

**Adsorption von Inhalationsanästhetika aus trockener und feuchter Atmosphäre an
konventionellen und neuartigen Adsorbentien**

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

Jan Lucas Hojak

aus

Essen

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. Dieter Bathen

Prof. Dr. rer. nat. Dirk Enke

Tag der mündlichen Prüfung: 09.09.2024

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/82731

URN: urn:nbn:de:hbz:465-20241216-123639-0



Dieses Werk kann unter einer Creative Commons Namensnennung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 Lizenz (CC BY-SA 4.0) genutzt werden.

I. Inhaltsverzeichnis

I.	Inhaltsverzeichnis	III
II.	Abbildungsverzeichnis	VI
III.	Tabellenverzeichnis	X
IV.	Symbolverzeichnis	XI
IV.I	Lateinische Symbole	XI
IV.II	Griechische Symbole	XIII
IV.III	Indizes	XIII
V.	Danksagung	XV
1	Einleitung und Motivation	1
1.1	Inhalationsanästhetika	1
1.2	Stand der Forschung	1
1.2.1	Arbeitsplatzgrenzwerte und -konzentrationen	2
1.2.2	Klimaschädlichkeit	3
1.2.3	Adsorption von Inhalationsanästhetika	3
1.2.4	Fazit zum Stand der Forschung	7
1.3	Aufgabenstellung	8
2	Theoretischer Hintergrund	9
2.1	Grundlagen der Adsorption	9
2.2	Thermodynamik der Adsorption	10
2.2.1	Henry-Isotherme	11
2.2.2	Langmuir-Isotherme	12
2.2.3	Brunauer-Emmet-Teller-Isotherme	14
2.2.4	Freundlich-Isotherme	15
2.3	Molekülaufbau und intermolekulare Wechselwirkungen	17
2.3.1	Molekülaufbau	17
2.3.2	Elektronegativität	18
2.3.3	Partiellladungen	19

2.3.4	Polarisierbarkeit	20
2.3.5	Wechselwirkungen	20
2.4	Wasseradsorption	23
2.4.1	Wasseradsorption an Aktivkohlen	23
2.4.2	Wasseradsorption an (MFI-)Zeolithen	25
2.4.1	Kapillarkondensation	25
2.5	Mehrkomponentenadsorption.....	25
2.6	Wärme- und Stofftransport.....	26
2.7	Stofftransportvorgänge innerhalb eines Porensystems	28
2.7.1	Fick'sches Gesetz	29
2.7.2	Tortuosität	29
2.7.3	Knudsen-Zahl und Knudsen-Diffusion	29
2.7.4	Freie Porendiffusion	30
2.7.5	Viskose Strömung	30
2.7.6	Oberflächendiffusion	30
2.7.7	Interkristalline Diffusion	31
3	Experimentelles und Methoden.....	32
3.1	Adsorptive.....	32
3.1.1	Inhalationsanästhetika.....	32
3.1.2	Wasser.....	33
3.1.3	Kohlenwasserstoffe	34
3.2	Adsorbentien.....	35
3.2.1	Aktivkohlen.....	36
3.2.2	MFI-Zeolithe	39
3.2.3	Poröse Bornitride.....	42
3.3	Experimenteller Aufbau.....	46
3.3.1	Magnetschwebewaagen.....	46
3.3.2	Flammenionisationsdetektor.....	49
3.3.3	Befeuchter.....	50
3.3.4	Sicherheitseinrichtungen	51

3.4	Versuchsaufbau und -durchführung	52
3.4.1	Trägergasverfahren	52
3.4.2	Reinstoffverfahren	55
3.5	Versuchsauswertung	57
3.6	Fehlerdiskussion	63
3.6.1	Genauigkeit der verwendeten Messgeräte	63
3.6.2	Statistische Messabweichung	64
3.6.1	Wiederholungsmessungen	69
4	Ergebnisse und Diskussion	72
4.1	Poröse Bornitride	72
4.1.1	Adsorption von Kohlenwasserstoffen	72
4.1.2	Adsorption von Wasser	78
4.2	Adsorption von Fluranen aus trockenem Trägergas	80
4.2.1	Aktivkohlen	80
4.2.2	Zeolithe	81
4.2.3	Bornitride	82
4.3	Adsorption von Fluranen aus feuchtem Trägergas	83
4.3.1	Einfluss unterschiedlicher relativer Feuchten	83
4.3.2	Einfluss unterschiedlicher Adsorbentien	93
5	Zusammenfassung und Ausblick	112
5.1	Zusammenfassung der Ergebnisse	112
5.2	Kritische Diskussion	114
5.3	Ausblick	115
6	Literaturverzeichnis	XVI
VI.	Anhang	XXIII
A1	Ableitungen für Gauß'sche Fehlerfortpflanzung	XXIII

II. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Begriffe der Adsorption, entnommen aus [50]	10
Abbildung 2: Darstellung einer Adsorptionsisothermen a), Adsorptionsisosteren b) und Adsorptionsisobaren c), entnommen aus [48]	10
Abbildung 3: Henry-Isothermen mit unterschiedlichem Parameter b.....	11
Abbildung 4: Langmuir-Isothermen mit unterschiedlichem Parameter b	13
Abbildung 5: N-Schicht-Isothermen mit unterschiedlichen Parametern b und N	15
Abbildung 6: Freundlich-Isothermen mit unterschiedlichen Parametern b und n.....	16
Abbildung 7: Graphische Darstellung von s-, p- und d-Orbital nach [57].....	18
Abbildung 8: a) Lineare Ausrichtung zweier Dipole, b) Ausrichtung zweier langer, zylinderförmiger, polarer Moleküle [57]	21
Abbildung 9: Wechselwirkungen der Art Dipol-induzierter Dipol [57].....	21
Abbildung 10: Pi-Pi-Wechselwirkungen am Beispiel des Benzols. a) und b) sind energetisch günstige, c) eine energetisch ungünstige Ausrichtung [60]	22
Abbildung 11: Adsorptionsisothermen von Wasser an der mikroporösen Aktivkohle D47	24
Abbildung 12: Wärme- und Stofftransportprozesse an einem Adsorbenskorn (in Anlehnung an Bathen [48])	27
Abbildung 13: Verschaltung der Stofftransportvorgänge innerhalb einer Pore, entnommen aus [48]	28
Abbildung 14: Molekülstrukturen von Iso-, Des- und Sevofluran [35, 44].....	32
Abbildung 15: Sauerstoffhaltige Oberflächengruppen an Aktivkohlen in Anlehnung an [96] ..	37
Abbildung 16: Porengrößenverteilung der Aktivkohlen D47 (rot) und C40 (blau)	37
Abbildung 17: Ergebnisse der Boehm-Titration der Aktivkohlen D47 (rot) und C40 (blau)	39
Abbildung 18: Draufsicht und um 90° gedrehte Ansicht eines MFI-Zeolithen, entnommen aus [84]	40
Abbildung 19: Tunnelstruktur eines MFI-Zeolithen, entnommen aus [97].....	40
Abbildung 20: Porengrößenverteilung der MFI-Zeolithe HCZP200E (lila) und HCZP800E (orange).....	41
Abbildung 21: Turbostratisches (a) und amorphes (b) Bornitrid, Abbildung entnommen aus [105]	43
Abbildung 22: Porengrößenverteilung von BN-meso (schwarz) und BN-meso-Leach (grün) ..	44
Abbildung 23: Röntgendiffraktogramm von BN-meso (schwarz) und BN-meso-Leach (grün) ..	45
Abbildung 24: Foto der Versuchsanlage	46
Abbildung 25: Funktionsprinzip einer Magnetschwebewaage, entnommen aus [110].....	48

Abbildung 26: Diffusionsröhrchen (links) und Probenträger (rechts) der Magnetschwebewaage	49
Abbildung 27: Schematischer Aufbau [72] (links) und Fotografie des experimentellen Aufbaus (rechts) des Befeuchters; Gaswaschflasche (gelb) und Rohrschlangenkühler (blau) sind hervorgehoben	51
Abbildung 28: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für Trägergasmessungen ..	53
Abbildung 29: Schematischer Verlauf einer Trägergasmessung.....	54
Abbildung 30: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für Reinstoffmessungen	56
Abbildung 31: Schematischer Verlauf einer Reinstoffmessung.....	57
Abbildung 32: Verlauf der Eingangs- und Ausgangskonzentration sowie der Gesamtbeladung über der Zeit	62
Abbildung 33: Vergrößerte Darstellung des Verlaufs der Eingangs- und Ausgangskonzentrationen sowie die zu integrierende Fläche (blau).....	63
Abbildung 34: Acetonadsorptionsisotherme an BN-meso (a) und D47 (b) mit Fehlerbalken .	67
Abbildung 35: Isofluranadsorptionsisotherme an C40 bei 50 % relativer Feuchte mit Fehlerbalken.....	68
Abbildung 36: Isofluran- und Wassersisothermen an C40 bei 50 % relativer Feuchte mit Fehlerbalken. Links dargestellt als Beladung in g g^{-1} , rechts in $\mu\text{mol m}^{-2}$	69
Abbildung 37: Wiederholungsmessungen für Isofluran an C40 bei 50 % relativer Feuchte sowie deren Mittelwert und die Standardabweichung	70
Abbildung 38: Isothermen von Toluol, Hexan, Aceton, Propanal und Propan an BN-meso bei 25 °C	73
Abbildung 39: Isothermen von Toluol, Hexan, Aceton, Propanal und Propan an BN-meso-Leach bei 25 °C	74
Abbildung 40: Isothermen von Toluol, Hexan, Aceton, Propanal und Propan an D47 bei 25 °C	75
Abbildung 41: Isothermen von Toluol, Hexan, Aceton, Propanal und Propan an C40 bei 25 °C	76
Abbildung 42: Kohlenwasserstoff-Isothermen an D47 (a), C40 (b), BN-meso (c) und BN-meso-Leach (d) bei 25 °C.....	77
Abbildung 43: Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Wasser an BN-meso und BN-meso-Leach.....	79
Abbildung 44: Iso-, Des- und Sevofluranisothermen an D47 (a) und C40 (b), Entnommen aus Bucher [72]	80
Abbildung 45: Iso-, Des- und Sevofluranisothermen an HCZP800E (a) und HCZP200E (b), entnommen aus Bucher [72].....	81
Abbildung 46: Iso- und Sevofluranisothermen an BN-meso (a) und BN-meso-Leach (b).....	83

Abbildung 47: Desfluranisothermen bei unterschiedlichen relativen Feuchten an D47 bei 25 °C	85
Abbildung 48: Wasserisothermen als Funktion der Desflurankonzentration bei unterschiedlichen relativen Feuchten an D47 bei 25 °C.....	86
Abbildung 49: Modellvorstellung der Adsorption von Fluranen (a) und Wasser (b) an Aktivkohlen	87
Abbildung 50: Modellvorstellung der Koadsorption von Wasser und Fluranen in Aktivkohlen	88
Abbildung 51: Modellvorstellung der Verdrängung und Konkurrenzadsorption von Wasser und Fluranen in Aktivkohlen.....	89
Abbildung 52: Isofluranisothermen bei unterschiedlichen relativen Feuchten an D47 bei 25 °C	90
Abbildung 53: Wasserisothermen als Funktion der Isoflurankonzentration bei unterschiedlichen relativen Feuchten an D47 bei 25 °C.....	91
Abbildung 54: Sevofluranisothermen bei unterschiedlichen relativen Feuchten an D47 bei 25 °C	92
Abbildung 55: Wasserisothermen als Funktion der Sevoflurankonzentration bei unterschiedlichen relativen Feuchten an D47 bei 25 °C.....	93
Abbildung 56: Iso-, Des- und Sevofluranisothermen an D47 bei 0 und 50 % relativer Feuchte sowie 25 °C	94
Abbildung 57: Iso-, Des- und Sevofluranisothermen an C40 bei 0 und 50 % relativer Feuchte sowie 25 °C	95
Abbildung 58: Wasserisothermen als Funktion der Flurankonzentration an D47 bei 50 % relativer Feuchte, 25 °C.....	96
Abbildung 59: Wasserisothermen als Funktion der Flurankonzentration an C40 bei 50 % relativer Feuchte, 25 °C.....	97
Abbildung 60: Iso-, Des- und Sevofluranisothermen an HCZP800E bei 0 und 50 % relativer Feuchte sowie 25 °C.....	99
Abbildung 61: Iso-, Des- und Sevofluranisothermen an HCZP200E bei 0 und 50 % relativer Feuchte sowie 25 °C.....	100
Abbildung 62: Wasserisothermen als Funktion der Flurankonzentration an HCZP800E bei 50 % relativer Feuchte, 25 °C	101
Abbildung 63: Wasserisothermen als Funktion der Flurankonzentration an HCZP200E bei 50 % relativer Feuchte, 25 °C	102
Abbildung 64: Iso- und Sevofluranisothermen an BN-meso bei 0 und 50 % relativer Feuchte sowie 25 °C	103

Abbildung 65: Iso- und Sevofluranisothermen an BN-meso-Leach bei 0 und 50 % relativer Feuchte sowie 25 °C.....	104
Abbildung 66: Wasserisothermen als Funktion der Flurankonzentration an BN-meso bei 50 % relativer Feuchte, 25 °C	105
Abbildung 67: Wasserisothermen als Funktion der Flurankonzentration an BN-meso-Leach bei 50 % relativer Feuchte, 25 °C	106
Abbildung 68: Fluran-Isothermen in $\mu\text{mol m}^{-2}$ an D47 (a), C40 (b), HCZP800E (c), HCZP200E (d), BN-meso (e) und BN-meso-Leach (f) in trockener und feuchter Atmosphäre bei 25 °C.....	109
Abbildung 69: Fluran-Isothermen in g g^{-1} an D47 (a), C40 (b), HCZP800E (c), HCZP200E (d), BN-meso (e) und BN-meso-Leach (f) in trockener und feuchter Atmosphäre bei 25 °C	111

III. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Mögliche Orbitale der ersten drei Hauptquantenzahlen.....	18
Tabelle 2: Elektronegativitäten einiger Elemente nach Pauling und Mulliken.....	19
Tabelle 3: Stoffdaten von Iso-, Des- und Sevofluran [35, 72, 75, 77–83].....	33
Tabelle 4: Stoffdaten von Wasser [75, 76, 84].....	34
Tabelle 5: Stoffdaten von Propan, Propanal, Aceton, Hexan und Toluol [85–89].....	34
Tabelle 6: Einteilung der Porenarten nach IUPAC [90].....	35
Tabelle 7: BET-Oberfläche und spezifische Volumina der Aktivkohlen D47 und C40.....	38
Tabelle 8: BET-Oberfläche, Gesamtporenvolumen, Mikroporenvolumen und Modul der Zeolithe HCZP200E und HCZP800E.....	42
Tabelle 9: BET-Oberfläche und spezifische Volumina der Bornitride BN-meso und BN-meso-Leach.....	44
Tabelle 10: Auflistung der verbauten Geräte und Messinstrumente.....	47
Tabelle 11: Temperaturbereiche und Thermostate der Magnetschwebewaagen.....	48
Tabelle 12: Responsefaktoren der Inhalationsanästhetika Isofluran, Desfluran und Sevofluran.....	50
Tabelle 13: Antoine-Parameter für Wasser im Bereich von 273 bis 303 K [112].....	60
Tabelle 14: Messunsicherheiten der verwendeten Messgeräte.....	64

IV. Symbolverzeichnis

IV.1 Lateinische Symbole

Zeichen	Einheit	Bedeutung
A	m^2	Fläche
A	-	Antoine-Parameter
b	bar^{-1}	Parameter der Langmuir-Isotherme
B	K	Antoine-Parameter
b	-	Parameter der Henry-Gleichung
c	$\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$	Konzentration
C	K	Antoine-Parameter
D	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	Diffusionskoeffizient
d	m	Durchmesser
D_{12}	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	Diffusionskoeffizient von Komponente 1 in 2
e	C	Partiellladung
E	$\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$	elektrische Feldstärke
k_B	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	Boltzmann-Konstante
k_F	bar^{-n}	Parameter der Freundlich-Gleichung
k_{Film}	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	Stoffübergangskoeffizient
Kn	-	Knudsen-Zahl
L	m	Länge
l	-	Nebenquantenzahl der Winkelabhängigkeit
M	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	molare Masse
m	kg	Masse
M	-	Kationspezies
\dot{m}	$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$	Massenstrom
m_l	-	Magnetquantenzahl
m_s	-	Nebenquantenzahl des Spins
$\dot{m}_{\text{sü}}$	$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$	Massenstrom beim Stofftransport durch den Grenzfilm
N	-	Exponent der BET-Gleichung
n	mol	Stoffmenge
n	-	Hauptquantenzahl
n	-	Freundlich-Exponent
n	-	Wertigkeit des Kations
n	-	Anzahl Messpunkte

\dot{n}	mol·s ⁻¹	Stoffmengenstrom
n_C	-	Anzahl der Kohlenstoffatome
p	Pa	Druck
$p_{A,0}$	Pa	Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs
p_s	Pa	Sättigungsdampfdruck der adsorbierten Phase
$p_{s,0}$	Pa	Sättigungsdampfdruck
q	mol·kg ⁻¹	Adsorbensbeladung
q_s	mol·kg ⁻¹	Sättigungsbiladung
$\dot{Q}_{WÜ}$	W	Wärmeübergang
R	J·(mol·K) ⁻¹	ideale Gaskonstante
r	m	Radius
r	m	Abstand
R	-	Responsefaktor
s	-	Nebenquantenzahl des Spins
T	K	Temperatur
t_0	s	Zeitpunkt Segmentstart
t_i	s	Zeitpunkt Segmentende
u_c	mol·mol ⁻¹	Messunsicherheit der Konzentration
u_m	kg	Messunsicherheit der Masse
$u_{\dot{m}}$	kg·s ⁻¹	Messunsicherheit des Massenstroms
u_p	Pa	Messunsicherheit des Drucks
$u_{\dot{V}}$	m ³ ·s ⁻¹	Messunsicherheit des Volumenstroms
u_X	kg·kg ⁻¹	Messunsicherheit der Beladung
V	m ³	Volumen
\dot{V}	m ³ ·s ⁻¹	Volumenstrom
X	kg·kg ⁻¹	Beladung
X_{Gl}	kg·kg ⁻¹	Gleichgewichtsbeladung
X_{mon}	kg·kg ⁻¹	monomolekulare Beladung
z	-	Anzahl der Wassermoleküle im Zeolithkäfig
Δh_{Ads}	J·mol ⁻¹	spezifische Adsorptionsenthalpie
Δh_B	J·mol ⁻¹	spezifische Bindungsenthalpie
Δh_V	J·mol ⁻¹	spezifische Verdampfungsenthalpie
Δm	kg	Massendifferenz
Δt	s	Gesamtzeit des Segments

IV.II Griechische Symbole

Zeichen	Einheit	Bedeutung
α	$W \cdot (m^2 \cdot K)^{-1}$	Wärmeübergangskoeffizient
α	$C \cdot m^2 \cdot V^{-1}$	Polarisierbarkeit
α'	m^3	Polarisierbarkeitsvolumen
γ	-	Aktivitätskoeffizient
θ	-	Bedeckungsgrad
λ_F	-	freie Weglänge
μ_i	D	induziertes Dipolmoment
μ_P	-	Tortuositätsparameter
μ_P	D	Dipolmoment
ν_G	$m^2 \cdot s^{-1}$	kinematische Viskosität
ρ	$kg \cdot m^{-3}$	Dichte
σ_G	m^2	Gaskinetischer Stoßdurchmesser
φ	-	relative Sättigung (relative Feuchte)

IV.III Indizes

Index	Bedeutung
A	Adsorptiv
Ad	Adsorbens
Ads	Adsorbierte Phase/Adsorbat
Auftrieb	beschreibt den Einfluss des Auftriebs
Diff	freie Porendiffusion
ein	Eintrittskonzentration
G	Gasphase
ges	gesamt
H ₂ O	bezogen auf Wasser
i	Allgemeine Bezeichnung der Komponente i
i	Segmentnummer
Kal	Kalibrationssegment
Kn	Knudsen-Diffusion
Kond	bezogen auf den Kondensatoraustritt
lam	viskose Strömung
MFC	bezogen auf einen Massenflussregler

MSW	bezogen auf eine Magnetschwebewaage
P	Partikel
Pore	bezogen auf die Pore
Porenwand	bezogen auf die Porenwand
PT	Probenträger
S	Adsorbierte Phase
S	Oberflächendiffusion
Seg	Messesegment
spez	spezifisch
Strömung	beschreibt den Einfluss der Strömung
min	Minimalwert
max	Maximalwert
i	Nummer FID
aus	Austrittskonzentration
0	Referenzzustand
0	bezogen auf die äußere Oberfläche des Partikels

V. Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der Universität Duisburg-Essen. Am Ende dieser langen Reise möchte ich die Gelegenheit nutzen und Danke sagen bei all jenen, die mich in diesen Jahren so tatkräftig unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dieter Bathen für das entgegengebrachte Vertrauen und die fortwährende Unterstützung während meiner Promotionszeit. Den akademischen Oberräten, Herrn Dr.-Ing. Christian Bläker, Herrn Dr. Christoph Pasel und Herrn Dr.-Ing. Michael Luckas, möchte ich für den hochwertigen fachlichen Rat danken. Sie haben durch viele tiefgehende Diskussionen, Anregungen und Hilfestellungen erheblich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen.

Bei Prof. Dirk Enke und Dr. Tim Jähnichen darf ich mich für ein spannendes und immer wieder herausforderndes Kooperationsprojekt sowie die konstruktive und freundschaftliche Zusammenarbeit bedanken.

Den technischen Mitarbeiter*innen des Lehrstuhls, Anja Elsner und Guido Schraven, danke ich herzlich für die Unterstützung im Labor und ihre tatkräftige Mithilfe bei der Fehlersuche und -beseitigung. Bei unserer Sekretärin Frau Iris Di Nisio möchte ich mich für die Hilfe in allen organisatorischen Belangen bedanken.

Meinen ehemaligen Arbeitskolleg*innen danke ich für die fachliche und moralische Unterstützung. Gerade während der Coronazeit habe ich den menschlichen Austausch sehr geschätzt. Ich hoffe inständig, dass der freundschaftliche Kontakt zu Annika Starke, Volker Mauer, Mats Roehnert, Julian Steinhaus, Sebastian Pfeifer, Sonja Schmittmann und Johanna Muthmann auch in Zukunft erhalten bleibt.

Bei meinen Bachelor- und Masterarbeiter*innen Laurens Lübbert, Elvira Scheiermann, Jasper Maschke, Darijo Slupianek und Tobias Miosga möchte ich mich für die sehr gute Zusammenarbeit und Diskussionen auf Augenhöhe bedanken. Ihre zuverlässige und hochwertige Arbeit im Labor und Büro spiegelt sich auch in der vorliegenden Arbeit wider.

Meiner Familie und meinen Freund*innen danke ich von Herzen für die gesamte Unterstützung während dieser fordernden Jahre. Sie haben mich durch persönliche Tiefschläge und eine globale Pandemie begleitet und mir dabei immer Stärke und Zuversicht gegeben.

Meiner Frau Franziska Metternich muss ich den größten Dank aussprechen. Ohne ihre unglaubliche Stärke und ihren unbändigen Willen, mich auch durch die größten Widrigkeiten des Lebens zu prügeln, wäre ich heute nicht da, wo ich jetzt bin.

1 Einleitung und Motivation

1.1 Inhalationsanästhetika

Die Inhalationsanästhesie ist sowohl in der Human- als auch der Veterinärmedizin ein Teilgebiet der Anästhesiologie [1]. Sie bildet neben der intravenösen Anästhesie und der balancierten Anästhesie ein Standbein der allgemeinen Anästhesie [2–4]. Moderne Inhalationsanästhetika in Reihenfolge ihrer Markteinführung sind die halogenierten Ether Isofluran, Desfluran und Sevofluran. Das Umweltbundesamt geht von neun Millionen Operationen mit Inhalationsanästhetika im Jahr 2020 aus [5]. Für das selbe Jahr weist das statistische Bundesamt für Krankenhäuser kombiniert 25.637 stationäre Prozeduren der Inhalationsanästhesie und balancierten Anästhesie im Vergleich zu 183.103 stationären Prozeduren der intravenösen Anästhesie aus [6]. Vorteile der Inhalationsanästhesie sind die gute Steuerbarkeit der Narkose durch Änderung der Gasphasenkonzentration und gerade bei Kindern der Verzicht auf Einstichschmerz [2, 3]. Nachteilig sind unter anderem bei klinischen Konzentrationen relevante kardiovaskuläre Nebenwirkungen und die lange Einleitungszeit der Narkose bei Isofluran. Aufgrund der geringen Metabolisierungsgrade, bei Isofluran circa 0,2 %, bei Desfluran circa 0,02 % und bei Sevofluran 3 bis 5 %, wird ein Großteil des eingesetzten Anästhetikums vom Patienten im Operationssaal und Aufwachraum ausgeatmet. Die verwendeten Ether sind stark klimaschädigend [7–9] und das Klinikpersonal wird exponiert [3]. Müdigkeit und Konzentrationsverlust können hierdurch hervorgerufen und eine Gesundheitsgefährdung des Personals nicht ausgeschlossen werden. Beide Aspekte machen eine Abtrennung der emittierten Anästhetika aus der Raumluft wünschenswert. Hierfür können, bei den zu erwartenden geringen Konzentrationen, adsorptive Prozesse geeignet sein. Im Rahmen dieser Arbeit soll die Adsorption von halogenierten Ethern untersucht werden. Hierfür werden handelsübliche Aktivkohlen sowie neuartige Bornitride verwendet. Zur Bewertung der Trennleistung werden Gleichgewichtsmessungen in trockener und feuchter Atmosphäre durchgeführt.

1.2 Stand der Forschung

Um zu beurteilen, wie wichtig die Abtrennung von Inhalationsanästhetika aus der Umgebungsluft ist, sollen im Folgenden zuerst nationale und internationale Grenzwerte für Arbeitsplatzkonzentrationen bei der Inhalationsanästhesie präsentiert und mit gemessenen Werten verglichen werden. Um die Klimaschädlichkeit beurteilen zu können, werden weiterhin Daten hierzu zusammengestellt und bewertet. Im Anschluss wird der aktuelle Stand der Forschung

zur Adsorption der drei konventionellen Anästhetika zusammengefasst, um den vorhandenen Forschungsbedarf aufzuzeigen.

1.2.1 Arbeitsplatzgrenzwerte und -konzentrationen

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) gibt für keines der drei relevanten Anästhetika MAK-Werte (maximale Arbeitsplatzkonzentrationen) an [10]. Bei allen dreien sind für eine Einordnung zu wenig oder nur nicht eindeutige Daten vorhanden [11–13]. Andere europäische Länder wie Finnland, Dänemark, Schweden, Norwegen, die Schweiz, Spanien und Österreich geben für Isofluran Grenzwerte von 2 bis 50 ppm vor. Für Sevofluran sind von den skandinavischen Ländern und Österreich 5 bis 20 ppm vorgeschrieben, für Desfluran von den skandinavischen Ländern ebenfalls 5 bis 20 ppm [14, 15].

Experimentell untersucht wurde die effektiv vom Operationspersonal eingeatmete Fluran-konzentration von Dehgani et al. [16]. Für Iso- und Sevofluran haben die Autoren Grenzwert-überschreitungen (2 ppm) für Anästhesisten und Chirurgen feststellen können. Mögliche Emittenten sind Undichtigkeiten an dem verwendeten Verdampfer- und Beatmungssystem. Insbesondere die Art der Anästhetikumszufuhr über Tubus oder Maske nahm großen Einfluss auf die lokale Konzentration. Für Isofluran wurden Maximalkonzentrationen von 2,8 ppm, für Sevofluran 0,7 ppm ermittelt. Für Isofluran wurden in einer älteren Studie Konzentrationen kleiner 3 ppm mit Spitzenkonzentrationen von 40 ppm ermittelt [17].

In einem aktuellen Übersichtsartikel haben Molina Aragonés et al. nur geringe Fluran-konzentrationen in Operationssälen finden können. In der Regel liegen diese bei ausreichender Belüftung und der Verwendung von Abgasreinigungssystemen weit unterhalb der Grenzwerte. Anästhesisten sind aufgrund der räumlichen Nähe zu Verdampfer und Patient am stärksten gefährdet. Für Aufwachräume liegen keine Informationen über mögliche Konzentrationen vor [15]. Die Datenlage zur Beurteilung einer möglichen Gesundheitsgefährdung ist für die drei modernen Flurane nach dieser Studie nicht ausreichend.

In einer vergleichbaren Studie haben Hoerauf et al. eine maximale Sevoflurankonzentration von 0,75 ppm am Arbeitsplatz eines Anästhesisten festgestellt [18]. In einer anschließenden Studie haben Hoerauf et al. die Raumluft innerhalb der Atmungszone des Anästhesisten während der Narkoseaufrechterhaltung mittels Sevofluran untersucht. In dieser Studie wurde eine Beatmungsmaske verwendet, welche an ein Abluffiltersystem angeschlossen war. Die Raumluft wurde 20-mal in der Stunde gegen Frischluft ausgetauscht und es wurde zusätzlich ein Raumlufreinigungssystem verwendet. Bei 6 von 25 Prozeduren wurde eine Überschreitung von 2 ppm Sevofluran gemessen. In einem Fall wurden 20 ppm überschritten, da die Narkoseeinleitung nicht abgeschlossen war und aus der Bewegung des Patienten/der Patientin Undichtigkeiten an der Maske resultierten [19]. In der Veterinärmedizin findet noch

verstärkt Isofluran Anwendung. Vergleichbare Studien berichten für die Narkose von Schweinen, Hunden und Pferden von Isoflurankonzentrationen im Atmungsbereich des Anästhesisten von bis zu 200 ppm [20, 21]. Bei keiner der zuvor genannten Studien wurde, falls vorhanden, das verwendete System zur Raumlufreinigung genauer beschrieben.

1.2.2 Klimaschädlichkeit

Neben der möglichen Gesundheitsgefährdung und negativer neurologischer Einflüsse auf das Klinikpersonal macht insbesondere die Klimaschädlichkeit der verwendeten halogenierten Ether die Abtrennung und das Recycling notwendig. Ein Maß für die Klimaschädlichkeit eines Gases ist das global warming potential (GWP), welche die gespeicherte Wärme von CO₂ mit der gespeicherten Wärme der gleichen Masse des betrachteten Gases vergleicht. Meistens wird, aufgrund der kurzen Lebensdauer leichtflüchtiger Komponenten in der Atmosphäre von einem bis 15 Jahren, ein Vergleichszeitraum von 20 Jahren gewählt (GWP₂₀) [22]. Für Isofluran, Desfluran und Sevofluran liegen diese Werte bei 1800, 6810 und 440 [8]. Die Klimaschädlichkeit von Desfluran wird noch verstärkt dadurch, dass dieses einen geringeren Metabolisierungsgrad und damit eine schlechtere Wirksamkeit als Sevofluran besitzt. Bei gleichem Volumenstrom muss für eine vergleichbare Anästhesietiefe die drei bis sechsfache Menge Desfluran dosiert werden [9, 23]. Exemplarisch haben Richter et al. den CO₂-Fußabdruck der Kliniken des Landkreises Karlsruhe in den Jahren 2017 und 2018 ermittelt. In diesem Zeitraum wurde die Verwendung von Desfluran stark eingeschränkt und es verstärkt durch Sevofluran ersetzt. Die CO₂ äquivalenten Emissionen konnten in diesem Zeitraum um mehr als zwei Drittel gesenkt werden [24]. Das Umweltbundesamt erfasst im Rahmen der Berichterstattung unter der Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen den Verbrauch der drei Anästhetika [5]. Außer Deutschland gibt kein anderes Land Emissionswerte hierzu an [5]. 2013 wurden in Deutschland geschätzt 150 t Inhalationsanästhetika eingesetzt. Dies entspricht 77 kt CO₂ Äquivalent [25]. Im gleichen Zeitraum wurden 773 kt CO₂ Äquivalent alleine durch perfluorierte Polyether emittiert [25]. Die Emission von klimaschädlichen Treibhausgasen durch Inhalationsanästhesie ist somit weitaus geringer als die anderer Industrie- und Verbrauchszweige, aber dennoch nicht zu vernachlässigen [25].

In Operationssälen sind europaweit verschiedene Grenzwerte für die Luftfeuchtigkeit im Bereich von 30 % bis 60 % vorgeschrieben [26]. In Deutschland, Österreich und der Schweiz wird ein Maximalwert von 50 % empfohlen [27].

1.2.3 Adsorption von Inhalationsanästhetika

Grundsätzlich müssen zwei unterschiedliche Fälle bei der systematischen Untersuchung der Adsorption von Inhalationsanästhetika unterschieden werden. Die Adsorption des Adsorptivs aus einem Trägergas oder als Reinstoff und die Adsorption von Mehrkomponentengemischen,

zum Beispiel bei der Adsorption aus feuchter Luft. Zur direkten Abtrennung der nicht metabolisierten Anästhetika aus der Atemluft des Patienten sind kommerzielle Adsorptionssysteme erhältlich. Diese arbeiten zumeist mit Zeolithen oder Aktivkohlen und ermöglichen die Rückgewinnung der verwendeten halogenierten Ether [28, 29]. Für die gezielte Adsorption und Rückgewinnung aus der Umgebungsluft existiert keine kommerzielle Lösung.

Die Adsorption von Sevofluran an Aktivkohlen wurde gravimetrisch mittels Durchbruchkurvenexperimenten von Ang et al. untersucht [30]. Kommerzielle granuliert Aktivkohlen sind prinzipiell für die Adsorption von Sevofluran geeignet. Es wurden Konzentrationen von 55,9 bis 713,0 mg l⁻¹ untersucht und Kapazitäten von 1,5 bis 3,0 mol kg⁻¹ gemessen. Ebenfalls von Ang et al. wurde in einem identischen Versuchsaufbau der Einfluss der Stickstofffunktionalisierung von Aktivkohlen auf die Adsorption von Sevofluran untersucht. Die Ergebnisse lassen einen positiven Einfluss von aktiven Stickstoffoberflächengruppen (Pyrrole und Pyridone) auf die Adsorptionskapazität vermuten [31]. Ebenfalls von den Autoren in einer weiteren Studie untersucht, zeigt die hydrothermale Behandlung von Aktivkohlen durch die Neuformierung von C-O Gruppen und die daraus resultierende Zunahme der Oberflächenpolarität eine Kapazitätssteigerung für Sevofluran [32]. Eine weitere Studie von Ang et al. untersuchte den Einfluss der Aktivierung von Aktivkohlen mit Wasserstoffperoxid, Salpetersäure und Ammoniumpersulfat auf die Adsorption von Sevofluran. Hierbei haben die Autoren herausstellen können, dass Wasserstoffbrückenbindungen die Adsorption von Sevofluran begünstigen und die Adsorptionskapazität folglich durch das Einbringen von Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoren gesteigert werden kann [33].

Am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der Universität Duisburg-Essen haben Ortmann et al. [34] und Bucher et al. [35] umfangreiche Daten zur Adsorption der Flurane an Aktivkohlen und verschiedenen Zeolithen (MFI und FAU Typ-X) vermessen. Sie identifizierten hierbei eine bevorzugte Adsorption in den Mikroporen der Adsorbentien und nur einen schwachen Einfluss aktiver Zentren. Bei Sevofluran konnte ein sterischer Ausschluss aus einem Teil der Mikroporen beobachtet werden. Isofluran zeigt trotz kleinerem kritischen Moleküldurchmesser ein ähnliches Verhalten. Dies ist vermutlich auf die schlechtere Porenzugänglichkeit bedingt durch die Verwindungssteife des Moleküls zurückzuführen. Aktivkohlen zeigen für den untersuchten Konzentrationsbereich bis 1000 ppm höhere Beladungen als die untersuchten Zeolithe.

Mehrata et al. haben verschiedene Aktivkohlen, Silicagele und Zeolithe mit 5 %_v der drei Flurane beladen. Hierbei wurde die kommerzielle Aktivkohle GCA 48 (Cabot Norit) als bestgeeignet identifiziert, da sie die größte Beladung aufwies. Die Beladung der Aktivkohle war fünf bis sechs Mal größer als die der oxidischen Adsorbentien. Für Iso- und Sevofluran wurde

weiterhin festgestellt, dass Langmuir-Isothermen die Daten am besten beschreiben, während die Desfluranadsorption mit Freundlich-Isothermen gut wiedergegeben wird [36].

Die Adsorption von Sevofluran an kommerziellen MOFs wurde von Gargiulo et al. [37] untersucht. An den rein mikroporösen Adsorbentien ohne aktive Zentren wurden Isothermen bei 283,15 K, 298,15 K und 328,15 K im Bereich von 0,1 kPa bis 11 kPa vermessen. MOF-177 zeigt dabei gute Adsorptionskapazitäten von bis zu 11 mol kg⁻¹. Hervorzuheben ist das Verhalten der Isothermen, welche zu einer S-Form neigten. Ein Verhalten welches häufig bei der Adsorption von Wasser an Aktivkohlen beobachtet werden kann. In Analogie hierzu schließen die Autoren darauf, dass auch Sevofluran sich innerhalb der Mikroporen in Clustern anordnen kann und es folglich sehr attraktive sekundäre Adsorptionsplätze an bereits adsorbierten Fluranen gibt. Für einen Cr-MOF wurde von Gargiulo et al. bei gleichen Bedingungen eine hohe Adsorptionskapazität von bis zu 8 mol kg⁻¹ und keine Auffälligkeiten in der Isothermenform beobachtet. Die Adsorption am Cr-MOF wird durch die Wechselwirkungen mit aktiven Zentren dominiert [38].

Die Adsorption von Isofluran, Desfluran und Sevofluran in einem Prototyp-Filter wurde von Nigro Neto et al. experimentell an einem Teststand untersucht. Für 200 g der Aktivkohle Calgon AT 410 geben die Autoren Durchbruchzeiten von 100±2,3 min, 95±4,3 min und 95±4,3 min an, Gleichgewichtsbeladungen wurden nicht vermessen. Die verwendeten Aktivkohlen werden als für die praktische Anwendung geeignet angesehen und ihre Verwendung empfohlen. Der Einfluss der Luftfeuchtigkeit wurde, trotz des Anspruchs eines anwendungsnahen Testbetts, nicht betrachtet [39].

Ebenfalls an einem Beatmungspuppentestbett untersuchten Doyle et al die Eignung eines stark dealuminierten MFI-Zeolithen unter dem Namen Silicalite [40], zur Adsorption von Isofluran. Für 750 g des Zeolithen wurde eine Durchbruchzeit von 8 bis 9 h gemessen. Bei dem verwendeten Versuchsaufbau handelt es sich um das kommerzielle Deltasorb System von Blue-Zone Technologies Ltd. [28]. Der Zeolith funktioniert hierbei als Molekularsieb mit einer Porenöffnung von 6 Å, welche nur wenig größer ist als der kritische Moleküldurchmesser des Ethers [40].

Janchen et al. präsentierten in ihrer Studie ebenfalls die Möglichkeit, ein Molekularsieb für die Abtrennung von Desfluran aus der Anästhesieabluft zu verwenden. Auch sie benutzten einen Siliziumzeolithen. Innerhalb dieser Untersuchung konnte gezeigt werden, dass ein Molekularsieb gut zur Abtrennung von Desfluran geeignet und eine Rückgewinnung des eingesetzten Anästhetikums in hoher Reinheit prinzipiell möglich ist [41].

Ebenfalls vor dem Hintergrund einer möglichst anwendungsnahen Untersuchung der Adsorption von Desfluran an Silikagel haben Song et al. an einer Testlung Adsorptionsmessungen durchgeführt. Zur Vereinfachung wurde hierbei keine Feuchtigkeit hinzugefügt. Ziel der Untersuchung war es, einen Einfluss des Silikagel-Atemlufttrockners auf die dem Patienten zugefügte Desflurankonzentration zu untersuchen. Durch die Verwendung eines solchen Trockners wurde die Konzentration an Desfluran deutlich gesenkt [42].

Die Adsorption von Isofluran an porösen Polymeren zeigte nach Abrahams et al. [43] ein bevorzugtes Anlagern in kleinen Poren in der Größenordnung des kritischen Moleküldurchmessers.

Für die praktische Anwendung von Adsorbentien ist es relevant, ob sich weitere Komponenten in der Gasphase befinden. In der Literatur ist die Adsorption von Fluranen aus feuchter Atmosphäre kaum untersucht. Bucher et al. haben die Adsorption von Isofluran bei 50 und 60 % relativer Feuchte an zwei MFI-Zeolithen mit unterschiedlichem Modul, einem FAU-Typ-X (NaX) Zeolithen und zwei Aktivkohlen untersucht. In dieser Arbeit wurde ein negativer Einfluss der Koadsorption des Wassers auf die Adsorptionskapazität der Flurane festgestellt. Die Adsorptionskapazität des hydrophilen NaX für Isofluran ging beinahe komplett verloren. An den untersuchten Aktivkohlen zeigte sich gerade bei niedrigen Flurankonzentrationen ebenfalls ein Rückgang der Beladung. Einzig die zwei stark dealuminierten MFI Zeolithe zeigten beinahe identisches Verhalten in trockener und feuchter Atmosphäre [44].

Hua et al. haben die Adsorption von 1 %_v Sevofluran bei 50 % relativer Feuchte an einem nicht näher spezifizierten Referenzmaterial, welches kommerziell von Blue-Zone-Technologies Ltd. zur Adsorption von dieser Stoffsysteme eingesetzt wird und einem MOF untersucht. Ziel war es, die Reinigung der vom Patienten ausgeatmeten Luft experimentell abzubilden. Beide Materialien waren zur Adsorption geeignet, aber der MOF zeigte in feuchter Atmosphäre bessere Adsorptionseigenschaften und mit zunehmender Anzahl Beladungszyklen kleinere Kapazitätsverluste [45, 46].

In einem ausführlichen Übersichtsartikel heben Ang et al. einen weiterhin bestehenden Bedarf zur adsorptiven Abtrennung von Anästhetika aus der Krankenhausabluft hervor, basierend auf den in diesem Kapitel vorgestellten Erkenntnissen. Ihr Fokus liegt hierbei allerdings auf geschlossenen Systemen, welche die direkte Abtrennung und das Recycling der Anästhetika aus der Atemluft der Patienten ermöglichen. Hauptsächlich fehle es zurzeit an der Möglichkeit, adsorbierte und recycelte Pharmazeutika einer erneuten Nutzung zuzuführen, auch wegen mangelnder Akzeptanz gegenüber wiederverwerteten Arzneimitteln [47].

1.2.4 Fazit zum Stand der Forschung

Zusammenfassend können die folgenden Erkenntnisse über die Verwendung von Inhalationsanästhetika, ihre Klimaschädlichkeit und die Abtrennung dieser aus der Raumluft festgehalten werden.

- ❖ Die für das Operationspersonal bestehende Gefährdung durch eingeatmete Anästhetika ist schwer einzuschätzen, da die Studienlage widersprüchlich ist. Mit wenigen Ausnahmen, z.B. Deutschland und Polen, sind in Europa und Amerika strenge Arbeitsplatzgrenzwerte unterhalb des kleinen zweistelligen ppm-Bereichs definiert. Obwohl diese in der Human- und Veterinärmedizin nur selten überschritten werden, ist zur sicheren Einhaltung eine weitere Abtrennung notwendig. Es gibt kaum Studien, welche Konzentrationen z.B. in Aufwachräumen oder der zentralen Abluft eines Krankenhauses untersuchen.
- ❖ Die drei betrachteten Flurane sind stark klimaschädigend. Durch die Substituierung von Iso- und Des- durch Sevofluran kann der Ausstoß von CO₂-Äquivalent bereits jetzt stark gesenkt werden. Es wird empfohlen, Inhalationsanästhetika ohne anderslautende medizinische Indikation nicht mehr zu verwenden. Solange dies jedoch nicht möglich ist, ist auch hier die Notwendigkeit einer weiteren effizienten Abtrennung aus der Umgebungsluft gegeben.
- ❖ Kommerziell werden Atemluftfilter zur Abtrennung der Anästhetika aus der Atemluft der Patienten verwendet. Die Exhalation in die Umgebung wird dadurch beinahe komplett ausgeschlossen. Es werden hydrophobe zeolithische Molekularsiebe oder Aktivkohlen eingesetzt. Erstere weisen aufgrund ihres kleinen Porendurchmessers eine gute Trennwirkung auf und sind, je nach Aluminiumanteil, wenig empfindlich gegenüber der Koadsorption von Wasser. Aktivkohlen weisen eine sehr viel höhere Adsorptionskapazität auf, die zusätzliche Koadsorption von Wasser spielt eine untergeordnete Rolle und kann toleriert werden. Die Datenlage bei den übrigen Adsorbentien ist so gering, dass sich keine eindeutigen Aussagen ableiten lassen. Wird auf den Einsatz eines solchen Atemluftadsorbers verzichtet, werden die Anästhetika über das Abluftsystem des Krankenhauses abgeleitet. Über die hier auftretenden Konzentrationen gibt es keine Daten. Undichtigkeiten an Atemluftreinigungssystemen und das Austragen der Anästhetika mit der Krankenhausabluft führen zur Emission in die Umgebung.
- ❖ Die Adsorption von Fluranen aus feuchter Atmosphäre ist wissenschaftlich kaum untersucht. Es besteht großer Forschungsbedarf, um die Auswahl von Adsorbentien zu optimieren und die Auslegung von Adsorbern verbessern zu können. Sowohl die direkte Reinigung der Atemluft der Patienten als auch die der zentralen Krankenhaus-

abluft von Inhalationsanästhetika stellen zwei stark unterschiedliche und nur schlecht verstandene Anwendungsfälle dar.

1.3 Aufgabenstellung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, auf dem Stand der Technik aufbauend, die Datenbasis im Bereich der Adsorption von Inhalationsanästhetika zu erweitern und darauf basierend das mechanistische Verständnis der Adsorption von Inhalationsanästhetika zu verbessern. Am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik wurde bereits in zwei vorherigen Promotionsarbeiten ein gravimetrisches Messverfahren etabliert und die Adsorption aus trockenem Trägergas umfangreich untersucht [34, 35]. Erste Ergebnisse zur Adsorption in feuchter Atmosphäre bei 50 und 60% relativer Feuchte konnten durch eine Erweiterung des Versuchsaufbaus mit einem Gaschromatograph Massenspektrometer (GCMS) ebenfalls aufgenommen werden [44]. In dieser Arbeit soll der Wissensstand zur Adsorption der Anästhetika aus feuchter Atmosphäre erweitert und durch eine präzisere Messung mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) auf ein solides Fundament gestellt werden. Es werden hierzu verschiedene Aktivkohlen und Zeolithe untersucht. Die gewählten Adsorptivkonzentrationen sind in Anlehnung an den klinischen Einsatz im Bereich der Spurenkonzentration kleiner 500 ppm gewählt und die relative Feuchte wird im Bereich von 0 bis 50 % in drei Stufen variiert. Anhand des Vergleichs der Adsorptionsisothermen an einem Adsorbens bei unterschiedlichen relativen Feuchten sollen die vorliegenden Adsorptionsmechanismen identifiziert werden. Aufbauend darauf soll eine Modellvorstellung zur Koadsorption von Fluranen und Wasser entwickelt werden. Aus dem Vergleich der Adsorptionsisothermen bei 50 % relativer Feuchte an verschiedenen Adsorbentien soll zudem die Eignung dieser für die Abtrennung der Anästhetika aus feuchter Raumluft bewertet und vorteilhafte Oberflächeneigenschaften identifiziert werden. Abschließend werden zum ersten Mal unter diesen Bedingungen ebenfalls neuartige poröse Bornitride vermessen. Hierbei sollen deren Adsorptionseigenschaften herausgearbeitet und die Konkurrenzfähigkeit gegenüber kommerziellen Adsorbentien bewertet werden.

2 Theoretischer Hintergrund

Im Folgenden soll der theoretische Hintergrund dieser Arbeit dargestellt werden. Hierzu werden zuerst die benötigten Begriffe im Kontext der Adsorption erläutert. Anschließend werden die Thermodynamik sowie Kinetik beschrieben. Für diese Arbeit ist die Betrachtung von binären Systemen (Adsorptiv und Wasser) entscheidend, weshalb diese mechanistisch und mathematisch beschrieben werden sollen.

2.1 Grundlagen der Adsorption

Das thermische Trennverfahren der Adsorption zeichnet sich dadurch aus, dass an einem hoch porösen Festkörper ein Stoff aus einer fluiden Phase exotherm abgeschieden wird. Die Anlagerung der Moleküle aus der fluiden Phase an der Oberfläche des porösen Feststoffs erfolgt dabei infolge anziehender Wechselwirkungen. Die Wechselwirkungsarten zwischen Molekül und Oberfläche sind vielfältig, es können physikalische Wechselwirkungen sowie chemische Bindungen auftreten. Im Rahmen dieser Arbeit wird nur die Adsorption aus der Gasphase betrachtet. [48, 49]

Die grundlegenden Begriffe der Adsorptionstechnik sind in Abbildung 1 dargestellt. In der fluiden Gasphase finden sich Trägergas- und Adsorptivmoleküle. Diese Phase wird auch als Bulkphase bezeichnet. Die Moleküle in der Bulkphase werden als Adsorptivmolekül bezeichnet. Durch Wechselwirkungen können Adsorptivmoleküle sich an die Oberfläche des Adsorbens anlagern. Die adsorbierten Moleküle werden als Adsorpt bezeichnet. Bei der Adsorption wird Energie frei, da es sich um einen exothermen Prozess handelt. Der umgekehrte Prozess, das Überführen von Molekülen aus der adsorbierten in die fluide Phase wird als Desorption bezeichnet und ist endotherm. Über der Adsorbensoberfläche bildet sich ein Grenzfilm aus, die Oberfläche selbst bildet die Grenzfläche. Das Adsorbat schließt den Grenzfilm, die adsorbierten Moleküle sowie die Adsorbensoberfläche ein. Mit zunehmender Beladung können auch laterale Wechselwirkungen auftreten, wobei Adsorptivmoleküle an bereits adsorbierten Adsorptmolekülen angelagert werden. Die Oberflächenenergie kann gleichmäßig homogen oder ungleichmäßig heterogen verteilt sein. Bei einer homogenen Oberfläche sind alle Adsorptionsplätze energetisch gleichwertig, während bei der heterogenen Oberfläche energetisch unterschiedlich wertige Adsorptionsplätze vorliegen. Die Verteilung der Oberflächenenergie wird von der Porengrößenverteilung sowie der Oberflächenchemie entscheidend beeinflusst. Treten nur physikalische Wechselwirkungen auf, wird der Prozess als Physisorption bezeichnet, werden chemische Bindungen gebildet, wird der Prozess Chemisorption genannt. [48–50]

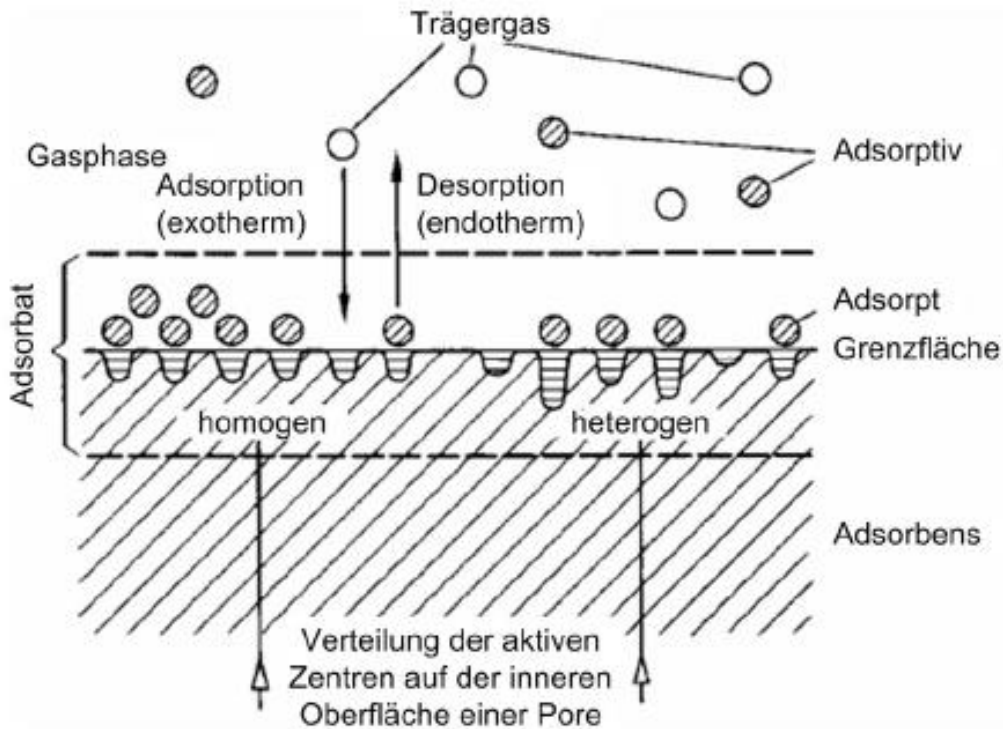


Abbildung 1: Begriffe der Adsorption, entnommen aus [50]

2.2 Thermodynamik der Adsorption

Drei verschiedene Darstellungsarten können zur Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichtes genutzt werden. Eine Isotherme beschreibt die Beladung in Abhängigkeit des Partialdrucks bei konstanter Temperatur, Abbildung 2 a), eine Isostere den Partialdruck in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstanter Beladung, Abbildung 2 b) und eine Isobare die Beladung in Abhängigkeit der Temperatur bei konstantem Partialdruck, Abbildung 2 c).

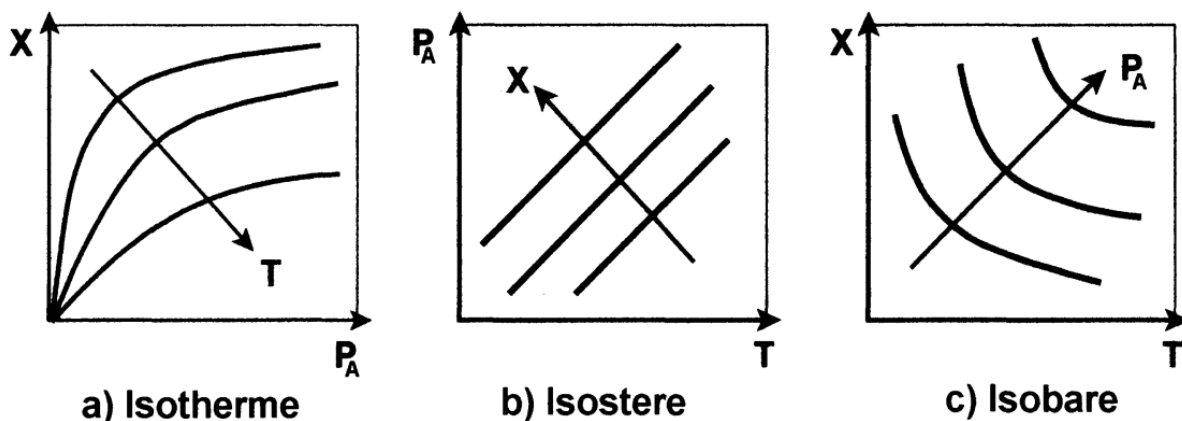


Abbildung 2: Darstellung einer Adsorptionsisothermen a), Adsorptionsisosteren b) und Adsorptionsisobaren c), entnommen aus [48]

Es gibt verschiedene Modellvorstellungen zur Herleitung von Adsorptionsisothermen [51]. Werden die Ad- und Desorptionsraten gleichgesetzt, wird von der sogenannten statistischen oder auch kinetischen Betrachtung [51] gesprochen. Die bekannteste Isotherme dieser Art

wurde von Langmuir hergeleitet [52]. Potentialtheoretische Ansätze leiten Isothermen aus dem namensgebenden Adsorptionspotential her [51]. Die Freundlich-Isotherme, historisch als empirisches Modell zur Beschreibung der Flüssigphasenadsorption entwickelt, kann beispielhaft aus dem Adsorptionspotential hergeleitet werden [53]. Aus den Fundamentalgleichungen formuliert für die zweidimensionalen Adsorptionsphase kann die Gibbs-Isotherme hergeleitet werden [53]. Diese wurde 1876 von Gibbs entwickelt und stellt ein theoretisches Modell zur Beschreibung des Gasphasengleichgewichts dar [48]. Unter Verwendung verschiedener Zustandsgleichungen können mit der Gibbs-Isotherme unterschiedliche Isothermenmodelle hergeleitet werden.

2.2.1 Henry-Isotherme

Die Henry-Isotherme stellt einen linearen Verlauf zwischen Bedeckung und Sättigung her und wird hauptsächlich im Anfangsbereich von Isothermenfeldern bei kleinen relativen Sättigungen verwendet. Eine Formulierung der Isotherme lautet

$$\theta = b\varphi. \quad (1)$$

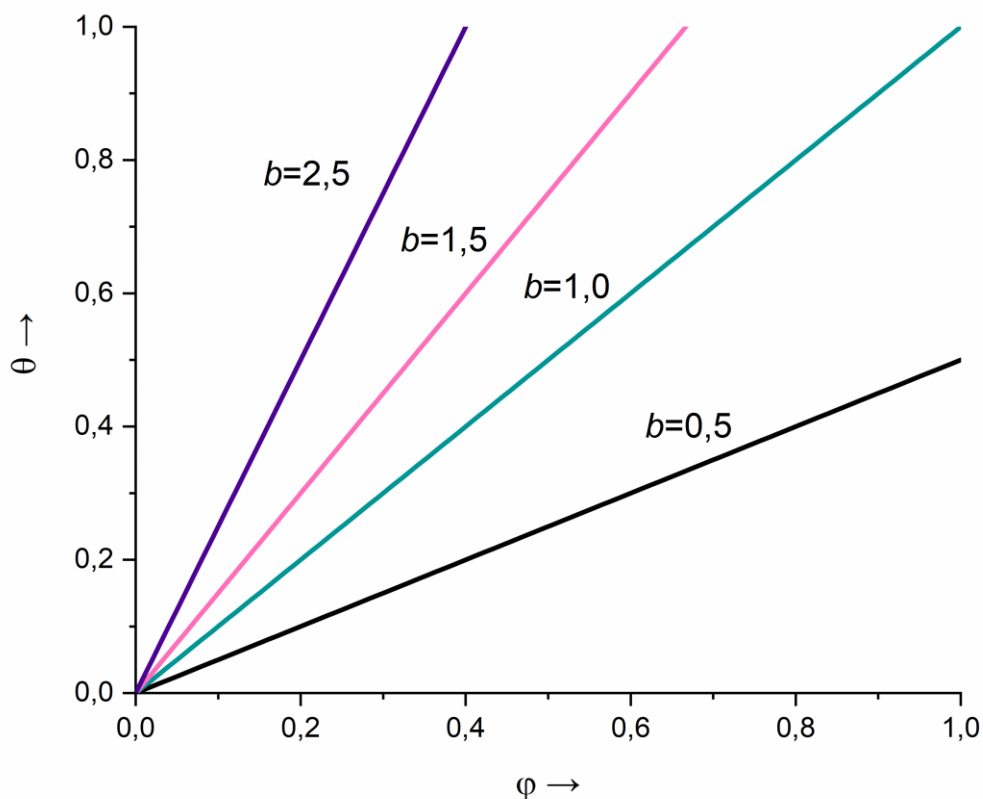


Abbildung 3: Henry-Isothermen mit unterschiedlichem Parameter b

Im Bereich kleiner relativer Sättigungen entspricht die Henry-Gerade in guter Näherung der Steigung der Langmuir-Isotherme [51]. Die folgenden Annahmen gelten für die Henry-Isotherme:

- Alle Adsorptionsplätze sind energetisch gleichwertig.
- Alle Adsorptionsplätze können besetzt werden.
- Es gibt keine Wechselwirkungen zwischen den Adsorptmolekülen.

Do zeigt eine Herleitung der Henry-Isotherme aus der Grenzwertbetrachtung der Gibbs-Isotherme [53]. Der Isothermenparameter b entspricht in der Henry-Isotherme der Steigung einer Geraden. Ein Henry-Isothermenfeld mit verschiedenen Steigungen ist in Abbildung 3 gezeigt.

2.2.2 Langmuir-Isotherme

Aus dem Vergleich der Ad- und Desorptionsraten im Gleichgewicht wurde 1918 von Langmuir die Langmuir-Isotherme hergeleitet [51, 52]. Mit den folgenden Annahmen kann ein mathematischer Ausdruck des Bedeckungsgrads als Funktion der relativen Sättigung hergeleitet werden [48]:

- Alle Adsorptionsplätze sind energetisch gleichwertig.
- Alle Adsorptionsplätze sind zugänglich und können besetzt werden.
- Es gibt keine Wechselwirkungen zwischen den Adsorptmolekülen.
- Die fluide Phase folgt dem Gesetz der idealen Gase.
- Es findet nur eine monomolekulare Bedeckung der Oberfläche statt.

Die Modellvorstellung der Langmuir-Isotherme geht von starken Adsorpt-Adsorbens- und vernachlässigbar kleinen Adsorpt-Adsorpt-Wechselwirkungen aus. Moleküle aus der fluiden Phase adsorbieren auf der Adsorbensoberfläche und verlassen diese nur mit einer sehr kleinen Rate wieder. Es wird eine endliche Anzahl von gleichwertigen Adsorptionsplätzen auf der Adsorbensoberfläche angenommen. Es kann folglich nur eine einzelne Schicht auf der Oberfläche adsorbieren, die als monomolekulare Bedeckung bezeichnet wird [48]. In Gl. (2) ist die mathematische Formulierung der Langmuir-Isotherme angegeben

$$\theta = \frac{b\varphi}{1+b\varphi}. \quad (2)$$

Hierbei werden der Bedeckungsgrad θ und die relative Sättigung φ verwendet, sie sind wie folgt definiert

$$\theta = \frac{q}{q_s}, \quad (3)$$

$$\varphi = \frac{p}{p_s}. \quad (4)$$

Die relative Sättigung φ ist durch den Sättigungsdampfdruck p_s temperaturabhängig, b und q_s sind temperaturunabhängig [51]. Eine in der Praxis häufig verwendete, aber thermodynamisch nicht konsistente Formulierung der Langmuir-Gleichung führt eine Temperaturabhängigkeit der monomolekularen Beladung ein [48],

$$X_{\text{Gl}}(T) = X_{\text{mon}}(T) \cdot \frac{b(T) p_A}{1 + b(T) p_A}. \quad (5)$$

Diese Gleichung verletzt die Annahme von energetisch gleichwertigen Adsorptionsplätzen. Wird eine temperaturabhängige Sättigungsbeladung vorausgesetzt, muss die Adsorptionsenthalpie einen beladungsabhängigen Anteil besitzen. Dies ist bei gleichwertigen Adsorptionsplätzen nicht möglich [51]. Ein beispielhaftes Isothermenfeld ist in Abbildung 4 gezeigt.

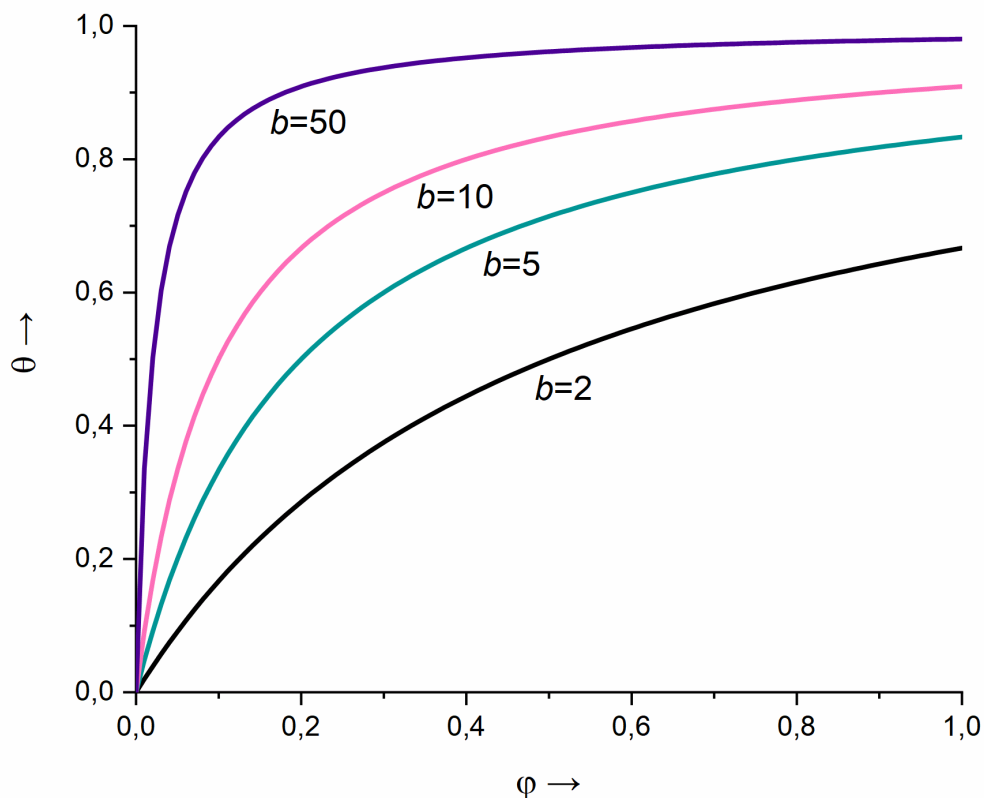


Abbildung 4: Langmuir-Isothermen mit unterschiedlichem Parameter b

Die Isothermen nähern sich bei größer werdendem b bereits bei kleinen relativen Sättigungen der monomolekularen Bedeckung an.

2.2.3 Brunauer-Emmet-Teller-Isotherme

Wird die Langmuir-Isotherme um eine Mehrschichtadsorption erweitert, kann die BET-Isotherme hergeleitet werden [54]. Die Annahme hierfür ist, dass die Summe der Bindungs- und Kondensationsenthalpie für die jeweilige Adsorptionschicht der Adsorptionsenthalpie der entsprechenden Schicht entspricht.

$$\Delta h_{\text{Ads}} = \Delta h_{\text{B}} + \Delta h_{\text{V}}. \quad (6)$$

Für N Schichten Adsorpt gilt [48]

$$\frac{X_{\text{Gl}}(T)}{X_{\text{mon}}(T)} = \frac{b(T) \frac{p_{\text{A}}}{p_{\text{ges}}}}{1 - \left(\frac{p_{\text{A}}}{p_{\text{ges}}}\right)} \cdot \frac{1 - (N+1) \left(\frac{p_{\text{A}}}{p_{\text{ges}}}\right)^N + N \left(\frac{p_{\text{A}}}{p_{\text{ges}}}\right)^{N+1}}{1 + (b(T)-1) \left(\frac{p_{\text{A}}}{p_{\text{ges}}}\right) - b(T) \left(\frac{p_{\text{A}}}{p_{\text{ges}}}\right)^{N+1}}. \quad (7)$$

Eine Grenzfallbetrachtung für $N=1$ liefert die Langmuir-Isotherme (siehe Abbildung 4). Für den Grenzfall $N \rightarrow \infty$ folgt die BET-Isotherme mit

$$X_{\text{Gl}}(T) = X_{\text{mon}}(T) \cdot \frac{\frac{p_{\text{A}}}{p_{\text{ges}}}}{1 - \frac{p_{\text{A}}}{p_{\text{ges}}}} \cdot \frac{b(T)}{1 + (b(T)-1) \frac{p_{\text{A}}}{p_{\text{ges}}}}. \quad (8)$$

Wird anstelle der Beladung die Bedeckung verwendet, ergibt sich

$$\theta = \frac{b\varphi}{1-\varphi} \cdot \frac{1 - (N+1)\varphi^N + N\varphi^{N+1}}{1 + (b-1)\varphi - b\varphi^{N+1}} \quad (9)$$

und für $N \rightarrow \infty$

$$\theta = \frac{\varphi}{1-\varphi} \cdot \frac{b}{1 + (b-1)\varphi}. \quad (10)$$

Eine Auswahl verschiedener BET-Isothermen mit konstantem $b=10$ und unterschiedlichem N ist in Abbildung 5 gezeigt. Im Bereich kleiner Beladung weicht die BET- nur wenig von der Langmuir-Isotherme ($N=1$) ab. Erst im Bereich mehrschichtiger Beladung treten größere Unterschiede zwischen beiden auf.

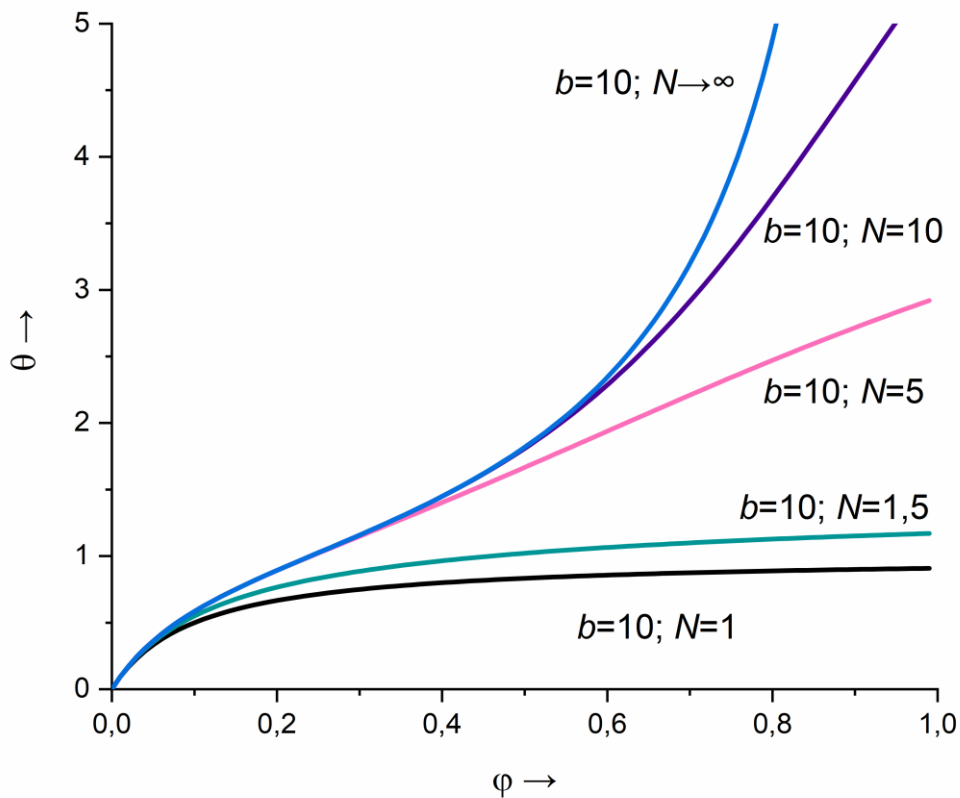


Abbildung 5: N -Schicht-Isothermen mit unterschiedlichen Parametern b und N

Da die Isotherme Mehrschichtadsorption abbilden kann, eignet sie sich für eine Vielzahl von Anwendungsfällen und es können auch S-förmige Isothermen mit $N > 4$ abgebildet werden. Bei großen Werten für N kann ein zweiter Beladungsanstieg beschrieben werden, welcher zum Beispiel bei der Kondensation von Wasser an Aktivkohlen aufgrund von lateralen Wechselwirkungen und Kondensationseffekten beobachtet werden kann.

2.2.4 Freundlich-Isotherme

Die Freundlich-Isotherme wurde ursprünglich als rein empirisches Modell für die Adsorption in der Flüssigphase vorgeschlagen [55]. Die Formulierung der Isotherme lautet

$$\theta = b\phi^n \quad (11)$$

beziehungsweise

$$X_{\text{Gl}}(T) = k_{\text{F}}(T) \cdot p_{\text{A}}^{n(T)}. \quad (12)$$

In Abbildung 6 ist ein Freundlich-Isothermenfeld mit verschiedenen Parametern abgebildet.

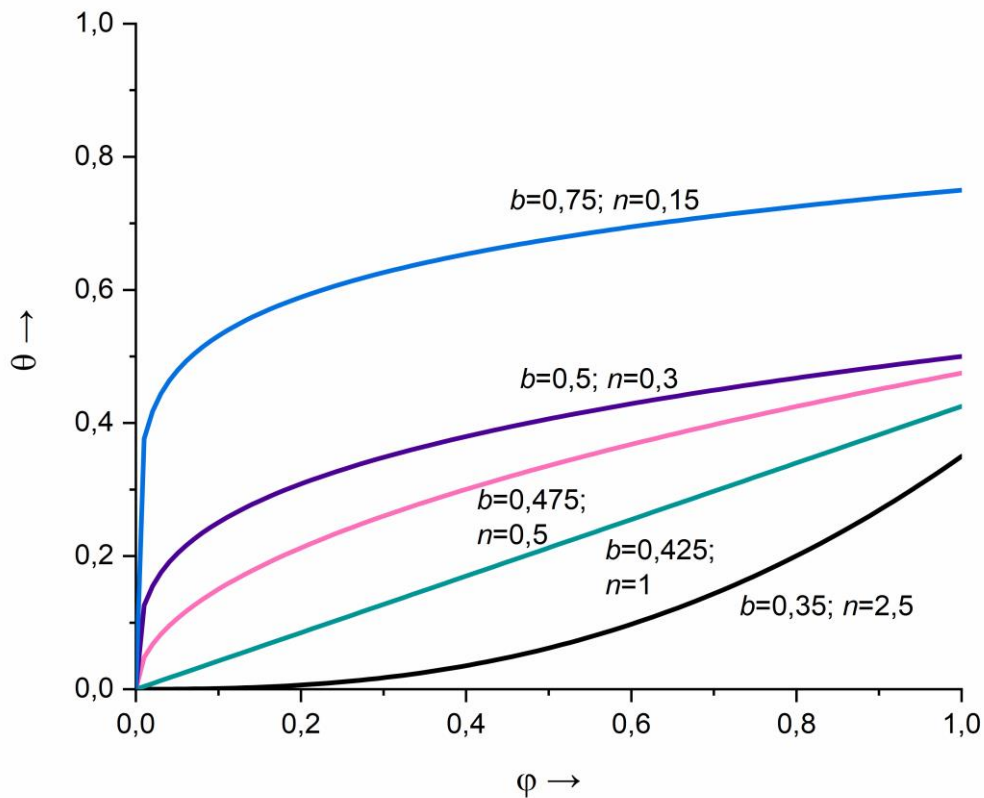


Abbildung 6: Freundlich-Isothermen mit unterschiedlichen Parametern b und n

Von Do wird der physikalisch sinnvolle Geltungsbereich von Gleichung (11) bei $\varphi < 0,6$; für n in der Regel mit $0,3 < n < 0,9$ definiert [51]. Bei größeren Werten von φ sind entweder Sättigungsbeladungen oder Mehrkomponentenadsorption zu erwarten, beides kann nicht durch eine Exponentialfunktion abgebildet werden. Es können rechts- und linksgekrümmte Isothermen dargestellt werden. Rechtsgekrümmte Isothermen entsprechen der Modellvorstellung, in der zuerst energetisch hochwertige und anschließend niederwertige Adsorptionsplätze besetzt werden. Linksgekrümmte Isothermen können bei heterogenen Adsorbensoberflächen nicht vorkommen, mögliche Systeme, welche eine solche Isothermenform erlauben, wären zum Beispiel unporöse Systeme mit schwachen Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Adsorbens und starken Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Adsorbens.

Es ist auch möglich, die Freundlich-Isotherme thermodynamisch mittels der Potentialtheorie nach Polanyi herzuleiten. Hierbei wird die Annahme getroffen, dass die Adsorbensoberfläche in verschiedene, energetisch homogene Teilflächen unterteilt ist. Von diesen Teilflächen liegt eine große Anzahl vor, weshalb die Adsorbensoberfläche global betrachtet als heterogen charakterisiert werden kann. Diese Teilflächen sind untereinander unabhängig. Für jede Teilfläche wird angenommen, dass lokal die Langmuir-Isotherme die Adsorption beschreibt. Wird eine exponentiell abnehmende Funktion für die Häufigkeit der Adsorptionsplätze mit

zunehmender Energie angenommen, so lässt sich die Freundlich-Isotherme mathematisch herleiten [53].

2.3 Molekülaufbau und intermolekulare Wechselwirkungen

Zwischen dem Adsorptiv und der Adsorbenswand können verschiedene Wechselwirkungen auftreten. Um diese nachvollziehen zu können, muss zuerst der Aufbau von Molekülen kurz umrissen werden. Anschließend werden verschiedene elektrostatische Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen vorgestellt.

2.3.1 Molekülaufbau

Ein Molekül besteht aus mehreren kovalent gebundenen Atomen. Ein Atom besitzt einen positiv geladenen Atomkern bestehend aus Protonen und Neutronen und ist umgeben von einer Hülle aus negativ geladenen Elektronen. Elektronen können in der Quantenmechanik durch Wellenfunktionen beschrieben werden. Diese enthalten Informationen über die Ladungsverteilung, folglich den Aufenthaltsbereich des Elektrons und über den Energiezustand. Mit einer solchen Funktion kann der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsraum, das Orbital, eines Elektrons beschrieben werden [56]. Die Hauptquantenzahl n beschreibt die Energie des Systems und kann ganzzahlige Werte von $n=0, 1, 2, \dots$ annehmen. Die Nebenquantenzahlen l und die Magnetquantenzahl m_l beschreiben die Winkelabhängigkeit der Wellenfunktion. Beide Quantenzahlen können ebenfalls nur ganzzahlige Werte annehmen, wobei die Nebenquantenzahl immer kleiner als die Hauptquantenzahl ist und somit die Werte $l=0, 1, 2, \dots, (n-1)$ annehmen kann. Die Magnetquantenzahl hängt wiederum von der Nebenquantenzahl ab. Sie kann gleiche oder kleinere Werte annehmen sowie positive und negative Vorzeichen aufweisen, sodass die Werte $m=-l, -(l-1), \dots, 0, \dots, +(l-1), +l$ möglich sind. Der Eigendrehimpuls des Elektrons, auch Spin genannt, wird durch die Quantenzahlen s und m_s erfasst, wobei für Elektronen $s=\pm 0,5$ gilt [57]. Jedes Orbital kann somit durch zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin besetzt werden. In Tabelle 1 sind die möglichen Orbitale der ersten drei Hauptquantenzahlen aufgelistet. Mit zunehmender Hauptquantenzahl steigt die Anzahl der möglichen Orbitale stark an.

Tabelle 1: Mögliche Orbitale der ersten drei Hauptquantenzahlen

Haupt-quantenzahl	Neben-quantenzahl	Magnet-quantenzahl	Orbital-bezeichnung	Anzahl der Orbitale
n	l	m_l		
1	0	0	1s	1
2	0	0	2s	1
	1	+1, 0, -1	2p	3
3	0	0	3s	1
	1	+1, 0, -1	3p	3
	2	+2, +1, 0, -1, -2	3d	5

Die Orbitale haben jeweils eine spezifische geometrische Form und richten sich abhängig ihrer Magnetquantenzahl aus. Ihre Formen sind in Abbildung 7 gezeigt. Das s-Orbital ist kugelförmig, das p-Orbital kann als hantelförmig mit zwei möglichen Aufenthaltsräumen beschrieben werden. Das d-Orbital sieht einer gekreuzten Doppelhantel ähnlich und besitzt vier mögliche Aufenthaltsräume [57].

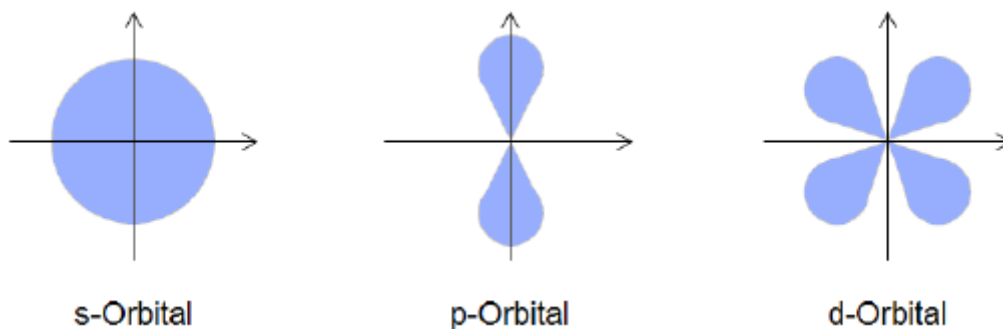


Abbildung 7: Graphische Darstellung von s-, p- und d-Orbital nach [57]

Molekülorbitale entstehen aus der Überlappung von Atomorbitalen. Es sind zwei Arten von Molekülorbitalen bekannt, σ - und π -Orbitale. Während σ -Orbitale wie s-Orbitale rotations-symmetrisch zur Kernverbindungsachse sind, sind π -Orbitale wie p- oder d-Orbitale nicht rotationssymmetrisch [56]. Bei der Überlagerung von Wellenfunktionen können konstruktive, anziehende und destruktive, abstoßende Überlagerungen auftreten. Nimmt die potentielle Energie der Elektronen durch konstruktive Überlagerungen ab, entsteht eine starke kovalente Bindung. Je stärker sich die Orbitale überlagern, desto stärker ist die entstehende Bindung.

2.3.2 Elektronegativität

In den bisherigen Betrachtungen wurde davon ausgegangen, dass alle Atomkerne dasselbe Bestreben zeigen, Elektronen zu sich hinzuziehen. In der Realität ist das nicht der Fall. Es gibt Atome, die Elektronen stärker anziehen als ihre Bindungspartner. Ein Maß hierfür ist die Elektronegativität [57]. Es gibt verschiedene Skalen, wie z.B. nach Pauling oder Mulliken,

welche die Elektronegativität der Elemente quantifizieren. Allen gemein ist ihre Aussagekraft rein qualitativer Art. In der folgenden Tabelle 2 sind die Elektronegativitäten einiger Elemente beispielhaft dargestellt. Im Periodensystem der Elemente nimmt die Elektronegativität von links nach rechts und von unten nach oben hin zu. Ausgenommen sind die Edelgase. Nichtmetalle sind bestrebt, Elektronen von Metallen aufzunehmen [57].

Tabelle 2: Elektronegativitäten einiger Elemente nach Pauling und Mulliken

Element	Elektronegativität nach Pauling	Elektronegativität nach Mulliken (auf Pauling skaliert)
Rb	0,82	0,99
H	2,20	2,10
C	2,55	2,67
N	3,04	3,08
O	3,44	3,22
F	3,98	4,43

2.3.3 Partialladungen

Bei allen kovalenten Bindungen nicht identischer Bindungspartner treten partielle Ladungen im Molekül auf [57]. Positive Partialladungen werden durch das Symbol $\delta+$ und negative durch $\delta-$ gekennzeichnet [58]. Die Ladung innerhalb eines Moleküls wird anhand der Elektronegativitäten der Bindungspartner verschoben, wodurch ein permanenter Dipol ausgebildet wird. Das Dipolmoment eines Moleküls entspricht dem Vektorprodukt der Partialladungen aller Bindungspartner,

$$\mu_p = e \cdot r. \quad (13)$$

Hierbei entspricht e der Ladung des Atoms und r dem Abstand zwischen den Bindungspartnern. Ein Molekül mit einem permanenten Dipol wird als polar bezeichnet [57]. Zur Beurteilung der Polarität eines Moleküls muss sowohl die Ladung der Bindungspartner, als auch die Geometrie des Moleküls betrachtet werden [57]. Beispielhaft ist Ozon polar, obwohl es nur aus Sauerstoff besteht, während Kohlenstoffdioxid unpolar ist. Häufig wird für das Dipolmoment die Einheit Debye verwendet, es gilt

$$1 \text{ D} = 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}. \quad (14)$$

Es handelt sich bei Dipolen um n -Pole mit $n=2$. Während ein n -Pol mit $n=1$ einer Punktladung entspricht, liegt bei $n=3$ ein Quadrupol vor. Dieser besteht aus vier Partialladungen, welche zusammen weder eine Nettoladung noch ein Dipolmoment aufweisen. Das Stickstoffmolekül N_2 ist ein Beispiel hierfür. Hier befinden sich an den Stickstoffatomen jeweils positive Partial-

ladungen und zwischen den Atomen eine doppelt so große negative Partialladung. Da die Vektoren der jeweiligen Dipole entgegengerichtet und betragsmäßig gleich groß sind, heben sich diese auf. Die später getroffenen Aussagen zu elektrostatischen Wechselwirkungen bei Dipolen lassen sich auf alle n -Pole übertragen, es nimmt aber die Abstandsabhängigkeit der Wechselwirkungen mit größer werdendem n zu [57].

2.3.4 Polarisierbarkeit

Ein elektrisches Feld kann ein jedes Molekül, egal ob unpolar oder polar, polarisieren. Hierdurch verschieben sich die Ladungen innerhalb des Moleküls und es bildet sich ein Dipolmoment aus [57, 58]. Dieser Dipol wird als induzierter Dipol bezeichnet [57]. Entfällt das elektrische Feld, verschwindet auch das Dipolmoment des Moleküls. Skalar diskutiert gilt

$$\mu_i = \alpha_i E. \quad (15)$$

Der Proportionalitätsfaktor α wird hierbei als Polarisierbarkeit bezeichnet und ist für viele Moleküle tabelliert [57, 58]. Die Polarisierbarkeit α kann durch $4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0$ geteilt werden, um das Polarisierbarkeitsvolumen α' zu berechnen.

2.3.5 Wechselwirkungen

Ion–Dipol–Wechselwirkung

Das elektrische Feld eines Ions ist in der Lage, ein polares Molekül anhand seiner Feldlinien auszurichten. Das Molekül wird dann von dem Ion angezogen. Es handelt sich hierbei um eine elektrostatische Wechselwirkung.

Dipol–Dipol–Wechselwirkung

Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung resultiert aus den elektrostatischen Kräften zwischen den Partialladungen zweier Moleküle und ist eine komplexe Funktion der Orientierung dieser untereinander [57, 59]. Für völlig frei bewegliche Moleküle wäre diese Anziehung im Mittel gleich Null, da die Wahrscheinlichkeit, dass gleiche und ungleiche Ladungen sich treffen, identisch ist. Selbst in Gasen sind Moleküle jedoch niemals komplett frei beweglich und es bilden sich bevorzugt Orientierungen mit niedriger Energie aus. Diese Keesomwechselwirkungen sind schwach anziehend und ihre Stärke ist abhängig von der inversen sechsten Potenz des Abstands der wechselwirkenden Moleküle. Am Beispiel zweier langer, zylinderförmiger und polarer Moleküle kann die Abhängigkeit der minimalen Energie zwischen den Molekülen von der Orientierung gezeigt werden. Entgegen einer zu erwartenden Ende-zu-Ende-Anordnung ungleicher Ladungen kann eine parallele Anordnung, wie in Abbildung 8 b) gezeigt, für lange und zigarrenförmige Moleküle bevorzugt sein. In dieser Anordnung können die Molekülzentren näher beieinander liegen, wodurch der Abstand beider zueinander minimiert wird [59]. Für

diese Anordnung ist die potentielle Energie der Moleküle abhängig von der inversen dritten Potenz ihres Abstands [57, 59].

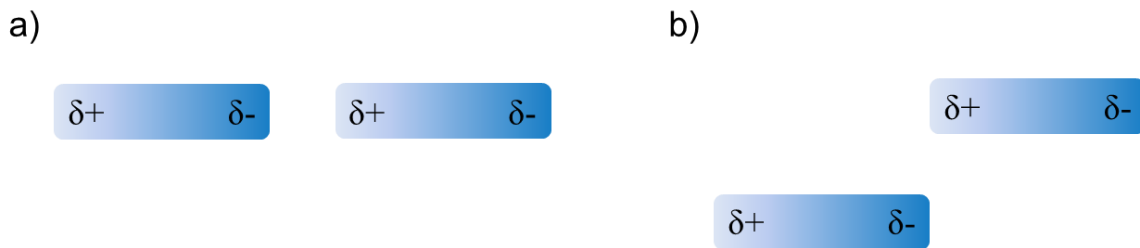


Abbildung 8: a) Lineare Ausrichtung zweier Dipole, b) Ausrichtung zweier langer, zylinderförmiger, polarer Moleküle [57]

Dipol-induzierter Dipol-Wechselwirkung

Debye-Kräfte bezeichnen die Wechselwirkungen zwischen einem permanenten und einem induzierten Dipol [59]. In einem unpolaren Molekül kann durch einen permanenten Dipol ein Dipolmoment induziert werden. Die Partialladungen eines solchen induzierten Dipols wiederum können mit der Ladung des Permanentdipols wechselwirken. Diese anziehenden Kräfte sind abhängig von der inversen sechsten Potenz des Abstands und keine Funktion der Temperatur [57, 59]. In Abbildung 9 ist beispielhaft die Anziehung zwischen einem polaren und einem unpolaren Molekül dargestellt.

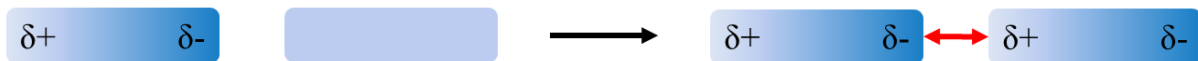


Abbildung 9: Wechselwirkungen der Art Dipol-induzierter Dipol [57]

Dispersionswechselwirkung

Dispersionswechselwirkungen treten bei allen Molekülen auf. Alle bisher vorgestellten Wechselwirkungen basierten auf den unterschiedlichen elektrischen Potentialen der beteiligten Moleküle. Zur Erklärung der Anziehung zwischen ungeladenen Teilchen muss ein anderer, quantenmechanischer Ansatz gewählt werden [57]. Spontane Fluktuationen in der Elektronendichteverteilung eines unpolaren Moleküls können kurzzeitig ein Dipolmoment hervorrufen. In einem benachbarten Molekül kann durch dieses ein Dipol induziert werden. Diese beiden Dipole ziehen sich an [57, 58] und führen zu einer permanenten Verringerung der potentiellen Energie der Moleküle. Dispersionswechselwirkungen sind abhängig von der Polarisierbarkeit der Moleküle, wodurch große Moleküle mit leicht polarisierbaren Elektronenwolken starke Dispersionswechselwirkungen bilden [56]. In der Regel dominieren Dispersionswechselwirkungen alle Bindungsarten, mit Ausnahme der Wasserstoffbrückenbindung [57]. Wie auch bei Wechselwirkungen der Art Dipol-induzierter Dipol können auch mit polaren Molekülen Dispersionswechselwirkungen ausgebildet werden, diese überlagern sich dann mit den elektrostatischen Wechselwirkungen [56, 57].

Van-der-Waals-Wechselwirkungen

Van-der-Waals-Kräfte sind definitionsgemäß alle Wechselwirkungen zwischen Molekülen, bei denen das Potential abhängig von der sechsten Potenz des Abstands ist [57]. Die Van-der-Waals-Kräfte setzen sich aus drei Anteilen zusammen, welche zuvor beschrieben worden sind: Wechselwirkungen zwischen rotierenden Dipolen, den Keesomwechselwirkungen, Wechselwirkungen zwischen einem Dipol und einem induzierten Dipol, den Debye-wechselwirkungen und Dispersions- beziehungsweise Londonwechselwirkungen [57, 59].

Wasserstoffbrückenbindung

Wasserstoffbrückenbindungen können zwischen polaren Molekülen auftreten und sind ein Spezialfall der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Es handelt sich hierbei um anziehende Wechselwirkungen der Form $A-H \cdots B$, mit A und B als stark elektronegativen Teilchen, wobei B über ein freies Elektronenpaar verfügt und möglichst klein sein sollte [57]. A fungiert hierbei als Protonendonator, B als Protonenakzeptor. Kommt es zu einer Überlagerung der Atomorbitale der beteiligten Moleküle, bildet sich ein Molekülorbital aus. Diese Überlappung bedingt sehr starke aber kurzreichweitige Wechselwirkungen. Die Stärke dieser Art der Bindung hängt vom Bindungspartner des Wasserstoffs ab. Im Vergleich bildet Fluor starke, Sauerstoff mittlere und Stickstoff im Vergleich schwache Wasserstoffbrücken aus [56].

Pi-Pi-Wechselwirkungen

Zwischen Molekülen mit π -Elektronensystemen können ebenfalls Wechselwirkungen ausgebildet werden. Die Anordnung dieser folgt dabei den zuvor genannten Prinzipien, wonach sich positive Partialladungen bevorzugt an negativen ausrichten und umgekehrt [60]. In Abbildung 10 sind am Beispiel zweier Benzolmoleküle zwei energetisch günstige, a) und b), sowie eine ungünstige, c), Ausrichtung gezeigt.

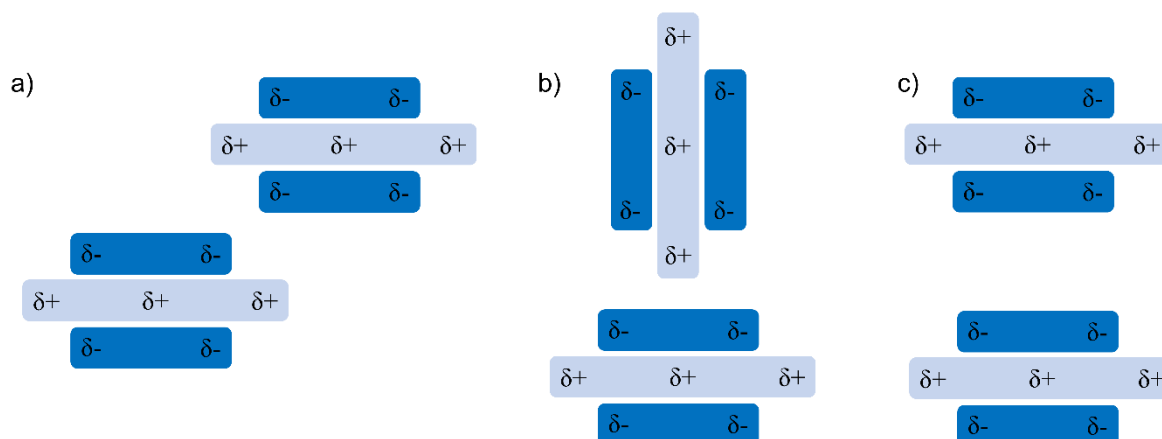


Abbildung 10: Pi-Pi-Wechselwirkungen am Beispiel des Benzols. a) und b) sind energetisch günstige, c) eine energetisch ungünstige Ausrichtung [60]

Die negativen Partialladungen bilden die frei beweglichen Elektronenwolken ober- und unterhalb des Benzolrings mit positiver Partialladung ab [60].

2.4 Wasseradsorption

Die Adsorption von Wasser aus der Gasphase an Aktivkohlen und Zeolithen ist aufgrund der Vielzahl an auftretenden Wechselwirkungen und der besonderen Eigenschaften des Wassers ein komplexer Spezialfall. Da in einer Vielzahl der in dieser Arbeit präsentierten Systeme Wasser vorhanden ist, soll dieser Spezialfall im Folgenden kurz erläutert werden.

2.4.1 Wasseradsorption an Aktivkohlen

Wasser adsorbiert an der unpolaren und hydrophoben Graphitoberfläche von Aktivkohlen schlecht. Polare Oberflächengruppen und aktive Zentren wie sauerstoffhaltige Oberflächengruppen wirken sich jedoch positiv auf die Adsorption von Wasser aus. In Abbildung 11 ist die Adsorptionsisotherme von Wasser an einer mikroporösen Aktivkohle dargestellt. Bei niedrigem Relativdruck verläuft die Isotherme flach und steigt nur gering an. Ab einem Relativdruck von $\varphi=0,3$ nimmt die Steigung deutlich zu und erreicht bei 0,6 ihr Maximum. Anschließend flacht der Isothermenverlauf bei großem Relativdruck erneut ab. Die Modellvorstellung für die Adsorption von Wasser geht davon aus, dass Wasser zuerst an den aktiven Zentren, den polaren Oberflächengruppen der Aktivkohle, adsorbiert. Diese befinden sich zumeist an den Enden der Graphitbasalebene. An diesen primär adsorbierten Wassermolekülen können sich bei weiterer Erhöhung des Partialdrucks zusätzliche Moleküle anlagern. Es treten starke Wasserstoffbrückenbindungen auf, weshalb diese sekundären Adsorptionsplätze sehr attraktiv sind. Ist eine genügende Anzahl an Molekülen in einem solchen Cluster adsorbiert, beginnt durch zusätzliche Wechselwirkungen mit der gegenüberliegenden Adsorbenswand eine Porenfüllung. Diese Porenfüllung wird beschleunigt, sobald sich genügend Cluster gebildet haben, welche nahe genug beieinanderliegen, um zusammenwachsen zu können. Aufgrund der starken Wechselwirkungen durch Wasserstoffbrückenbindungen im Adsorpt und der zusätzlichen Wechselwirkungen mit den Adsorbenswänden sind solche Cluster dichter gepackt als die flüssige Phase bei gleichen Bedingungen. Die ursprünglich in der Literatur vorherrschende Annahme einer Kapillarkondensation nach der Kelvingleichung liegt nicht oder nur in sehr begrenztem Maße in mikro- bis mesoporösen Systemen bei niedrigen bis moderaten Relativdrücken vor [61–65]. Der typische Verlauf der Wasseradsorptionsisothermen an Aktivkohlen kann als Typ V nach IUPAC klassifiziert werden [66].

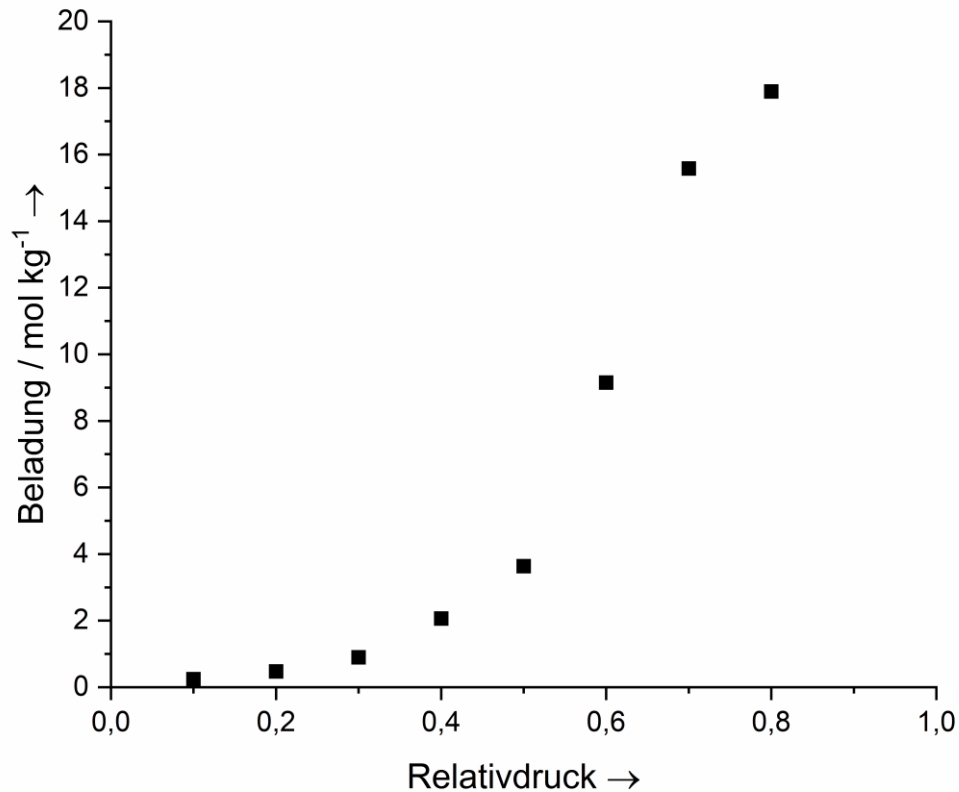


Abbildung 11: Adsorptionsisothermen von Wasser an der mikroporösen Aktivkohle D47

Die oben mechanistisch beschriebenen Phänomene können auch in den Isothermen erkannt werden. Zuerst bildet sich ein Bereich mit sehr geringer Steigung aus, in welchem Wasser nur an sehr wenigen aktiven Zentren adsorbieren kann. Die anschließende Sekundäradsorption führt zu einer starken Zunahme der Isothermensteigung. Dieser sehr steile Isothermenanstieg wird weiterhin verstärkt durch Wechselwirkungen zwischen Adsorpt und gegenüberliegender Adsorbenswand sowie dem Zusammenwachsen der Wassercluster. Die Isothermensteigung flacht ab, sobald das Porensystem gefüllt ist. Dieser Isothermenbereich bei hohen relativen Feuchten verläuft erneut mit nur geringer Steigung. Insgesamt bildet sich ein S-förmiger Verlauf aus, wobei die Lage des Umkehrpunkts von der Oberflächenchemie und Porenstruktur der Aktivkohle abhängt [64]. Aufgrund der starken Wasserstoffbrückenbindungen ist für diese Systeme üblicherweise eine Desorptionshysterese zu beobachten [64].

Brennan et al. haben weiterhin mit experimentellen und theoretischen Methoden zeigen können, dass Wassercluster auf Aktivkohlen bevorzugt an Poreneingängen gebildet werden. Diese Wassercluster können einen Teil des Porensystems verschließen und damit das für die Adsorption zugängliche Porenvolumen reduzieren. Je nach Anzahl der aktiven Zentren und Größe der Poreneingänge nimmt die Adsorptionskapazität für weitere Adsorptive hierdurch ab [67].

2.4.2 Wasseradsorption an (MFI-)Zeolithen

Die Interaktion zwischen Wasser und Zeolithen ist wegen der Vielzahl an möglichen Zeolithstrukturen äußerst vielfältig. In dieser Arbeit werden nur stark dealuminierte MFI-Zeolithe untersucht. Für diese verläuft die Adsorption von Wasser nach einem mit Aktivkohlen vergleichbaren Mechanismus. Die siliziumhaltige $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ Oberfläche der Zeolithe ist stark hydrophob, sodass Wasser bevorzugt an tetraedisch koordiniertem Aluminium adsorbiert. Weitere attraktive, aber weitaus weniger häufig vorhandene Adsorptionsplätze, sind Silanolgruppen, resultierend aus Gitterdefekten und Kationen. Wenn die Porenweite groß genug ist, bilden sich um die Aluminiumoberflächengruppen Wassercluster von maximal vier Wassermolekülen. Folglich sind MFI-Zeolithe desto hydrophiler, je größer das Al_2O_3 zu SiO_2 Verhältnis ist [68–71].

2.4.1 Kapillarkondensation

Bei hohen Adsorptivkonzentrationen, die zum Beispiel bei hohen relativen Feuchten vorzufinden sind, kann es zu einer Überlagerung der Adsorption in den Poren durch Kondensation kommen. In diesem Isothermenbereich kann eine sehr steile Zunahme der Beladung beobachtet werden [48]. Die Kondensation in den Poren wird als Kapillarkondensation bezeichnet. Die Gleichung von Thompson Lord Kelvin, Gleichung (16), gibt mathematisch den Druck über einer gekrümmten Fläche als Funktion der Oberflächenspannung σ_{gl} und des Porenradius r an.

$$\ln \frac{p_A}{p_{A0}} = \frac{2\sigma_{\text{gl}}M_A}{RT\rho_A r}. \quad (16)$$

Für den konkaven Meniskus in einer Pore wird der Dampfdruck reduziert, weshalb hier Kondensation auftritt. Bei kleiner werdendem Porenradius nimmt dieser Effekt zu [48].

2.5 Mehrkomponentenadsorption

Die Adsorption von Mehrkomponentensystemen ist von immer größerer technischer Bedeutung [48]. Zur Beschreibung dieser existieren eine Vielzahl verschiedener Modelle mit unterschiedlicher Komplexität [48, 51, 65]. Lewis-Korrelation, Verdrängungsansätze und empirische Erweiterungen der Langmuir- und Freundlich-Gleichungen sind einfach anzuwendende Modelle, erfüllen jedoch nur geringe Genauigkeitsanforderungen. Modelle, wie die ideal adsorbed solution theory (IAST), real adsorbed solution theory (RAST), vacancy solution theory (VSM) [48, 65] und virial mixture coefficient method (VMC) [65], sind thermodynamisch herleitbar und können, wenn ihre jeweiligen Annahmen erfüllt sind, gute Genauigkeiten erzielen. Den letztgenannten sind aber eine hohe Komplexität und ein großer Rechenaufwand gemein [65]. Zumeist mit dem Fokus auf der Mehrkomponentenadsorption

von VOC und Wasserdampf wurden zudem eine Vielzahl weiterer empirischer Modelle, z.B. nach Chou und Chiou, Doong und Yang, Okazaki, Tamon und Toel sowie Manes, entwickelt [65]. In dieser Arbeit wird ausschließlich die Mehrkomponentenadsorption von halogenierten Ethern und Wasser betrachtet. Die Eignung der zuvor genannten Modelle für die Adsorption von leicht flüchtigen organischen Komponenten und Wasser in stark unterschiedlichen Konzentrationsbereichen wurde von Laskar et al. in einem ausführlichen Übersichtsartikel zusammengetragen [65] und die Kernaussagen lassen sich auf die Adsorption von Fluranen aus feuchter Atmosphäre übertragen.

Die IAST ist zur Beschreibung der Gemische von Wasserdampf und Kohlenwasserstoff nicht geeignet, da diese Paarung stark von der angenommenen Idealität abweicht [65, 72]. Die RAST kann durch die Erweiterung um Aktivitätskoeffizienten diese Schwäche ausgleichen, kann jedoch die stark unterschiedlichen Adsorptionsstellen und -mechanismen zwischen Wasser und Kohlenwasserstoffen nicht abbilden. Während Wasser schwach adsorbiert und zur Porenfüllung durch die wachsenden Wassercluster neigt, dominiert bei den Kohlenwasserstoffen die Physisorption [65]. Zusätzlich sind nur sehr wenige Stoffdaten für die in dieser Arbeit untersuchten Anästhetika vorhanden, sodass nur mit großem zusätzlichem experimentellem Aufwand diese Theorie verwendet werden könnte. Die VSM versagt bei der Wiedergabe der speziellen Adsorptionsmechanismen von Wasser [65]. VMC ist in der Lage, die Koadsorption von Wasser und Kohlenwasserstoffen gut abzubilden, ist aber mathematisch hoch komplex und erfordert einen sehr großen Rechenaufwand [65]. Abgesehen von der Methode nach Manes sind alle empirischen Modelle nicht in der Lage, die unterschiedlichen Adsorptionsmechanismen sowie Wechselwirkungen zwischen Wasser und Kohlenwasserstoff abzubilden [65]. Keines der vorhandenen Modelle ist dafür geeignet, die in dieser Arbeit experimentell untersuchten Systeme aus einem Fluran und Wasser gut zu beschreiben. Die starke Abweichung der chemischen und physikalischen Eigenschaften zwischen Fluranen und Wasser, der große Konzentrationsunterschied von wenigen hundert ppm Fluran im Vergleich zu 17.000 ppm Wasser und die stark unterschiedlichen Adsorptionsmechanismen der reinen Physisorption bei den Fluranen im Gegensatz zur Porenfüllung durch Clusterbildung beim Wasser sind hinderlich. In der Dissertation von Bucher konnte eine äußerst ungenügende Übereinstimmung der IAST mit experimentellen Adsorptionsdaten von Isofluran an Zeolithen und Aktivkohlen gezeigt werden [72].

2.6 Wärme- und Stofftransport

Adsorptionsisothermen beschreiben das thermodynamische Gleichgewicht des Adsorptionsprozesses, ermöglichen jedoch keine Aussage über die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht einstellt. Hierzu ist es notwendig, die auftretenden Wärme- und Stofftransport-

prozesse zu betrachten. In Abbildung 12 sind diese schematisch für ein Adsorbenskorn eingezeichnet. Der Stofftransport besteht aus vier und der Wärmetransport aus drei Zwischenschritten. Von Punkt 1 zu 2 findet konvektiver und diffusiver Stofftransport hin zur Grenzschicht des Adsorbenskorns statt. Die Grenzschicht, beziehungsweise der Grenzfilm, stellt eine mathematische Modellvorstellung zur Berechnung der Transportvorgänge dar. Von 2 nach 3 wird das Adsorptiv durch den Grenzfilm zur Oberfläche des Partikels transportiert, wobei Filmdiffusion auftritt. Innerhalb der Poren von 3 nach 4 treten vier verschiedene Transportmechanismen auf, diese werden folgend in Kapitel 2.7 erläutert. In Punkt 4 ist das Adsorptiv adsorbiert und es findet kein weiterer Stofftransport statt. [48]

Die bei der Adsorption freigesetzte Wärme muss im Anschluss abgeführt werden. Von 4 nach 5 wird die Adsorptionswärme durch das Adsorbenskorn zur Oberfläche geleitet, danach von 5 zu 6 durch den Grenzfilm transportiert und abschließend von 6 zu 7 konvektiv und diffusiv an die Umgebung abgegeben. [48]

Die Geschwindigkeit von Adsorptionsprozessen wird in der Regel durch die Geschwindigkeit des Transports durch die Grenzschicht und innerhalb der Poren dominiert. Der eigentliche Adsorptionsprozess ist im Vergleich hierzu sehr schnell.

Die freiwerdende Adsorptionswärme ist besonders in der Gasphasenadsorption problematisch. Aufgrund ihrer porösen Struktur besitzen Adsorbentien schlechte Wärmeleitungseigenschaften und der Wärmetransport ist folglich langsam. Die Adsorptionswärme wird nur schlecht an die Umgebung abgegeben. [48]

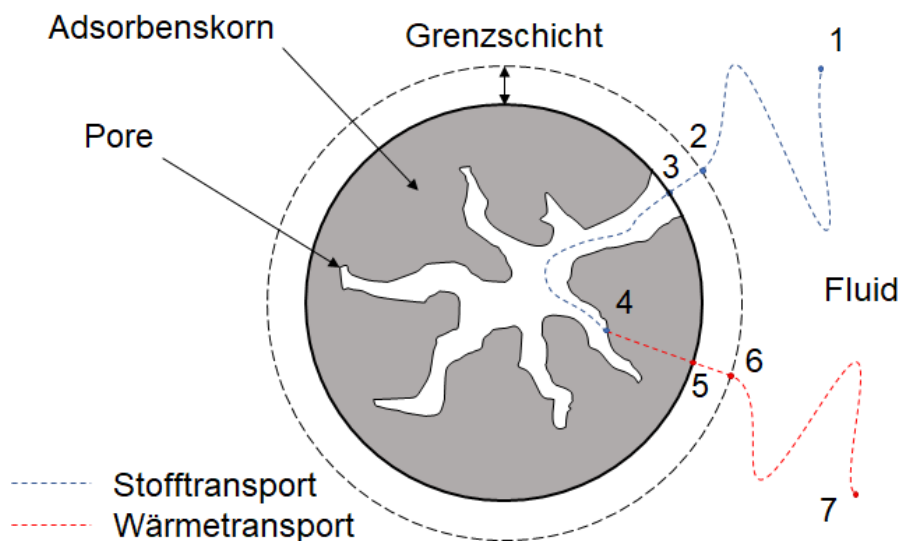


Abbildung 12: Wärme- und Stofftransportprozesse an einem Adsorbenskorn (in Anlehnung an Bathen [48])

Die Geschwindigkeit des Stoff- und Wärmetransports durch den Grenzfilm ist maßgeblich von dessen Schichtdicke abhängig. Diese kann durch die Anströmgeschwindigkeit beeinflusst werden. Für lineare Konzentrationsgradienten folgt

$$\dot{m}_{SÜ} = k_{\text{Film}} A_P (p_A - p_{A0}) \quad (17)$$

für den Stoffübergang [48, 73] und für den Wärmeübergang [48]

$$\dot{Q}_{WÜ} = -\alpha_P A_P (T - T_0). \quad (18)$$

2.7 Stofftransportvorgänge innerhalb eines Porensystems

Wie zuvor beschrieben ist der Stofftransport innerhalb der Poren der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Adsorption. In den Poren können die fünf folgenden Transportmechanismen auftreten:

- Viskose Strömung
- Knudsen Diffusion
- Freie Porendiffusion
- Oberflächendiffusion
- Interkristalline Diffusion

Nach Mason und Malinauskas [74] können diese in Analogie zur Elektrotechnik in Reihe oder parallel geschaltet werden. Abbildung 13 zeigt schematisch die Verschaltung der unterschiedlichen Transportmechanismen.

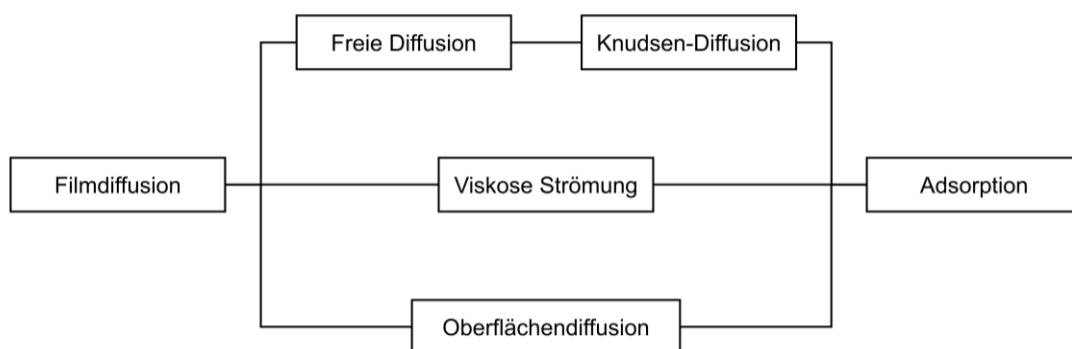


Abbildung 13: Verschaltung der Stofftransportvorgänge innerhalb einer Pore, entnommen aus [48]

Nachdem das Adsorptiv mittels Filmdiffusion durch den Grenzfilm diffundiert ist, treten parallel mehrere Mechanismen in Kraft. Die Triebkräfte dieser unterscheiden sich. Einzig bei der freien Diffusion und der Knudsen-Diffusion treten die gleichen Triebkräfte auf, weshalb diese in Reihe geschaltet sind.

2.7.1 Fick'sches Gesetz

Die verschiedenen Transportmechanismen werden mit mathematischen Formulierungen, welche dem Fick'schen Gesetz ähneln, diskutiert. Diese sind meist in der Form

$$\dot{m} = -D A_{\text{spez}} \frac{\partial Y}{\partial r} \quad (19)$$

gegeben. Der Gradient $\partial Y/\partial r$ stellt hierbei die Triebkraft, D den Diffusionskoeffizienten und A_{spez} die jeweilige Bezugsfläche dar [48].

2.7.2 Tortuosität

Diffusionskoeffizienten sind nicht konstant, sondern hängen von einer Vielzahl von Einflussfaktoren ab. Die Tortuosität eines Porensystems ist eine von diesen. Eine reale Pore weist beispielsweise Verengungen, Erweiterungen, Umlenkungen und Verzweigungen auf. Der Tortuositätsfaktor setzt die Länge einer realen Pore in Achsrichtung der Diffusion in Bezug zu jener einer idealen Pore [48]. Die Tortuosität μ_P ist, wenn L die Länge der Poren und L_0 die Höhe des Porenträgers darstellt, nach Gleichung (20) definiert [53].

$$\mu_P = \frac{L}{L_0} > 1. \quad (20)$$

2.7.3 Knudsen-Zahl und Knudsen-Diffusion

Die Knudsen-Zahl ermöglicht die Unterscheidung zwischen freier und Knudsen-Diffusion. Diese bildet das Verhältnis der freien Weglänge der Gasmoleküle zum Porendurchmesser ab und ist definiert als

$$\text{Kn} = \frac{\lambda_F(T, p)}{d_{\text{Pore}}}. \quad (21)$$

Die freie Weglänge λ_F kann nach der kinetischen Gastheorie berechnet werden:

$$\lambda_F(T, p) = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi \sigma_G^2 p}. \quad (22)$$

Bei der Knudsen-Diffusion dominieren die Stöße zwischen einem einzelnen Molekül und den Wänden. Sie tritt bei $\text{Kn} > 10$ auf [51] und kann beschrieben werden durch [48]

$$\dot{m} = -D_{Kn} A_{Pore} \frac{\partial p_A}{\partial r} \quad (23)$$

mit

$$D_{Kn} = \frac{4 d_{Pore}}{3 \mu_{P,Kn}} \sqrt{\frac{M_A}{2\pi RT}} \quad (24)$$

2.7.4 Freie Porendiffusion

Bei $Kn < 0,1$ dominieren die Stöße der Moleküle untereinander und es tritt freie Diffusion auf [48, 51]. Es gilt

$$\dot{m} = -D_{Diff} A_{Pore} \frac{\partial p_i}{\partial r} \quad (25)$$

mit

$$D_{Diff} = \frac{D_{12} M_A}{RT \mu_{P,Diff}} \quad (26)$$

Der Diffusionskoeffizient ist tabelliert unter anderem dem CRC Handbook [75] oder dem VDI-Wärmeatlas [76] zu entnehmen.

2.7.5 Viskose Strömung

Ist der Porendurchmesser weitaus größer als die mittlere freie Weglänge der Moleküle ($d_p > 10 \cdot \lambda_F$) und steht eine große Druckdifferenz als Triebkraft zur Verfügung, tritt viskose Strömung auf [48]. Der Gradient $\partial p / \partial r$ stellt im Folgenden die Triebkraft dar und bezieht sich auf den Gesamtdruck. Es gilt

$$\dot{m} = -D_{lam} A_{Pore} \frac{\partial p}{\partial r} \quad (27)$$

mit

$$D_{lam} = \frac{d_{Pore}^2}{32 \nu_G \mu_{P,lam}} \quad (28)$$

2.7.6 Oberflächendiffusion

Oberflächendiffusion findet in der adsorbierten Phase auf der Adsorbensoberfläche und nicht in der fluiden Phase statt. Sobald ein Molekül adsorbiert ist, kann es auf der Oberfläche von einem Adsorptionsplatz zum nächsten springen, solange seine thermische Energie größer ist als die zur Überwindung der anziehenden Wechselwirkungen benötigte Aktivierungsenergie und gleichzeitig kleiner als die Desorptionsenthalpie. Diese Sprünge zwischen den Adsorptionsplätzen finden willkürlich statt. Statistisch ergibt sich aber ein Stoffstrom in

Richtung des Konzentrationsgradienten [51]. Die anziehenden Wechselwirkungen sind bei monomolekularer Beladung stärker als bei der Mehrschichtadsorption, weshalb bei zunehmender Beladung die Oberflächendiffusion abnimmt [48]. Gleichung (29) beschreibt die Oberflächendiffusion.

$$\dot{m} = -D_S \cdot A_{\text{Porenwand}} \cdot \rho_P \frac{\partial X}{\partial r} \quad (29)$$

2.7.7 Interkristalline Diffusion

Die interkristalline Diffusion findet ebenfalls an der Porenoberfläche statt. Ist der Moleküldurchmesser des Adsorptivs so groß wie der Porendurchmesser, findet der Stofftransport diffusiv interkristallin statt. Dieser Mechanismus ist nur schwer von der Oberflächendiffusion zu unterscheiden [48]. Mathematisch gilt

$$\dot{m} = -D_Z \cdot A_{\text{Porenwand}} \cdot \rho_P \frac{\partial X}{\partial r} \quad (30)$$

3 Experimentelles und Methoden

In dem nun folgenden Kapitel werden die experimentellen Rahmenbedingungen der durchgeführten Messungen beschrieben. Zuerst werden die Stoffdaten der verwendeten Adsorptive, gefolgt von einer Vorstellung und Charakterisierung der Adsorbentien, präsentiert. Der Versuchsaufbau und die -durchführung werden gezeigt und der experimentelle Fehler diskutiert.

3.1 Adsorptive

3.1.1 Inhalationsanästhetika

Innerhalb dieser Arbeit wurden drei Inhalationsanästhetika vermessen. Es handelt sich hierbei um Iso-, Des- und Sevofluran. Das verwendete Isofluran wurde von der Abbott GmbH & Co. KG (Wiesbaden, Deutschland), Desfluran bei der Baxter Deutschland GmbH (Unterschleißheim, Deutschland) und Sevofluran bei der AbbVie Deutschland GmbH & Co. KG (Ludwigshafen, Deutschland) bezogen. Die beiden erstgenannten Verbindungen besitzen eine herstellerseitige Reinheit von 100 %, dem Sevofluran sind 300 bis 1000 ppm Wasser als Stabilisator zugesetzt. In Abbildung 14 sind die Molekülstrukturen gezeigt.



Abbildung 14: Molekülstrukturen von Iso-, Des- und Sevofluran [35, 44]

Alle Flurane sind fluorierte Ether. Isofluran unterscheidet sich von den anderen Fluranen durch ein zusätzliches Chloratom. Sevofluran hat aufgrund der zusätzlichen CF₃-Gruppe einen größeren Durchmesser als Isofluran und Desfluran. In Tabelle 3 sind die wichtigsten Stoffeigenschaften aufgelistet. Die niedrigen Siedepunkte der Moleküle unterstreichen die starke Flüchtigkeit der Anästhetika. Der kritische Moleküldurchmesser von Desfluran und Isofluran liegt mit 5,3 Å respektive 5,4 Å im Bereich der Mikroporendurchmesser der untersuchten Aktivkohlen und Zeolithe, wodurch Wechselwirkungen mit mehreren Porenwänden begünstigt werden. Sevofluran weist mit 7,1 Å den größten kritischen Durchmesser auf. Hier kann es zu einem sterischen Ausschluss bei der Adsorption kommen. Alle betrachteten Moleküle besitzen ein großes Dipolmoment und können somit starke Dipolwechselwirkungen ausbilden. Zudem verfügen die Flurane aufgrund ihrer Größe über sehr hohe

Polarisierbarkeitsvolumina, sodass ebenfalls starke Dispersionswechselwirkungen bei der Adsorption der Flurane ausgebildet werden können. Der Vergleich der Polarisierbarkeitsvolumina zeigt, dass Desfluran den kleinsten Wert aufweist, wodurch schwächere Dispersionswechselwirkungen als bei den beiden anderen Fluranen erwartet werden. Eine weitere wichtige Kenngröße zur Beurteilung möglicher Wechselwirkungen mit Wasser ist die Löslichkeit in diesem. Je besser ein Molekül löslich ist, desto stärkere Wechselwirkungen kann dieses mit dem Lösungsmittel, in diesem Fall Wasser, eingehen. Esper et al. haben für die drei Flurane die Wasser/Gas-Verteilungskoeffizienten bei 37 °C vermessen, wobei sie eine doppelt so gute Löslichkeit von Isofluran in Wasser im Vergleich zu Desfluran in Wasser zeigen konnten [77].

Tabelle 3: Stoffdaten von Iso-, Des- und Sevofluran [35, 72, 75, 77–83]

	Siedepunkt	Dipolmoment	Kritischer Moleküldurchmesser	Polarisierbarkeitsvolumen	Wasser/Gas-Verteilungskoeffizient
Isofluran $C_3H_2ClF_5O$	48,5 °C	1,67 D	0,54 nm	$9,2 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$	$0,59 \pm 0,04$
Desfluran $C_3H_2F_6O$	22,8 °C	1,74 D	0,53 nm	$7,4 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$	$0,27 \pm 0,03$
Sevofluran $C_4H_3F_7O$	58,5 °C	2,33 D	0,71 nm	$9,3 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$	$0,37 \pm 0,04$

3.1.2 Wasser

Wasser, H_2O , ist ein verwinkeltes Molekül, gebildet aus Wasserstoff und Sauerstoff. Die beiden Atome weisen eine große Elektronegativitätsdifferenz auf, weshalb Wasser ein sehr polares Molekül ist. Das Dipolmoment von Wasser liegt in einer ähnlichen Größenordnung zu dem der Flurane. Aufgrund dieses großen Dipolmoments sind mit anderen polaren Molekülen starke Wechselwirkungen zu erwarten. Wasser besitzt hingegen nur ein kleines Polarisierbarkeitsvolumen und einen kleinen kritischen Moleküldurchmesser. Dies lässt zu einem nur schwachen Dispersionswechselwirkungen und zum anderen eine sehr gute Porenzugänglichkeit erwarten. Zusätzlich ist Wasser in der Lage, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, welche als sehr starke Wechselwirkungen die Adsorption beeinflussen und zu einer Clusterbildung der Wassermoleküle führen können. [64, 67, 71, 75, 76]

Die Stoffwerte von Wasser sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Stoffdaten von Wasser [75, 76, 84]

	Siedepunkt	Dipolmoment	Kritischer Molekül-durchmesser	Polarisier-barkeits-volumen
Wasser H ₂ O	100,0 °C	1,86 D	0,27 nm	1,45·10 ⁻²⁴ cm ³

Das für die Adsorptionsversuche verwendete Wasser besitzt einen elektrischen Widerstand größer 18 MΩ und wurde vor Versuchsbeginn für mindestens acht Stunden mit Stickstoff entgast.

3.1.3 Kohlenwasserstoffe

Für die im nachfolgenden Kapitel vorgestellten kommerziellen Adsorbentien liegen bereits eine Vielzahl von Adsorptionsdaten vor. Bei neuartigen Adsorbentien, wie porösen Bornitriden, ist dies nicht der Fall. Um die Oberflächen- und Adsorptionseigenschaften dieser im Hinblick auf komplexere Anwendungsfelder wie das der Adsorption von fluorierten Ethern bewerten zu können, ist es sinnvoll, zuerst gut verstandene Adsorptive zu analysieren. Hierzu wurden Propan (99,5 %, Air Liquide), Propanal (99+%, Acros Organics), Aceton (100 %, VWR), Hexan (99,3 %, VWR) und Toluol (100 %, VWR) ausgewählt. Die Stoffdaten dieser Adsorptive sind in Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 5: Stoffdaten von Propan, Propanal, Aceton, Hexan und Toluol [85–89]

	Dampfdruck (25 °C)	Dipolmoment	Kritischer Molekül-durchmesser	Polarisier-barkeits-volumen
Propan C ₃ H ₈	9776 mbar	0,08 D	0,43 nm	6,29·10 ⁻²⁴ cm ³
Propanal C ₃ H ₆ O	423 mbar	2,72 D	0,42 nm	6,50·10 ⁻²⁴ cm ³
Aceton C ₃ H ₆ O	308 mbar	3,44 D	0,42 nm	6,33·10 ⁻²⁴ cm ³
Hexan C ₆ H ₁₄	202 mbar	0,08 D	0,43 nm	11,90·10 ⁻²⁴ cm ³
Toluol C ₇ H ₈	38 mbar	0,38 D	0,59 nm	12,30·10 ⁻²⁴ cm ³

Propan und Hexan sind unpolare Alkane, welche es erlauben, Dispersionswechselwirkungen und deren Stärke zu beurteilen. Propanal und Aceton sind zunehmend polarere Moleküle,

weshalb diese zur Beurteilung von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen verwendet werden können. Toluol ist ein Aromat und ermöglicht somit die Analyse von π - π -Wechselwirkungen.

3.2 Adsorbentien

Adsorbentien sind hochporöse Materialien mit großer innerer Oberfläche und Porenweiten im Bereich weniger Nanometer. Zur Einteilung der Porengrößen in die Gruppen Mikroporen, Mesoporen und Makroporen werden nach IUPAC die in Tabelle 6 angegebenen Bereiche verwendet [48].

Tabelle 6: Einteilung der Porenarten nach IUPAC [90]

Porenart	Durchmesser
Mikroporen	$d < 2 \text{ nm}$
Mesoporen	$2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$
Makroporen	$d > 50 \text{ nm}$

Technische Adsorbentien lassen sich unterteilen in kohlenstoffhaltige, oxidische und polymere Adsorbentien [48]. Diese Materialien können sich stark in den physikalischen, mechanischen, oberflächenchemischen und adsorptiven Eigenschaften unterscheiden [48]. Zur Charakterisierung der Adsorbenseigenschaften werden folglich eine Vielzahl von Methoden verwendet. Für eine ausführliche Übersicht sei hier auf die Literatur verwiesen [91].

Zur Bestimmung der strukturellen Eigenschaften der untersuchten Adsorbentien wurden Stickstoffisothermen bei 77 K oder Argonisothermen bei 87 K vermessen. Es wurde ein autosorb iQ3 (Quantachrome Instruments, Boynton Beach, Florida) verwendet. Vor jeder Messung wurden die Proben bei 150 °C im Vakuum für sechs Stunden konditioniert. Bei einem anschließenden Druckanstieg kleiner $25 \text{ mtorr min}^{-1}$ wurde die Konditionierung als abgeschlossen betrachtet. Die BET-Oberfläche [54] wurde nach DIN ISO 9277 [92] und die Mikroporenoberfläche sowie das -volumen mit der t-plot Methode von Lippens und De Boer [93] nach DIN 66135 [94] bestimmt. Porengrößenverteilungen wurden, wenn nicht anders angegeben, mittels QSDFT für den Adsorptionsast ausgewertet. Bei Aktivkohlen und Bornitriden wurde ein Modell für kohlenstoffhaltige Materialien mit Schlitz- und Zylinderporen gewählt. Das Gesamtporenvolumen wurde mithilfe der Regel von Gurvich bestimmt [95].

Zur Untersuchung der Kristallinität von neuartigen porösen Bornitriden wurden XRD-Spektren vermessen. Es wurde ein STOE STADIP Gerät (STOE & Cie GmbH, Darmstadt) verwendet. $\text{CuK}\alpha$ (40 kV, 40 mA) Strahlung und ein Mythen 1K Detektor (DECTRIS) wurden im Tandem verwendet und eine Schrittweite von $0,2^\circ 2\theta \text{ s}^{-1}$ vorgegeben.

3.2.1 Aktivkohlen

Aktivkohlen sind hochporöse kohlenstoffhaltige Adsorbentien. Grundsätzlich lassen sich alle kohlenstoffhaltigen Materialien zu Aktivkohlen verarbeiten, wobei je nach Ausgangsmaterial, Verkohlungs- und Aktivierungsbedingungen stark unterschiedliche Eigenschaften eingestellt werden können. Bei der Aktivierung wird zwischen der (Wasser-)Dampfaktivierung und der chemischen Aktivierung unterschieden. Da alle in dieser Arbeit verwendeten Aktivkohlen mittels Wasserdampfaktivierung hergestellt wurden, wird im Folgenden nur diese Aktivierung genauer beschrieben und auf eine Beschreibung der chemischen Aktivierung verzichtet. Die Herstellung von Aktivkohlen durch Dampfaktivierung erfolgt in der Regel in zwei Schritten. Zuerst muss das Ausgangsmaterial verkohlt werden, anschließend folgt die Aktivierung. Die Verkohlung des Ausgangsmaterials findet in der Regel in inerter Atmosphäre bei Temperaturen unterhalb von 800 °C statt. Hierbei werden Heteroatome wie Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff gasförmig ausgetragen und der verbleibende Kohlenstoff ordnet sich in Ebenen, bestehend aus aromatischen Sechseckringen, an. Diese Ebenen sind nicht wie im Graphit ideal zueinander angeordnet, sondern verschachtelt und unregelmäßig. Aus diesen Fehlstellen resultiert die Porenstruktur der Adsorbentien. Nach der Verkohlung verbleiben innerhalb des Materials teerartige Rückstände und ungeordnete Kohlenstoffrückstände, weshalb das Material aktiviert werden muss. Bei der Aktivierung werden gezielt Teile der Kohlenstoffstruktur oxidiert und so eine große innere Oberfläche erzeugt. Typische Aktivierungsbedingungen sind 800 bis 900 °C in Luft, CO₂ oder Wasserdampf Atmosphäre. [62]

Die überwiegend kohlenstoffhaltige Oberfläche von Aktivkohlen ist hydrophob und eignet sich gut für die Adsorption von unpolaren Molekülen [48]. Aktivkohlen werden in der Flüssig- und der Gasphase eingesetzt und sind dabei im Vergleich zu den übrigen Adsorbentien relativ preisgünstig [48]. Durch das Einbringen von sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen, siehe Abbildung 15, können polare Oberflächengruppen erzeugt werden, sodass auch mit polaren Molekülen starke Wechselwirkungen erzielt werden können [96].

Für diese Arbeit wurden die beiden kommerziellen Aktivkohlen D47/3-Extra und C40/4-Extra, im Folgenden als D47 und C40 bezeichnet, der CarboTech AC GmbH (Essen, Deutschland) verwendet. Hierbei handelt es sich um wasserdampfaktivierte Aktivkohlen auf Steinkohlebasis. C40 ist höher aktiviert und ist tendenziell mesoporöser. Beide Kohlen besitzen eine große innere Oberfläche von über 1000 m² g⁻¹. Die mittels QSDFT (Adsorption, schlitz- und zylinderförmige Poren) aus der Stickstoffsorption bei 77 K berechneten Porengrößenverteilungen sind in Abbildung 16 dargestellt. Die D47 weist, mit einem Großteil der Poren im Bereich von 0,6 bis 2 nm und einem kleineren Anteil zwischen 2 bis 3 nm, eine fast ausschließlich mikroporöse Struktur auf. Die C40 besitzt zwei Peaks im Mikroporenbereich mit etwas größeren Weiten von 0,7 bis 2 nm und im Bereich kleiner Mesoporen zwischen 3 bis 6 nm. Aus Quecksilber-

Porosimetriemessungen ist zudem bekannt, dass beide Kohlen über einen großen Anteil an Makroporen für den Stofftransport verfügen.

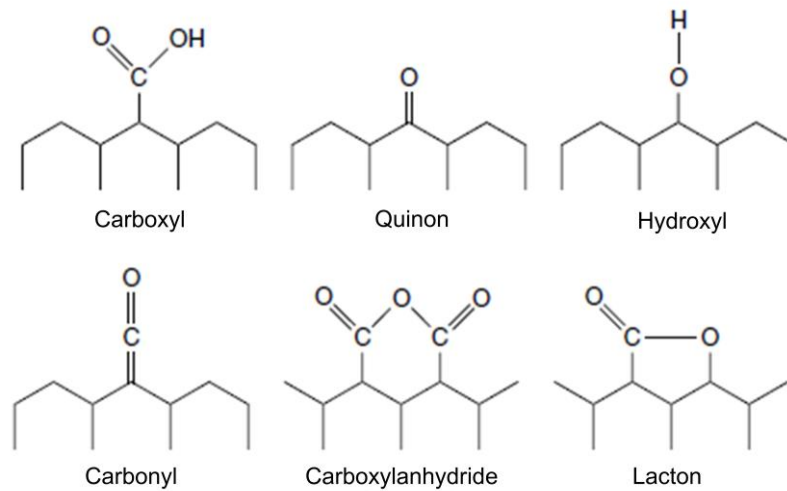


Abbildung 15: Sauerstoffhaltige Oberflächengruppen an Aktivkohlen in Anlehnung an [96]

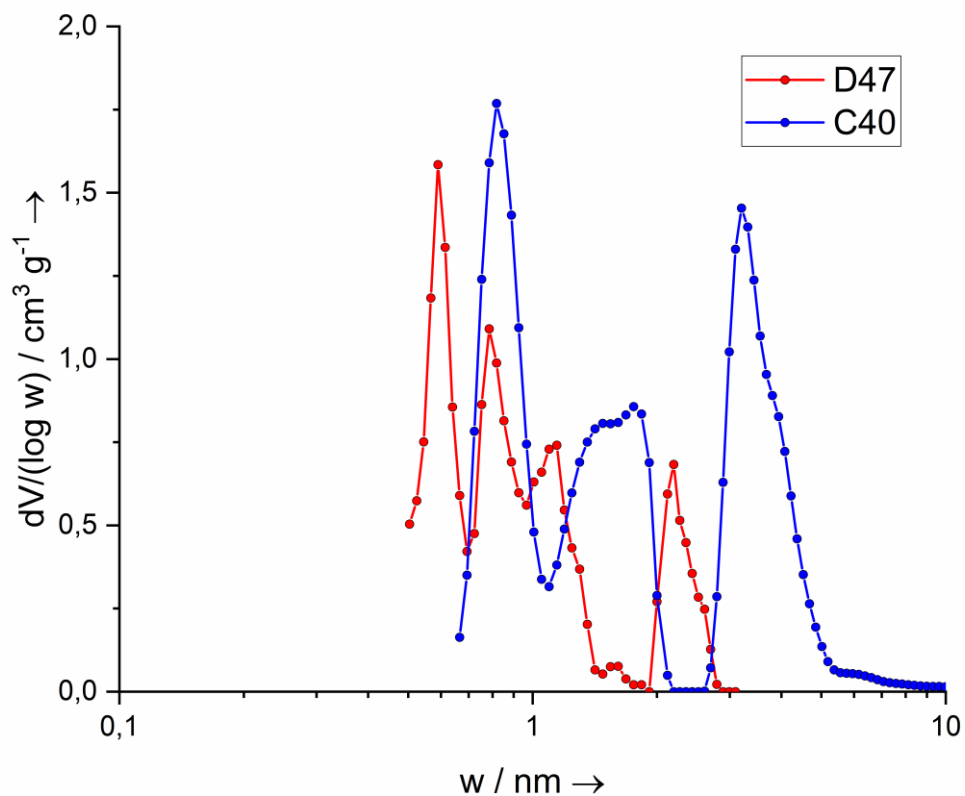


Abbildung 16: Porengrößenverteilung der Aktivkohlen D47 (rot) und C40 (blau)

Die BET-Oberfläche sowie das Gesamt- und Mikroporenvolumen sind in Tabelle 7 angegeben. Die BET-Oberfläche der D47 ist um 15% kleiner als die der C40. Der größte Anteil der Poren der D47 ist kleiner 2 nm, es handelt sich somit um eine mikroporöse Aktivkohle.

Tabelle 7: BET-Oberfläche und spezifische Volumina der Aktivkohlen D47 und C40

	BET-Oberfläche	Gesamtporenvolumen	Mikroporenvolumen
D47	1000 m ² g ⁻¹	0,60 cm ³ g ⁻¹	0,52 cm ³ g ⁻¹
C40	1200 m ² g ⁻¹	0,69 cm ³ g ⁻¹	0,47 cm ³ g ⁻¹

Eine Elementaranalyse hat für die D47 Massenanteile von 88,9 % C, 0,6 % H und 5,7 % O und für die C40 86,5 % C, 0,61 % H und 3,45 % O ergeben. Der geringe prozentuale Anteil an Sauerstoff und Wasserstoff zeigt eine unpolare Oberfläche an. Da die in der Elementaranalyse detektierten Elemente aber nicht zwingenderweise in der zugänglichen Porenoberfläche lokalisiert sind, ist eine weitere Untersuchung notwendig. Zur genaueren Beurteilung der Polarität der Oberfläche von Aktivkohlen ist es notwendig, Anzahl und Art der vorhandenen Oberflächengruppen zu kennen. Eine Methode, diese zu bestimmen, ist die Boehm-Titration [91]. In diesem Messverfahren werden die polaren Oberflächengruppen durch die Hinzugabe von unterschiedlich starken Basen neutralisiert und so deren Anzahl bestimmt. Verschiedene Basen sind dabei spezifischen Oberflächengruppen zugeordnet, beispielsweise kann mit Natriumhydrogencarbonat nur die Carboxylgruppe neutralisiert werden [91]. In Abbildung 17 sind die Ergebnisse der Boehm-Titration an den zwei verwendeten Aktivkohlen dargestellt. Der experimentelle Fehler, bestimmt aus Wiederholungsmessungen, liegt bei 8 bis 10 % und es sind keine Carboxylgruppen dargestellt, da für diese ein negativer Verbrauch von NaHCO₃ aufgrund von basischen Ascheanteilen ermittelt wurde [87]. Die geringen Massenanteile von O und H spiegeln sich auch in den Ergebnissen der Boehm-Titration [91], mit der die Anzahl an sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen quantitativ bestimmt werden kann, wieder. Wie in Abbildung 17 zu sehen, sind die Anzahl und Art der Oberflächengruppen für beide Aktivkohlen normiert auf die spezifische Oberfläche vergleichbar, wobei D47 mehr Oberflächengruppen aufweist als C40. Im Vergleich mit den von Muthmann et al. [87] für unpolare Aktivkohlen publizierten Werten wurden weniger Carbonyl, ähnlich viele Phenol und eine leicht höhere Anzahl an Lacton-/Lactolgruppen gefunden. Die Aktivkohlen D47 und C40 sind beide unpolar.

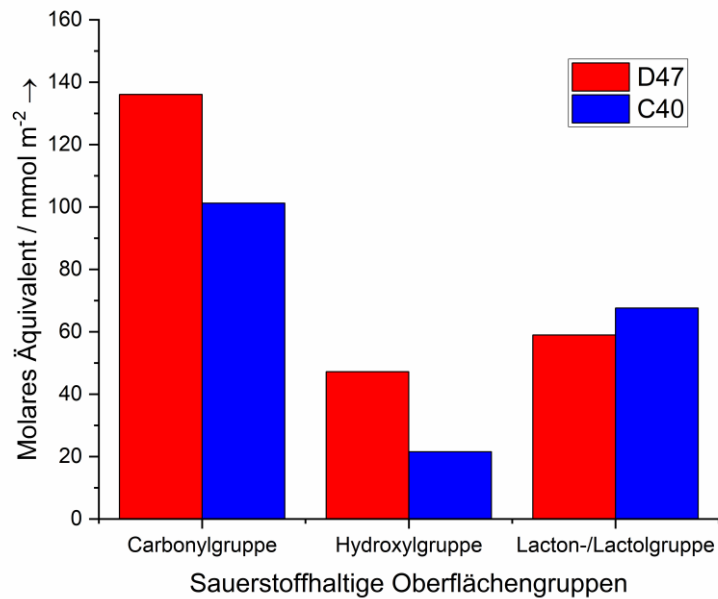


Abbildung 17: Ergebnisse der Boehm-Titration der Aktivkohlen D47 (rot) und C40 (blau)

3.2.2 MFI-Zeolithe

Zeolithe sind natürliche oder synthetische kristalline Alumosilikate mit der Summenformel



wobei x und y ganze Zahlen größer oder gleich Eins, n die Valenz des Kations M und z die Anzahl der Wassermoleküle innerhalb des Käfigs darstellt [96]. Tetraeder aus Silizium- und Aluminiumoxid bilden die Primärbausteine der Zeolithe, wobei diese sich untereinander ein Sauerstoffatom teilen. Diese Primärbausteine können in einer Vielzahl von Kombinationen zu sekundären und tertiären Baueinheiten zusammengefügt werden, welche die Gerüststruktur des Zeolithen bilden [48, 96]. Theoretisch können auf diese Weise über 800 verschiedene Gerüststrukturen gebildet werden [96]. Das Modul beschreibt das Verhältnis von SiO_2 zu Al_2O_3 innerhalb des Zeolithen und darf nicht kleiner eins sein [48, 96]. Um die negative Ladung der aluminiumhaltigen Tetraeder auszugleichen, befinden sich innerhalb der Gitterstrukturen frei bewegliche Kationen. Da die Porendurchmesser der Zeolithen aufgrund der kristallinen Strukturen gut einstellbar sind, werden Zeolithe häufig zur sterischen Stofftrennung eingesetzt. Hierzu werden Porendurchmesser kleiner oder gleich des kritischen Durchmessers des Adsorptivs gewählt. Ein weiteres Anwendungsfeld ist die Verwendung als heterogene Katalysatoren.

In dieser Arbeit wurden zwei stark dealuminierte MFI-Zeolithe untersucht. Diese auch ZSM-5 genannten Zeolithe zeichnen sich durch eine aus elliptischen Tunneln aufgebaute Porenstruktur aus. In Abbildung 18 (a) sind die geraden Zehnringtunnel dargestellt. In

Abbildung 18 (b) wurde der Zeolith um 90° gedreht und die zickzackförmigen, sinusoidalen, Zehringtunnel sind erkennbar.

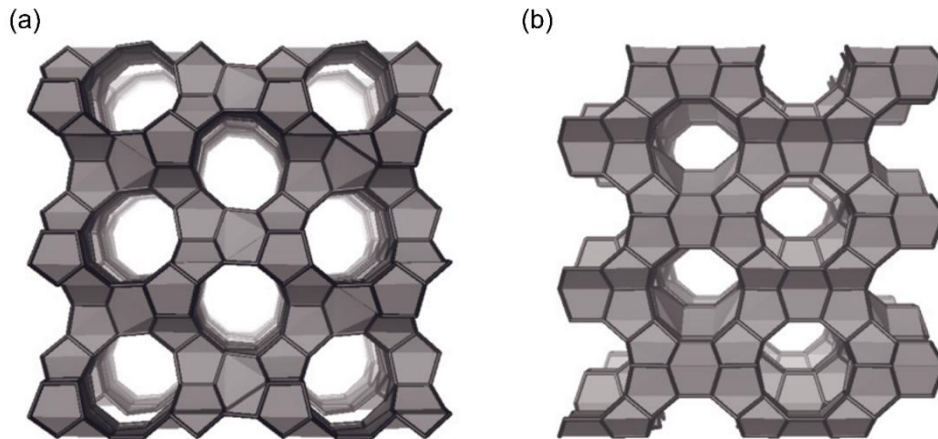


Abbildung 18: Draufsicht und um 90° gedrehte Ansicht eines MFI-Zeolithen, entnommen aus [84]

Die Verknüpfung dieser Tunnelsysteme zur Ausbildung der regelmäßigen Porenstruktur der MFI Zeolithe ist in Abbildung 19 gezeigt. In dieser Ansicht sind nur die Tunnel dargestellt und es ist gut erkennbar, dass die geraden Tunnel die Zickzacktunnel immer in deren Knickpunkten schneiden.

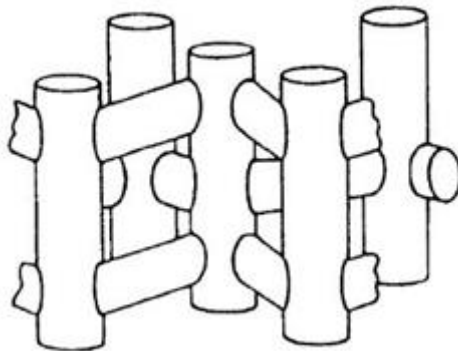


Abbildung 19: Tunnelstruktur eines MFI-Zeolithen, entnommen aus [97]

Die elliptischen, gerade verlaufenden Zehringporen haben eine Größe von $0,53 \times 0,56$ nm, die Zickzackporen werden mit $0,51 \times 0,55$ nm angegeben [84, 97]. Geometrische Berechnungen haben für eine Kugel in Diffusionsrichtung der geraden Tunnel einen maximalen Durchmesser von $0,47$ nm und für Zickzacktunnel $0,45$ nm ergeben [98]. Der größtmögliche einschließbare Durchmesser einer Kugel innerhalb der Kreuzung von geraden und Zickzacktunneln in der Zeolithstruktur beträgt $0,64$ nm [98].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die beiden MFI Zeolithe HCZP200E und HCZP800E (Clariant GmbH, Bitterfeld-Wolfen) ausgewählt. Beide Zeolithe sind stark dealuminiert, wobei das Modul beim HCZP200E etwa 250 und beim HCZP800E 1000 beträgt. Zur Formgebung wurde Siliziumdioxid als Binder eingesetzt. Die Ladungskompensation erfolgt über Wasserstoffkationen. Mittels Argonsorption wurde die in Abbildung 20 gezeigte Porengrößenverteilung (NLDFT, Adsorption, Oxidische Materialien/Zeolithe, zylindrische Poren) bestimmt. Diese deckt sich gut mit den zuvor gezeigten, theoretisch bestimmten Porengrößen. Der größte Anteil der Poren ist bei 0,5 bis 0,6 nm zu finden. Diese Poren stammen aus der Zeolithstruktur. Der Anteil Poren bei 0,9 nm ist auf die Schnittstellen zwischen geraden und zickzackartigen Poren zurückzuführen. Die sehr gute Übereinstimmung der Porengrößenverteilungen in diesen zwei Bereichen spricht dafür, dass das Zeolithgitter durch das unterschiedliche Modul beider Zeolithe nicht verändert wird. Die unterschiedlichen Verteilungen der Mesoporen sind auf Unterschiede im Bindermaterial zurückzuführen.

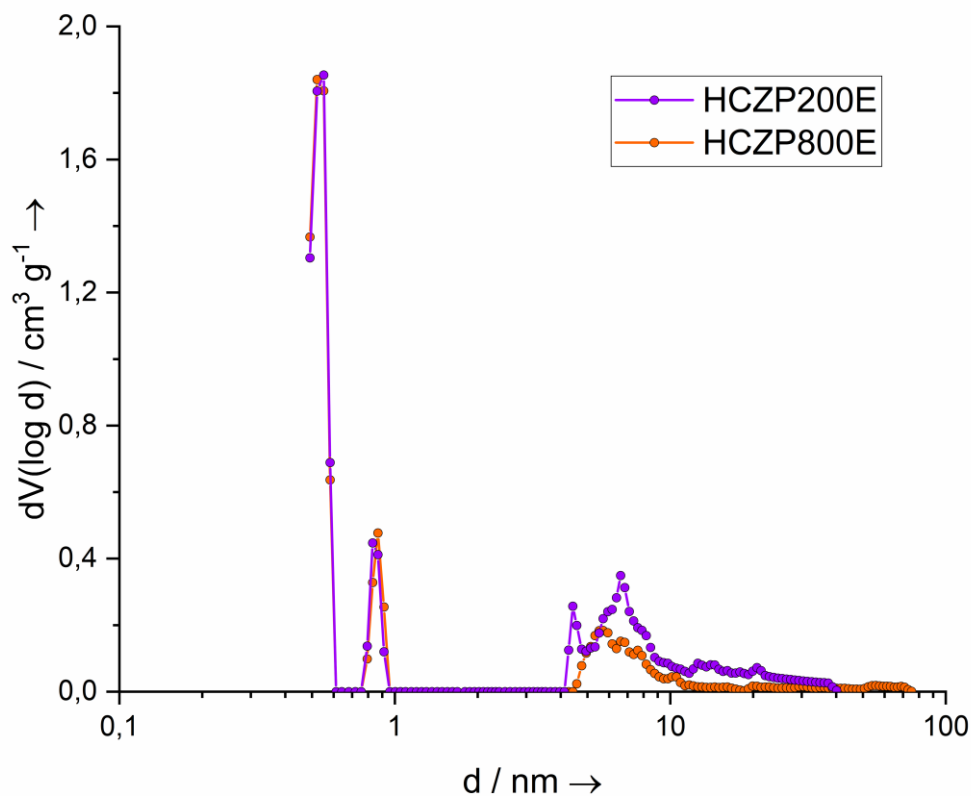


Abbildung 20: Porengrößenverteilung der MFI-Zeolithe HCZP200E (lila) und HCZP800E (orange)

In Tabelle 8 sind die Adsorbenseigenschaften BET-Oberfläche, Gesamtporenvolumen, Mikroporenvolumen und das Modul der Zeolithe gegeben. Das große Modul beider spricht für ein sehr unpolares Material, da durch den geringen Aluminiumanteil kaum negative Ladungen in der Gerüststruktur zu erwarten und kaum Kationen vorhanden sind.

Tabelle 8: BET-Oberfläche, Gesamtporenvolumen, Mikroporenvolumen und Modul der Zeolithe HCZP200E und HCZP800E

	BET-Oberfläche	Gesamt- porenvolumen	Mikroporen- volumen	Modul
HCZP200E	366 m ² g ⁻¹	0,23 cm ³ g ⁻¹	0,10 cm ³ g ⁻¹	250
HCZP800E	343 m ² g ⁻¹	0,17 cm ³ g ⁻¹	0,10 cm ³ g ⁻¹	1000

Die unterschiedlichen BET-Oberflächen sowie Gesamtporenvolumina können auf Unterschiede im Bindermaterial zurückgeführt werden. Das für beide Zeolithe identische Mikroporenvolumen zeigt, wie bereits zuvor erwähnt, dass die Zeolithstruktur durch die unterschiedlichen Module nicht signifikant verändert wurde.

3.2.3 Poröse Bornitride

Im Rahmen dieser Promotion wurden erstmalig poröse Bornitride auf ihre Eignung als technische Adsorbentien hin untersucht. In der Suche nach neuen Adsorbentien ist in den letzten Jahren hexagonales Bornitrid immer weiter in den Fokus gerückt. Dieses aus Bor und Stickstoff gebildete Material ordnet sich dreidimensional analog zu Graphit an. Es bilden sich gestapelte Ebenen in AA'-Stapelung, sodass alternierend über jedem Boratom der Ebene A ein Stickstoffatom der Ebene A' angeordnet ist. Die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Bor und Stickstoff führt dabei zu einem sehr stabilen Material mit geordneter Kristallstruktur. Rein hexagonales Bornitrid ist sehr gut chemisch-, mechanisch- und temperaturbeständig, besitzt aber keine Poren. Werden die Bor- und Stickstoffebenen, wie weiter oben für Aktivkohle beschrieben, verschachtelt, verschränkt und mit Fehlstellen versehen, bildet sich turbostratisches Bornitrid mit einer großen inneren Porosität. Geht die Ordnung der Ebenen vollständig verloren, bildet sich amorphes Bornitrid. In Abbildung 21 ist turbostratisches Bornitrid links und amorphes Bornitrid rechts schematisch dargestellt. Die Fehlstellen innerhalb des Materials stellen mögliche Schwachstellen dar. Aus technischer Sicht ist insbesondere die Wasserstabilität dieser Materialien von großem Interesse und muss untersucht werden.

Es gibt verschiedene Synthesewege zur Herstellung poröser Bornitride. Es können templatfreie und templatbasierte Synthesewege genutzt werden. Die Auswahl der Stickstoff- und Borquellen umfasst zudem eine Vielzahl verschiedener Prekursoren. Häufig werden Harnstoff oder Melamin in fester Form als Stickstoffprekursoren und Boroxid oder Borsäure als Borprekursor verwendet. [99–104]

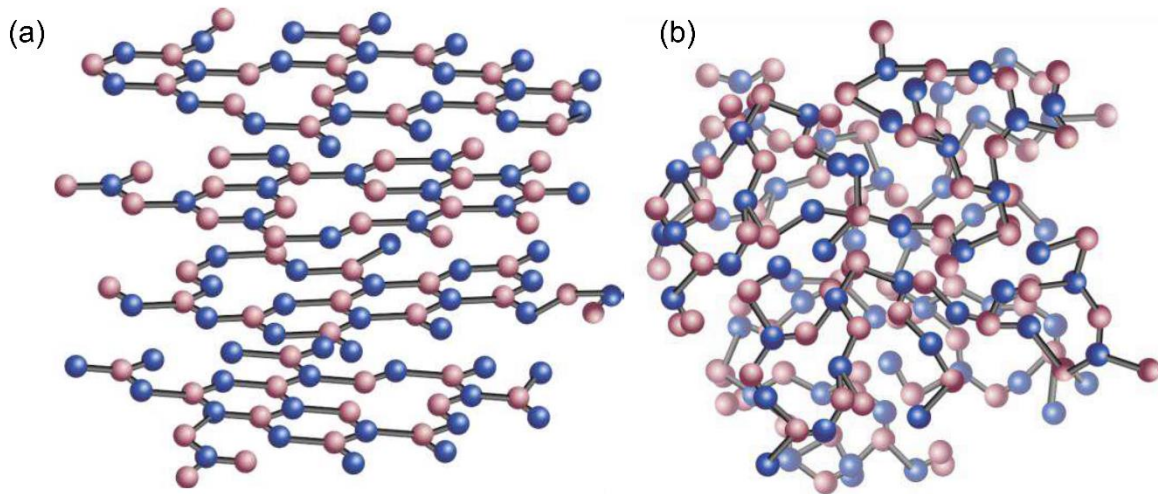


Abbildung 21: Turbostratisches (a) und amorphes (b) Bornitrid, Abbildung entnommen aus [105]

In dieser Arbeit wurden zwei Bornitride untersucht. Das Referenzmaterial BN-meso wurde nach der von Jähnichen et al. [99] und Hojak et al. [106] vorgestellten Methode am Institut für Technische Chemie der Universität Leipzig synthetisiert. Es wurde eine templatfreie Synthese gewählt, bei welcher Harnstoff (Alfa Aesar, 98+%) und Boroxid (VWR Chemicals, 99+%) als Prekursoren in einem molaren Verhältnis von 3:1 eingesetzt werden. Diese werden in einer Kugelmühle PM 100 (Retsch GmbH, Haan) mit 450 Umdrehungen pro Minute für fünf Minuten miteinander homogenisiert. Anschließend wird die Prekursorenmischung in ein Aluminiumschiffchen überführt und in einem Rohrfen ROC 50/610/14 (Thermconcept GmbH, Bremen) in Stickstoffatmosphäre erhitzt. Der verwendete Stickstoffstrom von 80 l h^{-1} besitzt eine Reinheit von 5.0. Es werden zwei Temperaturplateaus angefahren, zwischen denen jeweils eine Heizrate von 5 K min^{-1} eingestellt wird. Zuerst findet eine Vortemperierung bei 200 °C für zwei Stunden statt. Anschließend wird das Material weiter aufgeheizt und bei 1300 °C für vier Stunden pyrolysiert. Nach der Abkühlung auf Raumtemperatur liegt ein weißes, poröses Pulver vor. Dieses Bornitrid wird im Folgenden als BN-meso bezeichnet. [99]

Die Probe BN-meso wurde weiterhin einem zusätzlichen Modifikationsschritt unterzogen. BN-meso wurde in einmolarer Salzsäure für eine Woche in einem gerührten PP-Becher geätzt. Anschließend wurde die Probe mit VE-Wasser gewaschen und abfiltriert. Eventuelle Syntheserückstände wie nicht abreagierte Edukte, Kohlenstoffe und überschüssiges Boroxid sollen durch diese Nachbehandlung ausgewaschen werden. Diese Probe wird im Weiteren als BN-meso-Leach bezeichnet. [106]

Die Porengrößenverteilungen beider Materialien sind in Abbildung 22 dargestellt und zeigen eine trimodale Verteilung mit Maxima bei 1, 4 und 14 nm. Es handelt sich bei beiden Materialien um überwiegend mesoporöse Adsorbentien mit nur einem geringen Anteil an Mikroporen kleiner 14 respektive 6 %. BN-meso-Leach zeigt über nahezu den gesamten Porengrößenbereich ein höheres differentielles Volumen als das BN-meso. Lediglich für Poren

größer als etwa 14 nm weist das BN-meso ein höheres differentielles Volumen auf. Die in Tabelle 9 zusammengefassten spezifischen Oberflächen und -volumina der beiden Adsorbentien bestätigen die Aussage der Porengrößenverteilung, es handelt sich um stark mesoporöse Materialien. Auffallend an BN-meso-Leach ist, dass sich sowohl das Mikroporenvolumen als auch das Gesamtporenvolumen vergrößert haben, die Porengrößen, vgl. mit Abbildung 22, jedoch unverändert geblieben sind. Es wurde hierbei vermutlich nur der amorphe Anteil des Materials chemisch angegriffen und ausgewaschen, wodurch weitere Poren mit turbostratischer oder kristalliner Struktur zugänglich wurden.

Tabelle 9: BET-Oberfläche und spezifische Volumina der Bornitride BN-meso und BN-meso-Leach

	BET-Oberfläche	Gesamtporenvolumen	Mikroporenvolumen
BN-meso	214 m ² g ⁻¹	0,51 cm ³ g ⁻¹	0,03 cm ³ g ⁻¹
BN-meso-Leach	366 m ² g ⁻¹	0,60 cm ³ g ⁻¹	0,08 cm ³ g ⁻¹

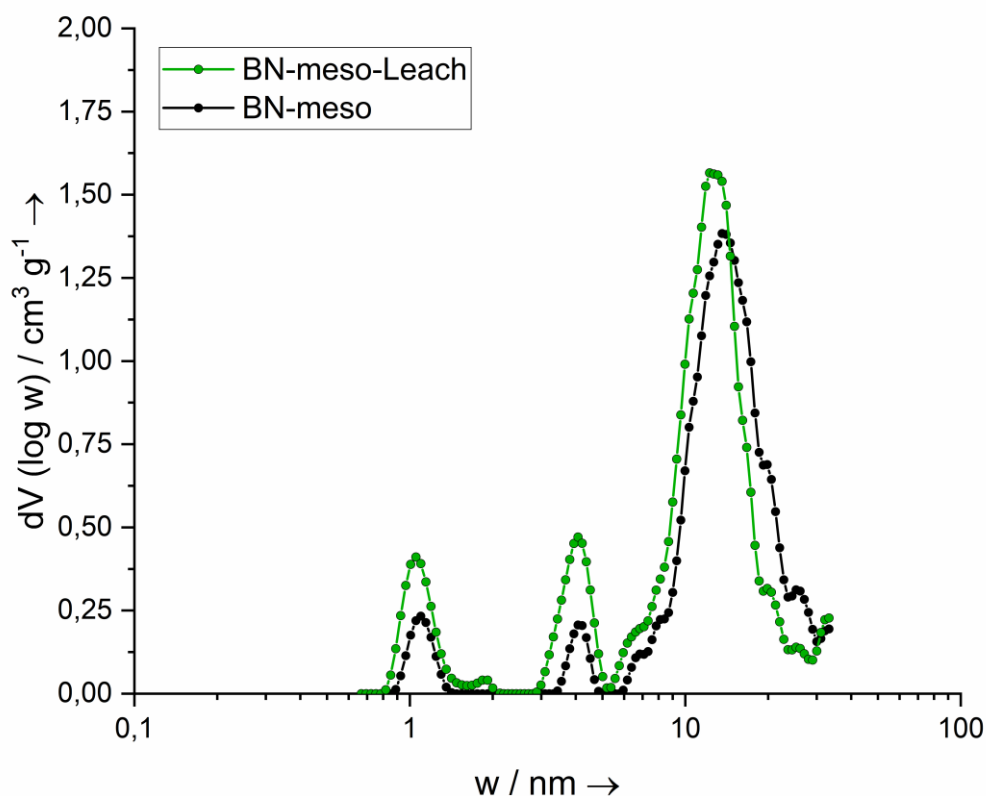


Abbildung 22: Porengrößenverteilung von BN-meso (schwarz) und BN-meso-Leach (grün)

In Abbildung 23 sind die Röntgendiffraktogramme beider Materialien dargestellt. Der Verlauf beider zeigt im Bereich von $2\theta=10^\circ$ einen starken Abfall. Dies deutet, ebenso wie das starke Rauschen der Messsignale, auf einen großen amorphen Anteil innerhalb der Struktur der Materialien hin. Bei $2\theta=26^\circ$ und $2\theta=43^\circ$ sind für kristallines, hexagonales BN charakteristische

Peaks sichtbar [99, 107, 108]. Es ist gut zu erkennen, dass sich die Kristallinität durch das Leaching nicht verschlechtert hat und somit hauptsächlich der amorphe Teil des Materials angegriffen und ausgewaschen wurde. Für beide Bornitride wurde mittels XPS ein Sauerstoffmassenanteil von unter 3 % bestimmt.

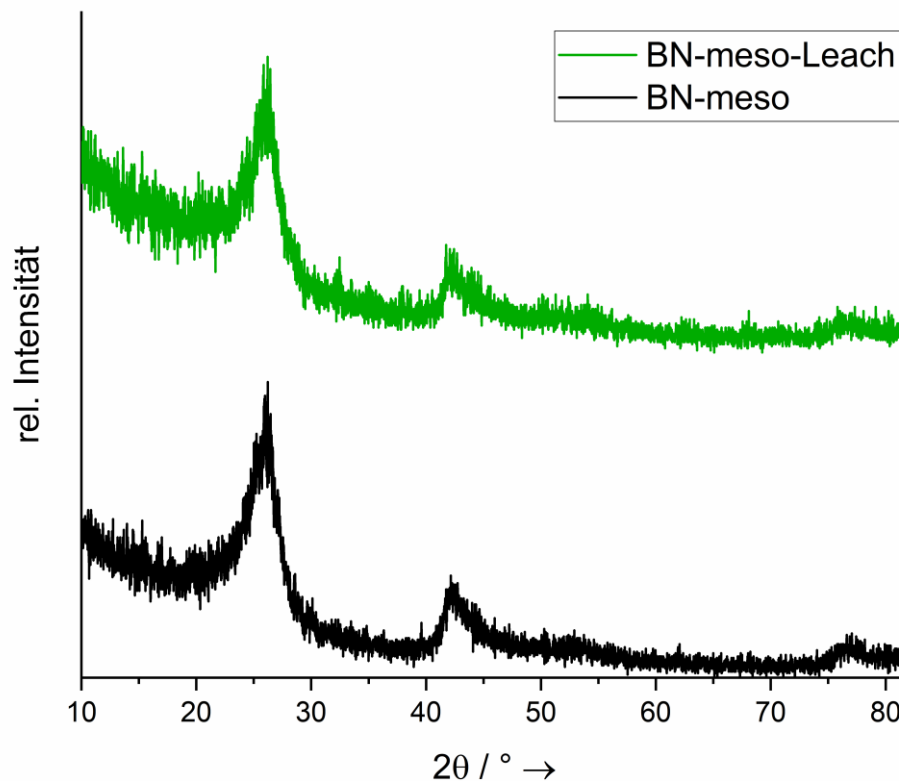


Abbildung 23: Röntgendiffraktogramm von BN-meso (schwarz) und BN-meso-Leach (grün)

Vor jedem Adsorptionsversuch muss das Adsorbens konditioniert werden, um eventuelle Vorbelastung von der Oberfläche zu entfernen. Bei konventionellen Adsorbentien wie Aktivkohlen und Zeolithen beruhen die Konditionierungsbedingungen auf Herstellerangaben und Erfahrungswerten. Für poröse Bornitride wurde eine Studie durchgeführt, bei der 150 °C und 300 °C als mögliche Konditionierungstemperatur gewählt wurden. Hierbei konnte anhand der Stickstoffsorption der Materialien vor und nach der Konditionierung kein Unterschied festgestellt werden. Um konsistent zur Vorbehandlung bei Aktivkohlen zu bleiben und im Hinblick auf mögliche technische Anwendungen einen minimalen Energieeintrag einzusetzen, wurde 150 °C als Konditionierungstemperatur gewählt.

3.3 Experimenteller Aufbau

Der für diese Arbeit verwendete experimentelle Aufbau wurde schon für zwei vorhergehende Promotionsarbeiten am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik benutzt [34, 35, 44, 72, 109]. Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit wurden einige Modifikationen vorgenommen und die Güte der experimentellen Ergebnisse signifikant verbessert. Ein Foto der Versuchsanlage ist in Abbildung 24 zu sehen.



Abbildung 24: Foto der Versuchsanlage

Die verbauten Geräte und Messinstrumente sind in Tabelle 10 aufgelistet.

3.3.1 Magnetschwebewaagen

Das Herzstück der Versuchsanlage bilden zwei Magnetschwebewaagen, kurz MSW, (Rubotherm, Bochum). Diese Messgeräte, zu sehen in Abbildung 24 rechts, sind in der Lage, über einen beliebig langen Zeitraum die Massenänderung einer Probe zu vermessen. Dank der vollständigen Einhausung sind Untersuchungen mit aggressiven und toxischen Stoffen möglich. Der schematische Aufbau einer solchen Waage ist in Abbildung 25 gezeigt. Der Name dieser Messgeräte resultiert aus dem permanenten Schwebezustand, in welchem sich der Probenträger befindet. Die Position des Probenträgers wird innerhalb des gekapselten Gehäuses über einen Sensor (Sensorkern und Sensorspule) erfasst. Innerhalb des Gehäuses befindet sich ein Permanentmagnet und außerhalb des Gehäuses ein Elektromagnet. Die elektromagnetische Kupplung ermöglicht die Regelung der Position des Probenträgers. Der über den Elektromagneten geleitete Strom kann variiert und so die Position des Trägers verändert werden. Die Massenänderung der Probe wird mithilfe einer konventionellen Laborwaage erfasst, diese ist mechanisch nur mit dem Elektromagneten verbunden, wodurch ein abdichtender Durchbruch durch das Gehäuse entfällt. Ein weiterer Vorteil dieses Messprinzips ist die Möglichkeit, die Messlast während einer laufenden Messung abzusetzen und die Waage neu zu kalibrieren. Wird die Messlastkopplung so weit heruntergefahren, dass

diese im Gehäuse aufsitzt, wird nur noch die Masse des Permanentmagneten, des Sensor-kerns und der oberen Hälfte des Probenträgers erfasst. Diese bleibt unabhängig von den sonstigen Versuchsbedingungen konstant und kann dann genutzt werden, den zeitlichen Messfehler des Waagensignals zu bestimmen und das Messergebnis dahingehend zu bereinigen.

Tabelle 10: Auflistung der verbauten Geräte und Messinstrumente

Bezeichnung	Gerät	Hersteller
MFC 1	SLA5850	Brooks Instrument
MFC 2	F-201CV	Bronkhorst
MFC 3	SLA5850	Brooks Instrument
MFC 4	SLA5850	Brooks Instrument
MFC 5	F-201CV	Bronkhorst
FID	2010T	Testa
Druckregler	RVC 300	Pfeiffer Vacuum
Druckmessumformer	CMR 374	Pfeiffer Vacuum
Druckregelventil	EVR 116	Pfeiffer Vacuum
Kühlfinger	KFL 29-NW25-A	KGW Isotherm
Vakuumpumpe	ACP 15	Pfeiffer Vacuum
Thermostat MSW 1	FP 50	Julabo
Thermostat MSW 2	F25	Julabo
Thermostat Befeuchter	F32	Julabo

In der verwendeten Versuchsanlage sind zwei solcher Magnetschwebewaagen verbaut. Diese sind mit elektrischen Heizungen und Thermostaten zur Temperaturregelung versehen. Die minimalen und maximalen Betriebstemperaturen der zur Temperierung verwendeten Thermostate sind in Tabelle 11 aufgeführt. In der ersten Magnetschwebewaage diffundiert das Adsorptiv in den Trägergasstrom. Hierzu wird das flüssige Adsorptiv in ein Kapillarröhrchen gefüllt und die Waage auf eine definierte Temperatur eingestellt. Bei definierter Temperatur

kann so für jedes Adsorptiv in einer Diffusionsstrommessungen der Adsorptivdiffusionsstrom bestimmt werden. Ein solches Kapillarröhrchen ist in Abbildung 26 (links) zu sehen.

Tabelle 11: Temperaturbereiche und Thermostate der Magnetschwebewaagen

	T_{\min}	T_{\max}	Thermostat
Magnetschwebewaage 1 (Diffusion)	-50 °C	100 °C	Julabo FP 50
Magnetschwebewaage 2 (Adsorption)	0 °C	400 °C	Julabo F 25

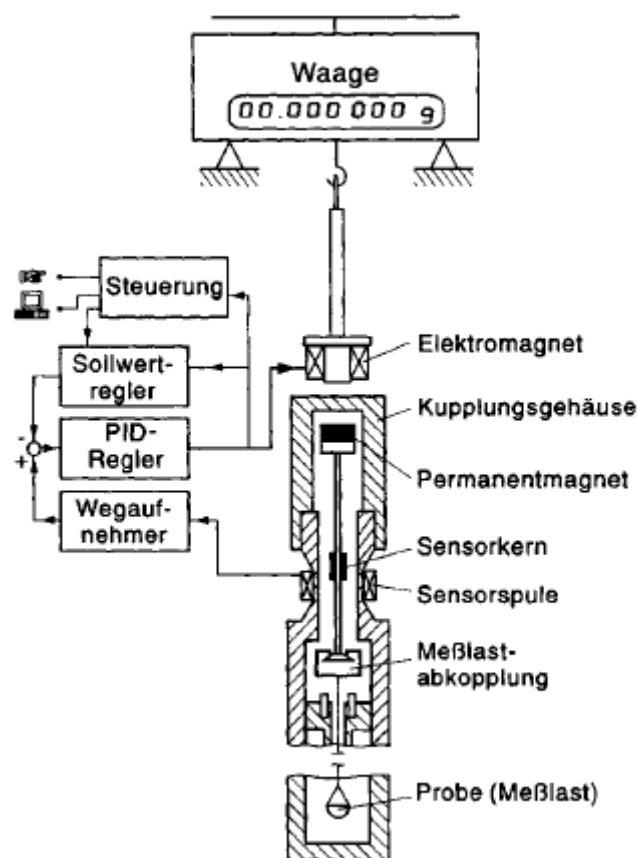


Abbildung 25: Funktionsprinzip einer Magnetschwebewaage, entnommen aus [110]

Die Adsorption wird in einer zweiten Magnetschwebewaage vermessen. In dieser ist ein schalenförmiger Probenträger eingehängt. Vor jedem Versuch wird auf diesem die Adsorbensprobe platziert. Dank des gekoppelten Aufbaus und der Möglichkeit, die Waage vor und während des Versuchs mit Stickstoff zu spülen, kann die Konditionierung des Adsorbens direkt in der Messapparatur durchgeführt werden. Ein Transport mit dem Risiko einer erneuten Kontamination der Probe entfällt. Der in die Versuchsanlage eingehängte Probenträger ist in Abbildung 26 (rechts) gezeigt.

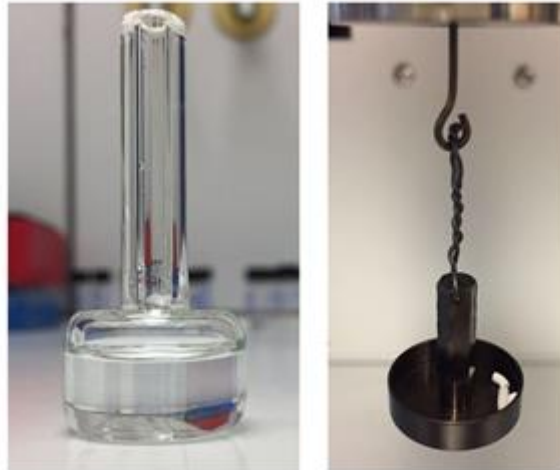


Abbildung 26: Diffusionsröhrchen (links) und Probenträger (rechts) der Magnetschwebewaage

3.3.2 Flammenionisationsdetektor

Mit den im vorherigen Kapitel vorgestellten Magnetschwebewaagen kann nur die Massenänderung einer Adsorbensprobe erfasst werden. Ist nur ein Adsorptiv in der Gasphase vorhanden und kann eine Koadsorption des Trägergases ausgeschlossen werden, entspricht die Massenänderung der adsorbierten Menge und somit der Beladung. Sollen aber Gemische mit mehreren adsorbierenden Komponenten analysiert werden, lässt sich nur die gesamte Massenänderung erfassen, jedoch ohne Zuordnung der Einzelbeladungen der jeweiligen Komponenten. Für binäre Gemische ist eine Lösung dieses Problems die zusätzliche Auswertung des zeitlichen Verlaufs der Gasphasenkonzentration während der Adsorption. Aus der zeitlichen Änderung der Adsorptivkonzentration einer Komponente kann die adsorbierte Menge berechnet werden. Wird diese adsorbierte Menge von der Gesamtmenge, die aus der gravimetrischen Massenänderung bestimmt wird, subtrahiert, kann die adsorbierte Menge der zweiten Komponente berechnet werden. Dieses Verfahren kann immer dann angewendet werden, wenn die Adsorptive und das Messgerät zur Bestimmung der Gasphasenkonzentration so gewählt werden, dass nur eine Komponente detektiert wird. In den Arbeiten von Ortmann [109], Martens et al. [111], Bucher [72] und Bucher et al. [44] wurde zu diesem Zweck ein Gaschromatograph-Massenspektrometer GCMS-QP2010 Ultra (Shimadzu, Duisburg) verwendet. Dieses besitzt den Vorteil, unabhängig von der Art des verwendeten Adsorptivs die Gasphasenkonzentration messen zu können. Allerdings weist das Messgerät mehrere Nachteile auf. Zum einen ist für eine quantitative Konzentrationsmessung mittels GC-MS eine Kalibration für die jeweilige Spezies notwendig. Da es nicht praktikabel ist, für jedes Adsorptiv mehrere Prüfgase mit bekannter Konzentration anzuschaffen, wurde die Gasdosierstrecke der Versuchsanlage zur Kalibration des GC-MS verwendet. Die Genauigkeit dieser Kalibration ist geringer als die Genauigkeit bei der Verwendung von Prüfgasen. Die Messgenauigkeit des GC-MS nimmt zudem verschleißbedingt während einer Messung stark ab und das Filament innerhalb des Geräts altert sichtbar, wodurch eine Wartung und ein

Austausch dieses Bauteils im Monatsturnus notwendig sind. Weiterhin hat sich gezeigt, dass das Messintervall zwischen zwei Messpunkten beim GC-MS mit circa dreieinhalb Minuten für die Auswertung der schnell ablaufenden zeitlichen Änderung der Konzentration nicht ausreichend ist, da große Messungenauigkeiten auftraten. Um diesen Problemen zu begegnen, wurde in dieser Arbeit der GC-MS durch einen Flammenionisationsdetektor FID 2010T (Testa GmbH, München) ersetzt. Dieser ist in der Lage, kontinuierlich die Konzentrationsänderung eines Kohlenwasserstoffs innerhalb der Gasphase zu erfassen, wobei im Rahmen der Arbeit ein Messintervall von 2 Sekunden verwendet wurde. Zudem weist der FID einen geringeren Verschleiß auf und kann mittels einer Zweipunktkalibration mit Stickstoff und dem Prüfgas Propan kalibriert werden. Um die Konzentration von vom Prüfgas abweichenden Kohlenwasserstoffen vermessen zu können, muss ein Responsefaktor bestimmt werden. Dieser kann aus der Anzahl der Kohlenstoffatome des Prüfgases $n_{C, \text{Prüfgas}}$ und des Messgases $n_{C, \text{Messgas}}$ sowie der eingestellten $x_{\text{MSW, eingestellt}}$ und der gemessenen Konzentration $x_{\text{FID, gemessen}}$ nach der folgenden Gleichung berechnet werden.

$$R = \frac{n_{C, \text{Prüfgas}} \cdot x_{\text{FID, gemessen}}}{n_{C, \text{Messgas}} \cdot x_{\text{MSW, eingestellt}}} \quad (32)$$

Für die in dieser Arbeit verwendeten Flurane konnten die Responsefaktoren experimentell in der Versuchsanlage bestimmt werden, indem je zehn Konzentrationspunkte vermessen und die Responsefaktoren gemittelt wurden. Es ergeben sich die in Tabelle 12 gezeigten Werte.

Tabelle 12: Responsefaktoren der Inhalationsanästhetika Isofluran, Desfluran und Sevofluran

	<i>R</i>
Isofluran	0,4413
Desfluran	0,3572
Sevofluran	0,7812

3.3.3 Befeuchter

Um in dem Messgas gezielt die gewünschte relative Feuchte von Wasser einstellen zu können, wird ein Befeuchter verwendet. Dieser besteht aus einer in einem Ölbad temperierten Gaswaschflasche und einem nachgeschalteten, mittels eines Thermostaten (FE 32, Julabo, Seelbach) gekühlten Kondensator. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 27 links gezeigt. In der Gaswaschflasche durchströmt ein Gasstrom das Wasserbad. Durch eine feine Fritte wird dieser in sehr viele kleine Bläschen verteilt, welche sich mit Wasser anreichern. Die Temperatur des Ölbad liegt bei 50 °C. Der so befeuchtete Gasstrom tritt anschließend in den Kondensator ein. Die Kondensatortemperatur liegt unterhalb der Umgebungstemperatur und

der Gasstrom wird abgekühlt. Durch die Abkühlung ändert sich der Sättigungsdampfdruck des Wassers. Unter den gegebenen Bedingungen wird eine Übersättigung erreicht und es tritt Kondensation ein. Der aus dem Kondensator austretende Gasstrom ist folglich vollständig gesättigt, sodass die relative Feuchte bei Kondensatortemperatur 100 % beträgt.

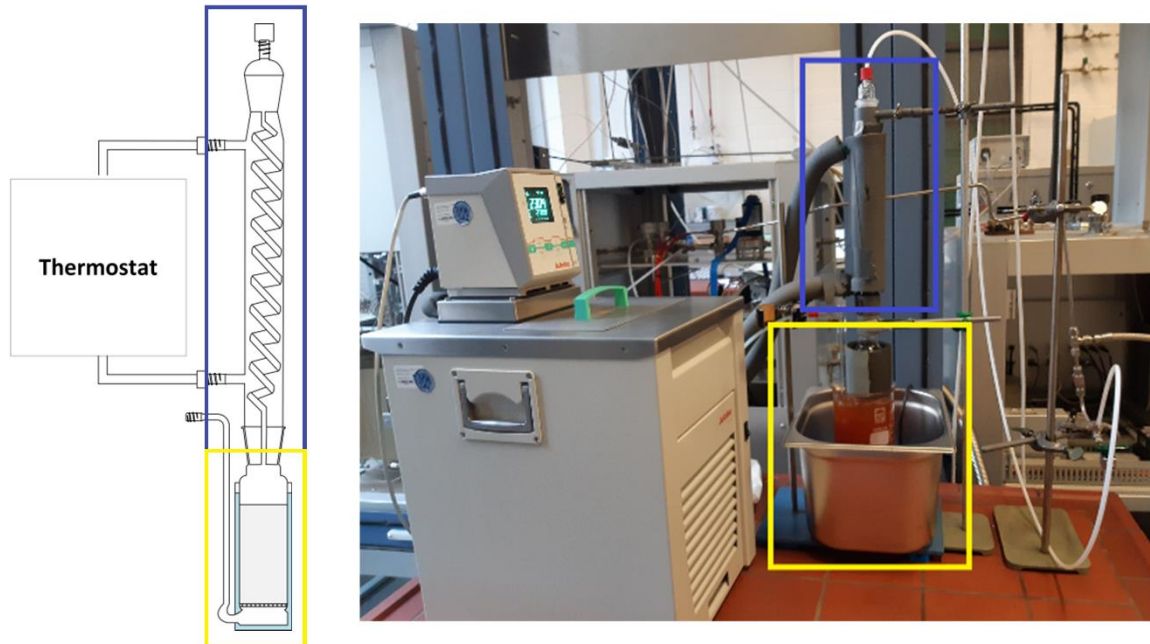


Abbildung 27: Schematischer Aufbau [72] (links) und Fotografie des experimentellen Aufbaus (rechts) des Befeuchters; Gaswaschflasche (gelb) und Rohrschlängenkühler (blau) sind hervorgehoben

Die Umgebungstemperatur im Labor muss oberhalb der Kondensatortemperatur liegen, um eine weitere Kondensation von Wasser in den folgenden Rohrleitungen auszuschließen. Die experimentelle Umsetzung dieses Aufbaus ist in Abbildung 27 rechts zu sehen.

3.3.4 Sicherheitseinrichtungen

Wie in Abbildung 24 zu erkennen ist, ist die gesamte Anlage eingehaust in eine geschlossene Glovebox. Diese Einhausung ermöglicht die sichere Arbeit auch mit hochtoxischen Stoffen. Innerhalb der Glovebox kann mithilfe der angebrachten Handschuhe gearbeitet und durch spezielle Schleusen können Proben ein und ausgebracht werden. Die Atmosphäre innerhalb der Glovebox wird permanent stark umgewälzt und über einen Polzeifilter der Abluft der Universität übergeben. Um die im Versuch verwendeten Messgase unschädlich zu machen, ist weiterhin eine thermische Nachverbrennung, kurz TNV, in der Anlage verbaut. Diese oxidiert das Messgas bei Temperaturen oberhalb von 900 °C unter Zufuhr von Sauerstoff, wodurch zusätzlich zum Trägergas nur unschädliche Verbrennungsprodukte an das Abluftsystem der Universität überführt werden.

3.4 Versuchsaufbau und -durchführung

Die Versuchsanlage wurde für diese Arbeit in zwei verschiedenen Verfahren gefahren. Im ersten Verfahren wird Stickstoff als Trägergas eingesetzt. Hierbei ist es möglich, durch die Kopplung von MSW und FID auch binäre Gemische zu vermessen. Allerdings ist beim Trägergasverfahren aufgrund der schlechteren Kinetik die Messdauer länger als beim zweiten Verfahren. Dieses arbeitet ohne Trägergas und eignet sich nur für die Adsorption einer einzelnen Komponente. Es wird als Reinstoffverfahren bezeichnet. Vorteil dieses Verfahrens ist die kurze Messdauer für eine vollständige Isotherme. Unabhängig von der verwendeten Versuchsvariante erfolgt die Steuerung der Anlage über die Software MessPro (Rubotherm, Bochum), welche auch die Messdaten aufzeichnet. Die Messdaten des FID werden mit einem selbst geschriebenen LabView Programm erfasst. Die verwendeten Geräte innerhalb dieser Versuchsanlage sind in Tabelle 10 aufgelistet. Der als Trägergas verwendete Stickstoff (Air Liquide, Düsseldorf) besitzt eine Reinheit von 99,999 % und einen Taupunkt von unter $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.4.1 Trägergasverfahren

Die Verschaltung der Versuchsanlage für Versuche mit Trägergas ist in Abbildung 28 dargestellt. Mit dieser Art der Verschaltung können sowohl Einzel- als auch Mehrkomponentenisothermen vermessen werden. Vor Versuchsbeginn wird die gesamte Anlage mittels MFC 1 und MFC 2 mit Stickstoff gespült. V6 ist geschlossen, damit keine Feuchtigkeit eingetragen wird. Soll ein Mehrkomponentengemisch vermessen werden, wird nun zuerst der FID nach Herstellerangaben kalibriert; dies erfolgt vor jedem Versuch. Hiernach wird der Probenträger aus MSW 2 entnommen und, wenn nicht anders angegeben, $25\text{ mg} \pm 0,5\text{ mg}$ Adsorbens in diesen eingewogen. Der Probenträger wird anschließend wieder in MSW 2 eingehängt. Vor dem Einbringen des Adsorptivs muss V5 geschlossen werden, um einen Kontakt zwischen Adsorbens und Adsorptiv auszuschließen. Das Diffusionsröhrchen kann aus MSW 1 entnommen und mit 2 ml des flüssigen Adsorptivs befüllt werden. Sobald sich das Adsorptiv in der Magnetschwebewaage befindet, diffundiert dieses in den von MFC 1 kommenden Stickstoffstrom und wird über V4 der TNV zugeführt. Das Adsorbens und MSW 2 werden durch MFC 2 mit Stickstoff gespült. Die Messung wird automatisiert durch den Messrechner mit der Software MessPro (Rubotherm, Bochum) durchgeführt. In MessPro wird für jeden Versuch eine Versuchsvorschrift angelegt. Diese enthält verschiedene Messsegmente, welche jeweils einen Sollwert für die verschiedenen Volumenströme, Temperaturen und Ventilstellungen enthalten.

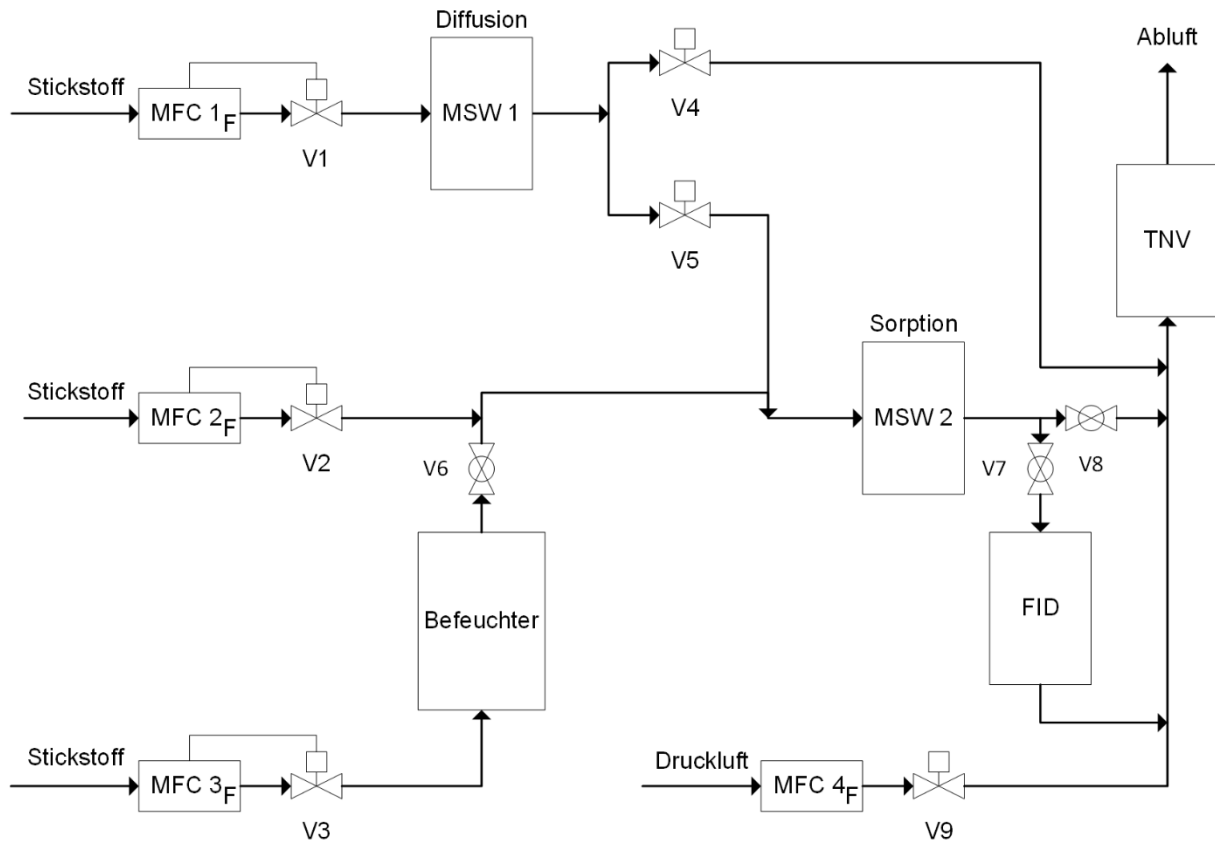


Abbildung 28: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für Trägergasmessungen

In den ersten beiden Messsegmenten wird das Adsorbens in MSW 2 konditioniert und ein konstanter Diffusionsstrom des Adsorptivs in MSW 1 eingestellt, der direkt über die TNV der Abluft zugeführt wird. Die Konditionierung ist notwendig, um eventuelle Rückstände oder adsorbierte Komponenten vor Versuchsbeginn von der Oberfläche zu entfernen. Die Einstellung des Diffusionsstroms ist notwendig, um zu Beginn der Adsorptionssegmente bereits einen stationären Zustand in MSW 1 zu gewährleisten. Im ersten Messsegment werden dazu V4 geöffnet und V5 sowie V6 geschlossen. MFC 1 und MFC 2 geben Stickstoff in die Anlage. Die Temperatur von MSW 2 wird auf 150 °C für Aktivkohlen und Bornitride und 300 °C für Zeolithe erhöht und für drei Stunden gehalten. Im zweiten Segment kühlt die Waage bei gleichbleibenden Bedingungen auf die Messtemperatur von 25 °C ab. Die in diesen Segmenten eingestellten Stickstoffvolumenströme entsprechen jeweils jenen des nachfolgenden ersten Messsegments. Der Verlauf der Massendifferenzkurve von MSW 2 ist in Abbildung 29 dargestellt. Auf der linken Seite befinden sich die zwei Konditionierungssegmente. Die detektierte Massenabnahme im ersten Segment tritt infolge der Desorption der Vorbeladung auf. Eine weitere Änderung der Masse im zweiten Segment tritt infolge des Abkühlens der Waage auf Messtemperatur auf. Die Masse, die am Ende der beiden Konditionierungssegmente gemessen wird, stellt die Masse des unbeladenen Adsorbens dar.

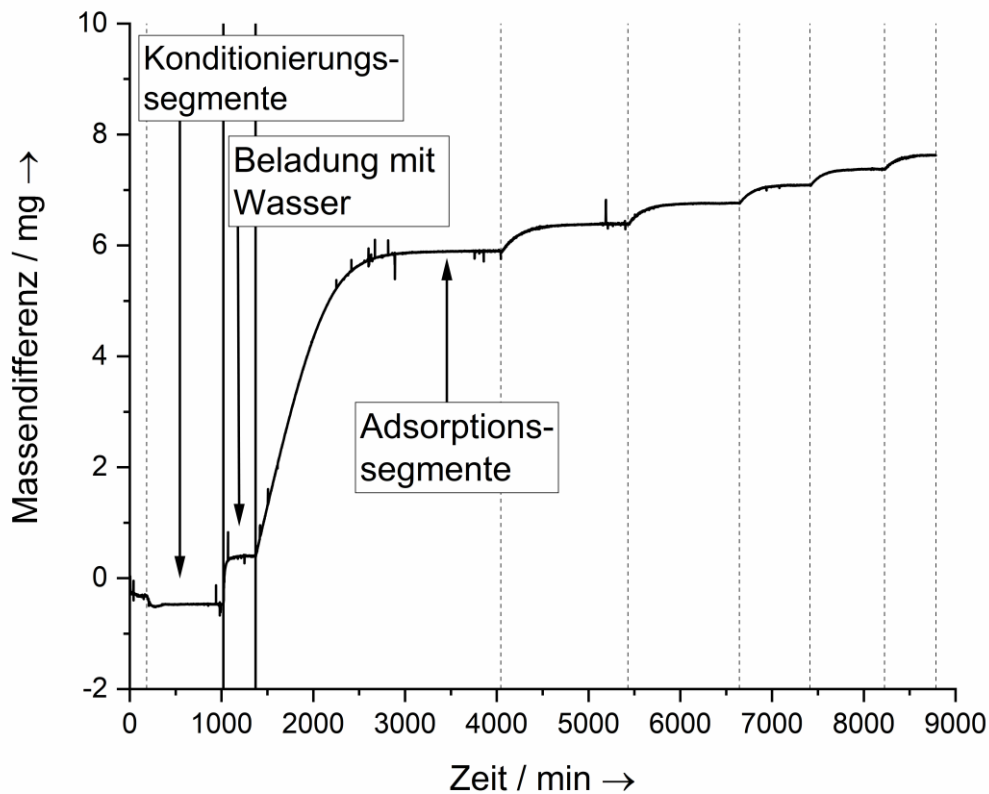


Abbildung 29: Schematischer Verlauf einer Trägergasmessung

Das auf die Konditionierung folgende Messsegment unterscheidet sich, je nachdem, ob Einzel- oder Mehrkomponentenisothermen vermessen werden sollen. Soll die Koadsorption von Wasser und Fluranen untersucht werden, wird die relative Feuchte in der Gasphase über den gesamten Versuch konstant gehalten. Um eine mögliche Verdrängung des Wassers durch andere Moleküle erfassen zu können, wird das Adsorbens zuerst mit Wasser beladen. In diesem dritten Messsegment ist V6 geöffnet und V5 bleibt geschlossen. Dieses Segment wird beendet, sobald keine weitere Massenänderung mehr detektiert wird und sich das Adsorptionsgleichgewicht eingestellt hat. In Abbildung 29 beginnt das Wasserbeladungssegment bei etwa 1000 Minuten. Wird nur die Einkomponentenadsorption untersucht, wird dieses Segment aus der Versuchsvorschrift entfernt. Auf das Wasserbeladungssegment, beziehungsweise die Konditionierung, folgen dann die eigentlichen Adsorptionssegmente. In Abbildung 29 beginnt das erste Adsorptionssegment bei einer Messdauer von etwa 1400 Minuten. In den Adsorptionssegmenten ist V4 geschlossen und V5 geöffnet. Während bei der Einkomponentenadsorption V6 geschlossen ist, ist V6 bei Mehrkomponentenmessungen geöffnet. In der Gasphase befinden sich das Trägergas, hinzudosiert mit allen drei MFCs, Wasser aus dem Befeuchter und das Adsorptiv aus MSW 1. Zusätzlich zur gravimetrischen Massenänderung in MSW 2 wird nun auch die Konzentrationsänderung des Adsorptivs in der Gasphase mittels FID vermessen. Das Adsorptionsgleichgewicht gilt in allen Segmenten als

erreicht, sobald der über 15 Minuten gebildete Mittelwert der detektierten Massenänderung im Abstand einer Stunde eine Abweichung kleiner 1 % zeigt.

3.4.2 Reinstoffverfahren

Die Verschaltung der Versuchsanlage für den Reinstoffversuch ist in Abbildung 30 gezeigt. Zusätzlich zu den zuvor vorgestellten Messgeräten und Apparaten wird hierfür ein Adsorptivbehälter, eine Vakuumpumpe mit vorgeschaltetem Kühlfinger, ein Druckregelventil (V12) und ein Massenflussregler (MFC 5) benötigt. Die verwendeten Geräte sind in Tabelle 10 aufgelistet. Vor Versuchsbeginn wird die Anlage evakuiert. Hierzu sind V10 und V11 geschlossen und die Vakuumpumpe eingeschaltet. Sobald der Druck in der Anlage unter $1 \cdot 10^{-1}$ mbar fällt, wird der Kühlfinger mit flüssigem Stickstoff befüllt. Der Kühlfinger wird in diesem Aufbau dafür benutzt, die Vakuumpumpe vor eventuell auskondensierenden Komponenten zu schützen. Ist dieser Schritt erfolgt, kann mit dem Versuch begonnen werden. Die Versuchsdurchführung ist in mehrere Schritte unterteilt. Zuerst wird das Adsorptiv eingefüllt und ausgegast. Der Adsorptivbehälter wird zum Befüllen ausgebaut, mit 100 bis 200 ml des flüssigen Adsorptivs befüllt und anschließend wieder eingebaut. Um das Adsorptiv auszugasen, wird Ventil V10 geöffnet und so das Adsorptiv in den Unterdruck verdampft. Leichter flüchtige Komponenten, welche z.B. während der Lagerung aus der Umgebung in das flüssige Adsorptiv gelangt sind, können so ausgetrieben werden. Dieser Zustand wird für 15 Minuten gehalten und dann V10 geschlossen. Um das Adsorbens sicher einbringen zu können, wird die Anlage nun erneut bis zu einem Restdruck kleiner $1 \cdot 10^{-1}$ mbar evakuiert. V13 wird geschlossen und die Anlage durch MFC 5 mit Stickstoff geflutet. Gleichet der Druck innerhalb der Versuchsanlage dem Umgebungsdruck wird MSW 2 geöffnet und der Probenhalter entnommen. In diesen werden 25 mg des Adsorbens eingewogen, anschließend wird der Probenhalter wieder in die Waage eingehängt. V13 kann nun geöffnet und die Anlage evakuiert werden. Sind diese Vorbereitungen abgeschlossen, kann die Adsorption vermessen werden, indem das Adsorptiv über das Adsorbens geleitet wird. Von einem zum nächsten Adsorptionsschritt wird dabei der Druck schrittweise erhöht. Im letzten Schritt kann die Anlage erneut zuerst evakuiert und dann mit Stickstoff geflutet werden, um einen Austritt der Adsorptive in die Raumluft zu verhindern und die Messapparatur für einen neuen Versuch vorzubereiten.

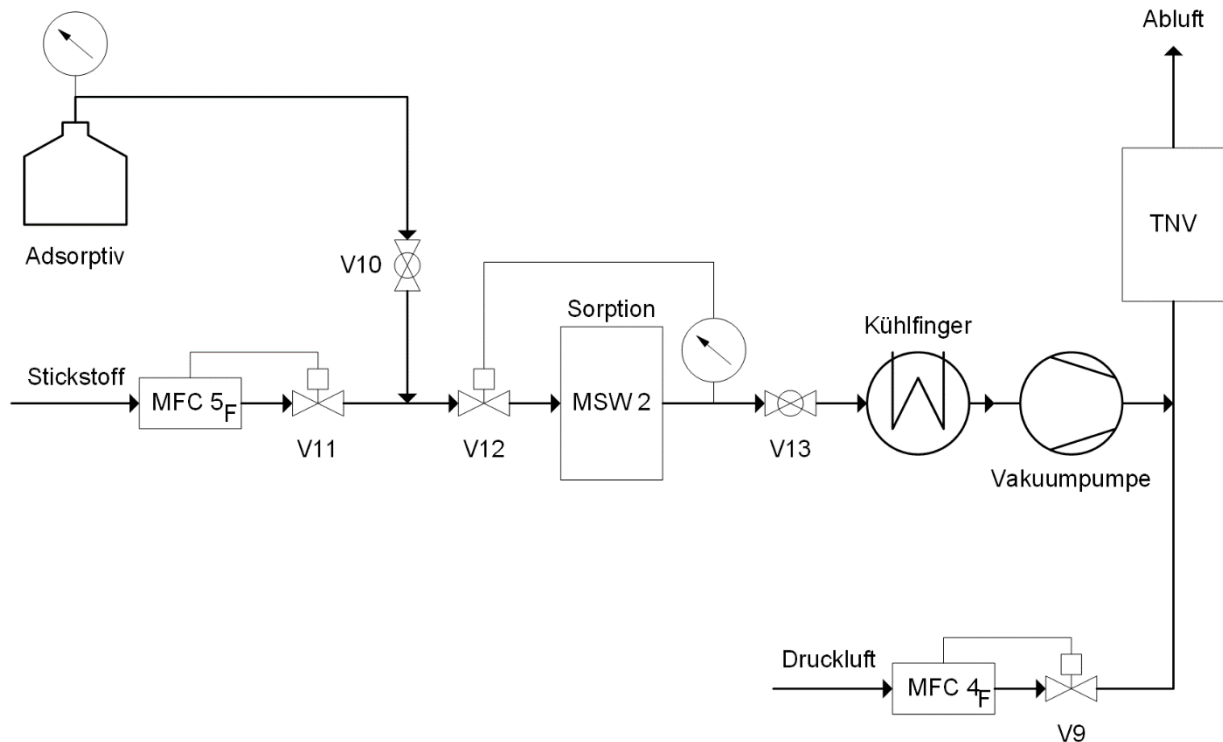


Abbildung 30: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für Reinstoffmessungen

Der Versuch ist an dieser Stelle so weit vorbereitet, dass die automatisierte Anlagensteuerung die weitere Versuchsdurchführung vornehmen kann. In MessPro (Rubotherm, Bochum) wird eine Versuchsvorschrift, wie zuvor beschrieben, für jeden Versuch erstellt. Diese enthält bei dieser Art der Versuchsdurchführung zusätzlich zu Temperatur und Volumenströmen auch einen Sollwert für den Druck. Der typische Verlauf des Massensignals ist in Abbildung 31 gezeigt. Im Gegensatz zu den Trägergasversuchen werden für Reinstoffmessungen jedoch drei Konditionierungssegmente verwendet, da zunächst eine einstündige Evakuierung der Anlage vorgeschaltet ist. Infolge der Evakuierung werden bereits schwach gebundene Moleküle von der Adsorbensoberfläche desorbiert, was sich in einer geringfügigen Massenabnahme widerspiegelt. Im zweiten Konditionierungssegment wird die Temperatur von MSW 2 erhöht, wodurch es zu einer weiteren Desorption kommt. Es wird in diesen Segmenten kein Stickstoff und kein Adsorptiv hinzudosiert und V10 sowie V11 sind geschlossen. Die Adsorbentien werden bei denselben Temperaturen wie im Trägergasversuch konditioniert. Im dritten Segment wird das Adsorbens auf Messtemperatur abgekühlt. Anschließend wird V10 geöffnet und die Adsorptionssegmente gestartet. Über den Regelkreis bei V12 wird der Adsorptivdruck des ersten Messsegments eingestellt. Der angefahrne Druck orientiert sich hierbei an dem Partialdruck des Adsorptivs im Trägergasversuch. Aus der Massenänderung im Gleichgewicht kann direkt die adsorbierte Menge berechnet werden. Kumulativ wird auf diese Weise die komplette Isotherme erfasst, indem schrittweise der Druck erhöht und nach und nach weitere Druckpunkte angefahren werden. Sind alle Adsorptionssegmente vermessen, wird V10 geschlossen und die Anlage erneut auf einen Druck kleiner $1 \cdot 10^{-1}$ mbar

evakuiert. Aufgrund der sehr schnellen Kinetik dieser Versuche können diese zeitgesteuert gefahren werden. Erfahrungswerte zeigen, dass für die untersuchten Stoffsysteme das Adsorptionsgleichgewicht jeweils nach einer Stunde erreicht ist.

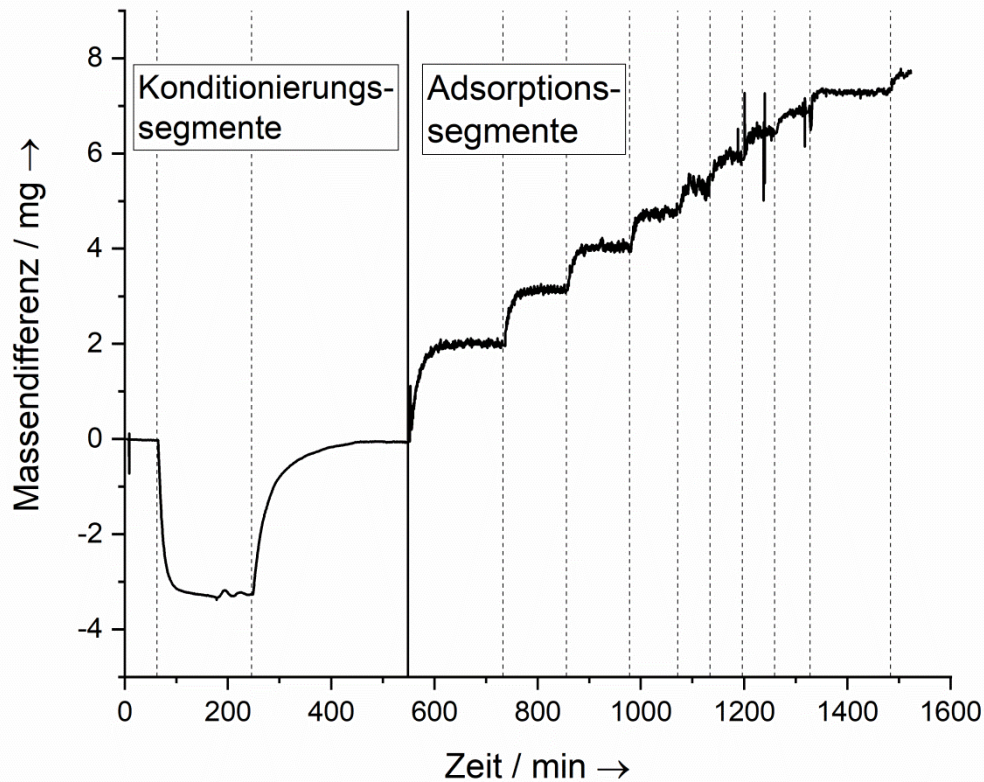


Abbildung 31: Schematischer Verlauf einer Reinstoffmessung

Die Magnetschwebewaagen besitzen einen druck- und temperaturabhängigen Fehler, da die auf den Probenhalter wirkende Auftriebskraft verändert wird. Dieser kann in Abbildung 31 am Verlauf der Konditionierungssegmente beobachtet werden. Nach dem Ausheizen ist eine erneute Massenzunahme während des Abkühlens zu beobachten. Dieser Anstieg ist ein Messartefakt und ohne physikalische Aussage bezogen auf die Adsorbensmasse. Um diesen Fehler auszugleichen, wurde für jedes Adsorptiv eine Leerlaufkalibrationskurve ohne Adsorbens vermessen und diese von den Messergebnissen subtrahiert.

3.5 Versuchsauswertung

Die Auswertungen der vorgestellten Versuchsvarianten sind sehr ähnlich zueinander. Die Komplexität nimmt hierbei mit der Anzahl der beteiligten Komponenten und Messgeräte zu.

Die am einfachsten auszuwertende Versuchsvariante ist der Trägergasversuch mit nur einer adsorbierenden Komponente. Um für diese Versuchsart eine Isotherme bestimmen zu

können, müssen die Adsorptivkonzentration in der Gasphase und die Gleichgewichtsbeladung auf dem Adsorbens bestimmt werden. Der Molenbruch des Adsorptivs in der Gasphase $c_{A,i}$ wird aus den Stickstoffstoffmengenströmen $\dot{n}_{MFC,i}$ und der in MSW 1 gemessenen Stoffmengenänderung im Diffusionsröhrchen $\dot{n}_{A,i}$ nach Gleichung (33) bestimmt.

$$c_{A,i} = \frac{\dot{n}_{A,i}}{\sum \dot{n}_{MFC,i} + \dot{n}_{A,i}}. \quad (33)$$

Unter der Annahme einer sich ideal verhaltenden Gasphase kann aus dem Stickstoffnormvolumenstrom \dot{V}_{MFC} der MFCs der Stoffmengenstrom berechnet werden. Es gilt

$$\dot{n}_{MFC} = \frac{p_0 \dot{V}_{MFC}}{RT_0}. \quad (34)$$

In MSW 1 wird die Massenänderung \dot{m}_{MSW1} des Diffusionsröhrchens vermessen. Diese ist direkt proportional zum Stoffmengendiffusionsstrom. Bei bekannter molarer Masse M_A des Adsorptivs können diese nach Gleichung (35) ineinander umgerechnet werden. Die Messwerte der Magnetschwebewaage werden in festgelegten Zeitintervallen aufgezeichnet. Um die Massenänderung \dot{m}_{MSW1} bestimmen zu können, wird in Excel eine Ausgleichsgerade durch die einzelnen Messpunkte von MSW 1 gelegt und deren Steigung bestimmt. Diese Steigung entspricht der zeitlichen Änderungsrate der Masse, \dot{m}_{MSW1} ,

$$\dot{n}_A = \frac{\dot{m}_{MSW1}}{M_A}. \quad (35)$$

Die Gleichgewichtsbeladung $X_{Seg,i}$ kann im einfachsten Fall als Quotient der adsorbierten Masse $m_{Ads,i}$ und der Adsorbensmasse m_{Ad} nach Gleichung (36) berechnet werden.

$$X_{Seg,i} = \frac{m_{Ads,i}}{m_{Ad}}. \quad (36)$$

Die adsorbierte Masse $m_{Ads,i}$ und die Adsorbensmasse m_{Ad} sind nicht direkt aus dem Messsignal von MSW 2 ablesbar. Um aus dem Waagensignal am Ende eines Messsegments $m_{Seg,i}$ diese berechnen zu können, muss aufgeschlüsselt werden, aus welchen Größen das Waagensignal zusammengesetzt ist. In Gleichung (37) ist gezeigt, dass sich das Waagensignal aus der Summe der Adsorbensmasse m_{Ad} , der Adsorptivmasse $m_{Ads,i}$, der Masse des Probenträgers m_{PT} und den Termen des Auftriebs $m_{Auftrieb,i}$ und des Strömungseinflusses $m_{Strömung,i}$ zusammensetzt.

$$m_{Seg,i} = m_{PT} + m_{Ads,i} + m_{Ad} + m_{Auftrieb,i} + m_{Strömung,i}. \quad (37)$$

Wie Gleichung (38) zeigt, verdrängen sowohl der Probenträger selbst als auch das Adsorbens ein gewisses Volumen. Diese Verdrängung erzeugt nach dem archimedischen Prinzip einen

Auftrieb, welcher proportional zu dem verdrängten Volumen ($V_{PT}+V_{Ad}$) und der Dichte der fluiden Phase $\rho_{G,i}$ ist.

$$m_{\text{Auftrieb},i} = -\rho_{G,i}(V_{PT}+V_{Ad}). \quad (38)$$

Für die Auswertung müssen aus Gleichung (37) die beiden Größen $m_{\text{Ads},i}$ und m_{Ad} isoliert werden. Eine Möglichkeit hierzu ist die Verwendung von Kalibrationsmessungen. In diesen wird ein identischer Versuch ohne Adsorbens durchgeführt. Nach Gleichung (39) kann die Differenz aus dem Messwert der Waage und einem Kalibrationswert $m_{\text{Kal},i}$ gebildet werden und es verbleibt außer den Zielgrößen nur der Auftriebsterm $V_{\text{Ad}}\rho_G$ nach Gleichung (38).

$$m_{\text{Seg},i} - m_{\text{Kal},i} = m_{\text{Ads},i} + m_{\text{Ad}} - \rho_{G,i} V_{\text{Ad}}. \quad (39)$$

Die Masse des trockenen Adsorbens m_{Ad} entspricht der Masse des Adsorbens am Ende der Konditionierung in Segment 2, da das Trägergas nicht adsorbieren kann und somit $m_{\text{Ads},i}=0$ ist. Werden Gleichung (37) und (39) für die entsprechenden Segmente formuliert und in Gleichung (36) eingesetzt, folgt

$$X_{\text{Seg},i} = \frac{(m_{\text{Seg},i} - m_{\text{Kal},i}) - (m_{\text{Seg},2} - m_{\text{Kal},2})}{m_{\text{Seg},2} - m_{\text{Kal},2}}. \quad (40)$$

Hierbei wird streng genommen der Auftriebsterm $V_{\text{Ad}}\rho_G$ vernachlässigt. Diese Vereinfachung ist, wie anhand von Gleichung (41) gezeigt werden kann, zulässig, da die Differenz der Gasphasendichten im Trägergasversuch vernachlässigbar klein ist, ebenso wie das vom Adsorbens verdrängte Volumen.

$$X_{\text{Seg},i} = \frac{m_{\text{Ads},i} - \rho_{G,i} V_{\text{Ad}} + \rho_{G,2} V_{\text{Ad}}}{m_{\text{Ad}} - \rho_{G,2} V_{\text{Ad}}}. \quad (41)$$

Die Messung von Kalibrationskurven ist sehr zeitaufwendig. Es hat sich in vorhergehenden Arbeiten gezeigt, dass es ausreichend ist, nur einen einzigen Kalibrationspunkt zu bestimmen, welcher Segment 2 eines Leerlaufkalibrationsversuchs ($m_{\text{Kal},2}$) beschreibt. Die Gasphasendichte ändert sich während dieser Versuche bei nur kleiner Änderung der Zusammensetzung und isobar-isothermen Bedingungen nur sehr wenig. Der zu Gleichung (41) analoge Ausdruck lautet:

$$X_{\text{Seg},i} = \frac{m_{\text{Seg},i} - m_{\text{Seg},2}}{m_{\text{Seg},2} - m_{\text{Kal},2}} = \frac{m_{\text{Ads},i}}{m_{\text{Ad}} - \rho_{G,2} V_{\text{Ad}}}. \quad (42)$$

Auch hier ist der Auftriebsterm vernachlässigbar. Die einzelnen Massen werden in Excel als Mittelwert des Waagemesssignals über einen Zeitraum von 30 Minuten bestimmt.

Die Versuchsauswertung für Versuche im Reinstoffverfahren erfolgt nach den oben vorgestellten Gleichungen. Die Beladung wird mithilfe von Gleichung (40) berechnet. Der einzige Unterschied ist hierbei, dass wegen des zusätzlichen ersten Evakuierungssegments die Masse des trockenen Adsorbens nicht am Ende von Segment 2, sondern am Ende von Segment 3 bestimmt werden kann. Die Berechnung der Gasphasenkonzentration entfällt, da der Druck des Adsorptivs in Abwesenheit von Trägergas in sehr guter Näherung dem Partialdruck des Adsorptivs in Anwesenheit von Trägergas entspricht.

Die Versuchsauswertung für binäre Gemische folgt dem gleichen Prinzip, wird allerdings um einen zusätzlichen Term für den Stoffmengenstrom von Wasser $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}$ erweitert. Die Gasphasenkonzentration $c_{A,i}$ wird berechnet, indem Gleichung (33) erweitert wird zu

$$c_{A,i} = \frac{\dot{n}_{A,i}}{\sum \dot{n}_{\text{MFC},i} + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} + \dot{n}_{A,i}} \quad (43)$$

Nach Gleichung (44) berechnet sich der Stoffmengenstrom des Wassers aus dem Sättigungsdampfdruck von Wasser $p_{s,0}$ bei der Kondensatortemperatur T_{Kond} , dem Gesamtdruck des Systems p_{ges} und dem Stoffstrom des Stickstoffs aus MFC 2, $\dot{n}_{\text{MFC}2}$.

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} = \dot{n}_{\text{MFC}2} \left. \frac{p_{s,0}}{p_{\text{ges}}} \right|_{T_{\text{Kond}}} \quad (44)$$

Die Antoine-Gleichung zur Berechnung des Sättigungsdampfdrucks lautet

$$\log_{10}(p_{s,0}) = A - \frac{B}{T+C} \quad (45)$$

Für Wasser gelten die in Tabelle 13 gegebenen Antoine-Parameter im Bereich von 273 bis 303 K [112].

Tabelle 13: Antoine-Parameter für Wasser im Bereich von 273 bis 303 K [112]

Parameter	Wert
A	5,402
B	1838,675
C	-31,737

Die relative Feuchte ist nicht für die Kondensatortemperatur, sondern für die Temperatur in MSW 2 zu bestimmen. Es gilt

$$\varphi = \left. \frac{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} p}{\dot{n}_{\text{ges}} p_{s,0}} \right|_{T_{\text{MSW}2}} \quad (46)$$

Auch bei Mehrkomponentensystemen kann die Gesamtbeladung nach Gleichung (40) bestimmt werden. Es sei aber nochmals auf die fehlende Unterscheidung zwischen den adsorbierten Komponenten hingewiesen. Um die einzelnen Beladungen beider Komponenten bestimmen zu können, muss aus dem mittels FID vermessenen Verlaufs der Adsorptivkonzentration die Beladung des Kohlenwasserstoffs berechnet werden. Die Beladung kann aus dem Integral der Differenz aus Eingangskonzentration $c_{A,\text{ein}}$ und Ausgangskonzentration $c_{A,\text{aus}}$ multipliziert mit dem Gesamtstoffmengenstrom und der molaren Masse des Adsorptivs nach Gleichung (47) berechnet werden.

$$m_{\text{Ads}} = \int_{t_0}^{t_i} (c_{A,\text{ein}} - c_{A,\text{aus}}) dt \cdot M_A \cdot \sum \dot{n} \quad (47)$$

In der Dissertation von Bucher konnte gezeigt werden, dass das Messsignal des verwendeten GC-MS eine deutliche zeitliche Drift gegen Ende eines jeden Messsegments aufweist [72]. Dieser Effekt wurde auf das Messgerät zurückgeführt und diesem wurde mit einer deutlichen Glättung der Messdaten begegnet [72]. Durch die Verwendung des FID konnte dieses Argument widerlegt werden. Die Eingangskonzentration und damit folglich auch die Ausgangskonzentration im Gleichgewicht, ist nicht konstant. Die Geometrie des verwendeten Diffusionsröhrchens, Schwankungen in Temperatur, Druck und Stickstoffvolumenstrom führen zu Schwankungen der Eingangskonzentration. Um Gleichung (47) dennoch lösen zu können, muss die Eingangskonzentration bestimmt werden. Eine Möglichkeit hierzu bieten Gleichung (35) und (43). Werden diese nicht genutzt, um den Adsorptivdiffusionsstrom für das gesamte Messsegment zu bestimmen, sondern weitaus kleinere differentielle Zeitsegmente gewählt, ist es möglich, den zeitlichen Verlauf der Eingangskonzentration zu berechnen. Einen guten Kompromiss zwischen Rechenaufwand und Güte der Ergebnisse stellen Zeitfenster von 30 Minuten, ± 15 min vor bzw. nach dem Messpunkt dar. Der Verlauf der aus dem MSW 1 Signal berechneten Eingangs-, der mit dem FID gemessenen Ausgangskonzentration sowie der Verlauf der mittels MSW 2 aufgezeichneten Gesamtbeladung sind in Abbildung 32 gezeigt.

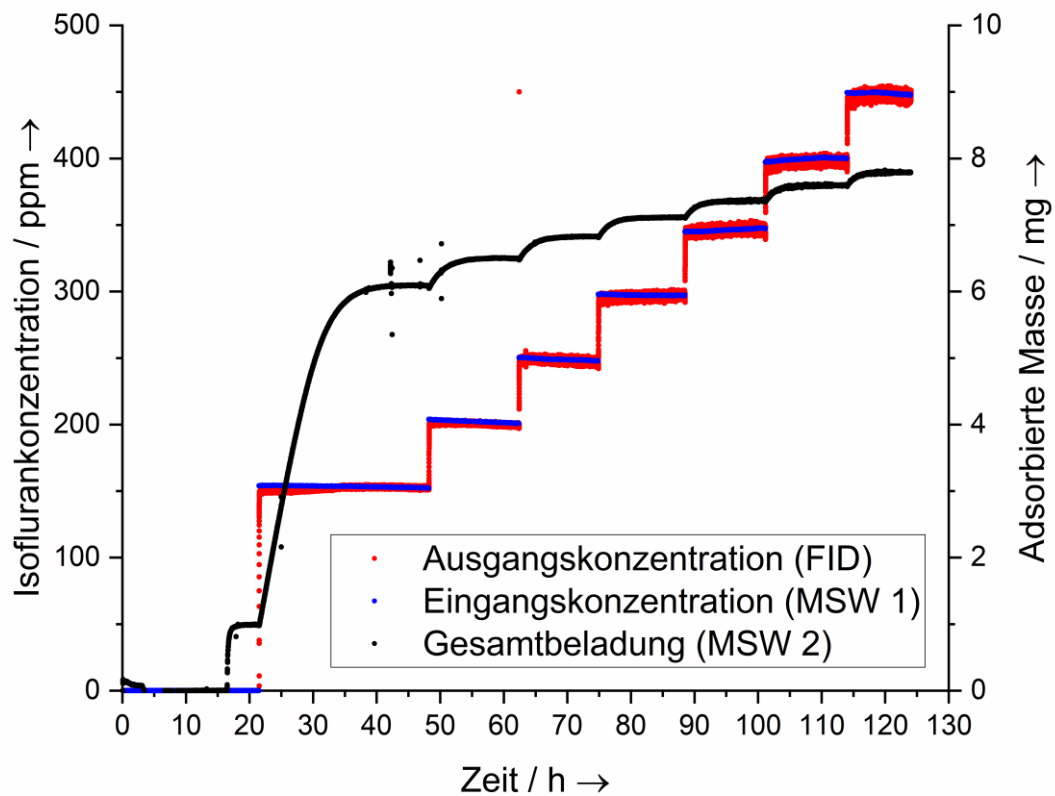


Abbildung 32: Verlauf der Eingangs- und Ausgangskonzentration sowie der Gesamtbeladung über der Zeit

Das Integral zwischen Eingangs- und Ausgangskonzentration wurde im Rahmen dieser Arbeit in der Software OriginPro 2020 (OriginLab Corporation, Northampton, Massachusetts) bestimmt. Eine vergrößerte graphische Darstellung dieser Fläche ist in Abbildung 33 gezeigt. Augenmerk kann an dieser Stelle auf die Größe der eingeschlossenen Fläche gelegt werden. Diese ist im Vergleich zu der Fläche, welche z.B. bei Durchbruchkurvenexperimenten gemessen wird, sehr viel kleiner. Die eingeschlossene Fläche ist ungefähr proportional zur Adsorbensmasse. Die Beladung kann analog zu den gravimetrischen Beladungen bestimmt werden, indem Gleichung (47) und (39), formuliert für Segment 2, in Gleichung (36) eingesetzt werden.

Aus der Differenz der Gesamtbeladung und der Beladung der im FID vermessenen Komponente kann die Beladung des Wassers nach der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = X_{\text{Gesamt}} - X_{\text{FID}} \quad (48)$$

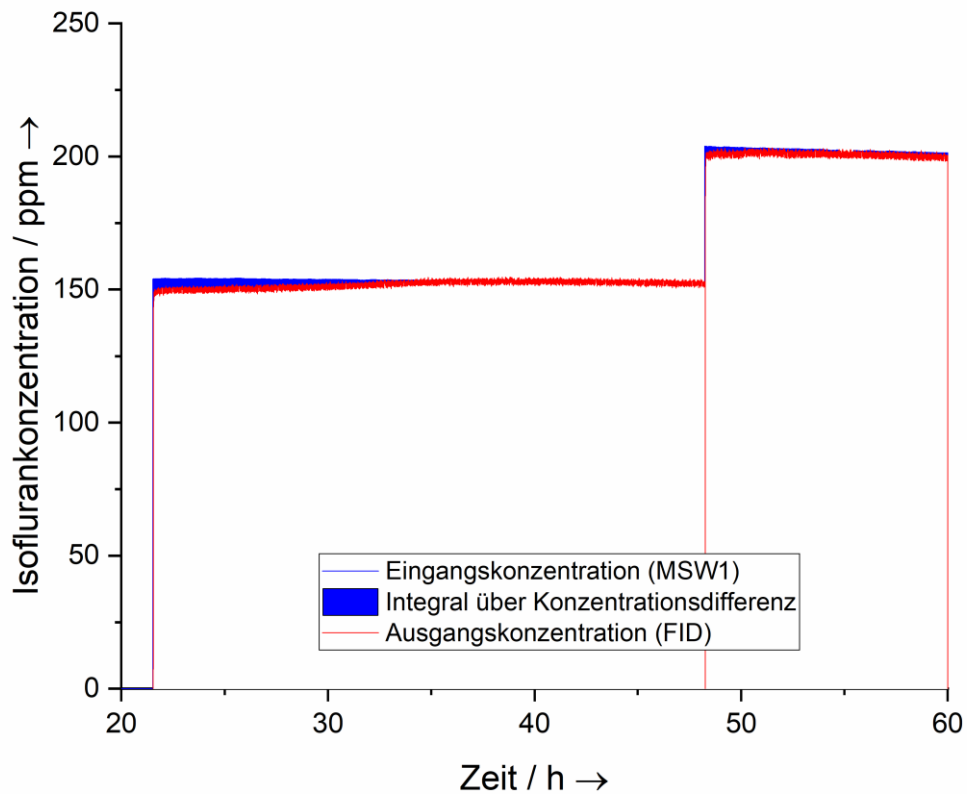


Abbildung 33: Vergrößerte Darstellung des Verlaufs der Eingangs- und Ausgangskonzentrationen sowie die zu integrierende Fläche (blau)

3.6 Fehlerdiskussion

Zur Quantifizierung der Messfehler wird im Folgenden die zufällige Messabweichung für die drei vorgestellten Versuchsarten berechnet. Um die systematischen Abweichungen abschätzen zu können, welche z.B. aus der fehlerhaften Kalibrierung eines Messgeräts resultieren können, werden weiterhin Wiederholungsmessungen an verschiedenen Stoffsystemen diskutiert. [113]

3.6.1 Genauigkeit der verwendeten Messgeräte

Die verwendeten Magnetschwebewaagen sind sehr genaue Messgeräte, welche keine zeitabhängige Abweichung des Messsignals zeigen. Dreisbach und Lösch konnten für diese Messgeräte eine Reproduzierbarkeit der Messungen von $\pm 0,015$ mg zeigen [114]. Die Messunsicherheiten aller verwendeten Messgeräte sind in Tabelle 14 aufgelistet. Auf die Diskussion der Messunsicherheiten der verwendeten Thermostate wird in dieser Arbeit verzichtet, da diese aufgrund des Abstands zwischen Aufstellungsort und Messstelle nicht verlässlich berechnet werden können. Eine mögliche Abweichung bedingt durch diese wird in den systematischen Abweichungen erfasst.

Tabelle 14: Messunsicherheiten der verwendeten Messgeräte

Messgerät	Modell- bezeichnung	Messunsicherheit	Einheit	Quelle
Magnetschwebewaage		$u_{m_{MSW}} = \pm 4$	μg	[72, 109]
Massenflussregler	SLA 5850	$u_{\dot{V}_{MFC}} = \pm(0,009 \cdot \dot{V}_{MFC})$	ml min^{-1}	[115]
Massenflussregler	F-201CV	$u_{\dot{V}_{MFC}} = \pm(0,005 \cdot \dot{V}_{MFC} + 0,2)$	ml min^{-1}	[116]
Flammenionisations- detektor	2010T	$u_{c_{FID}} = \pm 1 \%$ (in 24 h)	ppm	[117]
Druckmessumformer	CMR 374	$u_p = \pm(0,0015 \cdot p)$	Pa	[118]

3.6.2 Statistische Messabweichung

Die statistische Messabweichung wurde mithilfe der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung abgeschätzt. Nach Gleichung (49) berechnet sich die fortgepflanzte Messabweichung als Summe der Quadrate der partiellen Ableitungen je nach Messgröße multipliziert mit der jeweiligen Messunsicherheit zu

$$u_y = \sqrt{\sum \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \cdot u_i \right)^2} \quad (49)$$

Zuerst soll die Unsicherheit der im Trägergas oder Reinstoff gemessenen Adsorptionsisothermen bestimmt werden. Im einfachsten Fall, Trägergas ohne Kalibrationsmessung, ist die Beladung $X_{\text{Seg},i}$ eine Funktion der Messwerte $m_{\text{Seg},i}$ im auszuwertenden Segment, $m_{\text{Seg},2}$ in Segment 2 desselben Versuchs sowie $m_{\text{Kal},2}$ in Segment 2 des Kalibrationspunkts, Gleichung (50),

$$X_{\text{Seg},i} = f(m_{\text{Seg},i}, m_{\text{Seg},2}, m_{\text{Kal},2}). \quad (50)$$

Diese drei Größen sind alle mit der Messunsicherheit der Magnetschwebewaage behaftet. Gleichung (42), eingesetzt in (49), liefert den folgenden Ausdruck für die Messunsicherheit der Beladung:

$$u_{X_{\text{Seg},i}} = \sqrt{\frac{2u_{m_{MSW}}^2}{(m_{\text{Seg},i} - m_{\text{Kal},2})^2} \left(\left(\frac{m_{\text{Seg},2} - m_{\text{Seg},i}}{m_{\text{Seg},2} - m_{\text{Kal},2}} \right)^2 - \frac{m_{\text{Seg},2} - m_{\text{Seg},i}}{m_{\text{Seg},2} - m_{\text{Kal},2}} + 1 \right)}. \quad (51)$$

Wird Gleichung (40) zur Berechnung der Beladung verwendet, vereinfacht sich Gleichung (51) zu Gleichung (52),

$$u_{X_{\text{Seg},i}} = \sqrt{\frac{2u_{\dot{m}_{\text{MSW}}}^2}{(m_{\text{Seg},2} - m_{\text{Kal},2})^2} \left(\left(\frac{m_{\text{Seg},i} + m_{\text{Kal},i}}{m_{\text{Seg},2} - m_{\text{Kal},2}} \right)^2 + 1 \right)}. \quad (52)$$

Die Konzentration ist, wenn kein Wasser hinzudosiert wird, eine Funktion des Adsorptivdiffusionsstroms $\dot{m}_{\text{MSW}1}$ sowie der Stoffmengenströme der MFCs, $\dot{n}_{\text{MFC}1}$ und $\dot{n}_{\text{MFC}2}$.

$$c_{A,i} = f(\dot{m}_{\text{MSW}1}, \dot{n}_{\text{MFC}1}, \dot{n}_{\text{MFC}2}). \quad (53)$$

Für die Messunsicherheit des Adsorptivdiffusionsstroms $u_{\dot{m}_{\text{MSW}1}}$ kann angenommen werden, dass dieser der Standardabweichung einer linearen Regressionsgeraden, berechnet nach Gleichung (54), entspricht.

$$u_{\dot{m}_{\text{MSW}1}} = \frac{\sum (u_{m_{\text{MSW}1}})^2}{n-2} \frac{n}{n \sum (\Delta t_i)^2 - (\sum \Delta t_i)^2}. \quad (54)$$

Für die fortgepflanzte Messunsicherheit der Konzentration, $u_{c_{A,i}}$, folgt

$$u_{c_{A,i}} = \left[\left(\frac{1}{\frac{M_A p_0}{RT_0} (\dot{V}_{\text{MFC}1,i} + \dot{V}_{\text{MFC}2,i}) + \dot{m}_{\text{MSW}1}} - \frac{\dot{m}_{\text{MSW}1}}{\left(\frac{M_A p_0}{RT_0} (\dot{V}_{\text{MFC}1,i} + \dot{V}_{\text{MFC}2,i}) + \dot{m}_{\text{MSW}1} \right)^2} \right)^2 u_{\dot{m}_{\text{MSW}1}}^2 + \left(- \frac{\dot{m}_{\text{MSW}1} \frac{M_A p_0}{RT_0}}{\left(\frac{M_A p_0}{RT_0} (\dot{V}_{\text{MFC}1,i} + \dot{V}_{\text{MFC}2,i}) + \dot{m}_{\text{MSW}1} \right)^2} \right)^2 (u_{\dot{V}_{\text{MFC}1,i}}^2 + u_{\dot{V}_{\text{MFC}2,i}}^2) \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (55)$$

Für Mehrkomponentenversuche, in denen auch Wasser in die Gasphase gegeben wird, verkompliziert sich Gleichung (55) zu

$$\begin{aligned}
u_{CA,i} = & \left[\left(\frac{1}{\left(\frac{M_A \rho_0}{RT_0} \left(\dot{V}_{MFC1,i} + \left(1 + \frac{p_{s,0}}{p_{ges}} \right) \dot{V}_{MFC2,i} + \dot{V}_{MFC3,i} \right) + \dot{m}_{MSW1} \right)} \right. \right. \\
& - \frac{\dot{m}_{MSW1}}{\left(\frac{M_A \rho_0}{RT_0} \left(\dot{V}_{MFC1,i} + \left(1 + \frac{p_{s,0}}{p_{ges}} \right) \dot{V}_{MFC2,i} \right) + \dot{m}_{MSW1} + \dot{V}_{MFC3,i} \right)^2} u_{\dot{m}_{MSW1}}^2 \\
& + \left(- \frac{\dot{m}_{MSW1} \frac{M_A \rho_0}{RT_0}}{\left(\frac{M_A \rho_0}{RT_0} \left(\dot{V}_{MFC1,i} + \left(1 + \frac{p_{s,0}}{p_{ges}} \right) \dot{V}_{MFC2,i} + \dot{V}_{MFC3,i} \right) + \dot{m}_{MSW1} \right)^2} \right)^2 u_{\dot{V}_{MFC1,i}}^2 \\
& + \left(- \frac{\dot{m}_{MSW1} \frac{M_A \rho_0}{RT_0} \left(1 + \frac{p_{s,0}}{p_{ges}} \right)}{\left(\frac{M_A \rho_0}{RT_0} \left(\dot{V}_{MFC1,i} + \left(1 + \frac{p_{s,0}}{p_{ges}} \right) \dot{V}_{MFC2,i} + \dot{V}_{MFC3,i} \right) + \dot{m}_{MSW1} \right)^2} \right)^2 u_{\dot{V}_{MFC2,i}}^2 \\
& \left. \left. + \left(- \frac{\dot{m}_{MSW1} \frac{M_A \rho_0}{RT_0}}{\left(\frac{M_A \rho_0}{RT_0} \left(\dot{V}_{MFC1,i} + \left(1 + \frac{p_{s,0}}{p_{ges}} \right) \dot{V}_{MFC2,i} + \dot{V}_{MFC3,i} \right) + \dot{m}_{MSW1} \right)^2} \right)^2 u_{\dot{V}_{MFC3,i}}^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (56)
\end{aligned}$$

Die Komplexität der Gleichung nimmt stark zu, da mit dem über MFC3 geförderten Stoffmengenstrom an Stickstoff sowie dem Stoffmengenstrom an Wasser weitere unsicherheitsbehaftete Größen hinzukommen.

Die Messunsicherheit des Drucks im Reinstoffverfahren entspricht genau der Messunsicherheit des Druckmessumformers, Tabelle 14. Da die in Abbildung 34 (a) hierfür eingezeichneten Fehlerbalken kleiner als die Symbole der Messpunkte sind, können diese Fehler vernachlässigt werden.

Die nach Gleichung (49) bis (56) berechneten Messunsicherheiten sind für gravimetrisch vermessene Versuche mit Trägergas in der Regel kleiner 2 % des Messergebnisses [72, 109]. Eine signifikante Größenordnung nehmen diese erst an, wenn nur sehr kleine Beladungen kleiner 10 g kg^{-1} vermessen werden können. In Abbildung 34 (a) ist beispielhaft die Adsorptionsisotherme von Aceton an BN-meso mit Fehlerbalken gezeigt. Da die Absolutwerte der Beladung in diesem Beispiel klein sind, ist die Messunsicherheit im Vergleich zu dieser groß. In Abbildung 34 (b) ist dieselbe Isotherme sowie die Isotherme von Aceton an D47

gezeigt. Der Fehler bei der D47 ist aufgrund der großen Beladung hierbei vernachlässigbar klein.

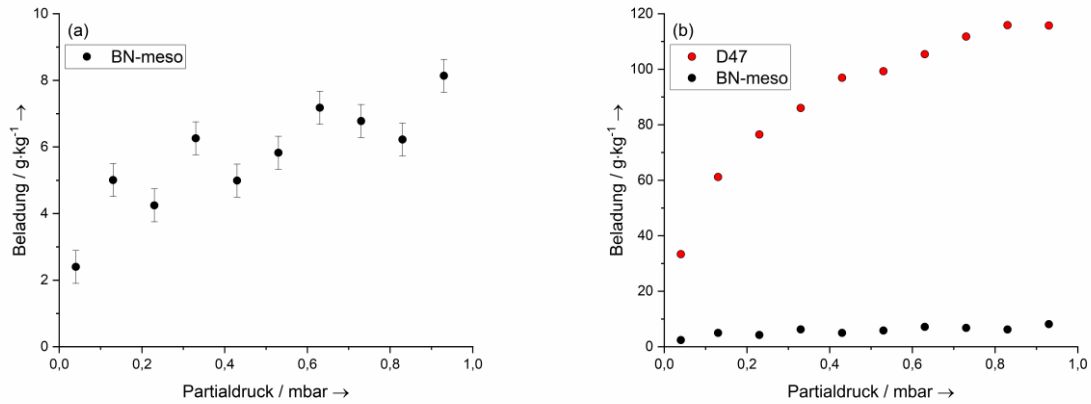


Abbildung 34: Acetonadsorptionsisotherme an BN-meso (a) und D47 (b) mit Fehlerbalken

Der statistische Fehler für die aus dem FID-Signal bestimmte Beladung wird ebenfalls über die Gauß'sche Fehlerfortpflanzung berechnet. Gleichung (43) kann umformuliert werden zu Gleichung (57):

$$c_{\text{MSW1}} = \frac{\dot{m}_{\text{MSW1}}}{M \cdot 60 \frac{\text{s}}{\text{min}} \cdot \left(\dot{n}_{\text{MFC1}} + \dot{n}_{\text{MFC2}} + \dot{n}_{\text{MFC3}} + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} + \dot{m}_{\text{MSW1}} \cdot \frac{1}{60 \frac{\text{s}}{\text{min}} \cdot M} \right)} \quad (57)$$

Die adsorbierte Menge m_{Ads} wiederum wird nach Gleichung (47) bestimmt. In diese können nun Ausdrücke eingesetzt werden, welche die direkt messbaren Größen enthalten. Der Ausdruck für die adsorbierte Menge, der so hergeleitet werden kann, lautet:

$$m_{\text{Ads}} = M \cdot \left(\sum \dot{n}_{\text{MFC},i} + \dot{n}_{\text{MFC2}} \cdot \frac{p_{\text{s},0}}{p_{\text{ges}}} + \dot{m}_{\text{MSW1}} \cdot \frac{1}{60 \frac{\text{s}}{\text{min}} \cdot M} \right) \cdot \left(\frac{\Delta m}{\left(\sum \dot{n}_{\text{MFC},i} + \dot{n}_{\text{MFC2}} \cdot \frac{p_{\text{s},0}}{p_{\text{ges}}} + \Delta m \cdot \frac{1}{60 \frac{\text{s}}{\text{min}} \cdot M} \right)} - \int c_i dt \right) \quad (58)$$

Die Herleitung von Gleichung (58) ist im Anhang detailliert gezeigt. Um die Messunsicherheit bestimmen zu können, müssen nun die partiellen Ableitungen zu jeder messbaren Größe gebildet und diese in Gleichung (49) eingesetzt werden. Es gilt

$$\begin{aligned}
 u_{m_{\text{Ads}}} = & \left(\left(\frac{dm_{\text{Ads}}}{d\dot{n}_{\text{MFC1}}} \cdot u_{\dot{V}_{\text{MFC1}}} \right)^2 + \left(\frac{dm_{\text{Ads}}}{d\dot{n}_{\text{MFC2}}} \cdot u_{\dot{V}_{\text{MFC2}}} \right)^2 + \left(\frac{dm_{\text{Ads}}}{d\dot{n}_{\text{MFC3}}} \cdot u_{\dot{V}_{\text{MFC3}}} \right)^2 \right. \\
 & \left. + \left(\frac{dm_{\text{Ads}}}{d\dot{m}_{\text{MSW1}}} \cdot u_{\dot{m}_{\text{MSW1}}} \right)^2 + \left(\frac{dm_{\text{Ads}}}{d\Delta m} \cdot u_{\Delta m} \right)^2 + \left(\frac{dm_{\text{Ads}}}{d \int c_i dt} \cdot u_{\int c_i dt} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}}.
 \end{aligned} \tag{59}$$

Die Ausdrücke der einzelnen Ableitungen sind ebenfalls im Anhang angefügt. Die Messunsicherheit der integrierten Konzentration kann nach Gleichung (60) in guter Näherung bestimmt werden [119].

$$u_{\int c_i dt} \approx \frac{\Delta t}{\sqrt{n}} \cdot u_{\text{CFID}}(t=t_{i+1}) \tag{60}$$

Die Adsorptionsisotherme von Isofluran auf der Aktivkohle C40 bei 50 % relativer Feuchte ist in Abbildung 35 mit Fehlerbalken, berechnet nach Gleichung (59), dargestellt. Es ist gut ersichtlich, dass die statistische Messunsicherheit bei höheren Konzentrationen, gleichbedeutend mit längerer Versuchsdauer, stark zunimmt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass zum einen größere Konzentrationen gemessen werden und die Messunsicherheit des FIDs von diesen abhängt.

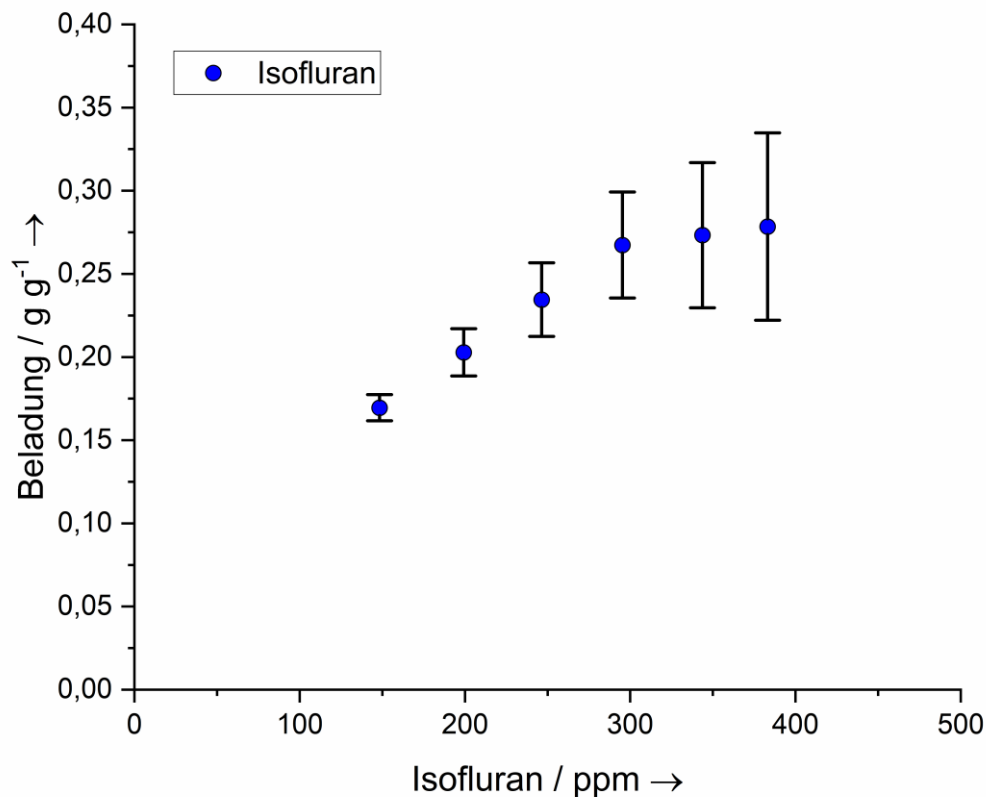


Abbildung 35: Isofluranadsorptionsisotherme an C40 bei 50 % relativer Feuchte mit Fehlerbalken

Zudem anderen führt auch die längere Versuchsdauer zu einer Zunahme des Fehlers. Aufgrund dieser großen berechneten Unsicherheit wurden zusätzlich Wiederholungsmessungen zur Validierung des Messprinzips durchgeführt.

Die Wasserbeladung berechnet sich nach Gleichung (48) aus der Differenz zwischen Gesamtbeladung und der Kohlenwasserstoffbeladung. Die Messunsicherheit ist folglich, da die Messunsicherheit der Gesamtbeladung klein ist, nur unwesentlich größer als jene der Kohlenwasserstoffbeladung. Problematisch ist für die Messunsicherheit der Wasserbeladung jedoch der starke Unterschied der molaren Massen zwischen Wasser und Fluranen. Die molaren Massen der Flurane sind ungefähr 10-mal größer als jene des Wassers, folglich ist auch die rechnerische Messunsicherheit der Wasserbeladung 10-mal größer, wenn die Ergebnisse molar dargestellt werden. Dieser Effekt ist in Abbildung 36 dargestellt. In Abbildung 36 links sind die Isofluran- und die Wasserbeladung an der Aktivkohle C40 bei 50 % relativer Feuchte analog zu Abbildung 35 massenbezogen dargestellt. Der rechnerische Messfehler beider Größen entspricht in guter Näherung dem der Fluranmessung. In Abbildung 36 rechts ist die Beladung dargestellt als Bedeckung, also Stoffmenge in mol pro Oberfläche in m^2 . Der Messfehler der Wasserisotherme, erkennbar an den Fehlerbalken, ist in dieser Darstellung im Vergleich zu dem der Fluranisotherme bedeutend größer geworden.

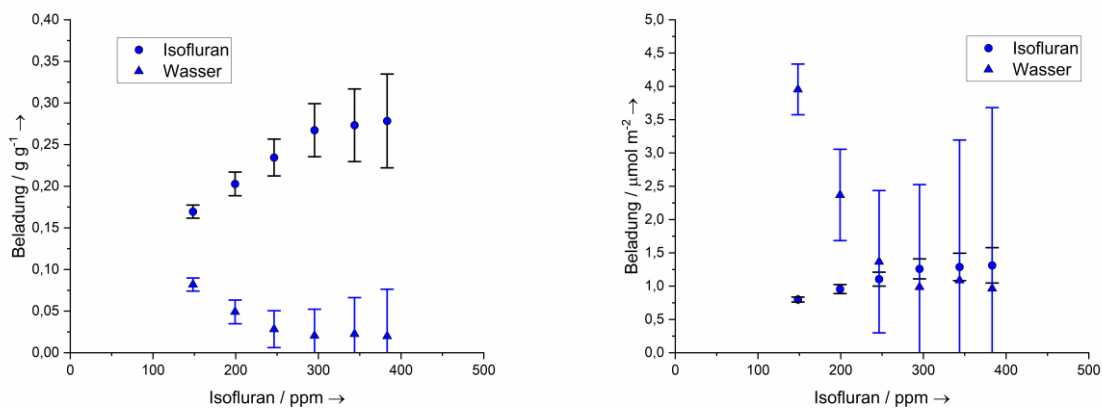


Abbildung 36: Isofluran- und Wassersisothermen an C40 bei 50 % relativer Feuchte mit Fehlerbalken. Links dargestellt als Beladung in g g^{-1} , rechts in $\mu\text{mol m}^{-2}$

3.6.1 Wiederholungsmessungen

Um die systematischen Messfehler abschätzen und die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse beurteilen zu können, wurden Wiederholungsmessungen durchgeführt. In Abbildung 37 sind drei hintereinander vermessene Isothermen der Adsorption von Isofluran an C40 bei 50 % relativer Feuchte dargestellt. Es ist zusätzlich der Mittelwert der Messpunkte sowie farblich hervorgehoben das Vertrauensband eingezeichnet. Die Abweichungen der Wiederholungsmessungen liegen mit $\pm 10\%$ der Beladung in einem vertretbaren Bereich. Im Anfangsbereich ist die systematische Unsicherheit der Messergebnisse deutlich größer als die

statistische, bei längeren Versuchsdauern konnte eine kleinere systematische Unsicherheit gezeigt werden.

Die Abweichungen innerhalb der Wiederholungsmessungen können auf mehrere Quellen zurückgeführt werden. Zum einen handelt es sich bei der verwendeten Aktivkohle um ein Naturprodukt. Inhomogenitäten sowohl der Porenstruktur als auch im Besonderen der Oberflächenchemie des Adsorbens können einen starken Einfluss haben. Eine unterschiedliche Anzahl an polaren Oberflächengruppen kann zu starken Unterschieden in der Menge des adsorbierten Wassers und damit auch der Isofluranbeladung führen. Für Wasser stellen polare Oberflächengruppen die primären Adsorptionsplätze dar und Clusterbildung ist im untersuchten Konzentrationsbereich zu vermuten. Weiterhin ist auch eine teilweise Blockade des Porensystems durch Wassercluster in den Eingängen der Porenstruktur möglich, weshalb insgesamt der Einfluss von polaren Gruppen auf das Adsorptionsverhalten für dieses Stoffsystem weitaus stärker ausgeprägt ist als beispielsweise bei kleinen aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Inhomogenitäten der Adsorbentien sind aber nur schwer zu quantifizieren, da nicht jedes Adsorbenskorn einzeln vor einer Messung charakterisiert werden kann.

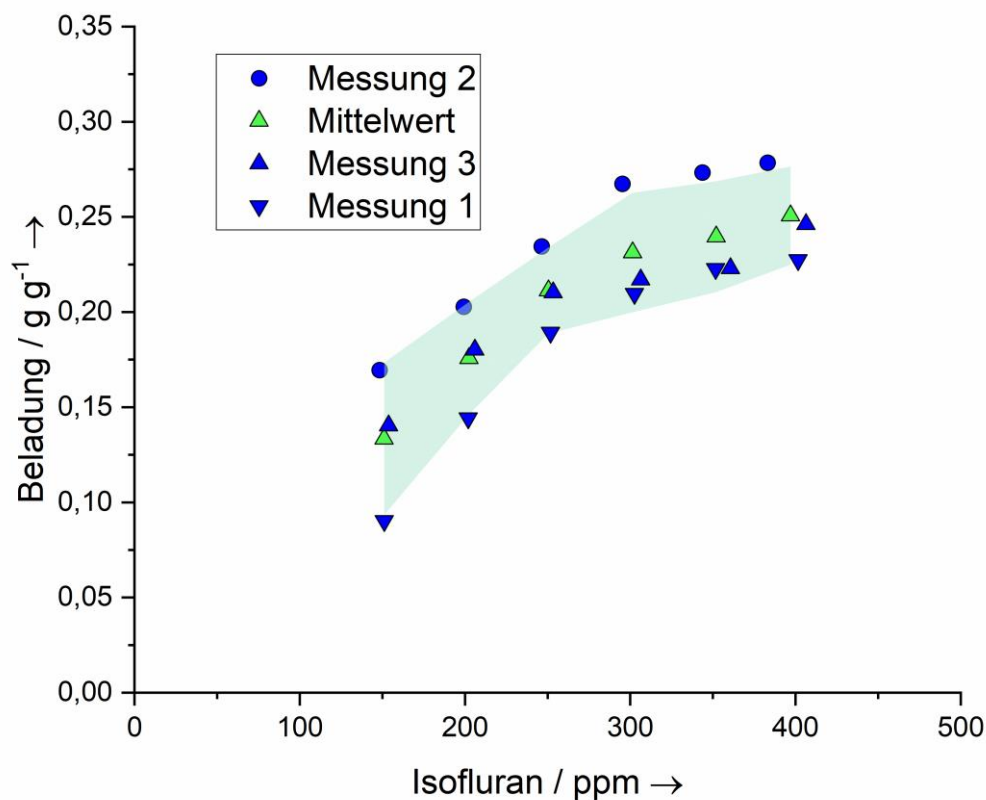


Abbildung 37: Wiederholungsmessungen für Isofluran an C40 bei 50 % relativer Feuchte sowie deren Mittelwert und die Standardabweichung

Eine andere Quelle möglicher Abweichungen ist der verwendete Versuchsaufbau und die für jeden Versuch vorgeschriebenen Randbedingungen. Es werden nur 25 mg Adsorbens vermessen, dieses kann selbst bei hoher Kapazität nur eine sehr geringe Menge Adsorptiv aufnehmen. Diese geringe Menge wiederum zeigt sich nur als sehr kleine Änderung der Adsorptivkonzentration in der Gasphase, vgl. mit Abbildung 33. Diese Änderung wird aber über einen langen Zeitraum, je nach Messsegment mehrere Tage, beobachtet. Es besteht das Risiko, dass das eigentliche Messsignal zum Teil vom Rauschen des Detektors überdeckt und somit fehlinterpretiert wird. Eine weitere mögliche Abweichungsquelle ist die mit fortlaufender Zeit schlechter werdende Kalibration des FIDs.

An der Aktivkohle D47 wurden bei unterschiedlichen relativen Feuchten jeweils zwei Isothermen gemessen, einmal bei niedrigen, 50 bis 150 ppm und einmal bei hohen, 150 bis 500 ppm, Konzentrationen. In den sich überschneidenden Messpunkten bei 150 ppm zeigten alle diese Isothermen eine Abweichung von maximal 5 %.

4 Ergebnisse und Diskussion

Der Ergebnisteil dieser Arbeit gliedert sich in drei Unterkapitel. Zuerst soll die Adsorption von verschiedenen Kohlenwasserstoffen und Wasser an porösen Bornitriden sowie den Aktivkohlen D47 und C40 diskutiert werden. Der Fokus liegt hierbei besonders auf der Identifizierung der jeweils auftretenden Wechselwirkungen und dem Vergleich der Adsorptionskapazitäten von Bornitriden und Aktivkohlen. Das zweite Unterkapitel beschäftigt sich mit der Adsorption der Flurane an Bornitriden, Aktivkohlen und MFI-Zeolithen. Zuvor bereits von Ortmann et al. [34] und Bucher [72] diskutierte Daten werden dabei um poröse Bornitride erweitert und in Verhältnis zueinander gesetzt. Die Adsorption der Flurane aus feuchter Atmosphäre wird im dritten Unterkapitel diskutiert, hierbei werden zwei Schwerpunkte gesetzt. An der Aktivkohle D47 wurde eine umfangreiche Messreihe bei veränderlicher relativer Feuchte zwischen 10 und 50% durchgeführt. An dieser sollen die komplexen Ko-adsorptions- und Verdrängungsmechanismen diskutiert werden. An allen Adsorbentien wurden zudem bei 50 % relativer Feuchte Fluranisothermen vermessen. Diese erlauben die Beurteilung der Eignung der Adsorbentien bei anwendungsnahen Bedingungen wie beispielsweise in Operationssälen.

4.1 Poröse Bornitride

Adsorptionsisothermen von unpolaren, polaren und aromatischen Kohlenwasserstoffen verschiedener Kettenlänge wurden an BN-meso und BN-meso-Leach im Reinstoffverfahren in der Magnetschwebewaage bei 25 °C untersucht. Die Adsorption von Wasser wurde volumetrisch in einem autosorb iQ3 (Quantachrome Instruments, Boynton Beach, Florida) bei 25 °C vermessen. In den folgenden Isothermenfeldern stellen die Symbole die Messpunkte und die Linien die angepassten Freundlich-Isothermen dar.

4.1.1 Adsorption von Kohlenwasserstoffen

Die Adsorptionsisothermen der fünf Kohlenwasserstoffe an BN-meso sind in Abbildung 38 dargestellt. Die Adsorptionsisothermen ordnen sich in der Reihenfolge Propan, Propanal, Aceton, Hexan und Toluol von kleiner zu großer Beladung an. Alle Isothermen zeigen einen rechtsgekrümmten Verlauf. Zur Anpassung der Messdaten wurde die Freundlich-Isotherme verwendet, die bei allen Adsorptiven eine gute Beschreibung liefert.

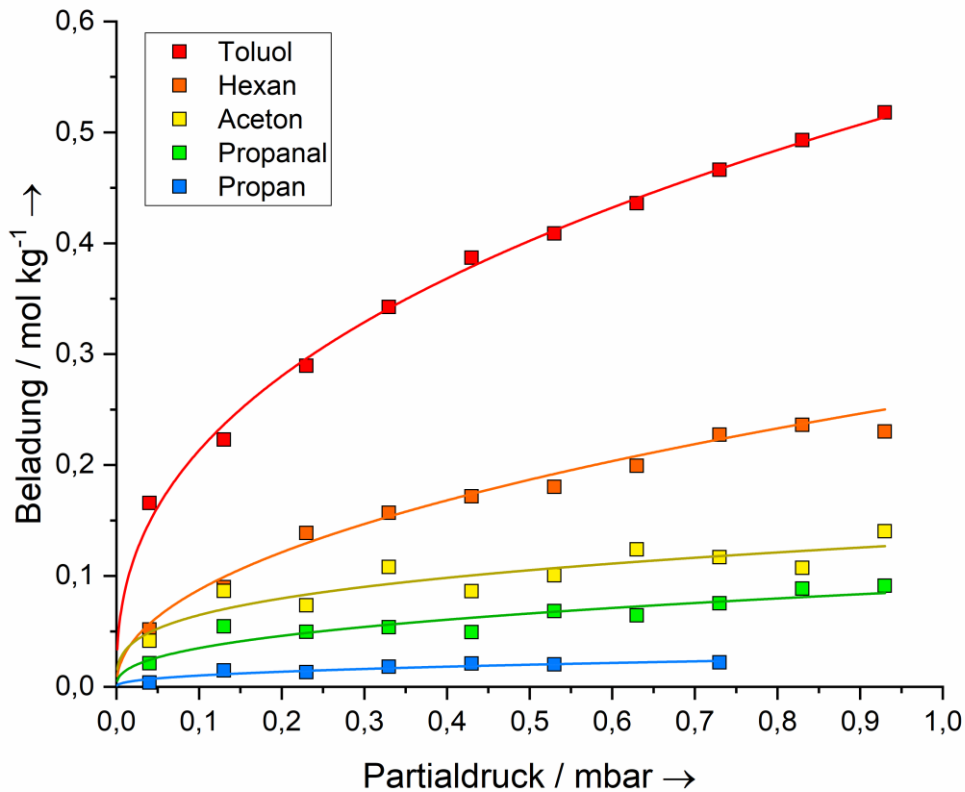


Abbildung 38: Isothermen von Toluol, Hexan, Aceton, Propanal und Propan an BN-meso bei 25 °C

Propan und Hexan weisen nahezu das gleiche Dipolmoment auf, unterscheiden sich jedoch deutlich in ihrer Polarisierbarkeit, siehe Tabelle 5. Die stärkere Adsorption von Hexan gegenüber Propan lässt sich folglich auf die größere Polarisierbarkeit und somit auf stärkere Dispersionswechselwirkungen oder Dipol-induzierter Dipol-Wechselwirkungen zurückführen. Die Isothermen von Aceton, Propanal und Propan ordnen sich nach dem Dipolmoment an. Da die drei Adsorptive über ähnliche Polarisierbarkeiten verfügen, ist die Oberfläche also zusätzlich in der Lage Dipolwechselwirkungen auszubilden. Toluol und Hexan besitzen ein sehr ähnliches Polarisierbarkeitsvolumen. Die doppelt so hohe Beladung von Toluol im Vergleich zu Hexan lässt sich nicht allein durch das höhere Dipolmoment, Toluol 0,38 D; Hexan 0,08 D, erklären. Eine mögliche Erklärung für den großen Beladungsunterschied sind zusätzliche π - π -Wechselwirkungen zwischen dem Bornitrid-Sechseckring und dem aromatischen Rest des Toluols. Bei der Adsorption von Kohlenwasserstoffen an Bornitrid sind somit neben Dispersions- und Induktionswechselwirkungen abhängig vom Adsorptiv auch zusätzliche Dipol- und π - π -Wechselwirkungen möglich. Welcher Wechselwirkungsmechanismus dominiert, hängt von den beeinflussenden Stoffdaten der Adsorptive ab. Die Adsorbensoberfläche ist folglich gut für die Adsorption von aromatischen, gefolgt von polaren Molekülen geeignet. Unpolare Moleküle adsorbieren weniger gut. Größere Moleküle können von induzierten elektrostatischen Wechselwirkungen profitieren.

In Abbildung 39 ist das Isothermenfeld der Kohlenwasserstoffe an BN-meso-Leach gezeigt. Die Anordnung ist identisch zu BN-meso, folglich können dieselben Wechselwirkungsmechanismen identifiziert werden. Mit Ausnahme von Propan zeigen alle Kohlenwasserstoffe eine höhere Beladung an BN-meso-Leach als an BN-meso. Während Toluol die größte absolute Zunahme aufweist, ist die prozentual größte Änderung bei den polaren Molekülen zu erkennen. Die Beladung an BN-meso-Leach ist im Vergleich zum BN-meso etwa doppelt so groß. Aceton adsorbiert trotz der deutlich geringeren Polarisierbarkeit bei geringen Partialdrücken vergleichbar stark zu Hexan. Durch das Leachen wurde ein größerer Anteil an kristalliner Oberfläche freigelegt und amorphes Material ausgewaschen. Dieser kristalline Teil der Oberfläche kann Dipol-Dipol-Wechselwirkungen mit den polaren Molekülen ausbilden. Die Oberfläche des geleachten Materials kann folglich als polarer charakterisiert werden.

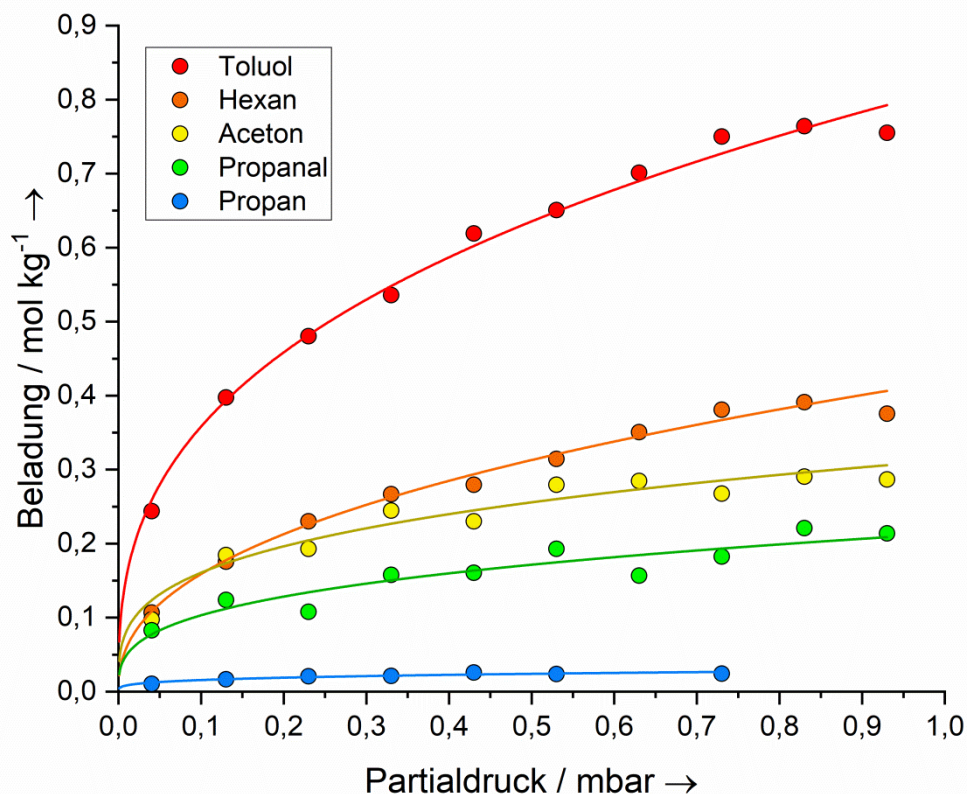


Abbildung 39: Isothermen von Toluol, Hexan, Aceton, Propanal und Propan an BN-meso-Leach bei 25 °C

Um diese Ergebnisse einordnen zu können, sollen dieselben Adsorptive auch an den Aktivkohlen D47 und C40 diskutiert werden. Das Isothermenfeld an D47 ist in Abbildung 40 gezeigt. Die Anordnung der Isothermen folgt erneut der gleichen Reihenfolge wie an den beiden Bor-nitriden. Bei allen Adsorptiven ist die Beladung an der Aktivkohle jedoch um eine Zehnerpotenz größer. Die größten Unterschiede zeigen vor allem die unpolaren Moleküle Propan und Hexan. Beide Moleküle zeigen in Relation zu den anderen Adsorptiven eine stärkeren Beladungs-

zuwachs im Vergleich der Adsorbentien, was auf stärkere Dispersionswechselwirkungen hindeutet. Da bekannt ist, dass D47 hauptsächlich mikroporös und unpolar ist, kann von starken dispersiven Wechselwirkungen in Poren mit einer Weite in der Größenordnung des kritischen Moleküldurchmessers ausgegangen werden. Ein weiteres Indiz für eine unpolare Oberfläche ist der schwache Anstieg der Propanal- und Acetonisothermen im Anfangsbereich. Es stehen initial nur wenige, energetisch hochwertige, polare Plätze für Wechselwirkungen zur Verfügung. Toluol zeigt erneut die höchste Beladung. Dies deckt sich mit der Vorstellung, dass π - π -Wechselwirkungen mit dem graphitischen Teil der Aktivkohleoberfläche gut ausgebildet werden können.

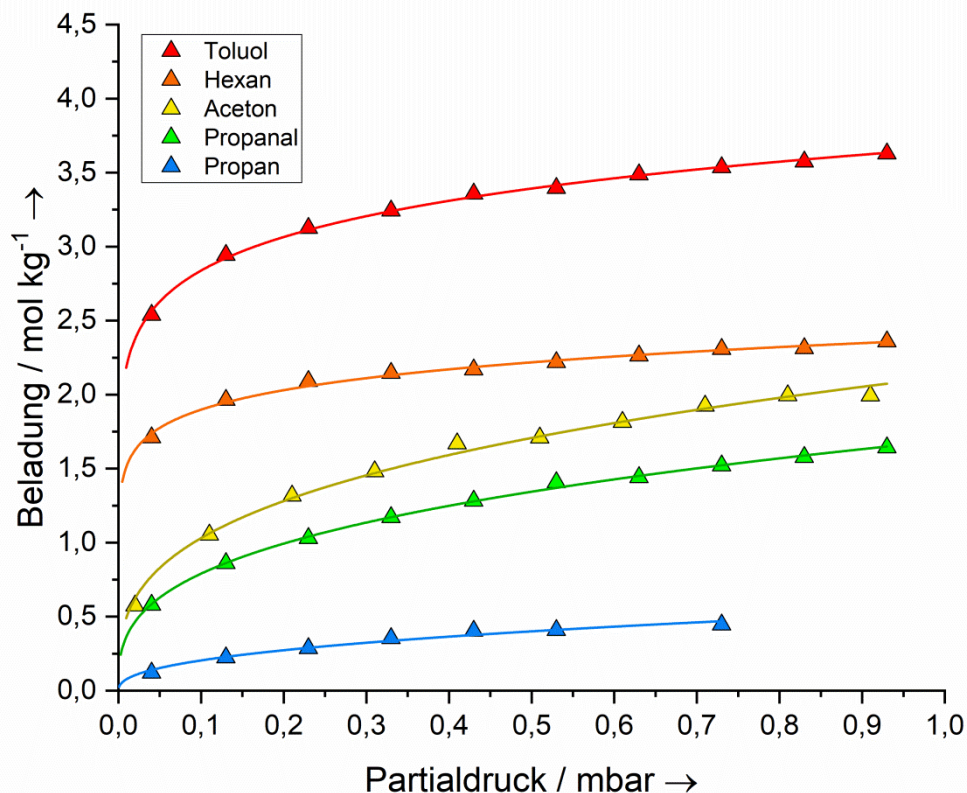


Abbildung 40: Isothermen von Toluol, Hexan, Aceton, Propanal und Propan an D47 bei 25 °C

An der mesoporöseren Aktivkohle C40 zeigen die Isothermen ein zur D47 vergleichbares Verhalten. Jedoch fallen zwei Unterschiede ins Auge. In Abbildung 41 ist für Toluol und Hexan eine größere Beladung als an der D47 zu erkennen. Beide Moleküle scheinen von den leicht größeren Poren, vgl. Abbildung 16, stärker zu profitieren. Wie später an den oberflächenbezogenen Isothermen diskutiert ist diese Schlussfolgerung leider nicht belastbar. Zwar deutet der größere kritische Moleküldurchmesser von Toluol darauf hin, dass auch in den größeren Poren Wechselwirkungen mit mehreren Wänden möglich sind und somit weiterhin stärkere Wechselwirkungen ausgebildet werden können, dies lässt sich aber nur bezogen auf die

Adsorbensmasse, nicht bezogen auf die zur Verfügung stehende Oberfläche zeigen. Die etwas größeren Porenweiten wirken sich zudem negativ auf die Adsorption der C_3 -Kohlenwasserstoffe aus. Diese finden weniger Poren in der Größenordnung ihrer kritischen Moleküldurchmesser vor, woraus eine geringere Beladung resultiert. Da beide Kohlen eine ähnliche Oberflächenchemie mit nur wenigen polaren Gruppen besitzen, sind keine signifikanten Unterschiede in den polaren Wechselwirkungen zu erwarten.

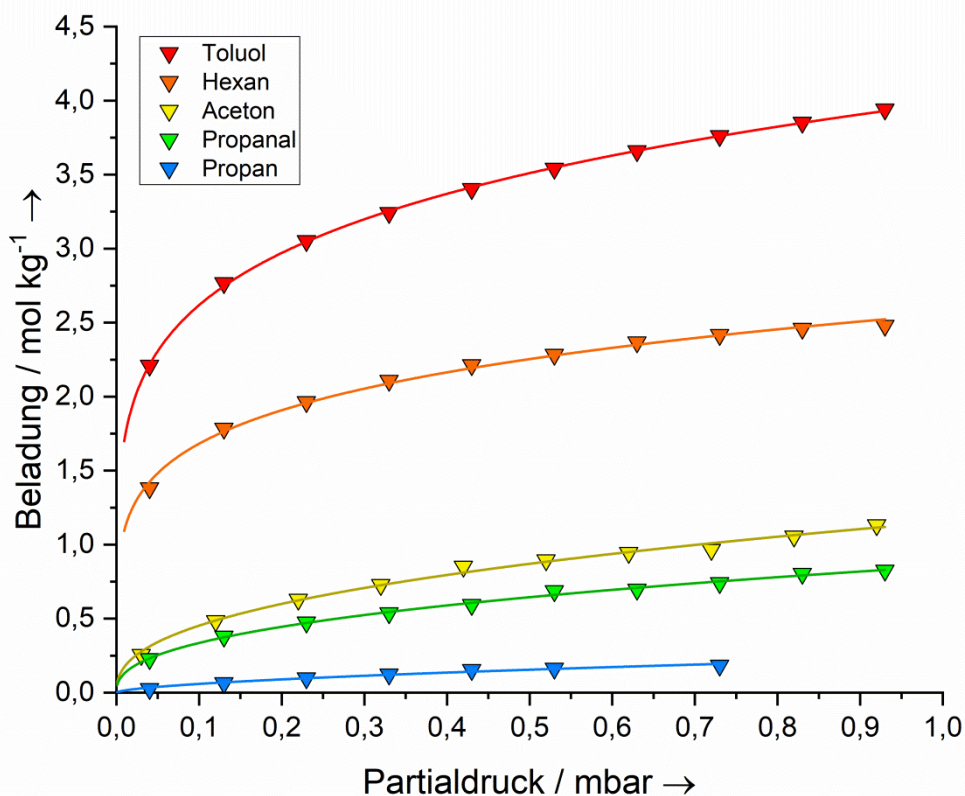


Abbildung 41: Isothermen von Toluol, Hexan, Aceton, Propanal und Propan an C40 bei 25 °C

Insgesamt kann festgehalten werden, dass die Adsorptionskapazität der Bornitride, bezogen auf die Adsorbensmasse, sehr viel geringer ausfällt als die der Aktivkohlen. Der hauptsächliche Grund hierfür liegt in der kleinen spezifischen Oberfläche. Um die energetische Wertigkeit der Oberflächen genauer untersuchen zu können, sind in Abbildung 42 die gezeigten Isothermen in Mol pro Quadratmeter BET-Oberfläche darstellt. Auch in dieser Darstellung zeigt D47, Abbildung 42 a), die größte Beladung mit allen Adsorptiven. Die mikroporöse Struktur mit einer großen Anzahl an Poren leicht größer als der Moleküldurchmesser führen zu dieser. Die Adsorptionsisothermen an C40 liegen, obwohl die Oberflächen eine vergleichbare Polarität aufweisen, darunter. Auffallend ist, dass Toluol und Hexan oberflächenbezogen an C40 leicht schlechter adsorbieren als an D47. Die weiter oben aufgestellte These eines vorteilhaften Porensystems für diese Moleküle hat sich somit nicht bestätigt. Ein

bedeutender Anteil der Poren von C40 liegt bei einer Porenweite größer 3 nm, wie in Abbildung 16 zu erkennen. Bei den hier untersuchten niedrigen Partialdrücken sind diese Poren zu groß, um energetisch attraktive Adsorptionsplätze anbieten zu können. In die BET-Oberfläche werden diese aber dennoch eingerechnet. Dass die größere Porenweite von C40 sich auch im Bereich kleiner Mikroporen <2 nm negativ auf die Adsorption der C₃-Kohlenwasserstoffe auswirkt, ist an Abbildung 42 (b) deutlich zu erkennen. Die Isothermen an BN-meso, Abbildung 42 (c) und BN-meso-Leach, Abbildung 42 (d), liegen auch in dieser Darstellung deutlich unter denen der Aktivkohlen.

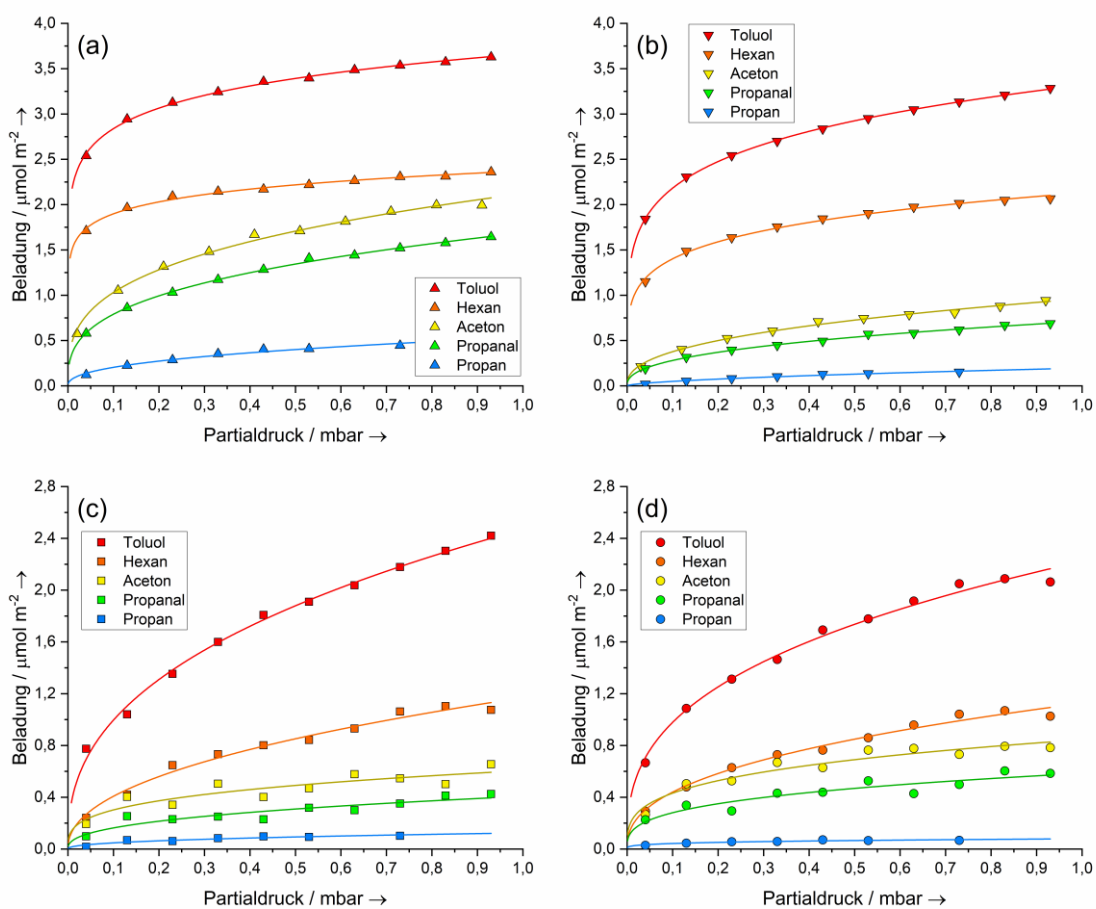


Abbildung 42: Kohlenwasserstoff-Isothermen an D47 (a), C40 (b), BN-meso (c) und BN-meso-Leach (d) bei 25 °C

Die Porenstrukturen der Bornitride sind bis auf eine Ausnahme schlechter zur Adsorption von Kohlenwasserstoffen geeignet als jene der Aktivkohlen. Ein Großteil der zur Verfügung stehenden BET-Oberfläche ist im mesoporösen Bereich zu finden. Wie schon bei der C40 herausgestellt, sind diese Poren für die Adsorption bei geringen Konzentrationen in der Gasphase nur wenig attraktiv. Die leicht niedrigeren Adsorptionskapazitäten von Toluol, Hexan und Propan an BN-meso-Leach können durch den stärkeren Zuwachs an mesoporösen Poren

im Bereich von 4 nm, siehe Abbildung 22 erklärt werden. Die BET-Oberfläche von BN-meso-Leach wird durch das Leachen zwar vergrößert, aber nicht linear in allen Porenweiten. Es steht eine größere Oberfläche zur Verfügung, diese ist in Summe aber weniger attraktiv. Eine Besonderheit, welche an dieser Stelle diskutiert werden muss, ist die Adsorption von Aceton und Propanal. Aufgrund der vorgefundenen Porenstruktur, Abbildung 16, adsorbieren diese gut an D47 und schlecht an C40. Die Porenweiten der Bornitride, Abbildung 22, sind vergleichbar zu C40, die polaren C_3 -Kohlenwasserstoffe adsorbieren aber im Vergleich zu Hexan und Propan gut an BN-meso und BN-meso-Leach. Beide Isothermen liegen an letzterem etwas höher als an BN-meso, das geleachte Material ist somit polarer. Die kristalline Oberfläche, wie zuvor bereits beschrieben, kann gut elektrostatische Wechselwirkungen vom Typ Dipol-Dipol ausbilden, die Oberfläche von Bornitriden folglich als polar charakterisiert werden. Auch π - π -Wechselwirkungen sind möglich. Sterische Ausschlusseffekte konnten an den überwiegend mikroporösen Aktivkohlen nicht beobachtet werden. Die größeren Porendurchmessern der Bornitride bieten für die untersuchten Kohlenwasserstoffe somit keinen Vorteil.

4.1.2 Adsorption von Wasser

Wie zuvor bereits in der Beschreibung der Materialien angedeutet, besteht ein großes Forschungsinteresse an wasserstabilen porösen Bornitriden. Für den Schwerpunkt dieser Arbeit ist zudem ein genaues Verständnis der Adsorptionsmechanismen von Wasser an den Adsorbentien wichtig, um die bei der Koadsorption von Wasser und Fluranen auftretenden Effekte interpretieren zu können. An BN-meso und BN-meso-Leach wurden daher volumetrisch die in Abbildung 43 gezeigten Wasserisothermen gemessen, wobei die vollen Symbole die Adsorption und die weiß gefüllten Symbole die Desorption beschreiben. Die durchgezogenen Linien stellen zur besseren Visualisierung eine lineare Interpolation zweier aufeinander folgender Messpunkte dar. Der Verlauf der Isotherme von BN-meso zeigt bei niedrigen Relativdrücken kleiner 0,1 einen größeren Anstieg als der von BN-meso-Leach. Die Isotherme flacht anschließend etwas ab. BN-meso-Leach zeigt im selben Druckbereich einen beinahe linearen Anstieg. Ab einem Relativdruck von 0,45 steigen beide Isothermen stark an. Anhand der Wasserisotherme kann für BN-meso geschlossen werden, dass für Wasser eine höhere Anzahl attraktiver Adsorptionsplätze vorliegt als für BN-meso-Leach. Beide Adsorbentien werden durch Porenkondensation bei größeren Partialdrücken mit Wasser geflutet. Die Desorptionsäste zeigen im hohen Relativdruckbereich eine flachere Steigung im Vergleich zu den Adsorptionsästen. Folglich bildet sich eine Hysterese zwischen beiden Ästen aus. Bei einem Relativdruck kleiner 0,5 verlaufen Adsorptions- und Desorptionsast nahezu parallel. Zudem ist zu beobachten, dass die Hystereschleifen nicht schließen. Dieser Effekt ist bei BN-meso sehr deutlich und bei BN-meso-Leach nur schwach ausgeprägt. Die offene Hystereseschleife zeigt, dass die desorbierten Mengen geringer sind als die adsorbierten. Die

Öffnung der Hystereseschleife ist ein Indiz für Chemisorption, da nicht das gesamte adsorbierte Wasser bei der Desorption entfernt werden kann. Aufgrund der geringeren Öffnung der Hysterese beim BN-meso-Leach kann dieses als wasserstabileres der beiden Bornitride betrachtet werden.

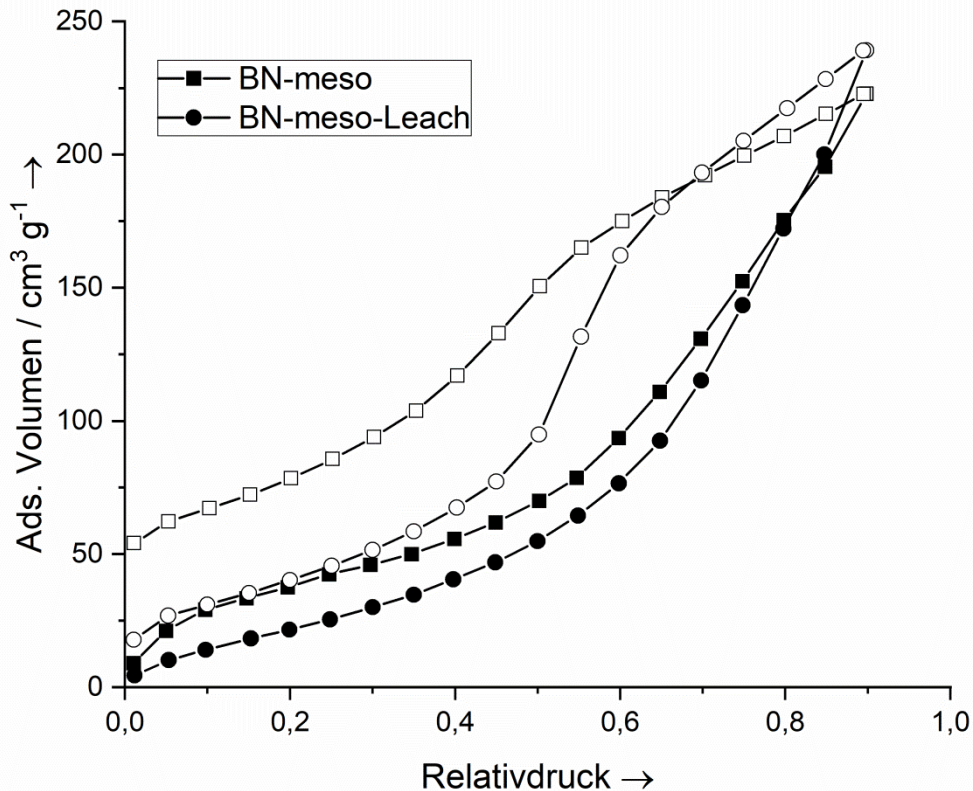


Abbildung 43: Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Wasser an BN-meso und BN-meso-Leach

Da bei der Interpretation der Kohlenwasserstoff Isothermen im vorherigen Kapitel eine geringere Polarität der BN-meso im Vergleich zur BN-meso-Leach festgestellt wurde, kann der stärkere Anstieg der Wasserisotherme beim BN-meso im geringen Relativdruckbereich nicht mittels Dipolwechselwirkungen erklärt werden. Dieser scheinbare Widerspruch kann durch die schlechtere Beständigkeit des Materials gegenüber Wasser aufgelöst werden. Wasser reagiert vermutlich mit der Oberfläche sowie nicht abreagierten Edukten in den Mikroporen. Beides wird als Scheinbeladung gemessen. Wenn diese Reaktion nicht stattfindet, ist die Beladung dementsprechend geringer. Wird die Wasseradsorptionsisotherme von BN-meso mit der eines sehr porösen, aber wenig kristallinen, Referenzbornitrids verglichen, ist der Verlauf beider bis zu einem Relativdruck von 0,3 identisch [106]. Hier kann von einer starken Reaktion des Wassers mit den Edukten und der Oberfläche ausgegangen werden [106]. Die Öffnung der Hysterese ist bei BN-meso dennoch deutlich geringer als an vollständig amorphen Bornitriden. Somit kann im Vergleich eine höhere Beständigkeit gegen Wasser festgestellt werden [106].

Der Verlauf der Isotherme von BN-meso-Leach lässt auf ein tendenziell hydrophobes Adsorbens schließen [66]. Während beim BN-meso Edukte vorliegen, mit denen das Wasser reagieren kann, zeigen die Ergebnisse, dass durch das Leaching ein Teil der Edukte ausgewaschen und kristalline Oberfläche freigelegt werden konnte.

4.2 Adsorption von Fluranen aus trockenem Trägergas

Die Koadsorption mehrerer Komponenten kann nur dann verstanden werden, wenn die Adsorption der Einzelkomponenten verstanden ist. Von Bucher wurde im Rahmen seiner Dissertation die Adsorption der Flurane aus trockener Atmosphäre umfangreich beschrieben [44, 72]. Seine Ergebnisse für Aktivkohlen und MFI-Zeolithe sollen hier kurz zusammengefasst werden. Anschließend werden die Adsorptionsisothermen der Flurane an Bornitriden diskutiert. Ziel der folgenden Ausführungen ist es, verschiedene Adsorbentien untereinander zu vergleichen. Zu diesem Zweck werden die Isothermen wie zuvor normiert auf die BET-Oberfläche dargestellt. Die Isothermen wurden in trockenem Trägergas vermessen.

4.2.1 Aktivkohlen

Die in Abbildung 44 gezeigten Isothermen wurden von Bucher für Iso-, Des- und Sevofluran an D47 (a) und C40 (b) gemessen. Die eingezeichneten Isothermen sind Freundlich-Isothermen, wie es bei heterogenen Aktivkohleoberflächen erwartbar ist. Die Beladung von D47 ist für alle Flurane größer als die von C40. Als dominierender Wechselwirkungsmechanismus wird Dispersion identifiziert. Das Chloratom des Isoflurans sowie die Fluoromethylgruppe des Sevoflurans begünstigen Dispersionswechselwirkungen durch eine höhere Anzahl an Wechselwirkungsplätzen und das größere Polarisierbarkeitsvolumen.

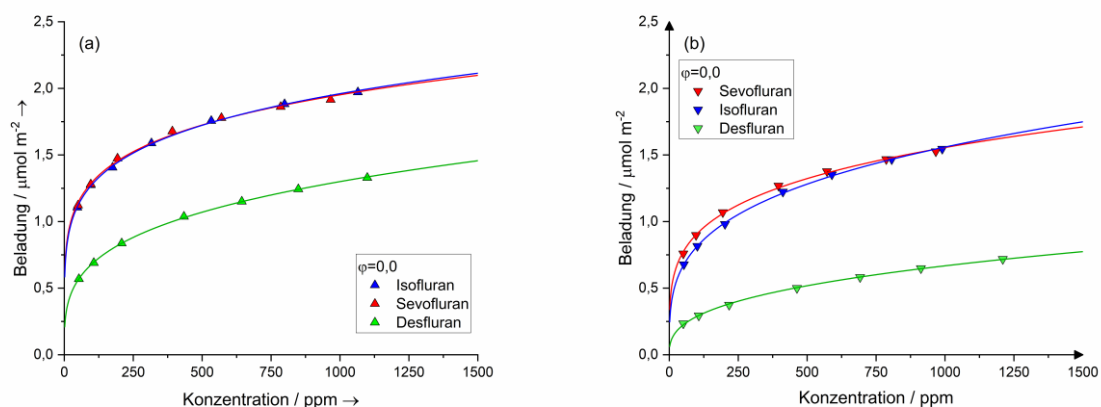


Abbildung 44: Iso-, Des- und Sevofluranisothermen an D47 (a) und C40 (b), Entnommen aus Bucher [72]

Der Einfluss der elektrostatischen Wechselwirkungen wird trotz des Dipolmoments der Moleküle als untergeordnet eingeschätzt. Dies wird damit begründet, dass Isofluran und Sevofluran trotz unterschiedlicher Dipolmomente nahezu identische Beladungen aufweisen.

Die Polarisierbarkeitsvolumina beider Moleküle sind näherungsweise gleich. Gestützt wird diese Vermutung dadurch, dass Desfluran bei gleichem Dipolmoment wie Isofluran ein geringeres Polarisierbarkeitsvolumen und damit eine geringere Beladung aufweist [72].

4.2.2 Zeolithe

Ebenfalls von Bucher vermessen sind die in Abbildung 45 dargestellten Isothermen der Flurane an den MFI-Zeolithen HCZP200E und HCZP800E. Für Desfluran wurde jeweils eine Freundlich, für Iso- und Sevofluran eine Langmuir-Isotherme angepasst. Die Beladung bei 800 ppm nimmt von Desfluran über Isofluran zu Sevofluran ab. Die Isotherme von Desfluran verläuft an beiden Adsorbentien sehr ähnlich. Das Molekül adsorbiert über Dispersionswechselwirkungen zuerst in der Tunnelstruktur des Zeolithen. Die geringeren Beladungen von Isofluran und Sevofluran können auf eine sterische Hinderung zurückgeführt werden. Da die Beladung von Isofluran im Vergleich zu Desfluran etwa halb so groß ist, scheint eine Adsorption in den größeren linearen Tunneln möglich zu sein, während eine Diffusion in die kleineren zickzackförmigen Tunnel verhindert wird. Der im Vergleich zu Desfluran steilere Anstieg im Bereich geringer Konzentration zeigt allerdings, dass bei der Adsorption von Isofluran am Zeolithen stärkere Wechselwirkungen ausgebildet werden können. Die sehr geringen Beladungen beim Sevofluran hingegen lassen einen sterischen Ausschluss bei beiden Tunneln vermuten, sodass die Adsorption ausschließlich in den Mesoporen des Bindematerials stattfindet. Da Isofluran und Desfluran nahezu den gleichen kritischen Durchmesser aufweisen, kann die sterische Hinderung beim Isofluran maßgeblich auf die Versteifung des Moleküls durch das Chloratom zurückgeführt werden [35, 72]. Bei Sevofluran liegt der Grund in der Größe des Moleküls, da der kritische Durchmesser größer als der Porendurchmesser ist [72].

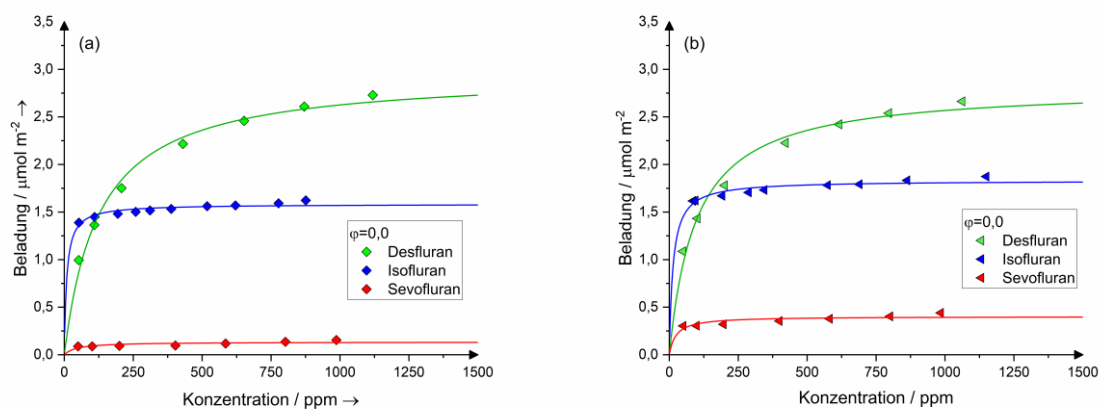


Abbildung 45: Iso-, Des- und Sevofluranisothermen an HCZP800E (a) und HCZP200E (b), entnommen aus Bucher [72]

Der Unterschied in der Beladung von Iso- und Sevofluran zwischen beiden Zeolithen kann auch auf das unterschiedliche Mesoporenvolumen beider Zeolithe zurückgeführt werden. Wie

in Abbildung 20 zu sehen ist, verfügt HCZP200E über einen größeren Anteil Mesoporen. Diese sind für die Flurane gut zugänglich, weshalb die Adsorptionskapazität von Sevofluran mehr als verdoppelt wird.

4.2.3 Bornitride

Bei der Untersuchung der Adsorption von Fluranen an porösen Bornitriden wurde auf die Vermessung von Desfluran verzichtet. Wie zuvor dargelegt, wird dieses in der klinischen Anwendung aufgrund seiner sehr klimaschädlichen Eigenschaften gemieden. Es war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, Desfluran in genügender Menge zu beschaffen, um eine vollständige Messreihe durchzuführen. Wie an den zuvor gezeigten Isothermen der MFI-Zeolithen ersichtlich ist, ist es zusätzlich das einzige Fluran, was nicht durch sterische Hinderung beschränkt wird und hohe Beladungen aufweist. Somit ist hier der Forschungsbedarf geringer als bei Iso- und Sevofluran. Mesoporöse Bornitride versprechen für Iso- und Sevofluran Vorteile, da nur wenige Mikroporen vorhanden sind, die eine sterische Hinderung bewirken könnten. Die in Abbildung 46 gezeigten Isothermen zeigen ein sehr ähnliches Verhalten zu den bereits diskutierten Adsorptionseigenschaften der Kohlenwasserstoffe. Angepasst sind Freundlich-Isothermen, welche die Vermutung einer energetisch heterogenen Oberfläche der Bornitride bestärken. An BN-meso, Abbildung 46 (a), adsorbieren beide Flurane sehr ähnlich. Die Mikroporen der Bornitride sind ähnlich groß zu denen der C40, weshalb auch hier Dispersionswechselwirkungen vorhanden sind. Während das Polarisierbarkeitsvolumen nahezu identisch ist und somit gleich starke Dispersionswechselwirkungen ausgebildet werden, ist das Dipolmoment von Sevofluran etwas größer als das des Isofluran. Die minimal größere Beladung kann demnach vermutlich über die unterschiedlich starken Dipolwechselwirkungen erklärt werden. An BN-meso-Leach, Abbildung 46 (b) ist der Unterschied zwischen beiden Fluranen deutlicher ausgeprägt, was wiederum auf stärkere Dipolwechselwirkungen mit Sevofluran, aufgrund dessen größeren Dipolmoments, hindeutet. Der größere Beladungsunterschied unterstreicht die bereits getroffene Vermutung, dass das BN-meso-Leach polarer als das BN-meso ist. An beiden Bornitriden können elektrostatische Wechselwirkungen der Art Dipol-Dipol und Dispersion identifiziert werden. Die minimal niedrigere Isofluranbeladung an BN-meso-Leach wird wie zuvor auf den größeren Mesoporenanteil der BET-Oberfläche zurückgeführt. Es gibt keinen Hinweis auf einen sterischen Ausschluss für beide Flurane. Die oberflächenbezogene Beladung ist, wie bei der Adsorption der Kohlenwasserstoffe, an beiden Bornitriden deutlich niedriger als an den Aktivkohlen. Das an den MFI-Zeolithen stark gehinderte Sevofluran adsorbiert an der Bornitridoberfläche besser.

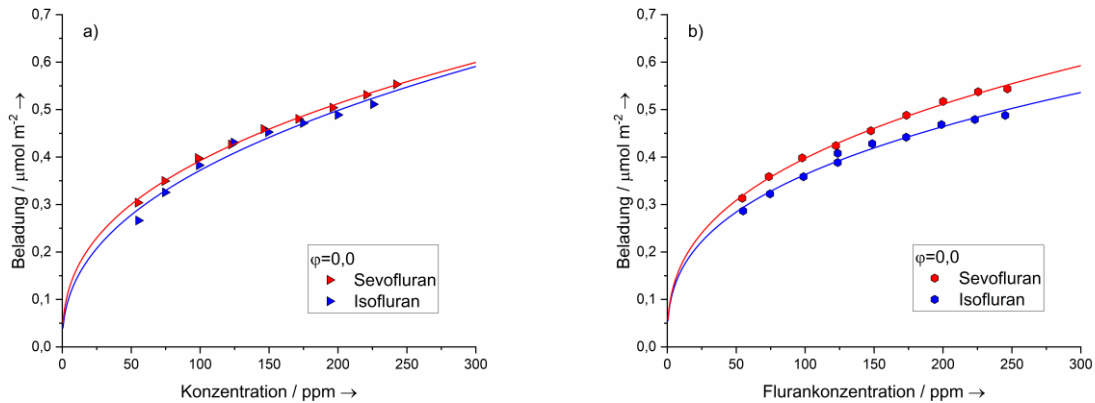


Abbildung 46: Iso- und Sevofluranisothermen an BN-meso (a) und BN-meso-Leach (b)

4.3 Adsorption von Fluranen aus feuchtem Trägergas

Die Adsorption der Flurane an verschiedenen Adsorbentien in Anwesenheit von Wasser soll nun folgend diskutiert werden. Zuerst werden die Adsorptionsisothermen an der Aktivkohle D47 vorgestellt. Hierfür werden Fluranisothermen bei 10, 30 und 50 % relativer Feuchte im Hinblick auf Wechselwirkungen, Kondensationseffekte und blockierte Poren diskutiert. Ein Modell zur Beschreibung dieser Effekte wird vorgeschlagen [120]. Im Anschluss folgen Iso- und Sevofluran Isothermen bei 50 % relativer Feuchte an der Aktivkohle C40, den Zeolithen HCZP800E und HCZP200E sowie den Bornitriden BN-meso und BN-meso-Leach.

4.3.1 Einfluss unterschiedlicher relativer Feuchten

Die in diesem Kapitel gezeigten Adsorptionsisothermen wurden im feuchten Trägergasverfahren gemessen. Aufgrund der langen Versuchsdauer und der begrenzten Menge an flüssigem Adsorptiv wurden die Isothermen in zwei separaten Teilmessungen einmal von 50 bis 150 ppm und einmal von 150 bis 500 ppm vermessen. In den Isothermenfeldern sind neben den Adsorptionsisothermen in feuchter Atmosphäre zusätzlich die zuvor diskutierten Reinstoffmessungen von Bucher [72] eingezeichnet, um den Einfluss des Wassers auf den Isothermenverlauf abschätzen und diskutieren zu können. Die in diesem Kapitel vorgestellten Erkenntnisse sind im Journal of Chemical & Engineering Data veröffentlicht worden [120]. Die Adsorptionsisothermen von Desfluran an D47 bei unterschiedlichen relativen Feuchten sind in Abbildung 47 gezeigt. Position und Verlauf aller drei Isothermen weichen von der trockenen, im Reinstoffverfahren gemessenen Isotherme ab. Die Isotherme der reinen Wasseradsorption an D47 ist in Abbildung 11 dargestellt. Im Vergleich zu der im Reinstoffverfahren gemessenen Isotherme zeigt die bei 10 % relativer Feuchte gemessene eine geringere Steigung im Anfangsbereich und weist bei einer Desflurankonzentration von 50 ppm lediglich eine halb so große Beladung auf. Erst ab einer Desflurankonzentration von ungefähr 200 ppm nähert diese sich der trockenen Isotherme an, wobei die Beladung jedoch weiterhin etwa 10% unterhalb

der trockenen Isotherme liegt. Eine mögliche Erklärung für den Verlauf ist die Vorbeladung mit Wasser. Zu Beginn des Versuchs sind Teile der Adsorbensoberfläche bereits mit Wasser belegt. Es kommt bei der Adsorption zu einer starken Konkurrenz zwischen Desfluran und Wasser, woraus die signifikant geringere Beladung resultiert. Mit zunehmender Flurankonzentration steigt die Triebkraft und mehr Wasser kann verdrängt werden, woraus eine Kapazitätssteigerung resultiert. Da jedoch nicht alles Wasser verdrängt werden kann und weiterhin eine Koadsorption vorliegt, erreicht die Fluranbeladung nicht den gleichen Wert wie bei der Reinstoffmessung. Der Verlauf der Isotherme bei 30 % relativer Feuchte passt in dieses Muster. Die Anfangssteigung weicht mit einem beinahe linearen Verlauf noch weiter von der Reinstoffisotherme ab und weist noch geringere Beladungen als bei 10 % relativer Feuchte auf. Auch bei 30 % relativer Feuchte wird Wasser ab einer Flurankonzentration von ungefähr 200 ppm verdrängt und die Isothermen nähern sich aneinander an. Am ausgeprägtesten ist der Einfluss des Wassers bei 50 % relativer Feuchte zu sehen. Die anfängliche Steigung sowie die Beladung ist bis zu einer Flurankonzentration von 300 ppm deutlich geringer und es bildet sich ein Beladungsplateau im Bereich von 150 bis 250 ppm aus, erst ab 350 ppm nähert sich die Isotherme der Reinstoffisotherme an. Der Grund für die geringere Beladung liegt darin, dass bei größerer relativer Feuchte infolge der einsetzenden Porenfüllung mehr Wassermoleküle auf der Aktivkohle adsorbieren, einen größeren Teil der Oberfläche belegen und Poren vermutlich bereits vollständig blockiert werden. Je größer die relative Feuchte ist, desto mehr wird die Adsorptionskapazität der Flurane reduziert. Zudem ist eine höhere Flurankonzentration als Triebkraft notwendig, um Porenblockaden der Wassercluster zu entfernen und das adsorbierte Wasser zu verdrängen. Der Effekt einer Plateaubildung wurde für das System n-Butan/Wasser von Neitsch ebenfalls beobachtet [121].

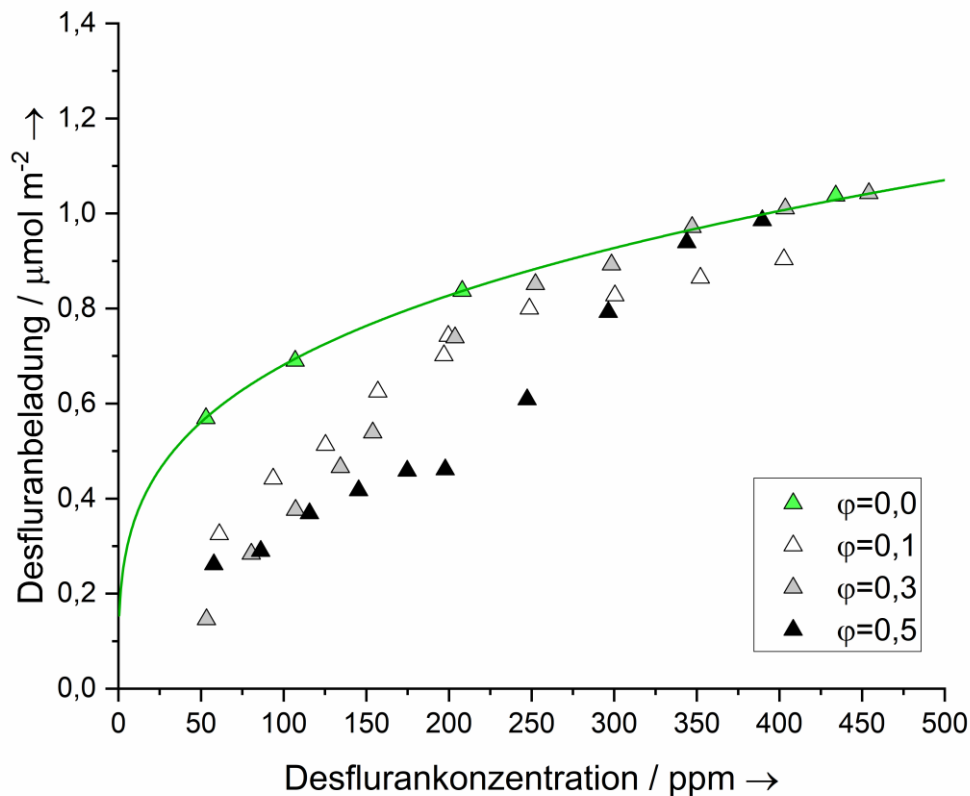


Abbildung 47: Desfluranisothermen bei unterschiedlichen relativen Feuchten an D47 bei 25 °C

Die aus der Differenz zwischen Gesamtbeladung (MSW) und Desfluranbeladung (FID) berechneten Wasserisothermen sind in Abbildung 48 dargestellt. Die Wasserbeladung ist dabei über der Desflurankonzentration aufgetragen. Ist kein Desfluran vorhanden, entspricht die Beladung einem Punkt auf der reinen Wasserisotherme der Aktivkohle. Erwartungsgemäß ordnen sich die Beladungen nach der relativen Feuchte an, wobei bei 50 % die größte Beladung vorgefunden wird. Diese ist weitaus größer als die anderen zwei, was für Clusterbildung und Mikroporenfüllung innerhalb des Adsorbens spricht. Auffällig an allen drei Kurven ist, dass die Beladung initial bei der Zugabe von 50 ppm Desfluran zunimmt. Die Zunahme deutet auf anziehende Wechselwirkungen zwischen Wasser und Desfluran hin. Dabei scheint Desfluran dem Wasser als aktives Zentrum und sekundäre Adsorptionsstelle zu dienen, sodass sich Wasser bevorzugt an adsorbierten Desfluranmolekülen anlagern kann. Dieser Effekt profitiert von der mikroporösen Struktur der Aktivkohle, da Wechselwirkungen der Art Fluran-Wasser-Adsorbensoberfläche möglich sind. Dieser Effekt ist bei 10 und 30 % relativer Feuchte so stark ausgeprägt, dass die Wasserbeladung etwa um den Faktor 4,5 im Vergleich zur Reinstoffmessung ansteigt. Durch die bei höheren Flurankonzentrationen zunehmende Fluranbeladung wird das adsorbierte Wasser verdrängt und die Wasserbeladung nimmt stark ab. Der Verlauf der Wasserbeladung bei 50 % relativer Feuchte weicht von diesem Verhalten ab. Es kann nur eine leichte initiale Zunahme der Wasserbeladung von ca. $0,5 \mu\text{mol m}^{-2}$

beobachtet werden. Zudem bildet sich analog zur Desfluranisotherme ein Beladungsplateau bis zu einer Desflurankonzentration von 250 ppm aus. Mechanistisch kann dieses Verhalten anhand der Mikroporenfüllung mit Wasser durch die Vorbeladung erklärt werden. Wasser blockiert einen Teil der Mikroporen, diese stehen dem Fluran nicht als Adsorptionsplatz zur Verfügung. Die Desfluranbeladung ist gering, weshalb nur wenige zusätzliche sekundäre Adsorptionsplätze für Wasser geschaffen werden. Dieser Zustand ändert sich erst, sobald das Fluran in der Lage ist, das Wasser zu verdrängen. Es werden durch die erhöhte Gasphasenkonzentration mehr Wassermoleküle verdrängt als sekundäre Adsorptionsplätze geschaffen werden. Die Wasserbeladung fällt unabhängig von der relativen Feuchte bei größeren Flurankonzentrationen bis zu einem Minimum von ungefähr $0,5 \mu\text{mol m}^{-2}$ stark ab.

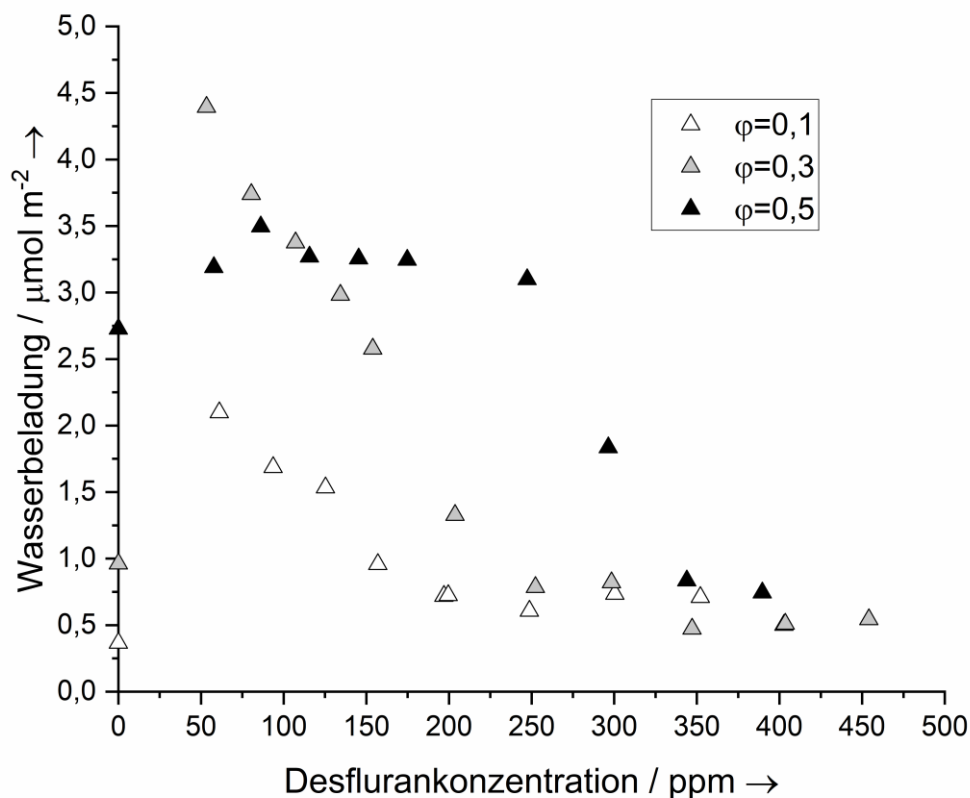


Abbildung 48: Wasserisothermen als Funktion der Desflurankonzentration bei unterschiedlichen relativen Feuchten an D47 bei 25 °C

Die Anschaulichkeit der hier diskutierten Effekte soll im Folgenden durch eine grafische Darstellung unterstützt werden. In Abbildung 49 sind zu diesem Zweck die Adsorption von Fluranen aus trockenem Trägergas in der Porenstruktur einer Aktivkohle (Abbildung 49 (a)) sowie die von Wasser (Abbildung 49 (b)) dargestellt. In trockener Atmosphäre adsorbiert das Fluran ungehindert innerhalb der Porenstruktur, bevorzugt in den Mikroporen sowie an aktiven Zentren. Wasser adsorbiert wie zuvor beschrieben nicht an der graphitischen Oberfläche,

sondern an den aktiven Zentren. Um diese bilden sich, in Abhängigkeit von der relativen Feuchte, unterschiedlich große Wassercluster.

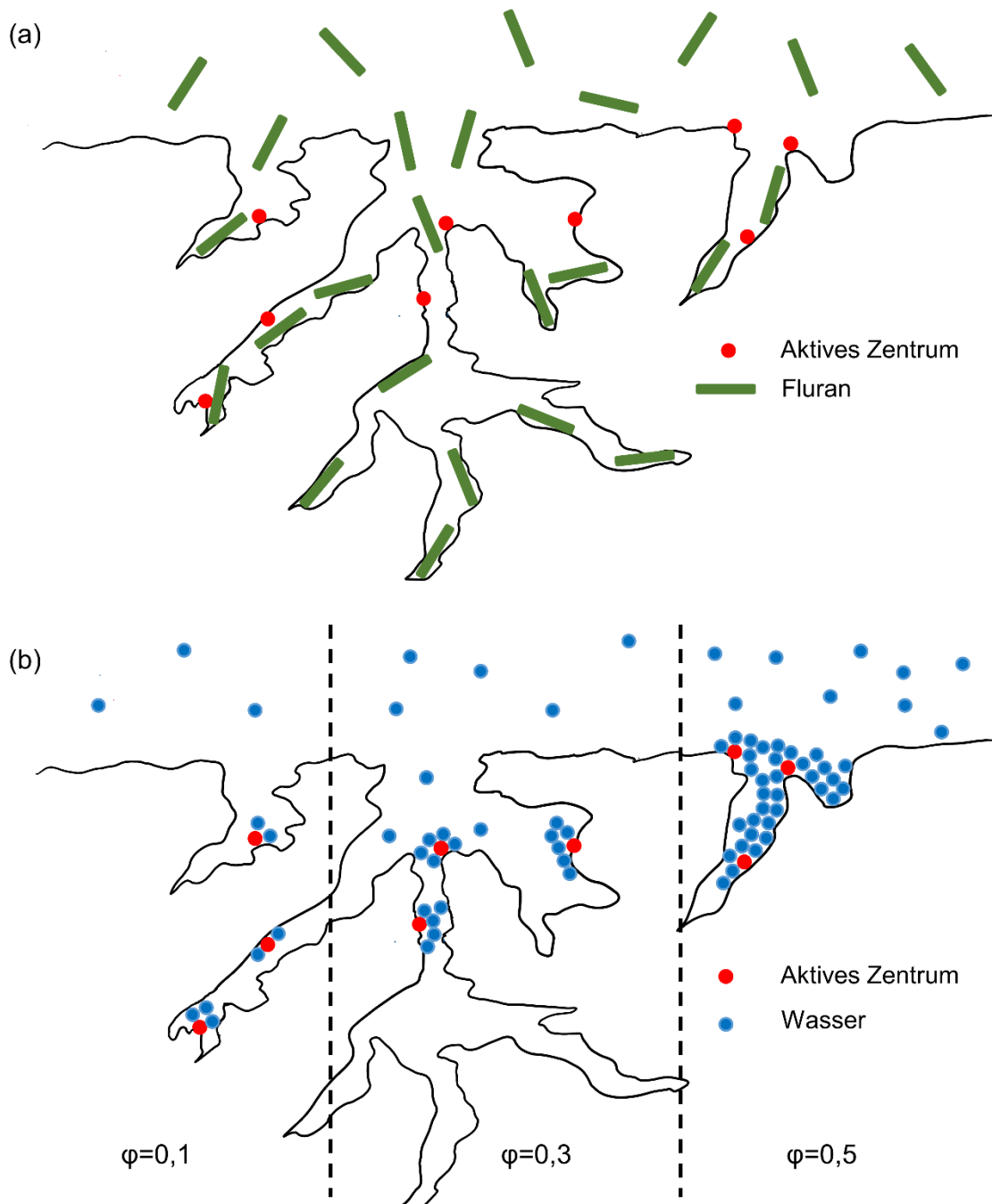


Abbildung 49: Modellvorstellung der Adsorption von Fluranen (a) und Wasser (b) an Aktivkohlen

Eine graphische Darstellung der diskutierten Effekte bei der Adsorption von Fluran aus feuchtem Trägergas ist in Abbildung 50 gegeben. Zu Beginn, bei niedrigen Fluran-konzentrationen, findet Desfluran eine zum Teil mit Wasser belegte Porenstruktur vor. Das adsorbierte Wasser befindet sich hauptsächlich in der Nähe von aktiven Zentren. Bei hoher relativer Feuchte ist es zudem möglich, dass Poren nicht mehr zugänglich sind, da ihre

Öffnungen durch Wassercluster blockiert sind, Abbildung 50 mittig [67]. Beide Effekte führen zu einer effektiven Reduzierung der Flurankapazität. Wie ebenfalls eingezeichnet, können sich Wassercluster um adsorbierte Fluranmoleküle bilden. Diese erklären die Wasserbeladungszunahme in Anwesenheit des Flurans. Hierbei werden sowohl Dispersions- als auch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen als auch, im Falle von Clusterbildung, Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen. Dieser Effekt wird überwiegend in kleinen Mikroporen stattfinden, in denen sich nur wenige Wassermoleküle um das Fluran anordnen können und zusätzliche Wechselwirkungen mit der gegenüberliegenden Porenwand auftreten. Es kann vermutet werden, dass unterschiedlich große Fluranmoleküle diesen Effekt unterschiedlich stark fördern, zum einen durch eine größere für Wechselwirkungen zur Verfügung stehende Oberfläche und zum anderen durch unterschiedliche Füllgrade der Poren.

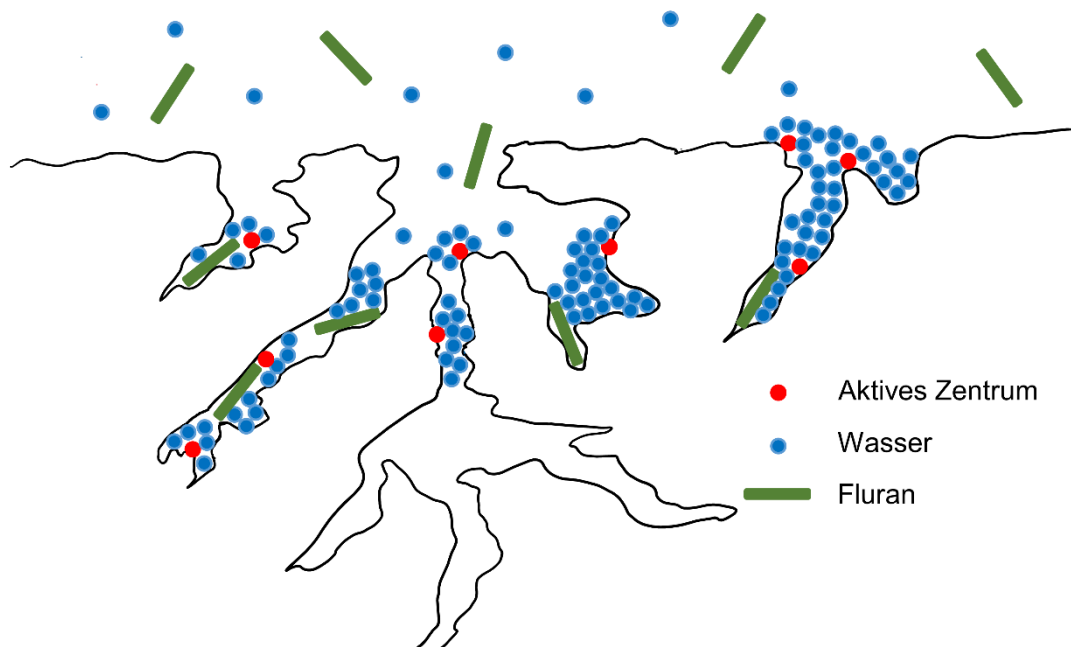


Abbildung 50: Modellvorstellung der Koadsorption von Wasser und Fluranen in Aktivkohlen

Bei zunehmender Desflurankonzentration adsorbieren weitere Fluranmoleküle. In besonders kleinen Poren, deren Durchmesser ähnlich dem kritischen Moleküldurchmesser der Flurane ist, werden diese durch Dispersionswechselwirkungen bevorzugt adsorbieren und Wasser verdrängen. Die abnehmende Wasserbeladung zeigt, dass die Anzahl an verdrängten Wassermolekülen größer ist als die Anzahl an Wassermolekülen, die an den Fluranen zusätzlich adsorbieren kann. Scheinbar können aufgrund des geringen Porendurchmessers in den Mikroporen nur wenige Wassermoleküle an Fluranen adsorbieren und keine großen Cluster gebildet werden. Wie zuvor diskutiert, deutet die Isotherme von Desfluran bei 50 % relativer Feuchte auf den Effekt einer eingeschränkten Porenzugänglichkeit hin. Die blockierten Poren werden erst ab circa 250 ppm zugänglich, sobald die Triebkraft ausreicht,

die durch Wassercluster verursachte Blockade aufzubrechen. Diese Mechanismen sind in Abbildung 51 schematisch dargestellt.

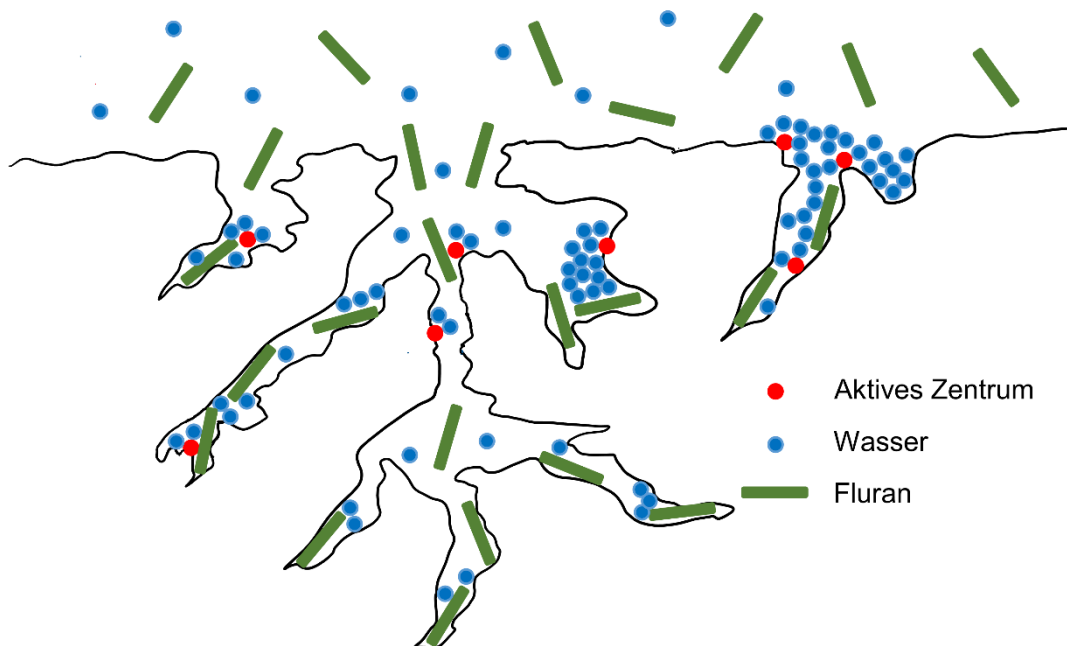


Abbildung 51: Modellvorstellung der Verdrängung und Konkurrenzadsorption von Wasser und Fluranen in Aktivkohlen

Die Adsorptionsisothermen von Isofluran an D47 bei verschiedenen relativen Feuchten sind in Abbildung 52 gezeigt. Die für dieses Stoffsystem beobachtbaren Effekte sind vergleichbar mit den zuvor an Desfluran diskutierten. Zu Beginn sind Teile der Mikroporen mit Wasser belegt, wodurch die Adsorptionskapazität von Isofluran reduziert wird. Mit zunehmender Isofluran-Konzentration ist der Kohlenwasserstoff in der Lage, das Wasser zu verdrängen, bis die Reinstoffbeladung erreicht ist. Abbildung 50 und Abbildung 51 können auch hier zur Beschreibung der vorliegenden Mechanismen verwendet werden. Die Annäherung der Isothermen wird für Isofluran im Vergleich zu Desfluran erst bei größeren Konzentrationen ab 350 ppm beobachtet. Auch Isofluran neigt zur Ausbildung eines Beladungsplateaus, welches alle drei Isothermen zeigen. Die Position der Isotherme bei einer relativen Feuchte von 50 % ist hervorzuheben und muss erläutert werden. Entgegen der Erwartung liegt die Fluranbeladung hier oberhalb derjenigen bei einer relativen Feuchte von 10 und 30 %. Von den bisher diskutierten Mechanismen kann keiner dieses Verhalten erklären, sodass ein weiterer Effekt vorliegen muss. Isofluran weist im Gegensatz zu Desfluran eine deutlich bessere Löslichkeit in Wasser auf, die anhand des doppelt so großen Gas/Wasser-Löslichkeitskoeffizienten festgestellt werden kann [77]. Eine mögliche Erklärung der höheren Beladung bei 50 % relativer Feuchte könnte die Lösung von Isofluranmolekülen innerhalb der Wassercluster sein, die eine flüssigkeitsähnliche Phase darstellen. Isofluran muss bei der höheren Feuchte demnach durch das bessere Lösen von Molekülen innerhalb der

Wassercluster mehr profitieren, als es durch das geringere zugängliche Porenvolumen infolge der blockierte Porenzugänge verliert.

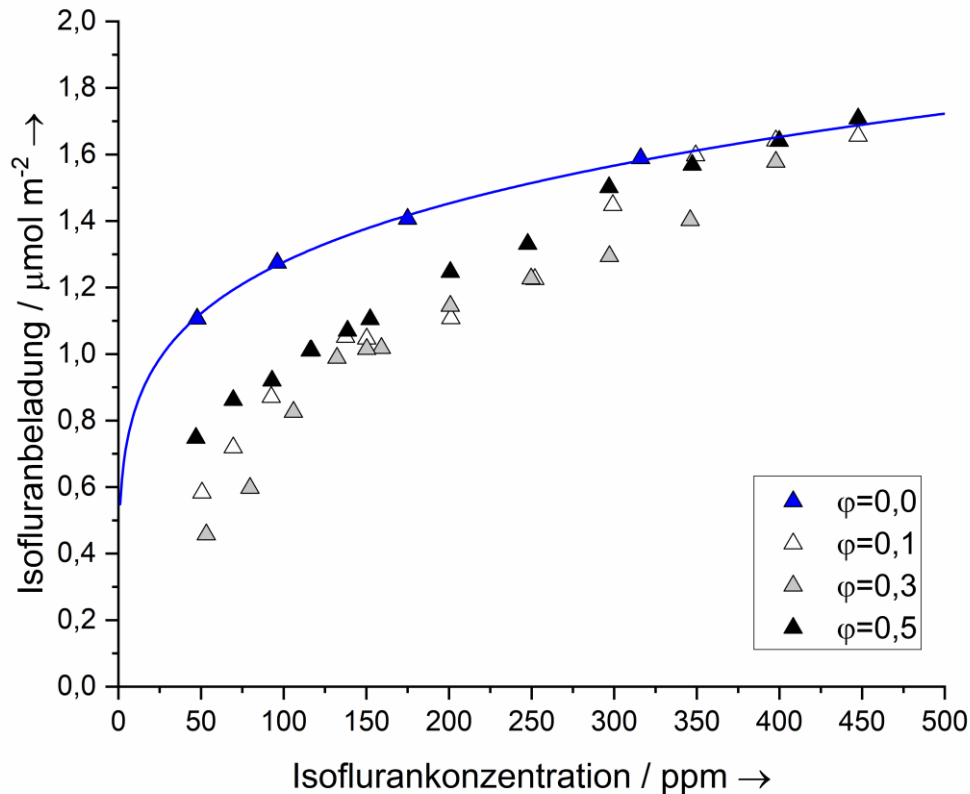


Abbildung 52: Isofluranisothermen bei unterschiedlichen relativen Feuchten an D47 bei 25 °C

In Abbildung 53 sind die Wasserisothermen als Funktion der Isoflurankonzentration aufgetragen. Diese liefern ein weiteres Indiz für die vermuteten vorteilhaften Effekte der besseren Löslichkeit von Isofluran in Wasser. Die drei Isothermen steigen anfangs erneut stark an. Isofluran fungiert dabei als sekundärer Adsorptionsplatz für Wasser. Die Wasserbeladung ist insgesamt größer als bei Desfluran, da Isofluran das größere der beiden Moleküle ist und somit mehr Platz zur Anlagerung von Wasser bietet. Zudem fällt keine der drei Isothermen unter den Ausgangswert der reinen Wasserbeladung. Zwei Erklärungsmechanismen sind hierfür denkbar. Zum einen kann der zuvor vorgestellte Löslichkeitseffekt dazu führen, dass Isofluran und Wasser nicht durch Verdrängung um bestimmte Adsorptionsplätze konkurrieren, sondern diese durch die Lösung von Isofluran in Wasserclustern koexistieren. Eine weitere mögliche Erklärung findet sich in der von Bucher festgestellten Steifheit des Isoflurans [72]. Wenn Isofluran nicht in der Lage ist, in kleinste Mikroporen vorzudringen, findet dort auch keine Verdrängung des adsorbierten Wassers statt und folglich fällt die Wasserbeladung weniger stark ab als bei Desfluran.

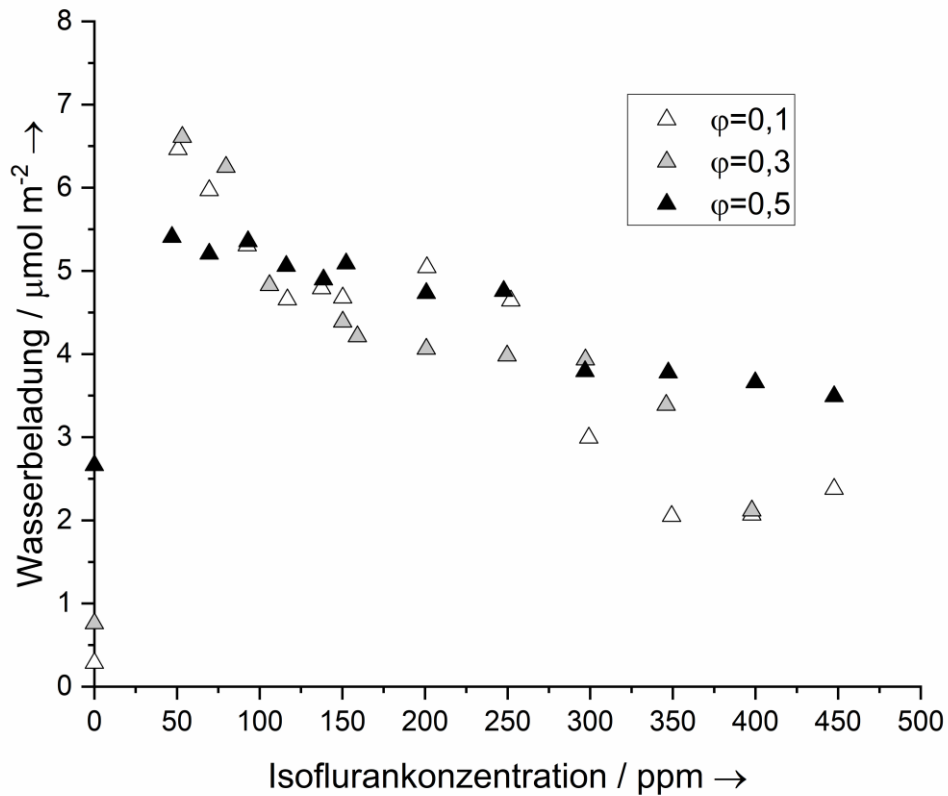


Abbildung 53: Wasserisothermen als Funktion der Isoflurankonzentration bei unterschiedlichen relativen Feuchten an D47 bei 25 °C

Sevofluran ist das größte der drei betrachteten Flurane und besitzt infolge seines großen kritischen Moleküldurchmessers eine schlechtere Porenzugänglichkeit als Iso- und Desfluran. Die Adsorptionsisothermen von Sevofluran bei unterschiedlichen relativen Feuchten, gezeigt in Abbildung 54, zeigen deutlich, dass das adsorbierte Wasser bereits bei 10% relativer Feuchte die Kapazität von Sevofluran stark verringert. Selbst bei nur 10 % relativer Feuchte weist die Sevofluranbeladung bei 450 ppm nur einen halb so großen Wert auf wie bei der Reinstoffisotherme. Vermutlich reichen bereits wenige adsorbierte Wassermoleküle aus, um den Durchmesser der Poreneingänge so stark zu verjüngen, dass Sevofluran sterisch an der Adsorption gehindert wird. Bei 50 % relativer Feuchte beträgt die initiale Beladung nur noch etwa 5 % und bei 400 ppm etwa 30 % der Reinstoffbeladung.

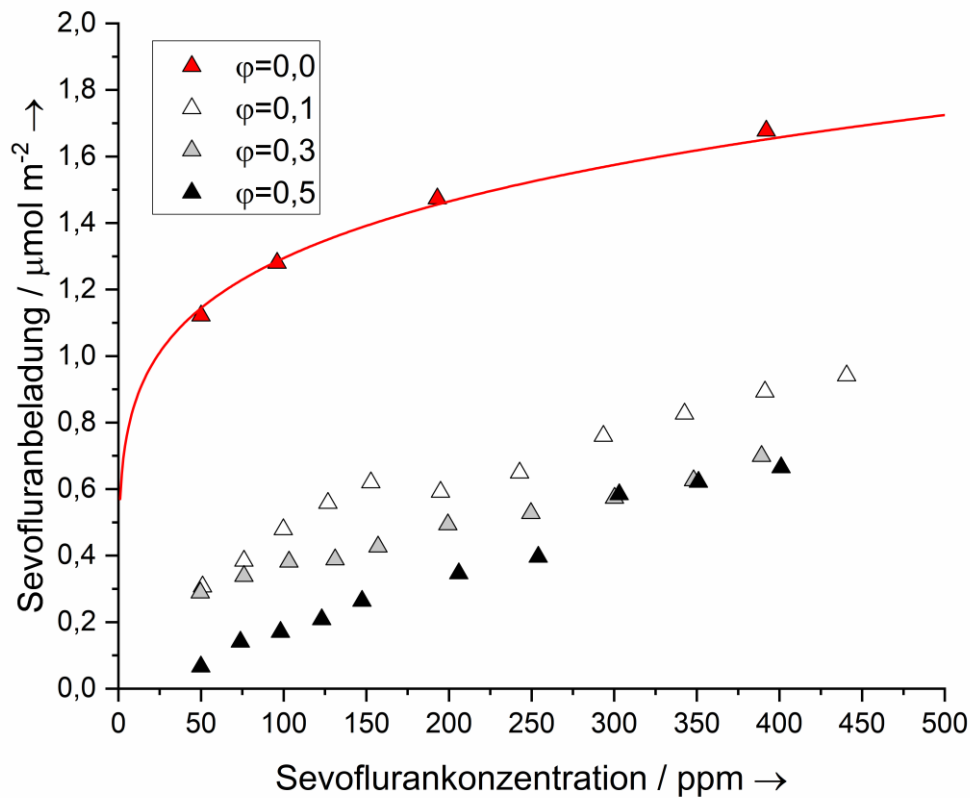


Abbildung 54: Sevofluranisothermen bei unterschiedlichen relativen Feuchten an D47 bei 25 °C

Abbildung 55 zeigt die Wasserisothermen als Funktion der Sevofluranconzentration. Wie auch bei Des- und Isofluran nimmt die Wasserbeladung anfangs durch die Hinzugabe von Sevofluran stark zu. Es ist eine Zunahme auf das fünf- bis sechsfache zu beobachten. Bei weiterer Erhöhung der Sevofluranconzentration wird im Gegensatz zu den beiden anderen Fluranen jedoch keine nennenswerte Verdrängung beobachtet. Mehrere sich unterstützende Mechanismen führen zu diesem Ergebnis. Einerseits ist Sevofluran das größte betrachtete Fluran. Es bietet zum einen mehr Oberfläche für die Ausbildung von Wasserclustern und zum anderen auch in größeren Poren einen genügend kleinen Abstand zur Wand, sodass Wasser adsorbieren kann. Sevofluran ist zudem mit einem Dipolmoment von 2,33 D das Fluran mit dem größten Dipolmoment, weshalb starke Wechselwirkungen mit Wasser erwartbar sind. Zudem kann Sevofluran aufgrund des sterischen Ausschlusses Wasser nicht aus kleinen Mikroporen verdrängen.

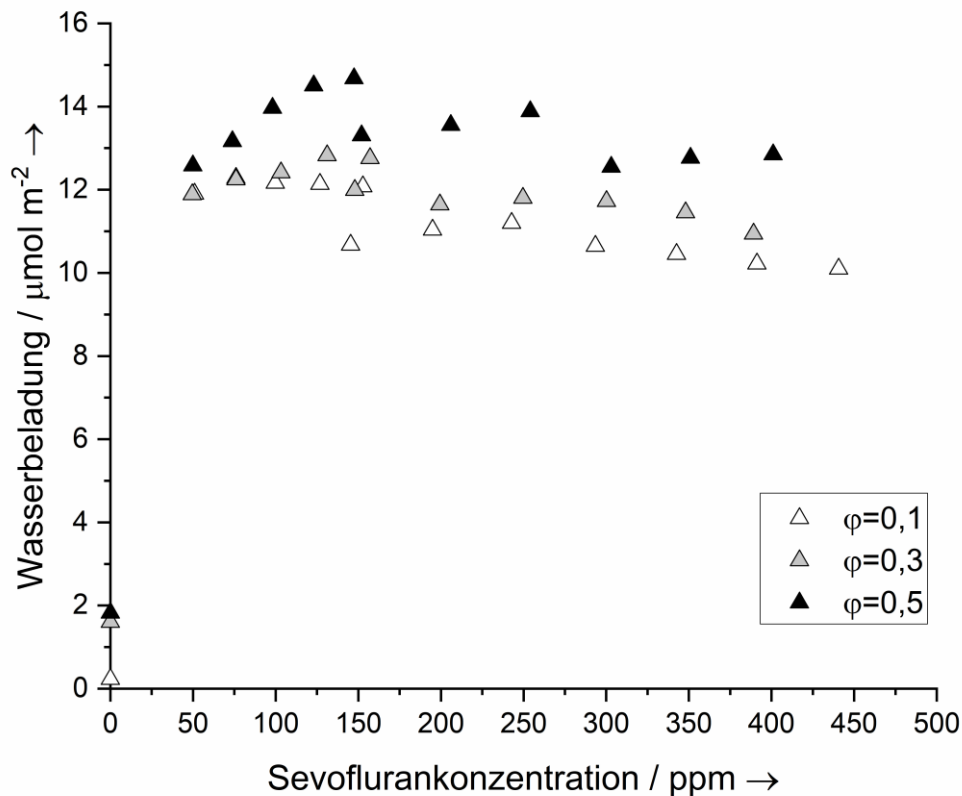


Abbildung 55: Wasserisothermen als Funktion der Sevoflurankonzentration bei unterschiedlichen relativen Feuchten an D47 bei 25 °C

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich verschiedene Effekte überlagern. Die Ausbildung von Wasserclustern blockiert einen Teil der Porenoberfläche und kann das zugängliche Porenvolumen verringern. Sterische Effekte aufgrund von Molekülgröße und Porendurchmesser können hierdurch noch verstärkt werden. Die Verdrängung des Wassers von der Oberfläche durch unterschiedliche Affinitäten zur hydrophoben graphitischen Oberfläche der Aktivkohle und die Löslichkeit des Flurans in Wasser, beziehungsweise Stärke der Wechselwirkungen zwischen beiden, nehmen Einfluss auf die Adsorptionskapazität. Die unterschiedlichen Eigenschaften der untersuchten Flurane führen so zu den hier beschriebenen unterschiedlichen Adsorptionsverhalten.

4.3.2 Einfluss unterschiedlicher Adsorbentien

Anhand der Diskussion des Einflusses verschiedener relativer Feuchten auf die Adsorption der Flurane konnten verschiedene sich überlagernde Einflussfaktoren auf die Adsorption der Inhalationsanästhetika identifiziert werden. Oberflächenchemie und Porenstruktur gehören zu den Variablen, die durch eine geschickte Adsorbenswahl beeinflusst werden können. In dem nun folgenden Kapitel werden verschiedene Adsorbentien anhand der Adsorptionsisothermen

der Flurane bei 50 % relativer Feuchte miteinander verglichen und hinsichtlich der Eignung zur Adsorption diskutiert. Die Isothermen wurden im feuchten Trägergasverfahren vermessen.

4.3.2.1 Aktivkohlen: D47 und C40

D47 und die C40 sind beide aus dem gleichen Ausgangsmaterial hergestellt. Die Charakterisierung beider Adsorbentien zeigte als Hauptunterschied unterschiedliche Porengrößenverteilungen. Die C40 weist insgesamt ein größeres Porenvolumen als die D47 auf. Zudem ist an der Porengrößenverteilung in Abbildung 16 gut ersichtlich, dass die Mikroporen der C40 zu größeren Porenweiten verschoben und zusätzliche Mesoporen vorhanden sind. In Abbildung 56 sind die Adsorptionsisothermen von Iso-, Des- und Sevofluran an D47 bei 50 % relativer Feuchte gezeigt. Wie im vorherigen Kapitel bereits detailliert beschrieben, nähern sich die Isothermen von Iso- und Desfluran in feuchter Atmosphäre den trockenen Isothermen mit zunehmender Konzentration durch Verdrängung von Wasser an. Sevofluran ist aufgrund der sterischen Hinderung durch Wasser innerhalb der Porenstruktur dazu nicht in der Lage und erreicht bei 400 ppm nur etwa 40 % der Beladung im trockenen Zustand.

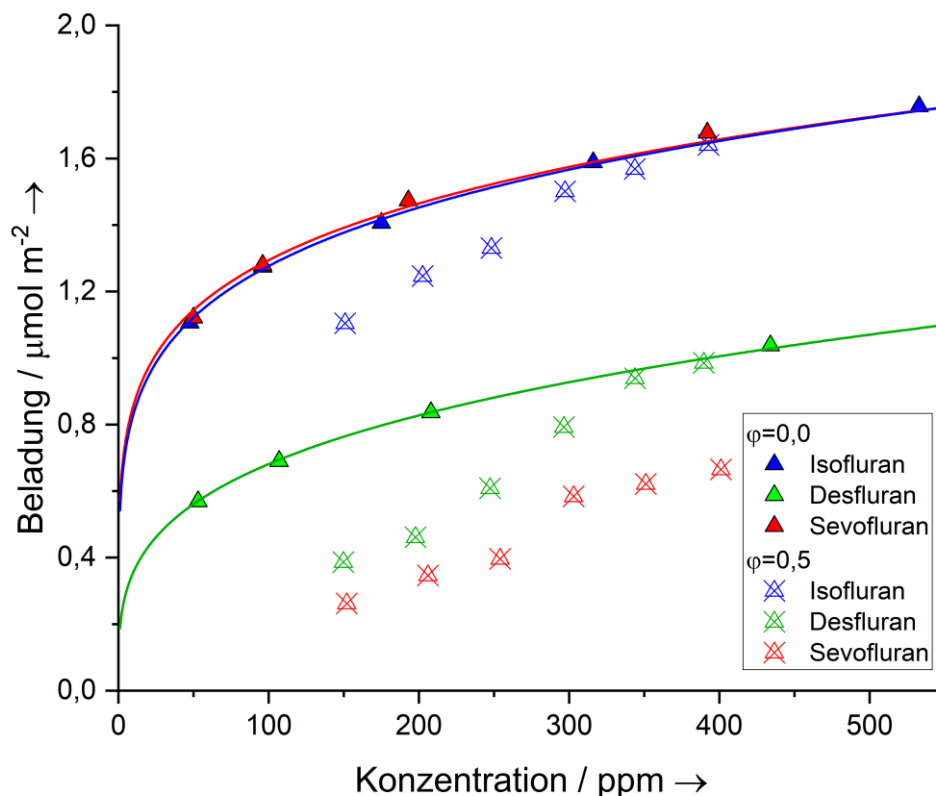


Abbildung 56: Iso-, Des- und Sevofluranisothermen an D47 bei 0 und 50 % relativer Feuchte sowie 25 °C

Die unter gleichen Bedingungen an der Aktivkohle C40 aufgezeichneten Isothermen, Abbildung 57, zeigen ein vergleichbares Bild. Isofluran nähert sich, nach anfänglicher geringerer Beladung, der Reinstoffisotherme mit zunehmender Konzentration an. Das in

Abbildung 50 und Abbildung 51 vorgestellte Modell beschreibt dieses Verhalten gut. Desfluran zeigt auch im Bereich geringer Konzentrationen kaum eine Einbuße der Adsorptionskapazität in Anwesenheit von Wasser. Die etwas größere Porenweite von C40 führt dazu, dass es zu keinen Einschränkungen der Porenzugänglichkeit für das Adsorptiv kommt. Die Adsorptionskapazität für Sevofluran ist auch an C40 in Anwesenheit von Wasser stark reduziert und erreicht etwa 50% der Beladung der trockenen Messung. Die etwas höhere, auf die trockene Messung bezogene, Beladung der C40 ist vermutlich auf die größeren Mikroporen und zusätzlichen Mesoporen zurückzuführen, sodass im Vergleich zur D47 die Erreichbarkeit der Poren durch die Wassercluster weniger stark eingeschränkt ist.

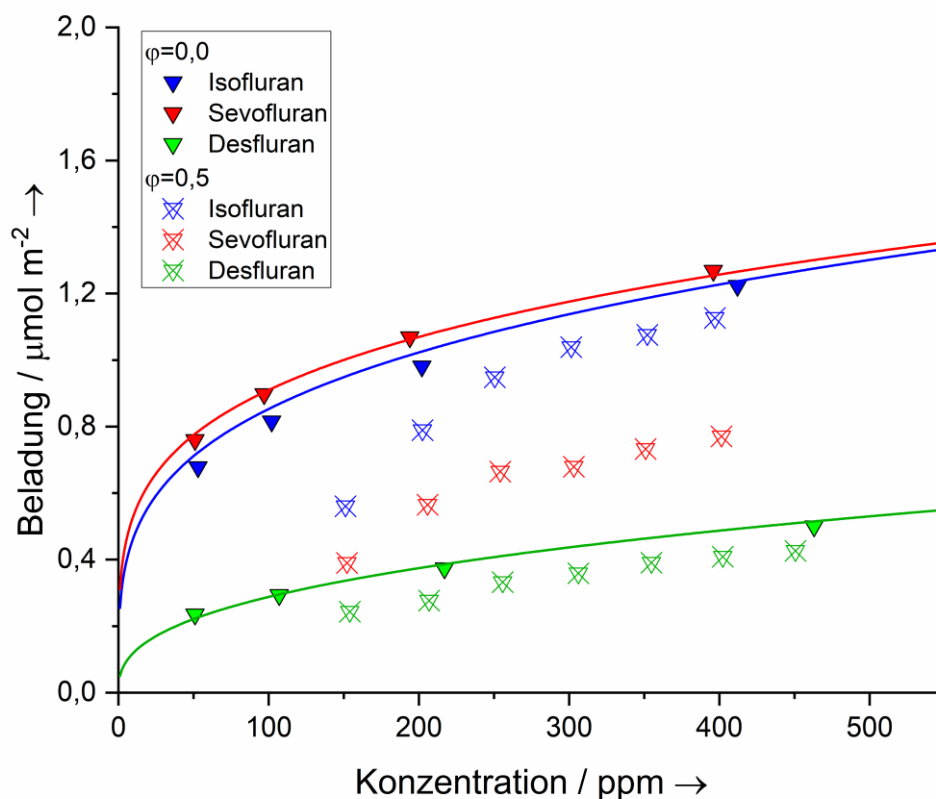


Abbildung 57: Iso-, Des- und Sevofluranisothermen an C40 bei 0 und 50 % relativer Feuchte sowie 25 °C

Die Adsorptionsisothermen von Wasser als Funktion der Flurankonzentration für die drei Flurane an der D47 sind in Abbildung 58 dargestellt und zeigen die zuvor bereits diskutierten Eigenschaften. Die Wasserbeladung steigt durch die Fluran-Wasser-Wechselwirkung bei Iso- und Sevofluran zunächst stark an. Die initiale Zunahme der Wasserbeladung ist bei Desfluran im Vergleich zu den beiden anderen deutlich schwächer ausgeprägt. Dies ist vermutlich auf die geringere Polariserbarkeit des Desflurans zurückzuführen, infolgedessen schwächere Wechselwirkungen mit den Wassermolekülen ausgebildet werden. Mit zunehmender Konzentration verdrängt Desfluran das Wasser, sodass sich eine abnehmende Wasser-

beladung ergibt. Sevo- und Isofluran sind aufgrund ihrer schlechteren Porenzugänglichkeit kaum in der Lage, Wasser aus allen Poren zu verdrängen, wodurch die Wasserbeladung im untersuchten Konzentrationsbereich nur geringfügig abnimmt.

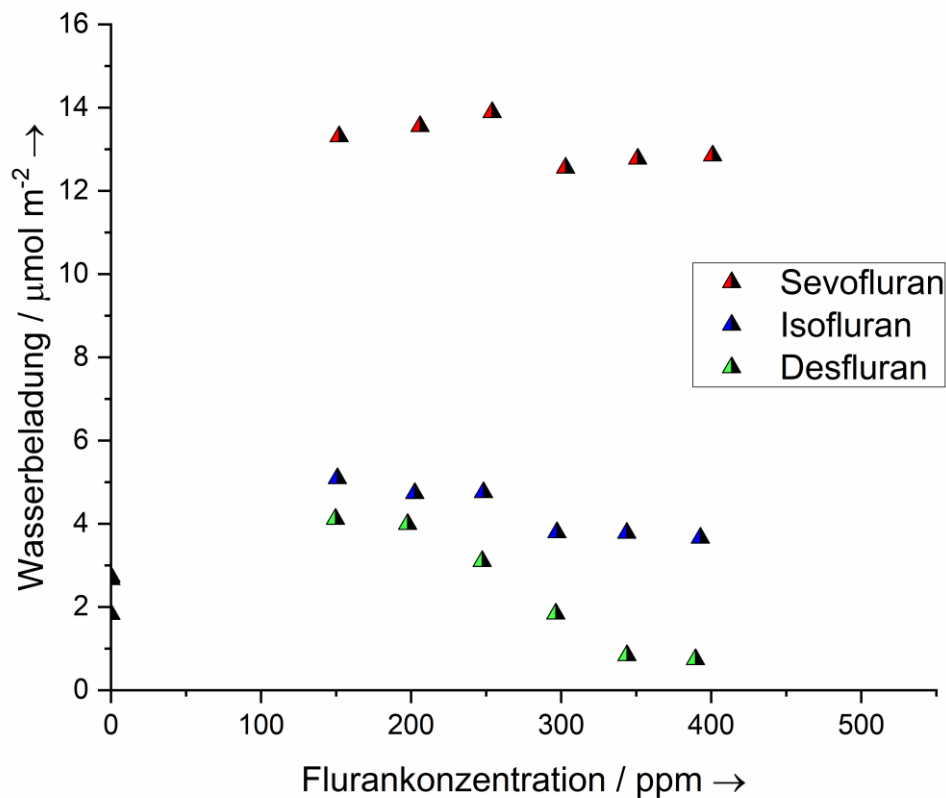


Abbildung 58: Wasserisothermen als Funktion der Flurankonzentration an D47 bei 50 % relativer Feuchte, 25 °C

An C40 zeigen die Wasserisothermen einen ähnlichen Verlauf. In Abbildung 59 sind diese als Funktion der Flurankonzentration dargestellt. Iso- und Sevofluran führen zu einer initialen Zunahme der Wasserbeladung um etwa $2 \mu\text{mol m}^{-2}$. An Desfluran ist im betrachteten Konzentrationsbereich kein solcher Anstieg zu beobachten. Mit zunehmender Flurankonzentration wird Wasser von der Oberfläche verdrängt. Bei Des- und Isofluran wird dabei die trockene Beladung unterschritten. Der Verlauf der Wasserbeladung in Anwesenheit von Isofluran kann mit den Mechanismen, die anhand der unterschiedlichen relativen Feuchten identifiziert wurden, erklärt werden. Zu Beginn steigt die Wasserbeladung durch Wechselwirkungen zwischen Isofluran und Wasser an, wobei die Flurane als sekundäre Adsorptionsplätze für Wasser fungieren. Die Zunahme ist, im Vergleich zu den Werten an der D47, stärker, da Isofluran an der C40 besser in die größeren Mikroporen eindringen kann. Die zuvor vermutete Steifheit des Moleküls nimmt, bewertet an dem Vergleich der beiden Aktivkohlen, eine größere Rolle ein als anhand der Reinstoffadsorptionsisothermen der Flurane zu vermuten gewesen ist. Bei zunehmender Adsorptivkonzentration wird Wasser aus den Mikro-

poren verdrängt und die Beladung sinkt. Der Verlauf der Wasserbeladung bei Anwesenheit von Sevofluran folgt dieser Erklärung ebenfalls, mit dem entscheidenden Unterschied, dass Sevofluran in seiner Porenzugänglichkeit eingeschränkt ist. Dieser sterische Ausschluss führt zu weniger verdrängtem Wasser aus kleinen Mikroporen. Zusätzlich muss die an der D47 beobachtete sehr große Wasserbeladung in Anwesenheit von Sevofluran herangezogen werden. Diese spricht für starke Wechselwirkungen um das polare und große Sevofluran, welche auch an der C40 zu einer großen Restbeladung mit Wasser führen, die oberhalb des Reinstoffwertes liegt. Desfluran ist auch in Anwesenheit von Wasser nicht sterisch gehindert und dringt ungehindert in die Porenstruktur ein.

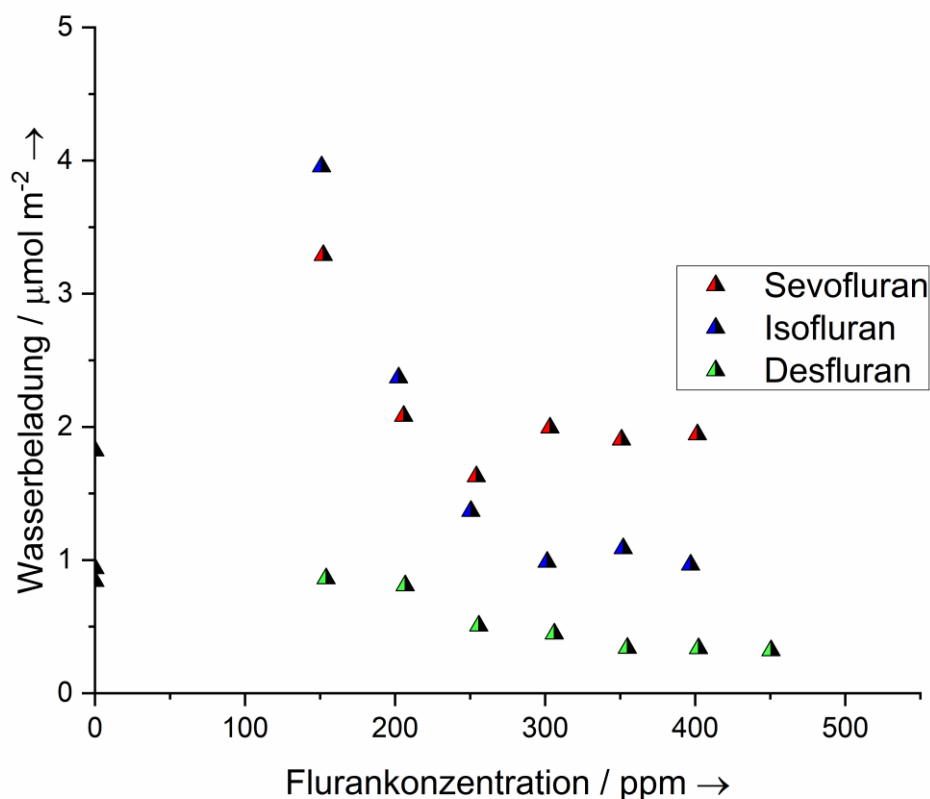


Abbildung 59: Wasserisothermen als Funktion der Flurankonzentration an C40 bei 50 % relativer Feuchte, 25 °C

Während bei der Adsorption an der D47 noch eine schwach ausgeprägte initiale Zunahme der Wasserbeladung zu erkennen ist, bildet sich an der C40 eine konstante Wasserbeladung bis zu einer Desflurankonzentration von 200 ppm aus. Grund für das Ausbleiben eines initialen Anstiegs könnte die Überlagerung von zwei Effekten sein. Zum einen bildet Desfluran im Vergleich zu den beiden anderen Fluranen schwächere Wechselwirkungen mit Wasser aus und zum anderen liegen bei der C40 im Vergleich zur D47 größere Poren vor, wodurch die Wasserclusterbildung unterdrückt wird. Hier wird Wasser aus energetisch attraktiven

Mikroporen verdrängt, deren Weite in der Größe des kritischen Moleküldurchmessers liegt, und so die Wasserbeladung verringert.

4.3.2.2 MFI-Zeolithe: HCZP800E und HCZP200E

Die im vorherigen Kapitel getroffenen Aussagen zur Adsorption an Aktivkohlen sollen nun als Grundlage zur Interpretation der Adsorption an MFI-Zeolithen herangezogen werden. Die zwei stark dealuminierten MFI-Zeolithe HCZP800E und HCZP200E unterscheiden sich hauptsächlich durch ihr Modul, wobei HCZP200E mehr Aluminium enthält und deswegen für polare Adsorptive attraktiver sein sollte. Beide Zeolithe sind durch ihre regelmäßige Struktur stark mikroporös und sterische Effekte können schon bei den Reinstoffisothermen in Abbildung 45 beobachtet werden. In Abbildung 60 sind die Adsorptionsisothermen der drei Flurane bei 0 und 50 % relativer Feuchte an dem Zeolithen HCZP800E dargestellt. Für Desfluran sind die Daten mit einer Freundlichisotherme, für Iso- und Sevofluran mit Langmuirisothermen gefittet. Die Desfluranisotherme bei 50 % relativer Feuchte ist deckungsgleich mit derjenigen in trockener Atmosphäre. Desfluran ist mit seinem kritischen Moleküldurchmesser von 0,53 nm klein genug, um in die geraden Tunnel der Zeolithstruktur eindringen zu können. Obwohl der kritische Moleküldurchmesser größer als der Porendurchmesser der sinusoidalen Tunnel (0,51 x 0,55 nm) ist, sind die Moleküle zudem in der Lage, sich durch Verwindung auch innerhalb der Zickzacktunnel bewegen zu können. Die deckungsgleichen Isothermen in trockener Atmosphäre und bei 50 % relativer Feuchte zeigen, dass die Adsorption von Desfluran nicht von dem adsorbierten Wasser beeinflusst wird. Entweder stehen ausreichend viele Adsorptionsplätze zur Verfügung, sodass keine Konkurrenz auftritt oder Wasser und Desfluran haben unterschiedliche primäre Adsorptionsplätze. Vermutlich trifft die zweite Vermutung zu. Während Wasser bevorzugt an tetraedisch koordiniertem Aluminium adsorbieren wird, kann Desfluran hauptsächlich über Dispersion starke Wechselwirkungen mit dem Zeolithgitter ausbilden. Ein Indiz für diese Vermutung ist, dass die Beladungen von Desfluran in trockener Atmosphäre an HCZP 200 und HCZP 800 trotz unterschiedlicher Kationenanzahl näherungsweise gleich sind.

Im Gegensatz zum Desfluran weicht die feuchte Isofluranisotherme deutlich stärker von der trockenen ab. Der kritische Moleküldurchmesser von Isofluran ist zwar mit 0,54 nm nur wenig größer als der des Desflurans, aufgrund der durch das Chloratom hervorgerufenen höheren Steifheit des Moleküls wird es dennoch durch Wasser am Eindringen in die Poren gehindert. Die trockene Isotherme kann so gedeutet werden, dass Isofluran sich in einer Ende-zu-Ende-Anordnung [72] innerhalb der geraden Poren aneinander reiht. Sitzt in diesen geraden Poren bereits Wasser, muss dieses erst verdrängt werden. Erst bei einer Isoflurankonzentration über 400 ppm scheint die Triebkraft ausreichend zu sein, um Wasser zu verdrängen und die Isofluranbeladung entspricht der Beladung in trockener Atmosphäre. Die Sevofluranbeladung

ist auch in Anwesenheit von Wasser sehr klein und liegt ungefähr im Bereich der Reinstoffisotherme. Die geringen Beladungen zeigen wiederum, dass Sevofluran weder in die geraden noch in die sinusodialen Tunnel diffundieren kann und die Adsorption ausschließlich in den mesoporösen Transportporen stattfindet. Da das Wasser in den Mikroporen der Zeolithe adsorbiert, findet keine Konkurrenzadsorption statt.

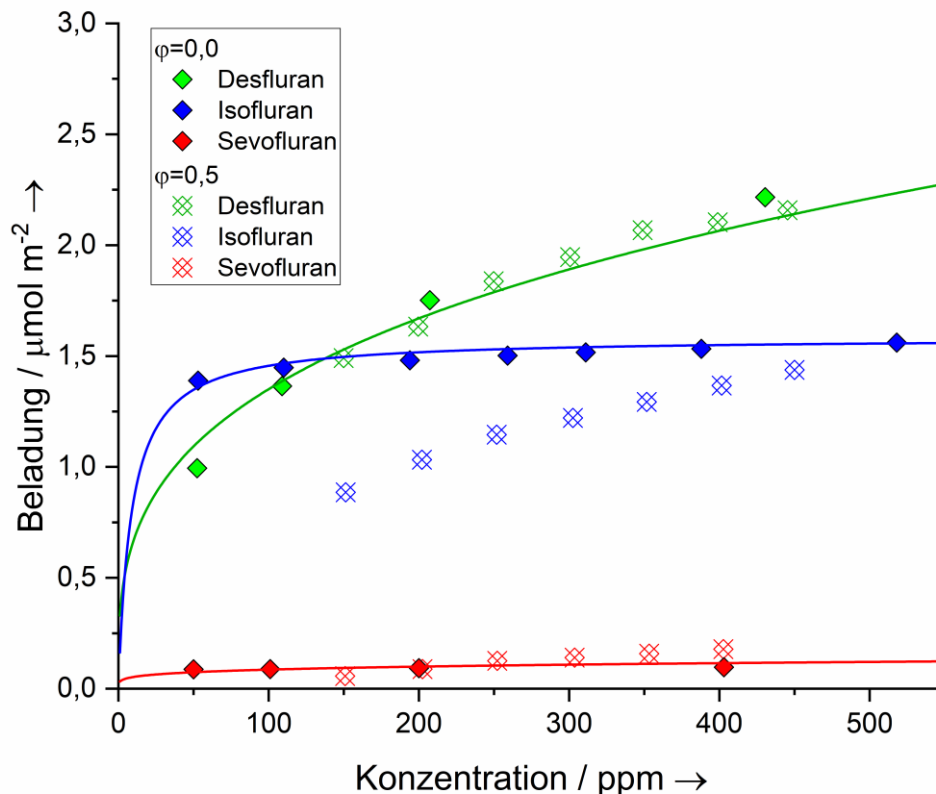


Abbildung 60: Iso-, Des- und Sevofluranisothermen an HCZP800E bei 0 und 50 % relativer Feuchte sowie 25 °C

Die Adsorptionsisothermen der drei Flurane an HCZP200E sind in derselben Auftragsung in Abbildung 61 dargestellt. Desfluran zeigt an diesem Zeolithen einen leichten Kapazitätsverlust. Die Isotherme ordnet sich unterhalb der Reinstoffisotherme an und nähert sich dieser erst bei steigender Konzentration an. HCZP200E ist hydrophiler als HCZP800E, weshalb bei gleichen Bedingungen in der Vorbeladung mehr Wasser auf dem Zeolithen adsorbiert wird. Dieses belegt einen Teil der Oberfläche und reduziert so die Adsorptionskapazität des Flurans. Isofluran zeigt analog zu Abbildung 60 über den gesamten Konzentrationsbereich eine Verringerung der Adsorptionskapazität, die stärker ausgeprägt ist als beim Desfluran. Auch für dieses Fluran ist der Effekt an HCZP200E etwas stärker ausgeprägt als an HCZP800E. Die Isotherme von Sevofluran ist nicht eingezeichnet, da diese nicht vermessen werden konnte. Die Kinetik der Adsorption in Anwesenheit von Wasser war sehr viel langsamer, sodass voraussichtlich mehrere Wochen Versuchsdauer für eine Isotherme benötigt würden.

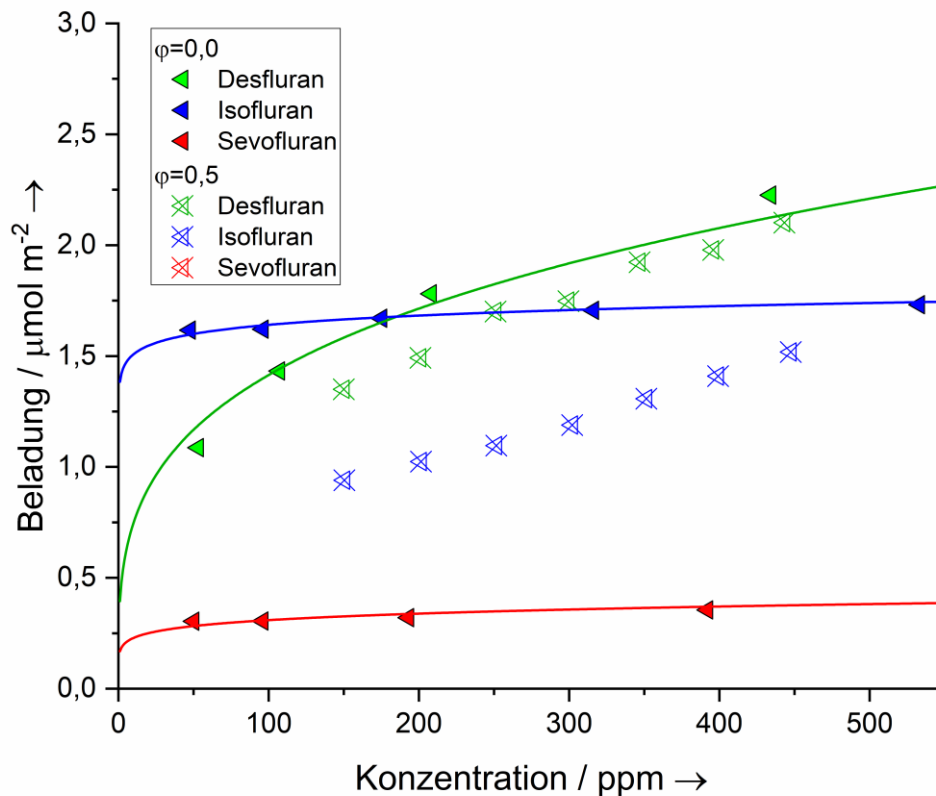


Abbildung 61: Iso-, Des- und Sevofluranisothermen an HCZP200E bei 0 und 50 % relativer Feuchte sowie 25 °C

Die Wasserbeladung als Funktion der Flurankonzentration an HCZP800E in Abbildung 62 stützt die aus den Adsorptionsisothermen der Flurane abgeleiteten Mechanismen. In Anwesenheit von Desfluran nimmt die Wasserbeladung nur leicht zu und bei weiterer Konzentrationserhöhung kann eine geringe Verdrängung festgestellt werden. Auch dies bestätigt die Erkenntnisse, dass Desfluran und Wasser nur schwach miteinander wechselwirken und Wasser die Mobilität von Desfluran innerhalb des Porensystems nicht einschränkt. Die Wasserbeladung in Anwesenheit von Isofluran steigt initial stark an und fällt dann mit zunehmender Isoflurankonzentration wieder ab. Der deutliche Anstieg lässt sich auf starke Wechselwirkungen zwischen Isofluran und Wasser zurückführen. Sobald Isofluran in den Poren des Zeolithen adsorbiert, nutzt Wasser dieses als sekundären Adsorptionsplatz und belegt so einen Teil der Adsorbensoberfläche. Diese Koadsorption resultiert in der Isofluranisotherme in einer reduzierten Kapazität. Interessant ist der Verlauf der Wasserbeladung in Anwesenheit von Sevofluran. Es ist kein initialer Anstieg der Wasserbeladung vorhanden und mit zunehmender Flurankonzentration fällt diese auf Werte unterhalb des Ausgangswertes. Eine mögliche Erklärung könnte das Verdrängen von Wasser aus dem mesoporösen Bindermaterial sein. Dieser Effekt ist für die anderen Stoffpaarungen nicht zu beobachten, da dieser durch die Verdrängungsmechanismen in den Mikroporen überlagert wird.

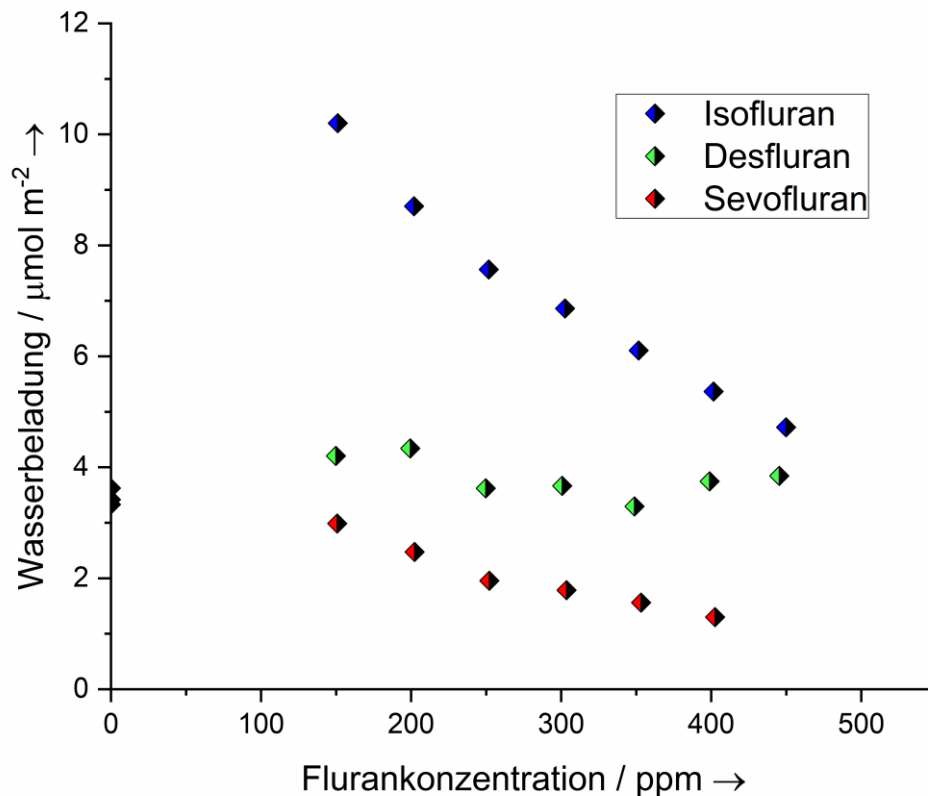


Abbildung 62: Wasserisothermen als Funktion der Flurankonzentration an HCZP800E bei 50 % relativer Feuchte, 25 °C

An HCZP200E zeigt sich erneut ein vergleichbares Bild zu HCZP800E. Die Wasserbeladung als Funktion der Iso- und Desflurankonzentration für dieses Adsorbens ist in Abbildung 63 dargestellt. Wie anhand des unterschiedlichen Moduls zu erwarten, ist die Wasserbeladung am hydrophileren HCZP200E größer als am HCZP800E. Isofluran führt auch an diesem Zeolithen zu einer starken initialen Zunahme der Wasserbeladung gefolgt von einer Abnahme dieser mit steigender Flurankonzentration. Der Verlauf lässt sich mit den zuvor am HCZP200E diskutierten anziehenden Wechselwirkungen zwischen Isofluran und Wasser sowie der Verdrängung des Wassers mit zunehmender Flurankonzentration erklären. Desfluran zeigt keine initiale Zunahme, dafür aber einen leichten Abfall der Wasserbeladung mit zunehmender Konzentration. Im Vergleich zu HCZP800E führen an HCZP200E beide Flurane zu einer etwas kleineren Wasserbeladung. Die Erklärung hierfür ist analog zu derjenigen bei den Aktivkohlen. Zu Versuchsbeginn ist das Adsorbens mit Wasser beladen, je mehr Wasser auf der Oberfläche und in den Mikroporen adsorbiert ist, desto weniger Fluran kann adsorbieren. Wechselwirkungen zwischen Fluran und Wasser führen zu einer Zunahme der Wasserbeladung. Dieser Effekt ist proportional zur Anzahl der adsorbierten Fluranmoleküle. An den Reinstoffisothermen konnte herausgearbeitet werden, dass das unterschiedliche Modul auch eine unterschiedliche Fluranbeladung an den MFI-Zeolithen bewirkt. Auch dieser Effekt kann

in der Verdrängung des Wassers von der Oberfläche wiedergefunden werden. Zwar adsorbieren die Flurane hauptsächlich durch Dispersionswechselwirkungen, es gibt aber auch zusätzlich elektrostatische Dipolkräfte. Diese wiederum führen zu einer Konkurrenz um polare Adsorptionsplätze in Gestalt der Kationen sowie der Aluminiumatome innerhalb des Zeolithgitters. Von diesen Plätzen verdrängen die polaren Flurane mit zunehmender Konzentration das Wasser.

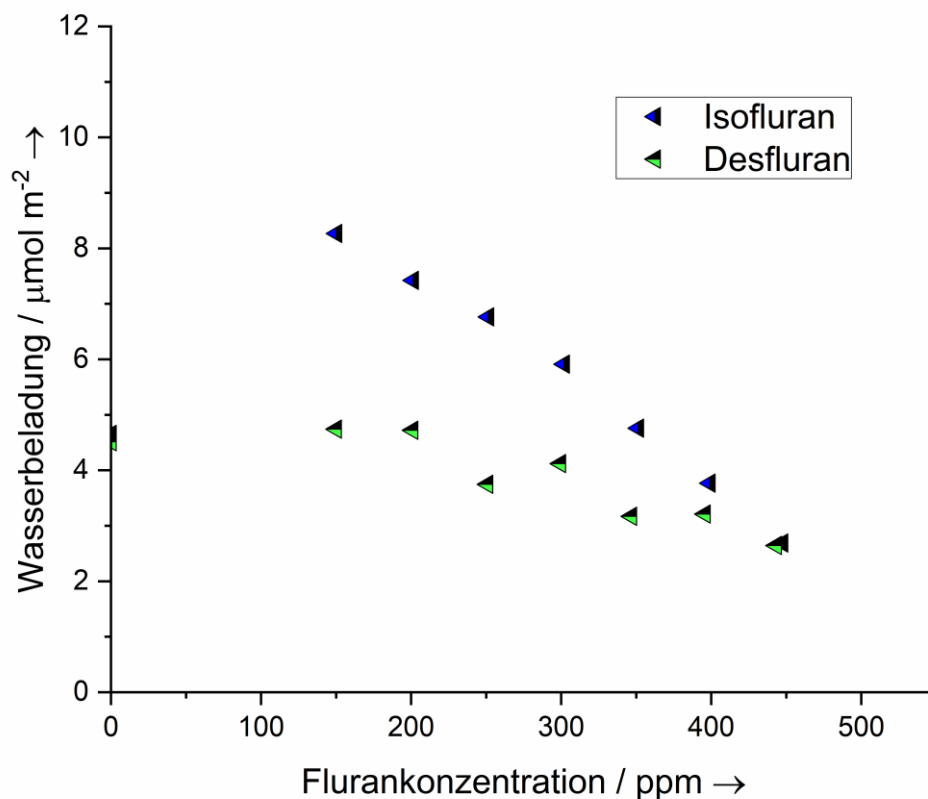


Abbildung 63: Wasserisothermen als Funktion der Flurankonzentration an HCZP200E bei 50 % relativer Feuchte, 25 °C

4.3.2.3 Bornitride: BN-meso und BN-meso-Leach

Wie bereits im Kapitel zur Reinstoffadsorption von Fluranen an porösen Bornitriden beschrieben, wird auf eine Vermessung von Desfluran an dieser Stelle verzichtet. Es konnte im Rahmen der Arbeit keine ausreichende Menge Desfluran beschafft werden, um alle Messungen durchführen zu können. Die Adsorption von Iso- und Sevofluran wurde bei 50 % relativer Feuchte in einem Konzentrationsbereich von 50 bis 150 ppm vermessen. Weitere Messungen waren im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, da keine ausreichende Menge Bornitrid vorhanden war, um weitere Messungen durchzuführen. In Abbildung 64 sind die Adsorptionsisothermen der beiden Flurane an BN-meso in trockener Atmosphäre und bei 50 % relativer Feuchte dargestellt. Bei 50 ppm büßen beide Flurane in Anwesenheit von Wasser etwa 30% an Adsorptionskapazität ein. Bei 150 ppm hingegen werden nahezu die

Beladungen in trockener Atmosphäre erreicht. Wie an den in Abbildung 43 und Abbildung 38 gezeigten Isothermen diskutiert, adsorbieren polare Moleküle an der Bornitridoberfläche bevorzugt durch elektrostatische Wechselwirkungen. Bei größeren Molekülen wie den Fluranen können neben Dipolwechselwirkungen zusätzlich Dispersionswechselwirkungen einen signifikanten Beitrag leisten. Die Kapazitätsreduktion für beide Flurane kann auf eine Konkurrenz um polare Adsorptionsplätze zurückgeführt werden. Beide Moleküle können in den etwa 1 nm großen Mikroporen adsorbieren, sodass keine sterischen Effekte auftreten und eine Konkurrenzadsorption zwischen Fluran und Wasser vorliegt. Mit zunehmender Flurankonzentration kann Wasser verdrängt werden. Die Beladung nähert sich jener in trockener Atmosphäre an.

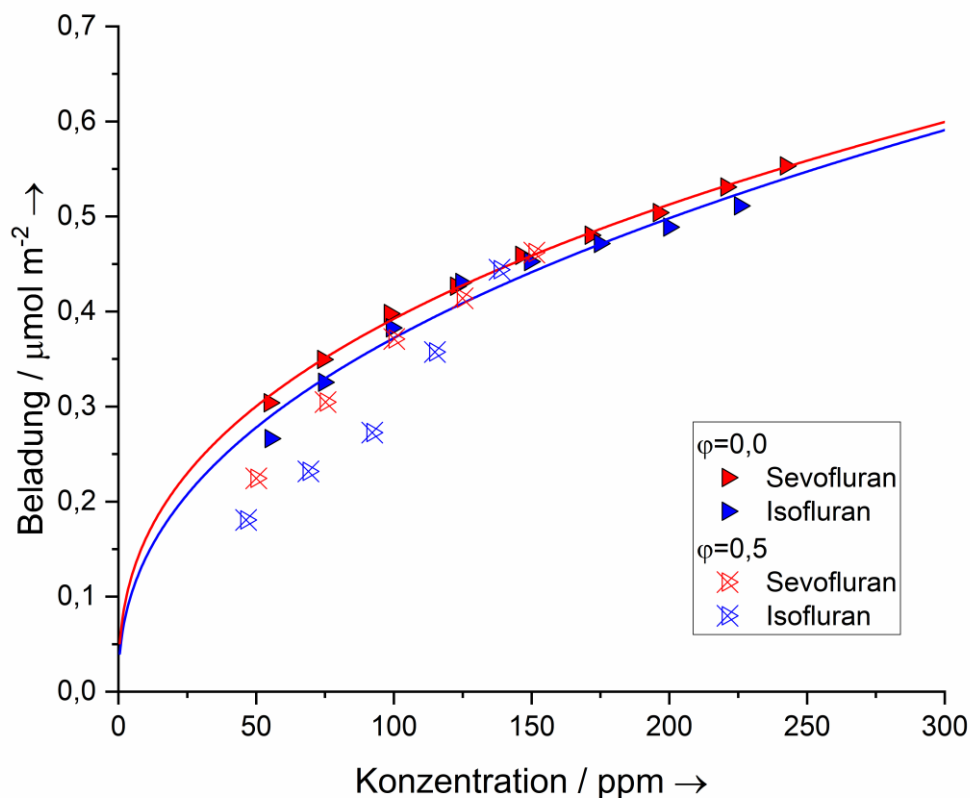


Abbildung 64: Iso- und Sevofluranisothermen an BN-meso bei 0 und 50 % relativer Feuchte sowie 25 °C

Das Isothermenfeld für BN-meso-Leach in derselben Auftragung ist in Abbildung 65 dargestellt. Auch an diesem Bornitrid ist die Kapazität für die Flurane bei Anwesenheit von Wasser im untersuchten Konzentrationsbereich vermindert, sodass ebenfalls eine Konkurrenz um polare Adsorptionsplätze zwischen beiden Adsorptiven vorliegt. Auch an diesem Bornitrid wird eine Clusterbildung um die adsorbierten Flurane stattfinden, welche die Fluranbeladung reduziert. Im untersuchten Konzentrationsbereich findet keine vollständige Annäherung an die

Reinstoffisothermen statt. Anhand der Ergebnisse der vorherigen Kapitel kann aber davon ausgegangen werden, dass diese bei weiterer Konzentrationserhöhung auftreten wird.

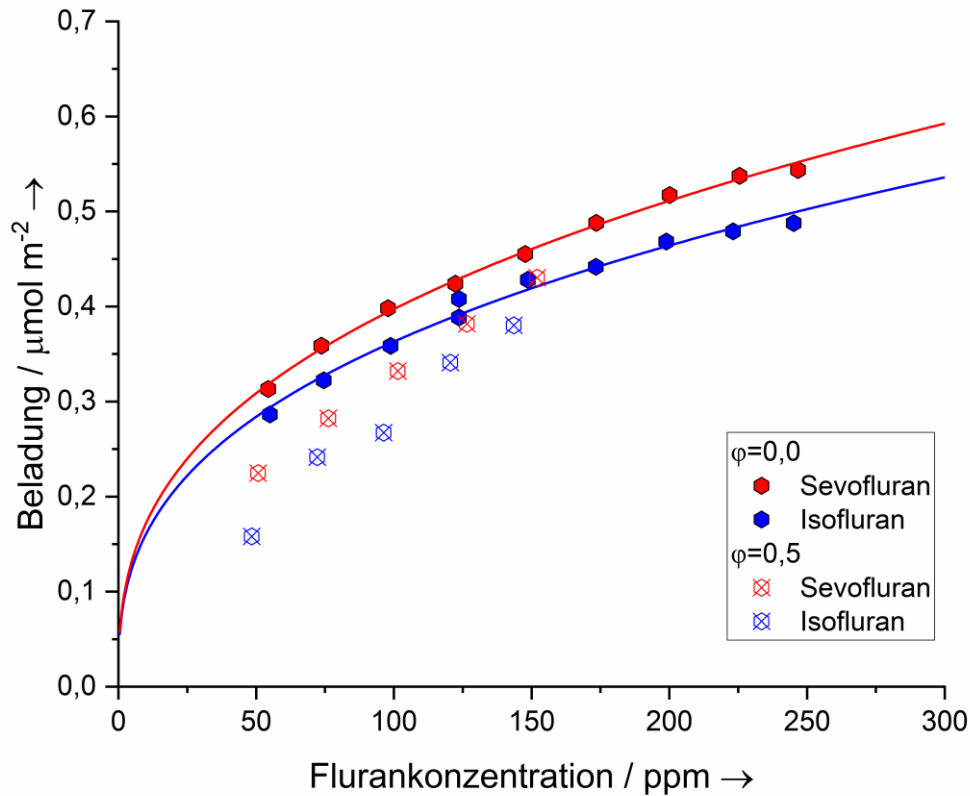


Abbildung 65: Iso- und Sevofluranisothermen an BN-meso-Leach bei 0 und 50 % relativer Feuchte sowie 25 °C

Abbildung 66 zeigt die Wasserisothermen als Funktion der Flurankonzentration an BN-meso für Iso- und Sevofluran. Die Wasserbeladung fällt mit zunehmender Flurankonzentration kontinuierlich ab und es kann kein initialer Anstieg beobachtet werden. Die stärker adsorbierenden Flurane verdrängen das schwächer adsorbierte Wasser aus dem Porensystem. Der Verlauf der Isothermen stützt diese Aussage. Die Wasserbeladung ist im Falle von Isofluran leicht erhöht, was auf dessen größere Affinität und bessere Löslichkeit von Wasser in diesem zurückgeführt werden kann. Im untersuchten Konzentrationsbereich der Flurane bis 150 ppm findet keine vollständige Verdrängung statt, es bleibt eine hohe Restbeladung Wasser von circa $7 \mu\text{mol m}^{-2}$ vorhanden.

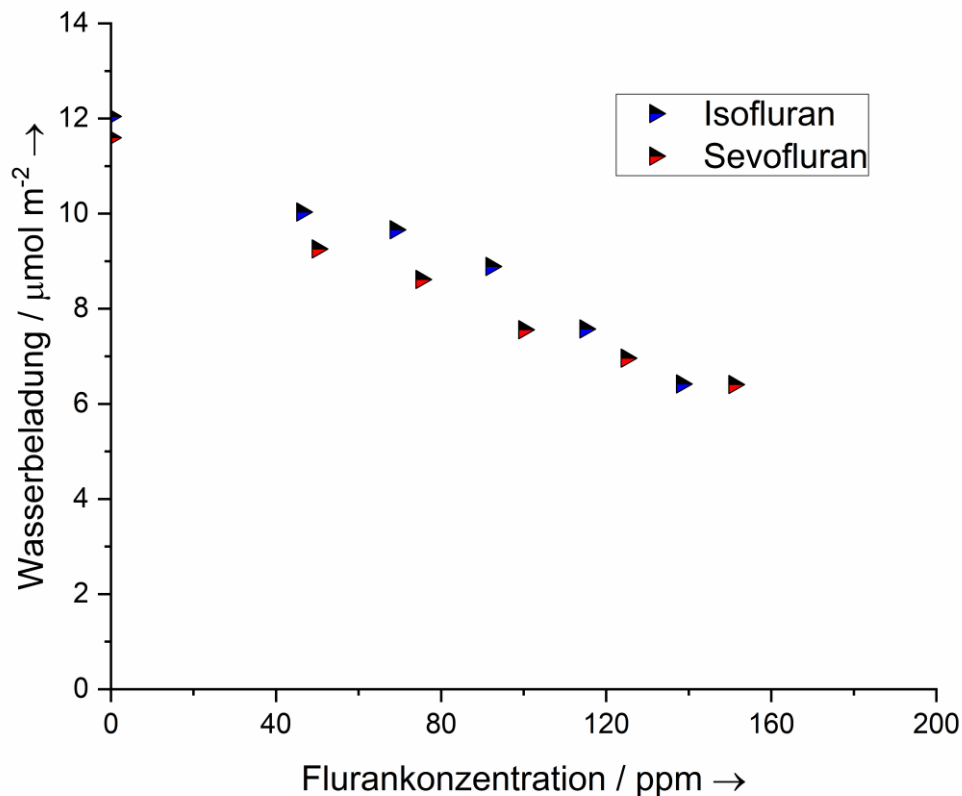


Abbildung 66: Wasserisothermen als Funktion der Flurankonzentration an BN-meso bei 50 % relativer Feuchte, 25 °C

In Abbildung 67 ist die analoge Darstellung für BN-meso-Leach gezeigt. Auch an diesem Material findet keine initiale Beladungssteigerung, sondern eine kontinuierliche Beladungsabnahme statt. Dies zeigt, dass mit zunehmender Flurankonzentration Wasser verdrängt wird. In guter Übereinstimmung mit der Wasserisotherme, Abbildung 43, ist die Wasserbeladung in Abwesenheit der Flurane an BN-meso deutlich größer als an BN-meso-Leach. Wie bei der Diskussion der Wasserisothermen herausgearbeitet, besteht begründeter Verdacht, dass an BN-meso Chemisorption stattfindet und Wasser mit nicht abreagierten Edukten und der Oberfläche reagiert. Es ist festzustellen, dass an beiden Bornitriden unterschiedliche Porenbereiche für die Adsorption von Wasser vorhanden sind. Wasser adsorbiert zum Teil in den kristallinen, hexagonalen Bereichen und kann aus diesen durch Flurane verdrängt werden. Die Kapazitätzunahme der Flurane mit steigender Konzentration sowie die Abnahme der Wasserbeladung an beiden Materialien zeigt dies an. Die sehr starke Verdrängung von letzterem an BN-meso-Leach deutet zusätzlich darauf hin, dass die hauptsächliche Konkurrenz in diesen Poren zu vermuten ist. An BN-meso kann nur eine sehr viel schwächere Verdrängung des Wassers beobachtet werden. Hier adsorbiert Wasser also zusätzlich in den amorphen, nicht abreagierten Teilen des Adsorbens.

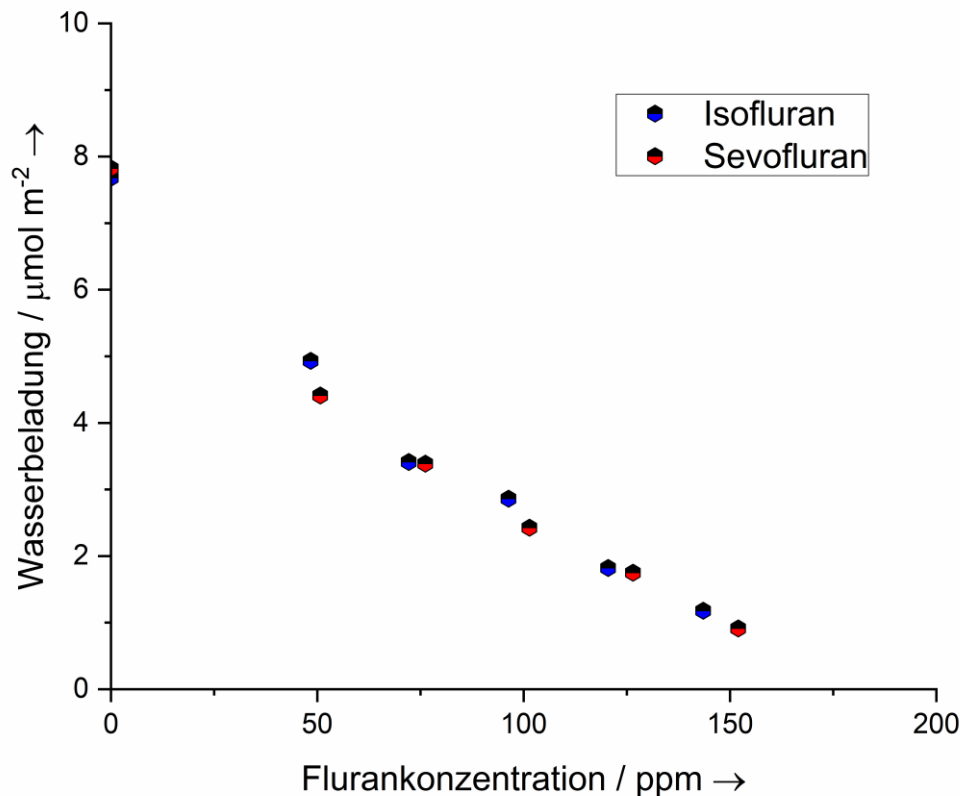


Abbildung 67: Wasserisothermen als Funktion der Flurankonzentration an BN-meso-Leach bei 50 % relativer Feuchte, 25 °C

4.3.2.4 Einfluss der Porenstruktur, Oberflächenchemie und Hydrophilie auf die Fluranadsorption

In Abbildung 68 sind die zuvor gezeigten Fluranisothermen der Übersicht halber in einer Abbildung dargestellt. Abbildung 68 a) und b) zeigt die Aktivkohlen D47 und C40, c) und d) die Zeolithe HCZP800E und HCZP200E, e) und f) die Bornitride BN-meso und BN-meso-Leach. Es wird jeweils die Koadsorption von Fluran und Wasser bei 25 °C und 0 % sowie 50 % relativer Feuchte abgebildet. Für die Desfluranadsorption unter diesen Bedingungen kann anhand des Vergleichs der vier untersuchten Adsorbentien, Abbildung 68 a) bis d), ein starker Einfluss der Porenstruktur identifiziert werden. Die mikroporöse Struktur der Zeolithen, mit Porendurchmessern etwas größer des kritischen Moleküldurchmessers, begünstigt starke Dispersionswechselwirkungen zwischen Oberfläche und Fluran. Die Zeolithoberfläche zeigt die größte spezifische Beladung und folglich die stärksten Wechselwirkungen. Dieser Einfluss der Porenstruktur kann auch für die Aktivkohlen beobachtet werden, wobei die mikroporöse D47 eine ungefähr doppelt so große Beladung zeigt wie die mesoporöse C40. Die Oberflächenchemie der Aktivkohlen und Zeolithe nimmt im Vergleich eine untergeordnete, aber nicht zu vernachlässigende Rolle ein. Wie am Gas-/Wasser-Verteilungskoeffizienten, vergleiche mit Tabelle 3, und den zuvor gezeigten Wasserisothermen während der

Desfluranadsorption, Abbildung 58-Abbildung 59 und Abbildung 62-Abbildung 63, gezeigt, gibt es nur wenig Wechselwirkungen zwischen Wasser und Desfluran. Wasser stört dessen Adsorption jedoch durch zwei Effekte. An D47 wird ein Teil des zur Verfügung stehenden Porenvolumens durch Wassercluster blockiert [67]. Diese Cluster werden wegen der hydrophoben Eigenschaften der graphitischen Ringe der Aktivkohle an polaren Oberflächengruppen ausgebildet, welche wiederum an den Poreneingängen vorzufinden sind [64, 67]. Die siliziumhaltige Oberfläche der Zeolithe ist ebenfalls als stark hydrophob zu charakterisieren [68]. Wasser bildet auch in diesen Adsorbentien Cluster aus. Diese Cluster werden vermutlich innerhalb der Poren an tetraedisch koordiniertem Aluminium ausgebildet, da das hohe Modul kaum andere Adsorptionsplätze wie Kationen oder Silanolgruppen anbietet [68, 69, 71]. Aus dem Vergleich von HCZP800E und HCZP200E, Modul 1000 zu 250, wird ersichtlich, dass bei kleinerem Modul mehr Adsorptionsplätze für Wasser zur Verfügung stehen. Das so adsorbierte Wasser lagert sich auf einem Teil der Porenoberfläche an, weshalb Desfluran eine leicht geringere Beladung zeigt, vergleiche Abbildung 68 c) und d).

Die Isofluranbeladung ist im betrachteten Konzentrationsbereich an beiden Zeolithen am größten. Auch hier kann auf besonders starke Wechselwirkungen zwischen Zeolithen und Fluran geschlossen werden. Für Isofluran konnte anhand der Diskussion der trockenen Isothermen an HCZP800E und HCZP200E, Abbildung 45, und an den Aktivkohlen, Abbildung 44, ein starker Einfluss der Porenstruktur auf die Adsorption gezeigt werden. Die Steifheit der Chlorgruppe [35] und das große Polarisierbarkeitvolumen führen trotz eines nur minimal größeren kritischen Durchmessers im Vergleich mit Desfluran zu sterischer Hinderung. Ähnlich zu diesem ist auch bei Isofluran von einem negativen Einfluss durch von Wasser blockierten Poreneingängen und Adsorptionsplätzen auszugehen. Isofluran adsorbiert bevorzugt durch Dispersionswechselwirkungen [35, 44, 72], elektrostatische Wechselwirkungen sind möglich, aber von geringer Bedeutung. Isofluran wechselwirkt stark mit Wasser, vergleiche auch hier mit Tabelle 3. Die Oberflächenchemie der Adsorbentien nimmt mit den am Desfluran zuvor diskutierten Eigenschaften Einfluss auf die Adsorption. Besonders die Blockade der Porenoberfläche durch Wasser reduziert die Adsorptionskapazität an den Zeolithen im Vergleich zur trockenen Messung deutlich. Dieser Effekt wird durch die zusätzliche Anlagerung von Wasser an adsorbiertes Isofluran, vergleiche mit Abbildung 58, Abbildung 59, Abbildung 62, Abbildung 63, Abbildung 66 und Abbildung 67 noch verstärkt. Die Oberfläche der Adsorbentien wird durch diese Sekundäradsorption quasi hydrophil. BN-meso und BN-meso-Leach, Abbildung 68 e) und f), zeigen oberflächenbezogen die geringste Beladung von allen untersuchten Adsorbentien. Ein Großteil der Poren dieser liegt im mesoporösen Bereich und die Poren sind zu groß um attraktive Adsorptionsplätze anbieten zu können. Aus der Interpretation der Kohlenwasserstoffisothermen, Abbildung 42, ist auf eine polarere Oberfläche als bei den anderen untersuchten Adsorbentien geschlossen worden. Es

kommt zur Konkurrenzadsorption von Wasser und Fluran an den polaren, kristallinen Oberflächengruppen der Bornitride. An Bornitriden spielen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen eine stärkere Rolle als an den anderen Adsorbentien. Hinweise auf sterische Effekte, blockierte Porenzugänge oder blockierte Adsorbensoberfläche, gibt es für diese Adsorbentien nicht.

Sevofluran adsorbiert am stärksten an D47. Die Isotherme ist deckungsgleich mit der Isofluranisotherme, vermutlich adsorbieren beide an sehr ähnlichen Plätzen. Die Porenstruktur beeinflusst die Sevofluranadsorption stark. Auch Sevofluran wird starke Dispersionswechselwirkungen in Poren mit der passenden Porenweite ausbilden. C40 kann mehr solcher Poren anbieten, weshalb die Isotherme leicht oberhalb der des Isoflurans liegt, siehe Abbildung 68 a) und b). Sevofluran ist zu groß, um signifikant in das Porensystem der Zeolithe eindringen zu können, die Beladung ist deutlich geringer und praktisch nur am Bindermaterial vorzufinden [35, 72], Abbildung 68 c) und d). Die mesoporöse Struktur der Bornitride ist auch für dieses Adsorptiv nicht attraktiv, da der Porendurchmesser deutlich größer ist als der kritische Moleküldurchmesser. Durch die Anwesenheit von Wasser büßt Sevofluran an allen Adsorbentien an Kapazität ein. Besonders D47 wird negativ beeinflusst. Die mikroporöse Struktur wird durch blockierte Porenzugänge und sekundär adsorbiertes Wasser stark eingeschränkt. Interessanterweise liegen die feuchten Isothermen beider Aktivkohlen sehr nahe beieinander, was für eine vergleichbare zur Verfügung stehende Oberfläche spricht. An BN-meso und BN-meso-Leach werden erneut Dipol-Dipol-Wechselwirkungen identifiziert, weshalb die Adsorptionskapazität zwischen trockener und feuchter Messung nicht so stark eingeschränkt wird wie an den anderen Adsorbentien. Sevofluran kann Wasser von polaren Adsorptionsplätzen verdrängen.

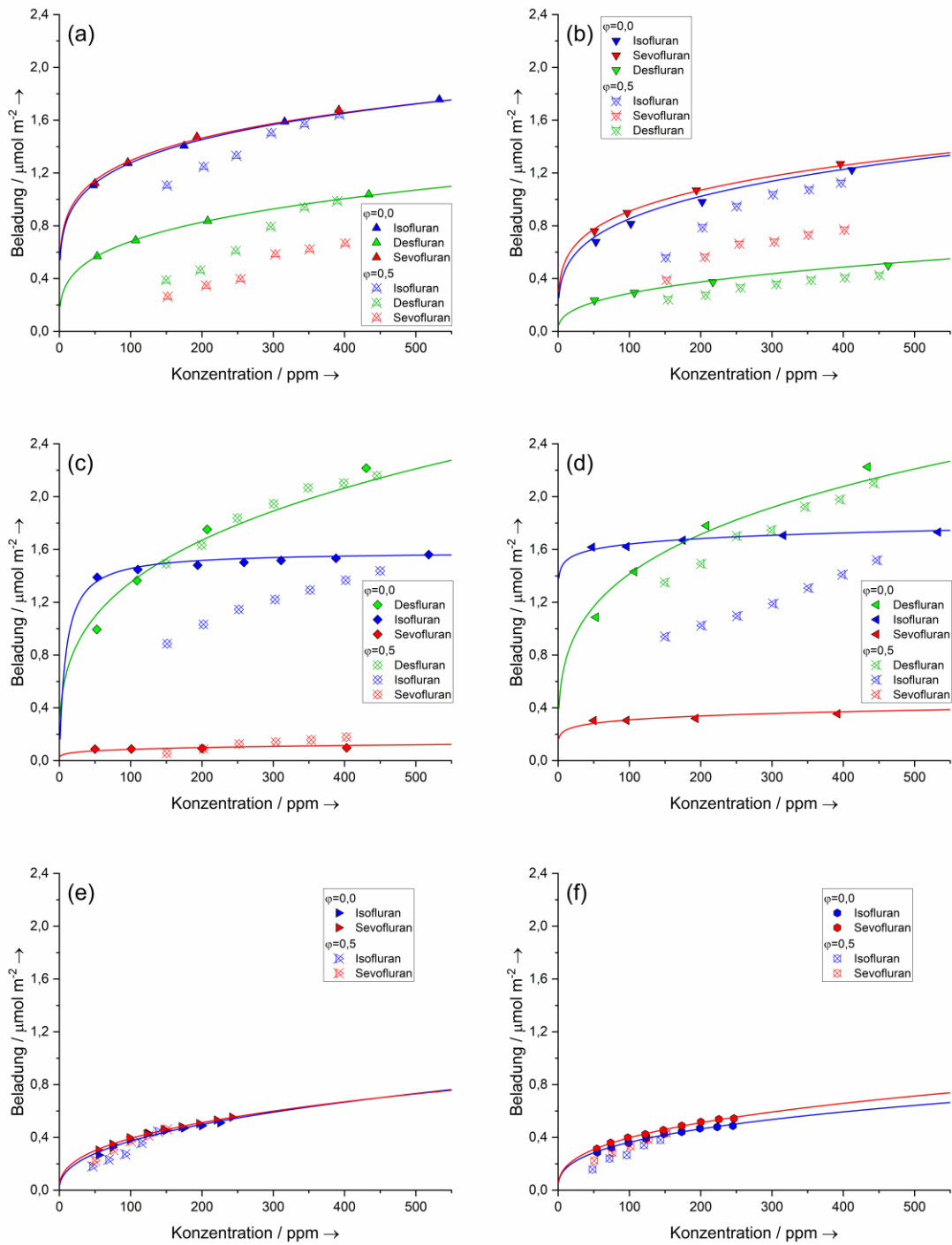


Abbildung 68: Fluran-Isothermen in $\mu\text{mol m}^{-2}$ an D47 (a), C40 (b), HCZP800E (c), HCZP200E (d), BN-meso (e) und BN-meso-Leach (f) in trockener und feuchter Atmosphäre bei 25 °C

4.3.2.5 Spezifische Beladung und technische Eignung

Die zuvor getroffenen Diskussionen beschäftigten sich mit der Beladung bezogen auf die zur Verfügung stehende BET-Oberfläche der Adsorbentien. Diese Auftragung ermöglicht es, Oberflächeneigenschaften zu identifizieren und zu charakterisieren. Zur Beurteilung der technischen Eignung der Adsorbentien ist es aber unerlässlich, auch die Beladung bezogen auf die Adsorbensmasse untereinander zu vergleichen, da diese für die Dimensionierung technischer Adsorber ausschlaggebend ist. In Abbildung 69 sind hierzu die zuvor gezeigten Fluranisothermen bei 50 % relativer Feuchte in g g^{-1} , also Gramm Adsorptiv pro Gramm Adsorbens, dargestellt. Für die beiden Aktivkohlen, Abbildung 69 a) und b), ist die größte Beladung sichtbar. Dies hängt mit der großen BET-Oberfläche und den zuvor diskutierten Oberflächen- und Poreneigenschaften zusammen. Alle drei Flurane adsorbieren gut an den Aktivkohlen. Die Zeolithe HCZP200E und HCZP800E, Abbildung 69 c) und d), zeigen nur eine halb so große Beladung. Zur besseren Sichtbarkeit wurde im Diagramm die Achsenskalierung der x-Achse angepasst. Desfluran adsorbiert gut an den Zeolithen, Sevofluran nur sehr schlecht. Im Vergleich zwischen Aktivkohlen und Zeolithen zeigen sich letztere für die Desfluranadsorption in trockener und feuchter Atmosphäre bei niedrigen Konzentrationen kleiner 300 ppm durchaus konkurrenzfähig. Die Abnahme der Fluranbeladung fällt bei den Zeolithen geringer aus als an den Aktivkohlen, bei vergleichbarer trockener Beladung. Starke Dispersionswechselwirkungen des Desflurans in den Mikroporen und die hydrophobe Oberfläche der Zeolithe führen zu diesem Effekt. Die mesoporösen Bornitride, Abbildung 69 e) und f), sind in dieser Auftragung die Schlusslichter. An BN-meso-Leach adsorbiert zwar fast die doppelte Menge der Flurane, trocken und feucht, wie an BN-meso, jedoch deutlich weniger als an den anderen Adsorbentien. Die kristallinen Oberflächenanteile der Bornitride ermöglichen zwar Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, die mesoporöse Porenstruktur ist jedoch nicht konkurrenzfähig mit den anderen hier untersuchten mikroporösen Adsorbentien.

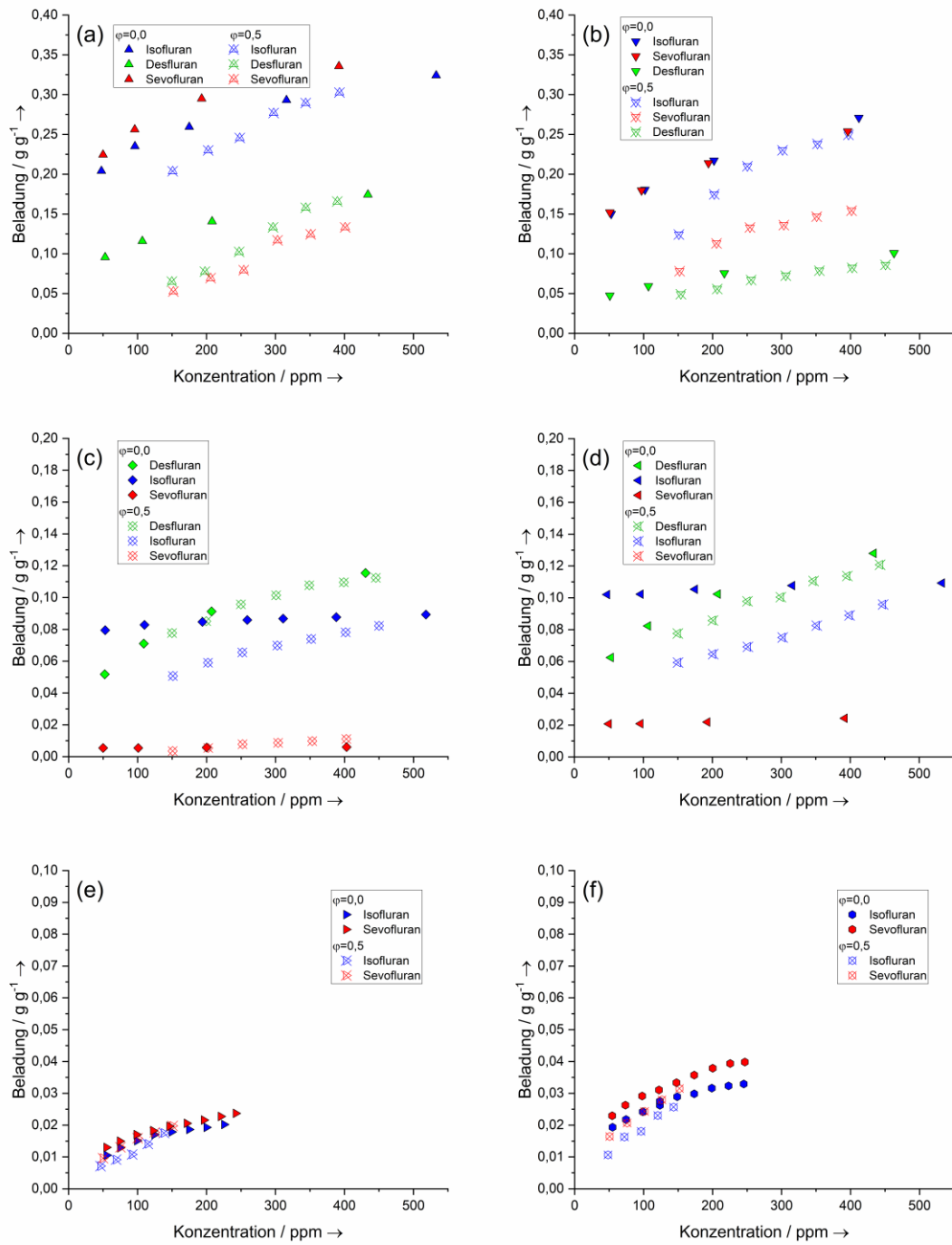


Abbildung 69: Fluran-Isothermen in g g⁻¹ an D47 (a), C40 (b), HCZP800E (c), HCZP200E (d), BN-meso (e) und BN-meso-Leach (f) in trockener und feuchter Atmosphäre bei 25 °C

5 Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, ein besseres Verständnis für die Adsorption der drei Inhalationsanästhetika Iso-, Des- und Sevofluran aus feuchter Atmosphäre zu erhalten. Zu diesem Zweck wurde eine Vielzahl an Adsorptionsisothermen unter komplexen Bedingungen vermessen. Hierfür wurde im Rahmen der Arbeit der verwendete experimentelle Aufbau verbessert. Während Ortmann [109] und Bucher [72] die Änderung der Gasphasenkonzentration mittels eines GC-MS vermessen haben, wurde in dieser Arbeit ein FID verwendet.

Für die Untersuchungen der Fluranadsorption wurden zwei verschiedene experimentelle Ansätze gewählt. Durch die systematische Vermessung von Adsorptionsisothermen an einer Aktivkohle bei verschiedenen relativen Feuchten konnten die vorliegenden Mechanismen identifiziert werden. Der Einfluss unterschiedlicher Adsorbentien auf die Ko- und Konkurrenzadsorption von Wasser und Fluranen wurde durch Isothermenmessungen bei einer konstanten relativen Feuchte von 50% untersucht. Die Auswahl an möglichen Adsorbentien wurde zudem um neuartige poröse Bornitride erweitert. Diese Klasse von porösen Materialien wurde in dieser Arbeit zum ersten Mal systematisch auf ihre Eignung als Adsorbens allgemein und für den Anwendungsfall der Fluranadsorption im Speziellen untersucht. Neben Adsorptionsmessungen von Fluranen in trockener Atmosphäre und bei 50% relativer Feuchte wurde zudem die Adsorption verschiedener Kohlenwasserstoffe unterschiedlicher Kettenlänge und Polarität untersucht. Für aromatische und polare Moleküle konnten gute Adsorptionseigenschaften gezeigt werden. Im Vergleich zu kommerziellen Adsorbentien lässt die geringe spezifische Oberfläche diese aber dennoch nur wenig Adsorptiv binden.

Flurane adsorbieren an unpolaren und polaren Oberflächen. Liegen Mikroporen im Bereich des kritischen Moleküldurchmessers vor, dominieren Dispersionswechselwirkungen. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen nehmen eine untergeordnete Stellung ein. Wasser adsorbiert an hydrophoben Adsorbentien schlecht und nur an dafür geeigneten Oberflächengruppen durch elektrostatische Wechselwirkungen.

An allen Adsorbentien wurde eine geringere Beladung in Anwesenheit von Wasser beobachtet. Verschiedene Einflussfaktoren auf die Koadsorption der Flurane konnten bei verschiedenen relativen Feuchten identifiziert werden. Anhand des kritischen Moleküldurchmessers und der Porenweite konnte nicht auf sterische Ausschlusseffekte geschlossen werden. An Aktivkohlen resultiert eine verringerte Beladung aus mit Wasserclustern

blockierten Poreneingängen, das zur Verfügung stehende Porenvolumen wird eingeschränkt. Iso- und Sevofluran zeigten eine größere Wasserbeladung in Anwesenheit der Flurane. Diese Beobachtung kann durch die sekundäre Adsorption von Wasser an bereits adsorbiertem Fluran innerhalb der Mikroporen erklärt werden. Von der hydrophoben Oberfläche der untersuchten Aktivkohlen und Zeolithe wiederum kann Wasser durch starke Dispersionswechselwirkungen zwischen Fluran und Porenwand verdrängt werden.

Die beiden stark dealuminierten MFI-Zeolithe zeigten ein zu den Aktivkohlen sehr ähnliches Bild. Desfluran konnte auch in Anwesenheit von Wasser ungehindert in die Porenstruktur beider Zeolithe eindringen und dort ohne Kapazitätsverlust adsorbieren. Desfluran adsorbiert bevorzugt durch Dispersionswechselwirkungen an der Siliziumoxid-Wand der Poren, Wasser an tetraedisch koordiniertem Aluminium durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Die Adsorptionskapazität für Isofluran wurde bei niedriger Konzentration stark eingeschränkt und erst bei Zunahme dieser nähert sich die Isotherme der Reinstoffisotherme an. Grund hierfür ist Wasser, welches innerhalb der Mikroporen adsorbiert. Wasser verengt zudem den effektiven Porendurchmesser, weshalb Isofluran schlechter durch den Zeolithen transportiert wird.

Zwar zeigen poröse Bornitride eine Affinität für polare Adsorptive, diese führt jedoch weder bezogen auf die Adsorbensoberfläche noch auf die Adsorbensmasse zu einer guten Adsorption von Fluranen aus feuchter Atmosphäre. Die mesoporöse Struktur mit nur wenigen Mikroporen im Bereich des kritischen Moleküldurchmessers kann durch polare Adsorptionsplätze nicht kompensiert werden.

Bezogen auf die Adsorbensauswahl für die Adsorption von Fluranen aus feuchter Atmosphäre kann folgendes festgehalten werden: Eine hydrophobe Adsorbensoberfläche ist zu bevorzugen, da an dieser bedeutend weniger Koadsorptionseinflüsse durch Wasser erwartbar sind. Die Porenstruktur sollte mikroporös sein und ein Großteil der Poren im Bereich des kritischen Moleküldurchmessers des Flurans liegen. Bei Isofluran muss die zusätzliche Steifheit beachtet werden. Wasser verringert die Adsorptionskapazität der Flurane, weshalb eine entsprechende Sicherheit bei der Adsorberauslegung unbedingt eingeplant werden muss.

Von den in dieser Arbeit untersuchten Adsorbentien wird die Aktivkohle D47 empfohlen. Zwar wird die Fluranbeladung auch an dieser durch Wasser stark reduziert, allerdings ist die verbleibende Beladung immer noch größer als bei den anderen Adsorbentien.

5.2 Kritische Diskussion

Die in dieser Arbeit geführten Diskussionen über die Mechanismen der Mehrkomponentenadsorption von Wasser und halogenierten Ethern sind nur zum Teil quantitativer Natur. Die mathematische oder simulative Nachbildung der beobachteten Effekte ist nicht erfolgt, dies ist mehreren Gründen geschuldet. Die mathematische Abbildung der Adsorption von Kohlenwasserstoffen und Wasser ist wegen stark unterschiedlicher Mechanismen wie Clusterbildung, Mikroporenfüllung, Porenkondensation, Wasserstoffbrückenbindungen und verschiedenster Wechselwirkungen schwierig. In dieser Arbeit wurden zudem stark unterschiedliche Konzentrationsbereiche beider Komponenten vermessen, was die Nachbildung nochmals verkompliziert. Thermodynamische Daten liegen für die drei untersuchten Flurane so gut wie nicht vor, was verhindert, dass Modelle wie z.B. RAST verwendet werden können. Simulative Modelle wie z.B. eine Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) Simulation besitzen sehr hohe Anforderungen an Rechenaufwand und Eingangsparameter, die im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden konnten.

Aktivkohlen und Zeolithe wurden für diese Arbeit vollumfänglich charakterisiert und Kenntnisse zu diesen Adsorbentien lagen aus einer Vielzahl von Standardwerken vor. Poröse Bornitride sind eine sehr neue Entwicklung und ihre Struktur und Oberflächenchemie ist deswegen bisher weitaus weniger gut untersucht. Die Synthese lieferte zudem jeweils nur geringe Probenmengen mit nur ausreichender Reproduzierbarkeit. Eine Synthese mit größerem Ertrag und geringerer Schwankung innerhalb der Proben ist notwendig.

Der experimentelle Aufbau wurde für diese Arbeit entscheidend verbessert, arbeitet aber dennoch an den Grenzen des experimentell Möglichen. Die Wahl der untersuchten Konzentrationen, der Messgrößen und der Stoffsysteme begrenzen die Aussagekraft zum Teil. Die Aussagekraft der Ergebnisse könnte durch eine Überarbeitung des Versuchsaufbaus gesteigert werden. Ansätze hierfür sind z.B. die Verwendung eines Festbettadsorbers, um die Konzentrationsänderung der Gasphase deutlicher erfassen zu können. Dies konnte für diese Arbeit mangels zur Verfügung stehender Menge an Bornitrid nicht durchgeführt werden. Eine weitere Überlegung wäre die Verwendung eines Messgeräts, mit dem sowohl die Konzentration des Flurans als auch des Wassers direkt gemessen werden können. Damit müsste die Wasserbeladung nicht durch Differenzbildung verschiedener Messungen berechnet werden, wodurch die Messfehler weiter reduziert werden könnten. Mögliche Geräte sind ein Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FT-IR) oder ein micro-Gaschromatograph (μ -GC).

5.3 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit hat sich gezeigt, wie komplex die Adsorption von Kohlenwasserstoff und Wasser in den vorgegebenen Grenzen ist. Um sich diesem Problem mechanistisch weiter zu nähern, können in folgenden Arbeiten Stoffsysteme untersucht werden, für welche thermodynamische Daten tabelliert sind. Mit diesen können dann die Modelle zur Beschreibung der Mehrkomponentenadsorption validiert, für den Anwendungsfall der Fluranadsorption erweitert und mittels simulativer Ansätze detaillierter untersucht werden. Eine andere Möglichkeit ist die Erweiterung der Datenbasis durch die Messung von weiteren Fluranisothermen bei geringeren Feuchten. Aus diesen Daten kann dann gezielt der Einfluss der relativen Feuchte identifiziert werden. Ziel sollte es sein, simulative Modelle zu entwickeln, welche zur Abbildung der Fluranadsorption bei unterschiedlichen relativen Feuchten geeignet sind.

Die Messmatrix kann zudem um weitere Adsorbentien erweitert werden. In dieser Arbeit wurden unpolare kommerzielle Adsorbentien und polare Bornitride untersucht. Mit Ausnahme der Bornitride sind diese überwiegend mikroporös. Der Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik verfügt über eine breite Expertise im Bereich der kationenausgetauschten Zeolithe, interessant wegen möglicher Kation-Wechselwirkungen sowie im Bereich der modifizierten Aktivkohlen, interessant wegen mesoporöser Porenstrukturen. Hier besteht großes Potential weitere gut geeignete Adsorbentien für diesen speziellen Anwendungsfall identifizieren zu können. Auch imprägnierte Aktivkohlen können weiteres Verbesserungspotential liefern.

6 Literaturverzeichnis

- [1] *Miller's anesthesia*, 7th ed. (Eds: R. D. Miller), Churchill Livingstone Elsevier, Philadelphia, Pa. **2010**.
- [2] A. Hötzel, *Anästh. Intensivmed.* **2019** (60), 174 – 189.
DOI: <https://doi.org/10.19224/ai2019.174>
- [3] *Anästhesie*, 12th ed. (Eds: R. Larsen), Elsevier, München **2022**.
- [4] *Klinikleitfaden Anästhesie*, 9th ed., Anästhesie auf den Punkt gebracht (Eds: R. Schäfer, P. Söding), Elsevier, München **2020**.
- [5] <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/berichterstattung-unter-der-klimarahmenkonvention-7> (Zuletzt abgerufen am 12. Oktober 2022).
- [6] <https://www.destatis.de/DE/Themen/Gesellschaft-Umwelt/Gesundheit/Krankenhaeuser/Publikationen/Downloads-Krankenhaeuser/operationen-prozeduren-5231401207014.html> (Zuletzt abgerufen am 26. Juli 2022).
- [7] J. Sherman, C. Le, V. Lamers, M. Eckelman, *Anesthesia and analgesia* **2012**, 114 (5), 1086 – 1090. DOI: <https://doi.org/10.1213/ANE.0b013e31824f6940>
- [8] M. P. Sulbaek Andersen, O. J. Nielsen, B. Karpichev, T. J. Wallington, S. P. Sander, *The journal of physical chemistry. A* **2012**, 116 (24), 5806 – 5820.
DOI: <https://doi.org/10.1021/jp2077598>
- [9] <https://www.asahq.org/about-asa/governance-and-committees/asa-committees/environmental-sustainability/greening-the-operating-room> (Zuletzt abgerufen am 27. Juli 2022).
- [10] Deutsche Forschungsgemeinschaft, *MAK- und BAT-Werte-Liste 2022*, German Medical Science GMS Publishing House **2022**.
- [11] in *The MAK-Collection for Occupational Health and Safety*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, Germany **2002**.
- [12] in *The MAK-Collection for Occupational Health and Safety*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, Germany **2002**.
- [13] A. Hartwig, in *The MAK-Collection for Occupational Health and Safety*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, Germany **2002**.
- [14] A. T. Saber, K. S. Hougaard, *Isoflurane, sevoflurane and desflurane*, Arbete och hälsa/vetenskaplig skriftserie, Nr. 2009;43:9, Göteborgs universitet, Göteborg **2009**.
- [15] J. M. Molina Aragonés, A. Ayora Ayora, A. Barbara Ribalta, A. Gascó parici, J. A. Medina Lavela, J. Sol Vidiella, M. H. Sol López, *Occupational medicine (Oxford, England)* **2016**, 66 (3), 202 – 207. DOI: <https://doi.org/10.1093/occmed/kqv193>

- [16] F. Dehghani, M. Kamalinia, F. Omid, R. A. Fallahzadeh, *Ecotoxicology and environmental safety* **2021**, *207*, 111270.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111270>
- [17] K. Hoerauf, C. Koller, F. Vescia, C. Metz, J. Hobbhahn, *Anesthesiologie, Intensivmedizin, Notfallmedizin, Schmerztherapie AINS* **1995**, *30 (8)*, 483 – 487.
DOI: <https://doi.org/10.1055/s-2007-996535>
- [18] K. H. Hoerauf, C. Koller, K. Taeger, J. Hobbhahn, *International archives of occupational and environmental health* **1997**, *69 (2)*, 134 – 138.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s004200050127>
- [19] K. H. Hoerauf, T. Hartmann, A. Zavrski, S. Adel, H. J. Burger, H. Koinig, M. Zimpfer, *International archives of occupational and environmental health* **1999**, *72 (3)*, 174 – 177.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s004200050357>
- [20] D. B. S. Figueiredo, A. G. Aun, J. R. Lara, N. A. Garofalo, F. J. Teixeira-Neto, L. G. Braz, M. G. Braz, *Brazilian journal of anesthesiology (Elsevier)* **2021**, *71 (5)*, 517 – 522.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bjane.2021.02.007>
- [21] H. Säre, T. D. Ambrisko, Y. Moens, *Laboratory animals* **2011**, *45 (3)*, 191 – 195.
DOI: <https://doi.org/10.1258/la.2011.010128>
- [22] M. P. Sulbaek Andersen, O. J. Nielsen, T. J. Wallington, B. Karpichev, S. P. Sander, *Anesthesia and analgesia* **2012**, *114 (5)*, 1081 – 1085.
DOI: <https://doi.org/10.1213/ANE.0b013e31824d6150>
- [23] R. Alexander, A. Poznikoff, S. Malherbe, *Canadian journal of anaesthesia = Journal canadien d'anesthesie* **2018**, *65 (2)*, 221 – 222. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12630-017-1006-x>
- [24] H. Richter, S. Weixler, M. Schuster, *Anaesth. Intensivmed.* **2020 (61)**, 154 – 161.
DOI: <https://doi.org/10.19224/ai2020.154>
- [25] <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/implementierung-der-ab-dem-berichts-jahr-2013> (Zuletzt abgerufen am 12. Oktober 2022).
- [26] I. Nastase, C. Croitoru, A. Vartires, L. Tataranu, *Energy Procedia* **2016**, *85*, 375 – 382.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.12.264>
- [27] German Society for Hospital Hygiene (DGKH), Swiss Society for Hospital Hygiene (SGSH), Austrian Society for Hygiene, Microbiology and Preventive Medicine (ÖGHMP), Heating, Ventilation and Air-Conditioning Task Group, *Hyg. Med.* **2002**, *2002 (3)*, 114 – 120.
- [28] <https://www.blue-zone.ca/documents/BZCSDSOverviewC2CBro.pdf> (Zuletzt abgerufen am 29. Juli 2022).
- [29] <https://zeosys-medical.de/contrafluran-op-narkosegasfilter/> (Zuletzt abgerufen am 29. Juli 2022).

- [30] T. N. Ang, B. R. Young, M. Taylor, R. Burrell, M. K. Aroua, S. Baroutian, *Chemosphere* **2020**, 239, 124839. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124839>
- [31] T. Nam Ang, B. R. Young, M. Taylor, R. Burrell, M. Kheireddine Aroua, S. Baroutian, *Separation and Purification Technology* **2020**, 251, 117404. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117404>
- [32] T. N. Ang, B. R. Young, R. Burrell, M. Taylor, M. K. Aroua, S. Baroutian, *Chemosphere* **2021**, 264 (Pt 2), 128535. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128535>
- [33] T. N. Ang, B. R. Young, M. Taylor, R. Burrell, M. K. Aroua, W.-H. Chen, S. Baroutian, *Chemosphere* **2020**, 260, 127496. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127496>
- [34] R. Ortman, C. Pasel, M. Luckas, R. Heimböckel, S. Kraas, J. Bentgens, M. Fröba, D. Bathen, *J. Chem. Eng. Data* **2016**, 61 (1), 686 – 692. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00844>
- [35] D. Bucher, C. Pasel, M. Luckas, J. Bentgens, D. Bathen, *J. Chem. Eng. Data* **2017**, 62 (6), 1832 – 1841. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00079>
- [36] M. Mehrata, C. Moralejo, W. A. Anderson, *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering* **2016**, 51 (10), 805 – 809. DOI: <https://doi.org/10.1080/10934529.2016.1181438>
- [37] N. Gargiulo, A. Peluso, P. Aprea, M. Eić, D. Caputo, *Journal of colloid and interface science* **2019**, 554, 463 – 467. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.07.032>
- [38] N. Gargiulo, A. Peluso, P. Aprea, Y. Hua, D. Filipović, D. Caputo, M. Eić, *RSC Adv* **2014**, 4 (90), 49478 – 49484. DOI: <https://doi.org/10.1039/c4ra05905k>
- [39] C. Nigro Neto, A. J. P. Andrade, E. Leal, F. J. L. Bezerra, V. Lomivorotov, G. Landoni, *The International journal of artificial organs* **2020**, 43 (7), 476 – 481. DOI: <https://doi.org/10.1177/0391398819895991>
- [40] E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner, J. V. Smith, *Nature* **1978**, 271 (5645), 512 – 516. DOI: <https://doi.org/10.1038/271512a0>
- [41] J. Jänchen, J. B. Brückner, H. Stach, *European journal of anaesthesiology* **1998**, 15 (3), 324 – 329. DOI: <https://doi.org/10.1046/j.1365-2346.1998.00299.x>
- [42] S. Y. Song, B. R. Lim, T. Ryu, *Korean journal of anesthesiology* **2015**, 68 (3), 274 – 280. DOI: <https://doi.org/10.4097/kjae.2015.68.3.274>
- [43] B. F. Abrahams, A. D. Dharma, P. S. Donnelly, T. A. Hudson, C. J. Kepert, R. Robson, P. D. Southon, K. F. White, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2017**, 23 (33), 7871 – 7875. DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.201700389>
- [44] D. Bucher, C. Pasel, M. Luckas, D. Bathen, *Chem. Eng. Technol.* **2019**, 42 (6), 1268 – 1275. DOI: <https://doi.org/10.1002/ceat.201900072>

- [45] Y. Hua, N. Gargiulo, A. Peluso, P. Aprea, M. Eić, D. Caputo, *Chemie Ingenieur Technik* **2016**, *88* (11), 1730 – 1738. DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.201600051>
- [46] Y. Hua, N. Gargiulo, A. Peluso, P. Aprea, M. Eić, D. Caputo, *Chemie Ingenieur Technik* **2016**, *88* (11), 1739 – 1745. DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.201600052>
- [47] T. N. Ang, S. Baroutian, B. R. Young, M. M. Hyland, M. Taylor, R. Burrell, *Separation and Purification Technology* **2019**, *211*, 491 – 503. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.10.012>
- [48] D. Bathen, M. Breitbach, *Adsorptionstechnik*, VDI-Buch, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l. **2001**.
- [49] A. Schönbacher, *Thermische Verfahrenstechnik: Grundlagen und Berechnungsmethoden für Ausrüstungen und Prozesse ; mit 103 Tabellen*, Engineering online library, Springer, Berlin, Heidelberg **2002**.
- [50] VDI 3674, *Abgasreinigung durch Adsorption*, Beuth, Berlin **2013**.
- [51] *Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden*, 2nd ed. (Eds: S. Weiß), VCH-Verl.-Ges, Weinheim **1996**.
- [52] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40* (9), 1361 – 1403. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- [53] D. D. Do, *Adsorption analysis: Equilibria and kinetics*, Series on chemical engineering, Vol. 2, Imperial College Press, London **1998**.
- [54] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60* (2), 309 – 319. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- [55] H. Freundlich, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1907**, *57U* (1), 385 – 470. DOI: <https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>
- [56] C. E. Mortimer, U. Müller, *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*, 9th ed., Thieme, Stuttgart **2007**.
- [57] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 4th ed., Wiley-VCH, Weinheim **2006**.
- [58] J. Buddrus, *Grundlagen der organischen Chemie*, 4th ed., De-Gruyter-Studium, de Gruyter, Berlin **2011**.
- [59] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 3rd ed., Elsevier Science, Burlington **2011**.
- [60] C. R. Martinez, B. L. Iverson, *Chem. Sci.* **2012**, *3* (7), 2191. DOI: <https://doi.org/10.1039/C2SC20045G>
- [61] T. J. Bandoz, *Activated carbon surfaces in environmental remediation*, Interface science and technology, v. 7, Elsevier, Amsterdam **2006**.
- [62] R. C. Bansal, G. Meenakshi, *Activated carbon adsorption*, Taylor & Francis, Boca Raton **2005**.
- [63] H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso, *Activated carbon*, 1st ed., Elsevier, Amsterdam **2006**.

- [64] D. Mowla, D. D. Do, K. Kaneko, *Chem. Phys. Carbon* **2003** (28), 229 – 262.
- [65] I. I. Laskar, Z. Hashisho, *Separation and Purification Technology* **2020**, 241, 116681.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116681>
- [66] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. Sing, *Pure and Applied Chemistry* **2015**, 87 (9-10), 1051 – 1069.
DOI: <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- [67] J. K. Brennan, K. T. Thomson, K. E. Gubbins, *Langmuir* **2002**, 18 (14), 5438 – 5447.
DOI: <https://doi.org/10.1021/la0118560>
- [68] N. Y. Chen, *J. Phys. Chem.* **1976**, 80 (1), 60 – 64.
DOI: <https://doi.org/10.1021/j100542a013>
- [69] H. Nakamoto, H. Takahashi, *Zeolites* **1982**, 2 (2), 67 – 68.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0144-2449\(82\)80002-X](https://doi.org/10.1016/S0144-2449(82)80002-X)
- [70] D. Olson, W. Haag, W. Borghard, *Microporous and Mesoporous Materials* **2000**, 35-36, 435 – 446. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00240-1](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00240-1)
- [71] K. Zhang, R. P. Lively, J. D. Noel, M. E. Dose, B. A. McCool, R. R. Chance, W. J. Koros, *Langmuir* **2012**, 28 (23), 8664 – 8673. DOI: <https://doi.org/10.1021/la301122h>
- [72] D. Bucher, *Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Adsorption von Inhalationsanästhetika im Spurenbereich*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen.
- [73] W. Kast, *Adsorption aus der Gasphase: Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren*, VCH, Weinheim **1988**.
- [74] E. A. Mason, A. P. Malinauskas, *Gas transport in porous media*, (Chemical engineering monographs, 17), Elsevier, Amsterdam usw. **1983**.
- [75] *CRC handbook of chemistry and physics* (Eds: J. R. Rumble), CRC Press, Boca Raton **2022**.
- [76] *VDI-Wärmeatlas: Mit 320 Tabellen*, 11th ed., VDI/-Buch], Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg **2013**.
- [77] T. Esper, M. Wehner, C.-D. Meinecke, H. Rueffert, *Anesthesia and analgesia* **2015**, 120 (1), 45 – 50. DOI: <https://doi.org/10.1213/ANE.0000000000000516>
- [78] <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.38403.html> (Zuletzt abgerufen am 14. September 2022).
- [79] <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.3631.html> (Zuletzt abgerufen am 14. September 2022).
- [80] <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.5017.html> (Zuletzt abgerufen am 14. September 2022).
- [81] P. U. Biedermann, J. R. Cheeseman, M. J. Frisch, V. Schurig, I. Gutman, I. Agranat, *J. Org. Chem.* **1999**, 64 (11), 3878 – 3884. DOI: <https://doi.org/10.1021/jo9821325>

- [82] R. G. Eckenhoff, J. Xi, M. Shimaoka, A. Bhattacharji, M. Covarrubias, W. P. Dailey, *ACS chemical neuroscience* **2010**, *1* (2), 139 – 145. DOI: <https://doi.org/10.1021/cn900014m>
- [83] P. Tang, I. Zubryzcki, Y. Xu, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22* (4), 436 – 444. DOI: [https://doi.org/10.1002/1096-987X\(200103\)22:4%3C436:AID-JCC1014%3E3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1096-987X(200103)22:4%3C436:AID-JCC1014%3E3.0.CO;2-U)
- [84] *Zeolites in industrial separation and catalysis* (Eds: S. Kulprathipanja), Wiley-VCH, Weinheim **2010**.
- [85] F. Berg, C. Bläker, C. Pasel, M. Luckas, T. Eckardt, D. Bathen, *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *264*, 208 – 217. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.01.021>
- [86] M. Meyer, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1992**, *257* (1-2), 157 – 166. DOI: [https://doi.org/10.1016/0166-1280\(92\)87186-4](https://doi.org/10.1016/0166-1280(92)87186-4)
- [87] J. Muthmann, C. Bläker, C. Pasel, M. Luckas, C. Schledorn, D. Bathen, *Microporous and Mesoporous Mater.* **2020**, *309*, 110549. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110549>
- [88] J. Vrbancich, G. L. D. Ritchie, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1980**, *76*, 648. DOI: <https://doi.org/10.1039/F29807600648>
- [89] T. Windmann, M. Linnemann, J. Vrabec, *J. Chem. Eng. Data* **2014**, *59* (1), 28 – 38. DOI: <https://doi.org/10.1021/je400691f>
- [90] V. Gold, *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC **2019**.
- [91] C. Bläker, J. Muthmann, C. Pasel, D. Bathen, *ChemBioEng Reviews* **2019**, *6* (4), 119 – 138. DOI: <https://doi.org/10.1002/cben.201900008>
- [92] 9277, *DIN ISO 9277:2014-01*, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [93] B. Lippens, *Journal of Catalysis* **1965**, *4* (3), 319 – 323. DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(65\)90307-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(65)90307-6)
- [94] 66135-2, *DIN 66135:2001-06*, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [95] 66134, *DIN 66134:1998-02*, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [96] R. T. Yang, *Adsorbents: Fundamentals and applications*, Wiley-Interscience, Hoboken, NJ **2003**.
- [97] Ruren Xu, Wenqin Pang, Jihong Yu, Qisheng Huo, Jiesheng Chen, *Chemistry of zeolites and related porous materials: Synthesis and structure*, Wiley, Chichester **2007**.
- [98] <https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=MFI> (Zuletzt abgerufen am 26. Oktober 2022).
- [99] T. Jähnichen, J. Hojak, C. Bläker, C. Pasel, V. Mauer, V. Zittel, R. Denecke, D. Bathen, D. Enke, *ACS omega* **2022**, *7* (37), 33375 – 33384. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04003>

- [100] S. Marchesini, C. M. McGilvery, J. Bailey, C. Petit, *ACS nano* **2017**, *11* (10), 10003 – 10011. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b04219>
- [101] S. Marchesini, X. Wang, C. Petit, *Frontiers in chemistry* **2019**, *7*, 160. DOI: <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00160>
- [102] R. Shankar, S. Marchesini, C. Petit, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (7), 4282 – 4290. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11731>
- [103] T. Tian, J. Hou, H. Ansari, Y. Xiong, A. L'Hermitte, D. Danaci, R. Pini, C. Petit, *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9* (22), 13366 – 13373. DOI: <https://doi.org/10.1039/d1ta02001c>
- [104] M. Mirzaee, A. Rashidi, A. Zolriasatein, M. Rezaei Abadchi, *Ceramics International* **2021**, *47* (5), 5977 – 5984. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.171>
- [105] S. Marchesini, *Design of porous boron nitride materials for applications in adsorption*, Imperial College London **2018**.
- [106] J. Hojak, T. Jähnichen, C. Bläker, C. Pasel, V. Mauer, L. Rasmussen, R. Denecke, D. Enke, D. Bathen, *Results in Materials* **2022**, 100338. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rinma.2022.100338>
- [107] S. Alkoy, C. Toy, T. Gönül, A. Tekin, *Journal of the European Ceramic Society* **1997**, *17* (12), 1415 – 1422. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(97\)00040-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(97)00040-X)
- [108] R. S. Pease, *Acta Cryst* **1952**, *5* (3), 356 – 361. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0365110X52001064>
- [109] R. Ortmann, *Untersuchungen zur Adsorption und Desorption von Aldehyden und Aminen im Spurenbereich*.
- [110] H. W. Lösch, R. Kleinrahm, W. Wagner, *Chemie Ingenieur Technik* **1994**, *66* (8), 1055 – 1058. DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.330660808>
- [111] S. Martens, R. Ortmann, F. J. Brieler, C. Pasel, Y. Joo Lee, D. Bathen, M. Fröba, *Z. anorg. allg. Chem.* **2014**, *640* (3-4), 632 – 640. DOI: <https://doi.org/10.1002/zaac.201300519>
- [112] <https://webbook.nist.gov/cgi/inchi/InChI%3D1S/H2O/h1H2> (Zuletzt abgerufen am 16. Oktober 2022).
- [113] L. Papula, *Vektoranalysis, Wahrscheinlichkeitsrechnung, Mathematische Statistik, Fehler- und Ausgleichsrechnung: Mit 550 Abbildungen, zahlreichen Beispielen aus Naturwissenschaft und Technik sowie 295 Übungsaufgaben mit ausführlichen Lösungen*, 7th ed., Lehrbuch, Band 3, Springer Vieweg, Wiesbaden **2016**.
- [114] F. Dreisbach, H. W. Lösch, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2000**, *62* (2), 515 – 521. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1010179306714>
- [115] <https://cdn.brooksinstrument.com/-/media/brooks/documentation/products/mass-flow-controllers/elastomer-sealed/sla5800/ds-tmf-sla5800-series-revb->

- mfc.pdf?rev=931f087353de49d9ace98745ad093e88&sc_lang=en (Zuletzt abgerufen am 17. Oktober 2022).
- [116] https://www.bronkhorst.com/getmedia/98668a82-8d1c-4b7f-af8e-995be25641b3/EL-FLOW-Select_en.pdf (Zuletzt abgerufen am 17. Oktober 2022).
- [117] Testa GmbH, *Bedienungsanleitung: Stand 2010*, München **2010**.
- [118] https://www.vacuum-shop.com/shop/de_DE/category/2073498/product/pt-r25131/cmr374-1hpaf-s-.html (Zuletzt abgerufen am 17. Oktober 2022).
- [119] <https://www.matheboard.de/archive/587829/thread.html> (Zuletzt abgerufen am 18. Oktober 2022).
- [120] J. Hojak, C. Bläker, C. Pasel, D. Bathen, *J. Chem. Eng. Data* **2022**, 67 (9), 2845 – 2854.
DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.2c00132>
- [121] M. Neitsch, *Wasserdampf- und n-Butanadsorption an Aktivkohle*, Dissertation, Technische Universität Bergakademie Freiberg **2006**.

VI. Anhang

A1 Ableitungen für Gauß'sche Fehlerfortpflanzung

$$\frac{dm_{\text{Ads}}}{d\dot{n}_{\text{MFC},1}} = M \cdot \left(\frac{\Delta m}{M \cdot 60 \frac{\text{s}}{\text{min}} \cdot \left(\sum \dot{n}_{\text{MFC},i} + \dot{n}_{\text{MFC}2} \cdot \frac{p_{\text{s},0}}{p_{\text{ges}}} + \Delta m \cdot \frac{1}{60 \frac{\text{s}}{\text{min}} \cdot M} \right)} - \int c_i dt \right) + M \cdot \left(\sum \dot{n}_{\text{MFC},i} + \dot{n}_{\text{MFC}2} \cdot \frac{p_{\text{s},0}}{p_{\text{ges}}} + \dot{n}_{\text{MSW}1} \cdot \frac{1}{60 \frac{\text{s}}{\text{min}} \cdot M} \right) \quad (61)$$

$$\cdot \left(\frac{\frac{\Delta m}{M \cdot 60 \frac{\text{s}}{\text{min}}}}{\dot{n}_{\text{MFC},1}^2 + \dot{n}_{\text{MFC}3} \cdot \dot{n}_{\text{MFC}1} + (1 + \dot{n}_{\text{MFC},2}) \cdot \frac{p_{\text{s},0}}{p_{\text{ges}}} \cdot \dot{n}_{\text{MFC},1} + \Delta m \cdot \frac{1}{60 \frac{\text{s}}{\text{min}} \cdot M} \cdot \dot{n}_{\text{MFC},1}} \right) \frac{dm_{\text{Ads}}}{d\dot{n}_{\text{MFC}3}} = M \cdot \left(\frac{\Delta m}{M \cdot 60 \frac{\text{s}}{\text{min}} \cdot \left(\sum \dot{n}_{\text{MFC},i} + \dot{n}_{\text{MFC}2} \cdot \frac{p_{\text{s},0}}{p_{\text{ges}}} + \Delta m \cdot \frac{1}{60 \frac{\text{s}}{\text{min}} \cdot M} \right)} - \int c_i dt \right) + M \cdot \left(\sum \dot{n}_{\text{MFC},i} + \dot{n}_{\text{MFC}2} \cdot \frac{p_{\text{s},0}}{p_{\text{ges}}} + \Delta m \cdot \frac{1}{60 \frac{\text{s}}{\text{min}} \cdot M} \right) \quad (62)$$

$$\cdot \left(\frac{-\frac{\Delta m}{M \cdot 60 \frac{\text{s}}{\text{min}}}}{\dot{n}_{\text{MFC},1}^2 + \dot{n}_{\text{MFC}3} \cdot \dot{n}_{\text{MFC}1} + (1 + \dot{n}_{\text{MFC},2}) \cdot \frac{p_{\text{s},0}}{p_{\text{ges}}} \cdot \dot{n}_{\text{MFC},1} + \Delta m \cdot \frac{1}{60 \frac{\text{s}}{\text{min}} \cdot M} \cdot \dot{n}_{\text{MFC},1}} \right) \frac{dm_{\text{Ads}}}{d\dot{n}_{\text{MFC}2}} = \left(\frac{\Delta m \cdot M \cdot \left(1 + \frac{p_{\text{s},0}}{p_{\text{ges}}} \right)}{M \cdot 60 \frac{\text{s}}{\text{min}} \cdot \left(\sum \dot{n}_{\text{MFC},i} + \dot{n}_{\text{MFC}2} \cdot \frac{p_{\text{s},0}}{p_{\text{ges}}} + \Delta m \cdot \frac{1}{60 \frac{\text{s}}{\text{min}} \cdot M} \right)} - \int c_i dt \right) + M \cdot \left(\sum \dot{n}_{\text{MFC},i} + \dot{n}_{\text{MFC}2} \cdot \frac{p_{\text{s},0}}{p_{\text{ges}}} + \dot{n}_{\text{MSW}1} \cdot \frac{1}{60 \frac{\text{s}}{\text{min}} \cdot M} \right) \quad (63)$$

$$\left(\frac{-\frac{\Delta m}{60 \frac{\text{s}}{\text{min}} \cdot M}}{\dot{n}_{\text{MFC}1} \cdot \dot{n}_{\text{MFC}2} + \dot{n}_{\text{MFC}3} \cdot \dot{n}_{\text{MFC}2} + \dot{n}_{\text{MFC}2}^2 + \dot{n}_{\text{MFC}2}^2 \cdot \frac{p_{\text{s},0}}{p_{\text{ges}}} + \frac{\Delta m}{60 \frac{\text{s}}{\text{min}} \cdot M} \cdot \dot{n}_{\text{MFC}2}} \right) \cdot \left(\frac{\frac{\Delta m}{60 \frac{\text{s}}{\text{min}}}}{M \cdot 60 \frac{\text{s}}{\text{min}} \cdot \left(\sum \dot{n}_{\text{MFC},i} + \dot{n}_{\text{MFC}2} \cdot \frac{p_{\text{s},0}}{p_{\text{ges}}} + \Delta m \cdot \frac{1}{60 \frac{\text{s}}{\text{min}} \cdot M} \right)} - \int c_i dt \right) \quad (64)$$

$$\frac{dm_{\text{Ads},i}}{d\Delta m} = M \cdot \left(\sum \dot{n}_{\text{MFC},i} + \dot{n}_{\text{MFC}2} \cdot \frac{p_{\text{s},0}}{p_{\text{ges}}} + \frac{\partial m_{\text{MSW}1}}{\partial t} \cdot \frac{1}{60 \frac{\text{s}}{\text{min}} \cdot M} \right) \cdot \left(\frac{\frac{1}{60 \frac{\text{s}}{\text{min}} \cdot M}}{\sum \dot{n}_{\text{MFC},i} + \dot{n}_{\text{MFC}2} \cdot \frac{p_{\text{s},0}}{p_{\text{ges}}} + \Delta m \cdot \frac{1}{60 \frac{\text{s}}{\text{min}} \cdot M}} \right) \quad (65)$$

$$- \frac{\frac{1}{60 \frac{\text{s}}{\text{min}} \cdot M}}{\left(\sum \dot{n}_{\text{MFC},i} + \dot{n}_{\text{MFC}2} \cdot \frac{p_{\text{s},0}}{p_{\text{ges}}} + \Delta m \cdot \frac{1}{60 \frac{\text{s}}{\text{min}} \cdot M} \right)} \left(\sum \dot{n}_{\text{MFC},i} + \dot{n}_{\text{MFC}2} \cdot \frac{p_{\text{s},0}}{p_{\text{ges}}} + \dot{m}_{\text{MSW}1} \cdot \frac{1}{60 \frac{\text{s}}{\text{min}} \cdot M} \right) \quad (66)$$