen ein ähnliches Verhalten aufweisen. Da sich die Porenvolumendifferenzen der Probemoleküle in einigen Fällen überschneiden und keine für alle Aktivkohlen gültige Reihenfolge festzustellen ist, lässt sich anhand der bisherigen Ergebnisse auch kein offensichtlicher Rückschluss auf ein für alle Aktivkohlen gültiges Porenmodell ziehen. Um den Zusammenhang zwischen den Eigenschaften der Probemoleküle und ihrer Fähigkeit zur Befüllung der mikroporösen Struktur zu bewerten, werden die Porenvolumendifferenzen im Folgenden mit den in Kapitel 5.1 aufgestellten Hypothesen verglichen und diskutiert.

5.4.2 Auswahl des geeigneten Porenmodells

In Kapitel 5.1.3 wurden verschiedene Hypothesen darüber aufgestellt, wie sich die Porenvolumina einzelner Probemoleküle zueinander verhalten müssten, um auf Basis der berechneten Molekülgrößen und der gemessenen Daten auf eines der vorgeschlagenen Porenmodelle schließen zu lassen. Die Hypothesen basieren darauf, dass je größer ein Probemolekül ist, desto geringer ist der Anteil des Porenvolumens, in dem dieses Probemolekül adsorbieren kann. Es wird demnach davon ausgegangen, dass sich sterisch bedingte Unterschiede in der Porenzugänglichkeit durch Unterschiede im Porenvolumen bemessen lassen.

In der Reproduzierbarkeitsstudie dieser Arbeit (siehe Kapitel 5.2) wurde aufgezeigt, dass Beladungsunterschiede (und folglich Unterschiede im Porenvolumen) nicht ausschließlich auf die Wahl des Probemoleküls zurückzuführen sind, sondern auch durch Heterogenität innerhalb der Aktivkohlecharge entstehen. Um den probenabhängigen Einfluss auszugleichen, wird für alle Vergleiche die Porenvolumendifferenz zwischen Stickstoff und Probemolekül herangezogen. Für die aufgestellten Hypothesen folgt daraus, dass sämtliche Ungleichungen umgekehrt werden müssen, d.h. wenn gemäß der Hypothese $V_{p,A} > V_{p,B}$ erwartet wird, so bedeutet dies für die Porenvolumendifferenzen $\Delta V_{p,A} < \Delta V_{p,B}$.

Hypothese 1 – *n*-Hexan kleiner als alle anderen Probemoleküle

Die erste Hypothese behandelt das Probemolekül *n*-Hexan, welches nach Stickstoff das zweitkleinste der untersuchten Probemoleküle darstellt – unabhängig davon, welches geometrische Modell angewandt wird. Dem entsprechend wird erwartet, dass das Porenvolumen für *n*-Hexan kleiner als das für Stickstoff ist, jedoch größer als das aller übrigen Probemoleküle. Wie bereits zuvor in Abbildung 44 gezeigt wurde, ist für alle Aktivkohlen die Porenvolumendifferenz zwischen *n*-Hexan und Stickstoff von Null verschieden und fällt dabei signifikant kleiner aus als die aller anderen Probemoleküle.

Dieses Ergebnis bekräftigt, dass bei Aktivkohlen die Porenzugänglichkeit unterschiedlich großer Probemoleküle grundsätzlich durch das Porenvolumen bzw. die Porenvolumendifferenz zu Stickstoff nachweisbar sind. Hypothese 1 gilt damit als erfüllt. Da *n*-Hexan aus allen Perspektiven kleiner ist als die übrigen Probemoleküle, ist noch kein Rückschluss auf ein spezifisches Porenmodell möglich.

Hypothese 2 – Vergleich von Neopentan und Tetrachlormethan

Bei der zweiten Hypothese wird die Porenvolumendifferenz von Neopentan zu Stickstoff ins Verhältnis zur Porenvolumendifferenz von Tetrachlormethan zu Stickstoff gesetzt. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit liegen die molekularen Abmaße der beiden Moleküle im Fall von schlitz- oder rechteckförmigen Poren mit 5,5 (MIN-1) x 5,5 Å (MIN-2) auf einem Niveau. Aus sterischen Gesichtspunkten sollten beide Moleküle in diesem Fall den gleichen Anteil des Porenvolumens befüllen können. Da der kritische Moleküldurchmesser von Tetrachlormethan (6,3 Å) hingegen etwas kleiner ist als der von Neopentan (6,6 Å), würde eine geringere Porenvolumendifferenz für Tetrachlormethan darauf hinweisen, dass D_{min} die relevante Molekülgröße ist. Zur Prüfung dieser Thesen sind in Abbildung 45 die Porenvolumendifferenzen von Neopentan und Tetrachlormethan für alle sechs Aktivkohlen gegenübergestellt.

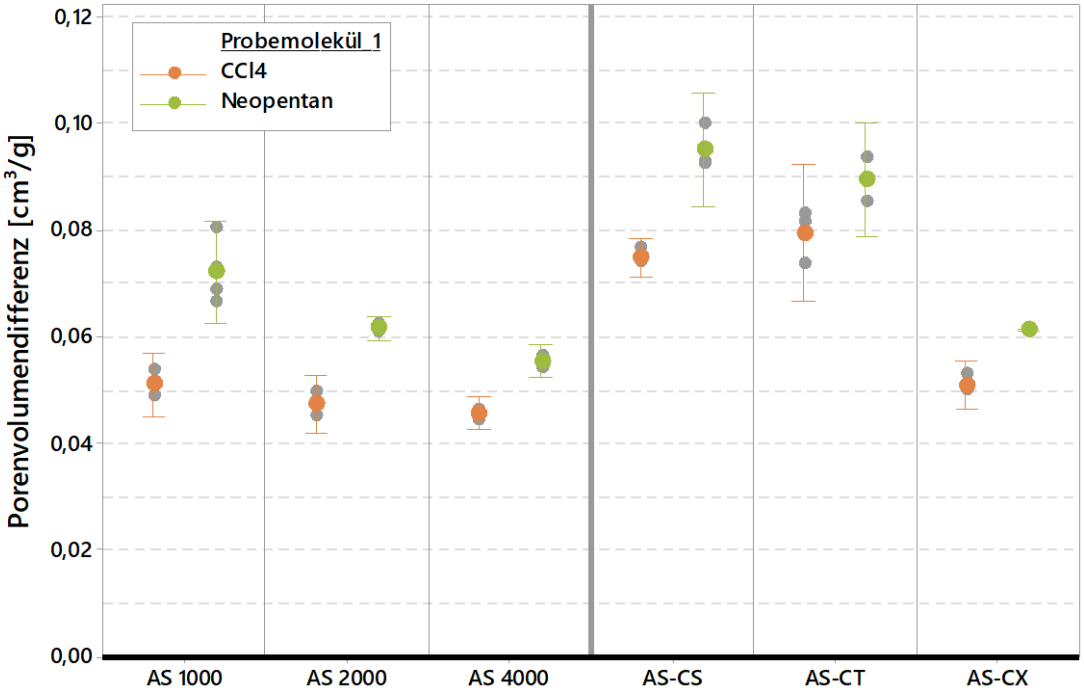


Abbildung 45: Porenvolumendifferenzen von CCl_4 und Neopentan

Die Porenvolumendifferenzen wurden aus den nacheinander gemessenen Stickstoff- und Probemolekülisothermen berechnet und sind als graue Punkte abgebildet. Die Balken stehen für das 95% Konfidenzintervall rund um den als farbigen Punkt dargestellten Mittelwert. Die Nulllinie steht für das normalisierte

Gesamtporenvolumen, welches aus den Stickstoffisothermen abgeleitet wurde. Mit zunehmender Abweichung zur Nulllinie sinkt demnach der Anteil des Porenvolumens, den das Probemolekül im Vergleich zu Stickstoff befüllen konnte.

Obwohl sich im Fall von AquaSorb CT die Konfidenzintervalle der Porenvolumendifferenzen beider Probemoleküle leicht überschneiden, lässt sich an allen sechs Aktivkohlen beobachten, dass die Porenvolumina von Neopentan (im Vergleich zu den Referenzmessungen mit Stickstoff) stärker zurückgehen als die entsprechenden Porenvolumina von Tetrachlormethan. Blickt man zusätzlich zu den Porenvolumendifferenzen auf die zugrundeliegenden Reinstoffisothermen, so fällt auf, dass ca. 30% mehr Tetrachlormethan als Neopentan in den Poren der Aktivkohlen adsorbiert. Die geringeren Porenvolumendifferenzen von Tetrachlormethan weisen somit darauf hin, dass Poren vorhanden sind, die ähnlich zu Zylinderporen sind, sodass der kritische Moleküldurchmessern D_{min} über die Zugänglichkeit entscheidet.

Kritisch muss hier allerdings angemerkt werden, dass zwei weitere Einflüsse zu dem Ergebnis führen können. Neben dem sterischen Vorteil lassen sich die beobachteten Beladungsunterschiede auch darauf zurückführen, dass Tetrachlormethan möglicherweise stärkere Wechselwirkungen mit der heterogenen Oberfläche der Aktivkohle eingehen kann. Die Vermutung deckt sich mit einer ähnlichen Beobachtung von Moon & Choi an Alumosilikaten des Typs MCM-41 [38]. Im Gegensatz zu Aktivkohle liegt bei MCM-41 eine regelmäßig hexagonale Anordnung von zylindrischen Mesoporen vor, deren Durchmesser von 2 bis 6,5 nm eingestellt wird. Die Oberflächen der mesoporösen Poren zeichnen sich jedoch wie bei Aktivkohle durch eine Heterogenität aus, die je nach Adsorptiv unterschiedliche Wechselwirkungen ermöglicht.

Der zweite mögliche Erklärungsansatz für die Unterschiede der Porenvolumendifferenzen ist die Nahordnung der Moleküle innerhalb der Poren, in denen beide Moleküle adsorbieren können. Sowohl für Neopentan als auch für Tetrachlormethan wird bei der Berechnung des Porenvolumens angenommen, dass alle Moleküle in der Adsorbatphase eine flüssigkeitsähnliche Anordnung einnehmen. Diese Annahme trifft insbesondere dann zu, wenn die Porengröße die Größe des Moleküls um ein Vielfaches übersteigt. Für kleine Poren, die in etwa der ein- bis

vierfachen Größe der Moleküle entsprechen, lässt sich diese Annahme nicht pauschal bestätigen.

Neopentan und Tetrachlormethan sind zwei Adsorptive mit nahezu gleicher Molekülgröße. Die Polarisierbarkeit von Neopentan (10,2 * 10^{-24} cm^3) ist dabei moderat geringer ist als die von Tetrachlormethan (11,2 * 10^{-24} cm^3), sodass davon auszugehen ist, dass die London'schen Dispersionskräfte zwischen Tetrachlormethan-Molekülen stärker ausfallen als zwischen angrenzenden Neopentan-Molekülen. Die Tetrachlormethan-Moleküle sind somit eher in der Lage, sich gegenseitig anzuziehen und optimal innerhalb der beschränkten Platzverhältnisse der Mikroporen anzuordnen. Aus dieser Überlegung folgt, dass sich Tetrachlormethan trotz gleicher molekularer Größe enger in den Poren anordnet. Durch die höhere Packungsdichte erzielt Tetrachlormethan folglich höhere Beladungen, die bei der anschließenden Berechnung des Porenvolumens in dem beobachteten größeren Porenvolumen bzw. einer geringeren Porenvolumendifferenz zu Stickstoff resultieren.

Hypothese 3 – Vergleich von Neopentan und *iso*-Oktan

Bei der dritten Hypothese wird die Porenvolumendifferenzen von Neopentan mit der von *iso*-Oktan verglichen. Sowohl für Neopentan als auch für *iso*-Oktan wurden mit MIN-1 (5,5 Å) und D_{min} (6,6 Å) die gleichen molekularen Abmaße berechnet. Betrachtet man die kritische Molekülgröße MIN-2, so ist *iso*-Oktan mit 6,5 Å sogar größer als Neopentan. Entsprechend der dritten Hypothese sollten somit entweder beide Moleküle den gleichen Anteil des Porenvolumens befüllen können oder, sofern MIN-2 die relevante Molekülgröße ist, ein größerer Anteil des Porenvolumens für Neopentan zugänglich sein.

Abbildung 46 zeigt die Porenvolumendifferenzen zwischen Stickstoff und *iso*-Oktan bzw. zwischen Stickstoff und Neopentan für alle untersuchten Aktivkohlen. Für AquaSorb CX fällt das Konfidenzintervall für $\Delta V_{p,iso\text{-}Oktan}$ vergleichsweise breit aus, da eine der drei Porenvolumendifferenzen auffällig nach unten abweicht. Vergleicht man das korrespondierende N_2-Porenvolumen mit dem der beiden anderen Messungen, so lässt sich für diesen Wert jedoch keine Irregularität feststellen, die z.B. durch eine mögliche Kontamination der Probe oder eine

fehlgeschlagene Messung verursacht wurde. Für die übrigen Aktivkohlen zeigen die Ergebnisse insgesamt, dass das Porenvolumen von *iso*-Oktan näher am Stickstoffporenvolumen ist als das von Neopentan. Demnach wird bei der Adsorption von *iso*-Oktan ein größerer Anteil des Gesamtporenvolumens befüllt als durch die Adsorption des vermeintlich gleichgroßen Neopentans. Die Ergebnisse der Messungen bestätigen somit keines der prognostizierten Szenarien.

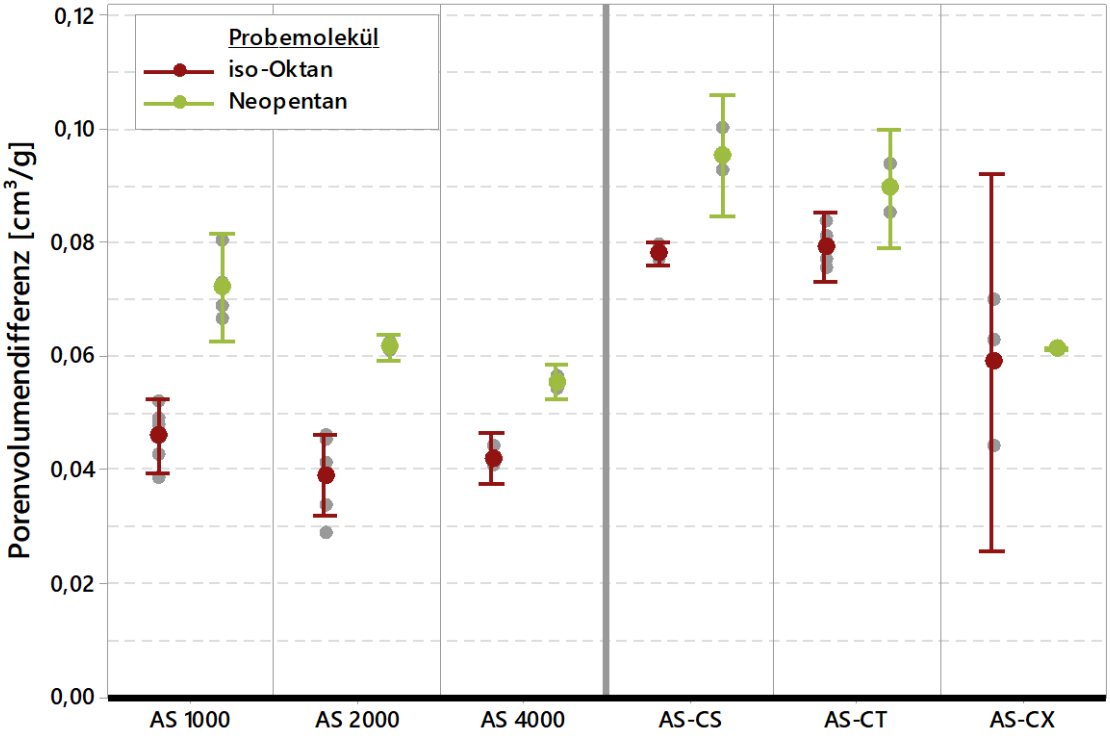


Abbildung 46: Porenvolumendifferenzen von *iso*-Oktan und Neopentan

Aus den gemessenen Daten lässt sich außerdem ein auffälliger Trend für die Aktivkohlen auf Steinkohlebasis erkennen. Mit steigendem Aktivierungsgrad sinkt die Porenvolumendifferenz von Neopentan zu Stickstoff von im Mittel 0,072 cm³/g (AS 1000) über 0,061 cm³/g (AS 2000) auf 0,055 cm³/g (AS 4000) ab. Gleichzeitig lässt sich keine signifikante Änderung der Porenvolumendifferenzen von *iso*-Oktan feststellen. Diese Beobachtung kann mit gebotener Vorsicht für die Aktivkohlen auf Kokosnussschalenbasis übertragen werden, wenngleich die zum Teil sehr breiten, sich überschneidende Konfidenzintervalle eine exakte Interpretation erschweren. Insgesamt lässt sich jedoch festhalten, dass Neopentan gerade bei wenig ausgebildeten Poren wie in den Aktivkohlen AquaSorb 1000 und CS das verfügbare Porenvolumen weniger gut ausfüllen kann als *iso*-Oktan.

Wird das Porensystem durch längere Aktivierung erweitert, so reduziert sich auch der Unterschied in der Zugänglichkeit zwischen den beiden Probemolekülen.

Interpretation zu Hypothese 3

Die Ursache für die Überschätzung des für *iso*-Oktan zugänglichen Porenvolumens im Verhältnis zum Porenvolumen von Neopentan lässt sich vermutlich durch eine übermäßige Vereinfachung der sterischen Effekte am Poreneingang erklären. Die Theorie zur sterischen Selektivität von Poren basiert auf der Vorstellung, dass ein Adsorptiv auf genau zwei Arten mit den Submikroporen im Adsorbens interagieren kann. Ist die kritische Molekülgröße des Adsorptivs kleiner als die Öffnung der Pore und das Adsorptiv fähig, die notwendige kleinstmögliche Anordnung einzunehmen, diffundiert das Molekül vom Eingang der Pore zu den Bindungsoberflächen an den Poreninnenwänden. Ist das Adsorptiv hingegen größer als die Porenöffnung, adsorbieren die Adsorptivmoleküle an den Wänden innerhalb der Zugangspore. Die Poren des Adsorbens werden aufgrund ihrer Porengröße im Verhältnis zur Größe des Adsorptivs in eine der beiden Kategorien aufgeteilt. Das für das Adsorptiv zugängliche Porenvolumen V_p entspricht demnach gemäß Formel (44) der Summe der Porenvolumenanteile dV_p aller Poren, die größer als das Adsorptiv sind.

$$V_p = \sum i \cdot dV_p(x) \qquad \text{mit} \qquad i = \begin{cases} 1, & x \geq d_{Adsorptiv} \\ 0, & x < d_{Adsorptiv} \end{cases} \qquad (44)$$

Bei dieser Theorie wird der Einfluss von Diffusionsprozessen zwischen dem Poreneingang und den Adsorptionsplätzen an der Poreninnenwand vernachlässigt. Gerade in engen Poren, d.h. wenn die Pore kaum größer als das Adsorbatmolekül ist, befindet sich das Adsorbatmolekül im Potentialfeld der gegenüberliegenden Porenwände und unterliegt so besonders starken Wechselwirkungen. Überwiegen die repulsiven Wechselwirkungen am Poreneingang, wird eine Diffusion der Adsorbatmoleküle in die Pore verhindert. Das Adsorbatmolekül bleibt außerhalb der Pore und blockiert den Porenzugang. Doch selbst wenn die anziehenden Wechselwirkungen überwiegen und das Adsorbatmolekül in die Pore diffundieren kann, kommt es vor, dass das Adsorbatmolekül bereits am Poreneingang gebunden wird. In diesem Fall wird ebenfalls der Zugang zu dem dahinterliegenden Teil des Porenvolumens blockiert. Beide Effekte werden

als „pore blocking“ bezeichnet und sind aus der Literatur hinreichend bekannt [122]. Da jede Aktivkohle über eine charakteristische, heterogene Porengrößenverteilung verfügt, befinden sich unter den Poren höchstwahrscheinlich auch welche, in denen die beschriebenen Porenblockierungseffekte auftreten.

Die größere Zugänglichkeit für *iso*-Oktan lässt sich vermutlich darauf zurückführen, dass *iso*-Oktan das Porenvolumen der blockierten Poren besser ausnutzen kann als Neopentan. Das Prinzip hinter dieser Theorie ist in Abbildung 47 schematisch visualisiert und wird im Folgenden anhand einer Pore mit einem angenommenen Porendurchmesser von 6,5 Å beispielhaft erläutert. Wegen ihres kritischen Durchmessers D_{min} von 6,6 Å sind weder Neopentan noch *iso*-Oktan in der Lage, als ganze Moleküle in die Pore zu diffundieren. Beide Moleküle adsorbieren daher am Eingang der Pore und blockieren das dahinterliegende Porenvolumen.

Im Vergleich zu Neopentan tritt bei *iso*-Oktan eine einfach verzweigte Isobutylgruppe an die Stelle einer der Methylgruppen. Die Isobutylgruppe führt dazu, dass die Länge des *iso*-Oktanmoleküls entlang der aliphatischen Kette und somit auch der Platzbedarf jedes einzelnen Moleküls ansteigt. Die kritische Molekülgröße von *iso*-Oktan ändert sich durch die Isobutylgruppe nicht (zumindest im Fall von MIN-1 und D_{min}), da diese im Schatten der größenbestimmenden Neopentylgruppe liegt.

Da die Isobutylgruppe kleiner ist als der berechnete kritische Moleküldurchmesser von *iso*-Oktan, wirken die repulsiven Kräfte im Potentialfeld des Poreneingangs weniger stark auf den aliphatischen Rest. Die Isobutylgruppe ist dadurch in der Lage, einen Teil des Porenvolumens der Poren einzunehmen, die für das gesamte *iso*-Oktan-Molekül prinzipiell zu eng sind. Aus dieser Überlegung folgt, dass *iso*-Oktan insgesamt einen größeren Anteil des Porenvolumens einnehmen und somit auch mehr *iso*-Oktan-Moleküle innerhalb des Porensystems adsorbieren können, als wenn dieser Effekt nicht einträte.

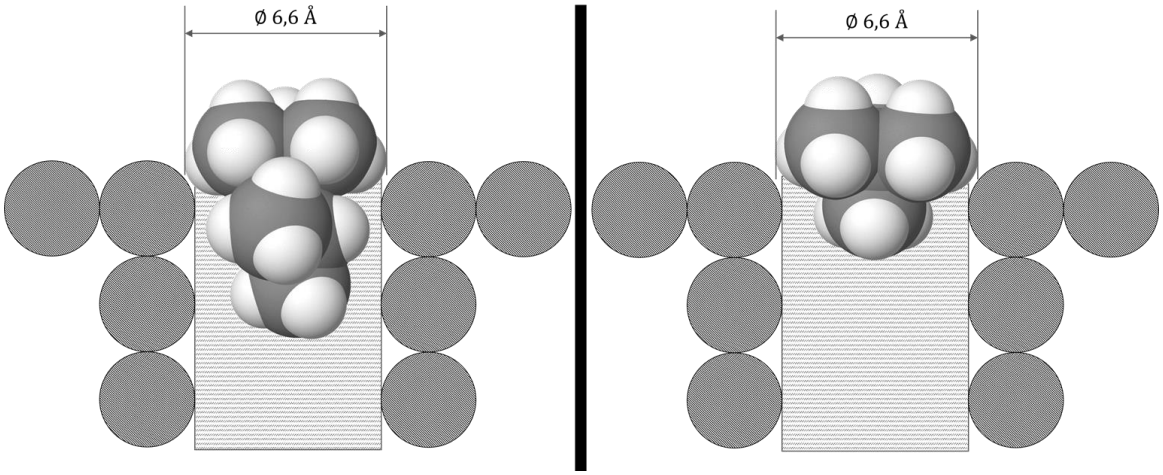


Abbildung 47: Schematische Darstellung der Porenblockierung durch iso-Oktan (l.) und Neopentan (r.)

Neben der allgemein höheren Zugänglichkeit für *iso*-Oktan zeigen die Porenvolumendifferenzen in Abbildung 46, dass mit zunehmender Aktivierung der Aktivkohlen immer mehr Porenvolumenanteile auch für Neopentan zugänglich werden. Ursächlich hierfür ist wahrscheinlich die Kombination von zwei Effekten: die in Realität endliche Tiefe der Submikroporen sowie eine Veränderung der Poreneingänge durch den Aktivierungsprozess. Bei der Generierung von Porengrößenverteilungen mittels NLDFT oder GCMC wird die Porentiefe als unendlich angenommen, um den Fokus auf die starken Wechselwirkungen zwischen Porenwänden und dem Adsorptivmolekül zu setzen. Der Einfluss von endlichen Porentiefen wird zusammen mit anderen Modellabweichungen wie Gitterdefekten oder aktiven Oberflächenzentren durch einen Kernel kompensiert, der an die amorphe Festkörperstruktur von nichtgraphitiertem Ruß adaptiert wurde [123].

Die bessere Ausnutzung des Porenvolumens im Fall von höheraktivierten Aktivkohlen lässt sich vermutlich durch die Auswirkung des Aktivierungsprozesses auf die Morphologie der Poren begründen. Während der Aktivierung wird Wasserdampf bei hohen Temperaturen mit der Aktivkohle in Verbindung gebracht, um Kohlenstoffatome von der Oberfläche abzutragen und so das Porennetzwerk zu vergrößern. Da die vermuteten Porenblockierungseffekte primär in schmalen Poren mit langsamer Diffusionskinetik auftreten, werden dort Kohlenstoffatome zuerst im Bereich der Poreneingänge gelöst. Die Poreneingänge werden erweitert, während die tieferen Bereich der Poren ihre ursprüngliche Porengröße zunächst beibehalten. Wird eine Aktivkohle nun stärker aktiviert, verringern sich

die repulsiven Wechselwirkungen am Poreneingang, wodurch die Adsorbatmoleküle tiefer in der Pore adsorbieren.

Ausgehend von einer gleichbleibenden Porentiefe trotz stärkerer Aktivierung lässt sich der Rückgang von $\Delta V_{p,Neopentan}$ im Vergleich zum konstanten $\Delta V_{p,iso\text{-}Oktan}$ vermutlich dadurch erklären, dass die Tiefe der blockierten Submikroporen in etwa der Länge der hineinragenden Isobutylgruppe entspricht. Durch die erweiterten Poreneingänge gelangt Neopentan tiefer in die Poren hinein und befüllt einen größeren Anteil des ansonsten blockierten Porenvolumens. Für *iso*-Oktan lässt sich hingegen keine bessere Ausnutzung feststellen, da die Isobutylgruppe bereits die maximale Tiefe der Pore erreicht hat. Durch die Untersuchung von Aktivkohlen, die noch stärker aktiviert sind als AquaSorb 4000, würde gemäß dieser Vorstellung erwartet, dass nahezu kein Unterschied zwischen den Porenvolumendifferenzen von *iso*-Oktan und Neopentan mehr festzustellen ist.

Hypothese 4 – Vergleich von Cyclohexan mit iso-Oktan und Neopentan

Die vierte Hypothese behandelt die Porenvolumendifferenzen von Cyclohexan im Vergleich zu den Porenvolumendifferenzen von Neopentan und *iso*-Oktan. Da die Größe von Cyclohexan besonders stark von der Ausrichtung des Moleküls abhängt, sollen die gemessenen Porenvolumendifferenzen ein Indiz dafür liefern, welches der drei Porenmodelle zu favorisieren ist. Liegt $\Delta V_{p,Cyclohexan}$ unterhalb der beiden anderen Porenvolumendifferenzen, ist von einer besseren Porenzugänglichkeit für Cyclohexan auszugehen, was die Gültigkeit des Schlitzporenmodells unterstützt. Ist $\Delta V_{p,Cyclohexan}$ hingegen größer, hängt die Porenzugänglichkeit verstärkt vom kritischen Moleküldurchmesser D_{min} ab, der auf Poren mit zylindrischer Öffnungsgeometrie hinweist.

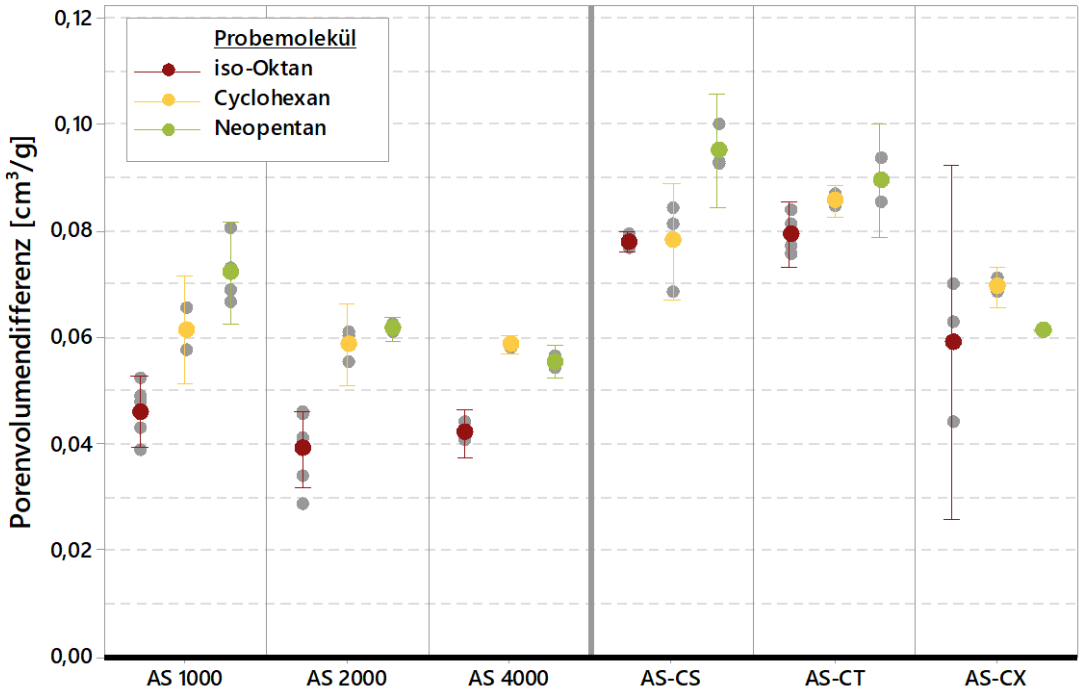


Abbildung 48: Porenvolumendifferenzen von *iso*-Oktan, Cyclohexan und Neopentan

In Abbildung 48 sind die Porenvolumendifferenzen zwischen Stickstoff und jeweils einem der drei Adsorptive (Cyclohexan, iso-Oktan und Neopentan) gegenübergestellt. Die Porenvolumendifferenzen wurden wie zuvor aus den nacheinander gemessenen Stickstoff- und Probemolekülisothermen berechnet und sind als graue Punkte abgebildet. Die Balken stehen für das 95% Konfidenzintervall rund um den als farbigen Punkt dargestellten Mittelwert.

Für die Aktivkohlen auf Steinkohlebasis liegt $\Delta V_{p,Cyclohexan}$ im Mittel bei einem konstanten Wert von 0,06 cm³/g und zeigt keine Anzeichen dafür, dass die Porenvolumendifferenz sich durch eine stärkere Aktivierung des Porensystems ändert. Wegen der geringen Anzahl an Messreihen je Stoffsystem fallen die Konfidenzintervalle mit bis zu ± 0,01 cm³/g rund um den Mittelwert verhältnismäßig breit aus. Folglich lässt sich für die drei Steinkohle-Aktivkohlen anhand der Datenlage $\Delta V_{p,Cyclohexan}$ nicht statistisch signifikant von $\Delta V_{p,Neopentan}$ unterscheiden. Dennoch ist erkennbar, dass die Porenvolumendifferenz von Cyclohexan signifikant größer als die von *iso*-Oktan (0,040 – 0,046 cm³/g) ist. Für AquaSorb 1000 und 2000 liegt $\Delta V_{p,Cyclohexan}$ zudem geringfügig unterhalb von Neopentan. Da $\Delta V_{p,Neopentan}$ mit steigendem Aktivierungsgrad rückläufig ist, während $\Delta V_{p,Cyclohexan}$ konstant bleibt, dreht sich das Verhältnis der Porenvolumendifferenzen im Fall von AquaSorb 4000 um.

Im Fall der Kokosnussschalen-Aktivkohlen AquaSorb CS und CT unterscheidet sich $\Delta V_{p,Cyclohexan}$ im Mittel nicht signifikant von den Porenvolumendifferenzen der anderen beiden Adsorptive. Anhand der gemessenen Einzelwerte zeigt sich jedoch, dass $\Delta V_{p,Cyclohexan}$ erneut unterhalb von $\Delta V_{p,Neopentan}$ liegt, dabei aber deutlich näher an $\Delta V_{p,iso\text{-}Oktan}$ ist als im Fall der steinkohlebasierten Aktivkohlen. Dies spricht dafür, dass Cyclohexan in diesen Materialien einen ähnlichen Anteil des Porenvolumens befüllt wie die aliphatische Kette von *iso*-Oktan.

Für die Aktivkohle AquaSorb CX sinkt die Porenvolumendifferenz von Cyclohexan auf einen Wert von 0,07 cm³/g ab. Im Vergleich zu AquaSorb CS und CT nimmt $\Delta V_{p,Neopentan}$ ebenfalls ab und liegt mit 0,062 cm³/g sogar niedriger als Cyclohexan. Das Verhältnis der Porenvolumendifferenzen von Cyclohexan und Neopentan hat sich demnach wie im Fall von AquaSorb 4000 umgekehrt, was auf einen möglichen Einfluss des Aktivierungsgrades schließen lässt. Das breite Konfidenzintervall für $\Delta V_{p,iso\text{-}Oktan}$ wurde im vorigen Abschnitt bereits diskutiert und erschwert auch in diesem Fall die Einordnung im Vergleich zu Cyclohexan und Neopentan. Mit gebotener Vorsicht lässt sich zumindest festhalten, dass zwei der drei Messwerte von *iso*-Oktan auf einem Niveau mit $\Delta V_{p,Cyclohexan}$ liegen – ähnlich wie zuvor bei den Aktivkohlen AquaSorb CS und CT.

Zusammengefasst muss konstatiert werden, dass eine vollständige Stringenz zwischen Zunahme der Porenvolumendifferenz bei steigender Molekülgröße nicht vorliegt. Die vorgestellten Messergebnisse stimmen mit keinem der in Kapitel 5.1.3 formulierten Szenarien überein und lassen demnach auch kein Muster erkennen, aus dem eines der drei Porenmodelle eindeutig abgeleitet werden könnte.

Interpretation zu Hypothese 4

Die fehlende Eindeutigkeit zwischen Molekülgröße und zugänglichem Porenvolumen ist zum einen auf die Porenvolumendifferenzen von *iso*-Oktan zurückzuführen. Diese fallen für alle Aktivkohlen geringer aus, als die kritische Größe des Moleküls vermuten lässt. Die so suggerierte größere Porenzugänglichkeit für *iso*-Oktan wurde im vorigen Abschnitt dadurch erklärt, dass die aliphatische Isobutylkette schmaler ist als die kritische Größe des Gesamtmoleküls und somit auch in Poren adsorbieren kann, die kleiner sind als Neopentan bzw. die Neopentylgruppe des *iso*-Oktans. Weiterhin wurde beim Vergleich von Neopentan und *iso*-Oktan ein positiver Einfluss des Aktivierungsgrades der Aktivkohlen auf die Zugänglichkeit von Neopentan beobachtet. Dieser Effekt wird mutmaßlich auf die endliche Tiefe der Poren in Kombination mit einer Erweiterung der Poreneingänge durch den Aktivierungsprozess zurückgeführt.

Als erster Interpretationsansatz wird die geometrische Form der Poren als Schlitze mit endlicher Porentiefe angenommen. In dieser Modellvorstellung ist Cyclohexan mit MIN-1 = 5,1 Å geringfügig kleiner als *iso*-Oktan und Neopentan (5,5 Å). Cyclohexan adsorbiert somit exklusiv in Poren mit einer Größe zwischen 5,1 und 5,5 Å. Da die kritische Größe der Isobutylgruppe von *iso*-Oktan auf ca. 5,0 Å berechnet wird, adsorbieren die iso-Oktan-Moleküle ebenfalls zu einem nicht quantifizierbaren Anteil in dem für Cyclohexan zugänglichen Porenvolumen.

Mit einer rein sterischen Vorstellung der Porenfüllung lassen sich die Ergebnisse in Abbildung 48 nur teilweise erklären. Für die Aktivkohlen auf Kokosnussschalenbasis sind die ΔV_p-Werte für Cyclohexan und *iso*-Oktan auf nahezu gleichem Niveau. Dies lässt sich als Hinweis dafür deuten, dass Cyclohexan und die Isobutylgruppe des *iso*-Oktans die Poren bis zur gleichen Tiefe befüllen. Das Modell liefert jedoch keine Erklärung, weshalb Neopentan im Fall von AquaSorb CS

und CT eine geringere Zugänglichkeit als Cyclohexan aufweist, um dann an AquaSorb CX besser im Porensystem zu adsorbieren als das vermeintlich kleinere Cyclohexan. An dieser Stelle wird ausgeschlossen, dass für AquaSorb CX ein anderes Porenmodell anzuwenden ist als für AquaSorb CS oder CT. Die Porenform gilt als charakteristisch für das Ausgangsmaterial und wird durch den Aktivierungsprozess zwar erweitert, jedoch nicht grundlegend reformiert. Für die Aktivkohlen auf Steinkohlebasis liefert das beschriebene Modell ebenfalls keine schlüssige Interpretation. Die signifikant niedrigeren ΔV_p-Werte für *iso*-Oktan lassen keinen Rückschluss auf einen sterisch bedingten Größenausschluss in schlitzförmigen Poren zu.

Ein weiterer Interpretationsansatz basiert auf den Porengrößenanalyse der N_2-Isothermen (siehe Kapitel 5.3.3), aus denen hervorgeht, dass alle untersuchten Aktivkohlen über heterogene Porengrößenverteilungen mit ausgeprägten Mikro- und Mesoporenanteilen verfügen. Der Porengrößenbereich zwischen 5,1 und 5,5 Å trägt dabei kaum zum Gesamtporenvolumen der Materialien bei. Der Großteil des Porenvolumens wird von Poren gebildet, deren Größe zwischen 0,7 und 2 nm (Kokosnussschalen) bzw. zwischen 0,7 und 4 nm (Steinkohle) liegt. Für die Aktivkohlen auf Kokosnussschalenbasis wird die Befüllung der Poren durch Cyclohexan, Neopentan und iso-Oktan somit maßgeblich von der Anordnungsmöglichkeit der Moleküle innerhalb der begrenzten Platzverhältnisse geprägt (vgl. Kapitel 2.4.1). Bei den Steinkohle-Aktivkohlen spielen neben der potenziellen Anordnung der Moleküle auch die Wechselwirkungen zwischen Adsorbatmolekülen eine wichtige Rolle.

Mit der Diskussion der Molekülanordnung in Mikroporen wird eine ähnliche Argumentation aufgegriffen wie zuvor beim Vergleich von Neopentan und Tetrachlormethan. Die bessere Zugänglichkeit für Tetrachlormethan wird einerseits durch die Polarisierbarkeit von Tetrachlormethan begründet, die etwas höher ausfällt als die von Neopentan und somit stärkere Bindungswechselwirkungen möglich macht. Darüber hinaus wird anhand der simulativen Arbeiten von Moon und Choi sowie von Kaneko et al. eine geordneter und somit engere Anordnung der Tetrachlormethan-Moleküle in den eingeschränkten Platzverhältnissen der Mikroporen vermutet.

Durch die größere Anzahl an Bindungsstellen ist die Polarisierbarkeit von *iso*-Oktan mit 15,4 * 10^{-24} cm^3 in etwa um den Faktor 1,5 größer als die von Neopentan (10,2 * 10^{-24} cm^3) und Cyclohexan (11,0 * 10^{-24} cm^3). Dem entsprechend treten zwischen angrenzenden *iso*-Oktan-Moleküle stärkere Wechselwirkungen auf, die mutmaßlich zu einer besseren Anordnung in den Poren führen. Gemäß Asnin und Davankov prägt die Stärke der intramolekularen Wechselwirkungen in erster Linie die sekundäre Art der Mikroporenfüllung, die in Poren stattfindet, in denen die Adsorbatmoleküle in mehr als drei Schichten adsorbieren können. Für die drei Probemoleküle entspricht dies Poren ab einer Porenweite von 1,53-1,65 nm. Die Porengrößenverteilungen zeigen, dass die steinkohlebasierten Aktivkohlen über erkennbar mehr Poren in dieser Größenordnung verfügen als die Aktivkohlen auf Kokosnusssschalenbasis. Eine höhere Polarisierbarkeit wirkt sich demnach stärker auf die Beladung der Aktivkohlen AquaSorb 1000-4000 aus. Anhand dieser Überlegungen lässt sich vermutlich erklären, weshalb die Porenvolumendifferenzen von iso-Oktan gerade bei diesen drei Aktivkohle signifikant unterhalb derer von Neopentan und Cyclohexan liegen.

Für die Aktivkohlen auf Kokosnussschalenbasis spielt die primäre Art der Mikroporenfüllung wegen der schmalen Porenbandbreite (0,7 bis 2 nm) eine wesentlichere Rolle. Durch energetisch günstige Anordnung der Moleküle lassen sich die Adsorbatmoleküle je nach Porengröße auch räumlich kompakter anordnen. Aufgrund der hohen Beladung für iso-Oktan liegt es nahe, dass die kritische Molekülgröße der kleinsten Projektion als alleiniges Charakteristikum nicht ausreicht, um die Anordnung der Moleküle zu beschreiben. Um die Wechselwirkungen im Verhältnis zu den geometrischen Freiheitsgraden der Adsorptivmoleküle in den heterogenen Aktivkohleporen zu quantifizieren, erscheinen daher simulative Ansätze wie die von Suzuki [39] oder Moon [38] besonders vielversprechend. Für den Vergleich von Cyclohexan, iso-Oktan und Neopentan kann zum gegenwärtigen Zeitpunkt jedoch auf keine in der Literatur auffindbaren, vergleichbaren Simulationserkenntnisse zurückgegriffen werden. Anhand der vorliegenden Daten lässt sich die Ursache für die beobachteten Unterschiede der Porenvolumina somit nicht hinreichend identifizieren.

Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse

In Tabelle 9 ist die Quintessenz der vier Hypothesentests zusammengefasst. Dabei zeigt sich, dass keines der vorgeschlagenen Porenmodelle in der Lage ist, die Verhältnisse der ermittelten Porenvolumendifferenzen hinreichend zu erklären. Ein sterisch bedingter Größenausschluss lässt sich ausschließlich für *n*-Hexan feststellen, das jedoch in jeder Hinsicht kleiner ist als die übrigen Probemoleküle. Die Ergebnisse werfen die Frage auf, ob die komplexe Morphologie einer Aktivkohle nicht besser durch eine Kombination verschiedener Porengeometrien beschrieben werden sollte, die je nach Ausgangsmaterial und Aktivierungsgrad zu unterschiedlichen Anteilen vorkommen können. Aufgrund der aus dieser Theorie folgenden Kombinationsvielfalt sind jedoch an dieser Stelle weitere Mutmaßungen nicht zielführend, da anhand der vorliegenden Daten gezeigt werden konnte, dass der gewünschte Nachweis von sterischen Effekten von einer Vielzahl weiterer Effekte überlagert wird.

Tabelle 9: Übersicht der Hypothesentests

	Hypothese 1	**Hypothese 2**	**Hypothese 3**	**Hypothese 4**
Schlitzporen	Erfüllt	Nicht erfüllt	Nicht erfüllt	Nicht erfüllt
Rechteckporen	Erfüllt	Nicht erfüllt	Nicht erfüllt	Nicht erfüllt
Zylinder-/ Dreiecksporen	Erfüllt	Erfüllt	Nicht erfüllt	Nicht erfüllt

5.4.3 Generieren der Porengrößenverteilungen

Im vorherigen Kapitel wurde durch den gezielten Vergleich der Porenvolumendifferenzen aufgezeigt, dass keines der vorgeschlagenen Porenmodelle in der Lage ist, die beobachteten Ergebnisse allein durch sterische Größenausschlusseffekte zu erklären. In Fällen, bei denen für zwei oder mehr Probemoleküle bei vorgegebenem Porenmodell die gleiche Größe berechnet wurde und gleiche/ähnliche Porenvolumendifferenzen zu erwarten wären, wurden signifikante Unterschiede in der Porenvolumendifferenz festgestellt. Gleichzeitig wurde zwischen Probemolekülen mit unterschiedlicher Größe, wie z.B. Neopentan und Cyclohexan, bei fünf von sechs Aktivkohlen eine Überschneidung der Konfidenzintervalle beobachtet. Um dem primären Ziel dieser Arbeit – die Generierung einer Porengrößenverteilung anhand von Unterschieden im Porenvolumen – nachzukommen, werden im Folgenden beispielhaft die Porengrößenverteilungen für AquaSorb 1000 und AquaSorb CT konstruiert. Anhand dieser zwei Beispiele soll aufgezeigt werden, wie sich die Widersprüche zwischen der verfolgten Theorie und den gemessenen Daten auf die Bildung der Porengrößenverteilungen auswirken. Die Porengrößenverteilungen für AquaSorb 2000 / 4000 / CS / CX zeigen vergleichbare Trends wie bei den beiden gezeigten Aktivkohlen und sind in 0 beigefügt.

In dieser Arbeit ist zu berücksichtigen, dass vor jeder Probemolekülisotherme eine Referenzmessung mit Stickstoff notwendig war, um den Einfluss der Heterogenität der Aktivkohlen zu eliminieren und die charakteristische Porenvolumendifferenz des Probemoleküls in Relation zu Stickstoff zu erhalten. Um ein Porenvolumeninkrement zwischen zwei Probemolekülen zu berechnen, wird demnach die Differenz zwischen beiden Porenvolumendifferenzen gebildet.

$$\overline{dV_p}_{A\rightarrow B} = \overline{\Delta V_p}_B - \overline{\Delta V_p}_A \tag{45}$$

Dabei gilt es zu beachten, dass die Mittelwerte der charakteristischen Porenvolumendifferenzen lediglich einen berechneten Erwartungswert innerhalb eines 95%-Konfidenzintervalls darstellen. Um die Differenz zweier Erwartungswerte zu berechnen, gilt es demnach, um die Differenz der Mittelwerte ein neues Konfidenzintervall unter Berücksichtigung von Streuung und Anzahl der Messwerte zu bilden. Aufgrund des Stichprobenumfangs erfolgt dies im vorliegenden Fall unter der Annahme, dass die Varianzen beider Grundgesamtheiten verschieden sind

und einer t-Verteilung folgen [124]. Der kombinierte Standardfehler des Porenvolumeninkrements berechnet sich dann nach Formel (46) als:

$$s_D = \sqrt{\frac{s_A^2}{n_A} + \frac{s_B^2}{n_B}} \tag{46}$$

Das Konfidenzintervall für das Porenvolumeninkrement wird berechnet, indem der Standardfehler s_D mit dem tabellierten Wert für eine t-Verteilung mit $f = n_A + n_B - 2$ Freiheitsgraden multipliziert wird. Bei einem anvisierten Konfidenzniveau von 95% liegt das Porenvolumeninkrement folglich innerhalb der nach Formel (47) zu berechnenden Konfidenzintervallgrenzen.

$$dV_{P\,A\to B} = \left(\overline{\Delta V_p}_B - \overline{\Delta V_p}_A\right) \pm t_{f,0,05} \cdot s_D \tag{47}$$

Abbildung 49 zeigt die Porenvolumeninkremente für AquaSorb 1000 als Funktion der Porengröße. Zur Berechnung der Porenvolumeninkremente und Zuordnung der korrekten Porengrößenbereiche wird die Reihenfolge der Probemoleküle jeweils anhand einer der drei relevanten Molekülgrößen – MIN-1, MIN-2 oder D_{min} – festgelegt. Als Vergleichskurve ist eine Porengrößenverteilung aufgetragen, die mittels dem GCMC-Modell für schlitzförmige Poren aus der Stickstoffisotherme berechnet wurde.

Die Konfidenzintervalle der Porenvolumeninkremente zum jeweils nächstgrößeren Probemolekül wurden gemäß Formel (47) berechnet und sind als farbige Intervalle dargestellt. Die Breite der gestrichelten Balken entspricht dabei dem Porengrößenbereich, dem die Differenz zugeordnet wird. Für den Fall, dass zwei Probemoleküle dieselbe Größe aufweisen, werden beide Porenvolumeninkremente im Verhältnis zum nächstkleineren Probemolekül berechnet und demselben Porengrößenbereich zugeordnet. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Inkremente wurde auf der Ordinate das absolute Porenvolumeninkrement dV_p aufgetragen. Frühere Darstellungen der Porengrößenverteilung, in denen einen eine logarithmische Verteilung des Porenvolumens ($dV_p/d\log d_p$) aufgetragen war (vgl. Kapitel 5.3.3), wurden entsprechend umgerechnet.

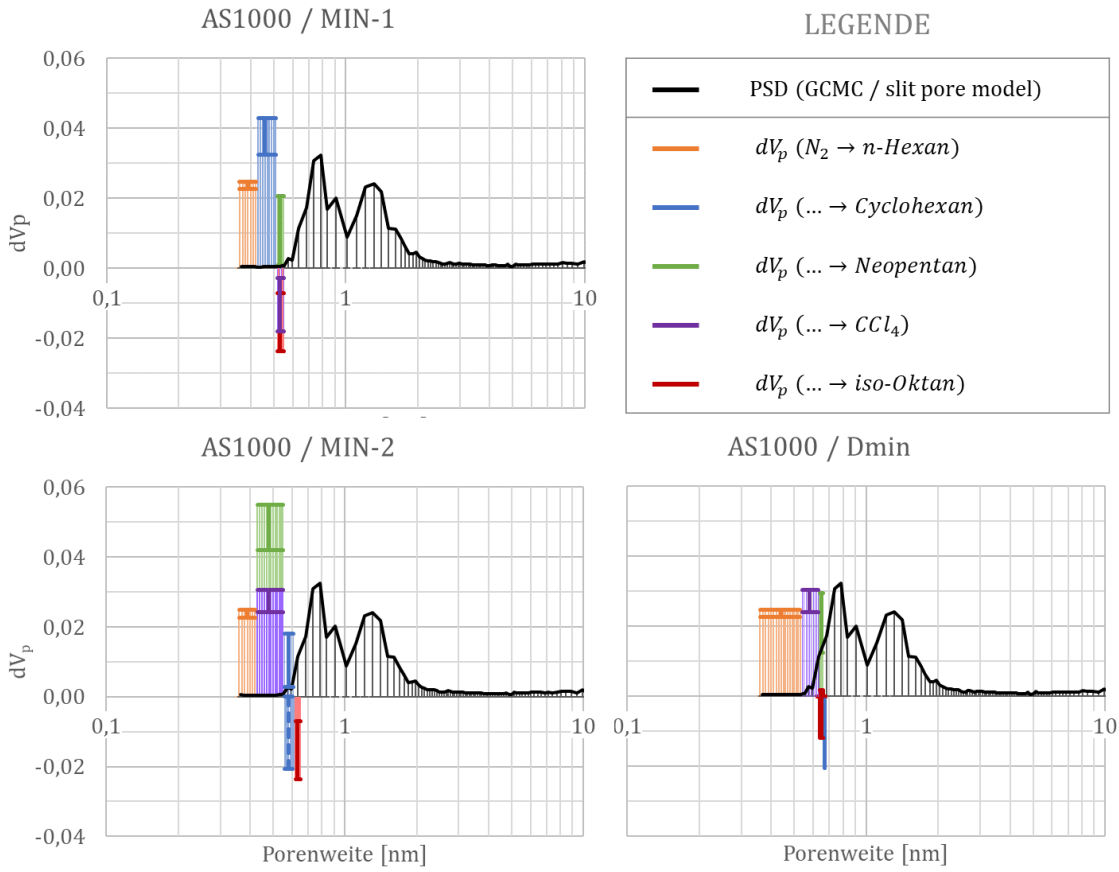


Abbildung 49: Porengrößenverteilungen von AquaSorb 1000

Die Gegenüberstellung der Porenvolumeninkremente für ein schlitzförmiges Porenmodell (Abbildung 49, oben links) lässt die Inkrementbildung von Stickstoff zu *n*-Hexan und von *n*-Hexan zum nächstgrößeren Cyclohexan zunächst sinnvoll erscheinen. Da Neopentan, Tetrachlormethan und iso-Oktan mit 5,5 Å die gleiche Molekülgröße MIN-1 haben, wird dV_p für alle drei Probemoleküle im Verhältnis zu Cyclohexan (5,1 Å) berechnet. Hierbei liegt einzig für Neopentan das Konfidenzintervall des Porenvolumeninkrements im positiven Wertebereich. Für die beiden anderen Probemoleküle lässt sich anhand der negativ berechneten Porenvolumeninkremente eindrucksvoll darlegen, dass die Porenvolumendifferenzen entweder keinen direkten Zusammenhang zur Größe MIN-1 haben oder dass der Einfluss von nicht-sterischen Effekten, wie beispielsweise die Art und Stärke der Wechselwirkungen infolge unterschiedlicher physikalisch-chemischer Eigenschaften, überwiegt.

Mit der Annahme eines rechteckigen Porenmodells (Abbildung 49, unten links) wird ebenfalls dargelegt, wie für zwei Probemoleküle mit vermeintlich gleicher Molekülgröße unterschiedliche ΔV_p am selben Material ermittelt werden. Die Porenvolumeninkremente von *n*-Hexan zu Neopentan bzw. von *n*-Hexan zu Tetrachlormethan werden zwar dem gleichen Porengrößenintervall zugeordnet, suggerieren dabei jedoch zwei signifikant unterschiedliche Anteile an Poren im selben Größenbereich. Bei der darauffolgenden Ermittlung des Porenvolumeninkrements zu Cyclohexan stellt sich zudem die Frage, ob dieses anhand der Wertes von Neopentan oder von Tetrachlormethan berechnet werden muss. Das Porenvolumeninkrement zu Cyclohexan kann demzufolge genauso gut im positiven wie auch im negativen Wertebereich liegen. Unter rein sterischen Gesichtspunkten wäre ein negatives Porenvolumeninkrement jedoch durch physikalische Argumente nicht begründbar.

Das beobachtete Phänomen verstärkt sich weiterhin, wenn D_{min} als die relevante Molekülgeometrie festgelegt wird (Abbildung 49, unten rechts). In diesem Fall führen die geringen Größenunterschiede zwischen den Probemolekülen dazu, dass Porenvolumeninkremente für sehr schmale Porengrößenbereiche von zum Teil nur 1 Å berechnet werden. Die Porengrößenverteilung suggeriert damit eine Genauigkeit, die anhand des nicht bestätigten Porenmodells, der Inhomogenität der Proben und der Streuung der Messwerte nicht vorhanden ist.

Um zu prüfen, ob sich ähnliche Beobachtungen auch im Fall der Aktivkohlen auf Kokosnussschalenbasis festhalten lassen, sind in Abbildung 50 die Porengrößen-verteilungen für AquaSorb CT aufgetragen. Analog zum Vorgehen bei der AquaSorb 1000 wurden die Porenvolumeninkremente als Funktion der Porengröße berechnet und die Reihenfolge der Probemoleküle jeweils anhand der drei relevanten Molekülgrößen – MIN-1, MIN-2 oder D_{min} – festgelegt. Als Vergleichskurve ist wiederum die Porengrößenverteilung aufgetragen, die mittels GCMC-Modell für schlitzförmige Poren aus der Stickstoffisotherme berechnet wurde. Der erste Peak der simulierten GCMC-Porengrößenverteilung erreicht eine Amplitude von $dV_p = 0{,}26\, cm^3/g$, wird jedoch nur bis $0{,}1\ cm^3/g$ dargestellt, um eine bessere Auflösung der Porenvolumeninkremente zu erzielen.

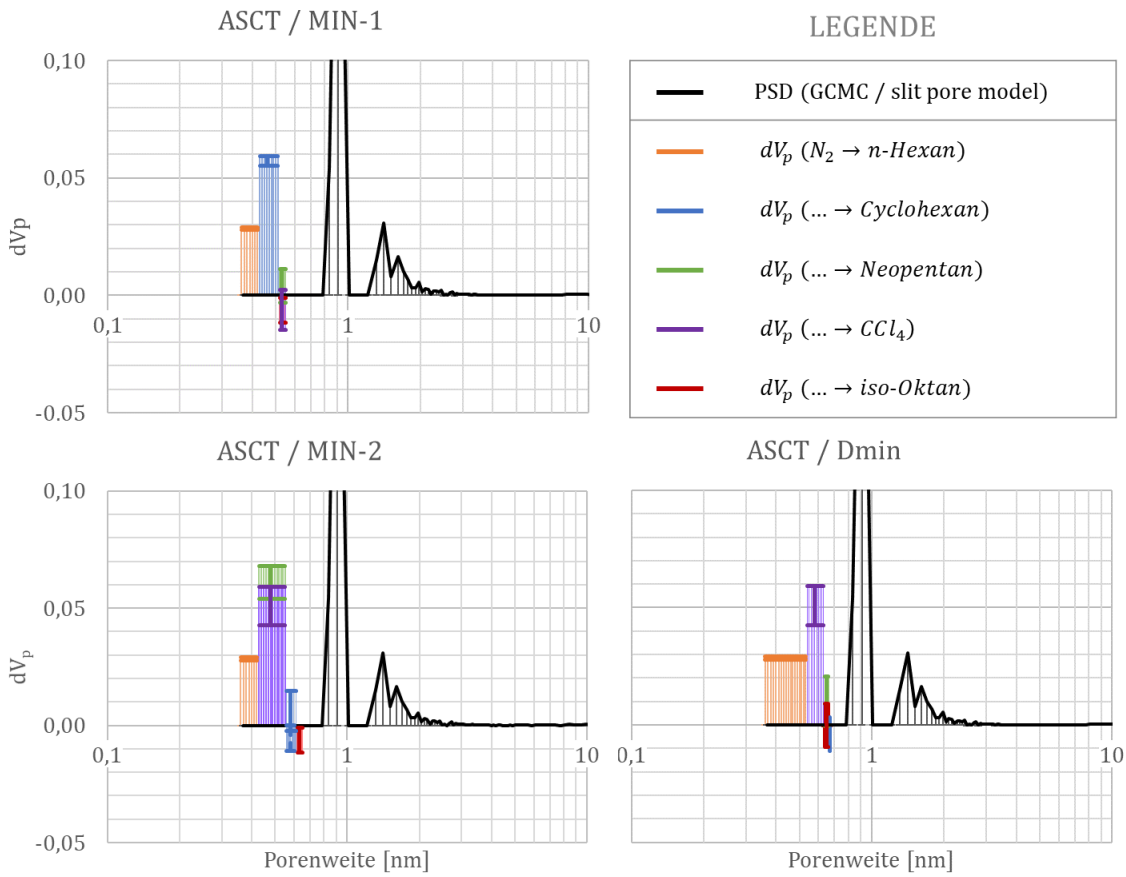


Abbildung 50: Porengrößenverteilungen von AquaSorb CT

Für AquaSorb CT lassen sich unter Annahme des schlitzförmigen Porenmodells (Abbildung 50, oben links) eindeutig die Inkremente von Stickstoff zu *n*-Hexan sowie von *n*-Hexan zu Cyclohexan bilden. Die geringe Streuung der zugrundliegenden Porenvolumendifferenzen führt dazu, dass die Konfidenzintervalle den Erwartungswert der Inkremente gut eingrenzen. Im Gegensatz zu AquaSorb 1000, wo zwischen Cyclohexan und Neopentan ein positives Inkrement dV_p ermittelt werden konnte, lässt sich im Fall von AquaSorb CT kein signifikanter Unterschied zwischen $\Delta V_{p,Cyclohexan}$ und $\Delta V_{p,Neopentan}$ erkennen (siehe Kapitel 5.4.2). In der Folge liegt das Konfidenzintervall für das Porenvolumeninkrement im Bereich von Null. Ein Rückschluss, ob bei Neopentan aufgrund der größeren Molekülgröße MIN-1 eine eingeschränktere Porenzugänglichkeit vorliegt als bei Cyclohexan, lässt sich anhand dieser Daten nicht ableiten. Für Tetrachlormethan und iso-Oktan liegen die Konfidenzintervalle der Porenvolumeninkremente größtenteils im negativen Wertebereich, sodass auch hier eine differenzierte Interpretation auf sterische Effekte nicht möglich ist.

Beim Vergleich der Porenvolumendifferenzen von AquaSorb CT auf Basis von MIN-2 wurde eine Überschneidung der Konfidenzintervalle von Neopentan und Tetrachlormethan festgestellt. Da beide Moleküle unter Verwendung von MIN-2 dem gleichem Porengrößenbereich zugeordnet werden, überschneiden sich folglich auch die Konfidenzintervalle ihrer Porenvolumeninkremente (Abbildung 50, unten links). Anhand der Datenlage scheint der Anteil an Poren zwischen 4,6 und 5,5 Å mit ca. 0,055-0,06 cm^3/g (entsprechend dem Überschneidungsbereich beider Konfidenzintervalle) zum Gesamtporenvolumen beiträgt. Da jedoch die darauffolgenden Porenvolumeninkremente zu Cyclohexan bzw. iso-Oktan zum Teil im negativen Wertebereich liegen, lassen sich die Ergebnisse erneut nicht allein durch sterische Größenausschlusseffekte erklären.

Durch den Einsatz von D_{min} als relevante Molekülgeometrie (Abbildung 50, unten rechts) wird schlussendlich ein ähnliches Ergebnis erzielt wie bei AquaSorb 1000. Auf den hohen Wert des Porenvolumeninkrements von *n*-Hexan zu Neopentan folgen Inkremente für Porengrößenintervalle von 3 bzw. 1 Å, die sich kaum von Null unterscheiden. Aus diesen Balken lässt sich daher lediglich schließen, dass der geringe Größenunterschied der eingesetzten Probemoleküle zu keinem signifikanten bzw. volumetrisch erfassbaren Unterschied im Porenvolumen führt. Insgesamt lässt sich durch die fehlende Eindeutigkeit der Porenvolumeninkremente auch für AquaSorb CT lediglich beweisen, dass keines der vorgeschlagenen Molekülmodelle zur vollständigen Erklärung der beobachteten Ergebnisse genügt.

6 Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Ziel der Arbeit war es, die Adsorption von Probemolekülen unterschiedlicher molekularer Größe an Aktivkohlen systematisch zu untersuchen und zu validieren, ob mit Hilfe der Probemolekülmethode Porengrößenverteilungen erstellt werden können, die insbesondere im Submikroporenbereich bis 0,7 nm die gängigen Charakterisierungsverfahren auf Basis der N_2-Isotherme bei 77 K ergänzen.

Zu diesem Zweck wurden Untersuchungen an sechs Aktivkohlen durchgeführt, jeweils drei Materialien auf Steinkohlebasis und drei aus aktivierten Kokosnussschalen. Für alle Adsorbentien wurden die Reinstoffisothermen von Stickstoff bei 77 K bestimmt, jeweils gefolgt von den Reinstoffisothermen von *n*-Hexan, Cyclohexan, *iso*-Oktan und Tetrachlormethan bei 298 K oder von Neopentan bei 283 K. Dazu wurde in einem handelsüblichen volumetrischen Gasadsorptionsmessgerät kumulativ die Beladung des Adsorbens in Abhängigkeit vom Relativdruck im Gleichgewichtszustand gemessen. Für alle Isothermen wurde das zugängliche Gesamtporenvolumen mit Hilfe der Gurvich- bzw. α_S-Methode berechnet. Aus den Stickstoffisothermen wurde zudem das Mikroporenvolumen anhand der DR-Methode abgeleitet und Porengrößenverteilungen mittels GCMC- bzw. NLDFT-Methoden erzeugt.

Bei der Wahl der Probemoleküle wurde besonders auf die chemische Ähnlichkeit der Substanzen Wert gelegt, um Unterschiede im Adsorptionsverhalten primär auf sterische Selektivitätseffekte zurückführen zu können. Mit *n*-Hexan, Neopentan (2,2-Dimethylpentan) und Cyclohexan wurden ein linearer Alkan, sein zweifachverzweigtes Isomer sowie der korrespondierende Cycloalkan ausgesucht. Die Probemoleküle *iso*-Oktan (2,2,4-Trimethylpentan) und Tetrachlormethan (CCl_4) wurden aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeiten zu Neopentan ausgewählt. Um die Molekülgrößen einheitlich zu berechnen, wurden mit einem eigens entwickelten Verfahren die kleinstmöglichen Abmessungen der zweidimensionalen Molekül-projektionen bestimmt und je nach Porenmodell entweder der kleinste Querschnitt durch das Molekül (MIN-1), das kleinste umschließende Rechteck (MIN-2) oder der kleinste umschließenden Kreis (D_{min}) ermittelt.

In einer Reproduzierbarkeitsstudie wurde durch die wiederholte Untersuchung des gleichen Stoffsystems (mit AquaSorb 1000 als Aktivkohle und *n*-Hexan als Probemolekül) gezeigt, dass mit n-Hexan vergleichbare Unterschiede im Porenvolumen auftreten wie bei der Verwendung von N_2. Als Ursache wurde eine Streuung der Porosität zwischen Proben aus derselben Aktivkohlecharge identifiziert. Zur Optimierung der Messprozedur wurde für jede Materialprobe ein Referenzierungsschritt eingeführt. Indem an jeder Probe zunächst die Aufzeichnung einer Stickstoffisotherme vorgenommen und die Porenvolumendifferenz von *n*-Hexan zu Stickstoff gebildet wurde, konnte der Einfluss der Streuung signifikant reduziert und eine geeignete charakteristische Kenngröße für das untersuchte Stoffsystem abgeleitet werden.

Anhand der 113 N_2-Isothermen bei 77 K, die im Rahmen dieser Arbeit aufgezeichnet wurden, wurde für jede Probe das zugängliche Porenvolumen für Stickstoff ermittelt und die Porosität der sechs Aktivkohlen statistisch bewertet. Für beide Aktivkohlegruppen (Steinkohle und Kokosnussschalen) wurde ein Anstieg des Gesamtporenvolumens in Abhängigkeit vom Aktivierungsgrad der Kohlen festgestellt. Gleichzeitig wurde gezeigt, dass der Anteil der Mikroporen am Gesamtporenvolumen primär vom Ausgangsmaterial der Kohlen abhängt und die Aktivkohlen aus Kokosnussschalen einen ausgeprägteren Mikroporenanteil (> 90 %) aufweisen als die Proben auf Steinkohlebasis (~76 - 78 %).

Für jede der sechs Aktivkohlen wurden Porengrößenverteilungen mit Hilfe der simulativen NLDFT- und GCMC-Methoden erzeugt. Die Auswahl von Kernel, Poren- und Verteilungsmodell beeinflusste wesentlich, wie gut die gemessenen Isothermendaten durch die Simulationen nachgebildet werden. Die Qualität der Anpassung wurde quantitativ durch die Summe der Fehlerquadrate zwischen Simulation und Messdaten im relevanten p/p_0-Bereich zwischen 10^{-6} und 0,05 evaluiert. Zusammen mit der in der Literatur gängigen Abstraktion des Aktivkohlenporennetzwerks als Schlitze wurde dargelegt, dass die GCMC Methode für Schlitzporen wegen ihrer im Schnitt besseren Nachbildung der Isothermen sowie dem Ausbleiben von simulationsbedingten Peaks im Submikroporenbereich bevorzugt anzuwenden ist.

Aus den Isothermen der Probemoleküle bei 298 K (bzw. 283 K im Fall von Neopentan) wurden für jede Aktivkohle die Porenvolumina der Probemoleküle

ermittelt und die Differenzen zum Porenvolumen von Stickstoff gebildet. Für das kleinste Molekül, *n*-Hexan, wurde an allen Aktivkohlen die geringste Porenvolumendifferenz festgestellt. Bei der Adsorption der übrigen Probemoleküle zeigten Aktivkohlen mit ähnlicher Porengrößenverteilung (d.h. Peaks bei derselben Porengröße) ein ähnliches Verhalten. Anhand der Höhe der Porenvolumendifferenzen konnte dabei jedoch keine offensichtliche Reihenfolge beobachtet werden, in der sich die Probemoleküle anordnen und damit auf ein für alle Aktivkohlen gültiges Porenmodell schließen lässt.

Die Porenvolumendifferenz von Tetrachlormethan lag bei allen Aktivkohlen unterhalb der von Neopentan. Da Tetrachlormethan nur unter Berücksichtigung von D_{min} kleiner ausfällt als Neopentan, wurde der Rückschluss getroffen, dass der kritische Moleküldurchmesser D_{min} am ehesten über die sterische Zugänglichkeit in Submikroporen entscheidet. Kritisch wurde angemerkt, dass die höheren Beladungen mit Tetrachlormethan auch durch stärkere Wechselwirkungen der Chloratome mit den heterogenen Oberflächen der Aktivkohlen entstanden sein könnten. Entsprechende Literaturhinweise wurden im Kontext der vorliegenden Datenlage diskutiert.

Im direkten Vergleich von Neopentan und *iso*-Oktan offenbarte sich bei allen Aktivkohlen eine höhere Zugänglichkeit für *iso*-Oktan. Die beobachteten Verhältnisse korrespondierten hierbei mit keinem der vorgeschlagenen sterischen Modelle, da beide Moleküle aufgrund ihrer größenbestimmenden Neopentylgruppe als gleich groß eingestuft bzw. für *iso*-Oktan ein etwas größerer Wert für D_{min} berechnet wurde. Als mutmaßliche Ursache wurde eine übermäßige Vereinfachung der sterischen Effekte am Poreneingang diskutiert. Demnach wird vermutet, dass bei beiden Molekülen Porenblockierungseffekte auftreten. Ein Teil des blockierten Porensystems ist dabei ausreichend groß, sodass die Isobutylgruppe von *iso*-Oktan problemlos darin adsorbieren kann. Gemäß dieser Theorie wurde die geringeren ΔV_p für *iso*-Oktan durch eine bessere Ausnutzung diesen Teils des Porenvolumens erklärt.

Darüber hinaus wurde ein positiver Einfluss des Aktivierungsgrads der Kohlen auf die Zugänglichkeit von Neopentan beobachtet. Es wird vermutet, dass während des Aktivierungsvorgangs in erster Linie die Poreneingänge erweitert werden, wodurch ein tieferes Eindringen von Neopentan in die Poren ermöglicht

wird. Das Ausbleiben dieses Effekts im Fall von *iso*-Oktan wurde darauf zurückgeführt, dass die Poren bereits vor Erweiterung der Öffnung vollständig durch die Isobutylgruppe gefüllt sind.

Mit der Einbeziehung von Cyclohexan wurde abschließend konstatiert, dass keines der Modelle zur sterischen Interaktion von Probemolekül und Pore bestätigt werden kann, da die sterisch bedingten Beladungsunterschiede der Probemoleküle vermutlich von weiteren physikalisch-chemischen Effekten überlagert wurden. Als potenzielle Ursachen wurden die Stärke der intramolekularen Wechselwirkungen sowie die poren- und molekülgrößenabhängige Anordnungsvariabilität der Adsorptive angeführt.

Die fehlende Stringenz zwischen Größe und Porenvolumendifferenz der Adsorptive wirkte sich besonders auf die Berechnung der Porenvolumeninkremente von einem Probemolekül zum nächstgrößeren aus. Anhand von Porengrößenverteilungen mit z.T. (nicht-physikalischen) negativen Werten für die Porenvolumeninkremente wurde dargelegt, dass keines der vorgeschlagenen Poren- und Molekülmodelle zur vollständigen Erklärung der beobachteten Ergebnisse genügt. Die zentrale These dieser Arbeit, wonach sterisch bedingte Beladungsunterschiede mittels volumetrischer Messmethodik erfasst werden können, wurde somit begründet widerlegt.

6.2 Kritische Diskussion der Arbeit

Das im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte Modell zur Abschätzung der Molekülgrößen basiert auf der Annahme, dass die Moleküle als starre Gebilde in den Poren der Aktivkohle adsorbieren. Bei dieser Betrachtung wird die Auswirkung der unterschiedlichen Geometrien der Probemoleküle, beispielsweise auf die Schwingungsfähigkeit der Moleküle, nicht berücksichtigt. Lineare Moleküle wie *n*-Hexan sind wahrscheinlich deutlich flexibler als das verzweigte Neopentan und das zyklische Cyclohexan. Daher kann es trotz gleicher berechneter Molekülgröße dazu kommen, dass das flexiblere Molekül in die Pore gelangen kann, das unflexible hingegen nicht.

Weiterhin wurde zur Minimierung der intramolekularen Kräfte das MM2-Verfahren eingesetzt. Auch wenn es sich hierbei um eines der am häufigsten verwendeten Methoden zur Berechnung der Eigenschaften organischer Molekülmodelle handelt, berücksichtigt die Methode ausschließlich die Kraftfelder zwischen den Atomen des Moleküls. Externe Einflüsse, die beispielsweise durch die Wechselwirkung mit der Porenoberfläche entstehen, werden nicht einbezogen. Dass die Wahl des Berechnungsansatzes einen Einfluss auf die berechneten kritischen Molekülgröße hat, zeigen nicht zuletzt die zahlreichen veröffentlichen Daten, die sich zum Teil deutlich unterscheiden.

Da die Probemolekülmethode als Ergänzung zur klassischen Stickstoffsorption gedacht war, wurde in dieser Arbeit ein volumetrisches Gasadsorptionsmessgerät eingesetzt, mit dem üblicherweise Stickstoffisothermen bei 77 K aufgezeichnet werden. Hierdurch waren Messungen ausschließlich bei Unterdruck und bei Temperaturen bis maximal 303 K möglich. Die Wahl der Probemoleküle wurde eingegrenzt auf Substanzen, die aufgrund ihrer thermodynamischen Eigenschaften eine Isothermenmessung bis zur Sättigung zuließen. Kleinere Moleküle wie Ethan oder Propan, die ihren Sättigungszustand bei Raumtemperatur nur bei sehr hohen Drücken erreichen, wurden daher ebenso wenig eingesetzt, wie z.B. das stark verzweigte Tetraethylmethan, welches aufgrund seines niedrigen Dampfdrucks nicht ausreichend in die Dampfphase überführt werden konnte.

Im Auswertungsteil dieser Arbeit wurde vielfach die Streuung der ermittelten Gleichgewichtsbeladungen und ihr Einfluss auf die Breite der Konfidenzintervalle diskutiert. Als wesentliche Ursache wurde die Probenheterogenität der eingesetzten Aktivkohlen identifiziert, die aufgrund des natürlichen Ursprungs der Kohlen jedoch nicht veränderbar war. Um den Einfluss der Streuung zu kompensieren, hätten die Konfidenzintervalle auch durch einen größeren Stichprobenumfang verkleinert werden können. Da der experimentelle Aufbau dieser Arbeit die parallele Untersuchung von maximal zwei Proben zur selben Zeit ermöglichte und eine dieser Messungen mitunter bis zu einer Woche dauerte, wurde der Fokus der Arbeit darauf gelegt, möglichst diverse Stoffsysteme systematisch durch mindestens drei Wiederholungsmessungen zu untersuchen. Eine Erhöhung des Stichprobenumfangs auf mind. 10 Proben je Stoffsystem hätte zwar das Potential gehabt, die Aussagekraft der ermittelten Porenvolumendifferenzen signifikant zu erhöhen, ließ sich jedoch nicht mit den zeittechnischen Rahmenbedingungen des Projektes vereinbaren.

Bei der Berechnung der Porenvolumina wird die Adsorbatphase als flüssigkeitsähnlich angenommen und die Dichte des flüssigen Adsorptivs zur Umrechnung verwendet. Der Begriff „flüssigkeitsähnlich“ suggeriert bereits, dass diese Annahme eine Approximation des reellen Zustands darstellt und nicht in allen Poren(größen) zutrifft. Wie groß die Abweichungen sind und inwiefern sich dies auf die Berechnung der Porenvolumina bei den unterschiedlichen Adsorptiven auswirkt, ist nicht bekannt und lässt sich anhand der Messdaten nicht quantifizieren.

Beim Vergleich von Tetrachlormethan und Neopentan konnten Vorteile in der Porenzugänglichkeit zugunsten des chlorierten Kohlenwasserstoffs ausgemacht werden. Es ist dabei nicht auszuschließen, dass die beobachteten Unterschiede durch abweichende chemische Eigenschaften verursacht werden, die zu unterschiedlich starken Wechselwirkungen zwischen Molekülen führen können. Infolge unterschiedlicher Wechselwirkungen kann damit auch der Abstand zwischen Molekül und Oberfläche anders sein, sodass die Packungsdichte der Moleküle trotz gleicher Größe unterschiedlich ausfällt.

6.3 Ausblick

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit liefern einige Ansätze zur weiterführenden Forschung bezüglich der Charakterisierung von Aktivkohlen mittels Probemolekülen.

Mit Kenntnis der in dieser Arbeit beschriebenen Einflussgrößen und Mechanismen könnte eine Weiterentwicklung der volumetrischen Messapparatur dazu beitragen, die Limitierung auf Moleküle mit passenden thermodynamischen Eigenschaften aufzuheben. Ein Ziel sollte die erweiterte Temperierbarkeit des Dosier- und Messsystems sein, damit auch kleinere oder größere Probemoleküle mit in der Regel höherem bzw. niedrigerem Dampfdruck zum Einsatz kommen können. Besonders die Reihe Methan, Neopentan und Tetraethylmethan erscheint dabei sehr interessant, da alle drei Moleküle chemisch ähnlich und näherungsweise kugelförmig sind, sich dabei aber substanziell in ihrer Molekülgröße unterscheiden. Diese Reihe könnte demnach ein verbesserte Methode sein, um mittels Probemolekülmethode eine Porengrößenverteilung zu erzielen. Auch eine Verbesserung der Dichtigkeit des Messsystems könnte präzisere Messungen im niedrigen p/p_0-Bereich ermöglichen und so zu weiterführende Auswertungen des Isothermenverlaufs ermöglichen.

Besonders die Ergebnisse aus der Gegenüberstellung der Porenvolumendifferenzen von *iso*-Oktan und Neopentan geben Anlass zu weiterführenden Untersuchungen. Auf Basis der höheren Zugänglichkeit für *iso*-Oktan-Moleküle wurde die These elaboriert, dass einzelne aliphatische Gruppen eines verzweigten Moleküls auch in Poren adsorbieren können, die für das Probemolekül als Ganzes zu klein sind. Zur Überprüfung dieser Theorie könnten beispielsweise Untersuchungen mit Probemolekülen wie Cyclohexan und Ethylcyclohexan durchgeführt werden. Auch eine Variation der Breite der aliphatischen Kette, z.B. durch tert-Butylcyclohexan als Probemolekül, könnte wertvolle Erkenntnisse zur Validität dieser Theorie liefern. Ebenso könnte ein weiterer Forschungsschwerpunkt die Evaluierung der Porentiefe als charakteristische Kenngröße von Porenstrukturen sein.

Literaturverzeichnis

1. Everett DH (1972) Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. Pure and Applied Chemistry 31(4):577–638. doi:10.1351/pac197231040577
2. Deutsches Institut für Normung (2016) Bewertung der Porengrößenverteilung und Porosität von Feststoffen mittels Quecksilberporosimetrie und Gasadsorption - Teil 1: Quecksilberporosimetrie (15901-1)
3. Porcheron F, Thommes M, Ahmad R, Monson PA (2007) Mercury Porosimetry in Mesoporous Glasses: A Comparison of Experiments with Results from a Molecular Model. Langmuir 23(6):3372–3380
4. Diduszko R, Swiatkowski A, Trznadel BJ (2000) On surface of micropores and fractal dimension of activated carbon determined on the basis of adsorption and SAXS investigations. Carbon 38(8):1153–1162. doi:10.1016/S0008-6223(99)00236-5
5. Achaw O-W (2012) A Study of the Porosity of Activated Carbons Using the Scanning Electron Microscope. In: Saucedo-Muñoz ML, Dorantes-Rosale HJ, Lopez-Hirata VM (Hrsg) SEM Analysis of Precipitation Process in Alloys. INTECH Open Access Publisher
6. Lowell S (2005) Characterization of Porous Solids and Powders Surface Area, Pore Size and Density, 1. Aufl. Particle Technology Series, Bd 16. Springer Netherland, Berlin
7. Thommes M (2010) Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials. Chemie Ingenieur Technik 82(7):1059–1073. doi:10.1002/cite.201000064
8. Jagiello J, Olivier JP (2013) 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation. Carbon 55:70–80. doi:10.1016/j.carbon.2012.12.011
9. Fierro V, Bosch G, Siperstein FR (2007) Pore size distribution in microporous carbons obtained from molecular modeling and density functional theory. In: P.L. Llewellyn FR-RJRaNS (Hrsg) Studies in Surface Science and Catalysis : Characterization of Porous Solids VII Proceedings of the 7th International Symposium on the Characterization of Porous Solids (COPS-

VII), Aix-en-Provence, France, 26-28 May 2005, Bd 160. Elsevier, S 519–526

10. Kruk M, Jaroniec M, Choma J (1998) Comparative analysis of simple and advanced sorption methods for assessment of microporosity in activated carbons. Carbon 36(10):1447–1458
11. Valladares DL, Rodríguez Reinoso F, Zgrablich G (1998) Characterization of active carbons: the influence of the method in the determination of the pore size distribution. Carbon 36(10):1491–1499
12. Brunauer S, Emmett PH, Teller E (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc. 60(2):309–319. doi:10.1021/ja01269a023
13. Barrett EP, Joyner LG, Halenda PP (1951) The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. J. Am. Chem. Soc. 73(1):373–380. doi:10.1021/ja01145a126
14. Lippens BC, Boer JH de (1965) Studies on pore systems in catalysts: V. The t method. Journal of Catalysis 4(3):319–323. doi:10.1016/0021-9517(65)90307-6
15. Gregg SJ, Sing KSW (1982) Adsorption, surface area and porosity, 2. Aufl. Acad. Press, London [u.a.]
16. Mikhail RS, Brunauer S, Bodor EE (1968) Investigations of a complete pore structure analysis: I. Analysis of micropores. Journal of Colloid and Interface Science 26(1):45–53. doi:10.1016/0021-9797(68)90270-1
17. Dubinin MM, Stoeckli HF (1980) Homogeneous and heterogeneous micropore structures in carbonaceous adsorbents. Journal of Colloid and Interface Science 75(1):34–42. doi:10.1016/0021-9797(80)90346-X
18. Horváth G, Kawazoe K (1983) Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. J. Chem. Eng. Japan / JCEJ 16(6):470–475. doi:10.1252/jcej.16.470
19. Saito A, Foley HC (1991) Curvature and parametric sensitivity in models for adsorption in micropores. AIChE J. 37(3):429–436. doi:10.1002/aic.690370312
20. Lastoskie C, Gubbins KE, Quirke N (1993) Pore size distribution analysis of microporous carbons: a density functional theory approach. J. Phys. Chem. 97(18):4786–4796. doi:10.1021/j100120a035

21. Seaton NA, Walton JPRB, Quirke N (1989) A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements. Carbon 27(6):853–861. doi:10.1016/0008-6223(89)90035-3
22. Gubbins KE, Liu Y-C, Moore JD, Palmer JC (2011) The role of molecular modeling in confined systems: impact and prospects. Phys. Chem. Chem. Phys. 13(1):58–85. doi:10.1039/C0CP01475C
23. Davies GM, Seaton NA (1998) The effect of the choice of pore model on the characterization of the internal structure of microporous carbons using pore size distributions. Carbon 36(10):1473–1490. doi:10.1016/S0008-6223(98)00140-7
24. Yin YF, McEnaney B, Mays TJ (1998) Dependence of GCEMC simulations of nitrogen adsorption on activated carbons on input parameters. Carbon 36(10):1425–1432. doi:10.1016/S0008-6223(98)00134-1
25. Lueking A, Kim H-Y, Jagiello J, Bancroft K, Johnson JK, Cole M (2009) Tests of Pore-Size Distributions Deduced from Inversion of Simulated and Real Adsorption Data. J Low Temp Phys 157(3-4):410–428. doi:10.1007/s10909-009-9911-1
26. Olivier JP (1998) Improving the models used for calculating the size distribution of micropore volume of activated carbons from adsorption data. Carbon 36(10):1469–1472. doi:10.1016/S0008-6223(98)00139-0
27. Neimark AV, Lin Y, Ravikovitch PI, Thommes M (2009) Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons. Carbon 47(7):1617–1628
28. Azevedo DCS, Rios RB, López RH, Torres AEB, Cavalcante CL, Toso JP, Zgrablich G (2010) Characterization of PSD of activated carbons by using slit and triangular pore geometries. Seventh International Symposium Effects of Surface Heterogeneity in Adsorption and Catalysis on Solids - ISSHAC-7 256(17):5191–5197. doi:10.1016/j.apsusc.2009.12.094
29. Jagiello J, Kenvin J, Olivier J, Lupini A, Contescu C (2011) Using a New Finite Slit Pore Model for NLDFT Analysis of Carbon Pore Structure. Adsorption Science & Technology 29(8):769–780. doi:10.1260/0263-6174.29.8.769

30. Scaife S, Kluson P, Quirke N (2000) Characterization of Porous Materials by Gas Adsorption: Do Different Molecular Probes Give Different Pore Structures? J. Phys. Chem. B 104(2):313–318. doi:10.1021/jp9930752
31. Traa Y, Sealy S, Weitkamp J (2006) Characterization of the Pore Size of Molecular Sieves Using Molecular Probes. In: Karge HG, Weitkamp J (Hrsg) Characterization II. Springer, Berlin, New York, S 103–154
32. Jagiello J, Thommes M (2004) Comparison of DFT characterization methods based on N2, Ar, CO2, and H2 adsorption applied to carbons with various pore size distributions. Carbon '03 Conference. Carbon 42(7):1227–1232
33. Sing KSW, Williams RT (2004) The Use of Molecular Probes for the Characterization of Nanoporous Adsorbents. Particle & Particle Systems Characterization 21(2):71–79. doi:10.1002/ppsc.200400923
34. Moore SV, Trimm DL (1977) The preparation of carbon molecular sieves by pore blocking. Carbon 15(3):177–180. doi:10.1016/0008-6223(77)90054-9
35. Hu Z, Maes N, Vansant EF (1995) Molecular probe technique for the assessment of the carbon molecular sieve structure. Journal of Porous Materials 2(1):19–23. doi:10.1007/BF00486566
36. Webster CE, Drago RS, Zerner MC (1998) Molecular Dimensions for Adsorptives. Journal of the American Chemical Society 120(22):5509–5516. doi:10.1021/ja973906m
37. Webster CE, Drago RS, Zerner MC (1999) A Method for Characterizing Effective Pore Sizes of Catalysts. The Journal of Physical Chemistry B 103(8):1242–1249. doi:10.1021/jp984055n
38. Moon SD, Choi DW (2009) Monte Carlo simulation on the adsorption properties of carbon tetrachloride, neopentane, and cyclohexane in MCM-41. Korean J. Chem. Eng. 26(4):1098–1105. doi:10.1007/s11814-009-0183-x
39. Suzuki T, Kaneko K, Gubbins KE (1997) Pore Width-Sensitive Filling Mechanism for CCl 4 in a Graphitic Micropore by Computer Simulation. Langmuir 13(9):2545–2549. doi:10.1021/la9620667
40. Carrott PJM, Carrott MMLR, Roberts RA (1991) Physical adsorption of gases by microporous carbons. Colloids and Surfaces 58(4):385–400. doi:10.1016/0166-6622(91)80217-C

41. Stoeckli F, Centeno TA (1997) On the characterization of microporous carbons by immersion calorimetry alone. Carbon 35(8):1097–1100. doi:10.1016/S0008-6223(97)00067-5
42. Silvestre-Albero J (2001) Characterization of microporous solids by immersion calorimetry. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 187-188(1-3):151–165. doi:10.1016/S0927-7757(01)00620-3
43. Villar-Rodil S, Denoyel R, Rouquerol J, Martínez-Alonso A, Tascón JMD (2002) Characterization of aramid based activated carbon fibres by adsorption and immersion techniques. Carbon 40(8):1376–1380. doi:10.1016/S0008-6223(02)00114-8
44. Silvestre-Albero J, Silvestre-Albero A, Rodríguez-Reinoso F, Thommes M (2012) Physical characterization of activated carbons with narrow microporosity by nitrogen (77.4K), carbon dioxide (273K) and argon (87.3K) adsorption in combination with immersion calorimetry. Carbon 50(9):3128–3133. doi:10.1016/j.carbon.2011.09.005
45. Leistner M, Grählert W, Kaskel S (2013) Screening of Porous Materials by Thermal Response Measurements. Chemie Ingenieur Technik 85(5):747–752. doi:10.1002/cite.201200119
46. Wöllner M, Leistner M, Wollmann P, Benusch M, Klein N, Grählert W, Kaskel S (2017) Estimating pore size distributions of activated carbons via optical calorimetry. Adsorption 23(2-3):313–320. doi:10.1007/s10450-016-9852-3
47. Jaroniec M, Lu X, Madey R, Choma J (1990) Comparative studies of adsorption of ethane and benzene on microporous activated carbons. Chemical Engineering Science 45(6):1539–1545
48. Nakai K, Sonoda J, Kondo S, Abe I (1993) The Analysis of Surface and Pores of Activated Carbons by the Adsorption of Various Kinds of Gases. In: Motoyuki Suzuki (Hrsg) Studies in Surface Science and Catalysis: Fundamentals of Adsorption Proceedings of the Fourth International Conference on Fundamentals of Adsorption, Bd 80. Elsevier, S 461–466
49. Bathen D, Breitbach M (2001) Adsorptionstechnik. Springer, Berlin [u.a.]
50. Durst F (2006) Grundlagen der Strömungsmechanik. Eine Einführung in die Theorie der Strömung von Fluiden. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg

51. Schönbucher A (2002) Thermische Verfahrenstechnik. Grundlagen und Berechnungsmethoden für Ausrüstungen und Prozesse. Springer, Berlin, Heidelberg
52. Sing KSW (1985) Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). Pure and Applied Chemistry 57(4):603–619. doi:10.1351/pac198557040603
53. Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, Sing KSW (2015) Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry 87(9-10):1051–1069. doi:10.1515/pac-2014-1117
54. Shinn JH (1984) From coal to single-stage and two-stage products: a reactive model of coal structure. Fuel 63(9):1187–1196
55. Patrick JW (Hrsg) (1995) Porosity in carbons. Characterization and applications. Arnold, London
56. Marsh H, Rodriguez-Reinoso F (2006) Activated carbon, 1. Aufl. Elsevier, Amsterdam [u.a.]
57. Guo J, Morris JR, Ihm Y, Contescu CI, Gallego NC, Duscher G, Pennycook SJ, Chisholm MF (2012) Topological defects: origin of nanopores and enhanced adsorption performance in nanoporous carbon. Small 8(21):3283–3288. doi:10.1002/smll.201200894
58. Sahira J, Mandira A, Prasad PB, Ram PR (2013) Effects of activating agents on the activated carbons prepared from lapsi seed stone. Research Journal of Chemical Sciences 3(5):19-24
59. Bandosz TJ (2006) Activated carbon surfaces in environmental remediation. Interface science and technology, Bd 7. Elsevier/AP, Amsterdam
60. Kast W (1988) Adsorption aus der Gasphase. Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren. VCH, Weinheim [u.a.]
61. Riedel E, Janiak C (2011) Anorganische Chemie, 8. Aufl. Studium. de Gruyter, Berlin
62. Kiesow I (2012) Herstellung und Charakterisierung von Kompositmembranen aus seitlich von einer Polymermatrix eingefassten Zeolithpartikeln. Dissertation, Technische Universität

63. Karge HG, Weitkamp J (2007) Characterization II. Molecular Sieves, Bd 5. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg
64. (2019) alkanes. In: Gold V (Hrsg) The IUPAC Compendium of Chemical Terminology. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC
65. Arni A, Neuenschwander K (2011) Grundkurs Chemie I und II. Allgemeine, anorganische und organische Chemie für Fachunterricht und Selbststudium, 1. Aufl. Wiley-VCH, Weinheim
66. Schön H (2005) Handbuch der Reinsten Gase. Mit 71 Tabellen. Springer, Berlin
67. Chen C, Wang Z-W (2004) Quadrupole and octupole polarizabilities for the ground states of lithiumlike systems from Z=3 to 20. J Chem Phys 121(9):4171–4174. doi:10.1063/1.1778132
68. Ravikovitch PI, Vishnyakov A, Russo R, Neimark AV (2000) Unified Approach to Pore Size Characterization of Microporous Carbonaceous Materials from N2, Ar, and CO2 Adsorption Isotherms. Langmuir 16(5):2311–2320
69. Martínez de Yuso A, Izquierdo MT, Valenciano R, Rubio B (2013) Toluene and n-hexane adsorption and recovery behavior on activated carbons derived from almond shell wastes. Fuel Processing Technology 110:1–7. doi:10.1016/j.fuproc.2013.01.001
70. Long C, Yu W, Li A (2013) Adsorption of n-hexane vapor by macroporous and hypercrosslinked polymeric resins: Equilibrium and breakthrough analysis. Chemical Engineering Journal 221:105–110. doi:10.1016/j.cej.2013.01.083
71. Hercigonja R, Dondur V, Rakic V (2005) A study of the adsorption thermodynamics of n-hexane on ion-exchanged X zeolites. J. Serb. Chem. Soc. 70(12):1409–1418. doi:10.2298/JSC0512409H
72. van Donk S, Broersma A, Gijzeman OLJ, van Bokhoven JA, Bitter JH, Jong KP de (2001) Combined Diffusion, Adsorption, and Reaction Studies of n-Hexane Hydroisomerization over Pt/H–Mordenite in an Oscillating Microbalance. Journal of Catalysis 204(2):272–280. doi:10.1006/jcat.2001.3393
73. Philipp B, Stevens P (1987) Grundzüge der industriellen Chemie. E. einf. Lehr- u. Lernbuch. VCH-Verl.-Ges, Weinheim

74. Baerns M (2013) Technische Chemie, 2. Aufl. Wiley, Hoboken
75. Malley LA, Bamberger JR, Stadler JC, Elliott GS, Hansen JF, Chiu T, Grabowski JS, Pavkov KL (2000) Subchronic toxicity of cyclohexane in rats and mice by inhalation exposure. Drug Chem Toxicol 23(4):513–537. doi:10.1081/dct-100101969
76. Labbe N, Wilcox J, Thompson RW (2006) Ab Initio Studies of Cyclohexane Adsorption on Zeolites. Proceedings of the 2006 International Conference in Engineering Education
77. Robert Bosch GmbH (2005) Fachwörterbuch Kraftfahrzeugtechnik. Autoelektrik, Autoelektronik, Motor-Management, Fahrsicherheitssysteme ; deutsch, englisch, französisch, spanisch, 3. Aufl. Vieweg, Wiesbaden
78. Kim DJ, Kim JM, Yie JE, Seo SG, Kim S-C (2004) Adsorption and conversion of various hydrocarbons on monolithic hydrocarbon adsorber. Journal of Colloid and Interface Science 274(2):538–542. doi:10.1016/j.jcis.2003.12.038
79. Elsayed Y, Lodewyckx P, Exley J, Dallas A (2007) Filter life estimation methods applied at low organic contaminant concentrations. International Carbon Conference Proceedings, Seattle (WA), USA
80. Laredo GC, Castillo J, Marroquin JO (2013) Gas-phase diffusion of linear and multi-branched alkanes on a carbon molecular sieve by the ZLC method. Separation and Purification Technology 103:36–42. doi:10.1016/j.seppur.2012.10.021
81. Fal'kovich MI, Chernozhukov NI, l'tekov YA (1969) Separation of normal paraffins from paraffinic concentrates with CaA zeolite. Chem Technol Fuels Oils 5(12):859–863. doi:10.1007/BF01110753
82. Ribeiro Carrott MML, Russo PA, Carvalhal C, Carrott PJM, Marques JP, Lopes JM, Gener I, Guisnet M, Ramôa Ribeiro F (2005) Adsorption of n-pentane and iso-octane for the evaluation of the porosity of dealuminated BEA zeolites. Microporous and Mesoporous Materials 81(1-3):259–267. doi:10.1016/j.micromeso.2005.01.032
83. Timmermans J (1961) Plastic crystals: A historical review. Journal of Physics and Chemistry of Solids 18(1):1–8. doi:10.1016/0022-3697(61)90076-2

84. Russo P, Ribeiro Carrott M, Carrott P (2008) Adsorption of toluene, methylcyclohexane and neopentane on silica MCM-41. Adsorption 14(2):367–375. doi:10.1007/s10450-007-9099-0
85. Standard Test Method for Carbon Tetrachloride Activity of Activated Carbon, 04. Aufl (D3467). ASTM International, West Conshohocken, PA. doi:10.1520/D3467-04R20
86. D28 Committee Test Method for Determination of Butane Activity of Activated Carbon. ASTM International, West Conshohocken, PA. doi:10.1520/D5742-16
87. Gauden PA, Terzyk AP, Rychlicki G, Kowalczyk P, Ćwiertnia MS, Garbacz JK (2004) Estimating the pore size distribution of activated carbons from adsorption data of different adsorbates by various methods. Journal of Colloid and Interface Science 273(1):39–63. doi:10.1016/j.jcis.2003.08.033
88. Do DD, Do HD (2006) Adsorption of carbon tetrachloride on graphitized thermal carbon black and in slit graphitic pores: five-site versus one-site potential models. The Journal of Physical Chemistry B 110(19):9520–9528. doi:10.1021/jp057230q
89. Bläker C, Muthmann J, Pasel C, Bathen D (2019) Characterization of Activated Carbon Adsorbents – State of the Art and Novel Approaches. ChemBioEng Reviews 6(4):119–138. doi:10.1002/cben.201900008
90. Jagiello J, Ania CO, Parra JB, Jagiello L, Pis JJ (2007) Using DFT analysis of adsorption data of multiple gases including H2 for the comprehensive characterization of microporous carbons. Carbon 45(5):1066–1071
91. Gurvich LG (1915) On the physico-chemical force of attraction. Journal of the Physical and Chemical Society of Russia 47:805–827
92. Rouquerol F, Rouquerol J, Sing KSW (1999) Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology, and applications. Academic Press, San Diego
93. Tascón JMD (2012) Novel carbon adsorbents. Elsevier, S.l
94. McKee DW (1959) The Sorption of Hydrocarbon Vapors by Silica Gel. J. Phys. Chem. 63(8):1256–1259. doi:10.1021/j150578a010
95. Asnin LD, Davankov VA (2011) Adsorption of hexane, cyclohexane, and benzene on microporous carbon obtained by pyrolysis of hypercrosslinked

polystyrene. Russ. J. Phys. Chem. 85(9):1629–1634. doi:10.1134/S0036024411090044

96. F. Rodriguez-Reinoso BMJRaKU (Hrsg) (2002) Studies in Surface Science and Catalysis : Characterization of Porous Solids VI Proceedings of the 6th International Symposium on the Characterization of Porous Solids (COPS-VI). Elsevier
97. Miyawaki J, Kaneko K (2001) Pore width dependence of the temperature change of the confined methane density in slit-shaped micropores. Chemical Physics Letters 337(4–6):243–247. doi:10.1016/S0009-2614(01)00225-1
98. Galarneau A, Villemot F, Rodriguez J, Fajula F, Coasne B (2014) Validity of the t-plot method to assess microporosity in hierarchical micro/mesoporous materials. Langmuir 30(44):13266–13274. doi:10.1021/la5026679
99. Leofanti G, Padovan M, Tozzola G, Venturelli B (1998) Surface area and pore texture of catalysts. Catalysis Today 41(1-3)
100. Jaroniec M, Kruk M, Olivier JP (1999) Standard Nitrogen Adsorption Data for Characterization of Nanoporous Silicas. Langmuir 15(16):5410–5413. doi:10.1021/la990136e
101. Polanyi M (1963) The Potential Theory of Adsorption. Science 141(3585):1010–1013. doi:10.1126/science.141.3585.1010
102. Dubinin MM (1989) Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: characteristics of their adsorption properties and microporous structures. Pure and Applied Chemistry 61(11):1841–1843. doi:10.1351/pac198961111841
103. Hutson ND, Yang RT (1997) Theoretical basis for the Dubinin-Radushkevitch (D-R) adsorption isotherm equation. Adsorption 3(3):189–195. doi:10.1007/BF01650130
104. Núñez T (2002) Charakterisierung und Bewertung von Adsorbentien für Wärmetransformationsanwendungen. Dissertation, Universität
105. Vyas RK, Kumar S, Kumar S (2004) Determination of micropore volume and surface area of zeolite molecular sieves by D-R and D-A equations: A comparative study. Indian Journal of Chemical Technology 11(5):704–709
106. Jagiello J, Betz W (2008) Characterization of pore structure of carbon molecular sieves using DFT analysis of Ar and H2 adsorption data. Microporous and Mesoporous Materials 108(1-3):117–122

107. Azevedo DCS, Cavalcante CL, López RH, Torres AEB, Toso JP, Zgrablich G (2009) Mixed geometry characterization of activated carbons PSD. In: Kaskel S (Hrsg) Characterisation of porous solids VIII. Proceedings of the 8th International Symposium on the Characterisation of Porous Solids ; […] the proceedings of "COPS VIII". Royal Society of Chemistry, Cambridge, S 211

108. Landers J, Gor GY, Neimark AV (2013) Density functional theory methods for characterization of porous materials. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 437:3–32. doi:10.1016/j.colsurfa.2013.01.007

109. Thommes M (2007) Textural characterization of zeolites and ordered mesoporous materials by physical adsorption. Studies in surface science and catalysis 1:495-523

110. Breck DW (1974) Zeolite molecular sieves. Structure, chemistry, and use. A Wiley-interscience publication. Wiley, New York

111. Grubner O, Jíru P (1968) Molekularsiebe. Molekulová síta dt. Physikalisch-chemische Trenn- und Meßmethoden, Bd 12. Dt. Verl. der Wiss., Berlin

112. Gounaris CE, Floudas CA, Wei J (2006) Rational design of shape selective separation and catalysis—I: Concepts and analysis. Chemical Engineering Science 61(24):7933–7948. doi:10.1016/j.ces.2006.09.012

113. Gounaris CE, Wei J, Floudas CA (2006) Rational design of shape selective separation and catalysis—II: Mathematical model and computational studies. Chemical Engineering Science 61(24):7949–7962. doi:10.1016/j.ces.2006.09.011

114. Allinger NL (1977) Conformational analysis. 130. MM2. A hydrocarbon force field utilizing V1 and V2 torsional terms. J. Am. Chem. Soc. 99(25):8127–8134. doi:10.1021/ja00467a001

115. Jensen L, Åstrand P-O, Mikkelsen KV (2009) Molecular Mechanics Interaction Models for Optical Electronic Properties. Jnl of Comp & Theo Nano 6(2):270–291. doi:10.1166/jctn.2009.1036

116. D'Errico J (2020) A suite of minimal bounding objects, MATLAB Central File Exchange

117. Hall KR (1999) Vapor Pressure and Antoine Constants for Hydrocarbons, and S, Se, Te, and Halogen Containing Organic Compounds, Bd 20. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg

118. Frenkel M, Marsh KN (2002) Virial Coefficients of Pure Gases, Bd 21. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg

119. Yaws CL (2015) Physical Properties – Organic Compounds. In: Yaws CL (Hrsg) The Yaws handbook of physical properties for hydrocarbons and chemicals. Physical properties for more than 54,000 organic and inorganic chemical compounds, coverage for C1 to C100 organics and Ac to Zr inorganics. Elsevier, Amsterdam, Boston, Heidelberg, S 1–683

120. Lide DR (Hrsg) (2009) CRC handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data, 90. Aufl. CRC Press, Boca Raton, FLa.

121. Klobes P, Zimathies A, Prinz C, Bremser W (2017) Bericht zur Zertifizierung des Referenzmaterials BAM-P105. BAM Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung. https://rrr.bam.de/RRR/Content/DE/Downloads/RM-Zertifikate/RM-Poroese-RM/bam_p105rep.pdf?__blob=publicationFile. Zugegriffen: 15. Juni 2020

122. Setoyama N, Kaneko K, Rodriguez-Reinoso F (1996) Ultramicropore Characterization of Microporous Carbons by Low-Temperature Helium Adsorption. The Journal of Physical Chemistry 100(24):10331–10336. doi:10.1021/jp960467p

123. Ustinov EA, Do DD, Fenelonov VB (2006) Pore size distribution analysis of activated carbons: Application of density functional theory using nongraphitized carbon black as a reference system. Carbon 44(4):653–663. doi:10.1016/j.carbon.2005.09.023

124. (2019) Konfidenzintervall für die Differenz zweier Erwartungswerte. https://mars.wiwi.hu-berlin.de/mediawiki/mmstat3/index.php?title=Konfidenzintervall_f%C3%BCr_die_Differenz_zweier_Erwartungswerte&oldid=9264. Zugegriffen: 15. Juni 2020

Anhang

Anhang A: MATLAB-Algorithmus

Definition der Molekülgeometrien

Main Function

```
clear all;
%M_orig = x,y,z-Koordinaten + Atomradius r

%n-Hexan:
M_orig = [2.1459 0.9695 0.9095 1.7;1.1451 2.1175 0.9105 1.7;1.8932 3.4441
0.9107 1.7;0.8924 4.5921 0.9117 1.7;1.6404 5.9187 0.912 1.7;0.6396
7.0667 0.913 1.7;1.5993 0 0.9093 1.2;2.7841 1.0351 0 1.2;2.7856 1.0343
1.818 1.2;0.5070 2.0518 1.82 1.2;0.5055 2.0526 0.0019 1.2;2.5313 3.5097
0.0012 1.2;2.5328 3.509 1.8193 1.2;0.2542 4.5265 1.8213 1.2;0.2528
4.5272 0.0032 1.2;2.2786 5.9844 0.0025 1.2;2.2801 5.9836 1.8205
1.2;1.1863 8.0362 0.9132 1.2;0.0015 7.0011 1.8225 1.2;0 7.0018 0.0044
1.2];
 n=20;

%Iso-Oktan:
%M_orig = [0.2205 -0.8972 -0.1913 1.7;-2.258 -1.1084 -0.1913 1.7;-1.0934
-0.127 -0.1913 1.7;-1.168 0.7482 -1.4356 1.7;-1.1681 0.7491 1.0522
1.7;1.3851 0.0843 -0.1913 1.7;1.3113 0.9608 1.052 1.7;2.6982 -0.6872 -
0.1904 1.7;0.275 -1.5367 0.7179 1.2;0.2751 -1.5374 -1.1002 1.2;-3.2182
-0.5456 -0.1913 1.2;-2.2035 -1.748 0.7179 1.2;-2.2034 -1.7486 -1.1002
1.2;-0.3173 1.4659 -1.4365 1.2;-2.1279 1.3115 -1.4352 1.2;-1.1134 0.1071
-2.3437 1.2;-2.0553 0.4589 1.6583 1.2;-0.2446 0.6117 1.6581 1.2;-1.2588
1.8162 0.7492 1.2;1.3305 0.7245 -1.1002 1.2;2.1624 1.678 1.052
1.2;0.3517 1.5246 1.0513 1.2;1.3658 0.3206 1.9608 1.2;3.55 0.0291 -
0.1904 1.2;2.7525 -1.3273 -1.0994 1.2;2.7518 -1.3271 0.7187 1.2;];
%n=26;

%Cyclohexan:
%M_orig = [0.9706 -0.1931 1.0933 1.7;-0.2587 0.6926 1.2776 1.7;-0.7348
1.2777 -0.0493 1.7;-0.9772 0.188 -1.0902 1.7;0.2522 -0.6977 -1.2745
1.7;0.7282 -1.2828 0.0524 1.7;1.2187 -0.6728 2.0665 1.2;1.8099 0.4461
0.7387 1.2;-1.0793 0.0833 1.7182 1.2;0.0174 1.5352 1.9503 1.2;-1.6851
1.8315 0.121 1.2;0.0585 1.9566 -0.4347 1.2;-1.8307 -0.4444 -0.7582 1.2;-
1.2006 0.6799 -2.0633 1.2;-0.0045 -1.532 -1.9651 1.2;1.0722 -0.0721 -
1.693 1.2;-0.0472 -1.9826 0.4368 1.2;1.6902 -1.8132 -0.1265 1.2];
%n=18;

%Neopentan
%M_orig = [-0.0632 -1.5136 0.2868 1.7;0 0 0 1.7;1.3153 0.6167 0.5338
1.7;2.6153 0 0 1.7;-1.1843 0.686 0.7174 1.7;-0.1458 0.2416 -1.5158 1.7;-
1.0501 -1.9397 -0.0036 1.2;0.7077 -2.0776 -0.2832 1.2;0.0896 -1.7268
1.369 1.2;1.3224 1.709 0.3022 1.2;1.3291 0.5305 1.6469 1.2;3.5021 0.5319
0.416 1.2;2.7162 -1.0689 0.293 1.2;2.6882 0.0664 -1.108 1.2;-1.1914
1.7833 0.5284 1.2;-2.1631 0.2832 0.3717 1.2;-1.1353 0.5347 1.8195
1.2;0.6399 -0.287 -2.0986 1.2;-0.0632 -1.5136 0.2868 1.7;-0.0778 1.3255
-1.7609 1.2;-1.1279 -0.1251 -1.8908 1.2;];
%n=20;

%CCl4
%M_orig = [0 0 0 1.7;1.6397 -0.5798 -0.0292 1.75;-0.8451 -0.5798 -1.4054
1.75;0 1.7394 0 1.75;-0.7945 -0.5799 1.4346 1.75];
%n = 5;
```

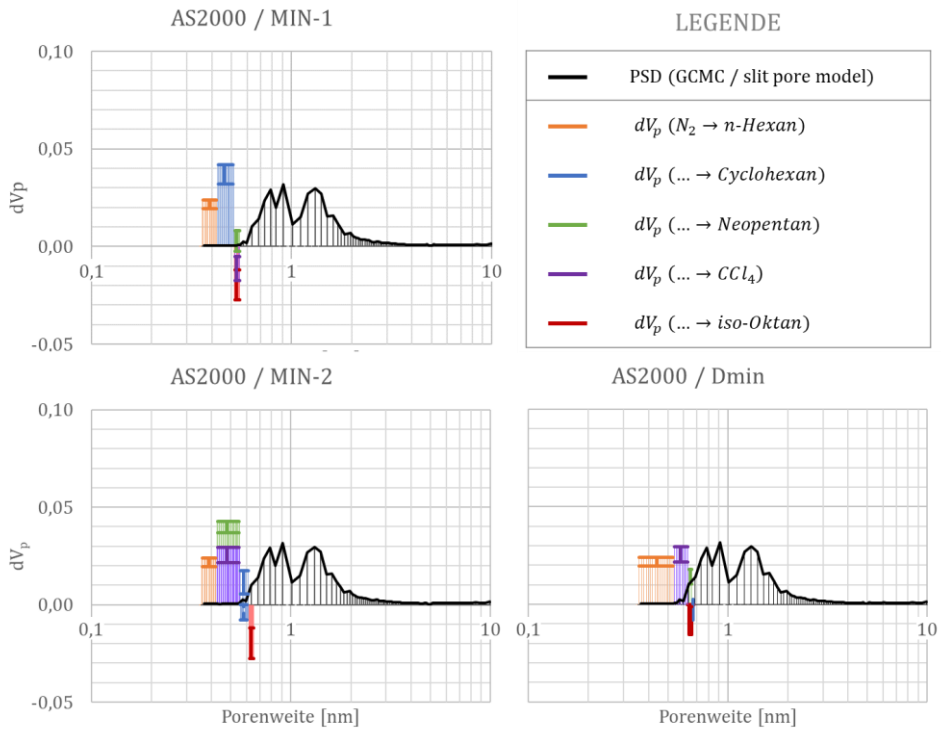
```
Atoms=size(M_orig,1);
M=zeros(Atoms,4);
M(:,4)=M_orig(:,4);
M_rot=M;

iter = input('Anzahl an Iterationen pro Drehwinkel: ');
disp('Kleinste Molekülform:');
form = input('1: 1-dimensional - 2: 2-dimensional - 3: Kreis: ');

%Initialisierung
%case 1 + case 2
dmin=zeros(iter+1, iter+1); dmax=zeros(iter+1, iter+1);
Atom_A=zeros(iter+1, iter+1); Atom_B=zeros(iter+1, iter+1); Atom_C=ze-
ros(iter+1, iter+1); Atom_D=zeros(iter+1, iter+1);
d_var_max=zeros(Atoms,Atoms); dmax=d_var_max;

%case 3
Xcenter=zeros(iter+1,  iter+1);  Ycenter=zeros(iter+1,  iter+1);  R=ze-
ros(iter+1,iter+1);

angles = [0:iter]'*pi/(iter);
cs = [cos(angles),sin(angles)];

%i = Inkrement Psi
%j = Inkrement Theta
%h = Inkrement
if form==1
    for i=1:iter+1
        for j=1:iter+1
            for h=1:iter+1
                rot_x = [1 0 0;0 cs(i,1) -cs(i,2);0 cs(i,2) cs(i,1)];
                rot_y = [cs(j,1) 0 cs(j,2);0 1 0;-cs(j,2) 0 cs(j,1)];
                rot_z = [cs(h,1) -cs(h,2) 0;cs(h,2) cs(h,1) 0;0 0 1];
                rot_mat =  rot_x * rot_y * rot_z;
                M(:,1:3) = M_orig(:,1:3)*rot_mat;

                %Größte Achse berechnen in x-y-Projektion
                for k=1:Atoms
                    for l=k:Atoms
                    d_var_max(k,l)=sqrt((M(k,1)-
                    M(l,1))^2+(M(k,2)-M(l,2))^2);
                    end
                end
                [Abst_max, I_max]=max(d_var_max);
                [dmax(i,j),Atom_A(i,j)]=max(Abst_max);
                Atom_B(i,j)=I_max(Atom_A(i,j));
                dx=sqrt((M(Atom_B(i,j),1)- M(Atom_A(i,j),1))^2);
                dy=sqrt((M(Atom_B(i,j),2)- M(Atom_A(i,j),2))^2);

                %Koordinatentransformation
                %Rotation um Winkel phi
                %y' =-x*sin(phi)+y*cos(phi)
                M_rot(:,2)=(dx*M(:,2) - dy*M(:,1))/dmax(i,j);

                %Kleinste Achse berechnen
                [M_rot_max, Atom_C(i,j)]=max(M_rot(:,2));
                [M_rot_min, Atom_D(i,j)]=min(M_rot(:,2));
                dmin(i,j)=M_rot_max-M_rot_min;
            end
        end
    end
    clear Abst_max; clear M_rot_max; clear M_rot_min;
```

```
    [case1, I]=min(dmin);
    [MIN_1, Ref_B]=min(case1);

    Ref_A=I(Ref_B); clear I;
    MIN_2 = dmax(Ref_A,Ref_B);

    R1=(M(Atom_C(Ref_A,Ref_B),4)+M(Atom_D(Ref_A,Ref_B),4))/2;
    R2=(M(Atom_A(Ref_A,Ref_B),4)+M(Atom_B(Ref_A,Ref_B),4))/2;
    MIN_1=MIN_1+2*R1; MIN_2=MIN_2+2*R2;
    MIN=[MIN_1;MIN_2];
    disp('Minimale Größen:'); disp(MIN_1); disp(MIN_2);

elseif form==2
    for i=1:iter+1
        for j=1:iter+1
            rot_x = [1 0 0;0 cs(i,1) -cs(i,2);0 cs(i,2) cs(i,1)];
            rot_y = [cs(j,1) 0 -cs(j,2);0 1 0;cs(j,2) 0 cs(j,1)];
            rot_mat =  rot_x * rot_y;
            M(:,1:3) = M_orig(:,1:3)*rot_mat;

            %Kleinstes umschliessendes Rechteck berechnen
            y=M(:,1)';
            x=M(:,2)';
            [rectx,recty,area,perimeter] = minboundrect(x,y)
        end
    R1=(M(Atom_C(Ref_A,Ref_B),4)+M(Atom_D(Ref_A,Ref_B),4))/2;
    R2=(M(Atom_A(Ref_A,Ref_B),4)+M(Atom_B(Ref_A,Ref_B),4))/2;
    MIN_1=rectx+2*R1; MIN_2=recty+2*R2;
    MIN=[MIN_1;MIN_2];
    disp('Minimale Größen:'); disp(MIN_1); disp(MIN_2);
elseif form==3
    for i=1:iter+1
        for j=1:iter+1
            rot_x = [1 0 0;0 cs(i,1) -cs(i,2);0 cs(i,2) cs(i,1)];
            rot_y = [cs(j,1) 0 -cs(j,2);0 1 0;cs(j,2) 0 cs(j,1)];
            rot_mat = rot_x * rot_y;
            M(:,1:3) = M_orig(:,1:3)*rot_mat;

            %Kleinsten umschliessenden Kreis berechnen
            X=M(:,1)';
            Y=M(:,2)';
       [Xcenter(i,j),  Ycenter(i,j),  R(i,j)]  =  SmallestEnclosingCir-
cle(X, Y);
        end
    end
    MIN_R = min(R)+2.4;
    disp('Durchmesser:'); disp(min(MIN_R));
end


function [Xcenter, Ycenter, R] = SmallestEnclosingCircle(X, Y, Xouter,
Youter)

%Initialize Xouter, Youter, nr_outer_points

if nargin < 4
    Xmin = min(X);
    Ymin = min(Y);
    size_max = max(max(X) - Xmin, max(Y) - Ymin);
    Xouter = NaN; %init
    Youter = NaN; %init
    nr_outer_points = 0;
```

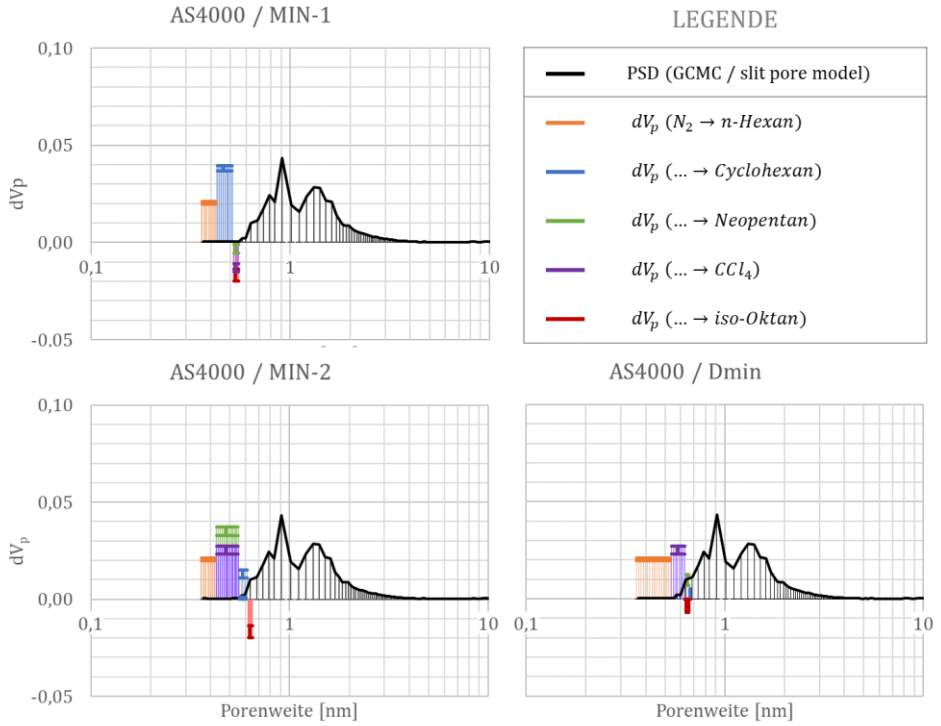
```
else
    nr_outer_points  = size(Xouter, 2);
end; %if nargin < 4

switch nr_outer_points
    case 0
        Xcenter = (max(X) + Xmin) / 2;
        Ycenter = (max(X) + Ymin) / 2;
        R = 0;
    case 1
        Xcenter = Xouter(1);
        Ycenter = Youter(1);
        R = 0;
    case 2
        Xcenter = (Xouter(1) + Xouter(2)) / 2;
        Ycenter = (Youter(1) + Youter(2)) / 2;
        R = sqrt((Xouter(1) - Xcenter)^2 + (Youter(1) - Ycenter)^2);
    case 3
      Xcenter = (Xouter(3)^2 * (Youter(1) - Youter(2)) + (Xouter(1)^2 +
      (Youter(1) - Youter(2)) * (Youter(1) - Youter(3))) * (Youter(2) -
      Youter(3))  + Xouter(2)^2  *  (-Youter(1)  +  Youter(3)))  /  (2  *
      (Xouter(3)  *  (Youter(1)  -  Youter(2))  +  Xouter(1)  *  (Youter(2)  -
      Youter(3)) + Xouter(2) * (-Youter(1) + Youter(3))));
      Ycenter = (Youter(2) + Youter(3)) / 2 - (Xouter(3) - Xouter(2)) /
      (Youter(3) - Youter(2)) * (Xcenter - (Xouter(2) + Xouter(3)) / 2);
        R = sqrt((Xouter(1) - Xcenter)^2 + (Youter(1) - Ycenter)^2);
        return;
end; %switch nr_outer_points

%Initialize Xouter, Youter, nr_outer_points

for i = 1:size(X, 2)
    if (X(i) - Xcenter)^2 + (Y(i) - Ycenter)^2 > R^2
            if  isempty(intersect([Xouter'  Youter'],  [X(i)'  Y(i)'],
'rows'))
                Xouter(nr_outer_points + 1) = X(i);
                Youter(nr_outer_points + 1) = Y(i);
                [Xcenter, Ycenter, R] = SmallestEnclosingCircle(X(1:i),
Y(1:i), Xouter, Youter);
            end; %if isempty(intersect([Xouter Youter], [X(i) Y(i)],
'rows'))
    end; %if (X(i) - Xcenter)^2 + (Y(i) - Ycenter)^2 > R^2
end; %for i
return;
```

Anhang B: Porengrößenverteilungen aus Porenvolumeninkremente

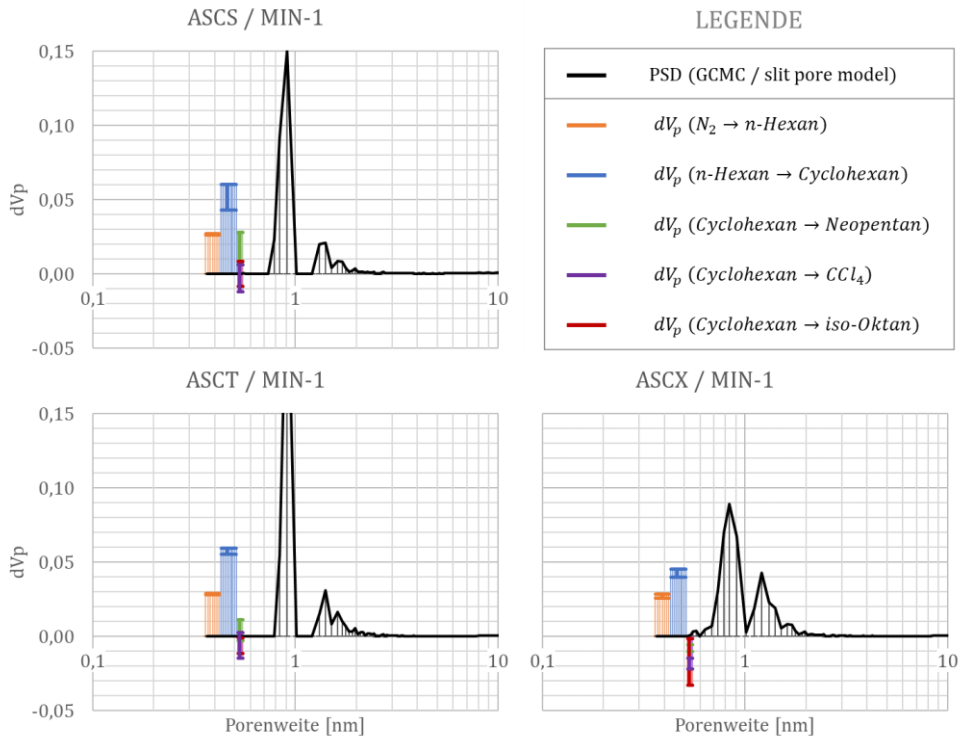
B.1 AquaSorb 2000



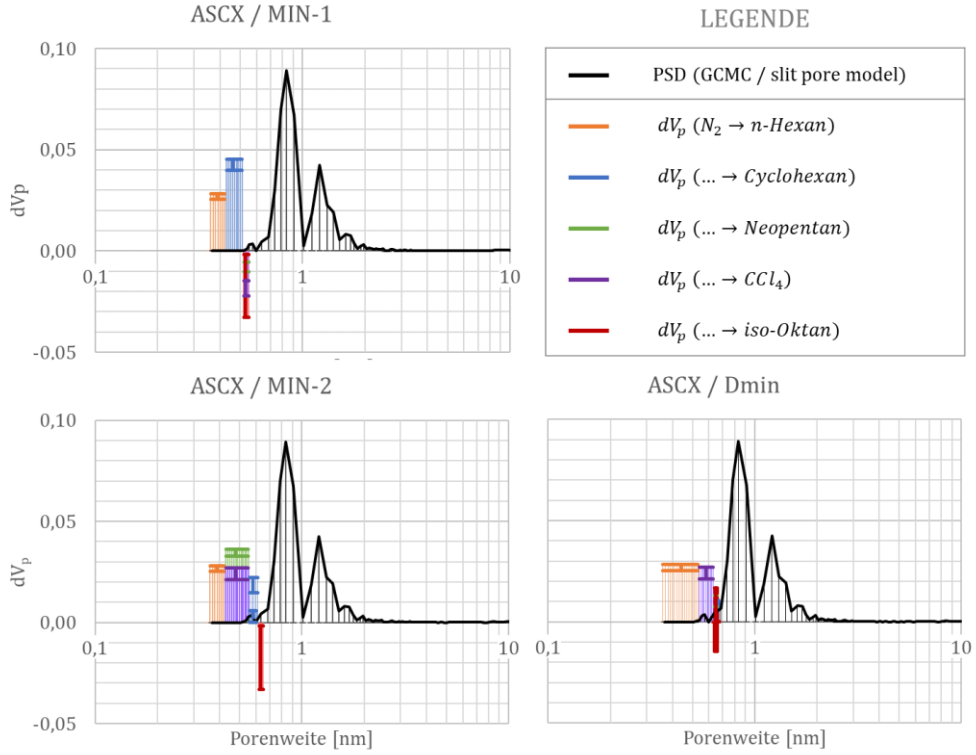
B.2 AquaSorb 4000



B.3 AquaSorb CS



B.4 AquaSorb CX



DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT DUISBURG ESSEN

Offen im Denken

ub | universitäts bibliothek

Diese Dissertation wird via DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt und liegt auch als Print-Version vor.

DOI: 10.17185/duepublico/74339
URN: urn:nbn:de:hbz:464-20210519-115659-5

Alle Rechte vorbehalten.