

# Abschlussbericht zum Projekt

## „Untersuchung der adsorptiven Abscheidung von Gerüchen, Stickoxiden, Ozon und Mehrkomponentengemischen an Kfz-Innenraumfiltern“

(Kfz-Innenraumfilter II, 14883 BG, Bewilligungszeitraum 01.08.2006 – 31.12.2008  
nach kostenneutraler Verlängerung)

### Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	2
Tabellenverzeichnis	6
1 Problemstellung, Forschungsziel und Lösungsweg	7
2 Durchgeführte Arbeiten zu den Arbeitsschritten und Ergebnisse	11
2.1 Arbeitsschritt 1.1: Auswahl von charakteristischen Gerüchen.....	11
2.2 Arbeitsschritt 1.2: Auswahl alternativer Testsubstanzen .....	16
2.3 Arbeitsschritt 1.3: Ermittlung der Geruchsabscheideleistung .....	21
2.4 Arbeitsschritt 1.4: Korrelationsversuche zwischen Realgeruch und Testsubstanz .....	24
2.5 Arbeitsschritt 2.1: Experimentelle Aufnahme von Stickoxid- Durchbruchskurven und Ergebnisse .....	35
2.6 Arbeitsschritt 2.2: Modellierung der dynamischen Adsorption von Stickoxiden .....	46
2.7 Arbeitsschritt 2.3: Untersuchung der binären Ozon/Wasserdampf- Adsorption .....	55
2.8 Arbeitsschritt 3.1: Mehrkomponenten-Auswahl .....	62
2.9 Arbeitsschritt 3.2: Experimentelle Aufnahme von Mehrkomponenten- Durchbruchskurven und Ergebnisse .....	63
2.10 Arbeitsschritte 3.4 und 3.6: Bestimmung der Mehrkomponenten- Beladung mit Thermodesorption/ Desorptionsbedingungen bei der Mehrkomponenten-Adsorption .....	72
2.10.1 Überblick über die durchgeführten Untersuchungen, erhaltenen Ergebnisse und Vergleich mit den Zielstellungen	72
2.10.2 Messeinrichtung – Simultanes Thermoanalysen-Gerät (STA 409)	73
2.10.3 Besonderheiten bei der Detektion mittels MS von Komponenten bei Anwesenheit von Ozon und NO <sub>x</sub>	76
2.10.4 Desorption der Einzelkomponenten NO <sub>x</sub> und Ozon	76
2.10.5 Desorption von NO <sub>x</sub> und Ozon – Butan und Ozon	80

2.10.6	Desorptionsgrad in Abhängigkeit von der Temperatur und weiteren Desorptionsbedingungen	81
2.10.7	Darstellung der Desorptionsfähigkeit für alle Komponenten	86
2.10.8	Zusammenfassung zu den Arbeitsschritten 3.4 und 3.6	88
2.11	Arbeitsschritt 3.5: Theoretische Beschreibung der Mehrkomponenten-Adsorption .....	89
2.12	Arbeitsschritt 1.5: Künstliche Alterung.....	96
3	Literatur	101
4	Anhang	103
4.1	Protokoll der 1. Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses am 12.09.2006 .....	103
4.2	Protokoll der 2. Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses am 22.01.2008 .....	105
4.3	Protokoll der 3. Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses am 12.11.2008 .....	107
5	Durchführende Forschungsstellen	113

## Abbildungsverzeichnis

<b>Abb. I-1:</b>	Skizze des Filterprüfstandes der Universität Duisburg-Essen (inklusive NO <sub>2</sub> -Dosierung)	36
<b>Abb. I-2:</b>	Grundbelastung an NO <sub>2</sub> und NO in der angesaugten Versuchsluft	38
<b>Abb. I-3:</b>	Dosierkonstanz von NO <sub>2</sub> bei einem angestrebten Rohgasvolumenanteil von 0,3 ppm	38
<b>Abb. I-4:</b>	Versuchsaufbau für Adsorptionsversuche mit trockener Luft	39
<b>Abb. I-5:</b>	Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse, Reingasvolumenanteil von NO <sub>x</sub> in Abhängigkeit von der Versuchszeit	40
<b>Abb. I-6:</b>	Durchbruchskurven von NO <sub>2</sub> bei variierendem Eingangsvolumenanteil von NO <sub>2</sub>	41
<b>Abb. I-7:</b>	Reingas-Konzentrationsverlauf c <sub>2</sub> von NO bei variierendem Reingasvolumenanteil NO <sub>2</sub>	42
<b>Abb. I-8:</b>	Einfluss der relativen Feuchte auf die NO <sub>x</sub> -Abscheidung	43
<b>Abb. I-9:</b>	Einfluss der relativen Feuchte auf die NO <sub>2</sub> -Abscheidung	44
<b>Abb. I-10:</b>	Einfluss der relativen Feuchte auf die NO-Bildung	44
<b>Abb. I-11:</b>	Isothermenwerte von NO <sub>2</sub> in Abhängigkeit von der relativen Feuchte	45
<b>Abb. I-12:</b>	Reingasvolumenanteil von NO und NO <sub>2</sub> als Funktion der Versuchszeit bei drei verschiedenen Temperaturen	46
<b>Abb. I-13:</b>	Experimentell ermittelte Isothermenwerte von Stickstoffdioxid und 50 % relativer Luftfeuchte bei Temperaturen von 18 °C, 23 °C und 33 °C	48
<b>Abb. I-14:</b>	Isothermen von Stickstoffdioxid bei 23 °C und variierender Feuchte – Messwerte und korrelierte Langmuir-Gleichungen	49
<b>Abb. I-15:</b>	Beladung im Adsorbenspartikel nach dem Grenzschichtmodell	50

<b>Abb. I-16:</b>	Pauschaler Stoffübergangskoeffizient $\beta_C$ in Abhängigkeit von der mittleren Beladung bei verschiedenen Eingangsvolumenanteilen an $\text{NO}_2$	51
<b>Abb. I-17:</b>	Pauschaler Stoffübergangskoeffizient $\beta_C$ in Abhängigkeit vom Beladungsgrad bei verschiedenen Eingangsvolumenanteilen an $\text{NO}_2$	52
<b>Abb. I-18:</b>	Lineare Korrelation des pauschalen Stoffübergangskoeffizienten $\beta_C$ in Abhängigkeit vom Beladungsgrad	53
<b>Abb. I-19:</b>	Lineare Korrelation des pauschalen Stoffübergangskoeffizienten $\beta_C$ in Abhängigkeit vom Beladungsgrad bei variierender Temperatur und relativer Luftfeuchte	54
<b>Abb. I-20:</b>	Vergleich berechneter und experimentell ermittelter Durchbruchskurve von Stickstoffdioxid	55
<b>Abb. I-21:</b>	Skizze Filterprüfstand mit Ozonzeugung, -dosierung und Messtechnik	56
<b>Abb. I-22:</b>	Ozondurchbruchskurven ( $c_1 = 120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , $23^\circ\text{C}$ , 50 % rel. Feuchte)	57
<b>Abb. I-23:</b>	Vergleich der Durchbruchskurven von Ozon bei Eingangskonzentrationen von 120 bis $8000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ( $T = 23^\circ\text{C}$ , 50 % r. F.)	59
<b>Abb. I-24:</b>	Vergleich der Durchbruchskurven von Ozon bei $23^\circ\text{C}$ , 50 % rel. Luftfeuchte und bei $33^\circ\text{C}$ , 90 % rel. Luftfeuchte, $c_1 = 120 \mu\text{g}/\text{m}^3$	60
<b>Abb. I-25:</b>	Vergleich der Durchbruchskurven von Ozon bei $23^\circ\text{C}$ , 50 % rel. Luftfeuchte und bei $33^\circ\text{C}$ , 90 % rel. Luftfeuchte, $c_1 = 8000 \mu\text{g}/\text{m}^3$	60
<b>Abb. I-26:</b>	Einfluss mehrfacher Beladung auf den Ozon-Durchbruch, Versuchsablauf	61
<b>Abb. I-27:</b>	Einfluss mehrfacher Beladung auf die Ozon-Konzentration hinter der Schüttung	62
<b>Abb. I-28:</b>	Versuchsaufbau für die Mehrkomponenten-Adsorption	64
<b>Abb. I-29:</b>	Durchbruchskurven von Stickstoffdioxid bei verschiedenen Ozonkonzentrationen	65
<b>Abb. I-30:</b>	Stickstoffmonoxidkonzentrationen hinter der Schüttung bei verschiedenen Ozonkonzentrationen	66
<b>Abb. I-31:</b>	Durchbruchskurven von n-Butan mit und ohne Ozon bei 20 ppm n-Butan im Rohgas	67
<b>Abb. I-32:</b>	Durchbruchskurven von n-Butan mit und ohne Ozon bei 4 ppm n-Butan im Rohgas	68
<b>Abb. I-33:</b>	Durchbruchskurven von n-Butan an Aktivkohle, die mit Ozon verschiedener Konzentration vorbehandelt wurde	69
<b>Abb. I-34:</b>	Durchbruchskurven von n-Butan an Aktivkohle, die mit Ozon verschiedener Konzentration vorbehandelt wurde	70
<b>Abb. I-35:</b>	Durchbruchskurven von Toluol an Aktivkohle bei unterschiedlichen Ozonkonzentrationen	71
<b>Abb. I-36:</b>	Adsorbierte Massen Toluol an Aktivkohle bei unterschiedlichen Ozonkonzentrationen	71
<b>Abb. I-37:</b>	Vergleich Experiment – Berechnung: Durchbruchskurve n-Butan bei Co-Adsorption mit Ozon und Wasserdampf	89
<b>Abb. I-38:</b>	Vergleich Experiment – Berechnung: Durchbruchskurven n-Butan nach Vorbehandlung der Aktivkohle mit Ozon in zwei Konzentrationen	90
<b>Abb. I-39:</b>	Abhängigkeit des pauschalen Stoffübergangskoeffizienten von Beladung und Ozonkonzentration der Vorbehandlung	91

<b>Abb. I-40:</b>	Vergleich Experiment – Berechnung: Durchbruchskurven n-Butan nach Vorbehandlung der Aktivkohle mit Ozon in zwei Konzentrationen und abgeleiteten pauschalen Stoffübergangskoeffizienten	92
<b>Abb. I-41:</b>	Adsorptionsisothermen von Toluol in ternären Mischungen mit Ozon und Wasserdampf bei Variation der Ozonkonzentration	93
<b>Abb. I-42:</b>	Pauschaler Stoffübergangskoeffizient $\beta_C$ in Abhängigkeit von der Beladung für Toluol in ternären Mischungen mit Ozon und Wasserdampf bei Variation der Ozonkonzentration	94
<b>Abb. I-43:</b>	Pauschaler Stoffübergangskoeffizient $\beta_C$ in Abhängigkeit von der Beladung für Toluol in ternären Mischungen mit Ozon und Wasserdampf bei Variation der Ozonkonzentration beschrieben durch Gl. I-5	94
<b>Abb. I-44:</b>	Vergleich Experiment – Berechnung: Durchbruchskurven Toluol bei Co-Adsorption mit Ozon verschiedener Konzentration und Wasserdampf	95
<b>Abb. I-45:</b>	Vergleich Experiment – Berechnung: Durchbruchskurve Stickstoffdioxid bei Co-Adsorption mit Ozon und Wasserdampf	96
<b>Abb. I-46:</b>	Außenluftfilterteststand	97
<b>Abb. I-47:</b>	Vergleich von n-Butan-Durchbruchskurven durch verschieden gealterte Filter desselben Typs	98
<b>Abb. I-48:</b>	Vergleich von n-Butan-Durchbruchskurven durch verschieden lang mit Dieselruß gealterten Filtern (Typ 1)	99
<b>Abb. I-49:</b>	Vergleich von n-Butan-Durchbruchskurven durch verschieden lang mit Dieselruß gealterten Filtern (Typ 2)	99
<b>Abb. II-1:</b>	Simultanes Thermoanalysen-Gerät (STA 409, Netzsch), Gesamtansicht	74
<b>Abb. II-2:</b>	Prinzipskizze des Ofens der STA 409	74
<b>Abb. II-3:</b>	Messsignale des Analysengerätes STA 409	75
<b>Abb. II-4:</b>	MS-Signale amu 30 für die Desorption von Aktivkohle mit unterschiedlicher NO <sub>2</sub> -Beladung	77
<b>Abb. II-5:</b>	Desorption Aktivkohle mit Detektion 30 amu in Abhängigkeit von der NO <sub>2</sub> -Rohgaskonzentration	78
<b>Abb. II-6:</b>	Desorption Aktivkohle mit Detektion 44 amu in Abhängigkeit von der NO <sub>2</sub> -Rohgaskonzentration	78
<b>Abb. II-7:</b>	Desorption Aktivkohle mit Detektion 46 amu in Abhängigkeit von der NO <sub>2</sub> -Rohgaskonzentration	79
<b>Abb. II-8:</b>	Desorption Aktivkohle mit Detektion 48 amu in Abhängigkeit von der NO <sub>2</sub> -Rohgaskonzentration	79
<b>Abb. II-9:</b>	Desorption von mit NO <sub>x</sub> , Ozon und Wasser beladener Aktivkohle	81
<b>Abb. II-10:</b>	MS-Signal bei der Desorption von Butan	82
<b>Abb. II-11:</b>	Desorptionsgrad Butan (desorbierter Anteil) in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Prozessbedingungen	83
<b>Abb. II-12:</b>	Desorptionsgrad Butan in Abhängigkeit von der Desorptionszeit für unterschiedliche Heizraten	83
<b>Abb. II-13:</b>	Desorption von Butan mit 4 isothermen Abschnitten	84

<b>Abb. II-14:</b>	Desorption von Butan mit 6 isothermen Abschnitten und Zwischenkühlung	84
<b>Abb. II-15:</b>	MS-Signal bei der Desorption von Wasser	85
<b>Abb. II-16:</b>	Desorptionsgrad von Butan und Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur	86
<b>Abb. II-17:</b>	Die dem Maximumpunkt des MS-Peaks entsprechenden Desorptionstemperaturen	87
<b>Abb. III-1:</b>	Geruchswahrnehmung [III-2]	11
<b>Abb. III-2:</b>	Merkmale von Geruchstoffen [III-4]	12
<b>Abb. III-3:</b>	Notstromaggregat (NSA) mit Dieselmotor (offen und geschlossen)	13
<b>Abb. III-4:</b>	Abgaseinspeisung	13
<b>Abb. III-5:</b>	Abgaseinspeisung	14
<b>Abb. III-6:</b>	Filterprüfstand	14
<b>Abb. III-7:</b>	Olfaktometer mit und ohne Probanden	15
<b>Abb. III-8:</b>	FID-Signal bei maximaler Diesellabgaseinspeisung	16
<b>Abb. III-9:</b>	Prüfgasflasche S-Free [III-9]	17
<b>Abb. III-10:</b>	Einspeisung der alternativen Testsubstanz „S-Free“	18
<b>Abb. III-11:</b>	Detektierte Geruchseinheiten (GE/m <sup>3</sup> ) nach Rotameter-Einspeisung von S-Free	19
<b>Abb. III-12:</b>	Detektierte Geruchseinheiten (dB <sub>O</sub> ) nach Rotameter-Einspeisung von S-Free	19
<b>Abb. III-13:</b>	MFC-Einspeisung der alternativen Testsubstanz „S-Free“	20
<b>Abb. III-14:</b>	Detektierte Geruchseinheiten (GE/m <sup>3</sup> ) nach MFC-Einspeisung von S-Free	20
<b>Abb. III-15:</b>	Detektierte Geruchseinheiten (dB <sub>O</sub> ) nach MFC von S-Free	21
<b>Abb. III-16:</b>	Datenausschnitt der Prüferüberprüfung nach DIN EN 13725	22
<b>Abb. III-17:</b>	Datenausschnitt der Laborüberprüfung nach DIN EN 13725	22
<b>Abb. III-18:</b>	Geruchsabscheideleistungen (KfZ-Filtereffektivitäten) bezüglich S-Free	23
<b>Abb. III-19:</b>	Geruchsabscheideleistung für S-Free bei Filtermessungen mit n = 1	24
<b>Abb. III-20:</b>	Geruchsabscheideleistung für S-Free bei Filtermessungen mit n = 5	24
<b>Abb. III-21:</b>	Geruchsabscheidung von Diesellabgas (je Filtertyp ist n = 5)	25
<b>Abb. III-22:</b>	Geruchsabscheidung von S-Free (je Filtertyp ist n = 5 )	25
<b>Abb. III-23:</b>	Geruchsabscheideleistungen unterschiedlicher Kfz-Innenraumfilter-Typen für die Testgase „Diesellabgas“ und „S-Free“ für n = 5	26
<b>Abb. III-24:</b>	Geruchsabscheidung von Diesellabgas (Filtertyp A01; n = 5)	26
<b>Abb. III-25:</b>	Geruchsabscheidung von Diesellabgas (Filtertyp A02; n = 5)	27
<b>Abb. III-26:</b>	Geruchsabscheidung von Diesellabgas (Filtervergleich A01 und A02; n = 5)	27
<b>Abb. III-27:</b>	Geruchsabscheidung von S-Free (Filtertyp A01; n = 5)	28
<b>Abb. III-28:</b>	Geruchsabscheidung von S-Free (Filtertyp A02; n = 5)	28

<b>Abb. III-29:</b>	Geruchsabscheidung von S-Free (Filtervergleich Projektfilter 1 und 2; n = 5)	29
<b>Abb. III-30:</b>	Geruchsabscheidung am Projektfilter 1 (Dieselabgas und S-Free; n = 5)	30
<b>Abb. III-31:</b>	Geruchsabscheidung am Projektfilter 2 (Dieselabgas und S-Free; n = 5)	30
<b>Abb. III-32:</b>	Einteilung in Geruchsfiterklassen (95%-Vertrauensbereich; n = 5)	31
<b>Abb. III-33:</b>	Gealterter Projektfilter 1 (Geruchsabscheidung mit DME = Dieselabgas; n = 5)	33
<b>Abb. III-34:</b>	Gealterter Projektfilter 2 (Geruchsabscheidung mit DME = Dieselabgas; n = 5)	33
<b>Abb. III-35:</b>	Gealterter Projektfilter 1 (Geruchsabscheidung mit S-Free; n = 5)	34
<b>Abb. III-36:</b>	Gealterter Projektfilter 2 (Geruchsabscheidung S-Free; n = 5)	35

### **Tabellenverzeichnis**

<b>Tab. I-1:</b>	Versuchsmatrix: NO <sub>2</sub> -Adsorption	40
<b>Tab. I-2:</b>	Versuche zur Ozonadsorption an Aktivkohle	58
<b>Tab. I-3:</b>	Differenzdruck in Abhängigkeit von der Dieselrußvorbelastung	98
<b>Tab. II-1:</b>	Massenspektren für verschiedene Komponenten	76

## **1 Problemstellung, Forschungsziel und Lösungsweg**

Kraftfahrzeuge aller Art werden zunehmend mit Innenraumfiltern ausgerüstet. Diese reinigen die dem Innenraum zugeführte Luft von Partikeln und Schadgasen. Die Abscheidung der Schadgase erfolgt durch Adsorption an Aktivkohle. In Kfz-Innenraumfiltern ist dieser Prozess geprägt von den dynamischen Veränderungen einer Vielzahl von Faktoren. Die Umgebungsbedingungen Temperatur und relative Luftfeuchte sowie die Art und Konzentration der Schadgase unterliegen großen Schwankungen. Eine systematische Untersuchung ist aufgrund der vielen variablen Parameter sehr aufwändig, insbesondere wenn die Adsorption unterschiedlicher Schadgase berücksichtigt werden soll.

Im Rahmen des Vorgänger-Projektes „Untersuchung des dynamischen Adsorptionsverhaltens von Dünnschichtfiltern am Beispiel der Kfz-Innenraumfilter“ wurde zunächst der Einfluss von relativer Luftfeuchte und Temperatur auf die Adsorption der organischen Stoffe Toluol und n-Butan sowie das anorganische Schwefeldioxid untersucht (Bewilligungszeitraum 2003 – 2005).

Das aktuell beschriebene AiF-Projekt knüpfte daran an. Die Untersuchungen zum Einfluss von Temperatur und relativer Luftfeuchte auf die Adsorption wurde auf die Schadgase Stickstoffdioxid und Ozon ausgedehnt. Diese gewannen im Verlauf des Vorgänger-Projektes zunehmend an Interesse durch die öffentlichen Diskussionen zur Verschärfung der Immissions-Grenzwerte ab 01.01.2010 und die erwarteten Überschreitungen dieser Werte.

Zusätzlich wurde die Abscheidung von Gerüchen in die Untersuchungen mit einbezogen. Im Vorgänger-Projekt wurden Randbedingungen ermittelt, unter denen es zur Desorption von abgeschiedenen Stoffen kommt. Diese Freisetzung erfolgt teilweise in so geringen Konzentrationen, dass sie bei geruchsbehafteten Stoffen unterhalb der Geruchsschwelle liegen können. Obwohl es zur Desorption kommt, erfüllt der Filter dennoch seine Funktion hinsichtlich der Geruchsabscheidung. Daher ist die Verminderung von Gerüchen durch Kfz-Innenraumfilter ein wichtiger Punkt im Produktmarketing. Untersuchungen zur Geruchsabscheidung sind jedoch weitaus aufwändiger als normale Filtertests, da olfaktometrische Messungen zwingend einen hohen Personalaufwand bedeuten. Der Einsatz elektronischer Nasen ist bisher nicht Stand der Technik.

Weiterhin wurden die Forschungsarbeiten auf die Adsorption von Mehrkomponentensystemen ausgedehnt, weil unter realen Bedingungen Kfz-Innenraumfilter immer Gasgemischen ausgesetzt sind. Untersucht wurden die ternären Systeme Butan-Ozon-Wasserdampf, Toluol-Ozon-Wasserdampf und Stickstoffdioxid-Ozon-Wasserdampf jeweils an Aktivkohle. Die apparatetechnischen und messtechnischen Anforderungen bei diesen Versuchen sind ausgesprochen hoch.

Darüber hinaus wurde begonnen, den Einfluss der Alterung auf die Filtereigenschaften zu untersuchen.

Das Ziel sämtlicher Untersuchungen des Forschungsprojektes war die Verbesserung der Luftqualität im Innenraum von Kraftfahrzeugen. Durch die Forschungsarbeiten zur adsorptiven Abscheidung von Gerüchen, Stickoxiden, Ozon und Mehrkomponentengemischen an Aktivkohle wurde Grundlagenwissen erarbeitet, das in die Optimierung von Kfz-Innenraumfiltern einfließt.

Die Abfolge der einzelnen Arbeitsschritte (AS) war laut Arbeitsplan wie folgt:

- 1 Geruchsabscheidung
  - 1.1 Auswahl von charakteristischen Gerüchen
  - 1.2 Auswahl alternativer Testsubstanzen
  - 1.3 Ermittlung der Geruchsabscheideleistung
  - 1.4 Korrelationsversuche zwischen Realgeruch und Testsubstanz
  - 1.5 Künstliche Alterung
  - 1.6 Bestimmung von Filterstandzeiten
- 2 Untersuchung des dynamischen Adsorptionsverhaltens von Stickoxiden und Ozon an Aktivkohle in Dünnschichtfiltern
  - 2.1 Experimentelle Aufnahme von Stickoxid-Durchbruchskurven
  - 2.2 Modellierung der dynamischen Adsorption von Stickoxiden
  - 2.3 Experimentelle Aufnahme von Ozon-Durchbruchskurven
  - 2.4 Modellierung der dynamischen Adsorption von Ozon
- 3 Erweiterung der Untersuchungen auf die reale Mehrkomponenten-Adsorption
  - 3.1 Mehrkomponenten-Auswahl
  - 3.2 Experimentelle Aufnahme von Mehrkomponenten-Durchbruchskurven
  - 3.3 Versuche zur Mehrkomponenten-Adsorption mit realer Außenluft
  - 3.4 Bestimmung der Mehrkomponenten-Beladung mit Thermodesorption
  - 3.5 Theoretische Beschreibung der Mehrkomponenten-Adsorption
  - 3.6 Desorptionsbedingungen bei der Mehrkomponenten-Adsorption

An dem Projekt waren 3 Forschungsstellen (FS) beteiligt, der Lehrstuhl für Nanopartikel-Prozesstechnik der Universität Duisburg-Essen (FS 1), das Institut für thermische Verfahrenstechnik der Universität Halle-Wittenberg (FS 2) und das Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (FS 3). Die Federführung lag beim Lehrstuhl für Nanopartikel-Prozesstechnik.

Zur Untersuchung des dynamischen Adsorptionsverhaltens von Stickoxiden an Aktivkohle in Dünnschichtfiltern wurden in Experimenten mit Hilfe der Strömungsmethode Durchbruchskurven von NO<sub>2</sub> bei variierenden Eingangskonzentrationen, Temperaturen und relativen Luftfeuchten aufgenommen (AS 2.1). Auf Basis der sehr umfangreichen Versuchsergebnisse wurde die Modellierung der Prozesse durchgeführt

(AS 2.2). Die Ergebnisse wurden auf einer Tagung vorgestellt (Sager et al., 2008) und flossen in die Veröffentlichung Sager und Schmidt, 2009, ein (Status eingereicht).

Zur Untersuchung des dynamischen Adsorptionsverhaltens von Ozon als Schadgas wurden weitere Experimente durchgeführt (AS 2.3), d. h. auch von Ozon wurden Durchbruchkurven bei verschiedenen Eingangskonzentrationen, Temperaturen und relativen Luftfeuchten aufgenommen. Die ermittelte Abscheideleistung der Aktivkohle in Dünnschichtfiltern für Ozon war so hoch, dass das Arbeitspaket Ozon-Modellierung (AS 2.4) hinfällig wurde.

Die Untersuchungen zur Mehrkomponenten-Adsorption bestanden zunächst in der Auswahl geeigneter Adsorptionssysteme (AS 3.1), dann in der Durchführung von Experimenten (AS 3.2) und anschließend in der mathematischen Beschreibung der Adsorptionsvorgänge (AS 3.5). Die Ergebnisse wurden auf einer Fachtagung präsentiert (Sager und Schmidt, 2008) und flossen ebenfalls in die bereits genannte Veröffentlichung (Sager und Schmidt, 2009) ein.

Für die untersuchten Adsorptionssysteme NO<sub>2</sub>-Ozon-Wasserdampf, Butan-Ozon-Wasserdampf und Toluol-Ozon-Wasserdampf wurden keine quantifizierbaren Verdrängungsmechanismen festgestellt. Aus diesem Grund wurden auch keine Versuche mit realer Außenluft durchgeführt (AS 3.3).

Die Beladung der Aktivkohle bei der Mehrkomponentenadsorption sowie die Desorptionsbedingungen wurden zusätzlich mit Hilfe der Thermodesorption untersucht (AS 3.4 und 3.6). Die Beladungsuntersuchungen wurden plangemäß durchgeführt, die Ergebnisse sind aber aufgrund der Art der betrachteten Stoffe nicht sehr aussagekräftig. Die Untersuchung der Desorptionsbedingungen lieferte die angestrebten Ergebnisse.

Die Untersuchungen zur Geruchsabscheidung begannen mit der Auswahl von charakteristischen Gerüchen (AS 1.1), die reproduzierbar auf Kfz-Innenraumfilter aufgebracht werden konnten. Dann wurden alternative Testsubstanzen gesucht (AS 1.2), die als Ersatz für die Realgerüche dienen sollten, aber eine günstigere Handhabung erlaubten. Begleitet wurde die Auswahl von Realgerüchen und Ersatzsubstanzen von olfaktometrischen Messungen an einem speziell hierfür konstruierten GeruchsfILTERprüfstand in Anlehnung an DIN 13725 (AS 1.3 und 1.4). Die olfaktorische Bewertung der Geruchsabscheideleistung für die betrachteten Kfz-Innenraumfilter konnte sowohl mit DME (Dieselmotoremission) als auch mit der alternativen Testsubstanz S-Free vorgenommen werden. Eine vergleichbare Beschreibung der Geruchsabscheideleistung von Kfz-Innenraumfiltern ist mit diesen beiden Methoden nicht eindeutig aber mit gewissen Einschränkungen möglich und erfüllt somit die Zielsetzung.

Zur gezielten Alterung von Kfz-Innenraumfiltern wurde Ruß verwendet, der mit dem Diesel-Notstrom-Aggregat aus AS 1.5 erzeugt wurde. Zu demselben Zweck wurden Filter in einem Außenluft-Filterprüfstand über vier Wochen einem definierten Außenluft-Volumenstrom ausgesetzt. Weiterhin wurde zur gezielten Alterung der Prüfstaub A2 eingesetzt. Anschließend wurden Adsorptionstests mit n-Butan bei Standardbedin-

gungen sowohl an künstlich gealterten wie auch an neuwertigen Filtern durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten jedoch, dass besonders im Hinblick auf die Bestimmung von Filterstandzeiten bzw. Filterwechselraten (AS 1.6) wesentlich umfangreichere Testreihen notwendig sind. Daher wurde auf der Basis der Ergebnisse ein neuer AiF-Projektantrag mit dem Titel „Entwicklung von Filtertests zur Bestimmung der Effizienz von Luftfiltern über deren gesamte Lebensdauer“ erarbeitet.

Dieses Projekt wurde aus Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Arbeit (BMWA) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) gefördert.

## 2 Durchgeführte Arbeiten zu den Arbeitsschritten und Ergebnisse

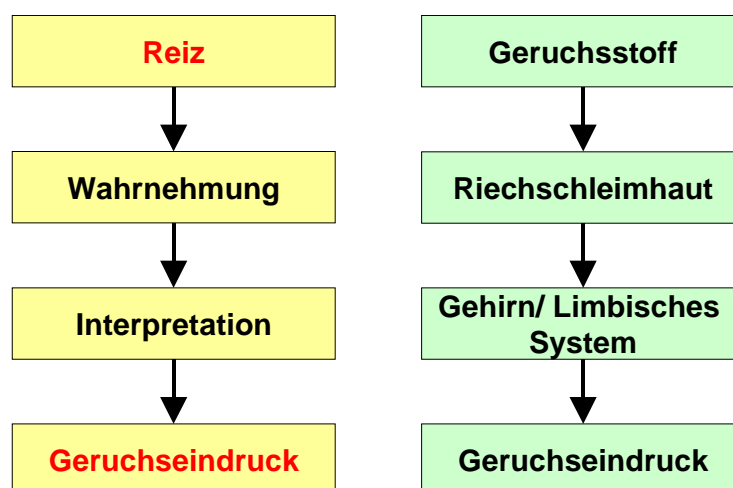
### 2.1 Arbeitsschritt 1.1: Auswahl von charakteristischen Gerüchen

Charakteristische Gerüche treten heutzutage in vielen Bereichen der Filtrationstechnik in den Fokus der Betrachtung. Große Bereiche für Geruchsminderungsmaßnahmen sind nicht nur in der Kfz-Industrie, sondern auch in Kompost- und Kläranlagen, Mastwirtschaft und Lebensmittelindustrie sowie insbesondere in der Malz- und Zuckerrübenverarbeitung zu finden. Beispielsweise sollen Kfz-Innenraumfilter nicht mehr nur Schadgase als reine Adsorptions-Filter, sondern als Komfort-Filter auch unangenehme Gerüche, aus dem Fahrzeuginneren fernhalten. Ähnliche Tendenzen sind bei Klimaanlage für die Gebäudeausstattung zu sehen. Eine effiziente Geruchsminderung erfordert die Bereitstellung von spezifisch auf die jeweils zu beseitigenden Gerüche abgestimmten Geruchsfiltren.

Ganz allgemein setzen sich Gerüche fast immer aus einer Vielzahl von Komponenten zusammen. In ihrem Gemisch lässt sich die geruchliche Wirkung der einzelnen Komponenten kaum quantitativ beschreiben, da die einzelnen Bestandteile häufig nicht eindeutig chemisch-analytisch identifizierbar sind. Außerdem können sich die einzelnen Komponenten überlagern oder gegenseitig beeinflussen, so dass die Geruchswirkung u. U. aufgehoben oder verstärkt wird.

Einzelne Geruchsstoffe können sich mit der Zeit verändern, wenn sie z.B. durch Luft-sauerstoff oder Lichteinwirkung chemisch umgewandelt werden. Damit kann sich auch die Geruchswirkung eines Stoffgemisches ändern [III-1].

Geruchsstoffe sind chemische Verbindungen, die den Geruchssinn ansprechen und einen Geruchseindruck auslösen (Abb. III-1).

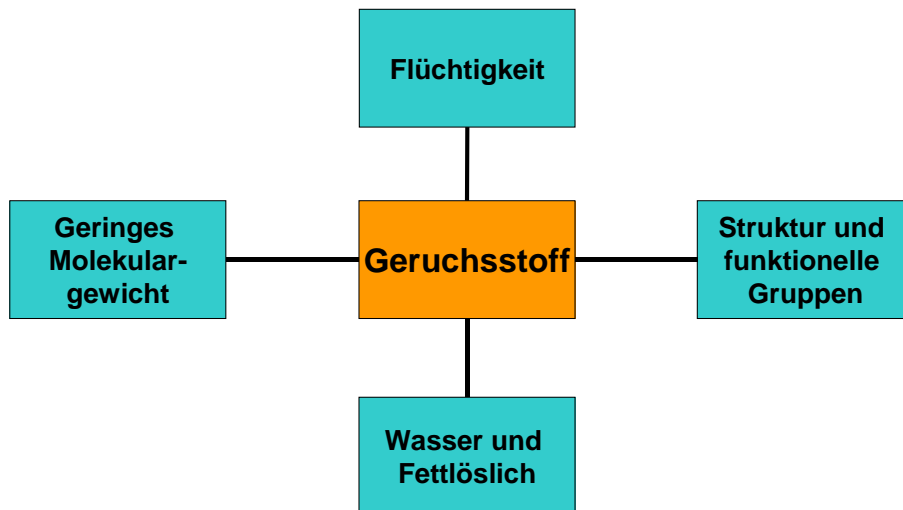


**Abb. III-1:** Geruchswahrnehmung [III-2]

Zu den Geruchsstoffen zählen mehrere tausend Einzelsubstanzen. Welche Strukturmerkmale die geruchstragenden Eigenschaften bedingen, konnte noch nicht endgültig geklärt werden, denn strukturell unterschiedliche Verbindungen können eine fast identische Geruchsempfindung auslösen, wohingegen ähnliche Stoffe geruchlich mitunter sehr verschieden wirken [III-3].

Sehr viele Geruchsstoffe sind organische Verbindungen, z.B. aliphatische, aromatische oder halogenierte Kohlenwasserstoffe sowie sauerstoff-, schwefel- und stickstoffhaltige Verbindungen.

Darüber hinaus zählen zu den geruchsintensiven Stoffen auch anorganische Substanzen wie Schwefelwasserstoff und Ammoniak. Die grundlegenden Eigenschaften von Geruchsstoffen sind in Abb. III-2 dargestellt:



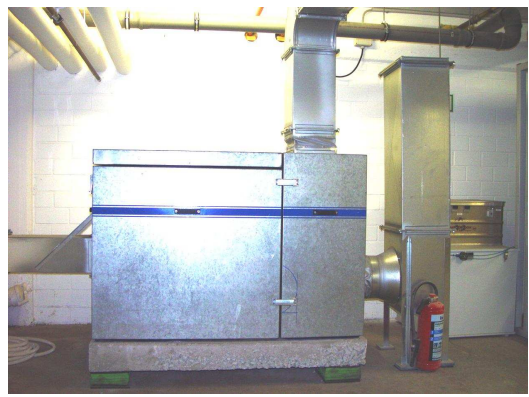
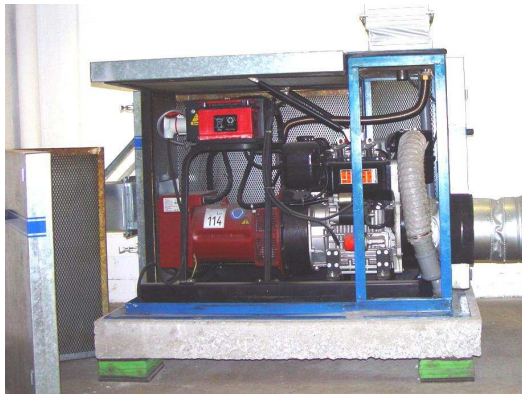
**Abb. III-2:** Merkmale von Geruchsstoffen [III-4]

Die Stoffe müssen leicht flüchtig sein, um gasförmig in die Nase zu gelangen. Nur ausreichend wasserlösliche Stoffe können das wässrige Milieu der Nasenschleimhaut durchdringen und die Geruchsrezeptoren erreichen. Um in die Membranen der Riechzellen einzudringen, müssen die Stoffe zudem ausreichend fettlöslich sein.

Zum Test von Kfz-Innenraumfiltern wurde in diesem AIF-Projekt Dieselabgas gewählt, weil es zu den charakteristischsten Gerüchen im Straßenverkehr zählt und aus mehreren hundert verschiedenen Substanzen mit unterschiedlichsten Struktureigenschaften besteht [III-5].

Das Dieselabgas wurde mittels eines handelsüblichen Notstromaggregates erzeugt. Dieses NSA bestand aus einem 16 KW, 1248 cm<sup>3</sup>, 2-Zylinder-4-Takt-Dieselmotor der italienischen Firma „Lombardini“ (Typ: 9LD625-2).

Die Standard-Motordrehzahl betrug 3000 U/min. Der Dieselmotor wurde in eine Schallschutzkabine der Firma LBF Industrietechnik GmbH eingebaut, um die Schallbelastigung zu vermindern und zwangsbelüftet, um die Motorabwärme abführen zu können (Abb. III-3).

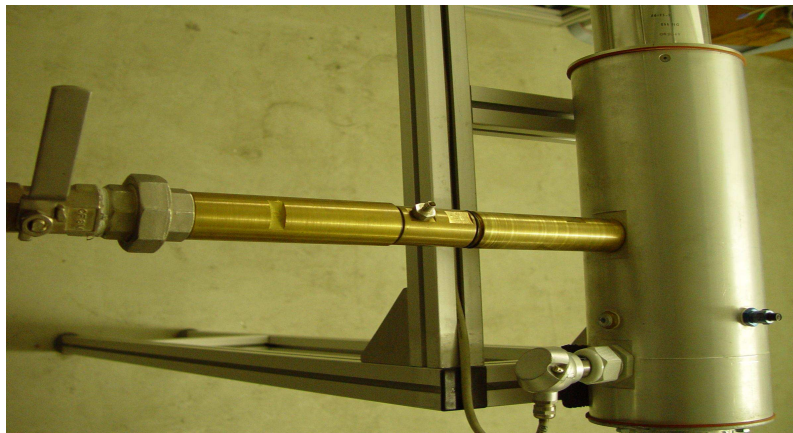


**Abb. III-3:** Notstromaggregat (NSA) mit Dieselmotor (offen und geschlossen)

Zur Lasterzeugung wurde der Dieselmotor mit einem EC3-Generator der italienischen Firma „mecc alte spa“ (Typ EC3-LB/2) gekoppelt. Die Ausgangsspannung lag bei 380/220 V bei 50 Hz und einer Leistung von 19 kVA.

Die geregelte Lastabnahme erfolgte über 1000-W- bzw. 1500-W-Strahler, die in 4 Gruppen à 1 × 1000 W und 2 × 1500 W zugeschaltet werden konnten; d. h. also insgesamt 4 kW pro Lasteinheit bzw. total 16 kW.

Das Abgasrohr des NSA bestand aus einer isolierten Edelstahlleitung (d = 50 mm) der Firma Reys. Dieses wurde über ein fest installiertes Venturirohr (Messing-Selbstbau) mit dem Filterprüfstand verbunden (Abb. III-4).

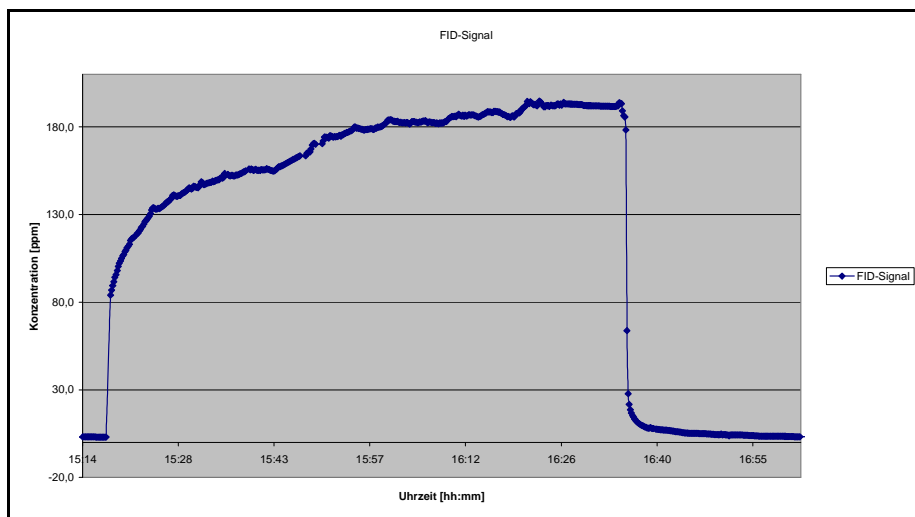


**Abb. III-4:** Abgaseinspeisung

Die Abgasdosierung erfolgte über einen Kugelhahn, so dass über die Kontrolle der Druckdifferenzen am Venturirohr ein definierter Volumenstrom des Dieselabgases in den Prüfkanal eingespeist werden konnte.

Auf diesem Wege sollten definierte und reproduzierbare Anteile des produzierten Dieselabgases in den klimatisierten Volumenstrom des Prüfkanals eingespeist werden.

Das in Abb. III-5 zu sehende FID-Signal zeigt, dass der stationäre Zustand und damit die konstante Dieselabgaserzeugung nach einer Einlaufzeit von ca. 1,5 Std. erreicht wurde.

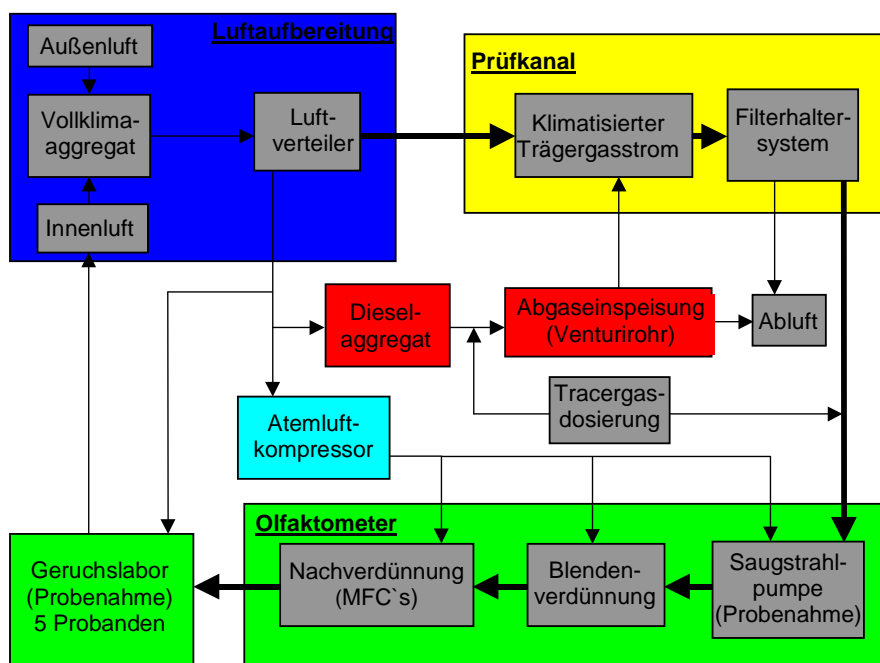


**Abb. III-5:** Abgaseinspeisung

Das so erzeugte Dieselabgas diente im speziell dafür konstruierten Filterprüfstand bei IUTA (Abb. III-6) als reproduzierbares Prüfgas für die olfaktorische Filterprüfung.

Das Klimaaggregat wurde zur Luftaufbereitung eingesetzt.

Der aufzubereitende Volumenstrom aus Außen- bzw. Innenraumluft oder einem beliebigem Gemisch aus beiden, wurde durch mehrere Partikel- und Gasfilter gereinigt und auf Normbedingungen (23°C und 50 % RF) klimatisiert .



**Abb. III-6:** Filterprüfstand

Am Ausgang des Klimaaggregates wurde der Gesamtvolumenstrom mit Hilfe eines Verteilersystems in drei Volumenströme gesplittet.

Der Hauptvolumenstrom diente als klimatisiertes Trägergas im Prüfkanal. Die weiteren Teilvolumenströme standen sowohl zur Spülung des Geruchslabors als auch zur Versorgung des Dieselmotors zur Verfügung.

Die verbleibende Luftmenge wurde mit Hilfe eines Atemluftkompressors zwischengespeichert und als klimatisierte Verdünnungsluft, den Verdünnungseinheiten im Olfaktometer zugeführt.

Der o. g. Dieselmotor wurde mit klimatisierter Luft versorgt und bei definierten Lastzuständen (Lichterzeugung) betrieben.

Die Eindosierung des dabei erzeugten Dieselabgases in den klimatisierten Trägergasstrom des Prüfkanals erfolgte über ein Venturirohr mit Differenzdruckkontrolle.

Überschüssiges Abgas konnte über ein mit Schalldämpfern ausgestattetes Abluftsystem durch das Gebäudedach ins Freie geleitet werden.

Im Prüfkanal wurde der mit Dieselabgas dotierte Trägergasstrom zum Filterhalter geleitet, in dem das zu prüfende Filtersystem senkrecht zum Volumenstrom angebracht war und auf seine Geruchsabscheideleistung hin überprüft werden konnte.

Vor bzw. nach dem Filtersystem wurden Gasproben entnommen und in einer Geruchskabine gleichmäßig auf mehrere Riechplätze eines Olfaktometers (Abb. III-7) verteilt.



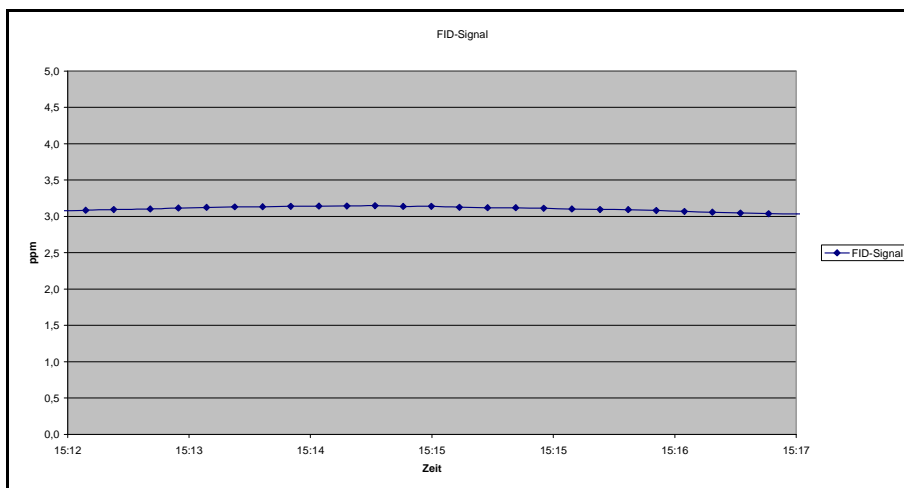
**Abb. III-7:** Olfaktometer mit und ohne Probanden

Das Geruchspanel (Gruppe von Probanden) [III-6] beurteilte die Geruchswahrnehmung der dargebotenen Proben mittels einer JA/Nein-Abfrage und ermittelte somit die Geruchsstoffkonzentration der dargebotenen Gasproben.

Die geruchsmindernde Eigenschaft des Systems berechnete sich aus den ermittelten Geruchsstoffkonzentrationen vor und nach einem Filtersystem.

Zur eindeutigen Bestimmung der s. g. Geruchsabscheideleistung musste das erzeugte Dieselabgas konstant und reproduzierbar in den Prüfstand eingespeist werden.

FID-Messungen im Prüf volumenstrom ( $150 \text{ m}^3/\text{h}$ ) dokumentierten bei stationärem Einspeisezustand (Abb. III-8) die Konstanz der eingeregelter Dieselabgaseinspeisung ( $10 \text{ hPa}$ ).



**Abb. III-8:** FID-Signal bei maximaler Dieselabgaseinspeisung

Damit wurden die Voraussetzungen geschaffen, um die Geruchsabscheideleistung von Kfz-Innenraumfiltern mit dem charakteristischen Geruchsstoff „Dieselabgas“ zu testen.

## 2.2 Arbeitsschritt 1.2: Auswahl alternativer Testsubstanzen

Wie bereits hergeleitet, setzen sich viele Gerüche fast immer aus einer Vielzahl von Komponenten zusammen.

Die Zusammensetzung des Dieselabgases wird von vielen Faktoren beeinflusst.

Der Dieseldieselkraftstoff selbst ist zwar zertifiziert aber die Art des Dieselmotors wie auch seine Betriebsbedingungen, wie Lastzustand, Umgebungstemperatur und Zuluftkonditionierung variieren den Verbrennungsprozess.

Dies führt zu veränderten Abgaszusammensetzungen und somit auch zu unterschiedlichen Geruchsintensitäten des Dieselabgases [III-1].

Das bedeutet, dass die genaue Zusammensetzung eines erzeugten Dieselabgases auch vom Standort seiner Herstellung abhängig ist und Testergebnisse von unterschiedlichen Prüfständen nicht mit einander verglichen werden können, wobei der GeruchsfILTERprüfstand im IUTA z. Z. noch einzigartig ist.

Die Diskussionen im PbA dieses Forschungsprojektes zeigten allerdings, dass die Industrie eine Vergleichbarkeit von Filterprüfungen an unterschiedlichen Prüfinstituten anstrebt.

Ein Ziel dieses Forschungsprojektes zur Mehrkomponentenadsorption ist es daher, einen Ersatzgeruchsstoff für das Dieselabgas zu finden, der aus einem Substanzgemisch besteht und allen Prüfinstituten in der gleichen Qualität zur Verfügung gestellt werden kann.

Nach ausführlicher Literaturrecherche scheint ein Odorierungsmittel der Erdgasindustrie den gestellten Anforderungen zu genügen. Es ist ein Gemisch aus drei unterschiedlichen Geruchsstoffen, das bereits seit einigen Jahren unter dem Namen S-Free bekannt ist.

Die Zusammensetzung des Gasgemisches besteht aus folgenden Komponenten:

Produktdatenblatt der Symrise GmbH, Holzminden  
(421089 GasodorTM S-FreeTM #D61838)

- $\geq 50$  % Ethylacrylat (CAS-Nr. : 0000 140-88-5)
- 25 – 49,99 % Methylacrylat (CAS-Nr.: 0000 096-33-3)
- 1 – 4,99 % 2-Ethyl-3-Methylpyrazin (CAS-Nr.: 0015 707-23-0)
- 24 Monate Lagerstabilität

Zu den Erfahrungen am Engler-Bunte-Institut in Karlsruhe zur Anwendbarkeit von S-Free in der Erdgasodorierung [III-8] gibt es Untersuchungen zum Einsatz dieses Gasgemisches als Referenzgeruchsstoff in der Olfaktometrie (Abb. III-9).



**Abb. III-9:** Prüfgasflasche S-Free [III-9]

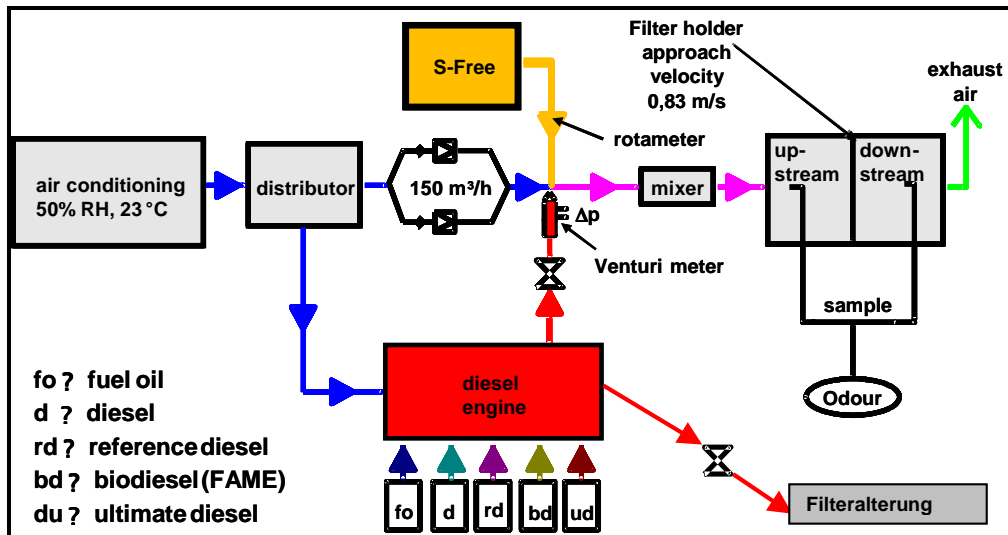
Ein entsprechender Ringversuch zeigte die grundsätzliche Eignung von S-Free als Prüfgas für olfaktometrische Untersuchungen.

Hier ergeben 1,0 mg S-Free pro m<sup>3</sup> eine Geruchsstoffkonzentration von 6086 GE/m<sup>3</sup>. Dies entspricht 3,772 db<sub>0</sub> mit einer Standardabweichung von 0,306.

Es ist zu erkennen, dass bereits geringste Konzentrationen von S-Free einen eindeutigen Geruchseindruck darstellen, da der Geruchsschwellenwert bei 0,15 µg/m<sup>3</sup> liegt [III-10]. Die Eignung als Prüfgas für olfaktometrische Filtertest schien daher sehr wahrscheinlich.

In Zusammenarbeit mit der Ruhrgas AG konnten für das IUTA e.V. größere Mengen S-Free als Prüfgas in 50-Liter-Druckgasflaschen ( $p = 50 \text{ bar}$ ) mit einer Gaskonzentration von 10 ppm hergestellt werden.

Die Einspeisung des S-Free-Prüfgases erfolgte mit Hilfe eines Schwebekörperdurchflussmessers vor dem statischen Mischer des GeruchsfILTERprüfstand. Der Einspeisepunkt des S-Free-Prüfgases in den Prüfkanal ist auf gleicher Höhe wie der des Dieselabgases (Abb. III-10).

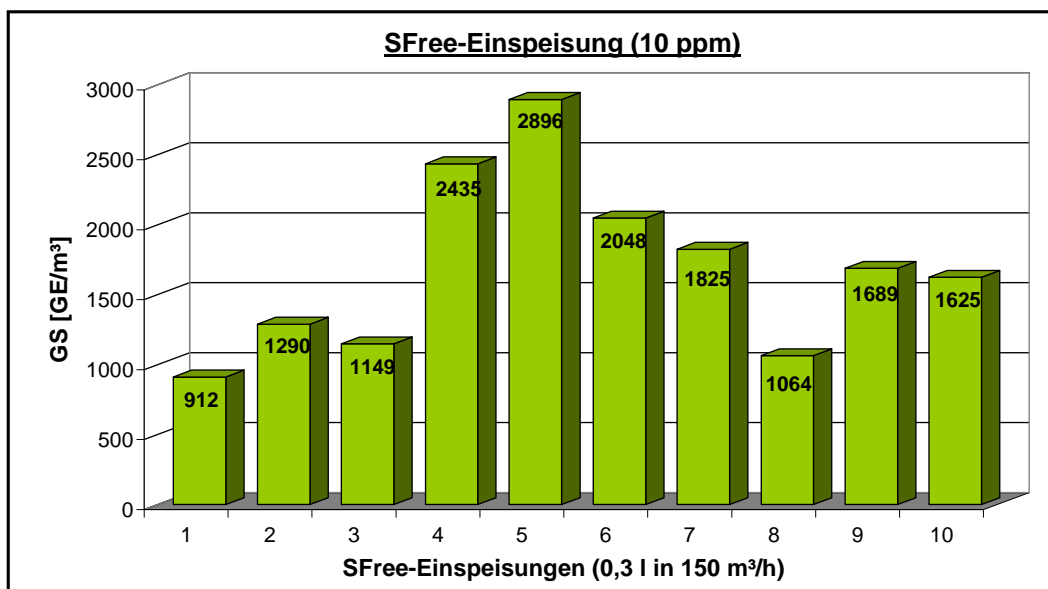


**Abb. III-10:** Einspeisung der alternativen Testsubstanz „S-Free“

Die Einspeisung der gasförmigen Testsubstanz S-Free erfolgte mit 0,3 l/min in einen bei 23 °C / 50 % RF klimatisierten Prüfvolumenstrom von 150 m³/h.

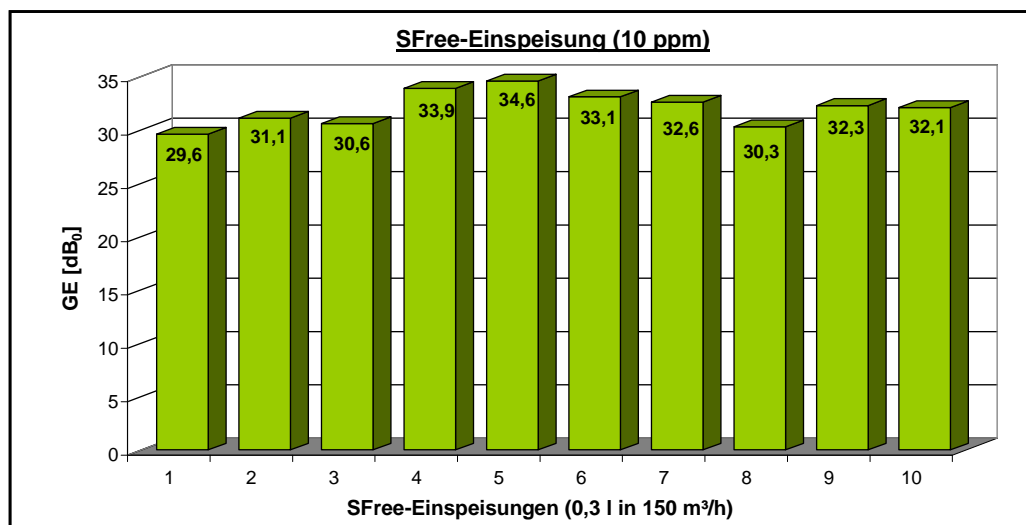
Mit Hilfe dieses Verfahrens zur S-Free-Einspeisung können zur Filterprüfung reproduzierbare Geruchseinheiten von ca. 1600 GE/m³ eingesetzt werden.

Eine Übersicht der an unterschiedlichen Tagen eingespeisten und olfaktorisch bestimmten Geruchseinheiten wird in Abb. III-11 dokumentiert.



**Abb. III-11:** Detektierte Geruchseinheiten (GE/m³) nach Rotameter-Einspeisung von S-Free

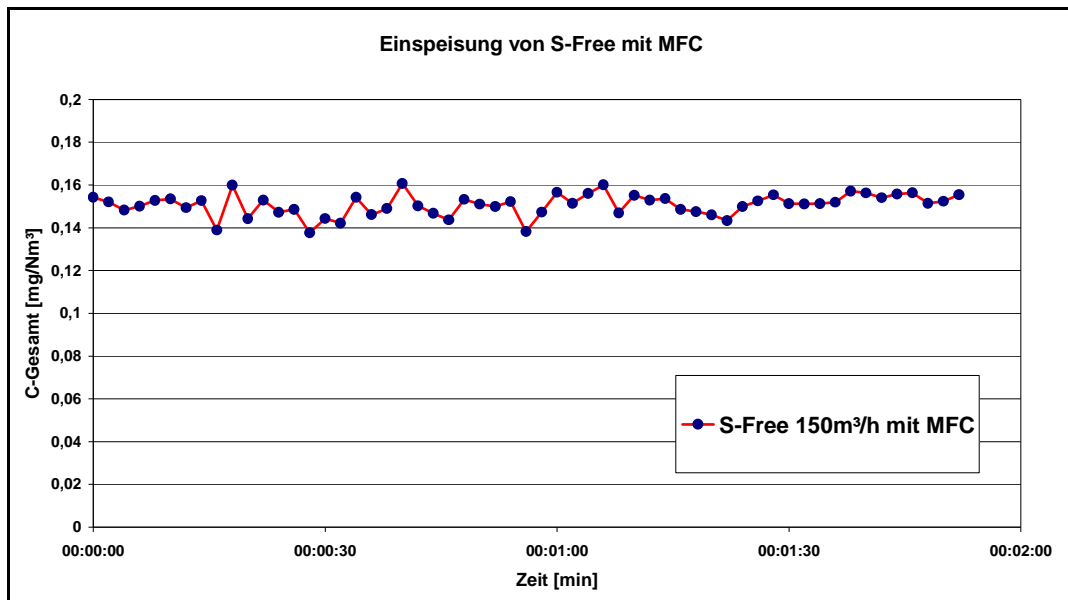
Die olfaktorische Sinneswahrnehmung ist wie die akustische Sinneswahrnehmung ein logarithmisches System. Zur besseren Vergleichbarkeit sind in Abb. III-12 die nach DIN EN 13725 olfaktorisch gemessenen Geruchsstoffkonzentrationen in logarithmischer Form in dB<sub>O</sub> angegeben.



**Abb. III-12:** Detektierte Geruchseinheiten (dB<sub>O</sub>) nach Rotameter-Einspeisung von S-Free

Nach den ersten orientierenden Filtermessungen wurde für das Testgas „S-Free“ eine MFC-Einspeisung etabliert, um die Reproduzierbarkeit der Einspeisekonzentration zu verbessern.

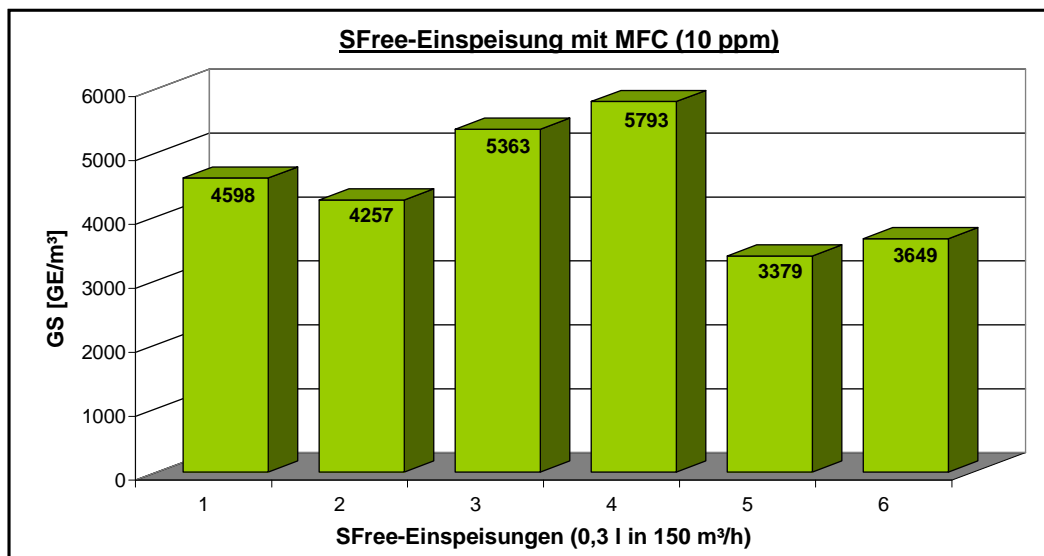
Abb. III-13 zeigt eine repräsentative Abbildung der Einspeisekonzentration die mit Hilfe eines FID aufgezeichnet wurde.



**Abb. III-13:** MFC-Einspeisung der alternativen Testsubstanz „S-Free“

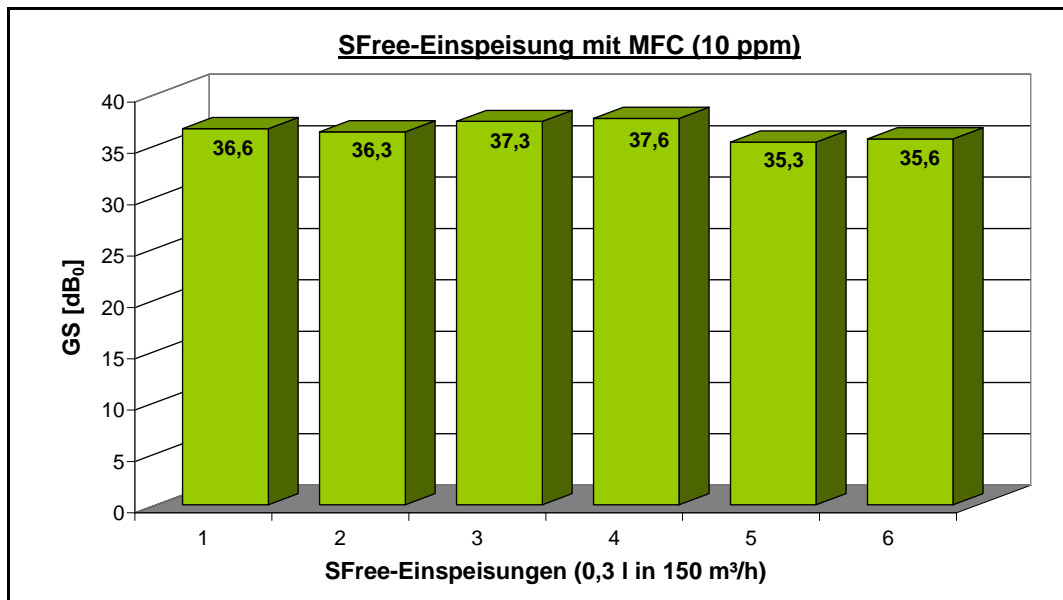
Die verbesserte Einspeisung des Testgases S-Free führte zu einer leichten Erhöhung der detektierten Geruchsstoffkonzentration (Abb. III-14).

Gleichzeitig resultierte daraus eine verbesserte Reproduzierbarkeit der detektierten Geruchsstoffkonzentration (Abb. III-13).



**Abb. III-14:** Detektierte Geruchseinheiten (GE/m³) nach MFC-Einspeisung von S-Free

Zum besseren Vergleich der Reproduzierbarkeiten wurde die detektierte Geruchsstoffkonzentration ebenfalls wieder in die logarithmische Form überführt und als dB<sub>O</sub> aufgetragen (Abb. III-15).



**Abb. III-15:** Detektierte Geruchseinheiten (dB<sub>0</sub>) nach MFC von S-Free

Damit wurden die Voraussetzungen geschaffen, um die Geruchsabscheideleistung von Kfz-Innenraumfiltern mit dem alternativen Geruchsstoffgemisch „S-Free“ zu testen.

### 2.3 Arbeitsschritt 1.3: Ermittlung der Geruchsabscheideleistung

Messungen zur Geruchsabscheideleistung von Filtersystemen zählen zu den wirkungsbezogenes Messverfahren. Die menschliche Nase dient hier als Detektor, um die Geruchsintensität von Gasen oder Gasgemischen zu bestimmen.

Wissenschaftlich wird dieses Messverfahren in den Bereich der Olfaktometrie eingeordnet.

Die Bestimmung der Geruchsstoffkonzentration mit Hilfe der dynamischen Olfaktometrie wurde im Jahre 2003 durch die DIN EN 13725 standardisiert [III-11].

Diese europäische Norm legt unter anderem fest, dass normgerechte olfaktorische Messungen von einer Gruppe aus mindestens 4 geschulten Probanden durchgeführt werden sollten. Dieses Geruchspanel wird mit dem Referenzgeruchsstoff n-Butanol kalibriert.

Diese Geruchsschulung und Überprüfung der Probanden wurde mit 22 Probanden durchgeführt, um einen ausreichend großen Pool an zugelassenen Probanden zu erhalten.

So konnten insgesamt 14 Probanden gemäß den Kriterien der DIN EN 13725, wie „Standardabweichung“ und „Empfindlichkeit“, für den Geruchsstoff n-Butanol qualifiziert werden.

Die Kalibrationsdaten eines jeden Probanden werden in einer Datei dokumentiert (Abb. III-16). Diese „Prüferüberprüfung“ nach DIN EN 13725 dient zur Freigabe der Prüfer für ein olfaktorisches Panel.

Messung nach Europäischer Norm EN 13725 und Australischer Norm 4323.2

Prüferüberprüfung  
DIN EN 13725

Prüfer

Geb. Datum

Geschlecht

Prüfer seit

GRH

25.06.08

m

01.05.06

Anforderung Standardabweichung

Anforderung Empfindlichkeit

10\*sITE <= 2.3

20 <= 10\*yITE <= 80

Nr.	Datum	ITE	ppb V/V	log ppb V/V	n-Butanol mmol/mol (ppm)	Standardabw. sITE	Mittelw. yITE	Standardabw. 10*sITE	Mittelw. 10*yITE	Krit. Std. abw.	Krit. Empf.
y 1	16.08.2006	724	84,25	1,9256	61						
y 2	16.08.2006	1448	42,13	1,6246	61						
y 3	16.08.2006	724	84,25	1,9256	61						
y 4	17.08.2006	1448	42,13	1,6246	61						
y 5	17.08.2006	724	84,25	1,9256	61						
y 6	17.08.2006	724	84,25	1,9256	61						
y 7	17.08.2006	724	84,25	1,9256	61						
y 8	17.08.2006	1448	42,13	1,6246	61						
y 9	17.08.2006	724	84,25	1,9256	61						
y 10	18.08.2006	2898	21,06	1,3235	61	0,2129	1,7751	1,6325	59,58	erfüllt	erfüllt
y 11	18.08.2006	724	84,25	1,9256	61	0,2129	1,7751	1,6325	59,58	erfüllt	erfüllt
y 12	08.09.2006	362	168,51	2,2266	61	0,2478	1,8353	1,7694	68,44	erfüllt	erfüllt
y 13	08.09.2006	724	84,25	1,9256	61	0,2478	1,8353	1,7694	68,44	erfüllt	erfüllt
y 14	08.09.2006	362	168,51	2,2266	61	0,2636	1,8955	1,8348	78,61	erfüllt	erfüllt
y 15	28.09.2006	724	84,25	1,9256	61	0,2636	1,8955	1,8348	78,61	erfüllt	erfüllt
y 16	28.09.2006	724	84,25	1,9256	61	0,2636	1,8955	1,8348	78,61	erfüllt	erfüllt
y 17	28.09.2006	1448	42,13	1,6246	61	0,2766	1,8854	1,8907	73,35	erfüllt	erfüllt
y 18	29.09.2006	1448	42,13	1,6246	61	0,2766	1,8854	1,8907	73,35	erfüllt	erfüllt
y 19	29.09.2006	724	84,25	1,9256	61	0,2766	1,8854	1,8907	73,35	erfüllt	erfüllt
y 20	29.09.2006	724	84,25	1,9256	61	0,2156	1,8503	1,8430	70,85	erfüllt	erfüllt

**Abb. III-16:** Datenausschnitt der Prüferüberprüfung nach DIN EN 13725

Die Kalibrationsdaten aller freigegebenen Probanden werden zur Berechnung der Wiederholpräzision und Genauigkeit des Labors herangezogen (Abb. III-17)

Messung nach Europäischer Norm EN 13725 und Australischer Norm 4323.2													
Genauigkeit von Geruchsmessung innerhalb eines Labors DIN EN 13725						Bezugswert Anforderung Wiederholpräzision Anforderung Genauigkeit		1.8021 r <= 0.477 A <= 0.217  Faktor 95%-Vertrauensbereich mit N = 20 Aw = 0.1561 t = 2.09  Faktor 95%-Vertrauensbereich mit N = 10 Aw = 0.2236 t = 2.2622					
Nr.	Datum	ITE	ppb V/V	log ppb V/V	n-Butanol mmol/mol (ppm)	sITE	Mittelw. yITE	Wdh. präz. r	Wdh. präz. Numerus	dw	Genauigk. A	Krit. r	Krit. A
y 1	10.08.2006	782	78,01	1,8921	61								
y 2	10.08.2006	683	89,31	1,9509	61								
y 3	10.08.2006	1290	47,29	1,6747	61								
y 4	11.08.2006	3250	18,77	1,2734	61								
y 5	11.08.2006	3250	18,77	1,2734	61								
y 6	11.08.2006	1149	53,09	1,7250	61								
y 7	16.08.2006	1290	47,29	1,6747	61								
y 8	16.08.2006	1625	37,54	1,5745	61								
y 9	16.08.2006	912	66,89	1,8253	61								
y 10	17.08.2006	1366	44,66	1,6499	61	0,2300	1,6514	0,7358	5,4422	0,0493	0,2138	nicht erfüllt	erfüllt
y 11	17.08.2006	861	70,85	1,8503	61	0,2255	1,6472	0,7213	5,2637	0,0451	0,2064	nicht erfüllt	erfüllt
y 12	17.08.2006	1056	57,77	1,7617	61	0,2041	1,6283	0,6528	4,4952	0,0262	0,1722	nicht erfüllt	erfüllt
y 13	17.08.2006	767	79,53	1,9005	61	0,2215	1,6509	0,7087	5,1131	0,0488	0,2072	nicht erfüllt	erfüllt
y 14	18.08.2006	1086	57,77	1,7617	61	0,1788	1,6697	0,5719	3,7317	0,0976	0,2255	nicht erfüllt	nicht erfüllt
y 15	18.08.2006	1290	47,29	1,6747	61	0,1602	1,7398	0,3207	2,6926	0,1377	0,2094	erfüllt	erfüllt
y 16	22.08.2006	1448	42,13	1,6246	61	0,1067	1,7298	0,3414	2,1948	0,1277	0,2040	erfüllt	erfüllt
y 17	22.08.2006	1024	59,57	1,7750	61	0,1057	1,7398	0,3381	2,1780	0,1377	0,2133	erfüllt	erfüllt
y 18	22.08.2006	1084	56,27	1,7503	61	0,0883	1,7674	0,2825	1,9165	0,1553	0,2185	erfüllt	nicht erfüllt
y 19	22.08.2006	1341	49,15	1,6916	61	0,0870	1,7440	0,2783	1,8980	0,1419	0,2042	erfüllt	erfüllt
y 20	22.08.2006	1024	59,57	1,7750	61	0,1782	1,7040	0,5208	3,3175	0,1019	0,1842	nicht erfüllt	erfüllt
y 21	22.08.2006	1149	53,09	1,7250	61	0,1707	1,6956	0,5048	3,1953	0,0935	0,1733	nicht erfüllt	erfüllt
y 22	07.09.2006	1625	37,54	1,5745	61	0,1616	1,6768	0,4776	3,0030	0,0747	0,1502	nicht erfüllt	erfüllt
y 23	08.09.2006	542	112,55	2,0513	61	0,1820	1,6956	0,5379	3,4903	0,0935	0,1786	nicht erfüllt	erfüllt
y 24	28.09.2006	782	78,01	1,8921	61	0,1673	1,7266	0,4951	2,9179	0,1245	0,1980	erfüllt	erfüllt

**Abb. III-17:** Datenausschnitt der Laborüberprüfung nach DIN EN 13725

Das Labor konnte für olfaktorische Messungen nach DIN EN 13725 freigegeben werden, da die Prüfkriterien für die Wiederholpräzision und die Genauigkeit erfüllt werden konnten.

### Vorgegebene Prüfkriterien:

- Wiederholpräzision  $r \leq 0,477$
- Genauigkeit  $A \leq 0,217$

Es konnte gezeigt werden, dass Probanden und Labor die Qualitätskriterien der DIN EN 13725 erfüllen und somit für DIN-gerechte olfaktorische Messungen zur Verfügung stehen.

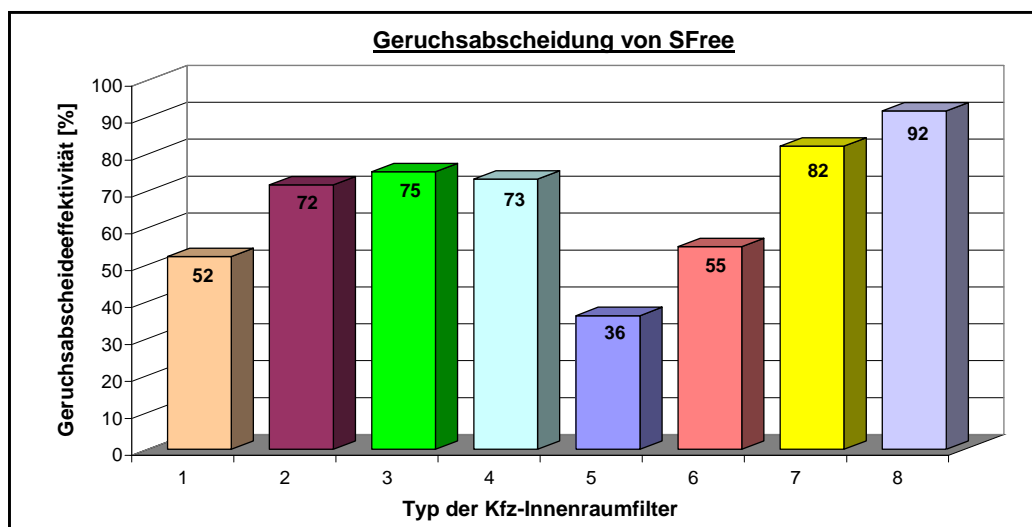
Der nächste Schritt zur Bewertung der Geruchsabscheideleistung eines Filtersystems ist die Bestimmung der eingespeisten Geruchsstoffkonzentration.

Dies wurde bereits (s. o.) für den realen Geruchsstoff DME (Dieselmotoremission) im Kapitel 2.1 und für das alternative Geruchsstoffgemisch S-Free im Kapitel 2.2 beschrieben und die Reproduzierbarkeit im stationären Zustand des GeruchsfILTERprüfstands nachgewiesen.

Die Abscheidung von Gerüchen an Filtersystemen wurde im weiteren Verlauf des Forschungsprojektes über den Vergleich von Roh- und Reingasmessungen bestimmt.

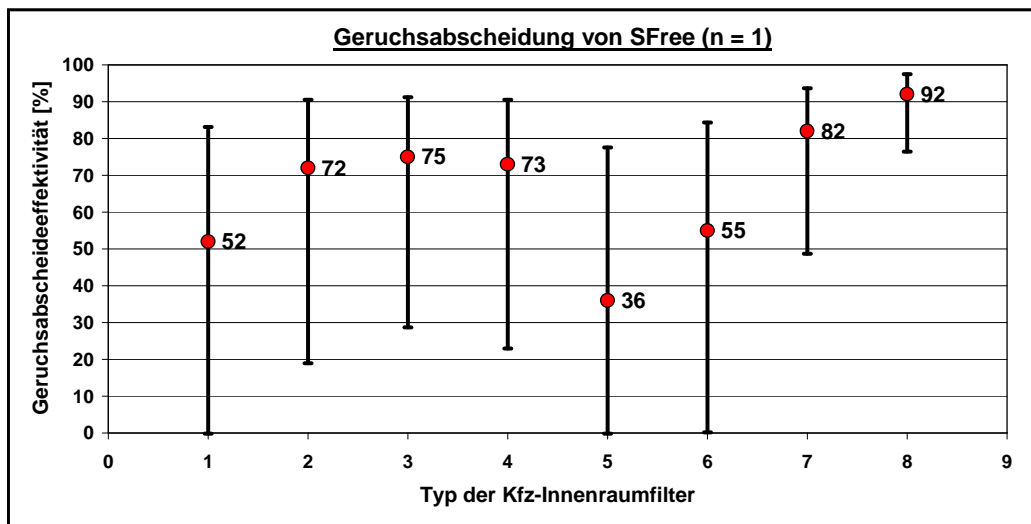
In den ersten Versuchsreihen konnte die Geruchsabscheideleistung von insgesamt 8 unterschiedlichen Kfz-Innenraumfiltern mit dem alternativen Geruchsstoffgemisch S-Free bestimmt werden.

Abb. III-18 zeigt eine entsprechende Übersicht der nach DIN EN 13725 bestimmten Filtereffektivitäten.



**Abb. III-18:** Geruchsabscheideleistungen (Kfz-Filtereffektivitäten) bezüglich S-Free

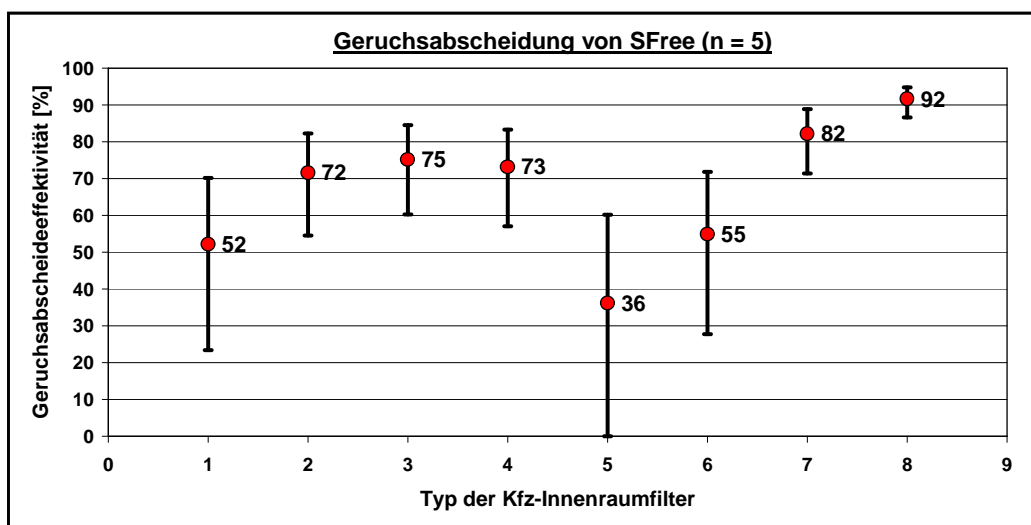
Der nachfolgende theoretische Vergleich zwischen einer real gemessenen Einfachbestimmung ( $n = 1$ ; siehe Abb. III-19) und der daraus theoretisch berechneten Fünffachbestimmung eines Filtertyps ( $n = 5$ ; siehe Abb. III-20) macht deutlich, dass Mehrfachbestimmungen nötig sind, um bestimmte Filterbereiche signifikant voneinander zu trennen.



**Abb. III-19:** Geruchsabscheideleistung für S-Free bei Filtermessungen mit  $n = 1$

Die DIN EN 13725 bildete die Berechnungsgrundlage für die Geruchsabscheideeffektivität und deren Abweichungen vom Mittelwert.

Die verfahrensbedingte Abweichung vom Mittelwert wird durch die Präzision der Einspeisekonzentration, die Präzision des Messpanels und die Anzahl der Wiederholungsmessungen beeinflusst.



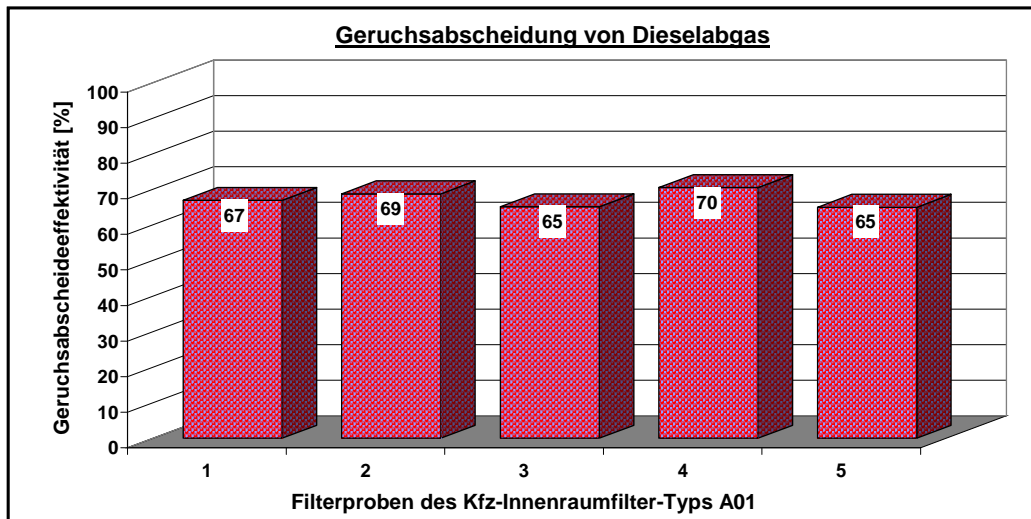
**Abb. III-20:** Geruchsabscheideleistung für S-Free bei Filtermessungen mit  $n = 5$

Für den Vergleich der Abscheideleistungen wurde in der Orientierungsphase daher eine Fünffachbestimmung der einzelnen Filtertypen vorgesehen.

## 2.4 Arbeitsschritt 1.4: Korrelationsversuche zwischen Realgeruch und Testsubstanz

Die Vergleichsmessungen zwischen der Geruchsabscheidung von Dieselabgas (Filterbeispiel siehe Abb. III-21) und dem alternativen Testgas „S-Free“ (Filterbeispiel siehe Abb. III-22) wurden an zwei unterschiedlichen Filtertypen (Typ A01 und Typ A02) praktisch durchgeführt.

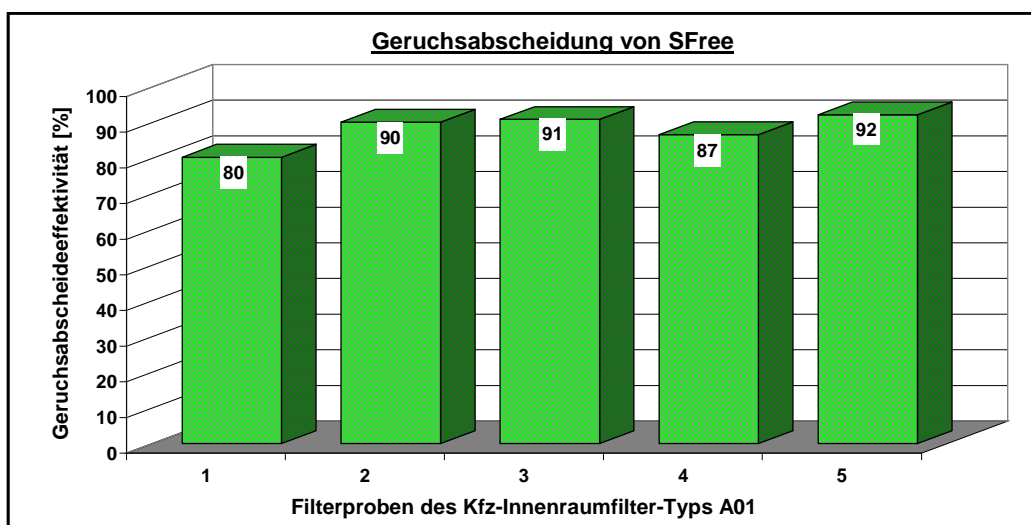
Die Anzahl der realen Einzelmessungen pro Testgas und Filtertyp betrug  $n = 5$ .



**Abb. III-21:** Geruchsabscheidung von Dieselabgas (je Filtertyp ist  $n = 5$ )

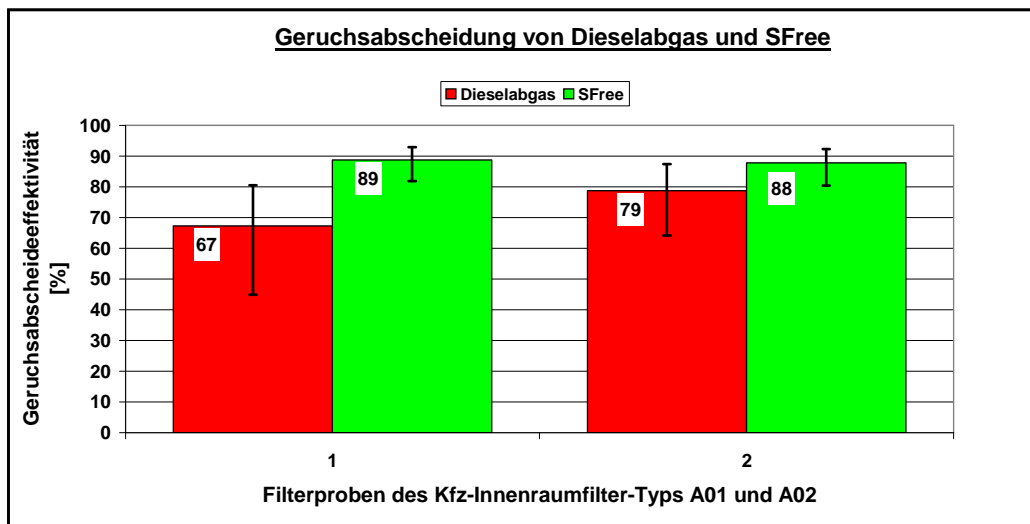
Die ersten praktischen Filterbewertungen mittels S-Free wurden mit der etwas unpräzisen Gasdosierung eines Rotameters durchgeführt.

Diese Versuche sollten in erster Linie die Frage klären, ob reproduzierbare Ergebnisse zur Bewertung der Geruchsabscheideleistung von Kfz-Innenraumfiltern erhalten werden und dadurch ein weiteres Vorgehen mit S-Free sinnvoll erscheinen lässt.



**Abb. III-22:** Geruchsabscheidung von S-Free (je Filtertyp ist  $n = 5$  )

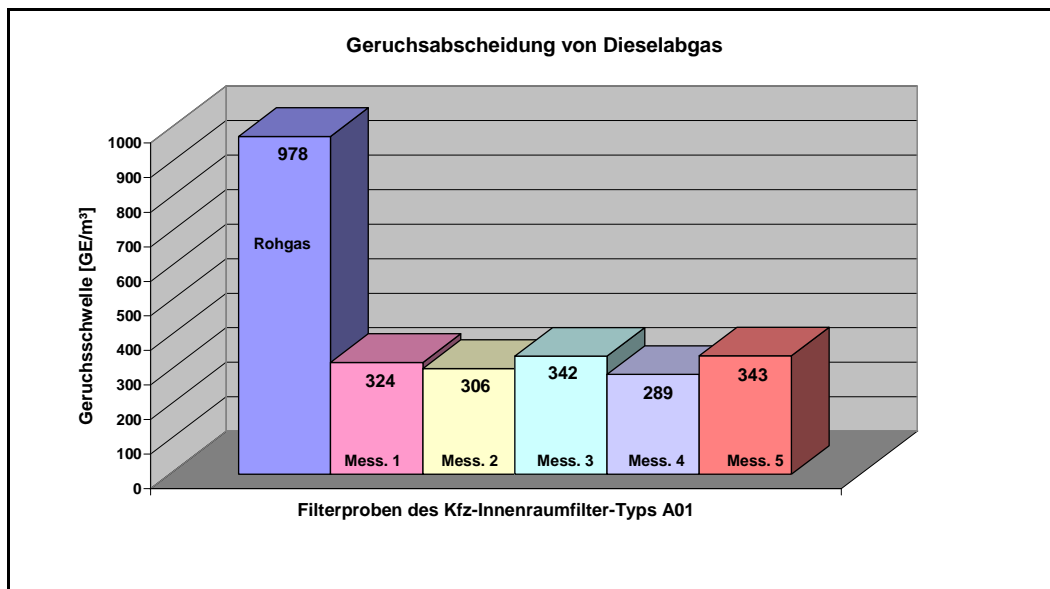
Die folgende Abb. III-23 dokumentiert die Abscheideleistungen der so bewerteten Kfz-Filtertypen.



**Abb. III-23:** Geruchsabscheideleistungen unterschiedlicher Kfz-Innenraumfilter-Typen für die Testgase „Dieselabgas“ und „S-Free“ für n = 5

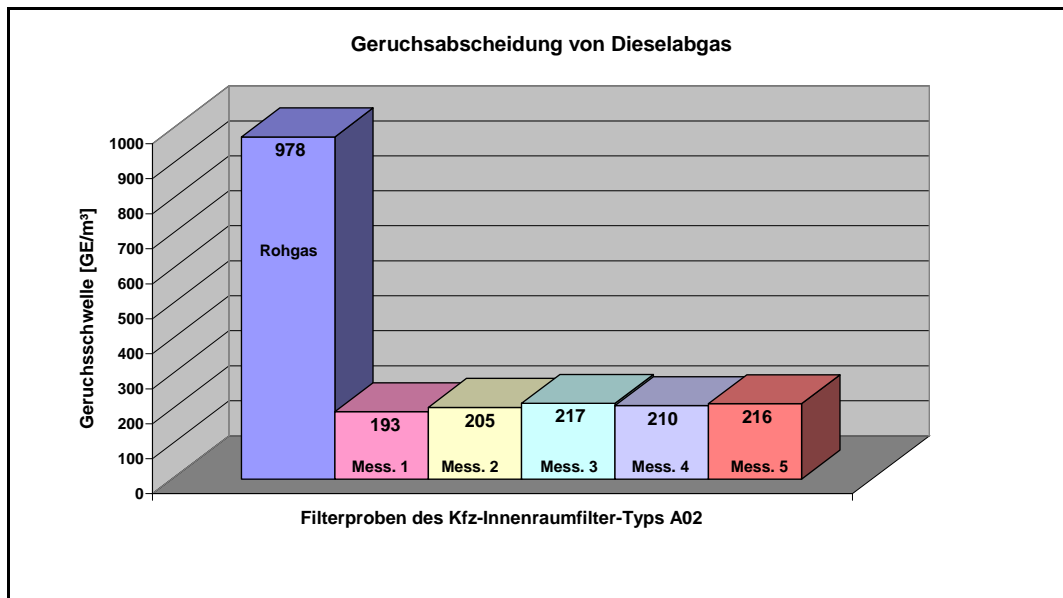
Die Geruchsabscheidungen für das Testgas „S-Free“ liegen zwar bezüglich der bestimmten Mittelwerte höher als die des Testgases „Dieselabgas“, aber auf Grund der noch zu großen Fehlertoleranzen durch die S-Free-Einspeisung mittels Rotameter, lässt sich bezüglich Korrelation noch keine eindeutige Aussage treffen. Dies musste noch durch weitere Messungen verifiziert werden.

Im weiteren Verlauf des Projekts wurden die aus dem PA zur Verfügung gestellten ProjektfILTER näher untersucht. Es wurden je 5 Filterelemente des gleichen Filtertyps getestet. Abb. III-24 dokumentiert die gemessenen Geruchsstoffkonzentrationen von DME vor Filter A01 (Rohgas) und nach Filter A01 (Reingasmessungen 1 bis 5).



**Abb. III-24:** Geruchsabscheidung von Dieselabgas (Filtertyp A01; n = 5)

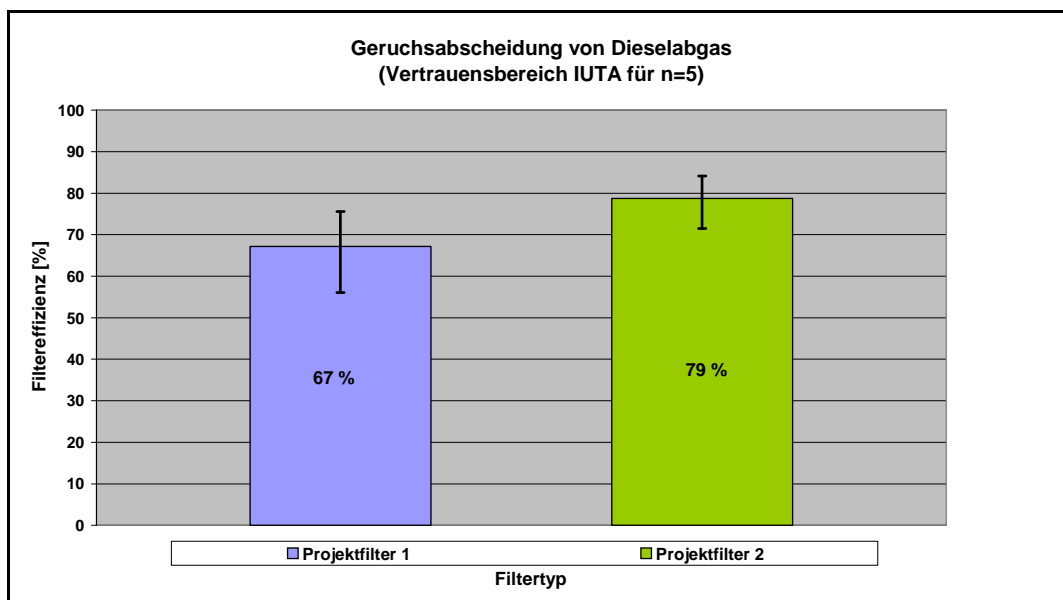
Abb. III-25 dokumentiert die gemessenen Geruchsstoffkonzentrationen von DME vor Filter A02 (Rohgas) und nach Filter A02 (Reingasmessung 1 bis 5).



**Abb. III-25:** Geruchsabscheidung von Dieselabgas (Filtertyp A02; n = 5)

Die schwankenden Geruchsstoffkonzentrationen von DME (= Dieselmotoremission = Dieselabgas) auf der Reingasseite der vermessenen Filtertypen wird durch zwei Effekte verursacht, die sich in ihrer Auswirkung sowohl gegenseitig verstärken als auch abschwächen können. Es sind dies die methodischen Schwankungen bei olfaktorischen Bestimmungen und die unterschiedlich ausfallende Qualität von Aktivkohlefiltern bezüglich der Kohlemenge, Kohlequalität und Filterverarbeitung.

Die Bestimmung der Geruchsabscheideeffizienz berücksichtigt diese Schwankungen durch die Ermittlung des 95%-Vertrauensbereichs aus den Mehrfachmessungen, wodurch eine vergleichende Betrachtung der Filtereffizienzen möglich ist (Abb. III-26).



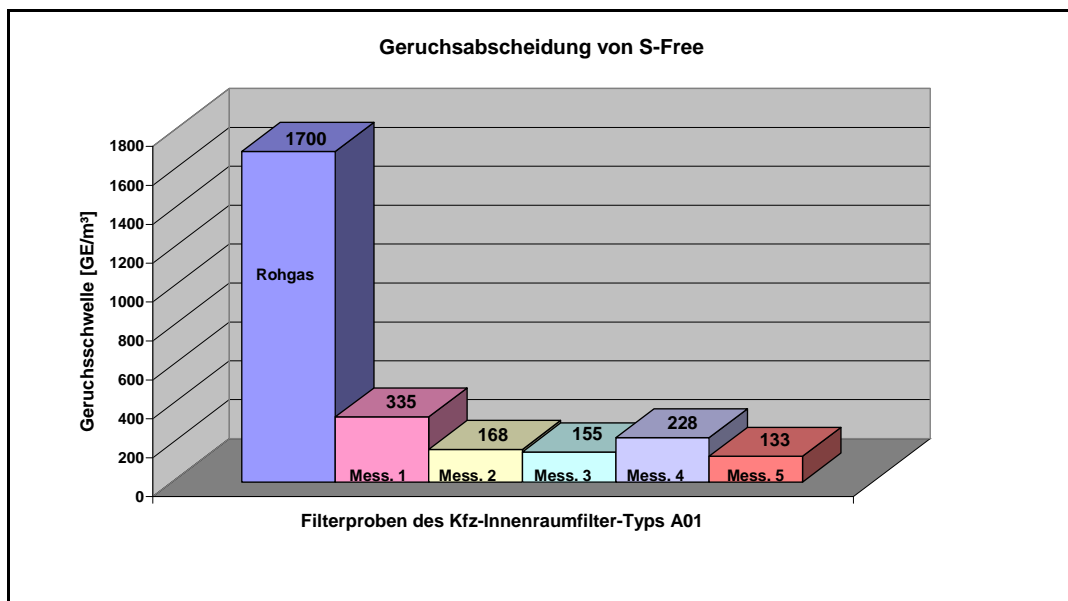
**Abb. III-26:** Geruchsabscheidung von Dieselabgas (Filtervergleich A01 und A02; n = 5)

In Abb. III-26 wird deutlich, dass sich die Vertrauensbereiche der betrachteten Filtereffizienzen von ProjektfILTER 1 und 2 überlappen und so als statistisch gleich angesehen werden können, obwohl sich ihre Mittelwerte deutlich von einander unterscheiden.

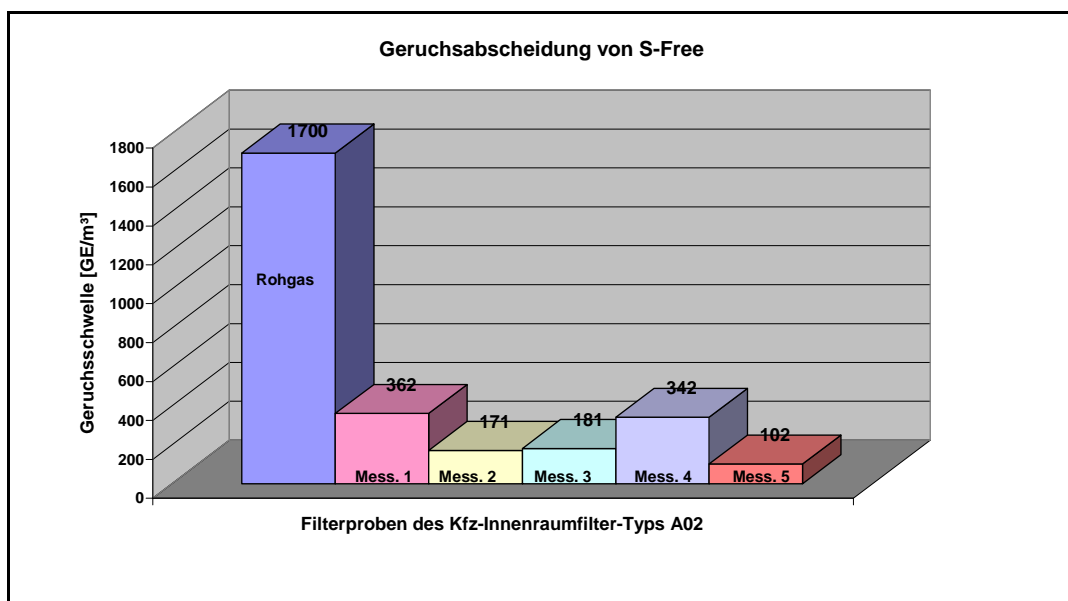
Fazit zum Filtervergleich Dieselaabgas:

Die DME-Filtereffizienzen der ProjektfILTER 1 und 2 sind im Rahmen der Vertrauensbereiche als gleich zu betrachten.

Abb. III-27 und Abb. III-28 dokumentieren die gemessenen Geruchsstoffkonzentrationen von S-Free vor den Filtern A01 und A02 (Rohgas) und nach den Filtern A01 und A02 (Reingasmessung 1 bis 5).



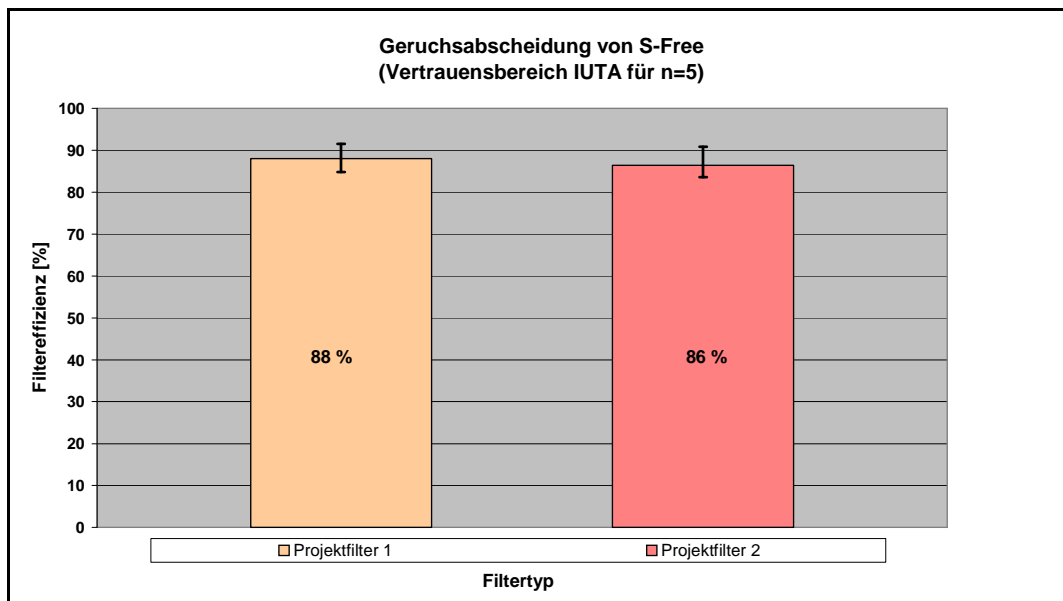
**Abb. III-27:** Geruchsabscheidung von S-Free (Filtertyp A01; n = 5)



**Abb. III-28:** Geruchsabscheidung von S-Free (Filtertyp A02; n = 5)

Die gemessenen Geruchsstoffkonzentrationen im Reingasbereich der untersuchten Filter sind hier stärker ausgeprägt als bei den zuvor betrachteten Messungen mit Dieselabgas. Hier scheinen sich die o. g. Effekte nicht soweit zu kompensieren, dass sich die Auswirkungen nivellieren.

Abb. III-29 verdeutlicht, dass sich die Vertrauensbereiche der betrachteten Filtereffizienzen der Projektfilter 1 und 2 überlappen und so auch hier als statistisch gleich angesehen werden können. Die reinen Mittelwerte verdeutlichen dies ebenfalls.

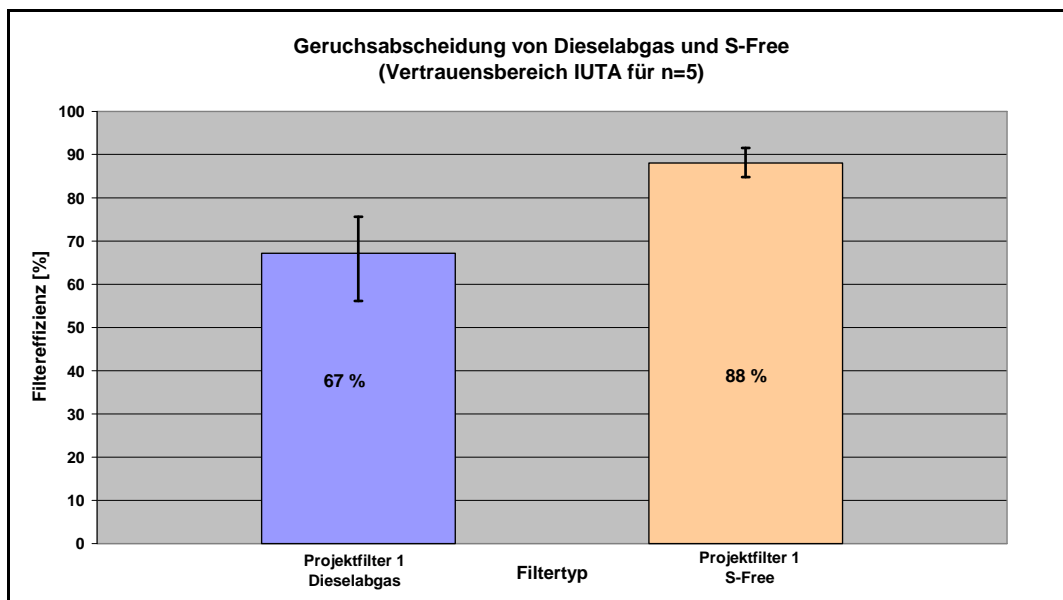


**Abb. III-29:** Geruchsabscheidung von S-Free (Filtervergleich Projektfilter 1 und 2; n = 5)

Fazit zum Filtervergleich S-Free:

Die S-Free-Filtereffizienzen der Projektfilter 1 und 2 sind im Rahmen der Vertrauensbereiche als gleich zu betrachten.

Ein Vergleich der Geruchsabscheidemessungen mit DME und S-Free am Projektfilter 1 veranschaulicht, dass die ermittelten Filtereffizienzen für DME und S-Free signifikant unterschiedlich sind (Abb. III-30). Die Mittelwerte der Filtereffizienzen sind auch unter Berücksichtigung der Vertrauensbereiche nicht identisch.

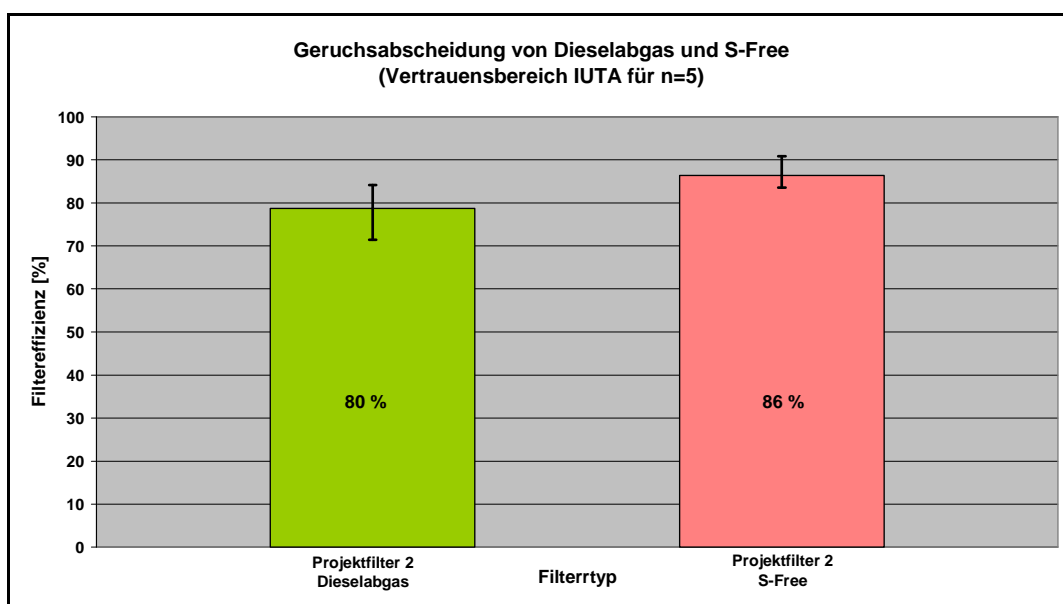


**Abb. III-30:** Geruchsabscheidung am Projektfilter 1 (Dieselabgas und S-Free; n = 5)

Fazit zum Vergleich der DME und S-Free-Abscheidung am Projektfilter 1:

Die S-Free-Filtereffizienzen sind im Vergleich zu den DME-Filtereffizienzen erhöht und im Rahmen der Vertrauensbereiche als signifikant unterschiedlich zu betrachten (Abb. III-30).

Ein Vergleich der Geruchsabscheidemessungen mit DME und S-Free am Projektfilter 2 veranschaulicht, dass die ermittelten Filtereffizienzen für DME und S-Free signifikant unterschiedlich sind (Abb. III-31). Die Mittelwerte der Filtereffizienzen sind unter Berücksichtigung der Vertrauensbereiche identisch.



**Abb. III-31:** Geruchsabscheidung am Projektfilter 2 (Dieselabgas und S-Free; n = 5)

Fazit zum Vergleich der DME und S-Free-Abscheidung am Projektfilter 2:

Die S-Free-Filtereffizienzen sind im Vergleich zu den DME-Filtereffizienzen erhöht aber im Rahmen der Vertrauensbereiche als signifikant gleich zu betrachten.

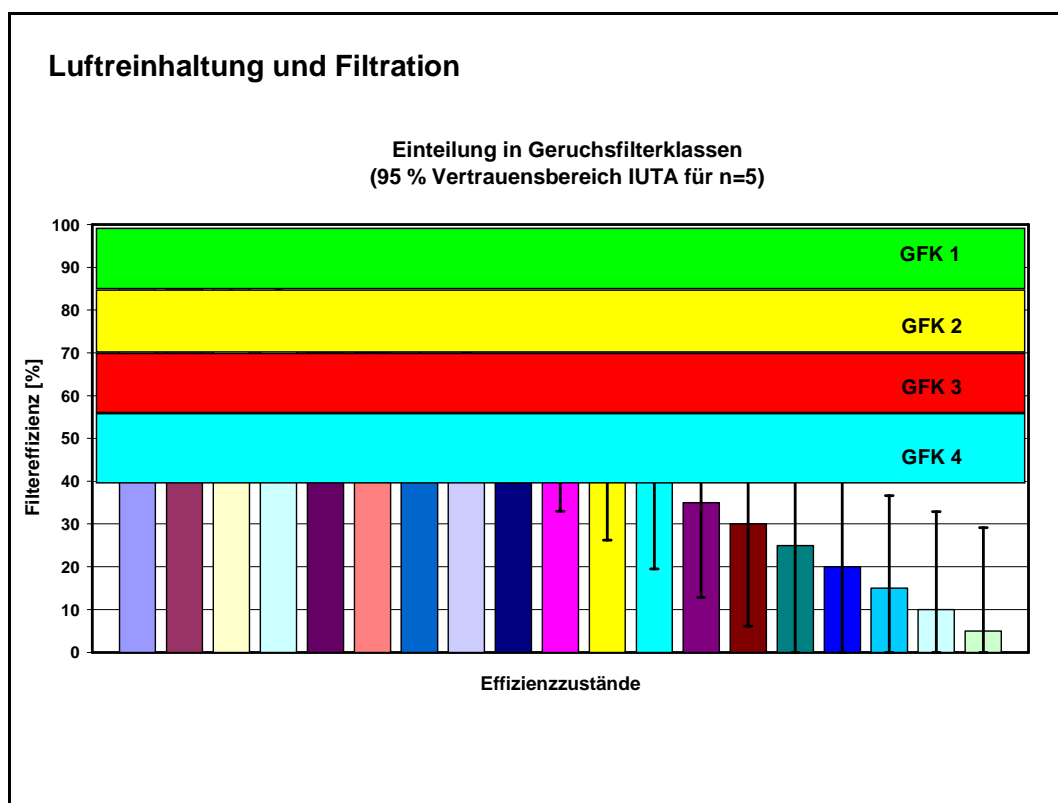
Abschließendes Gesamtfazit zur Messung der Geruchsabscheidung von DME und S-Free an neuen Kfz-Innenraumfiltern:

**DME und S-Free sind grundsätzlich geeignete Gasgemische, um die Geruchsreduktion von Filtern zu beschreiben. Die gemessenen Filtereffizienzen liegen bei gleichen Filtertypen im Mittel bei S-Free als Testgas etwas über den Geruchsabscheideeffizienzen die mit DME ermittelt wurden.**

**Eine eindeutige Korrelation beider Geruchsabscheideeffizienzen konnte aber nicht ermittelt werden.**

Eine Lösungsmöglichkeit zur olfaktometrischen Bewertung von Geruchsfiltern könnte die Einführung von Filterklassen sein, um nicht die Mittelwerte der Geruchsabscheideeffizienzen direkt miteinander zu vergleichen, sondern Filterklassen anzugeben, die sich an den Mittelwerten und den damit verbundenen 95 %-Vertrauensbereichen orientieren.

Abb. III-32 gibt einen Überblick zu den vom IUTA vorgeschlagenen Filtereffizienzbereichen der 4 Geruchsfilterklassen GFK 1 bis GFK 4, wobei GFK 1 die beste Geruchsfilterklasse darstellt.



**Abb. III-32:** Einteilung in Geruchsfilterklassen (95-%-Vertrauensbereich; n = 5)

Die Einführung von Filterklassen würde die olfaktometrische Bewertung von Geruchsfiltern erleichtern, da die Schwankungsbreite der olfaktometrischen Messmethode von den Filterherstellern oft unterschätzt wird.

Die genaue Klassierung der Geruchsfilterklassen könnte in den Verwertungsberichten einfließen, da hier noch weiterführende Gespräche über deren Akzeptanz in der Industrie zu führen sind. Erste Hinweise aus dem PA geben hier positive Signale, da auch die Industrie an einer einfachen Geruchsbewertung ähnlich der Partikelfilterklassen interessiert ist.

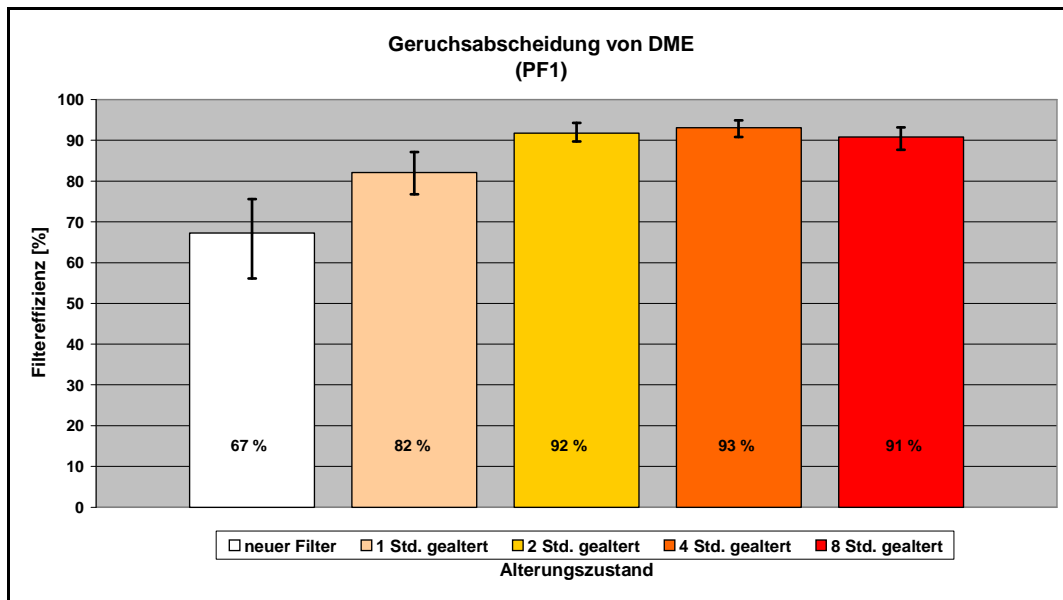
Ein weiterer Vergleich der Filtereffizienzen bei der Geruchsabscheidung von DME und S-Free an Kfz-Innenraumfiltern wurde im Rahmen der Filteralterung mit Dieselruß vorgenommen. Die Durchführung der Filteralterung wird im Abschnitt 2.12 „Arbeitsschritt 1.5: Künstliche Alterung“ näher erläutert.

#### Alterungsbedingungen:

- Alterungszeiten: 1 Std. / 2 Std. / 4 Std. / 8 Std.
- Volumenstrom: 150 m<sup>3</sup>/h
- Alterung mit Tankstellen-Diesel
- Prüfstandsbedingungen: 23°C und 50% r.F.
- ¼ Motorlast

Im Folgenden soll die Geruchsabscheidung von DME und S-Free an gealterten Kfz-Innenraumfiltern näher betrachtet werden und ein Vergleich der Filtereffizienzen erfolgen.

Abb. III-33 verdeutlicht die Filtereffizienzen eines Kfz-Innenraumfilters im Verlauf seiner Alterung mit DME. Die Projektfilter 1 wurden über 1 Std., 2 Std., 4 Std. und 8 Std. definiert mit DME gealtert. Danach wurde die Geruchsabscheidung von DME vermessen und die Filtereffizienzen ermittelt.

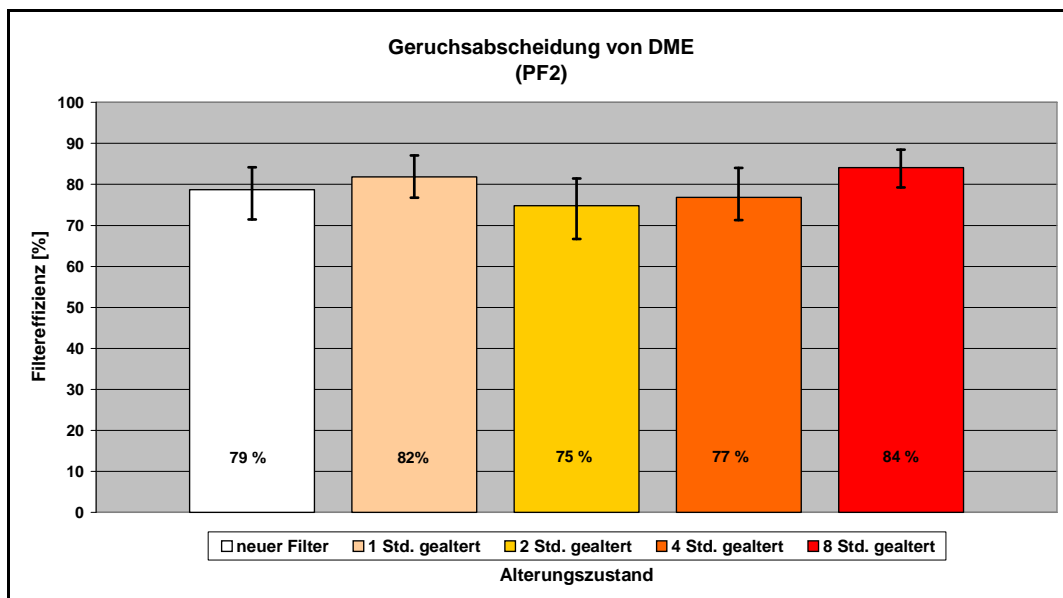


**Abb. III-33:** Gealterter Projektfilter 1 (Geruchsabscheidung mit DME = Dieselaabgas; n = 5)

Fazit der Geruchsabscheidung von DME an gealterten Projektfiltern 1:

Die Filtereffizienzen steigen im Verlauf der Alterung an und sind unter Berücksichtigung der Vertrauensbereiche nach ca. 1 Std. signifikant höher als bei einem Neufilter.

Die Projektfilter 2 wurden in gleicher Weise wie die Projektfilter 1 gealtert, und danach wurden ebenfalls die Geruchsabscheidung von DME vermessen und die Filtereffizienzen ermittelt (Abb. III-34).

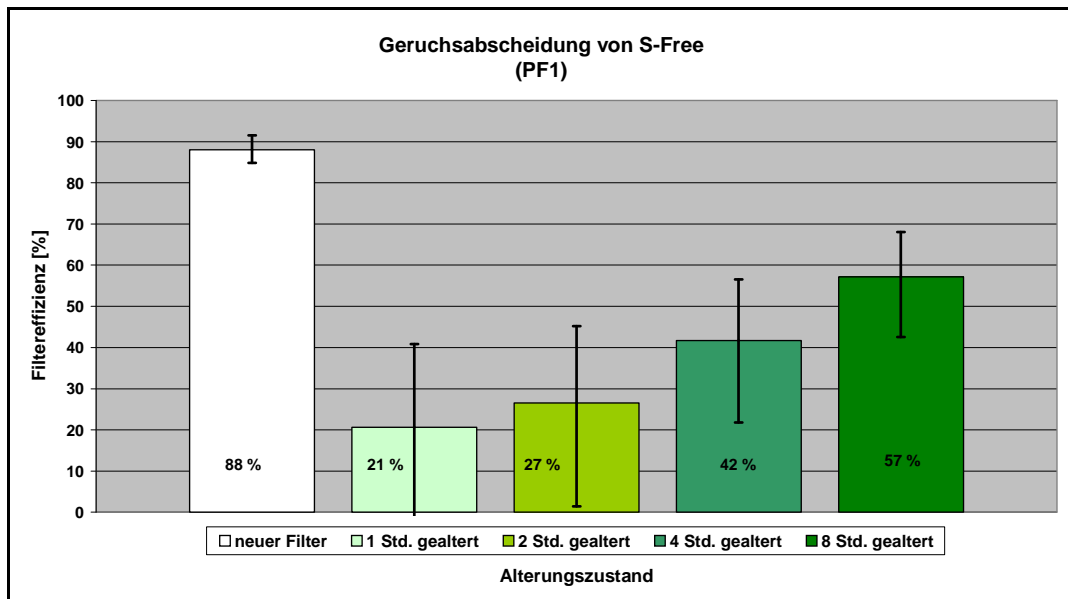


**Abb. III-34:** Gealterter Projektfilter 2 (Geruchsabscheidung mit DME = Dieselaabgas; n = 5)

Fazit der Geruchsabscheidung von DME an gealterten Projektfiltern 2:

Die Filtereffizienzen bleiben unter Berücksichtigung der Vertrauensbereiche im Verlauf der Alterung konstant und unterscheiden sich damit nicht von einem Neufilter.

Des Weiteren sollte die Geruchsabscheidung von S-Free an gealterten Kfz-Innenraumfiltern näher betrachtet werden und ein Vergleich der Filtereffizienzen erfolgen.



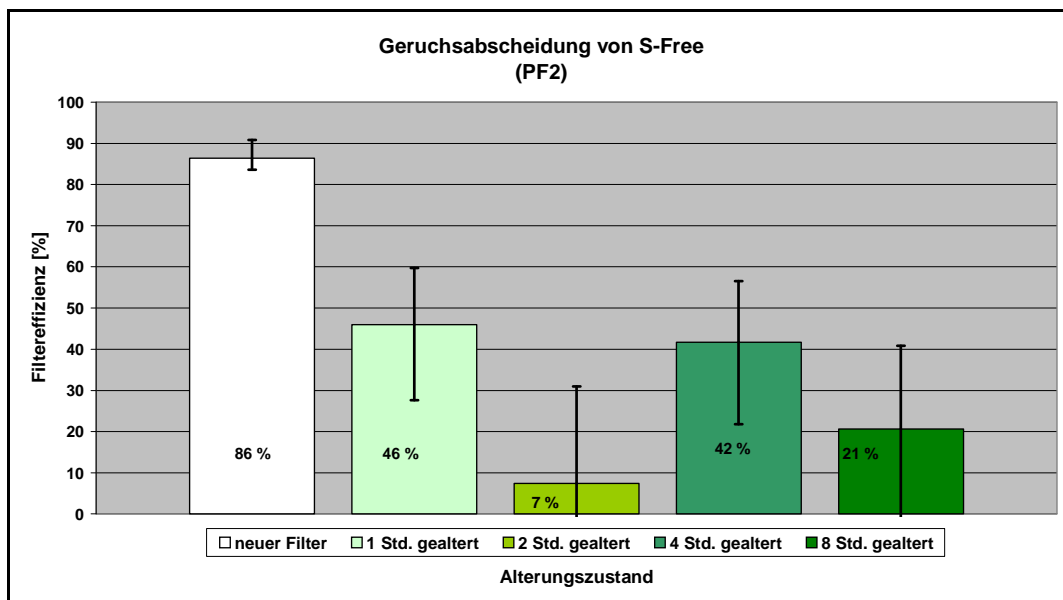
**Abb. III-35:** Gealterter Projektfilter 1 (Geruchsabscheidung mit S-Free; n = 5)

Abb. III-35 zeigt die Filtereffizienzen eines Kfz-Innenraumfilters im Verlauf seiner Alterung mit DME. Die Projektfilter 1 wurden über 1 Std., 2 Std., 4 Std. und 8 Std. definiert mit DME gealtert. Danach wurden die Geruchsabscheidung von S-Free vermessen und die Filtereffizienzen ermittelt.

Fazit der Geruchsabscheidung von S-Free an gealterten Projektfiltern 1:

Die Filtereffizienz sinkt nach 1 Std. Alterung auf ein Minimum und steigt dann im weiteren Verlauf der Alterung wieder an. Unter Berücksichtigung der Vertrauensbereiche ergibt sich während des Alterungsverfahrens eine gleichbleibend erniedrigte Filtereffizienz im Vergleich zu einem Neufilter.

Die Projektfilter 2 wurden auch hier in gleicher Weise wie die Projektfilter 1 gealtert und danach ebenfalls die Geruchsabscheidung von S-Free gemessen. Die ermittelten Filtereffizienzen sind in Abb. III-36 dargestellt.



**Abb. III-36:** Gealterter Projektfilter 2 (Geruchsabscheidung S-Free; n = 5)

Fazit der Geruchsabscheidung von S-Free an gealterten Projektfiltern 2:

Die Filtereffizienz sinkt ebenfalls bereits nach 1 Std. Alterung ab aber hier ist das Minimum erst nach 2 Alterungsstunden erreicht. und Im weiteren Verlauf der Alterung ist keine eindeutige Abscheidetendenz zu erkennen. Unter Berücksichtigung der Vertrauensbereiche ergibt sich während des Alterungsverfahrens bereits ebenfalls nach 1 Std. Alterung eine gleichbleibend erniedrigte Filtereffizienz im Vergleich zu einem Neufilter.

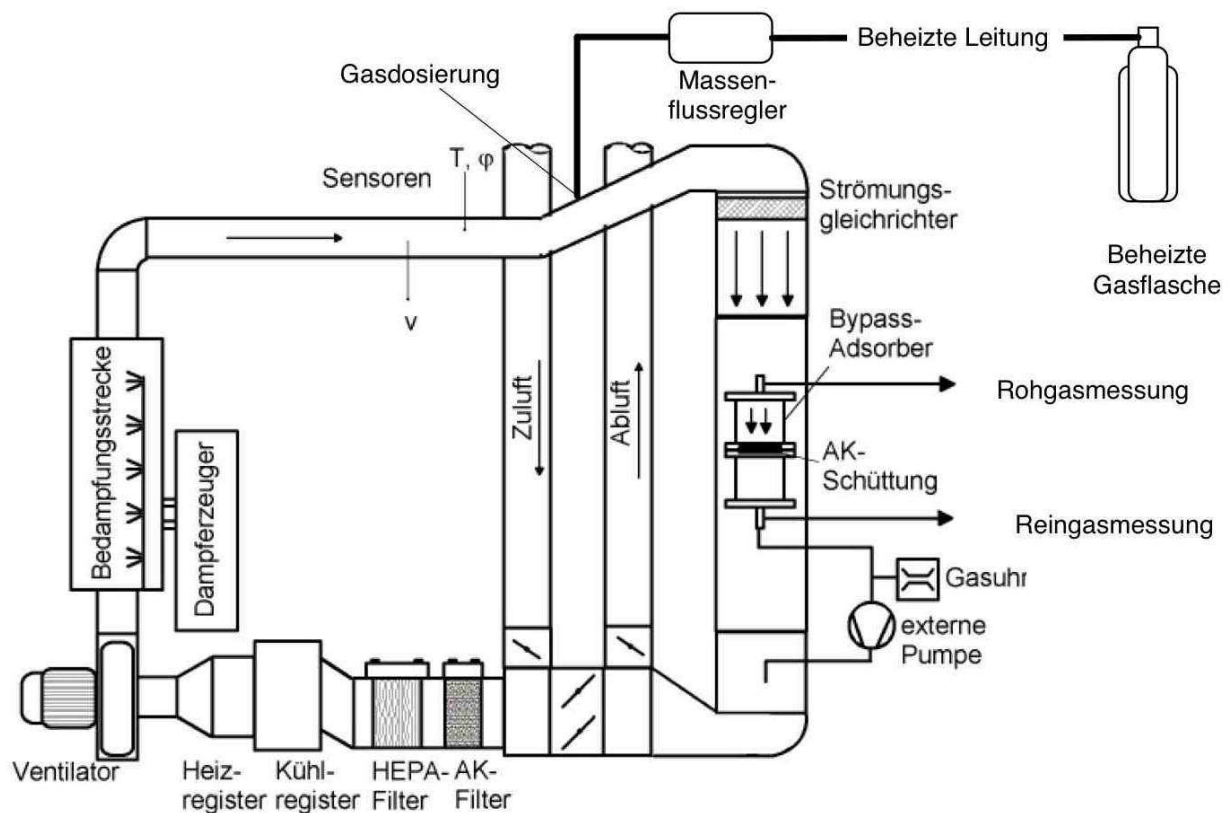
Abschließendes Gesamtfazit zur Messung der Geruchsabscheidung von DME und S-Free an Kfz-Innenraumfiltern:

Mit den o. g. Einschränkungen kann S-Free als Testsubstanz für die olfaktometrische Bewertung von Kfz-Innenraumfiltern genutzt werden, auch wenn eine eindeutige Korrelation der Mittelwerte zum DME noch nicht gegeben ist.

Der Einsatz von S-Free zur olfaktometrischen Bewertung gealterter Kfz-Innenraumfilter ist nicht möglich, da eine Korrelation der Filtereffizienzen von gealterten Kfz-Innenraumfiltern zwischen der DME- und S-Free-Methode nicht gegeben ist. Mit der Alterungsdauer steigen die Filtereffizienzen bei der DME-Methode signifikant an; bei der S-Free-Methode fallen sie dagegen ab. In diesem Fall würde auch die Einführung von Filterklassen keine Abhilfe schaffen.

## 2.5 Arbeitsschritt 2.1: Experimentelle Aufnahme von Stickoxid-Durchbruchskurven und Ergebnisse

Die Experimente zur binären Adsorption von Stickstoffdioxid und Wasserdampf an Aktivkohle (AS 2.1) wurden am Filterprüfstand der Universität Duisburg-Essen, IVG-NPPT, durchgeführt (siehe Abb. I-1).



**Abb. I-1:** Skizze des Filterprüfstandes der Universität Duisburg-Essen (inklusive  $\text{NO}_2$ -Dosierung)

Im Filterprüfstand wird bereits vorerwärmte und vorgereinigte Zuluft in einem HEPA-Filter weitergehend von Partikeln gereinigt. Die klimatechnischen Komponenten, Kühl- und Heizregister sowie Dampferzeuger und Bedampfungsstrecke ermöglichen die Konditionierung des Luftstromes auf Temperaturen zwischen 15 und 43 °C und relative Luftfeuchten zwischen 30 bis 90 %. Die Parameter Temperatur, relative Luftfeuchtigkeit und Strömungsgeschwindigkeit des Luftstromes werden in der anschließenden Strömungsstrecke kontrolliert. Stickstoffdioxid wird mit Hilfe eines Massenflussreglers durch Edelstahlleitungen in den Kanal zudosiert. Da Stickstoffdioxid bei Raumtemperatur einen geringen Dampfdruck besitzt, wird die Stickstoffdioxid-Flasche beheizt. Ebenso sind Massenflussregler und Leitungen beheizt, um ein Auskondensieren zu verhindern.

Die Tests zur Adsorption von Stickstoffdioxid werden an Aktivkohleschüttungen durchgeführt, um einen möglichen Einfluss der Filterkonfektionierung auszuschließen. Um Anströmgeschwindigkeiten der Schütttschicht wie in konfektionierten, plissierten Filtern (ca. 0,2 m/s) zu realisieren, wird ein Bypass-Adsorber (Innendurchmesser = 50 mm) eingesetzt und zusätzlich eine externe Pumpe verwendet. Vor und hinter der Schüttung werden Probenahmevolumenströme entnommen und den Stickoxid-Analysatoren zugeführt. Dabei handelt es sich um Immissions-Messgeräte mit einem nach oben auf 10 ppm beschränkten Messbereich. Die untere Nachweisgrenze ist kleiner als 0,5 ppb. Das Gerät basiert auf der Chemilumineszenz und arbeitet im 2-Kammer-

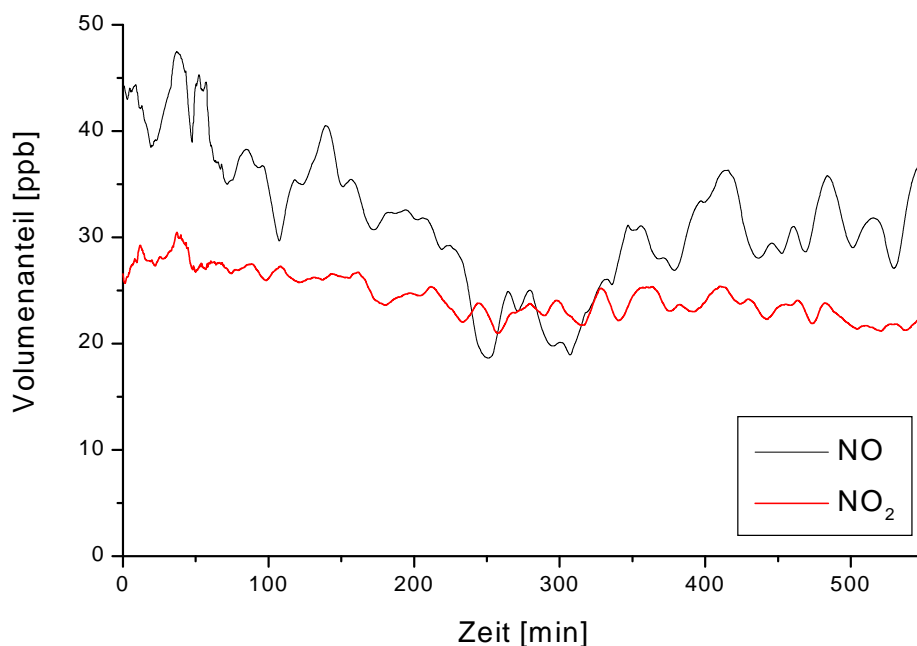
Verfahren. Es werden die Volumenanteile von NO und NO<sub>x</sub> bestimmt. Die Stickstoffdioxidkonzentration wird durch Differenzbildung ermittelt. Bei Versuchen mit Rohgaskonzentrationen über 10 ppm NO<sub>2</sub> müssen vor den Messgeräten Verdünnungsstufen angeordnet werden. Der restliche Bypass-Volumenstrom wird wieder in den Filterprüfstand zurückgeführt und gemeinsam mit dem Hauptvolumenstrom der Abluft zugeführt.

Die wesentlichen Versuchsbedingungen waren die folgenden:

Die Versuche wurden maßgeblich bei Temperaturen zwischen 18 und 33 °C und relativen Luftfeuchten von 30 bis 90 % durchgeführt. Diese Parametergrenzen waren im Vorläufer-Projekt als für die Kfz-Innenraumfiltration relevant ermittelt worden.

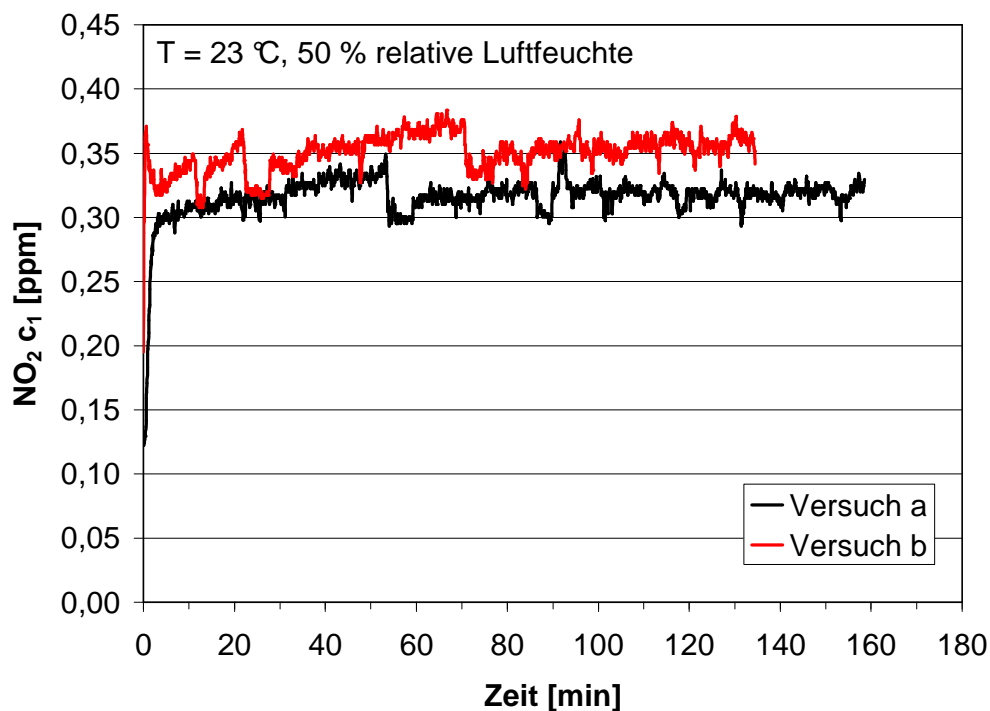
Es wurde mit der gleichen Aktivkohle gearbeitet wie im Vorgänger-Projekt. Sie basiert auf Kokosnussschalen, liegt als Granulat (30-60 mesh, d. h. ca. 0,6 mm) vor und besitzt ein Porenvolumen von 0,43 cm<sup>3</sup>/g. Die eingesetzte Adsorbensmasse von 0,79 g führt bei dem Innendurchmesser des Bypass-Adsorbers zu einem Flächengewicht von 400 g/m<sup>2</sup>, einem bei konfektionierten Filtern üblichem Wert. Die Höhe der Schüttung beträgt ca. 1,5 mm. Ihre gleichmäßige Verteilung wird durch leichtes Rütteln bewerkstelligt und visuell überprüft. Diese Methode hat sich bereits im Vorgänger-Projekt als geeignet erwiesen. Die Anströmgeschwindigkeit von 0,2 m/s kommt ungefähr der Belastung eines Kfz-Innenraumfilters bei einer mittleren Lüfterstufe gleich.

Es wurden Rohgasvolumenanteile zwischen 300 ppb und 50 ppm vorgegeben. Der eigentliche Parameterbereich lag jedoch zwischen 1 ppm und 30 ppm. Der Wert 30 ppm<sub>v</sub> wurde im bereits überarbeiteten Entwurf der DIN 71460 von 1994 als Prüfrohgaskonzentration vorgegeben. Der untere Wert wurde nach einer Recherche und aufgrund der Ergebnisse von Vorversuchen zur Grundbelastung festgelegt. Die Recherche ergab, dass Immissions-Messwerte von Stickstoffdioxid an Verkehrsstationen bei 25 ppb liegen. Bei Vorversuchen wurden im Prüfstand über einen Zeitraum von 9 Stunden ab 10.45 Uhr die Volumenanteile von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid in der Außenluft aufgezeichnet. Die Luft wurde auf dem Flachdach des Labors in ca. 5 m Höhe neben der Bismarckstraße in Duisburg-Neudorf in unmittelbarer Nähe eine Bushaltestelle angesaugt. Die Messwerte, siehe Abb. I-2, bestätigen für NO<sub>2</sub> eine Grundbelastung von ca. 25 – 30 ppb.



**Abb. I-2:** Grundbelastung an  $\text{NO}_2$  und NO in der angesaugten Versuchsluft

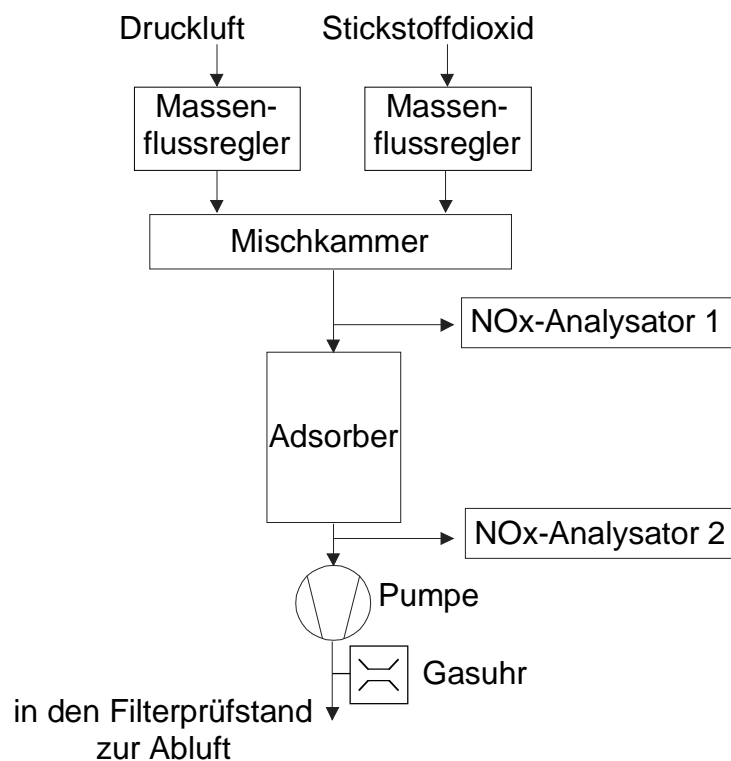
Die gleichmäßige Dosierung von 300 ppb  $\text{NO}_2$  ist anspruchsvoll, weil bei dieser geringen Konzentration die Verschmutzung von Leitungen und Armaturen durch auskondensiertes  $\text{NO}_2$  aus früheren Versuchen einen größeren Einfluss bekommt. Abb. I-3 zeigt die Rohgaskonzentration von  $\text{NO}_2$  in Abhängigkeit von der Versuchszeit.



**Abb. I-3:** Dosierkonstanz von  $\text{NO}_2$  bei einem angestrebten Rohgasvolumenanteil von 0,3 ppm

Der prinzipielle Versuchsablauf bei der Aufnahme von Durchbruchkurven mit Hilfe der Strömungsmethode ist folgender: Der Außenluftvolumenstrom wird gereinigt und konditioniert. Es wird die vorgegebene Menge Stickstoffdioxid zudosiert, so dass sich die vorgesehene Rohgaskonzentration einstellt. Die Konzentrationen von NO und NO<sub>x</sub> werden quasikontinuierlich vor und hinter der Schüttung über der Zeit gemessen, aufgezeichnet und als Durchbruchkurven dargestellt. Der Konzentrationsverlauf von NO<sub>2</sub> vor und hinter der Schüttung wird durch Differenzbildung ermittelt.

Es wurden 4 Versuche zur Einkomponenten-Adsorption von NO<sub>2</sub> an Aktivkohle durchgeführt. Hierzu wurde folgende Versuchsanordnung gewählt, weil der Volumenstrom im Filterprüfstand selbst nicht vollständig entfeuchtet werden kann.



**Abb. I-4:** Versuchsaufbau für Adsorptionsversuche mit trockener Luft

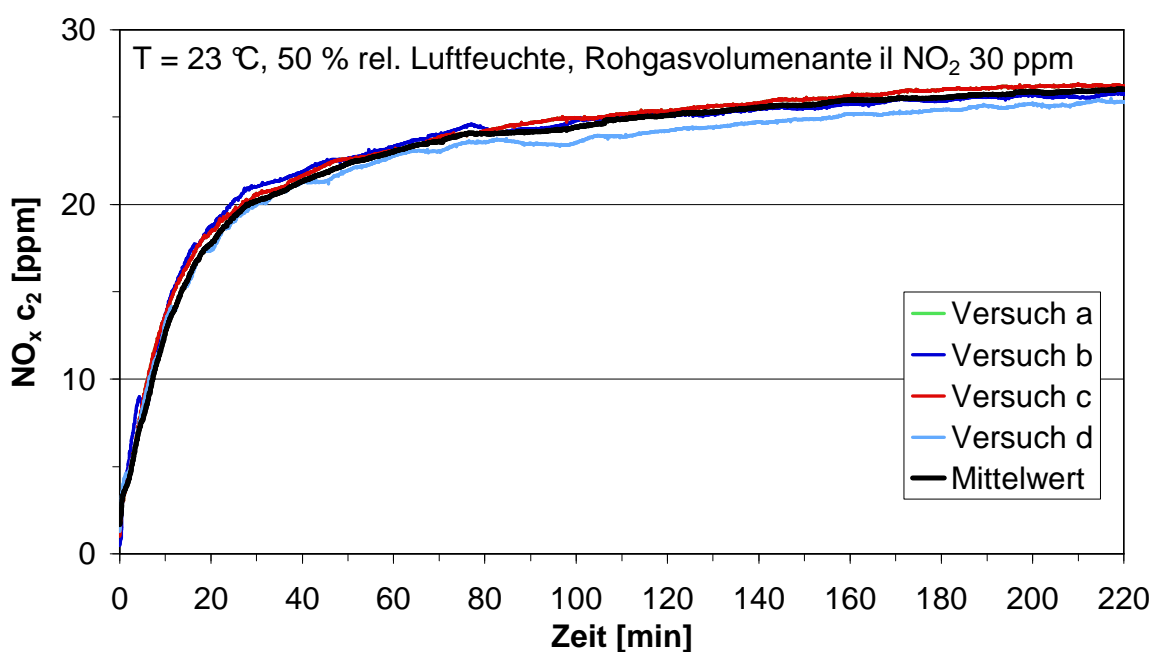
Tab. I-1 zeigt die Matrix der während des Projektes durchgeführten Versuche zur NO<sub>2</sub>-Adsorption. Bei den rot unterlegten Versuchen stellte sich nachträglich bei der Auswertung heraus, dass sie nicht verwertbar sind.

#### Fehlerbetrachtung

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse wurden Versuche unter gleichen Versuchsbedingungen mehrfach durchgeführt. In Abb. I-5 ist die Abhängigkeit des Stickoxid-Volumenanteils NO<sub>x</sub> im Reingas über der Zeit bei 23 °C, 50 % rel. Luftfeuchte und einem Rohgasvolumenanteil NO<sub>2</sub> von 30 ppm dargestellt. Die mittlere prozentuale Abweichung vom Mittelwert betrug nur 2,68 %.

**Tab. I-1:** Versuchsmatrix: NO<sub>2</sub>-Adsorption

Temperatur in °C	rel. Feuchte in %	NO <sub>2</sub> -Volumenanteil im Rohgas [ppm]						
		0,3	1	5	10	20	30	50
18	30		a-b			a		
18	40		a-b	a		a		
18	50		a-d	a		a-b	a-b	
23	0				a		a-c	
23	20						a	
23	30		a-d	a	a-b	a-b	a-b	
23	40		a-b	a	a-b	a-b	a-b	
23	50	a-e	a-d	a-c	a-b	a-d	a-h	a-d
23	70			a-c	a-b	a-b	a-b	
23	90	a-c		a-b	a		a-b	
33	30		a-b	a		a-b	a-b	
33	40		a-b	a		a-b	a-b	
33	50	a-b	a-b	a	a-b	a	a-d	
33	70						a-b	
33	90						a-b	
38	50						a-b	
43	50						a	



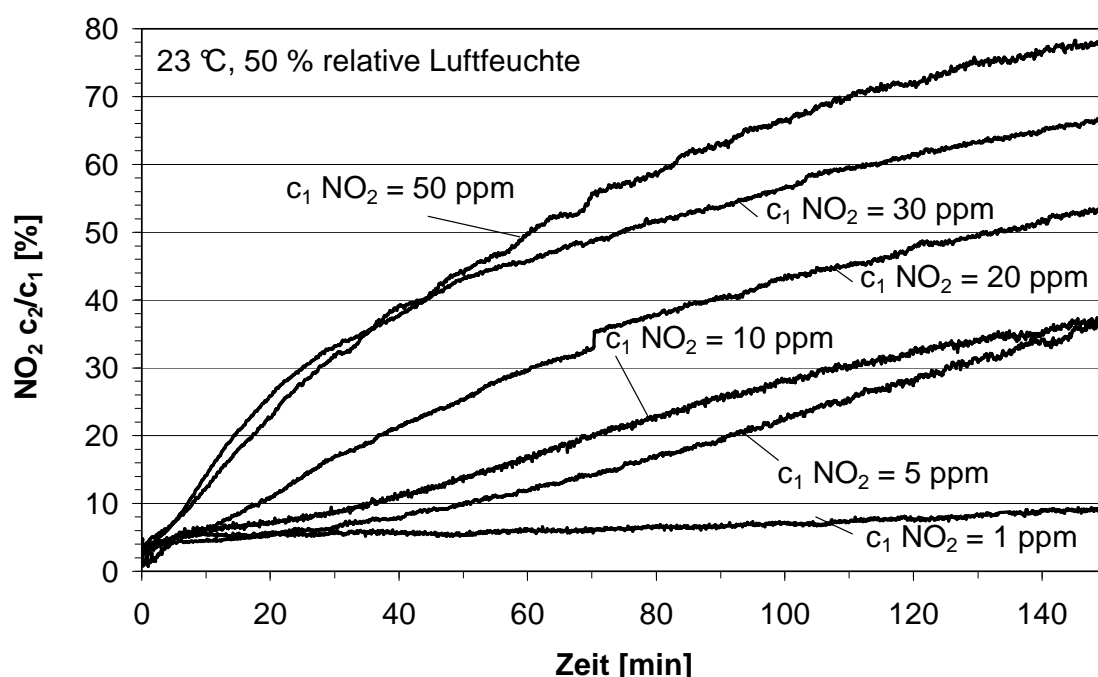
**Abb. I-5:** Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse, Reingasvolumenanteil von NO<sub>x</sub> in Abhängigkeit von der Versuchszeit

Die gesamte Auswertung von mehrfach unter denselben Bedingungen durchgeführten Versuchen zeigte bei Rohgasvolumenanteilen von größer gleich 5 ppm NO<sub>2</sub> jedoch eine mittlere Standardabweichung von 11,15 %.

Bei Versuchen mit einem Rohgasvolumenanteil kleiner gleich 1 ppm war die Standardabweichung teilweise deutlich größer bzw. eine Reproduzierbarkeit insgesamt nur begrenzt gegeben. Der Grund hierfür ist, wie bereits beschrieben, dass bei der Dosierung des Stickstoffdioxids bereits erhebliche Abweichungen auftraten, siehe Abb. I-3.

#### Ergebnisse – Durchbruchverhalten bei verschiedenen Rohgaskonzentrationen

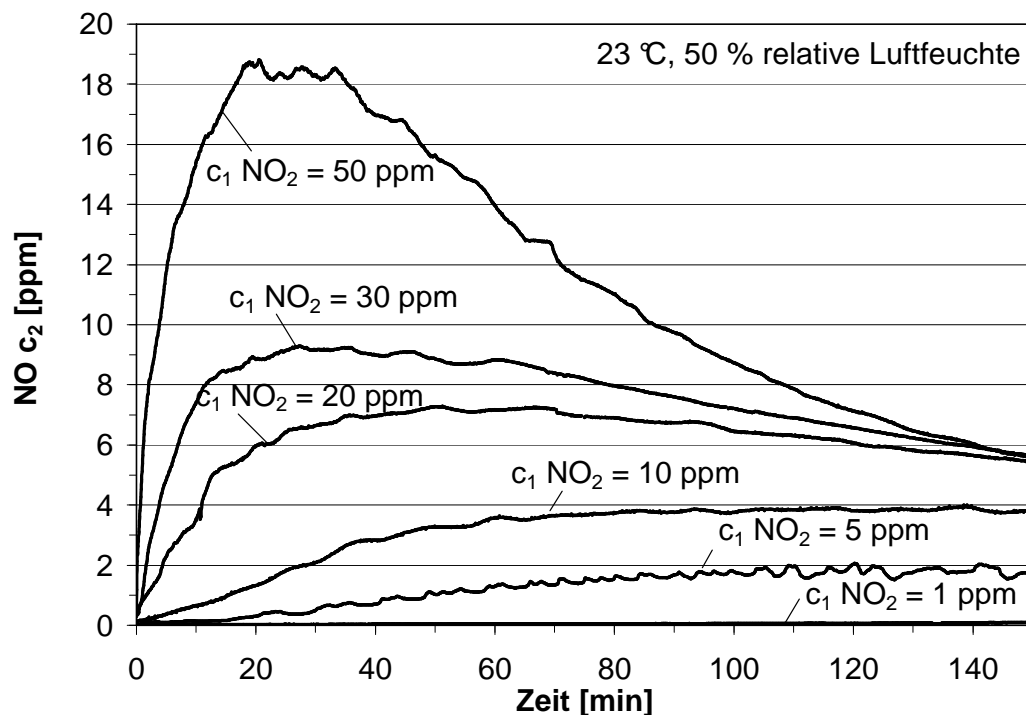
Die Auswertung der bei verschiedenen Eingangsvolumenanteilen von NO<sub>2</sub> aufgenommenen Durchbruchkurven ergab das hinsichtlich NO<sub>2</sub> das erwartete Verhalten. Je höher die NO<sub>2</sub>-Konzentration im Rohgas ist, desto schneller steigt die NO<sub>2</sub>-Konzentration hinter der Filterschicht an. Beispielhaft sind in Abb. I-6 die Durchbruchkurven (Volumenanteil hinter der Aktivkohle bezogen auf den Eingangsvolumenanteil in Abhängigkeit von der Versuchszeit) von NO<sub>2</sub> bei Eingangsvolumenanteilen von 1 ppm bis zu 50 ppm aufgetragen bei 23 °C und 50 % Luftfeuchte. Ein analoges Verhalten ist bei den anderen untersuchten Temperaturen und relativen Luftfeuchten zu verzeichnen.



**Abb. I-6:** Durchbruchkurven von NO<sub>2</sub> bei variierendem Eingangsvolumenanteil von NO<sub>2</sub>

Die Versuche ergaben als weiteres Ergebnis, dass obwohl lediglich NO<sub>2</sub> eingangsseitig dosiert wird, auf der Reingasseite deutliche NO-Konzentrationen gemessen werden. Durch eine katalytische Umsetzung an der Aktivkohle kommt es zu einer Reduktion des NO<sub>2</sub>. In Abb. I-7 sind die Rohgasvolumenanteile von NO bei variierenden Eingangsvolumenanteilen von NO<sub>2</sub> bei 23 °C und 50 % Luftfeuchte in Abhängigkeit von

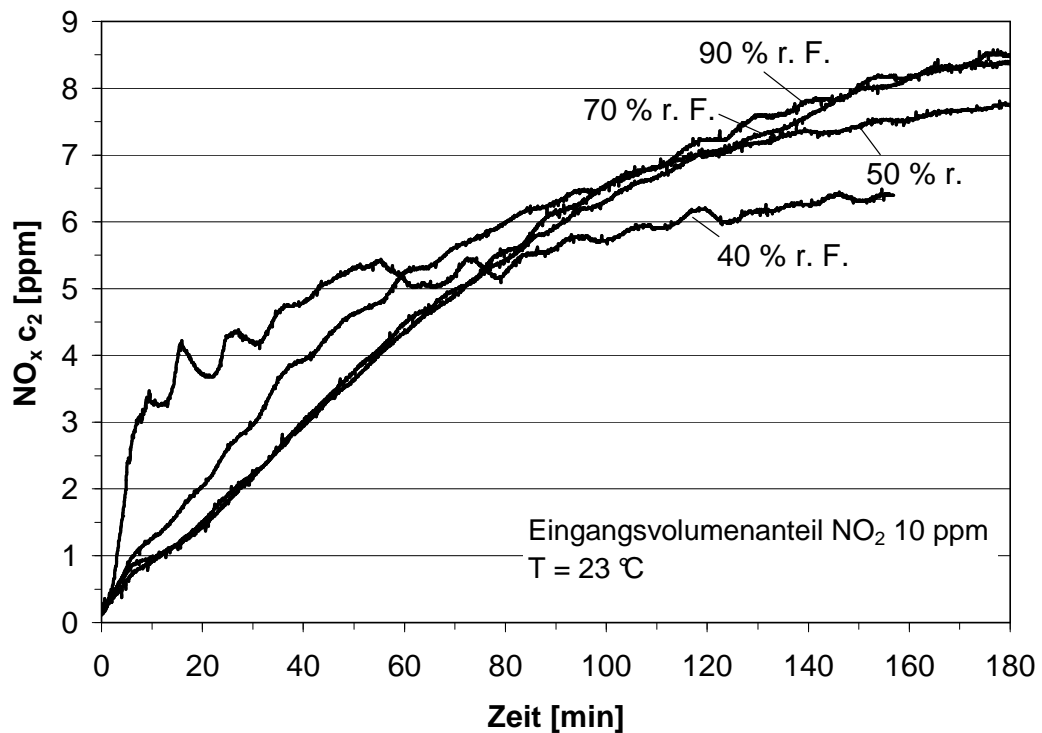
der Zeit aufgetragen. Je höher die Eingangsvolumenanteile von  $\text{NO}_2$  desto deutlicher ausgeprägt ist das Maximum, das die NO-Konzentration hinter der Filterschicht durchläuft, bevor sie im weiteren Versuchverlauf wieder abfällt. Über die Ausbildung eines Maximums bei der Reduktion zu NO berichten auch Ahnert und Heschel, 2001, deren Untersuchungen bei vergleichbarer Luftfeuchte und Temperatur allerdings 60fach höheren Konzentrationen von  $\text{NO}_2$  im Rohgas durchgeführt wurden.



**Abb. I-7:** Reingas-Konzentrationsverlauf  $c_2$  von NO bei variierendem Reingasvolumenanteil  $\text{NO}_2$

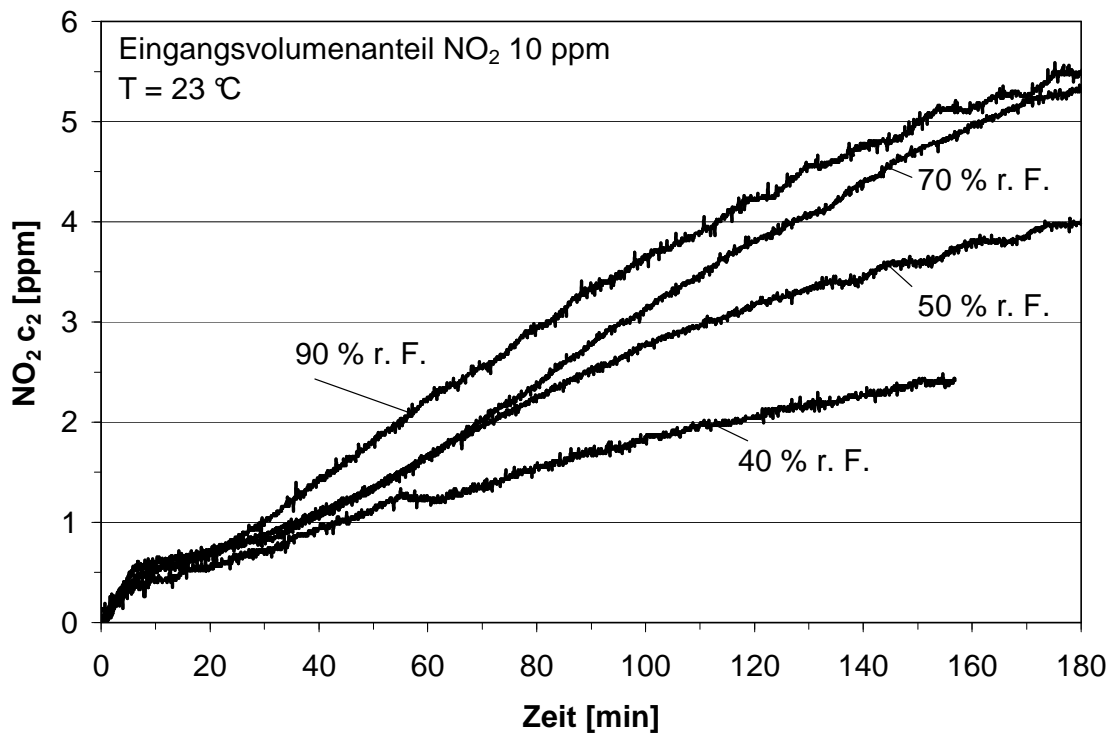
#### Ergebnisse – Einfluss der relativen Luftfeuchte auf die Abscheidung von $\text{NO}_2$

Der Einfluss der relativen Luftfeuchte auf den Verlauf des Ausgangsvolumenanteils der gesamten Stickoxide  $\text{NO}_x$  über die Versuchszeit ist nicht ausgeprägt. In Abb. I-8 ist der Ausgangsvolumenanteil von  $\text{NO}_x$  über die Versuchszeit in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte bei 23 °C und bei 10 ppm  $\text{NO}_2$  Eingangsvolumenanteil dargestellt.



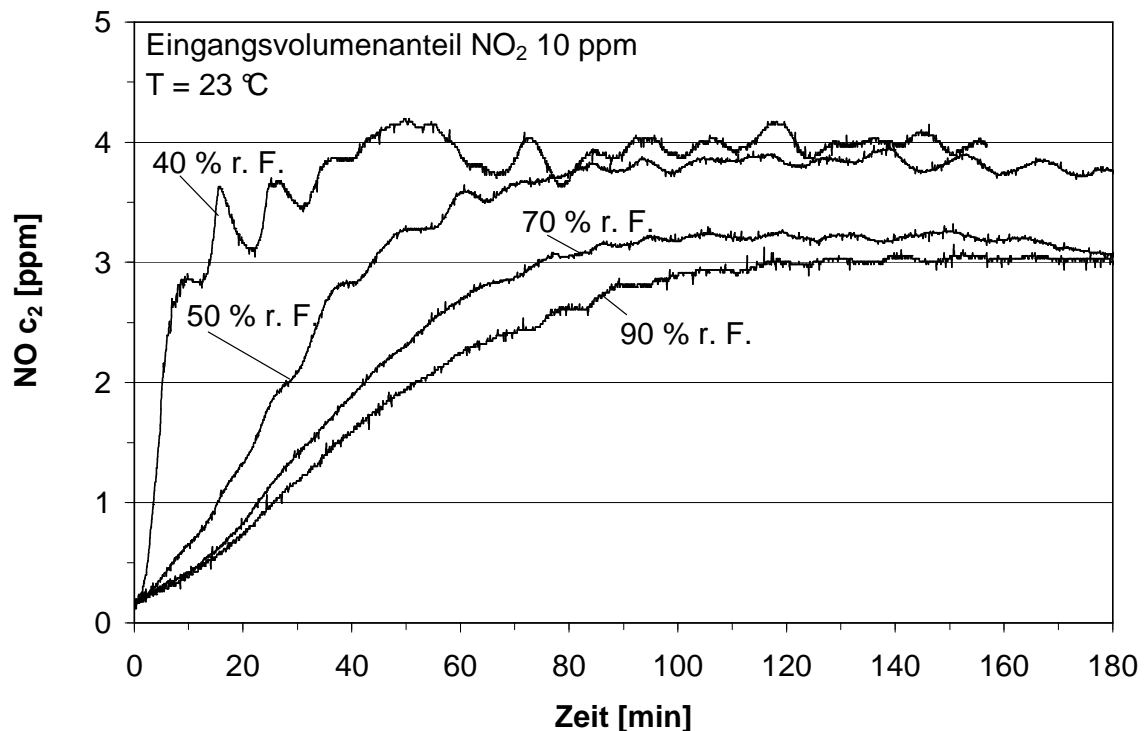
**Abb. I-8:** Einfluss der relativen Feuchte auf die  $\text{NO}_x$ -Abscheidung

Bei der Betrachtung der  $\text{NO}_2$  Durchbruchskurven wurde als Tendenz festgestellt, dass die Kapazität der Aktivkohle mit steigender relativer Luftfeuchte abnimmt. Die Auswertung der Durchbruchskurven wird erschwert dadurch, dass die Abscheidung von  $\text{NO}_2$  zu Beginn des Versuches in der Regel bei höheren relativen Feuchten besser ist, und es erst während des Versuches zu einer Umkehr dieses Sachverhaltes kommt. Die Ursache hierfür ist die partielle katalytische Reduktion von  $\text{NO}_2$  zu  $\text{NO}$ . In Abb. I-9 ist der Ausgangsvolumenanteil von  $\text{NO}_2$  über die Versuchszeit in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte, wie in Abb. I-8, bei 23 °C und bei 10 ppm  $\text{NO}_2$  Eingangsvolumenanteil dargestellt.



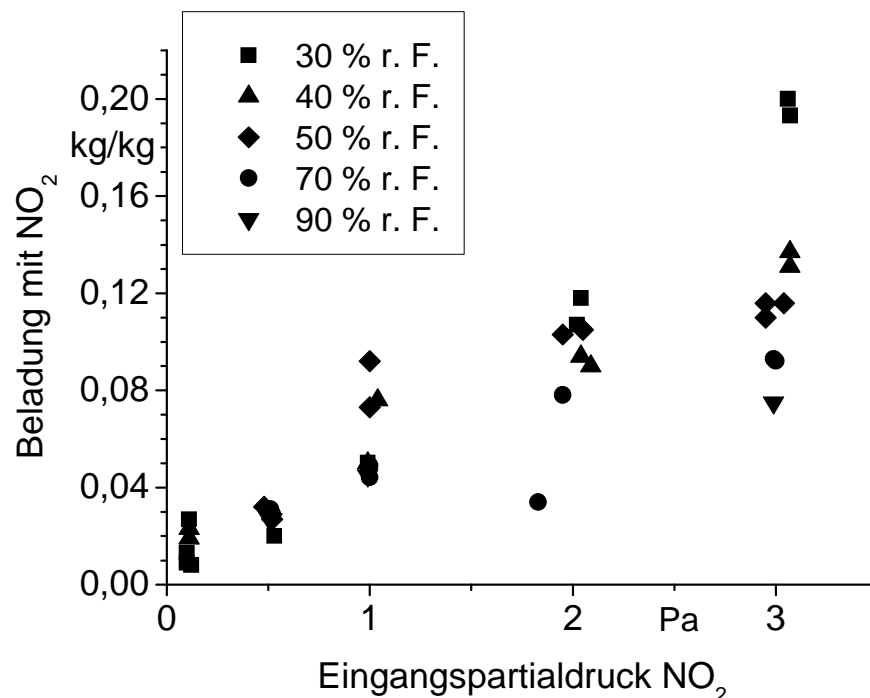
**Abb. I-9:** Einfluss der relativen Feuchte auf die NO<sub>2</sub>-Abscheidung

Auf die Bildung von NO wirkt sich die ansteigende relative Feuchte negativ aus. Je höher die relative Feuchte desto geringer die Bildung von NO. Abb. I-10 zeigt das beispielhaft für die Versuche bei 23 °C und 10 ppm NO<sub>2</sub> Eingangsvolumenanteil. Aufgetragen ist der hinter der Aktivkohleschüttung gemessene NO-Volumenanteil über der Versuchszeit.



**Abb. I-10:** Einfluss der relativen Feuchte auf die NO-Bildung

Der Einfluss der relativen Feuchte auf die Aktivkohlekapazität für  $\text{NO}_2$  wird deutlicher bei der Betrachtung der Isothermen. Zur Berechnung einzelner Isothermen-Werte werden die Durchbruchkurven verwendet. Über Massenbilanzen wird die abgeschiedene  $\text{NO}_2$ -Masse berechnet. Das genaue Vorgehen wird in Kap. 2.6 beschrieben. Der Bezug auf die eingesetzte Aktivkohlemasse führt zu der Beladung der Aktivkohle, die im Gleichgewicht zu dem Eingangsvolumenanteil von  $\text{NO}_2$  steht. Abb. I-11 gibt die Isothermenwerte wieder, die auf die beschriebene Weise bei 23 °C und unterschiedlichen relativen Luftfeuchten ermittelt wurden. Aufgetragen ist die Beladung der Aktivkohle in Abhängigkeit von dem Eingangs-Partialdruck. Steigende relative Luftfeuchte führt zu geringerer  $\text{NO}_2$ -Kapazität der Aktivkohle. Der Einfluss der relativen Luftfeuchte ist jedoch gering, besonders unter Berücksichtigung der Streuung der Messwerte.



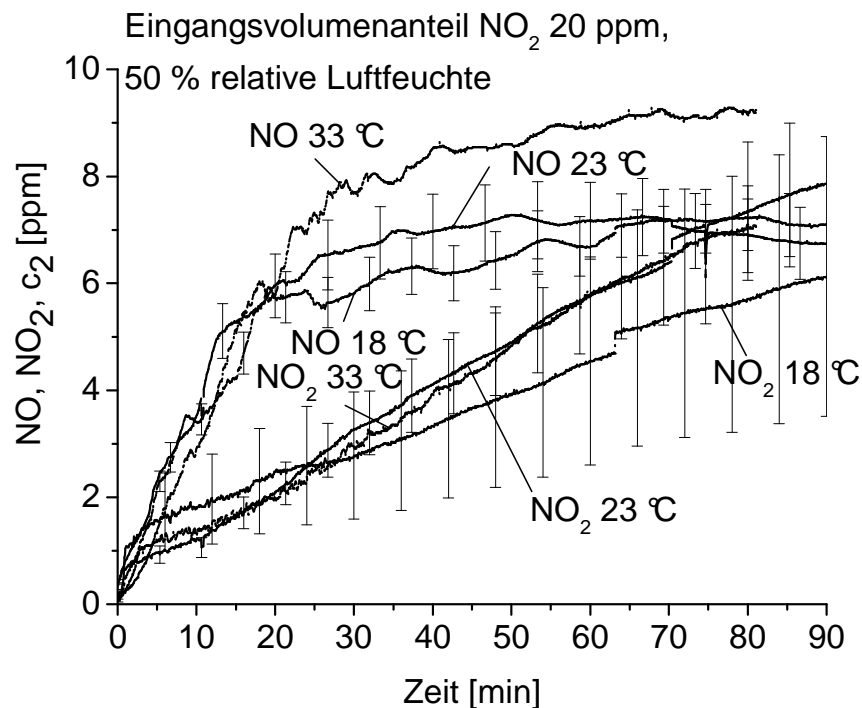
**Abb. I-11:** Isothermenwerte von  $\text{NO}_2$  in Abhängigkeit von der relativen Feuchte

#### Ergebnisse – Einfluss der Temperatur auf die Abscheidung von $\text{NO}_2$

Generell ist der Temperatureinfluss auf die Adsorption als exothermen Prozess dargestellt, dass bei steigender Temperatur das Adsorptionsvermögen sinkt. Bei höherer Temperatur ist mit einem schnelleren Durchbruch von  $\text{NO}_2$  hinter der Aktivkohleschüttung zu rechnen. Es ist zu erwarten, dass die Bildung von NO durch katalytische Reduktion von  $\text{NO}_2$  an der Aktivkohle bei höheren Temperaturen verstärkt abläuft. Der betrachtete Temperaturbereich war jedoch so klein, dass keine größeren Effekte zu erwarten waren. Diese Erwartung wurde durch die Versuchsergebnisse bestätigt.

Als Beispiel zeigt Abb. I-12 die Reingasvolumenanteile von NO und NO<sub>2</sub> bei 50 % rel. Feuchte und einem NO<sub>2</sub> Rohgasvolumenanteil von 20 ppm. Die Fehlerbalken geben die mittlere prozentuale Standardabweichung an.

Die Abweichungen zwischen den Durchbruchskurven von NO<sub>2</sub> bei unterschiedlichen Temperaturen sind gering und lassen keinen Trend erkennen. Sie liegen im Bereich der Standardabweichung. Der Volumenanteil von NO hinter der Aktivkohleschüttung steigt in diesem Beispiel bei Erhöhung der Temperatur. Jedoch auch hier sind die Standardabweichungen zu berücksichtigen.



**Abb. I-12:** Reingasvolumenanteil von NO und NO<sub>2</sub> als Funktion der Versuchszeit bei drei verschiedenen Temperaturen

## 2.6 Arbeitsschritt 2.2: Modellierung der dynamischen Adsorption von Stickoxiden

Zur Berechnung von NO<sub>2</sub>-Durchbruchskurven durch dünne Aktivkohle-Schüttungen unter praxisnahen Bedingungen müssen zunächst die relevanten Parameter bezüglich Adsorptionsgleichgewicht und Adsorptionskinetik bekannt sein.

### Adsorptionsgleichgewicht

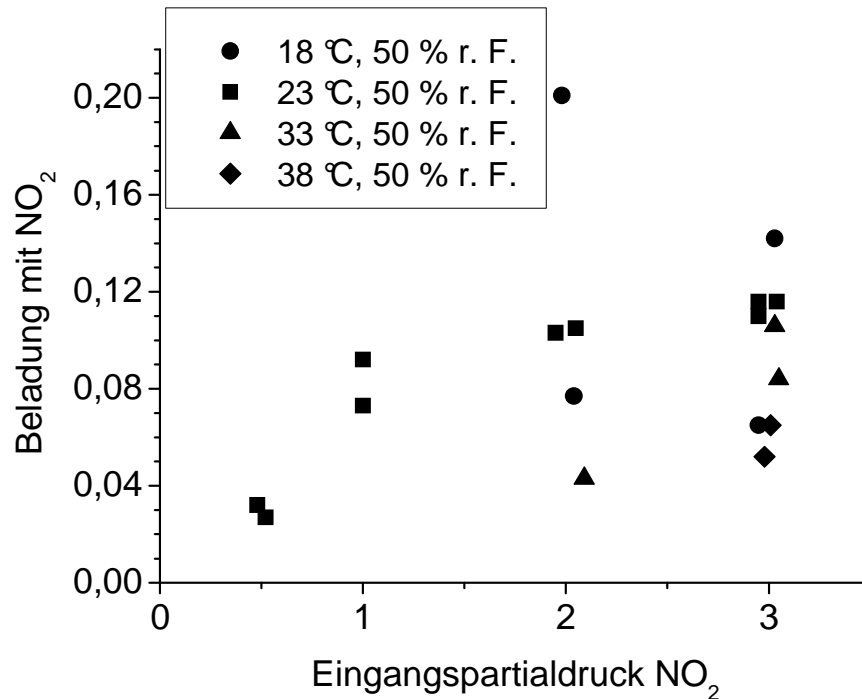
Das Gleichgewicht eines Adsorptionssystems wird in der Regel durch Adsorptionsisothermen beschrieben. Sie geben für eine bestimmte Temperatur den Zusammenhang zwischen der adsorbierten Masse und der Konzentration des zu adsorbierenden Stoffes in der Gasphase an. Die adsorbierte Masse wird z. B. als Beladung der eingesetzten Aktivkohle angegeben, statt der Konzentration wird häufig der Partialdruck der

jeweiligen Komponente in der Gasphase verwendet. Es existieren viele Isothermen-Modelle, die den Zusammenhang zwischen Beladung und Gasphasenkonzentration des Adsorptivs mathematisch beschreiben. Mehrkomponenten-Adsorptionssysteme, wie das betrachtete aus Stickstoffdioxid und Wasserdampf, weisen einen zusätzlichen Freiheitsgrad auf. Das Vorgehen ist folgendes: Es werden experimentell Isothermenwerte ermittelt, daran werden geeignet erscheinende Isothermengleichungen angepasst und ihre jeweiligen Parameter bestimmt.

Die Isothermenwerte werden in diesem Fall mit der Strömungs- oder Festbettmethode bestimmt. Das Gemisch bekannter Zusammensetzung (Gaskomponenten:  $\text{NO}_2$  und Wasserdampf, inertes Trägergas: Luft) strömt durch den Festbettadsorber. Die Konzentrationen der relevanten Gase werden vor und hinter dem Festbett gemessen und aufgezeichnet. Wenn die Konzentration des relevanten Schadstoffes hinter der Aktivkohleschicht dem Wert der Eingangskonzentration entspricht, ist der Gleichgewichtszustand erreicht. Über Massenbilanzen und Berücksichtigung der Zeit wird dann die adsorbierte Masse berechnet. Der Bezug dieses Wertes auf die eingesetzte Aktivkohlemasse führt zu einem Wertepaar der Adsorptionsisothermen.

Bei den durchgeführten Versuchen wurde jedoch selbst nach Versuchszeiten von ca. 8 h Stunden das Gleichgewicht bei 23 °C und 70 % relativer Luftfeuchte und einer Eingangskonzentration von 30 ppm Stickstoffdioxid nicht erreicht. Zur Ermittlung der theoretisch adsorbierten Masse bei den einzelnen Versuchen wurde die Versuchsdauer bis zum Erreichen eines stationären Zustandes näherungsweise bestimmt durch lineare Extrapolation der Durchbruchkurven von  $\text{NO}_x$ . Anschließend wurde mit einem linearen Anstieg des  $\text{NO}_2$ -Durchbruchs die theoretisch adsorbierte Masse bis zu diesem Zeitpunkt berechnet.

Die so aus den Versuchen ermittelten Isothermenwerte bei 23 °C und variierender relativer Luftfeuchte zeigte bereits Abb. I-11. Abb. I-13 zeigt die bei 50 % relativer Luftfeuchte ermittelten Werte bei 18 °C, 23 °C und 33 °C. Aufgetragen ist erneut die Beladung der Aktivkohle über dem Partialdruck von Stickstoffdioxid in der Gasphase.



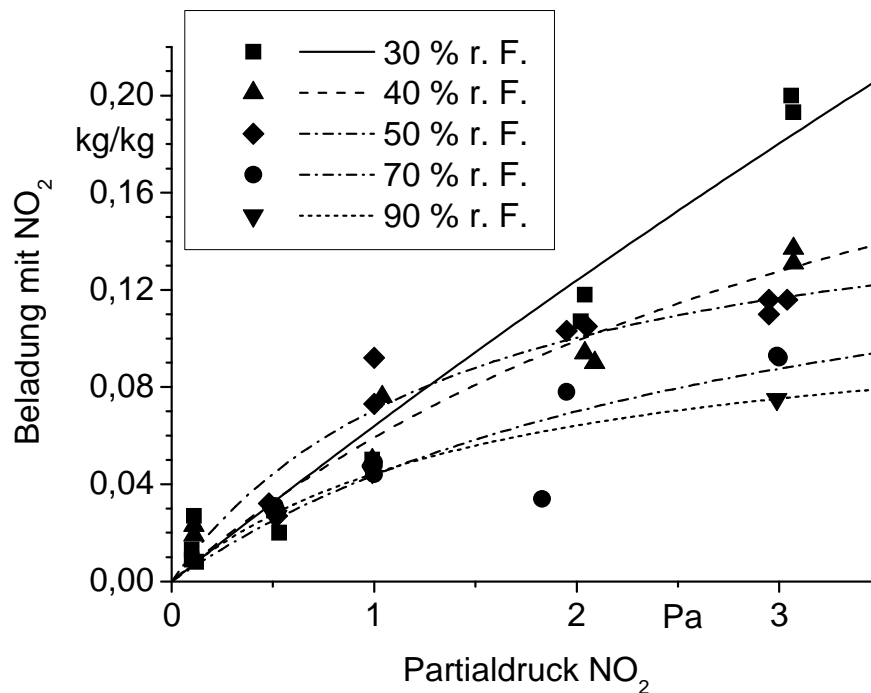
**Abb. I-13:** Experimentell ermittelte Isothermenwerte von Stickstoffdioxid und 50 % relativer Luftfeuchte bei Temperaturen von 18 °C, 23 °C und 33 °C

Zur mathematischen Beschreibung der Isothermen von Stickstoffdioxid wurde wie bereits im Vorläuferprojekt vorgegangen. Es wurde eine Einzelisotherme zur Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichtes verwendet, jedoch anders als bei n-Butan und Toluol keine, die auf der Potentialtheorie beruht, sondern die Langmuir-Isotherme

$$\frac{X}{X_{\text{mon}}} = \frac{b_L \cdot p}{1 + b_L p} \quad \text{Gl. I-1}$$

Darin ist für diese Anwendung  $X$  die Beladung der Aktivkohle mit Stickstoffdioxid,  $X_{\text{mon}}$  die Beladung bei monomolekularer Belegung der zur Verfügung stehenden Adsorptionsfläche,  $b_L$  die Langmuir-Konstante und  $p$  der Partialdruck von  $\text{NO}_2$  in der Gasphase.

Die durch Korrelation mit den experimentell ermittelten Isothermenwerten gewonnenen Langmuir-Isothermen sind in Abb. I-14 dargestellt. Dabei ist die Beladung der Aktivkohle über dem Partialdruck von Stickstoffdioxid in der Gasphase aufgetragen. Die Korrelation ist zufriedenstellend.



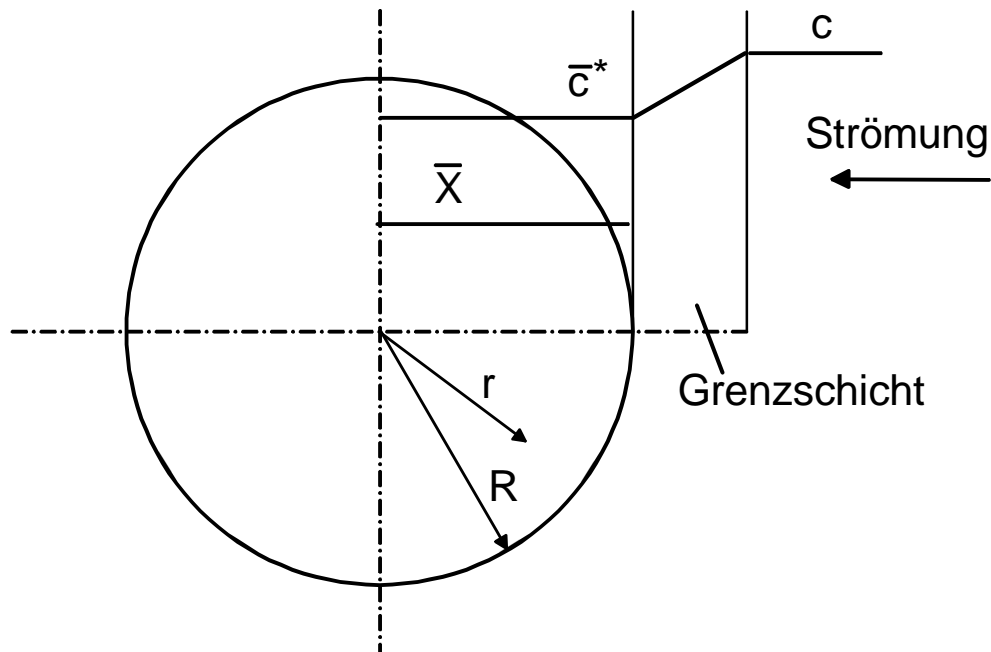
**Abb. I-14:** Isothermen von Stickstoffdioxid bei 23 °C und variierender Feuchte – Messwerte und korrelierte Langmuir-Gleichungen

### Kinetik

Als Grundlage für die Untersuchungen zur Adsorptionskinetik dienen die experimentell ermittelten Durchbruchkurven. Als geeignetes Modell zur Beschreibung der Kinetik wurde wie im Vorgängerprojekt auch das Grenzschicht-Modell (Linear-Driving-Force-Modell LDF) nach Gluckauf, 1955, ausgewählt. Der Vorteil dieses Modells liegt in dem wesentlich geringeren Rechenaufwand. Ihm liegen folgende Annahmen zugrunde. Es wird eine mittlere Beladung  $\bar{X}$  über den gesamten Querschnitt des Adsorbenspartikels angenommen, die lediglich zeitabhängig und nicht ortsabhängig ist, siehe Abb. I-15. Das treibende Gefälle zum Stofftransport ist die Differenz zwischen der Konzentration  $\bar{c}^*$  des Schadgases, die zu dieser mittleren Beladung nach Isothermengleichung im Gleichgewicht steht, und der Adsorptivkonzentration  $c$  in der Anströmung der Aktivkohleschicht. Alle Transportwiderstände werden in dem pauschalen Stoffübergangskoeffizienten  $\beta_c$  zusammengefasst, so dass der adsorbierte Massenstrom  $\dot{m}_{ads}$

$$\dot{m}_{ads} = \beta_c \cdot a \cdot (c - \bar{c}^*) \quad \text{Gl. I-2}$$

lautet. Dabei gibt  $a$  die äußere Oberfläche des Adsorbens an.



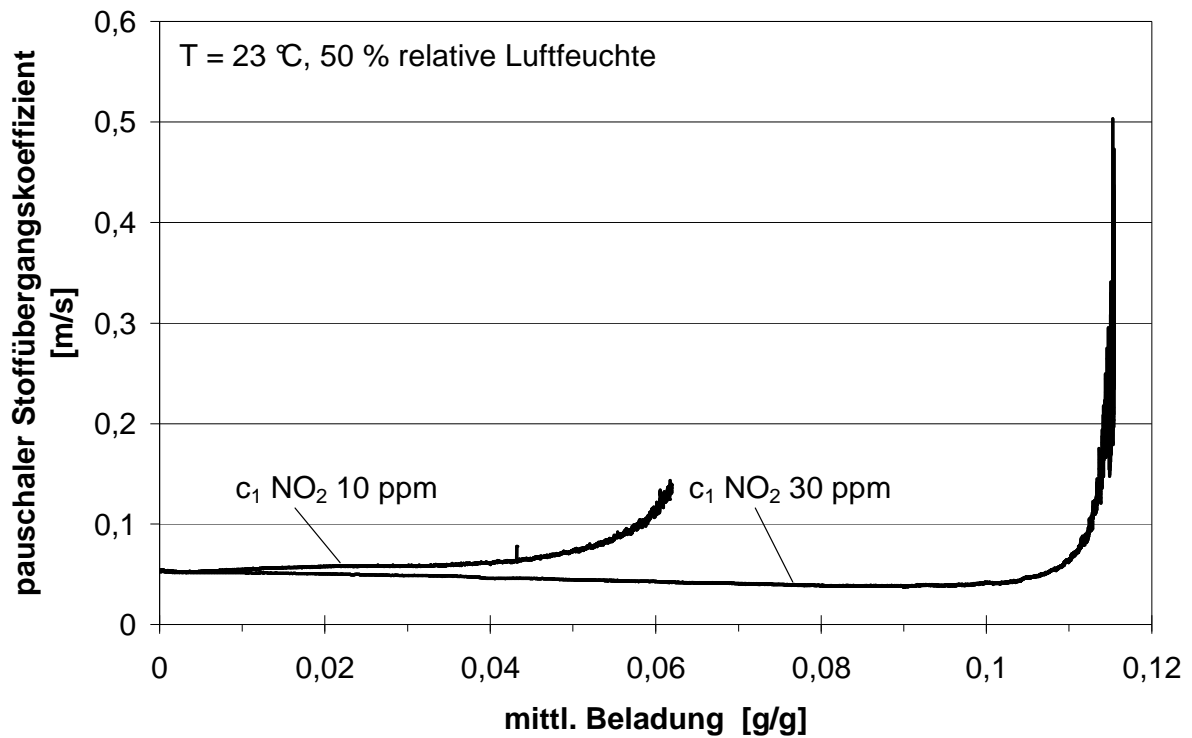
**Abb. I-15:** Beladung im Adsorbenspartikel nach dem Grenzschichtmodell

Das Grenzschichtmodell wird in der erweiterten Form nach Ripperger und Germerdonk, 1983, verwendet. Deren Erweiterung beinhaltet, dass zusätzlich die Abhängigkeit des pauschalen Stoffübergangskoeffizienten  $\beta_c$  von der mittleren Beladung berücksichtigt wird.

Die Berechnung von  $\beta_c(\bar{X})$  erfolgte mit Hilfe von Gl. I-2 in der Form

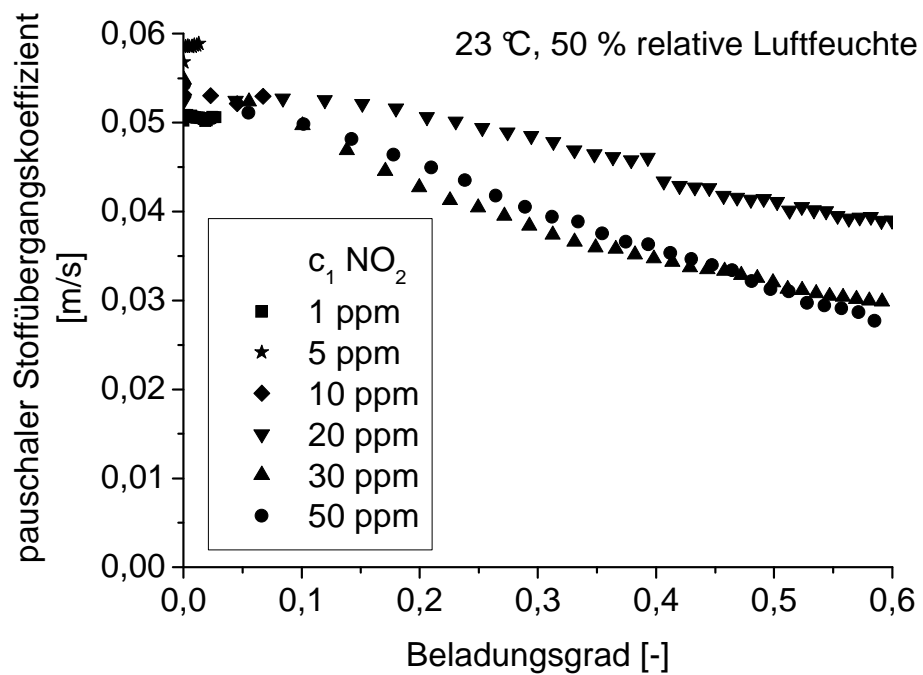
$$\beta_c(\bar{X}) = \frac{\dot{m}_{ads}}{a \cdot (c - \bar{c}^*(\bar{X}))} \quad \text{Gl. I-3}$$

und den Daten aus den Durchbruchkurven. Der Verlauf der mittleren Beladung  $\bar{X}$  wurde jeweils aus der Durchbruchkurve berechnet. Auf diese Weise wurde für alle experimentell ermittelte Durchbruchkurven  $\beta_c(\bar{X})$  bestimmt. Als Beispiel sind die Verläufe von  $\beta_c(\bar{X})$  bei 23 °C, 50 % relativer Luftfeuchte und Eingangs volumenananteilen von 10 ppm und 30 ppm Stickstoffdioxid in Abb. I-16 dargestellt. Der starke Anstieg am Versuchsende ergibt sich jeweils durch die in der Berechnungsgleichung im Nenner stehende Differenz, die das treibende Gefälle zum Stofftransport ausdrückt. Bei der weiteren Auswertung wurde die Berechnung von  $\beta_c(\bar{X})$  abgebrochen, sobald ein so gearteter Anstieg zu verzeichnen war. Bei gleicher Temperatur und relativer Luftfeuchte ist die erzielbare maximale mittlere Beladung abhängig von der Eingangskonzentration des  $\text{NO}_2$ .



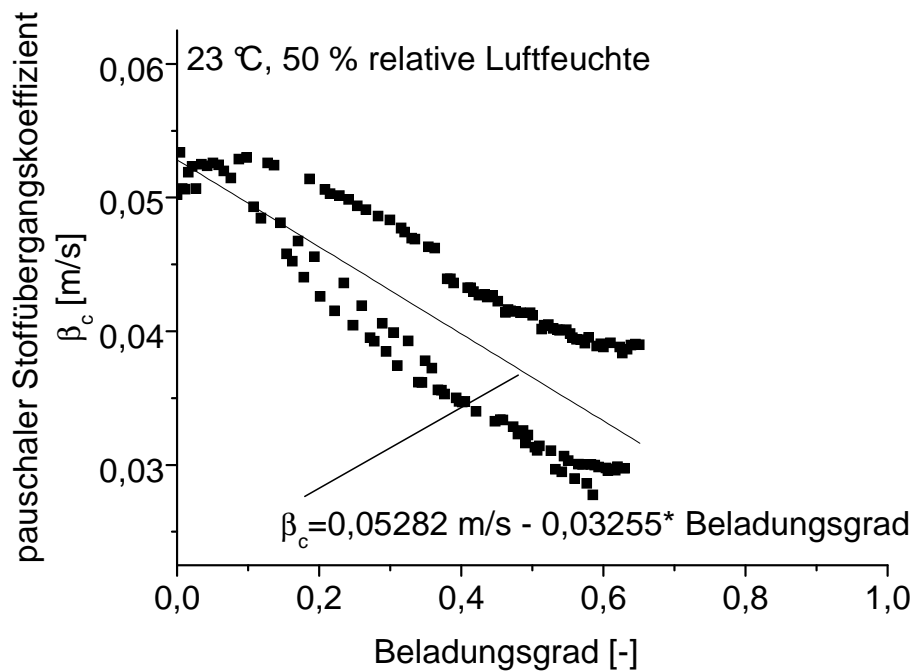
**Abb. I-16:** Pauschaler Stoffübergangskoeffizient  $\beta_C$  in Abhängigkeit von der mittleren Beladung bei verschiedenen Eingangsvolumenanteilen an  $\text{NO}_2$

Um den Verlauf von  $\beta_C$  bei verschiedenen Eingangskonzentrationen vergleichbar zu machen, wird  $\beta_C$  über dem Beladungsgrad aufgetragen. Das ist der Quotient aus mittlerer Beladung  $\bar{x}$  und maximal erreichbarer Beladung  $\bar{x}_{max}$  bei der jeweiligen Temperatur, rel. Feuchte und Eingangskonzentration.  $\bar{x}_{max}$  wird mit Hilfe der zuvor bestimmten Gleichgewichtsisothermen berechnet. Die auf diese Weise ermittelten 6 Kurvenverläufe von  $\beta_C$  bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte in Abhängigkeit vom Beladungsgrad und der Eingangskonzentration von  $\text{NO}_2$  zeigt Abb. I-17.



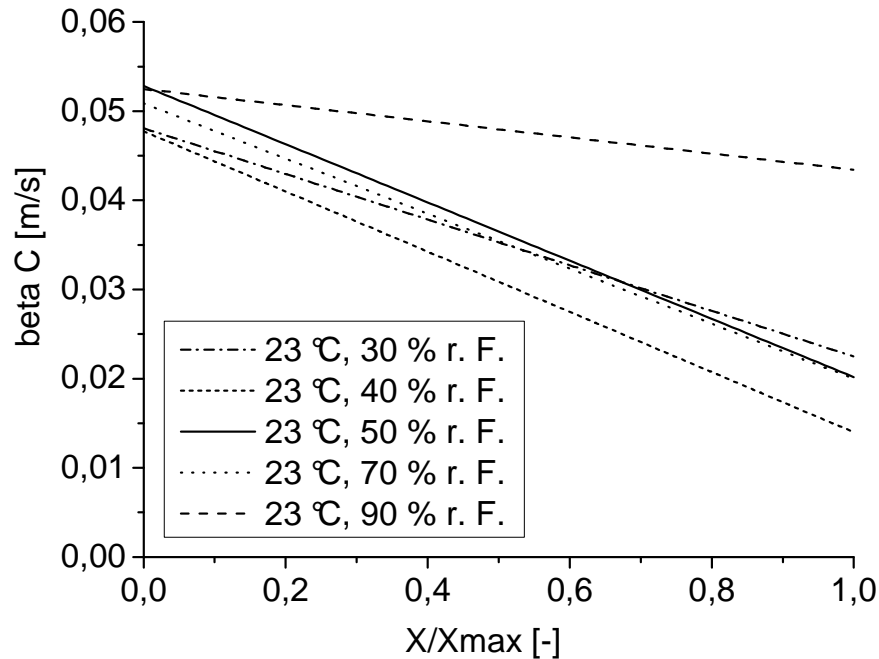
**Abb. I-17:** Pauschaler Stoffübergangskoeffizient  $\beta_C$  in Abhängigkeit vom Beladungsgrad bei verschiedenen Eingangsvolumenanteilen an  $\text{NO}_2$

Die 6 Graphen von  $\beta_C$  bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte werden gemittelt und durch eine Gerade mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate korreliert, siehe Abb. I-18. Erkennbar ist, dass die Streuung sehr hoch ist, der Determinationskoeffizient  $R^2$  beträgt nur 0,64.



**Abb. I-18:** Lineare Korrelation des pauschalen Stoffübergangskoeffizienten  $\beta_c$  in Abhängigkeit vom Beladungsgrad

Das gleiche Vorgehen bei anderen relativen Luftfeuchten führt zu den in Abb. I-19 dargestellten linearen Korrelationen der Abhängigkeit des pauschalen Stoffübergangskoeffizienten vom Beladungsgrad. Die Streuung ist aber auch hier extrem hoch, so dass keine Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte daraus geschlossen werden kann. Im Folgenden wird daher der ermittelte Zusammenhang zwischen pauschalem Stoffübergangskoeffizienten und Beladungsgrad bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte unabhängig von der vorliegenden Luftfeuchte verwendet.

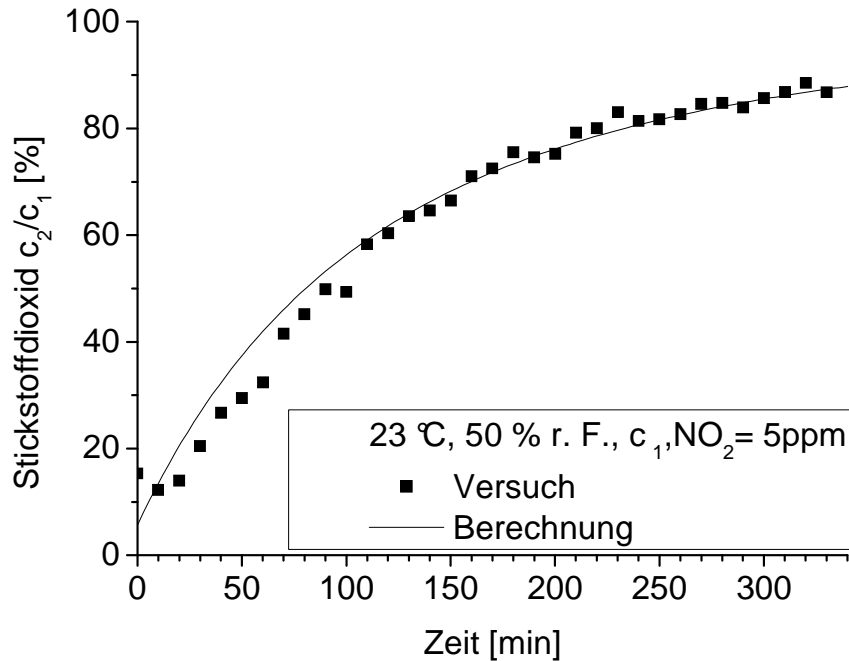


**Abb. I-19:** Lineare Korrelation des pauschalen Stoffübergangskoeffizienten  $\beta_C$  in Abhängigkeit vom Beladungsgrad bei variierender Temperatur und relativer Luftfeuchte

### Modellierung

Die in den Bereichen Adsorptionsgleichgewicht und Kinetik ermittelten Zusammenhänge werden für die mathematische Beschreibung der Adsorption von Stickstoffdioxid genutzt. Es wird ein Programm verwendet, das in Visual Basic programmiert ist und im Rahmen des Vorläuferprojektes erstellt wurde. Darin werden Adsorbensschicht und Adsorptionsprozess in gleichförmige Orts- und Zeitschritte eingeteilt. Für jedes Inkrement werden die Massenbilanzen mit Hilfe der Anfangs- und Randbedingungen in linearer Form gelöst. Die zuvor bestimmten Gleichungen zum Gleichgewicht und zur Kinetik fließen dabei direkt in die Berechnung ein.

Abb. I-20 zeigt den Vergleich von experimentell ermittelter und berechneter Durchbruchskurve von Stickstoffdioxid (Eingangsvolumenanteil 5 ppm) durch die Aktivkohleschüttung unter konstanten Umgebungsbedingungen von 23 °C, 50 % relativer Luftfeuchte. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung.



**Abb. I-20:** Vergleich berechneter und experimentell ermittelter Durchbruchskurve von Stickstoffdioxid

## 2.7 Arbeitsschritt 2.3: Untersuchung der binären Ozon/Wasserdampf-Adsorption

Zur experimentellen Aufnahme von Ozon-Durchbruchskurven wurde der in Abb. I-21 skizzierte Versuchsaufbau verwendet. Er entspricht weitgehend der in Kap. 2.5 beschriebenen Versuchsanordnung zur Aufnahme von Stickoxid-Durchbruchskurven. Die Aktivkohleschüttung ist erneut in dem Bypass-Adsorber im Prüfkanal positioniert. Da Ozon sehr reaktiv ist, wird es direkt am Prüfstand erzeugt. Hierzu wird ein Ozon-Generator verwendet, der mit einem in einem Kupferrohr befindlichen Corona-Draht arbeitet, der an ein Hochspannungsnetzteil angeschlossen ist. Transportmedium ist Pressluft, die am Draht vorbeiströmt. Die Steuerung der erzeugten Ozonmenge erfolgt über die Stromstärke des Netzteils und den Volumenstrom der Pressluft.

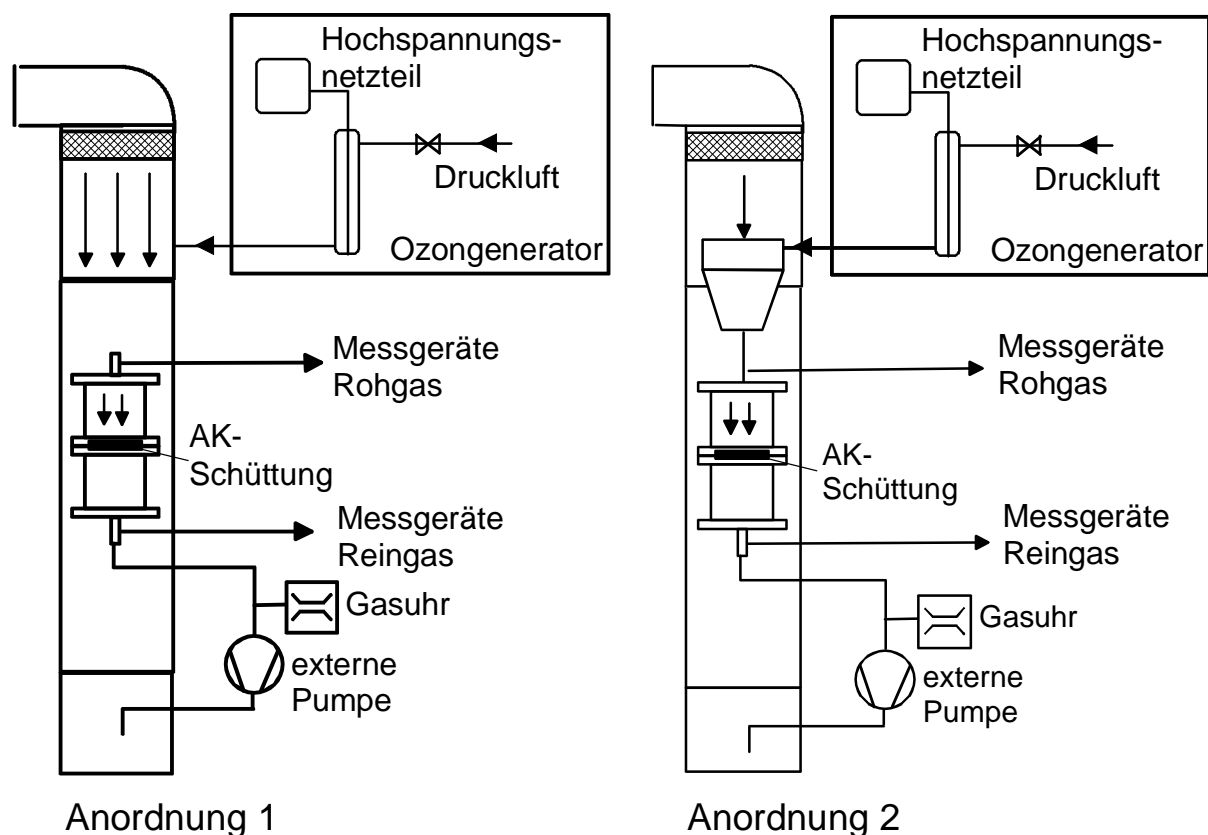
Das auf diese Weise erzeugte Ozon-Luft-Gemisch wird je nach geforderter Endkonzentration (bis  $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$  oder bis  $9000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) über zwei verschiedene Anordnungen zudosiert, siehe Abb. I-21. Entweder wird das Ozon-Luft-Gemisch über eine kurze Leitung ( $L < 0,5 \text{ m}$ ) kurz vor dem Bypass-Adsorber direkt in den Kanal dosiert (Anordnung 1) oder es wird aus dem Generator in eine im Filterprüfstand positionierte Mischkammer geleitet (Anordnung 2).

Voruntersuchungen zur Anordnung 1 haben bestätigt, dass die gleichmäßige Verteilung des Ozons über den Querschnitt trotz der kurzen Vermischungstrecke gewährleistet ist. Weiterhin wurde für beide Anordnungen überprüft und ausgeschlossen,

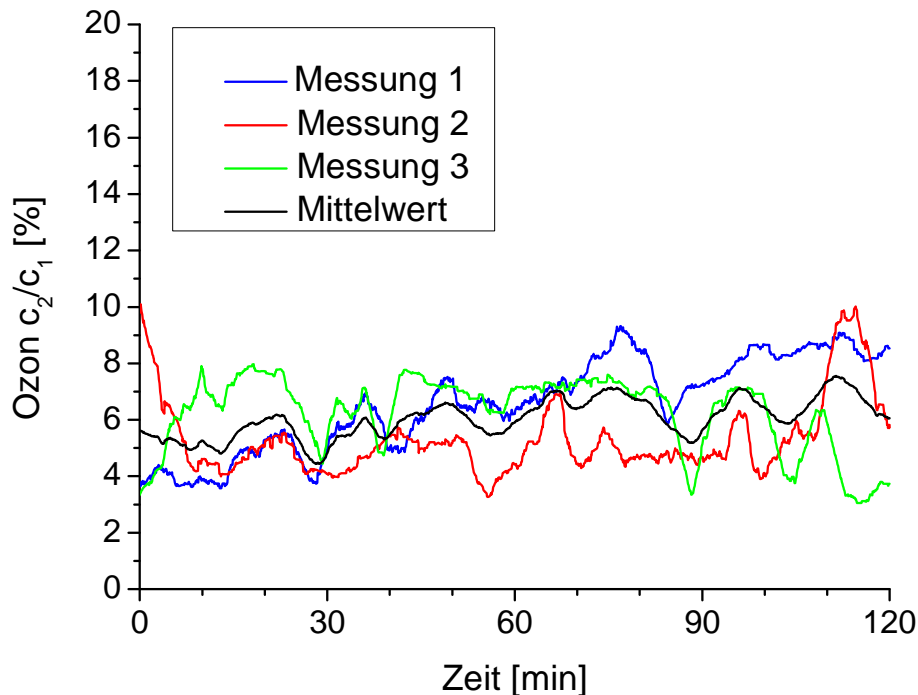
dass die Temperatur des Prüfvolumenstromes durch den Ozon-Luftstrom aus dem Generator stark beeinflusst wird.

Zur Messung der Ozon-Konzentrationen vor und hinter der Schüttung werden jeweils Probenahmenvolumenströme genommen und den Ozon-Analysatoren zugeführt. Das Messprinzip der Ozon-Analysatoren basiert auf der Abhängigkeit der UV-Absorption von der vorliegenden Ozonkonzentration. Die untere Nachweisgrenze liegt bei  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Es wurden umfangreiche Vorversuche durchgeführt, um die Rohgas-Konzentration von Ozon zu stabilisieren. Trotzdem wurde bei einer Rohgaskonzentration von  $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$  nur eine mittlere Standardabweichung von  $18,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  hinsichtlich der Dosierkonstanz erreicht. Der Vergleich der dazu gehörenden Durchbruchskurven und des Mittelwertes zeigt, dass sich der Fehler fortsetzt, siehe Abb. I-22. Die mittlere prozentuale Standardabweichung der Durchbruchskurven beträgt 77 %. Bei Konzentrationen von  $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$  liegt die mittlere prozentuale Standardabweichung der Durchbruchskurven bei 57 % und bei  $8000 \mu\text{g}/\text{m}^3$  bei 6,7 %. In den folgenden Diagrammen werden, sofern mehrere Versuche bei gleichen Bedingungen durchgeführt wurden, jeweils die gemittelten Kurven dargestellt



**Abb. I-21:** Skizze Filterprüfstand mit Ozonерzeugung, -dosierung und Messtechnik



**Abb. I-22:** Ozondurchbruchskurven ( $c_1 = 120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $23^\circ\text{C}$ , 50 % rel. Feuchte)

Die folgenden Versuchsparameter bei der Aufnahme der Ozondurchbruchskurven waren dieselben wie bei den Untersuchungen zur Stickoxid-Adsorption: Art und Menge der eingesetzten Aktivkohle, Anströmgeschwindigkeit der Schüttung, Temperaturbereich, Feuchtebereich.

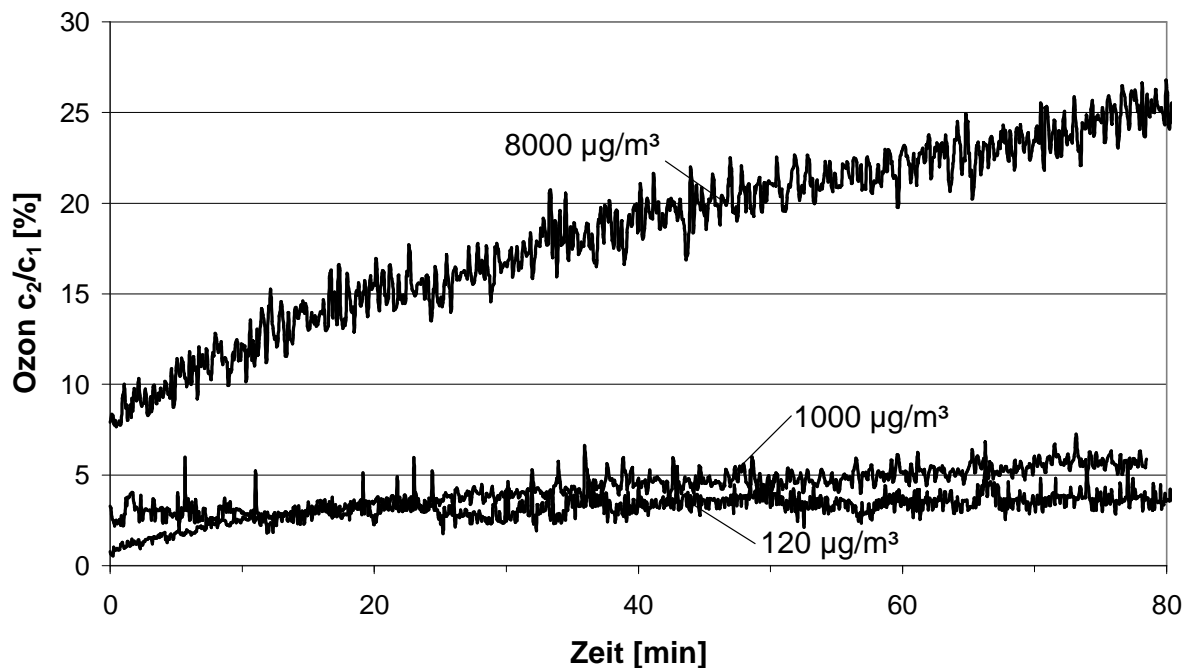
Der untersuchte Konzentrationsbereich lag zwischen  $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$  und  $8000 \mu\text{g}/\text{m}^3$  Ozon. Zum einen sollten umweltrelevante Konzentrationen untersucht werden. Diese liegen zwischen 120 und  $280 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Der langfristige Maximalwert, unter dem laut 33. BimSchV keine gesundheitliche Gefährdung des Menschen zu erwarten ist, liegt bei  $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Ab  $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$  wird von einem erheblichen Risiko der Gesundheitsgefährdung für die Bevölkerung ausgegangen und die Bevölkerung wird dementsprechend gewarnt. Weil aber die beobachteten Effekte bei diesen Konzentrationen gering waren, wurden zusätzlich Versuche mit höheren Ozon-Konzentrationen bis  $8000 \mu\text{g}/\text{m}^3$  durchgeführt.

Eine Übersicht über die durchgeführten Versuche zeigt Tabelle I-2.

**Tab. I-2:** Versuche zur Ozonadsorption an Aktivkohle

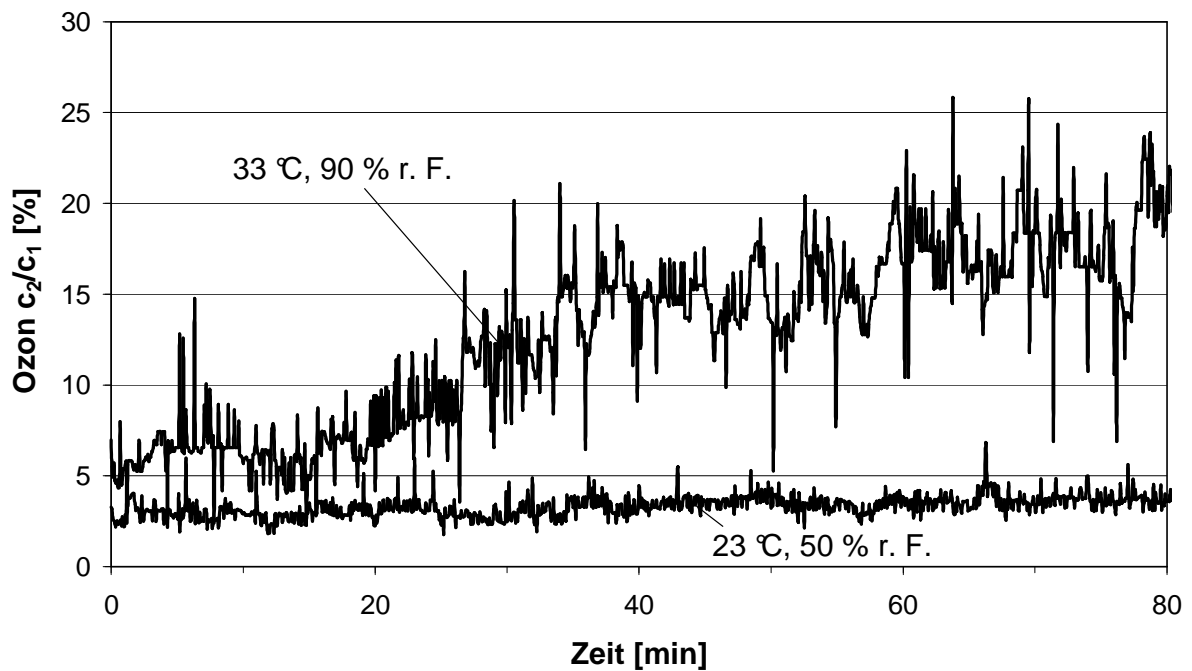
		Versuchsbezeichnung		
T	rel. Feuchte	Rohgaskonzentration Ozon		
°C	%	120 µg/m³	1000 µg/m³	8000 µg/m³
23	50	O_120_T23_F50_a	O_1000_T23_F50_a	O_8000_T23_F50_a
		O_120_T23_F50_b	O_1000_T23_F50_b	O_8000_T23_F50_b
		O_120_T23_F50_c	O_1000_T23_F50_c	
		O_120_T23_F50_d	O_1000_T23_F50_d	
		O_120_T23_F50_e	O_1000_T23_F50_e	
		O_120_T23_F50_f		
		O_120_T23_F50_g		
		O_120_T23_F50_h		
33	90	O_120_T33_F90_a		O_8000_T33_F90_a
		O_120_T33_F90_b		O_8000_T33_F90_b
		O_120_T33_F90_c		
		O_120_T33_F90_d		

Die Versuchsergebnisse belegen, dass Ozon an Aktivkohle gut abgeschieden wird. Als Beispiel sind in Abb. I-23 die Durchbruchkurven von Ozon bei Eingangskonzentrationen von 120 µg/m³ / 1000 µg/m³ / 8000 µg/m³, 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte dargestellt. Die Durchbruchkurve beschreibt die Abhängigkeit des Verhältnisses der Konzentrationen hinter der Schüttung ( $c_2$ ) zu der davor ( $c_1$ ) von der Zeit. Zu erkennen ist bei 120 µg/m³ Eingangskonzentration ein konstanter Durchbruch von ca. 3 %. Die Steigerung der Eingangskonzentration auf 1000 µg/m³, führt nur zu einem geringfügig höheren Durchbruch mit einem leicht ansteigenden Verlauf. Erst die weitere Steigerung der Eingangskonzentration auf 8000 µg/m³ führt zu einem erkennbar höheren Durchbruch, der jedoch auch nur ca. 25 % beträgt. Die Schwankungen im Kurvenverlauf sind wie bereits beschrieben hauptsächlich der Ozondosierung zuzuschreiben. Die Corona-Entladung führt nicht zu gleichmäßiger Ozonerzeugung. Versuche, die Eingangskonzentration von Ozon mit Hilfe eines Puffervolumens zu stabilisieren, führten zu keiner Verbesserung.

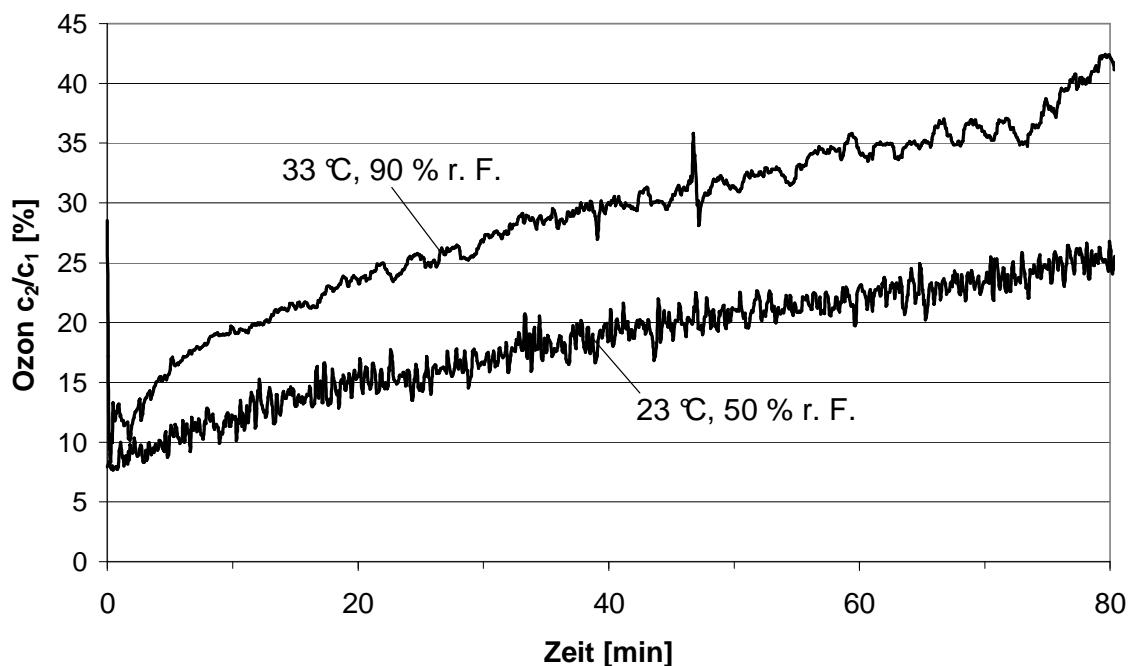


**Abb. I-23:** Vergleich der Durchbruchkurven von Ozon bei Eingangskonzentrationen von 120 bis 8000 µg/m³ (T = 23 °C, 50 % r. F.)

Der Einfluss der relativen Luftfeuchte und der Temperatur auf die Ozonadsorption wurde untersucht, indem sowohl die Temperatur (von 23 °C auf 33 °C) als auch die relative Luftfeuchte (von 50 % auf 90 %) erhöht wurden. Die gleichzeitige Veränderung von 2 Versuchsparametern wurde gewählt, um deutlichere Effekte zu erhalten. Die Abbn. I-24 und I-25 zeigen die Durchbruchkurven von Ozon bei Eingangskonzentrationen von 120 µg/m³ und 8000 µg/m³ jeweils bei 23 °C/50 % rel. Luftfeuchte und 33 °C/90 % rel. Luftfeuchte. Für beide Eingangskonzentrationen steigt der Durchbruch bei Erhöhung von Temperatur und relativer Luftfeuchte deutlich, wobei der Einfluss auf den Durchbruch bei geringerer Eingangskonzentration ausgeprägter ist. Aber selbst bei 8000 µg/m³ Ozon vor der Schüttung und ungünstigen Umgebungsbedingungen wird nach 80 min nur ein Durchbruch von 40 % erreicht.



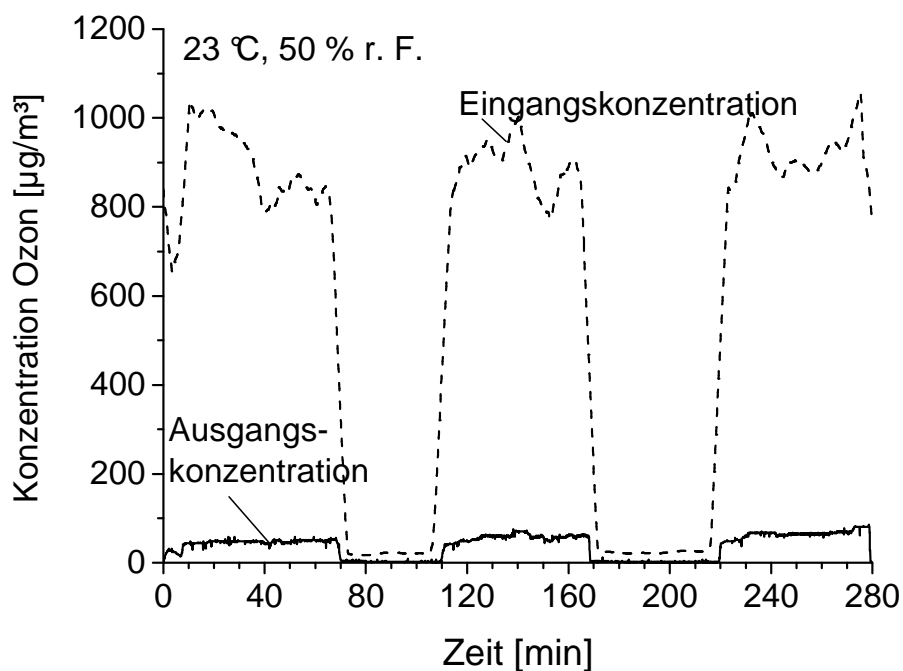
**Abb. I-24:** Vergleich der Durchbruchkurven von Ozon bei 23 °C , 50 % rel. Luftfeuchte und bei 33 °C, 90 % rel. Luftfeuchte,  $c_1 = 120 \mu\text{g}/\text{m}^3$



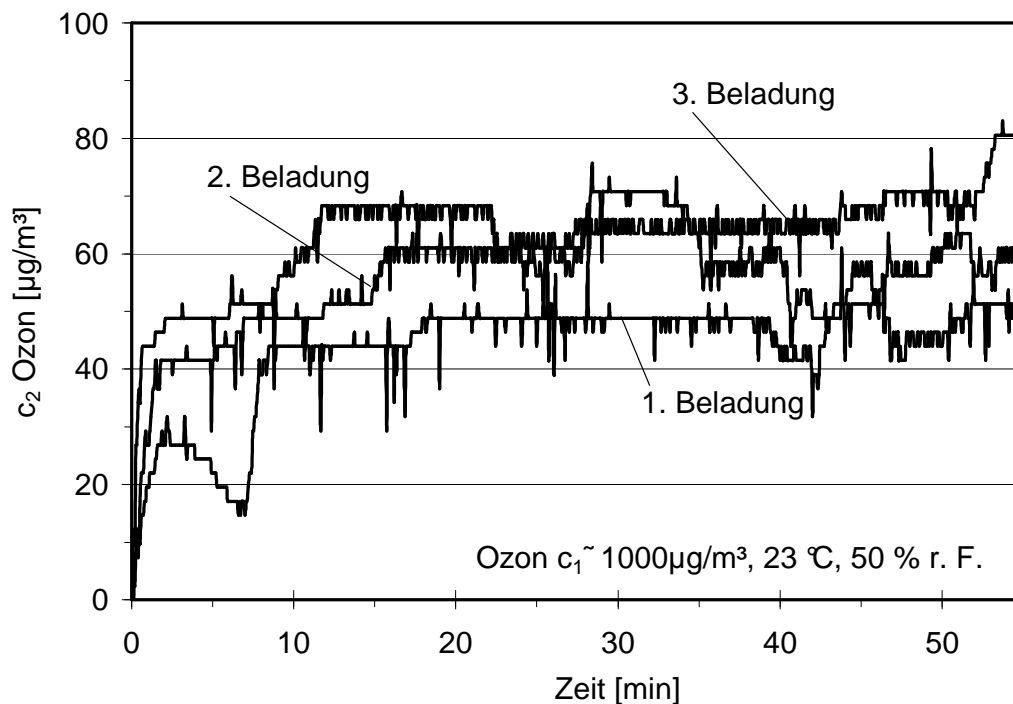
**Abb. I-25:** Vergleich der Durchbruchkurven von Ozon bei 23 °C , 50 % rel. Luftfeuchte und bei 33 °C, 90 % rel. Luftfeuchte,  $c_1 = 8000 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Neben dem Einfluss der Umgebungsbedingungen wurde auch untersucht, wie sich eine mehrfache Beladung der Aktivkohle mit Ozon mit Ruhezeiten dazwischen auf das Abscheideverhalten auswirkt. Dazu wurde mit einer Ozon-Eingangskonzentration von

1000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte gearbeitet. Die mehrfache Beladung wurde folgendermaßen durchgeführt. Zunächst wurde ca. eine Stunde lang Ozon dosiert. Dann wurde die Dosierung für ca. eine halbe Stunde lang eingestellt. Die Schüttung wurde in dieser Zeit von dem konditionierten Luftvolumenstrom durchströmt. Dieser Vorgang wurde noch zwei weitere Male wiederholt. Zur Verdeutlichung des Versuchsablaufes zeigt Abb. I-26 den Verlauf der Konzentrationen vor und hinter der Schüttung in Abhängigkeit von der Versuchszeit. In Abb. I-27 ist der Konzentrationsverlauf hinter der Schüttung in Abhängigkeit von der Zeit während der drei Beladungszyklen aufgetragen. Unter Berücksichtigung der Schwankungen bei der Ozondosierung und dem geringen absoluten Ozondurchbruch im Verhältnis zur Eingangskonzentration ist festzustellen, dass die dreimalige Beladung mit zwischenzeitlichen Ruhezeiten zu keiner merkbaren Veränderung im Durchbruchverhalten führt.



**Abb. I-26:** Einfluss mehrfacher Beladung auf den Ozon-Durchbruch, Versuchsablauf



**Abb. I-27:** Einfluss mehrfacher Beladung auf die Ozon-Konzentration hinter der Schüttung

Die experimentellen Arbeiten während des Projektes haben gezeigt, dass die Abscheidung von Ozon an Aktivkohle bei umweltrelevanten Konzentrationen in Dünnschichtfiltern so leistungsfähig ist, dass hier ein für die Vermarktung von Kfz-Innenraumfiltern belastbarer Aspekt vorliegt. Die theoretische Beschreibung der Ozonadsorption wurde zugunsten weiterer experimenteller Untersuchungen zur Mehrkomponenten-Adsorption durch Beschluss in der zweiten Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses gestrichen.

## 2.8 Arbeitsschritt 3.1: Mehrkomponenten-Auswahl

Zur Mehrkomponenten-Adsorption wurden zunächst die 2 Stoffgemische Stickstoffdioxid/ Ozon/ Wasserdampf und n-Butan/ Ozon/ Wasserdampf ausgewählt. Wasserdampf war als Komponente vorgegeben, weil bei der Kfz-Innenraumfiltration und auch normaler Raumlufffiltration der Luftstrom immer Wasserdampf enthält. Ozon als zweite Komponente wurde ausgewählt, weil es ein reaktiver Stoff ist, der unter Umständen mit anderen Komponenten in Wechselwirkung tritt und der eine hohe Umweltrelevanz besitzt. Ein weiterer Grund für die Auswahl von Ozon war, dass der Einsatz von Ozon zur Entkeimung von Filtern zunehmend im Gespräch ist. Die Entscheidung für Stickstoffdioxid und n-Butan als dritte Komponente wurde getroffen, weil sie jeweils einen organischen und einen anorganischen Stoff repräsentieren und durch die vorangegangenen Untersuchungen ihr Verhalten bei der binären Adsorption mit Wasserdampf bekannt ist. Als weiteres Mehrkomponenten-System wurde das Gemisch aus Toluol/ Ozon/ Wasserdampf in die Untersuchungen miteinbezogen. Die Aufstockung

bei diesem Arbeitsschritt wurde möglich durch den Verzicht auf die Modellierung der Ozonabscheidung. Die Auswahl von Toluol als zweiten organischen Stoff erfolgte, weil sich das Verhalten des aromatischen Toluols mit dem charakteristischen  $\pi$ -Elektronensextett von dem des unverzweigten, unpolaren n-Butans bei der Adsorption deutlich unterscheidet, was die Ergebnisse der Vorläuferprojektes unterstrichen. Die Adsorptions-Daten von Toluol in der binären Mischung mit Wasserdampf lagen dadurch ebenfalls vor.

## **2.9 Arbeitsschritt 3.2: Experimentelle Aufnahme von Mehrkomponenten-Durchbruchskurven und Ergebnisse**

Die Versuche zur Mehrkomponenten-Adsorption wurden bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte durchgeführt. Anströmgeschwindigkeit und eingesetzte Aktivkohlemasse wurden wie in den vorangegangenen Versuchen beibehalten. Folgende Eingangsvolumenanteile wurden ausgewählt:

- Stickstoffdioxid 1 und 10 ppm,
- n-Butan 4 und 20 ppm,
- Toluol 8 ppm.

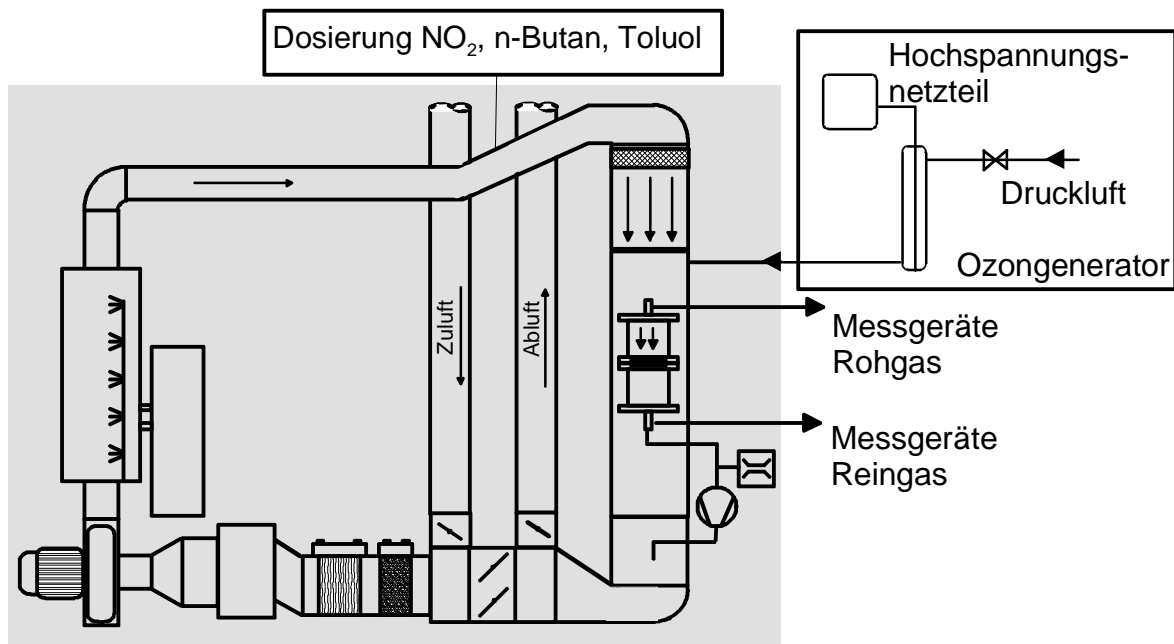
Diese Werte liegen unterhalb der in DIN 71460, Teil 2, vorgegebenen Volumenanteile bei Filtertests, jedoch deutlich oberhalb von Immissionswerten. Die Ozon-Konzentration wurde von 120  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  bis hin zu stark überhöhten Werten von 8000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  variiert.

Für alle 3 Mehrkomponenten-Systeme wurden Durchbruchskurven bei variierender Ozon-Konzentration aufgenommen. Aufgezeichnet wurden jeweils die Konzentrationen der Leitkomponenten n-Butan, Toluol oder Stickstoffdioxid sowie die von Ozon. Für das System n-Butan/Ozon/Wasserdampf wurde neben der gleichzeitigen Beaufschlagung der Aktivkohle mit n-Butan und Ozon in feuchter Luft eine weitere Prozessvariante durchgeführt. Die Aktivkohle wurde 1 Stunde lang bei den gegebenen Bedingungen mit Ozon vorbehandelt. Anschließend erfolgte die Beaufschlagung mit der binären Mischung aus n-Butan und feuchter Luft. Der Hintergrund, der zu dieser Vorgehensweise führte war folgender. In der Literatur wurde von einer Veränderung der Porenstruktur und damit der Adsorptionscharakteristik durch die Ozonvorbehandlung berichtet (Chiang et al., 2002, Chiang et al., 1995, Kingsley und Davidson, 2006).

Alle Experimente wurden an dem in Kap. 2.7 vorgestellten Filterprüfstand durchgeführt, siehe Abb. I-28. Die Zudosierung von Ozon erfolgte wie in Kap. 2.9 beschrieben. Stickstoffdioxid und n-Butan werden über Massenflussregler dosiert. Die Flasche und die Zudosierung von Stickstoffdioxid sind wie in Kap. 2.7 beschrieben beheizt. Da Toluol bei Raumtemperaturen flüssig vorliegt, wird es mit Druckluft zerstäubt, verdampft und dann dem Filterprüfstand zudosiert.

Vor und hinter der Aktivkohleschüttung werden Probenahme-Volumenströme genommen und den Messgeräten zugeführt. Die Bestimmung des Anteils des organischen Kohlenstoffs erfolgt mit Flammenionisationsdetektoren (FID), deren untere Nachweis-

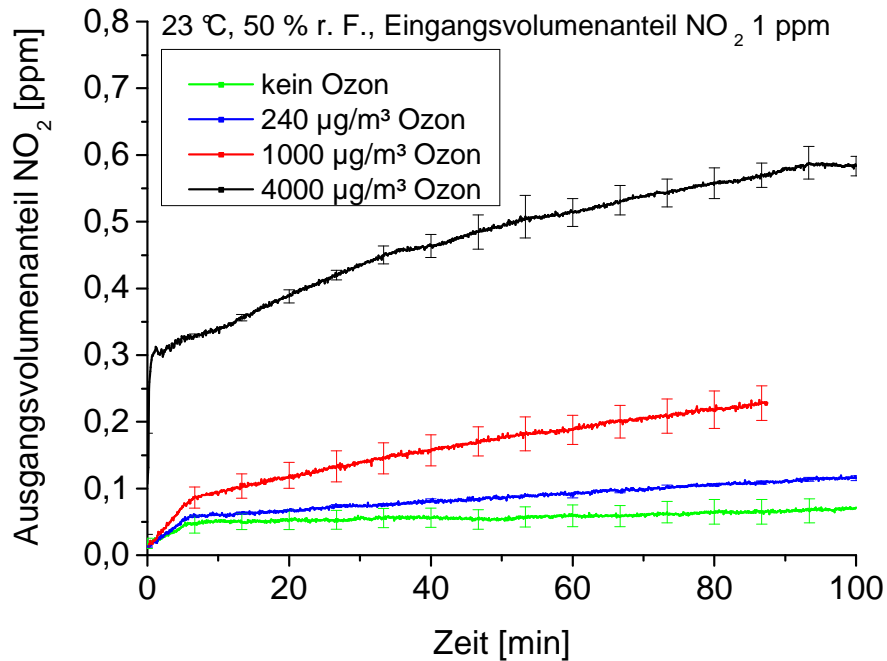
grenze ca. 0,3 ppm beträgt. Zur Messung der Stickoxide werden die in Kap. 2.5 beschriebenen Analysatoren verwendet, deren untere Nachweisgrenze unterhalb von 0,5 ppb liegt. Zur Messung von Ozon werden die in Kap. 2.7 vorgestellten Analysatoren mit einer unteren Nachweisgrenze von ca. 2 µg/m³ eingesetzt.



**Abb. I-28:** Versuchsaufbau für die Mehrkomponenten-Adsorption

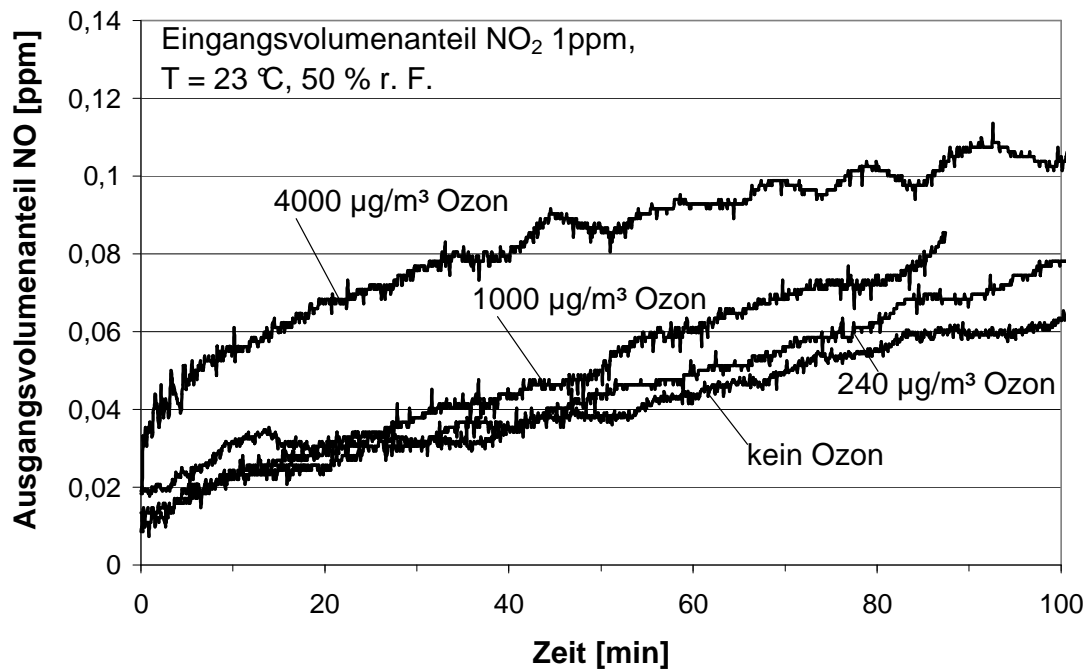
#### Ergebnisse zur Adsorption von Stickstoffdioxid-Ozon-Wasserdampf

Bei gleichzeitiger Dosierung von 10 ppm NO<sub>2</sub> und 240 µg/m³ Ozon konnte kein Einfluss des Ozons auf die Durchbruchkurve von NO<sub>2</sub> festgestellt werden. Erst nach Verringerung des NO<sub>2</sub>-Volumenanteils auf 1 ppm war ein Einfluss des Ozons auf den Stickstoffdioxid-Durchbruch festzustellen. In Abb. I-29 sind Durchbruchkurven von Stickstoffdioxid als Einzelkomponente und bei ansteigenden Konzentrationen von Ozon bis 4000 µg/m³ dargestellt. Es handelt sich jeweils um gemittelte Kurven, die Streuung der Versuchswerte wird durch die Fehlerbalken angezeigt. Die gleichzeitige Anwesenheit von 240 µg/m³ Ozon hat auf den Durchbruch von Stickstoffdioxid im Versuchsverlauf einen geringen Einfluss. Höhere Ozonkonzentrationen führen dagegen zu deutlich schnelleren Durchbrüchen.



**Abb. I-29:** Durchbruchkurven von Stickstoffdioxid bei verschiedenen Ozonkonzentrationen

In Abb. I-30 wird der Einfluss von Ozon auf die katalytische Reduktion von NO<sub>2</sub> zu NO gezeigt; dargestellt ist der hinter der Aktivkohle-Schüttung gemessene Volumenanteil von NO in Abhängigkeit von Zeit und Ozonkonzentration. Bis zu einer Ozonkonzentration von 1000 µg/m<sup>3</sup> ist kein Einfluss des Ozons auf den NO-Durchbruch zu erkennen. Bei Anwesenheit von 4000 µg/m<sup>3</sup> Ozon jedoch ist nahezu eine Verdopplung der erzeugten NO-Menge festzustellen.



**Abb. I-30:** Stickstoffmonoxidkonzentrationen hinter der Schüttung bei verschiedenen Ozonkonzentrationen

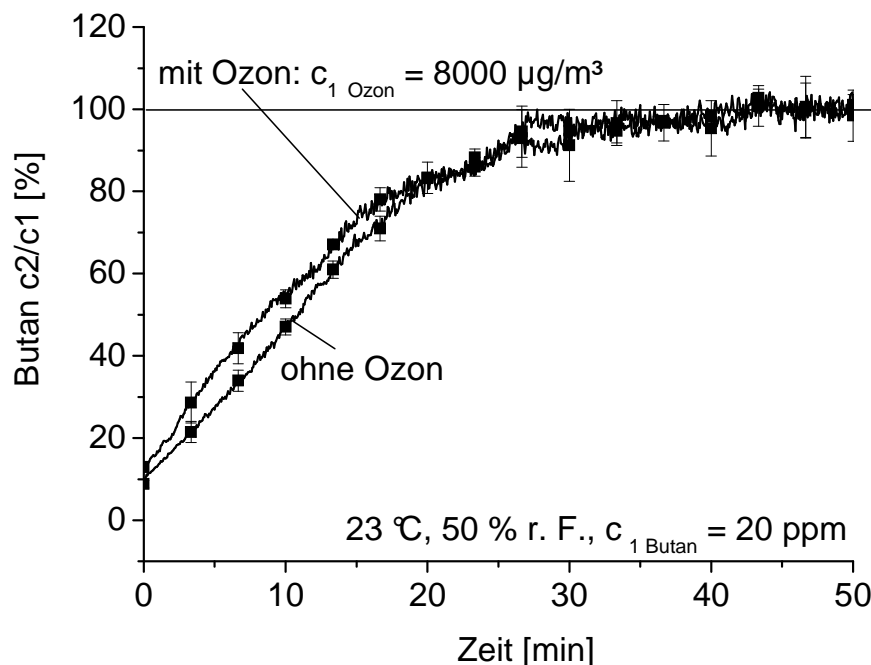
Um mehr Informationen über die Wechselwirkungen zwischen Ozon und der Aktivkohle zu erhalten, wurden Untersuchungen mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) an Aktivkohle-Proben durchgeführt, die mit Luft und zweierlei Ozon-Luft-Gemischen (Ozonkonzentration  $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$  und  $8000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) bei  $23^\circ\text{C}$  und 50 % vorbehandelt wurden. Darüber hinaus erfolgte eine Analyse des Porenvolumens durch Stickstoff-Adsorption. Das Ergebnis beider Methoden war, dass die Vorbehandlung der Aktivkohle mit den verwendeten Ozon-Luft-Gemischen, zu keiner Veränderung der Porenstruktur führt. Das Porenvolumen betrug bei allen Proben ca.  $0,43 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Die Vorbereitung der Proben zur Analyse durch Stickstoff-Adsorption lieferte jedoch folgendes Ergebnis. Beim Ausheizen der Proben im Vakuum bei  $200^\circ\text{C}$  über Nacht zur Vorbereitung der Stickstoff-Adsorption wurde bei steigender Ozon-Konzentration ein steigender Gewichtsverlust ( $0 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{ O}_3$ : 9,32 %,  $120 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{ O}_3$ : 10,2 %,  $8000 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{ O}_3$ : 15,9 %) festgestellt. Das weist darauf hin, dass der Kontakt mit Ozon zur Bildung polarer funktionaler Gruppen auf der inneren Oberfläche der Aktivkohle führt. Unterstützt wird dieses Ergebnis durch Chiang et al., 2002, und Kingsley und Davidson, 2006. Sie berichten darüber hinaus über eine Vergrößerung, was vermutlich auf höhere Ozonkonzentrationen oder längere Vorbehandlungszeiten zurückzuführen ist.

Das Durchbruchverhalten von  $\text{NO}_2$  und NO bei steigender Ozonkonzentration wird mit dem vorgestellten Ergebnis zur Wechselwirkung von Ozon mit Aktivkohle so erklärt: Durch die höhere Anzahl von polaren Gruppen wird die Aktivkohle-Oberfläche hydrophiler. Dadurch werden mehr Wassermoleküle angelagert, die Anzahl der Adsorptionsplätze für  $\text{NO}_2$  sinkt und es kommt zu einem stärkeren  $\text{NO}_2$ -Durchbruch.

Eine Analyse des Adsorbates war nicht möglich, da bei dem Trennprozess von Adsorbat und Aktivkohle zwangsläufig Reaktionen und Stoffumsetzungen stattfinden, welche die anschließende Analyse wertlos machen.

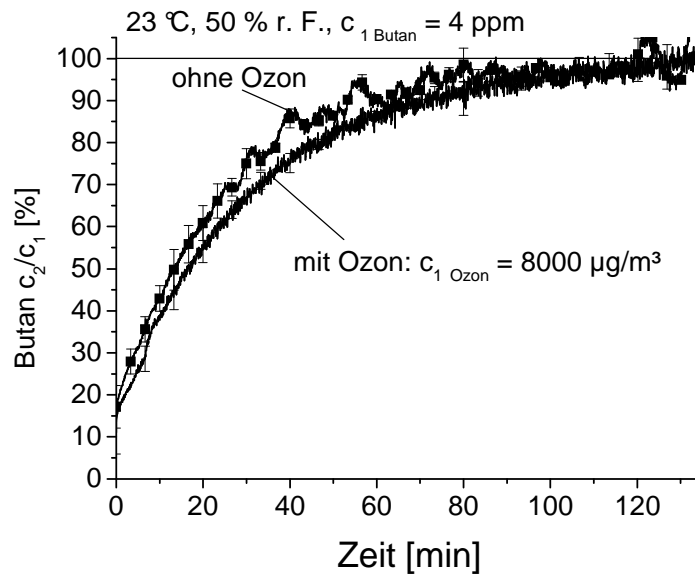
#### Ergebnisse zur Adsorption von n-Butan-Ozon-Wasserdampf

In einer ersten Versuchsreihe wurde Butan mit Rohgas-Volumenanteilen von 20 ppm gleichzeitig mit  $8000 \mu\text{g}/\text{m}^3$  Ozon dosiert. Die gemittelten Durchbruchskurven von Butan bei 20 ppm Rohgas-Volumenanteil mit und ohne Anwesenheit von Ozon sind in Abb. I-31 dargestellt. Die Fehlerbalken zeigen die Streuung der Einzelmesswerte an. Lediglich im Bereich des Anfangsdurchbruchs bis zu einem Durchbruch von ca. 70 % ist überhaupt ein geringer Unterschied des Durchbruchverhaltens von n-Butan bei Anwesenheit von Ozon zu erkennen.



**Abb. I-31:** Durchbruchskurven von n-Butan mit und ohne Ozon bei 20 ppm n-Butan im Rohgas

Um einen möglichen Einfluss des Ozons auf die Butan-Adsorption zu verdeutlichen, wurden weitere Versuche bei Butan-Rohgas-Volumenanteilen von 4 ppm durchgeführt. Das Ergebnis zeigt Abb. I-32. Die Darstellung ist dieselbe wie in Abb. I-31. Erneut werden die gemittelten Durchbruchskurven mit Fehlerbalken dargestellt, welche die Streuung der Einzelmesswerte anzeigen. Auch bei einem geringeren Butan-Eingangsvolumenanteil ist quasi kein Einfluss von Ozon festzustellen, wenn man die Versuchsstreuung berücksichtigt.



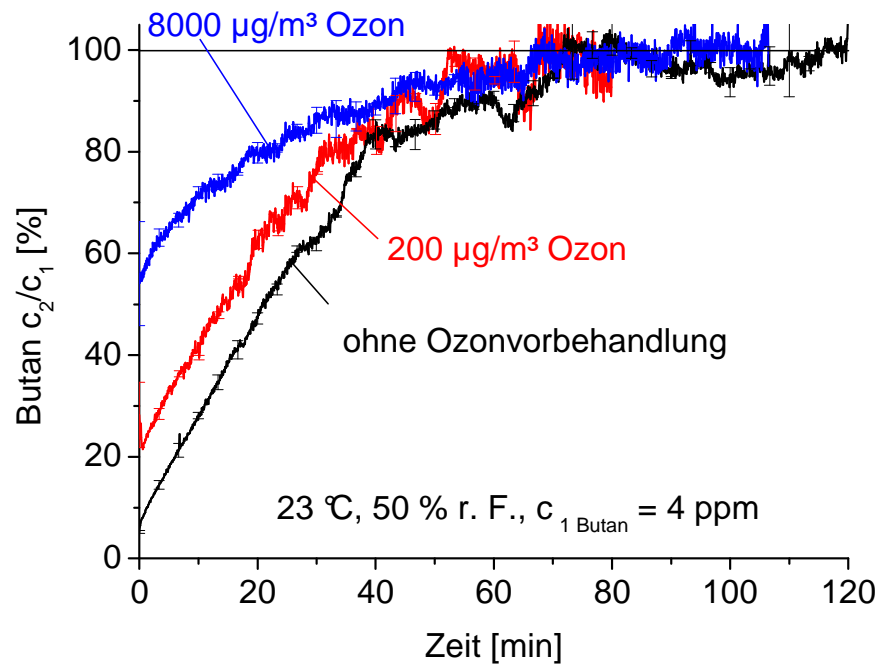
**Abb. I-32:** Durchbruchskurven von n-Butan mit und ohne Ozon bei 4 ppm n-Butan im Rohgas

Bei den beschriebenen Versuchen zur ternären Adsorption von n-Butan, Ozon und Wasserdampf erfolgte die Bestimmung der Butan-Volumenanteile über die Bestimmung des organischen Kohlenstoffanteils mit Flammenionisationsdetektoren (FID). Eine eventuelle Reaktion des Butans mit Ozon kann mit FID jedoch nicht detektiert werden. Um sicherzustellen, dass es sich bei dem gemessenen Kohlenstoff-Anteil um Butan handelt, wurden während eines entsprechenden Versuches diskontinuierlich Proben entnommen und anschließend mittels Gaschromatographie, Massenspektrometer und FID analysiert. Sowohl die Retentionszeit im Gaschromatographen als auch das Massenspektrum bestätigten, dass nur n-Butan vorlag und keine weiteren organischen Kohlenwasserstoffe.

#### Ergebnisse zur Adsorption von n-Butan in feuchter Luft an mit Ozon vorbehandelter Aktivkohle

Neben den Versuchen zur gleichzeitigen Adsorption von n-Butan und Ozon in feuchter Luft an Aktivkohle wurden auch Adsorptionstests nur mit Butan an Aktivkohle durchgeführt, die zuvor mit Ozon vorbehandelt wurde. Die Vorbehandlung bestand in einstündigem Durchströmen bei Standardbedingungen mit verschiedenen Ozonkonzentrationen. Abb. I-33 zeigt die Durchbruchskurven von n-Butan an Aktivkohle, die mit verschiedenen Ozon-Konzentrationen vorbehandelt wurde und die ohne Ozon lediglich mit feuchter Luft konditioniert wurde. Der Eingangsvolumenanteil von n-Butan betrug 20 ppm. Erst die Vorbehandlung der Aktivkohle mit  $8000 \mu\text{g/m}^3$  Ozon führte zu einem deutlich veränderten Durchbruchverhalten von n-Butan, der Sofortdurchbruch ist ca. dreimal höher, die Zeit bis zu einem Durchbruch von 100 % verdoppelt sich und die Kapazität sinkt. Zu begründen ist dieses Verhalten erneut mit den bereits vorge-

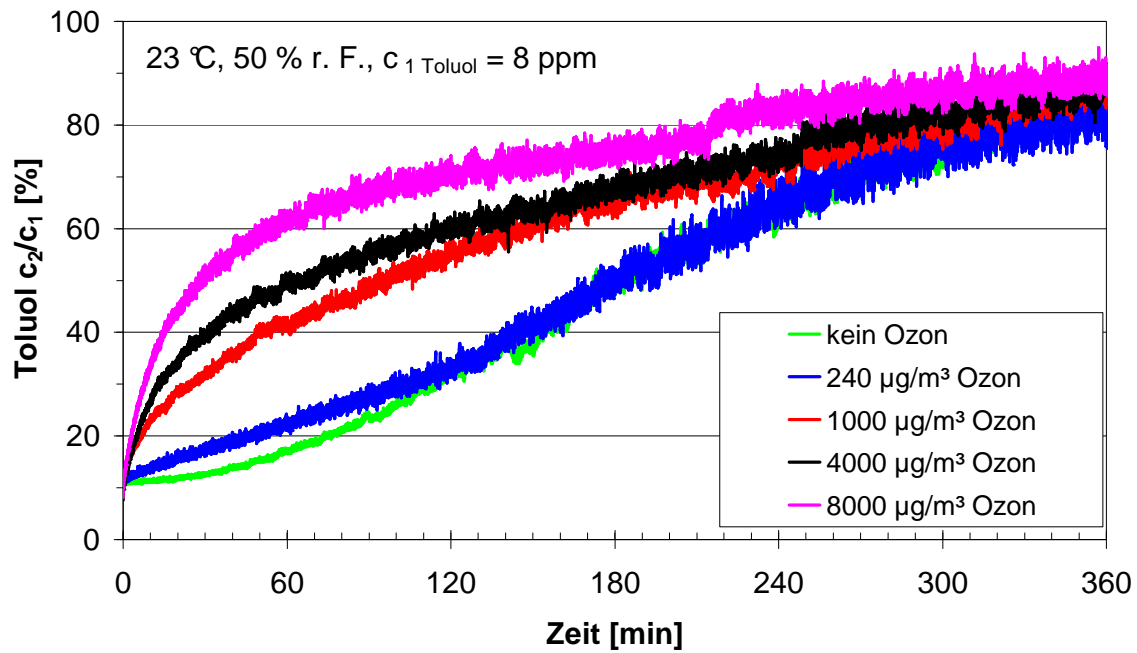




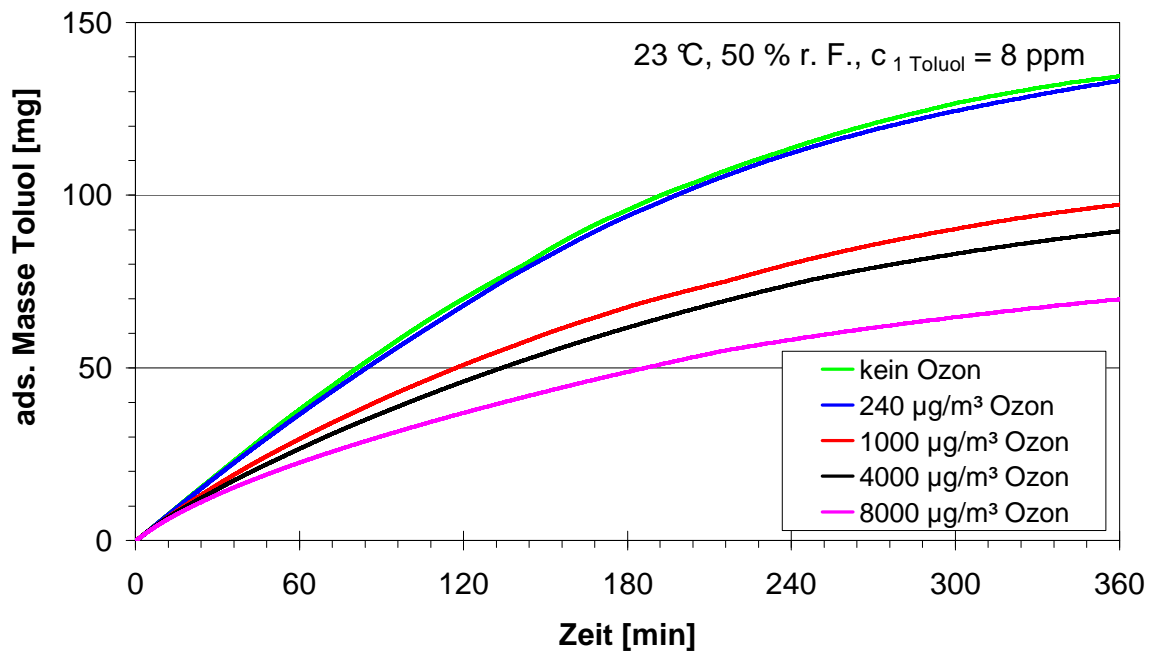
**Abb. I-34:** Durchbruchkurven von n-Butan an Aktivkohle, die mit Ozon verschiedener Konzentration vorbehandelt wurde

#### Ergebnisse zur Adsorption von Toluol-Ozon-Wasserdampf

Die Versuche zur Co-Adsorption von Toluol, Ozon und Wasserdampf wurden mit einer anderen Aktivkohle als in den vorausgegangenen Versuchen durchgeführt. Dabei handelt es sich ebenfalls um eine handelsübliche Aktivkohle für Kfz-Innenraumfilter, mit einer ähnlichen Porenradienverteilung jedoch einem geringeren Porenvolumen. Als Eingangsvolumenanteil von Toluol wurden 8 ppm vorgegeben. Die Ozonkonzentration wurde von 240 µg/m³ bis 8000 µg/m³ variiert. Abb. I-35 zeigt den zeitlichen Verlauf des relativen Durchbruchs von Toluol in Abhängigkeit von der gleichzeitig vorliegenden Ozonkonzentration. Bei den Durchbruchkurven handelt es sich um die Ergebnisse von Einzelversuchen. Bei Ozonkonzentrationen von 1000 µg/m³ und mehr ist ein deutlicher Einfluss des Ozons auf den Toluol-Durchbruch zu erkennen. Die Durchbruchkurven weisen eine andere Form auf, es kommt zu einer gravierenden Aufsteilung der Kurven. Je mehr Ozon vorliegt, desto schneller erfolgt der Durchbruch von Toluol. Das wirkt sich dementsprechend auf die adsorbierte Toluol-Masse aus, siehe Abb. I-36. Darin sind die zeitlichen Verläufe der adsorbierten Massen in Abhängigkeit von der jeweiligen Ozonkonzentration dargestellt. Bei steigender Ozonkonzentration sinkt die adsorbierte Masse von Toluol. Diese Ergebnisse stehen grundsätzlich im Einklang mit denen von Kingsley und Davidson, 2006. Sie berichteten über eine leichte Verschlechterung der Adsorptionskapazität von Toluol bei der Co-Adsorption mit 200 µg/m³ Ozon sowie ähnlicher Temperatur und relativer Feuchte.



**Abb. I-35:** Durchbruchskurven von Toluol an Aktivkohle bei unterschiedlichen Ozonkonzentrationen



**Abb. I-36:** Adsorbierte Massen Toluol an Aktivkohle bei unterschiedlichen Ozonkonzentrationen

## **2.10 Arbeitsschritte 3.4 und 3.6:**

### **Bestimmung der Mehrkomponenten-Beladung mit Thermodesorption/ Desorptionsbedingungen bei der Mehrkomponenten-Adsorption**

#### **2.10.1 Überblick über die durchgeführten Untersuchungen, erhaltenen Ergebnisse und Vergleich mit den Zielstellungen**

Die Ermittlung der Beladung der Aktivkohle für die vorangegangenen Untersuchungen im Einkomponentensystem bei relativ hohen Konzentrationen (AiF-Projekt: Untersuchung des dynamischen Adsorptionsverhaltens von Dünnschichtfiltern am Beispiel der Kfz-Innenraumfilter) war sowohl über eine Bilanzrechnung (FS 1) als auch durch Thermoanalyse für die Desorption der beladenen Aktivkohle (FS 2) möglich. Im Mehrkomponentensystem und bei Konzentrationen im Immissionsbereich wurde erwartet, dass die Thermoanalyse (FS 2) zur Ermittlung der effektiven Beladung über die Quantifizierung des MS-Signales mit hoher Auflösung Vorteile bietet. Insbesondere auch dann, wenn bei Verdrängungsvorgängen an der Aktivkohle die Gasphasenkonzentration der desorbierten Komponente so gering ist, dass sie anders nur unzureichend detektiert werden kann.

Bei den Untersuchungen der mit Ozon und NO<sub>x</sub> beladenen Filter mittels Thermoanalyse wurden deutliche Unterschiede im Vergleich mit den Komponenten Butan, Toluol und Wasser sichtbar. Diese sind hauptsächlich in der geringen Konzentration (Immissionsbereich) und dem reaktiven Verhalten der Komponenten Ozon und NO<sub>x</sub> begründet. Messungen im System NO<sub>x</sub> sind sehr aufwändig, weil die einzelnen Spezies sehr stark von den äußeren und katalytischen Bedingungen abhängen. Bei der Adsorption von NO<sub>2</sub> an Aktivkohle werden je nach Temperatur, Gehalt von Wasser und Sauerstoff in der Gas- und Feststoffphase weitere Reaktionen ablaufen.

Für die Thermoanalyse ist es notwendig, die an der Aktivkohle gebundenen Komponenten in die Gasphase zu überführen. Die entsprechende Temperaturerhöhung kann zur Veränderung der Lage von Gleichgewichtsreaktionen führen. Dies führte dazu, dass eine exakte Kalibrierung, wie bei den organischen Komponenten, auf Basis von Absolutwerten wegen zu geringer Reproduzierbarkeit nicht möglich war.

Neben der „glättenden“ Filterfunktion für Konzentrationsspitzen der jeweiligen Komponenten gewinnt deren effektive Abtrennung perspektivisch an Bedeutung. In diesem Zusammenhang muss die Frage der Desorption geprüft werden. Eine wichtige Größe für den nach der Desorption folgenden Adsorptionszyklus ist die Restbeladung der Komponenten auf der Aktivkohle. Zwischen der Restbeladung und der Desorptionstemperatur gibt es einen direkten Zusammenhang, der mit den Untersuchungen an der FS 2 ermittelt werden sollte. Dabei hat sich herausgestellt, dass eine absolute Quantifizierung der Beladung über Desorption nur für physikalisch gebundene Komponenten (Butan, Wasser) möglich ist. Für die Komponenten mit chemischer Affinität können mit Einführung der relativen Beladung (Bezugsgröße ist die Anfangsbeladung) ähnliche quantitative Aussagen gewonnen werden.

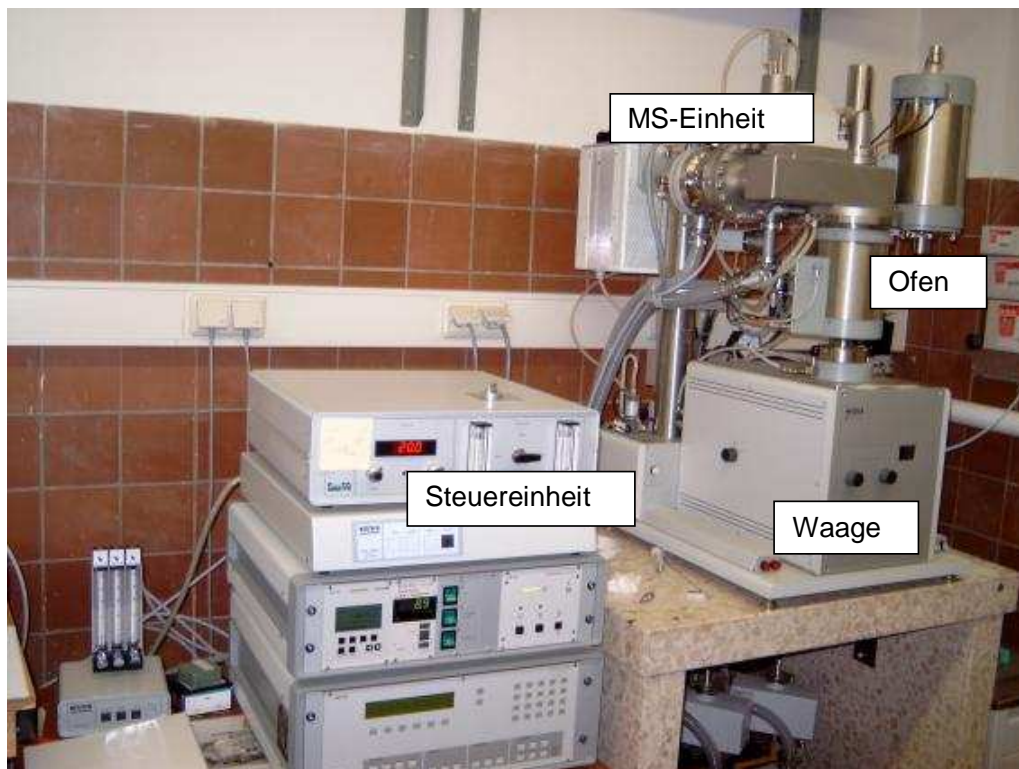
Haupteinflussgröße bei der Desorption ist die Temperatur. Allerdings hat sich gezeigt, dass ebenso die Heizrate und eingefügte isotherme Desorptionsabschnitte wichtig sind. Durch Veränderung von Desorptionszeit und –temperatur konnten Desorptions-Teilmassen ermittelt werden. Mit den so erhaltenen Desorptions-Summenkurven kann abgeschätzt werden, bis zu welchem Grade bei einer bestimmten Desorptionstemperatur die Beladung mit einer bestimmten Komponente reduziert werden kann. In diese Betrachtung konnten alle Komponenten einbezogen werden. In der Praxis liegt damit eine Möglichkeit vor, die Desorptionsbedingungen gezielt zu gestalten, um ein gewünschtes Desorptionsergebnis zu erreichen. Das setzt allerdings voraus, dass im Rahmen des Filtermanagements die Bereitstellung der Desorptionsenergie organisiert werden kann (z. B. heiße Luft).

Die Einbeziehung der Desorption der Aktivkohle in die Untersuchungen eröffnet die Möglichkeit einer erheblichen Funktionserweiterung des Filters. Damit könnte auch eine Verlängerung der Standzeit des Filters aus hygienischer Sicht (Beseitigung von Gerüchen) verbunden sein.

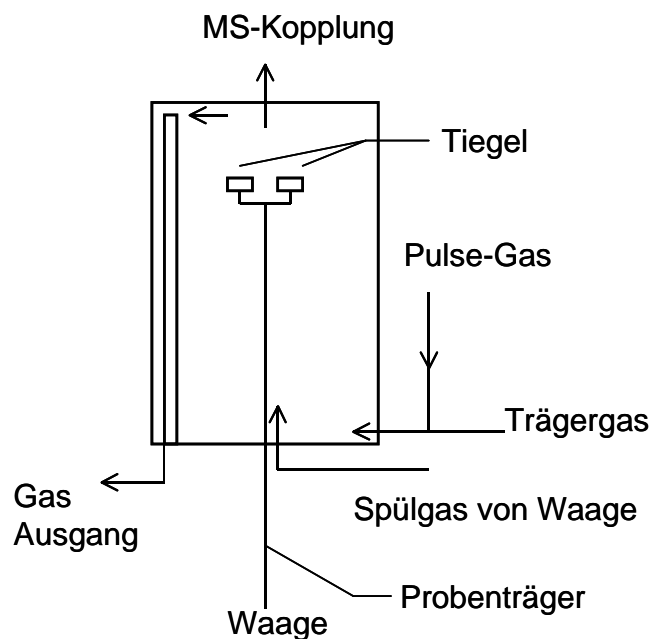
### **2.10.2 Messeinrichtung – Simultanes Thermoanalysen-Gerät (STA 409)**

In Abb. II-1 ist das Thermoanalysen-Gerät STA 409 dargestellt, mit dem alle Untersuchungen zur Desorption durchgeführt wurden. Mit diesem Gerät ist Thermogravimetrie (TG), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Massen-Spektrographie (MS) mit Skimmerkopplung, und Pulse Thermoanalyse (Pulse-TA) möglich.

Abb. II-2 enthält eine Prinzipdarstellung des Ofens. Im Betriebszustand stellt der Ofen ein geschlossenes System dar. Der Probenträger mit den beiden Tiegeln ist auf der mechanischen Waage angeordnet (TG-Signal). Bei der Desorption entweicht mit der Temperaturerhöhung das an der Kohle gebundene Gas. Ein Teil des Gases wird über die MS-Kopplung dem MS zur Analyse zugeführt (MS-Signal).



**Abb. II-1:** Simultanes Thermoanalysen-Gerät (STA 409, Netzsch), Gesamtansicht



**Abb. II-2:** Prinzipskizze des Ofens der STA 409

Die Aussagefähigkeit der Messergebnisse mit dem STA 409 hängt stark von den gewählten Bedingungen ab:

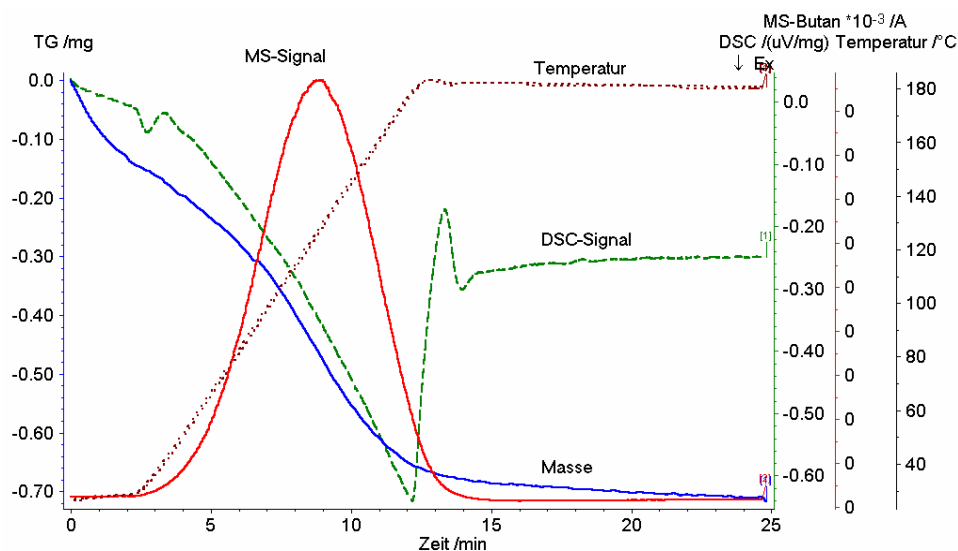
- Masse des zu desorbierenden Sorbens,
- Auswahl des geeigneten Trägergases,
- Geschwindigkeit des Trägergases im Probenbereich,

- Desorptionstemperatur und die Aufheizrate,
- Parameter für den Massenspektrographen.

Die optimalen Parameter müssen für jedes Messproblem über aufwändige Voruntersuchungen ermittelt werden.

In Abb. II-3 sind alle verfügbaren Messsignale des Analysengerätes STA 409 prinzipiell dargestellt. Die Probe war im Filter-Versuchsstand der Uni Duisburg mit Butan in feuchter Luft beladen worden. Während der Desorption wurden folgende Signale kontinuierlich aufgezeichnet:

- TG (Massenänderung),
- Temperatur der Probe,
- DSC (Umwandlungsenergie, bezogen auf die Probe) und
- MS (Massenspektrogramm über die Skimmerkopplung, Analyse der Gasphase).



**Abb. II-3:** Messsignale des Analysengerätes STA 409

Das MS-Signal wird unabhängig von den anderen Signalen aufgezeichnet, kann aber gemeinsam mit den anderen in einer Grafik dargestellt werden. Somit können die ablaufenden Prozesse umfangreich quantifiziert und interpretiert werden.

Die durch Integration des MS-Signales über die Zeit erhaltene Fläche ist repräsentativ für die während des Desorptionsprozesses freigesetzten Adsorbatmenge. Bei exakt konstant gehaltenen Analysenparametern ist so eine Kalibrierung der jeweiligen Flächen möglich.

Das kann je nach Messproblem sehr aufwändig sein. Für vergleichende Untersuchungen sind oft bereits die relativen Flächen der detektierten Peaks aussagefähig.

### 2.10.3 Besonderheiten bei der Detektion mittels MS von Komponenten bei Anwesenheit von Ozon und NO<sub>x</sub>

Messungen im System NO<sub>x</sub> sind sehr aufwändig, weil die einzelnen Spezies sehr stark von den äußeren und katalytischen Bedingungen abhängen. Bei der Adsorption von NO<sub>2</sub> an Aktivkohle werden je nach Temperatur, Gehalt von Wasser und Sauerstoff in der Gas- und Feststoffphase weitere Reaktionen ablaufen.

Für die Thermoanalyse ist es notwendig, die an der Aktivkohle gebundenen Komponenten in die Gasphase zu überführen. Die entsprechende Temperaturerhöhung kann zur Veränderung der Lage von Gleichgewichtsreaktionen führen. Veränderungen sind auch durch die Bedingungen im Messsystem möglich.

Für die Messung mittels Thermoanalyse wird Helium als Trägergas verwendet, das im Rahmen der Messungen als Störkomponente nicht relevant ist.

Bei Öffnung der Messapparatur gelangt Umgebungsluft in den Probenraum. Durch mehrmalige Evakuierung werden die Luftbestandteile vor der Messung auf ein Minimum reduziert. Damit können diese Komponenten, wenn sie im Verlaufe der Desorption freigesetzt werden, auch detektiert werden.

Mit Tab. II-1 wird deutlich, dass es bei der Messung mittels MS zu Überlagerungen der Signale verschiedener Spezies kommt. Das bedeutet z. B. für den amu-Wert 30, dass hier alle Stickoxide detektiert werden.

**Tab. II-1:** Massenspektren für verschiedene Komponenten

Formel\amu	12	14	16	17	18	28	30	32	40	44	46	48
NO <sub>2</sub>		x	x				<b>X</b>				x	
NO		x	x				<b>X</b>					
N <sub>2</sub> O		x	x			x	x			<b>X</b>		
O <sub>3</sub>												<b>X</b>
O <sub>2</sub>			x					<b>X</b>				
N <sub>2</sub>		x				<b>X</b>						
H <sub>2</sub> O				x	<b>X</b>							
CO <sub>2</sub>	x		x			x				<b>X</b>		

**X** – amu-Wert mit stärkstem Signal

**X** – Sekundärsignale

### 2.10.4 Desorption der Einzelkomponenten NO<sub>x</sub> und Ozon

Die Erwärmung der Probe bei der Desorption erfolgte mit einem Temperaturgradienten von 10 K/min. Die Maxima der Peaks der freigesetzten Komponenten lagen in einem Bereich von 110 bis 120 °C. Bei 150 °C war der Desorptionsprozess im Wesentlichen abgeschlossen.

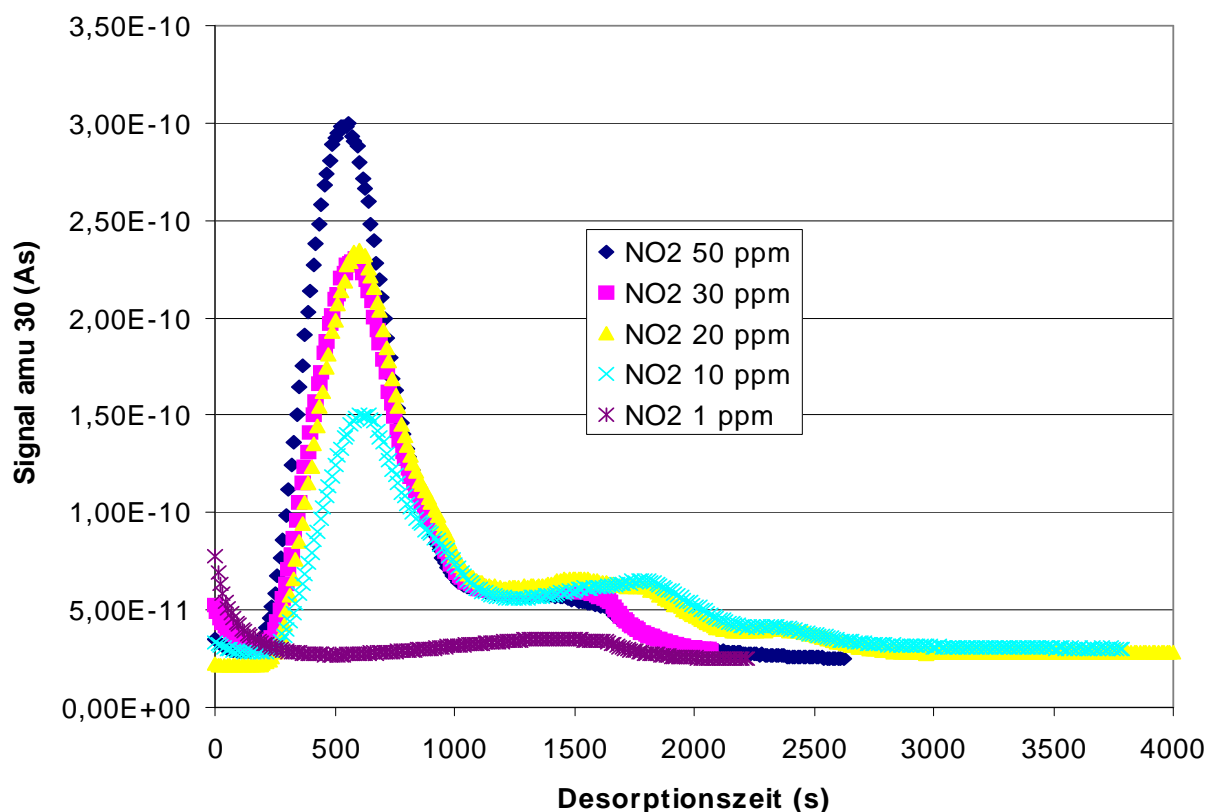
### Desorption der Stickoxide

Bezüglich des Reaktionsgleichgewichtes von  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}$  wird allgemein angenommen, dass bei einer Temperatur  $< 150\text{ °C}$  hauptsächlich  $\text{NO}_2$  im System vorliegt. Das bedeutet, dass bei einem amu-Wert von 30 (s. Tab. II-1) die Summe der Stickoxide mit Dominanz von  $\text{NO}_2$  vorliegen sollte.

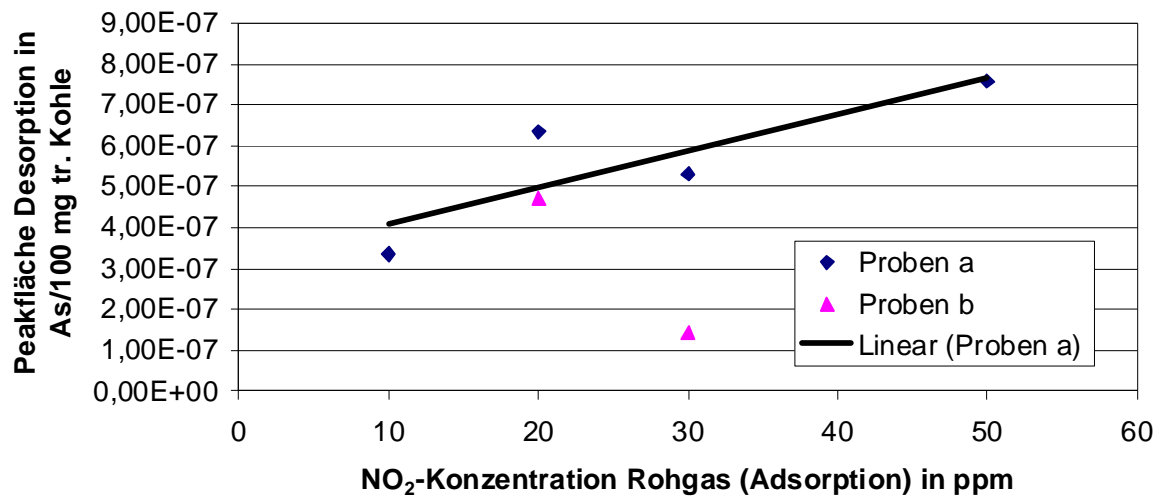
Die Probenkennzeichnung durch die FS 1 erfolgte mit: (NXX-T23-F50-a,b), wobei XX 1, 10, 20, 30 und 50 ppm  $\text{NO}_2$  bei der Beladung bedeuten. Abb. II-4 enthält für den amu-Wert 30 die Desorptionssignale der mit unterschiedlichen  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen beladenen Aktivkohlen.

Für die Probe N1-T23-F50 ergab sich nur bei dem amu-Wert von 44 eine sehr kleine Peakfläche von  $1,825 \cdot 10^{-9}$  As/100 mg tr. Kohle. Auf die Darstellung im Diagramm wurde deshalb verzichtet. Für die anderen Gasphasenkonzentrationen  $\text{NO}_2$  sind die Ergebnisse in Abb. II-5 bis Abb. II-7 dargestellt. Zur Vereinheitlichung wurden alle Peakflächen auf einen Wert von 100 mg trockene Aktivkohle bezogen.

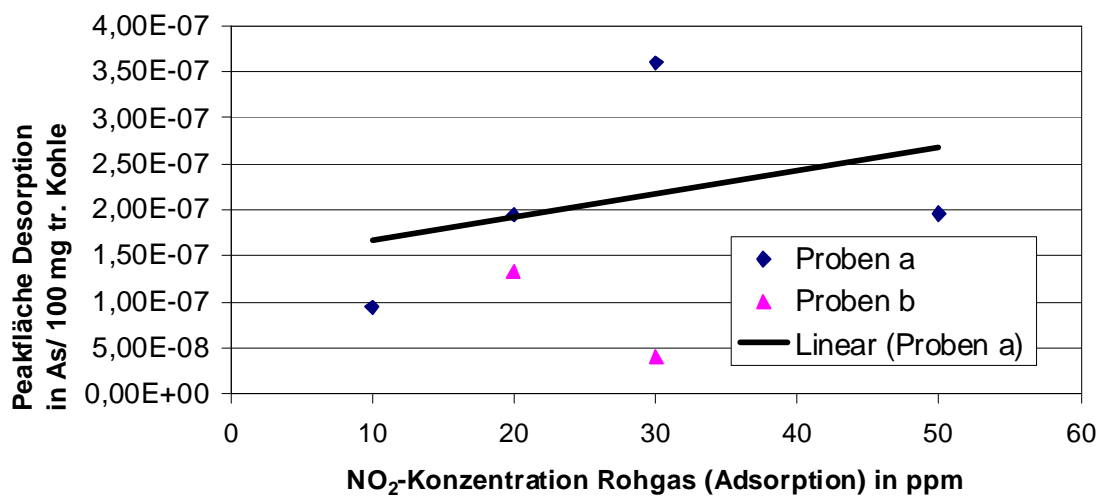
Es ist eine große Streuung der Messwerte erkennbar. Ein formaler Ausgleich liefert einen Anstieg der Peakflächen mit größer werdender Rohgaskonzentration  $\text{NO}_2$ . Die Aussagefähigkeit der Quantifizierung ist jedoch sehr gering. Die b-Proben liefern bei sonst gleichen äußeren Bedingungen generell niedrigere Werte.



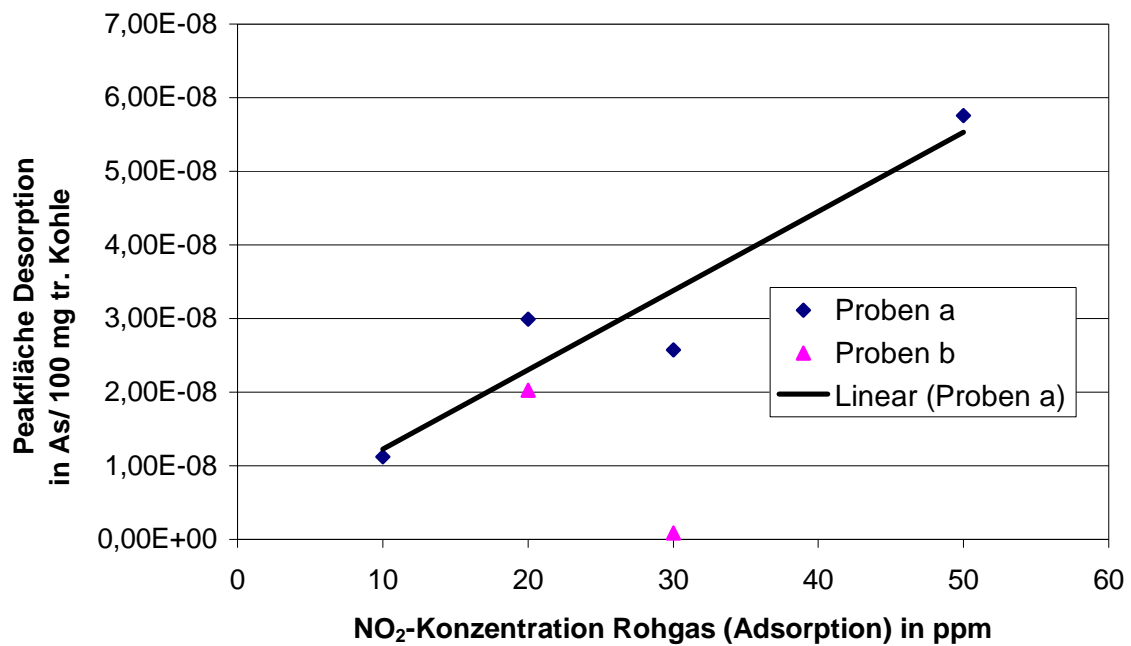
**Abb. II-4:** MS-Signale amu 30 für die Desorption von Aktivkohle mit unterschiedlicher  $\text{NO}_2$ -Beladung



**Abb. II-5:** Desorption Aktivkohle mit Detektion 30 amu in Abhängigkeit von der  $\text{NO}_2$ -Rohgaskonzentration

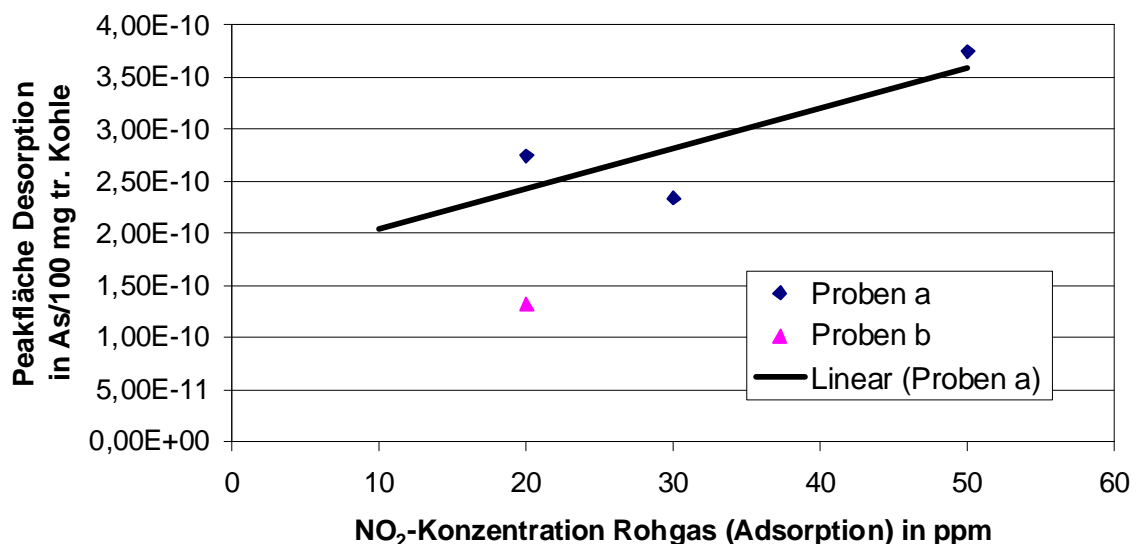


**Abb. II-6:** Desorption Aktivkohle mit Detektion 44 amu in Abhängigkeit von der  $\text{NO}_2$ -Rohgaskonzentration



**Abb. II-7:** Desorption Aktivkohle mit Detektion 46 amu in Abhängigkeit von der NO<sub>2</sub>-Rohgaskonzentration

Interessant ist, dass bei der Desorption der Stickoxide auch ein amu-Wert 48 detektiert wird (s. Abb. II-8). Dies könnte darauf hinweisen, dass im Rahmen der Reaktionen der Stickoxide auch Ozon gebildet wird. Die Flächenwerte der Signale von Ozon sind dabei um den Faktor 100 kleiner als die der Stickoxide.



**Abb. II-8:** Desorption Aktivkohle mit Detektion 48 amu in Abhängigkeit von der NO<sub>2</sub>-Rohgaskonzentration

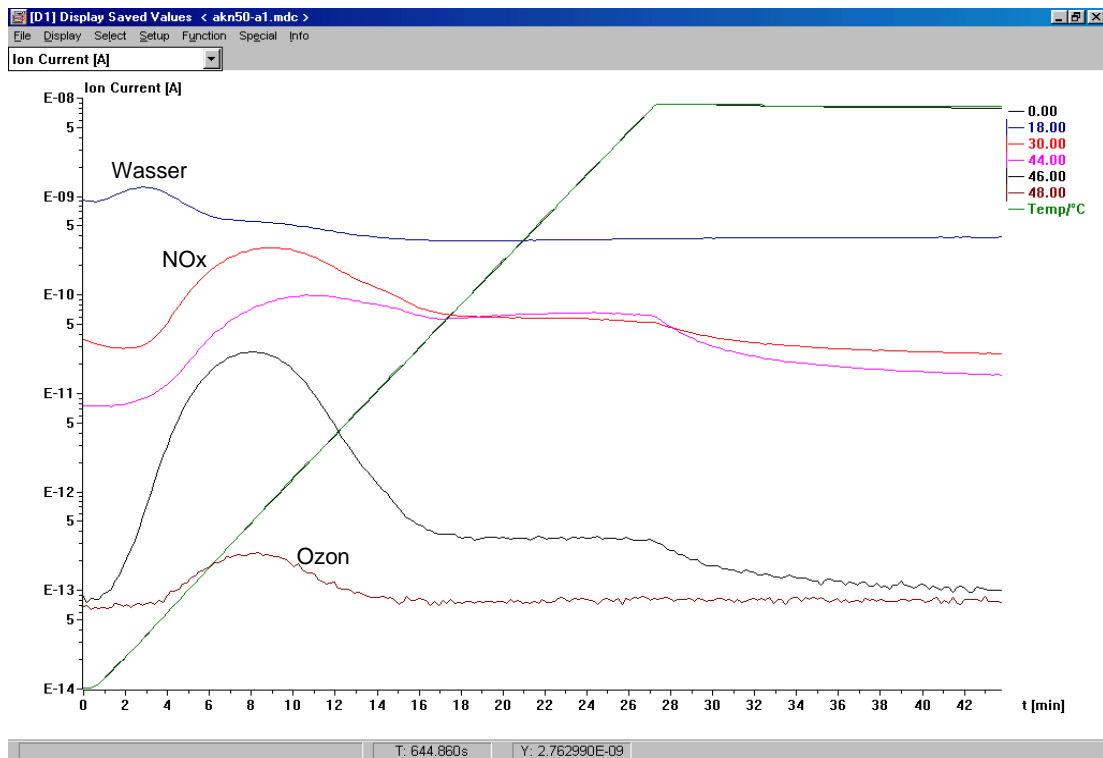
### Desorption der mit Ozon beladenen Probe

Bei der mit Ozon beladenen Probe (Ozon.T23-F25) konnte kein Ozon mehr detektiert werden. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass sich das relativ instabile Ozon nach der Beladung mit weiteren Verbindungen umsetzt. Das lässt vermuten, dass das bei der Desorption von Stickoxiden aufgetretene Ozon sich spontan im Laufe der Messung gebildet hat.

### **2.10.5 Desorption von NO<sub>x</sub> und Ozon – Butan und Ozon**

Werden Proben desorbiert, die einerseits gleichzeitig mit NO<sub>x</sub> und Ozon und andererseits mit Butan und Ozon beladen wurden, werden die Probleme mit der Zuordnung von Ozon verstärkt. Letztendlich kann nicht geklärt werden, welcher Anteil des Ozons aus der direkten Beladung stammt oder durch Umwandlung aus anderen Komponenten während der Desorption/Analyse gebildet wird. Dies trifft auch prinzipiell für NO<sub>x</sub> zu, wenn auch abgeschwächt, weil das Konzentrationsniveau im Vergleich zu Ozon viel höher ist.

In Abb. II-9 sind die detektierten MS-Signale bei der Desorption von Aktivkohle enthalten, die gleichzeitig mit NO<sub>2</sub> und Ozon beladen wurde. Der hohe Grundwert für Wasser resultiert aus dem in der Atmosphäre enthaltenen Wasserdampf. Für die Ordinate wurde eine logarithmische Darstellung gewählt. Damit sind alle Peaks ausreichend erkennbar. Es muss aber beachtet werden, dass die Peakflächen um mehrere Größenordnungen unterschiedlich sind. So ist zu erwarten, dass Wasser wegen seiner relativ großen Beladung einen beachtlichen Einfluss auf die anderen Komponenten hat. Für reaktive Komponenten kann dieser Einfluss positiv sein, für organische Komponenten eher negativ.



**Abb. II-9:** Desorption von mit NOx, Ozon und Wasser beladener Aktivkohle

### 2.10.6 Desorptionsgrad in Abhängigkeit von der Temperatur und weiteren Desorptionsbedingungen

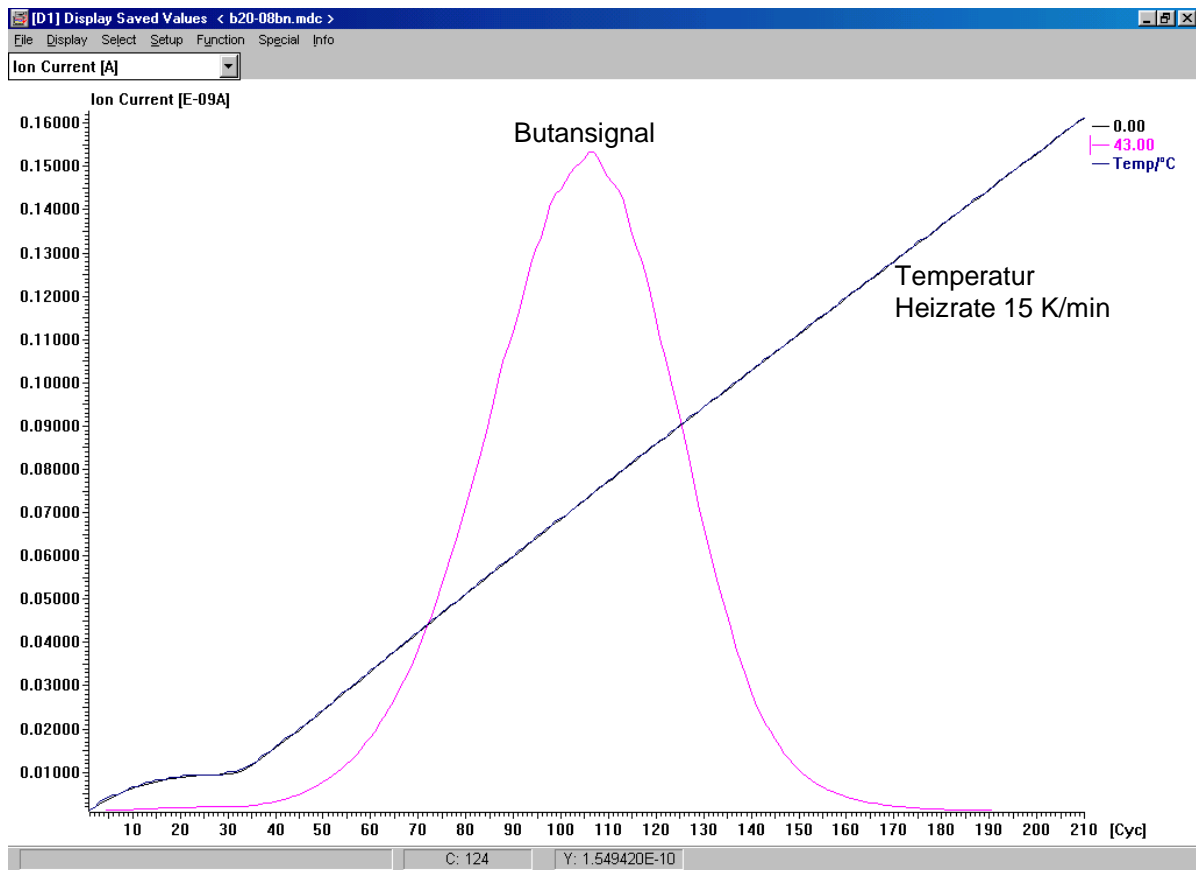
Die Sättigung des Filters ist für die Komponenten unterschiedlich. Für organische Komponenten ergibt sich eine Beladung entsprechend den jeweiligen Isothermen, die durch andere Komponenten (z. B. Wasser) beeinflusst werden.

Reaktive Komponenten (z. B. NOx, Ozon) können an oder mit aktiven Zentren der Aktivkohle reagieren und zu anderen Verbindungen umgesetzt werden. Die messbare Beladung unterliegt dabei einer zeitlichen Veränderung. Unabhängig davon ist es sicher sinnvoll, die Aktivkohle von Zeit zu Zeit zu desorbieren.

Am wirkungsvollsten kann die Desorption mit einer Temperaturerhöhung eingeleitet werden. Dabei werden die Komponenten in der Reihenfolge ihrer Bindungskräfte freigesetzt. Komponenten mit physikalischer Bindung sollten deshalb früher als Komponenten mit chemischer Bindung desorbiert werden.

Nachfolgend soll am Beispiel von Butan das Desorptionsverhalten dargestellt werden. Als positiv können dabei folgende Sachverhalte gesehen werden:

Butan ist rein physikalisch an der Aktivkohle gebunden, das bei der Desorption entstehende MS-Signal entspricht fast einer Normalverteilung (s. Abb. II-10), die Beladung ist relativ groß und Butan ist im Messsystem nicht als störende Komponente enthalten.

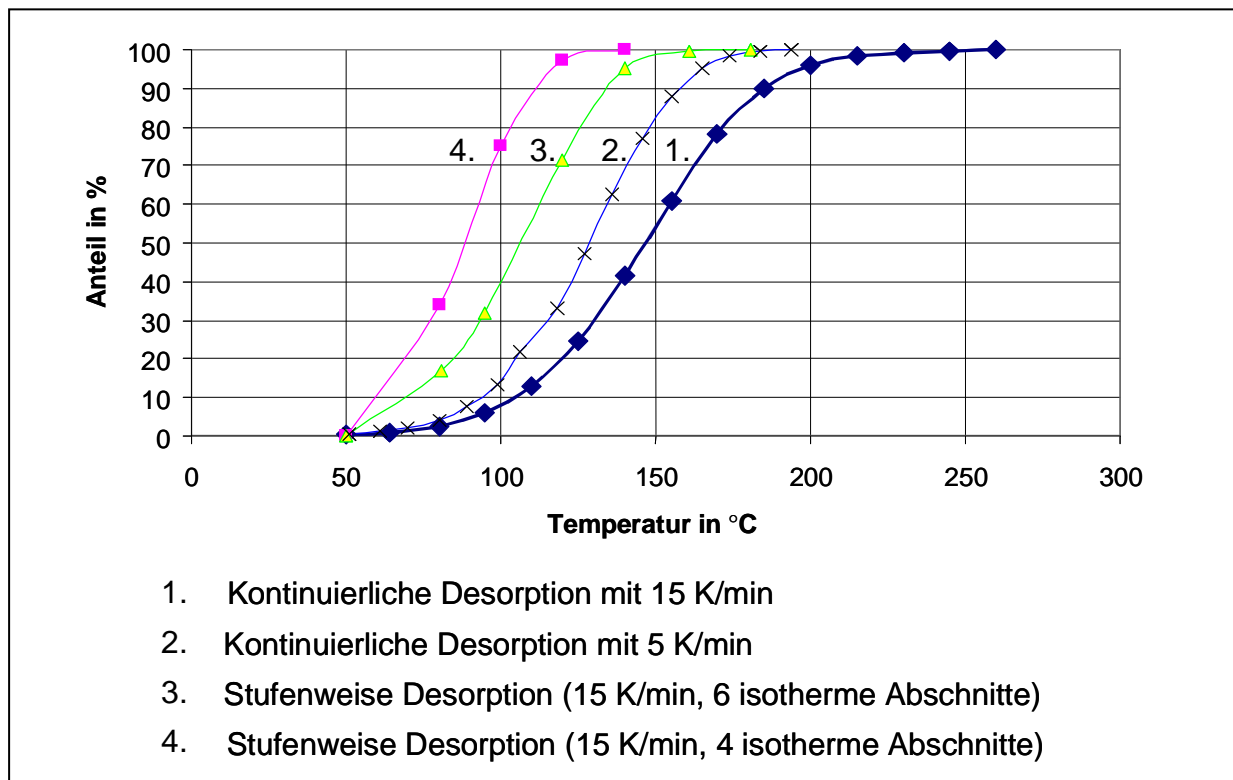


**Abb. II-10:** MS-Signal bei der Desorption von Butan

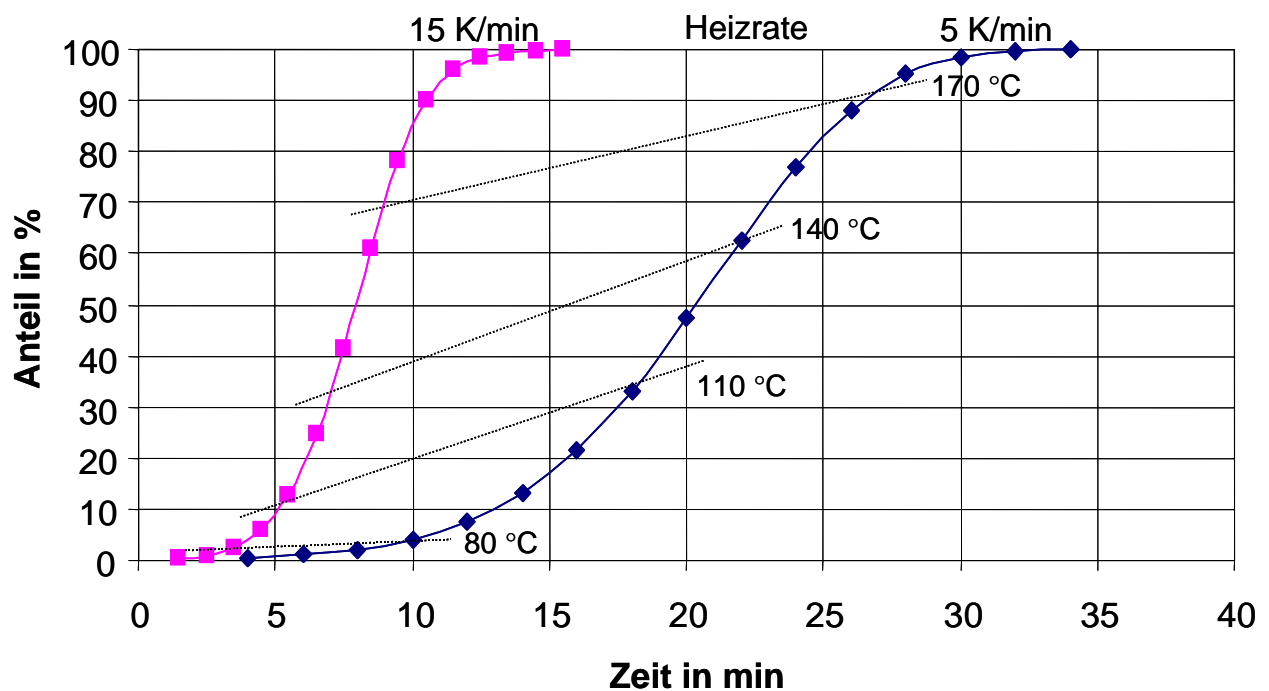
In Abb. II-10 sind auf der Abszisse die Anzahl der Messzyklen dargestellt. Wenn diese in eine relative Zeit überführt werden, erhält man als Flächeneinheit unter dem Butansignal A·s. Bildet man nun einzelne Zeitabschnitte mit den Teilflächen, kann man aus dem Verhältnis dieser Teilflächen zur Gesamtfläche den jeweiligen desorbierten Anteil der Komponente bestimmen. Die Auftragung des desorbierten Anteiles über der Desorptionstemperatur bzw. -zeit ähnelt einer typischen Fehlerfunktion. Dabei ist eine Abhängigkeit von der Heizrate erkennbar (s. Abb. II-11, Verläufe 1 und 2). Bei einer geringeren Heizrate (hier 5 K/min) wird derselbe Desorptionsgrad bereits bei einer niedrigeren Temperatur erreicht als bei 15 K/min.

Allerdings ist dieser Vorteil mit dem Nachteil eines größeren Zeitbedarfs für die Desorption verbunden (s. Abb. II-12). Bei einer Heizrate von 5 K/min wird bei demselben Desorptionsgrad fast die 2,5-fache Zeit im Vergleich zur Heizrate von 15 K/min benötigt.

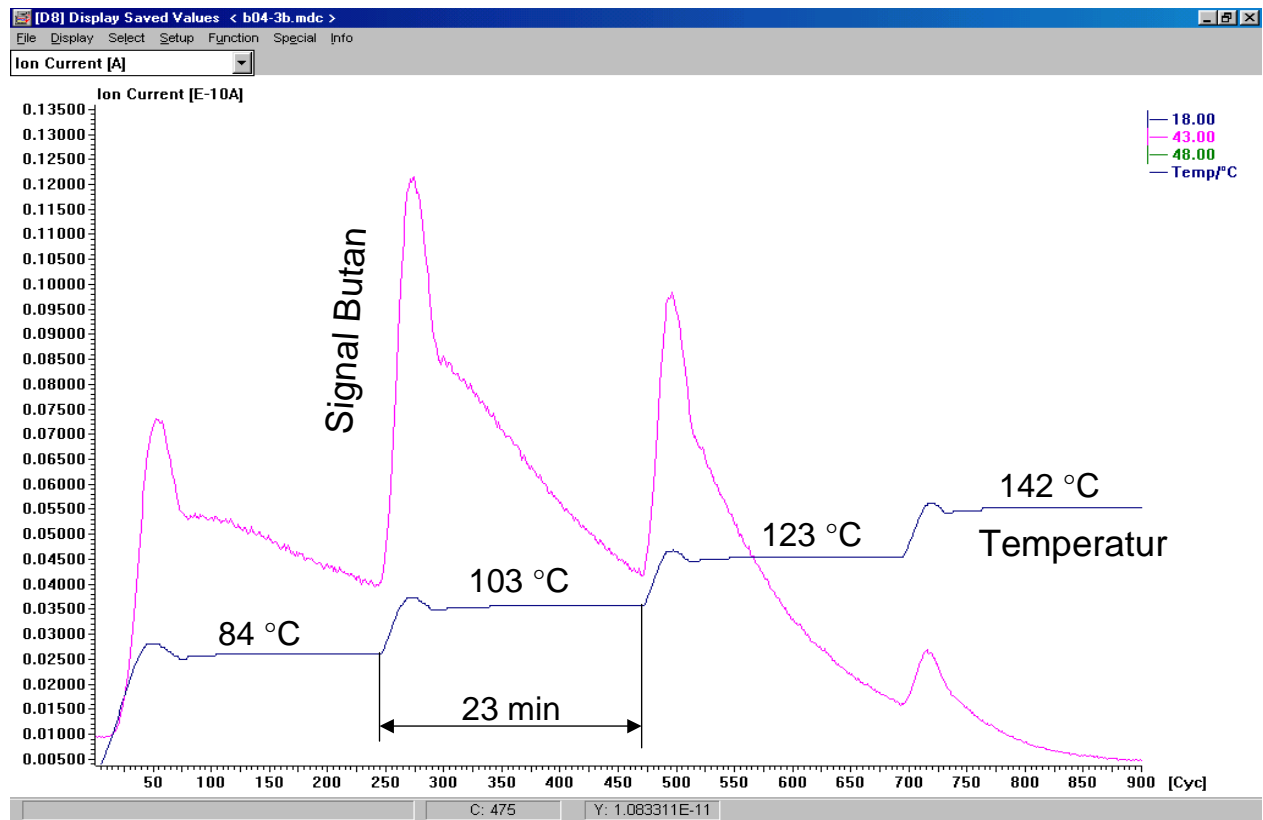
Die Desorption kann auch in mehreren Stufen durchgeführt werden. Dabei wechseln sich Phasen der Erwärmung mit isothermen Abschnitten ab. In Abb. II-13 sind 4 solche Abschnitte enthalten (s. auch Verlauf 4 in Abb. II-11). Bei Erhöhung von 4 auf 6 Stufen mit jeweiliger Zwischenkühlung kann eine bessere Trennung der MS-Signale und Flächenbestimmung erreicht werden (Abb. II-14, s. auch Verlauf 3 in Abb. II-11).



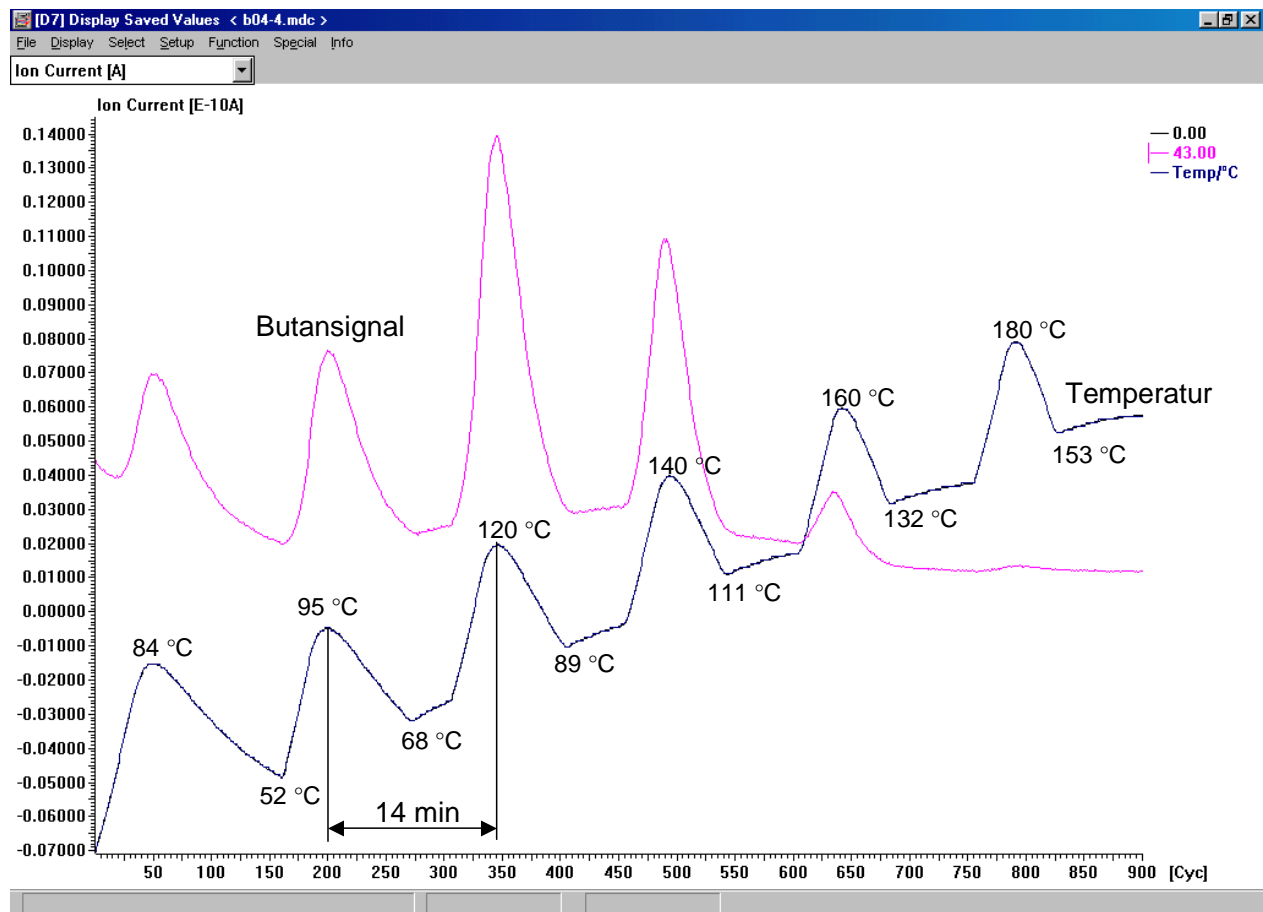
**Abb. II-11:** Desorptionsgrad Butan (desorbierter Anteil) in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Prozessbedingungen



**Abb. II-12:** Desorptionsgrad Butan in Abhängigkeit von der Desorptionszeit für unterschiedliche Heizraten



**Abb. II-13:** Desorption von Butan mit 4 isothermen Abschnitten



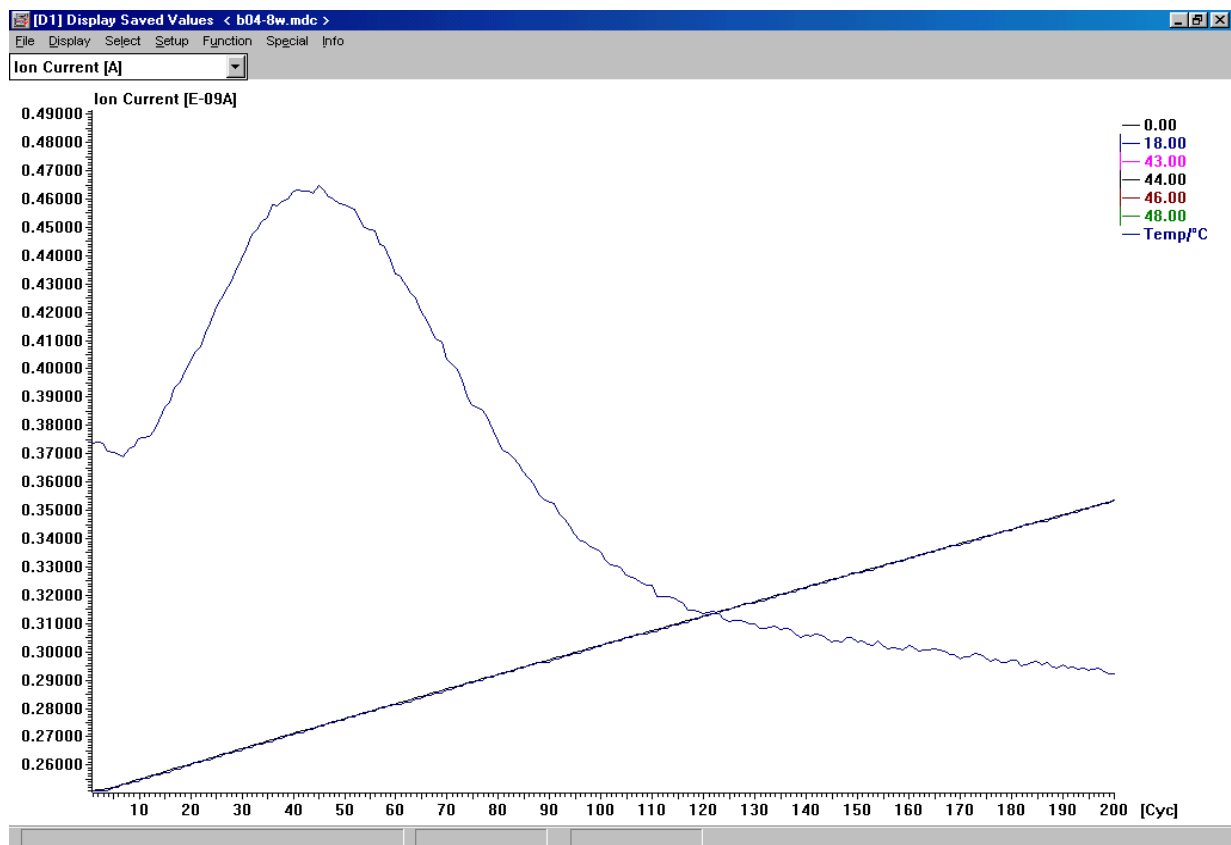
**Abb. II-14:** Desorption von Butan mit 6 isothermen Abschnitten und Zwischenkühlung

Analog können die Signale von Wasser (

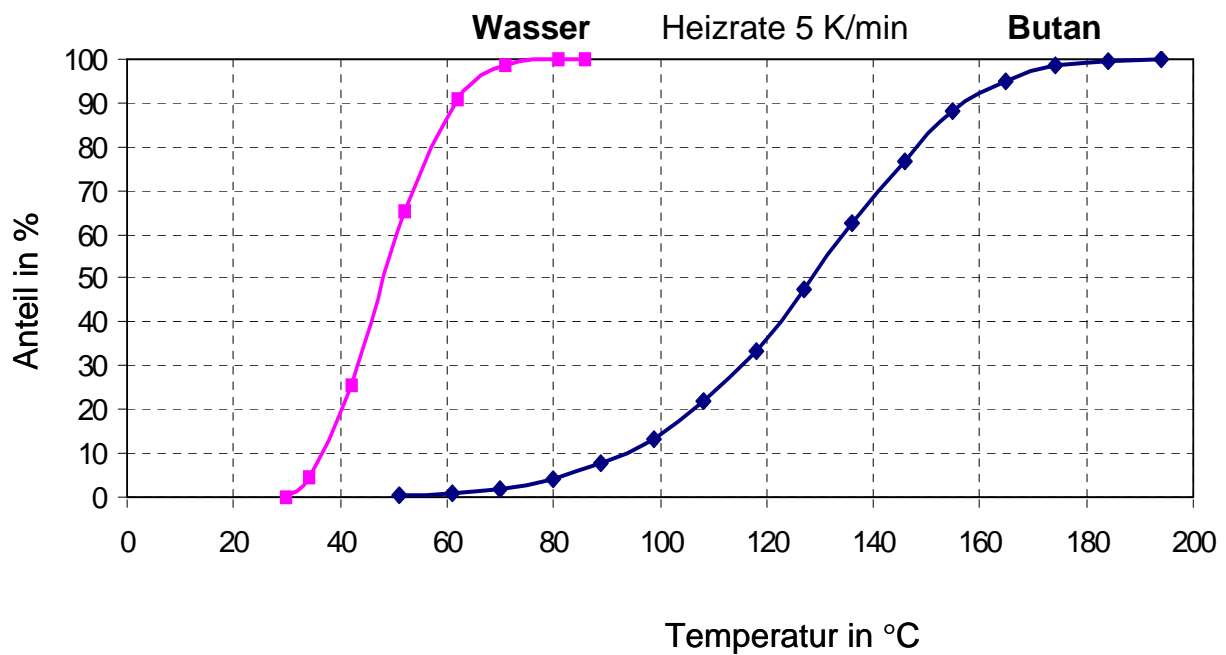
**Abb. II-15)** ausgewertet werden, wobei die Voraussetzungen ungünstiger als für Butan sind.

Bei der gemeinsamen Darstellung des Desorptionsgrades von Butan und Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur (Abb. II-16) ist erkennbar, dass Wasser weitgehend bereits unter 100 °C entfernt werden kann, was wohl an dem stark ausgeprägten 1. Trocknungsabschnitt mit geringen Bindungskräften liegt.

Selbst wenn nur Wasser entfernt würde, hätte das wahrscheinlich den Vorteil, dass die Beladungskapazität für Butan vergrößert wird. Die vollständige Abtrennung von Butan ist erst bei einer Erwärmung auf etwa 200 °C möglich. Dabei ist allerdings zu beachten, dass bereits bei einer Erwärmung auf 130°C 50% des Butans desorbiert werden können.



**Abb. II-15:** MS-Signal bei der Desorption von Wasser



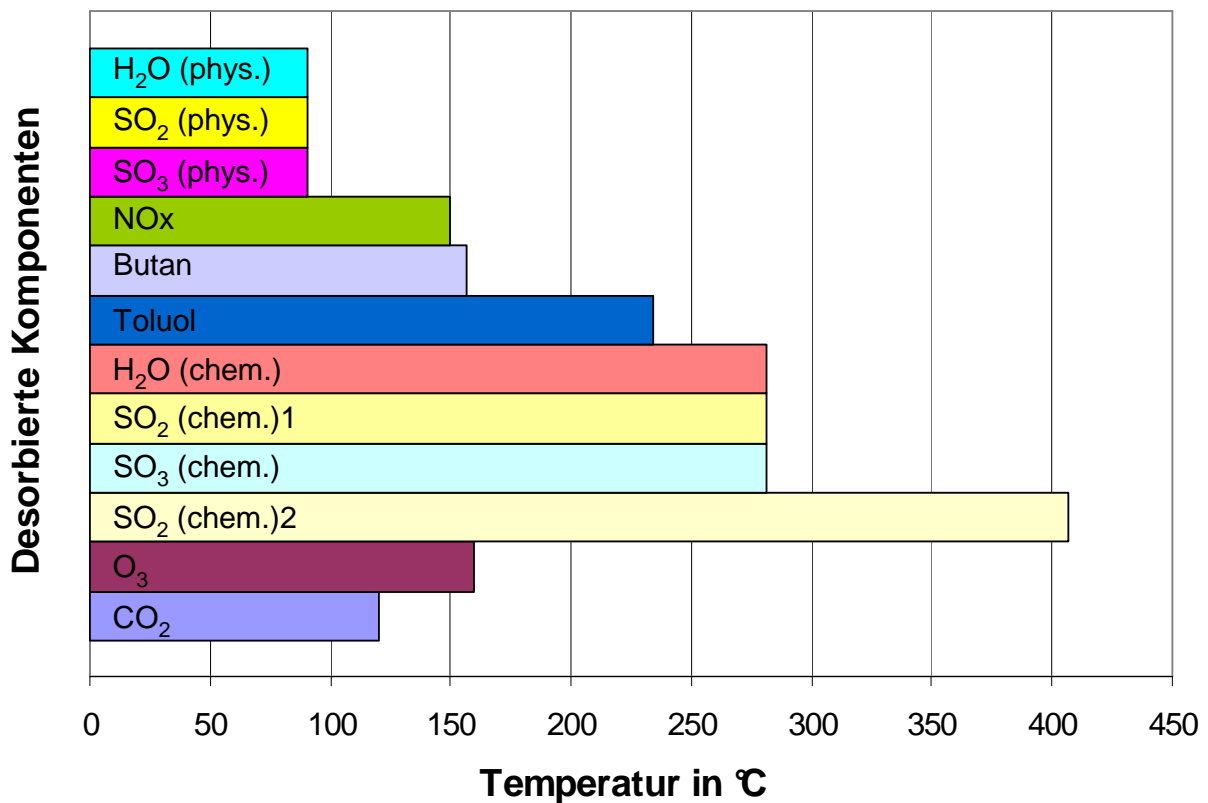
**Abb. II-16:** Desorptionsgrad von Butan und Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur

### 2.10.7 Darstellung der Desorptionsfähigkeit für alle Komponenten

Bei den Desorptionsuntersuchungen mit der Thermoanalyse (STA 409) sind die Peaks der Spezies von Butan,  $\text{NO}_x$  und Ozon bei unterschiedlichen Temperaturen aufgetreten. Da Wasser bei den Adsorptionsprozessen immer eine Rolle spielt (sei es als Koadsorbent oder Reaktionspartner), muss es natürlich mit einbezogen werden. Ebenso werden die in früheren Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse bezüglich Toluol und  $\text{SO}_2$  mit berücksichtigt.

Die Temperatur, die dem Maximumpunkt des jeweiligen MS-Peaks bei der Desorption entspricht, ist in Abb. II-17 dargestellt. Mit dieser Darstellung soll auf die Komplexität der Vorgänge für eine mögliche Regenerierung des Filters hingewiesen werden.

Die physikalisch gebundenen anorganischen Komponenten ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ) können bereits bei einer Temperatur kleiner 100 °C zu einem großen Teil desorbiert werden. Bei diesem Temperaturniveau werden auch schon geringe Mengen  $\text{NO}_x$ , Butan und Toluol desorbiert.



**Abb. II-17:** Die dem Maximumpunkt des MS-Peaks entsprechenden Desorptionstemperaturen

Bei einem Temperaturniveau von 150 °C können NOx und Butan fast vollständig und Toluol zu einem großen Teil entfernt werden. Das bedeutet, dass die wesentlichsten Beladungen erheblich reduziert werden konnten. Die Desorptionstemperatur ist aus technologischer Sicht eine wichtige Größe. So kann man mit hohen Temperaturen geringe Restbeladungen und damit längere Beladungszyklen erzielen. Andererseits steigen der Aufwand für die Bereitstellung des Desorptionsmediums und die Gefahr der Entflammung der Aktivkohle. Bei geringerer Temperatur entspannt sich das Sicherheitsrisiko und die Auswahlmöglichkeiten für das Desorptionsmittel erweitern sich. Allerdings verkürzen sich durch höhere Restbeladungen die Zykluszeiten. Im einfachsten Fall kann man von heißer Luft als Desorptionsmedium ausgehen. Die Bereitstellung mit einer Temperatur von 100 bis 150 °C sollte mit relativ geringem Aufwand möglich sein.

Zur Desorption von chemisch gebundenen Komponenten ist ein höherer energetischer Aufwand bei höherem Temperaturniveau erforderlich. Hier kann von einer Mindesttemperatur von 250 °C ausgegangen werden. Es besteht keine zwingende Notwendigkeit, diese Komponenten zu entfernen, da das Potenzial für die physikalische Adsorption davon weitgehend unbeeinflusst bleibt.

Die Desorptionstemperatur von Ozon ist formal mit etwa 150 °C angegeben. Dabei kann festgestellt werden, dass die absolute desorbierte Menge Ozon äußerst gering ist und im Bereich der Nachweisgrenze liegt. Dies zeigt deutlich, dass Ozon bereits

beim Sorptionsprozess aber vor allem mit der Temperaturerhöhung während der Desorption mit anderen reaktiven Komponenten reagiert. So kann während des Desorptionsvorganges  $\text{CO}_2$  detektiert werden, dessen Peakmaximum bei etwa  $120\text{ }^\circ\text{C}$  liegt. Bei weiterer Temperaturerhöhung steigt die  $\text{CO}_2$ -Konzentration wieder an, was mit der Reaktion von aktiven Zentren des Kohlenstoffs der Aktivkohle erklärt werden kann (dieser Vorgang wurde in der Abb. II-17 nicht mit dargestellt).

#### **2.10.8 Zusammenfassung zu den Arbeitsschritten 3.4 und 3.6**

Zur Desorption der beladenen Aktivkohle wurde das Simultane Thermoanalysen-Gerät (STA 409) genutzt. Schwerpunkt bei den thermoanalytischen Untersuchungen war die Erfassung der Massendifferenz und die Quantifizierung der desorbierten Komponente in der Gasphase mittels gekoppeltem Massenspektrograf.

Während bei früheren Untersuchungen die physikalisch gebundenen Komponenten Butan, Toluol und Wasser gut zugänglich waren, war die Detektion von Ozon und  $\text{NO}_x$  mit Schwierigkeiten verbunden. Dies ist hauptsächlich durch das reaktive Verhalten der Komponenten begründet. So kann es bereits während des Adsorptionsprozesses, bei der Desorption und der Messwertermittlung zu Veränderungen gegenüber der über die Bilanz bei der Adsorption ermittelten Beladung kommen. In diesen Fällen konnten nur die relativen Restbeladungen für unterschiedliche Temperaturen ermittelt werden.

Bezüglich des Reaktionsgleichgewichtes von  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}$  wird allgemein angenommen, dass bei einer Temperatur  $< 150\text{ }^\circ\text{C}$  hauptsächlich  $\text{NO}_2$  im System vorliegt. Das bedeutet, dass bei einem amu-Wert (detektierter Massenwert am Massenspektrografen) von 30 die Summe der Stickoxide mit Dominanz von  $\text{NO}_2$  vorliegen sollte. Damit konnte die relative Beladung der Aktivkohle bezüglich  $\text{NO}_2$  in Abhängigkeit von dem  $\text{NO}_2$ -Partialdruck bei der Adsorption ermittelt werden. Wegen den großen Abweichungen sind diese Ergebnisse nicht sehr aussagefähig. Dies trifft noch in stärkerem Maße für Ozon zu. Einerseits sind die detektierten Werte für Ozon sehr gering, zum anderen wurde Ozon auch für solche Proben nachgewiesen, die gar nicht mit Ozon beladen wurden. Das deutet darauf hin, dass Ozon Bestandteil eines recht komplizierten Reaktionssystems für Aktivkohle mit verschiedenen reaktiven Komponenten ist.

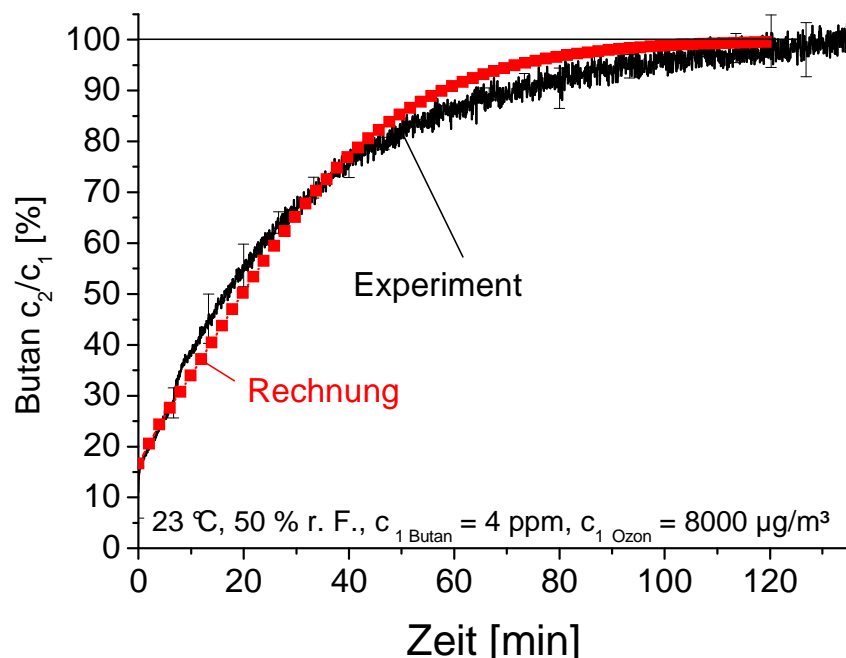
Schwerpunkt der Untersuchungen war die Ermittlung von relativen Restbeladungen für die adsorbierten Komponenten. Dazu wurden Proben einbezogen, die einerseits mit Ozon und  $\text{NO}_x$  und zum anderen mit Ozon und Butan beladen waren. Da jeweils mit realer, feuchter Luft adsorbiert wurde, konnte natürlich die Wasserbeladung nicht ausgeschlossen werden. Es wurden umfangreiche Erkenntnisse bezüglich des Desorptionsverhaltens dieser Komponenten gewonnen. Bei Bedarf können diese Ergebnisse unmittelbar für die Gestaltung eines möglichen Desorptionsprozesses für Kfz-Innenraumfilter genutzt werden. Das war jedoch im Rahmen dieses Projektes nicht vorgesehen.

## 2.11 Arbeitsschritt 3.5: Theoretische Beschreibung der Mehrkomponenten-Adsorption

Zunächst wurde untersucht, inwieweit die Modellierung, die bisher zur Beschreibung der Adsorption von organischen Komponenten oder Stickstoffdioxid in feuchter Luft an Aktivkohle verwendet wurde, auf die ternäre Adsorption mit Ozon anwendbar ist. Dabei wurden die untersuchten Adsorptionssysteme getrennt voneinander betrachtet.

### Adsorption von n-Butan-Ozon-Wasserdampf

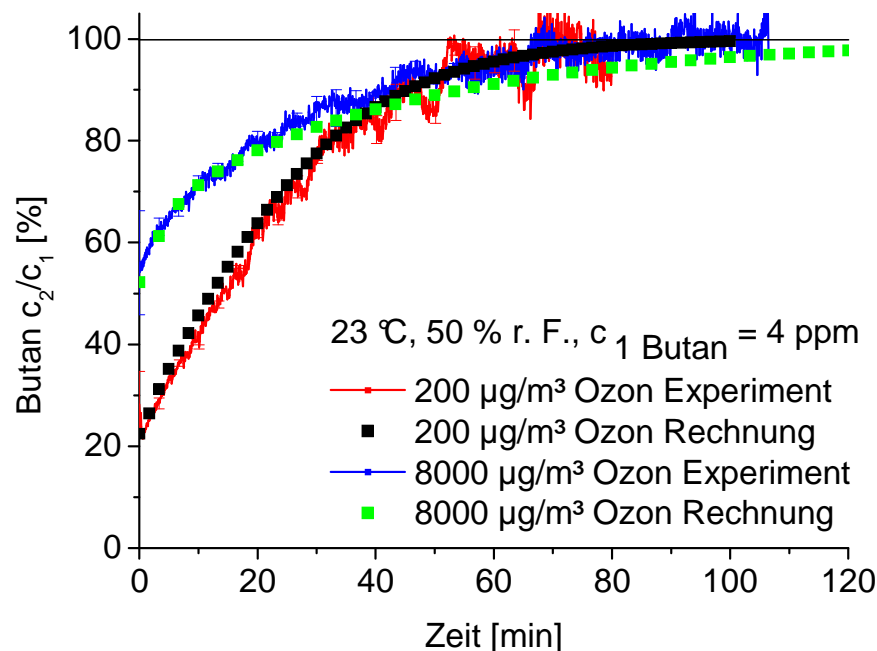
Da bei den betrachteten Eingangsvolumenanteilen von n-Butan (4 ppm/ 20 ppm) bei der Co-Adsorption von Ozon (Konzentration 8000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) kein Einfluss des Ozons auf die Adsorption des Butans festgestellt wurde, ist die Modellierung mit dem in Kap. 2.6 vorgestellten Modell problemlos möglich. Es müssen lediglich Daten zum Adsorptionsgleichgewicht und zur -kinetik für das Adsorptionssystem vorliegen. Es können auch Daten verwendet werden, die aus dem entsprechenden binären System n-Butan-Wasserdampf gewonnen wurden. In Abb. I-37 sind drei relative Durchbruchkurven von n-Butan (Eingangsvolumenanteil 4 ppm) in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt, die experimentell ermittelten in An- und Abwesenheit von Ozon (Eingangskonzentration 8000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) sowie die wie zuvor beschrieben berechnete. Wie erwartet ist die Übereinstimmung der berechneten mit den gemessenen Kurven ist gut. Es wurden die Gleichgewichtswerte und die Gleichung für den Stoffübergangskoeffizienten verwendet, die im Vorgängerprojekt für das binäre Adsorptionssystem ermittelt wurden.



**Abb. I-37:** Vergleich Experiment – Berechnung: Durchbruchkurve n-Butan bei Co-Adsorption mit Ozon und Wasserdampf

### Adsorption von n-Butan-Wasserdampf an mit Ozon vorbehandelter Aktivkohle

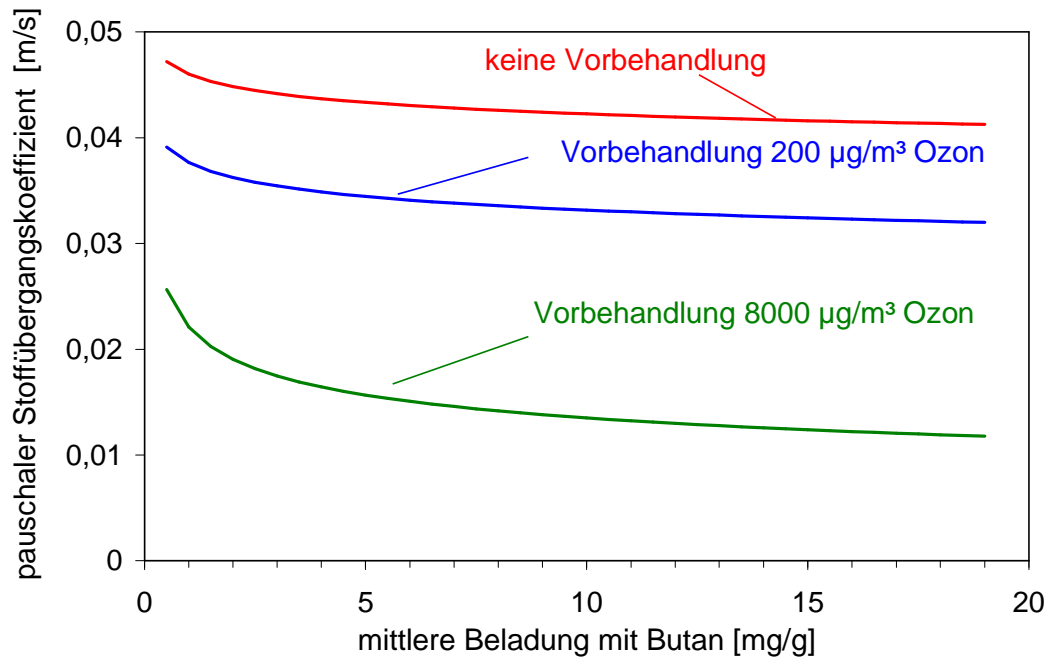
Bei einer Vorbehandlung der Aktivkohle mit Ozon verschiedener Konzentrationen ( $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$  und  $8000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) wurde abhängig von dem Eingangsvolumenanteil von n-Butan ein mehr oder weniger stark ausgeprägter Einfluss auf den Durchbruch von n-Butan festgestellt. Das vorhandene Programm zur Modellierung konnte jedoch mit gutem Erfolg genutzt werden, wenn die durch die Vorbehandlung veränderten Stoffsystemwerte des Gleichgewichtes und der Kinetik berücksichtigt wurden. Zur Bestimmung der Adsorptions-Isothermengleichung sollten mindestens Daten aus vier Versuchen vorliegen, d. h. vier Isothermenpunkte. Zur Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten und seiner Abhängigkeit von der mittleren Beladung wurde wie in Kap. 2.6 beschrieben vorgegangen unter Nutzung der Daten aus vier Experimenten. Abb. I-38 zeigt die gemessenen Durchbruchkurven von n-Butan (Eingangsvolumenanteil  $c_1 = 4 \text{ ppm}$ ) in Abhängigkeit von der Zeit und der Ozon-Konzentration, mit der die Aktivkohle vorbehandelt wurde, jeweils als Mittelwert aus zwei Versuchen sowie die durch Rechnung bestimmten Kurven. Auch hier wurde mit relativ geringem Aufwand eine zufriedenstellende Beschreibung des Durchbruchs erzielt. Es ist jedoch zu beachten, dass die Abweichungen der berechneten Durchbruchswerte gegen Ende der Versuche bei der Bestimmung der Adsorptionskapazität zu stärkeren Abweichungen führen.



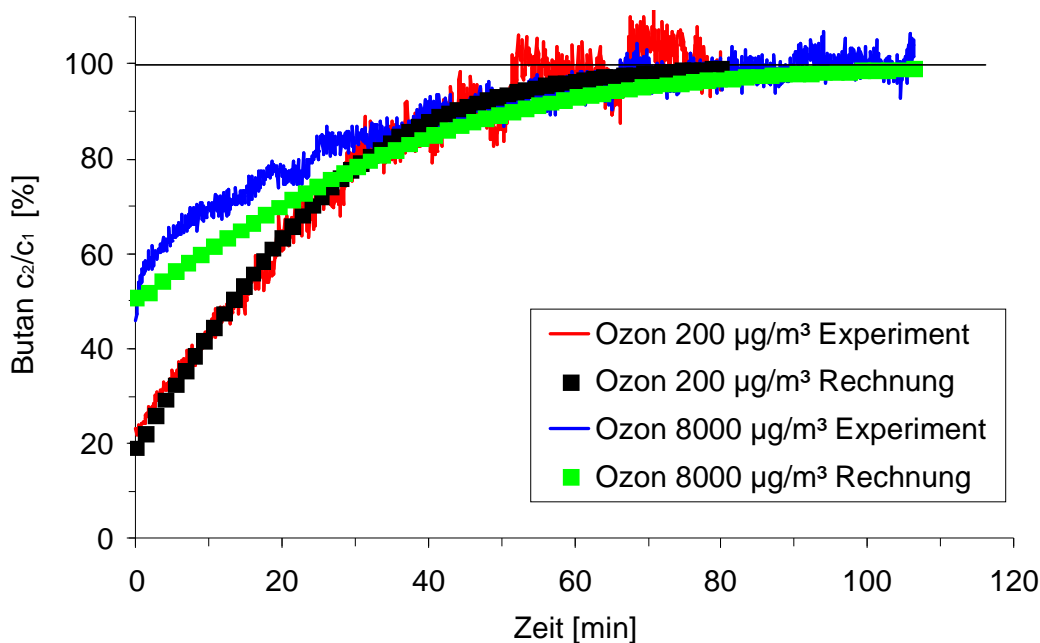
**Abb. I-38:** Vergleich Experiment – Berechnung: Durchbruchkurven n-Butan nach Vorbehandlung der Aktivkohle mit Ozon in zwei Konzentrationen

Ein Ziel war es, den Einfluss der Vorbehandlung mit verschiedenen Ozonkonzentrationen auf den Verlauf des pauschalen Stoffübergangskoeffizienten mit der Beladung abzuschätzen. Hierzu wurden die ermittelten Stoffübergangskoeffizienten bei den Versuchen ohne und mit Aktivkohlevorbehandlung gemeinsam in einem Diagramm aufgetragen, siehe Abb. I-39. Es wurde festgestellt, dass die Kurven in erster Näherung

parallel verlaufen. Die Verwendung dieses Zusammenhanges und der Funktion des pauschalen Stoffübergangskoeffizienten von der mittleren Beladung aus den Versuchen ohne Ozonvorbehandlung führte bei der Modellierung zu den in Abb. I-40 dargestellten Ergebnissen. Auch die Modellierung mit den Näherungswerten ist zufriedenstellend.



**Abb. I-39:** Abhängigkeit des pauschalen Stoffübergangskoeffizienten von Beladung und Ozonkonzentration der Vorbehandlung



**Abb. I-40:** Vergleich Experiment – Berechnung: Durchbruchkurven n-Butan nach Vorbehandlung der Aktivkohle mit Ozon in zwei Konzentrationen und abgeleiteten pauschalen Stoffübergangskoeffizienten

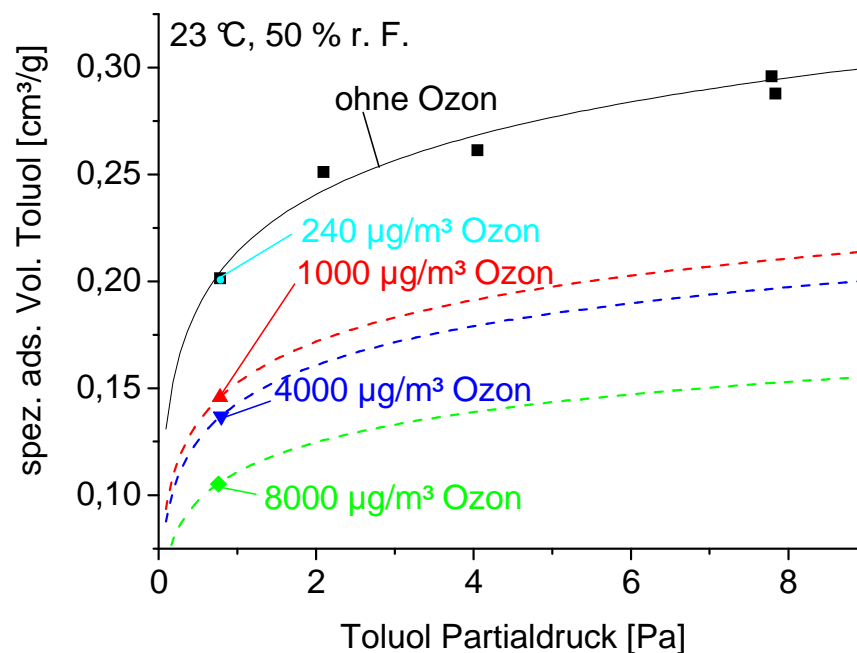
#### Adsorption von Toluol-Ozon-Wasserdampf

Zur Co-Adsorption von Toluol-Ozon-Wasserdampf wurden nur Einzelversuche bei einem Toluol-Eingangsvolumenanteil von 8 ppm und variierender Ozonkonzentration durchgeführt. Bei Ozon-Konzentrationen von 1000 bis 8000 µg/m³ wurden wesentlich geringere Toluolkapazitäten der Aktivkohle festgestellt. Die Bestimmung von Toluol-Adsorptionsisothermen bei den verschiedenen Ozonkonzentrationen war jedoch, mit jeweils nur einem Wert, nicht möglich. Aus dem Vorläuferprojekt war aber die Adsorptionsisotherme von Toluol im binären Gemisch aus Toluol- Wasserdampf an der gleichen Aktivkohle nach Dubinin-Radushkevich

$$v = v_0 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{R \cdot T}{E_0 \beta_A} \cdot \ln \frac{p_0}{p} \right)^2 \right] = P_1 \cdot \exp \left[ - \left( P_2 \cdot \ln \frac{p_0}{p} \right)^2 \right] \quad \text{Gl. I-4}$$

bekannt. Darin ist  $v$  das spezifische adsorbierte Volumen an Toluol, das im Gleichgewicht zu dem Partialdruck von Toluol in der Gasphase steht. Weiterhin ist  $v_0$  das maximale spezifische Volumen, das unter den gegebenen Bedingungen zur Verfügung steht und das als Parameter  $P_1$  aus Versuchsdaten zu ermitteln ist.  $E_0$  steht für eine charakteristische Energie des Adsorbens und sollte konstant bleiben. Mit  $\beta_A$  wird der Affinitätskoeffizient bezeichnet, der für die Polarisierbarkeit der adsorbierten Phase steht.  $R$  und  $T$  sind die allgemeine Gaskonstante und die Temperatur. Der Quotient aus den eben beschriebenen Parametern wird zusammengefasst als Parameter  $P_2$ .  $p_0$  bezeichnet den Sättigungsdampfdruck von Toluol unter den gegebenen Bedingungen. Das praktische Vorgehen war folgendes. Unter der Annahme, dass der zweite Para-

meter konstant bliebe, wurden mit Hilfe des jeweils einen Isothermenwertes die Toluol-Isothermen bei der Co-Adsorption mit Ozon abgeschätzt, siehe in Abb. I-41 die gestrichelten Kurven.

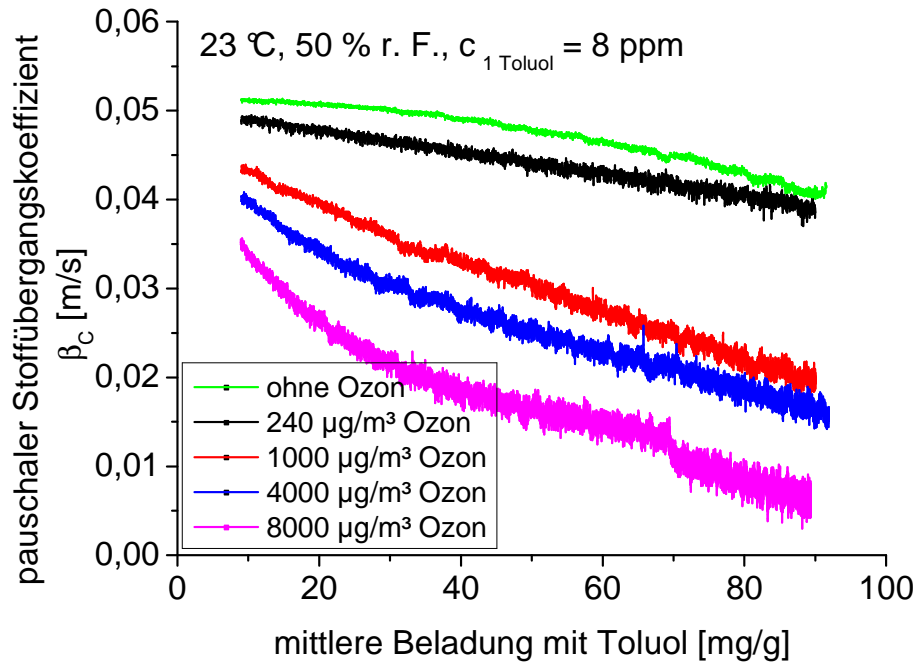


**Abb. I-41:** Adsorptionsisothermen von Toluol in ternären Mischungen mit Ozon und Wasserdampf bei Variation der Ozonkonzentration

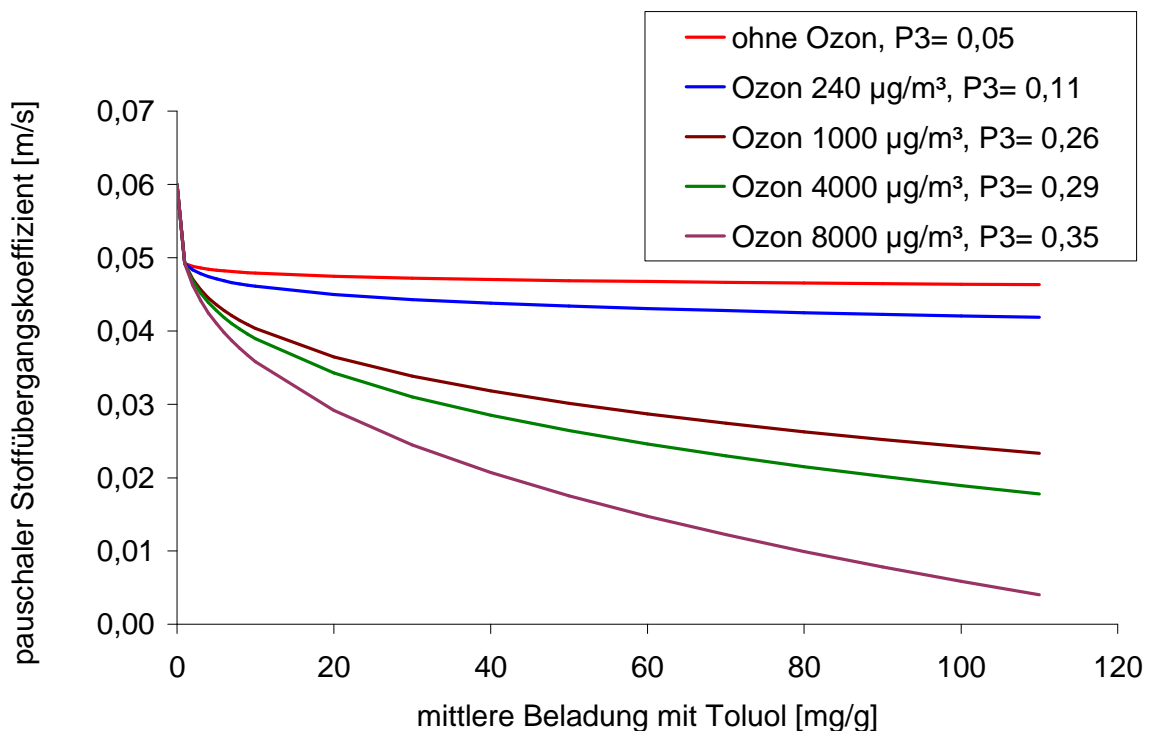
Bezüglich der Kinetik wurden aus den Durchbruchkurven der Einzelversuche mit Hilfe der näherungsweise bestimmten Isothermengleichungen die Verläufe des pauschalen Stoffübergangskoeffizienten in Abhängigkeit von der Beladung ermittelt, siehe Abb. I-42. Hier fällt auf, dass bei der Co-Adsorption von Toluol und Ozon, der pauschale Stoffübergangskoeffizient ausgehend von vergleichbaren Werten bei einer mittleren Beladung von Null mit zunehmender Ozonkonzentration stärker abfällt. Das könnte ein Hinweis darauf sein, dass es bei steigendem Ozongehalt zu vermehrter Oberflächendiffusion kommt. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass der nach dem Grenzschichtmodell ermittelte pauschale Stoffübergangskoeffizient bei der Betrachtung der einzelnen Transportmechanismen nur qualitative Aussagekraft besitzt. Es ist jedoch möglich, einen Zusammenhang zwischen steigender Ozonkonzentration und abnehmendem Wert des pauschalen Stoffübergangskoeffizienten zu ermitteln. Der in Abb. I-42 dargestellte Verlauf von  $\beta_c$  im Versuch ohne Anwesenheit von Ozon kann durch die Funktion

$$\beta_c(\bar{X}) = P_1 + P_2 * \bar{X}^{P_3} \quad \text{Gl. I-5}$$

beschrieben werden, mit den Parametern  $P_1$ - $P_3$ . Die Verläufe von  $\beta_c$  in Anwesenheit von Ozon können mit konstanten Werten von  $P_1$  und  $P_2$  durch Variation von  $P_3$  dargestellt werden.



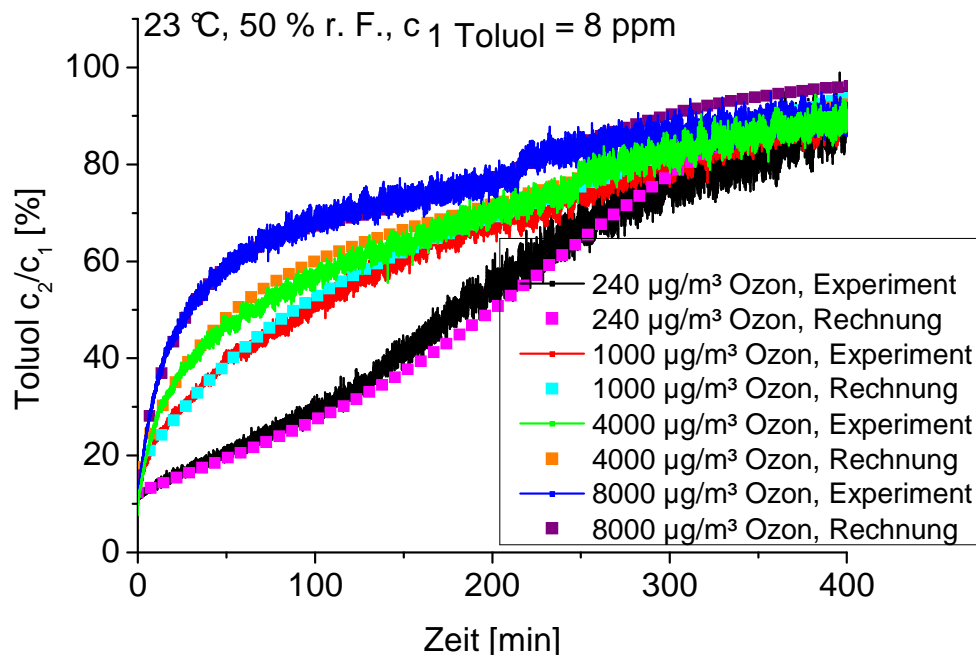
**Abb. I-42:** Pauschaler Stoffübergangskoeffizient  $\beta_C$  in Abhängigkeit von der Beladung für Toluol in ternären Mischungen mit Ozon und Wasserdampf bei Variation der Ozonkonzentration



**Abb. I-43:** Pauschaler Stoffübergangskoeffizient  $\beta_C$  in Abhängigkeit von der Beladung für Toluol in ternären Mischungen mit Ozon und Wasserdampf bei Variation der Ozonkonzentration beschrieben durch Gl. I-5

Die Berechnung der Durchbruchkurven führte unter Verwendung der Gleichgewichts- und Kinetikparameter zu den in Abb. I-44 dargestellten Ergebnissen. Die berechneten

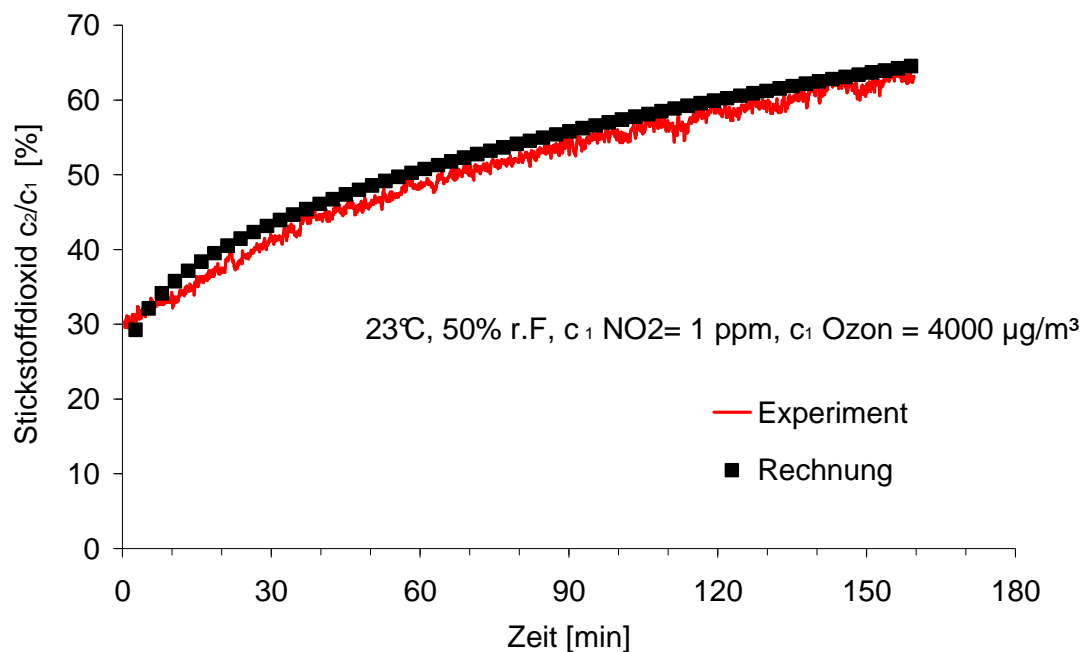
Durchbruchskurven werden verglichen mit den experimentell ermittelten. Die Übereinstimmung ist gut.



**Abb. I-44:** Vergleich Experiment – Berechnung: Durchbruchskurven Toluol bei Co-Adsorption mit Ozon verschiedener Konzentration und Wasserdampf

#### Adsorption von Stickstoffdioxid-Ozon-Wasserdampf

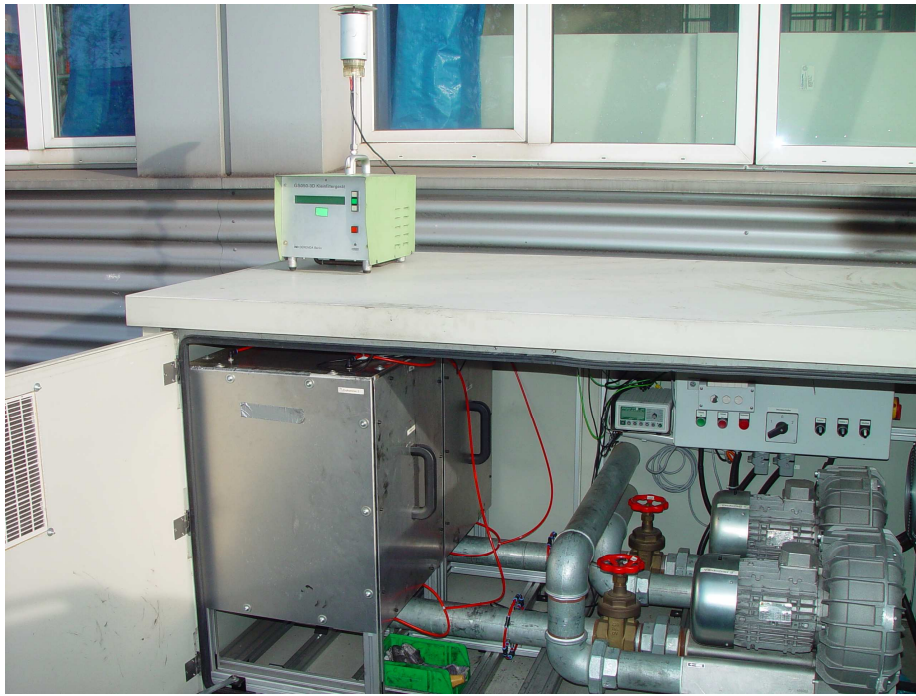
Zur Co-Adsorption von Stickstoffdioxid, Ozon und Wasserdampf wurden die Experimente bei gleichen Bedingungen mehrfach durchgeführt. Auf diese Weise lagen genügend Versuchswerte vor, um daraus die Gleichgewichts- und die Kinetikparameter bestimmen zu können. Das Vorgehen entsprach dabei dem zuvor für die weiteren Adsorptionssysteme beschriebenen. Exemplarisch zeigt Abb. I-45 die experimentell ermittelte Durchbruchskurve von Stickstoffdioxid in Anwesenheit von 4000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  Ozon und die durch Rechnung bestimmte. Auch dieses Ergebnis ist gut.



**Abb. I-45:** Vergleich Experiment – Berechnung: Durchbruchskurve Stickstoffdioxid bei Co-Adsorption mit Ozon und Wasserdampf

## 2.12 Arbeitsschritt 1.5: Künstliche Alterung

Zur künstlichen Alterung von Filterelementen wurden drei verschiedene Methoden verwendet. Die aufwändigste Art ist die Alterung mit Außenluft. Hierzu wurde ein Außenluftfilterteststand verwendet, der von der Firma Hengst als Leihgabe zur Verfügung gestellt wurde, siehe Abb. I-46. In den 2 identischen Kammern (in der Abbildung links, jeweils mit schwarzem Türgriff) können 2 Filter gleichzeitig mit einem definierten Volumenstrom von Außenluft unter gleichen Strömungsbedingungen beaufschlagt werden. Der Standort des Teststandes befand sich auf dem Gelände der FS 3 in Duisburg-Rheinhausen.



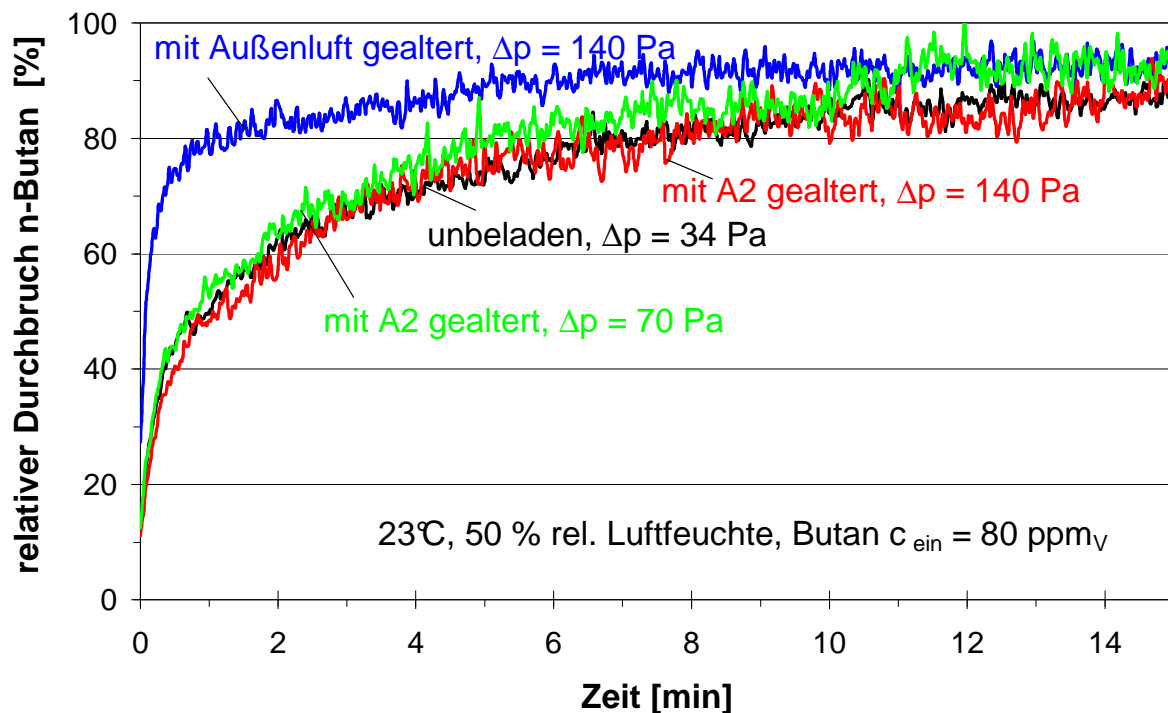
**Abb. I-46:** Außenluftfilterteststand

Weiterhin wurden Filter mit Dieselruß aus dem bereits beschriebenen Dieselmotor gealtert ebenfalls unter Benutzung des Außenluftfilterteststandes. Als Zuluft wurde den Filtern verdünntes Dieselasgas zugeführt.

Die dritte Alterungsmethode bestand darin, Filter in dem in Kap. 2.5 beschriebenen Kfz-Innenraumfilterprüfstand nach DIN 71460 unter Standardbedingungen von 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte mit dem Prüfstaub A2 bis zu einem vorgegebenen Differenzdruck zu beladen.

Im Anschluss an die Alterung wurden die Filter einem Adsorptionstest mit 80 ppm n-Butan als Eingangsvolumenanteil nach Standardbedingungen (DIN 71460, Teil 2) unterzogen mit Filteranströmgeschwindigkeiten von 0,2 m/s.

Die erste Testserie bestand darin, von einem Typ eines handelsüblichen Kfz-Innenraumfilters ein Exemplar mit Außenluft und eins mit A2 zu altern, und die anschließend ermittelten Durchbruchkurven von n-Butan mit der eines unbeladenen Exemplars zu vergleichen. Das Ergebnis zeigt Abb. I-47. Für die Alterung mit Außenluft wurde ein Filter 4 Wochen lang mit ca. 330 m³/h Außenluft beaufschlagt. Die Druckdifferenz über den Filter betrug danach ca. 140 Pa. Mit A2 wurden zwei Filter beladen, einer bis zu einer Druckdifferenz von 70 Pa, der andere bis 140 Pa. Die mit A2 gealterten Filter zeigen, egal bis zu welcher Druckdifferenz beladen, keine Änderung des Durchbruchverhaltens im Verhältnis zum unbeladenen Filter. Der mit Außenluft gealterte Filter weist jedoch einen deutlich höheren Butan-Durchbruch auf.



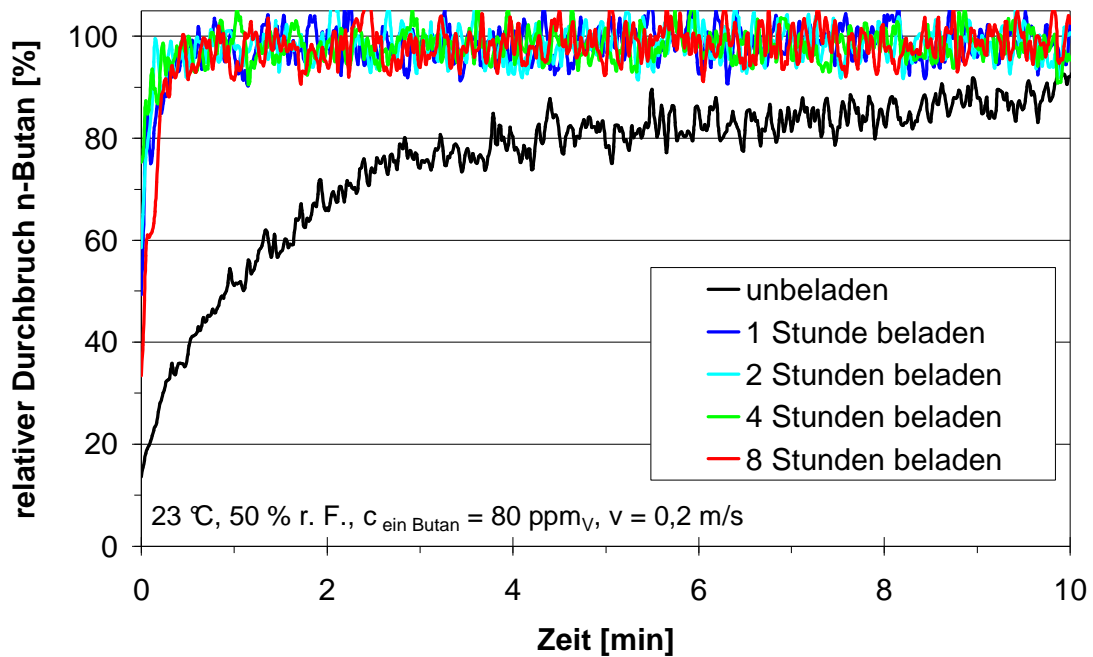
**Abb. I-47:** Vergleich von n-Butan-Durchbruchkurven durch verschieden gealterte Filter desselben Typs

Die zweite Testreihe bestand darin, jeweils 4 Exemplare zweier ebenfalls handelsüblicher Kfz-Innenraumfiltertypen unterschiedlich lang (1 h, 2 h, 4 h und 8 h) mit Dieselruß zu beladen. Anschließend wurden, wie in der ersten Testreihe, jeweils Adsorptionstests mit Butan an den gealterten und einem neuwertigen Filter durchgeführt. Die Druckdifferenzen über den Filter, die während der Adsorptionstests gemessen wurden zeigt Tab. I-3. Die Ergebnisse der Adsorptionstests zeigen die Abbn. I-48 und I-49 für jeweils einen Filtertyp in Form von Durchbruchkurven.

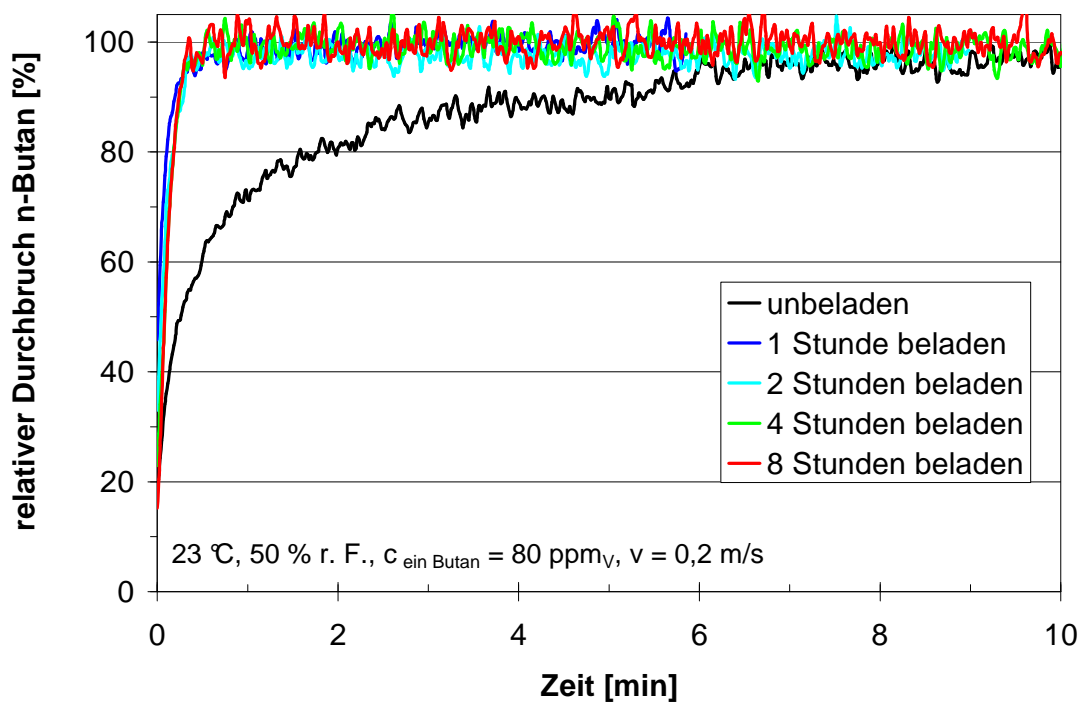
Für beide Filtertypen gilt: Die mit Dieselruß vorbeladenen Filter weisen einen deutlich schnelleren Durchbruch von n-Butan auf. Dabei spielt die Dauer der Vorbeladung keine Rolle.

**Tab. I-3:** Differenzdruck in Abhängigkeit von der Dieselrußvorbeladung

Filtertyp	Dauer Vorbeladung	Druckdifferenz
	[h]	[Pa]
1	0	22
1	1	33
1	2	40
1	4	54
1	8	94
2	0	53
2	1	88
2	2	141
2	4	195
2	8	710



**Abb. I-48:** Vergleich von n-Butan-Durchbruchskurven durch verschieden lang mit Dieselruß gealterten Filtern (Typ 1)



**Abb. I-49:** Vergleich von n-Butan-Durchbruchskurven durch verschieden lang mit Dieselruß gealterten Filtern (Typ 2)

Die Versuche zur Alterung und dem Einfluss auf die n-Butan-Adsorption zeigen, dass sowohl die Alterung mit Außenluft als auch die mit Dieselruß zu einem wesentlich schnelleren Durchbruch führen. Die Vorbeladung mit A2-Staub scheint keine Auswirkungen auf die Adsorptionskapazität von n-Butan zu haben. Zur genaueren Untersuchung des Einflusses der Filteralterung auf die Adsorptionsfähigkeit sind systematische Versuchsreihen notwendig, die insbesondere den Einfluss der Feuchte des zur Konditionierung verwendeten Volumenstromes, berücksichtigen. Zusätzlich wären andere Adsorptive als n-Butan einzusetzen.

### 3 Literatur

- I-1 Ahnert, F.; Heschel, W.; 2001:  
*Fresh air cleaning for passenger cars - effects of butane, NO(x) and SO<sub>2</sub> adsorption on activated carbon.*  
Konf.-Einzelber.: Technologies and Combustion for a Clean Environment, 6th Internat. Conf. \* Band 3 (2001), S. 1511-1517
- I-2 Chiang, H.-L., Chiang, P. C., Huang, C. P., 2002:  
*Ozonation of Activated Carbon and Its Effects on the Adsorption of VOCs exemplified by Methyl ethyl ketone and Benzene.*  
Chemosphere, 47, S. 267-275
- I-3 Kingsley, M. L., Davidson, J. H., 2006:  
*Adsorption of Toluene onto Activated Carbons Exposed to 100 ppb Ozone.*  
Carbon, 44, S. 560-564
- I-4 Sager, U., Görgülü, A., Schmidt, F., 2008:  
*Adsorptive Removal of Nitrogen Oxides in Cabin Air Filters.*  
Konf.-Einzelber. 10th World Filtration Congress, 14.-18. April 2008, Leipzig, D, Proc. Vol. III, 288-292
- I-5 Sager, U.; Schmidt, F., 2008:  
*Einfluss von Ozon auf die Adsorption an Kfz-Innenraumfiltern.*  
Konf.-Einzelber. 9. Symposium Textile Filter, Sächsisches Textilforschungsinstitut, Chemnitz (stfi), Chemnitz, D, 4.-5. März, 2008
- I-6 Sager, U., Schmidt, F., 2009:  
*Adsorption of Nitrogen Oxides, Water Vapour and Ozone onto Activated Carbon.*  
Eingereicht bei Adsorption Science and Technology
- III-1 Stroh, D.K., *Gerüche und Geruchbelästigungen.* 2005, Bayerisches Landesamt für Umwelt: Augsburg. p. 1-15.
- III-2 Frechen, F.-B., *Gerüche/Einzelstoffe*, in *ATV-Dokumentation und Schriftenreihe aus Wissenschaft und Praxis.* 1994. p. 29-40.
- III-3 Sell, C.S., *Zur Unmöglichkeit der Geruchsvorhersage.* Angewandte Chemie, 2006. 118(38): p. 6402-6410.
- III-4 Kuchta, K. and J. Jäger. *Geruchproblematik-Analytik, Behandlung und Erfolgskontrolle.* in *Tagungsband des BMFT-Statusseminars „Neue Techniken der Kompostierung“.* 1993. Hamburg.
- III-5 Greim, H., et al., *Vergleich der Wirkungseigenschaften und der Wirkungsstärke von Dieselmotorabgasen der 1960er Jahre und heute.* 2003, Institut für Toxikologie und Umwelthygiene, Technische Universität München: München.
- III-6 VDI, *Messen und Bewerten von Gerüchen.* 1 ed. DIN-VDI-Taschenbuch, ed. V.D. Ingenieure. Vol. 336. 1999, Berlin, Wien, Zürich: Beuth. 240.
- III-7 Hamm, E., *Abgasgeruch von Verbrennungsmotoren.* 1999, VDI: Düsseldorf. p. 256.
- III-8 Schmeer, F., R. Reimert, and H. Kaesler, *Schwefelfreie Odorierung – Erfahrungsberichte.* 2004, DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH): Frankfurt. p. 1-3.
- III-9 Maxeiner, B. and D. Mannebeck, *Ringversuch Olfaktometrie 2003, in Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft.* 2004. p. 118-123.

- III-10 Maxeiner, B., *Olfactometric Interlaboratory Comparison Test 2005*. 2005, Olfatec GmbH: Honigsee. p. 1-12.
- III-11 DIN EN 13725, *Bestimmung der Geruchsstoffkonzentration mit dynamischer Olfaktometrie*, ed. D. Norm. 2003. 77.
- III-12 van Harreveld, A.P., *Odor concentration decay and stability in gas sampling bags*. Air Waste Management Association, 2003. 53(1): p. 51-60.

## **4 Anhang**

### **4.1 Protokoll der 1. Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses am 12.09.2006**

#### **Aif-Projekt**

#### **Untersuchung der adsorptiven Abscheidung von Gerüchen, Stickoxiden, Ozon und Mehrkomponentengemischen an Kfz-Innenraumfiltern**

#### **– Protokoll der 1. Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses –**

Datum: 12.09.2006, 10.45 – 11.45 Uhr

Ort: Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA), Duisburg

#### **Teilnehmer:**

- Herr PD Dr. F. Schmidt, Herr A. Görgülü,  
Universität Duisburg-Essen, Institut für Verbrennung und Gasdynamik, Nanopartikel Prozesstechnik,
- Herr Prof. Dr. J. Ulrich, Herr Dr. H. Wanko, Frau P. Zhang,  
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Thermische Verfahrenstechnik
- Herr Dr. S. Haep, Herr H. Finger, Frau U. Sager, Herr E. Däuber,  
Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA)

Herr R. Bader, Freudenberg Vliesstoffe

Herr Dr. H. Badt, Kalthoff Luftfilter und Filtermedien

Herr R. Borris, Audi

Herr S. Brück, Volkswagen

Herr H. Bucher, EMW Filtertechnik

Herr M. Conze, Mahle Filtersysteme

Herr Dr. P. Heinrich, Blücher

Herr J. Hönerlage, Hengst

Herr S. Jansen, Mitsubishi

Herr A. Jüstel, BMW

Herr T. Keibel, helsa-automotive

Herr T. Klamp, Gebrüder Trox

Herr F. Köhler, 3M Deutschland

Herr Dr. H. Patzelt, Hollingsworth & Vose

Herr L. Pöhling, Hauser Umwelttechnik

Herr M. Proschka, Volkswagen

Herr Dr. P. Radovanovich, 3M Deutschland

Frau B. Renz, Mahle

Herr M. Schön, helsa-automotive

Herr H. Weiten, Hauser Umwelttechnik

Herr D. Welp, Sachtleben Chemie

Frau S. Zillikens, 3M Deutschland

## **Tagesordnung:**

1. Projektbeginn und Zeitplan
2. Vorstellung der geplanten Forschungsarbeiten
3. Diskussion/Anregung seitens der Ausschussmitglieder
4. Termine

## **Protokoll:**

- Einführung in die Thematik, Darstellung Arbeitsplan (Dr. F. Schmidt)
- Vortrag A. Görgülü:
  - Vorstellung von experimentellen Einrichtungen zur Aufnahme von Stickstoffdioxid-Durchbruchskurven sowie erste Messergebnisse,
  - Vorstellung von experimentellen Einrichtungen zur Aufnahme von Ozon-Durchbruchskurven
- Vortrag H. Finger:
  - Grundlagen Geruchswahrnehmung,
  - Vorstellung GeruchsfILTERprüfstand, Erzeugung DieselaBgas, Relevanz von Geruchersatzstoffen
- Rückfragen zu den Vorträgen
  - Hr. Borris: Wer sind die Projektpartner? – Die gleichen wie beim Vorgängerprojekt.
  - Prof. Ulrich: Wie viele Sensoren hat die menschliche Nase und wie viele Geruchsmuster sind wahrnehmbar? – Ca. 1000 Sensoren, 10000 Muster.
  - Dr. F. Schmidt: Sind Gerüche leichter unterscheidbar als Geschmacksrichtungen? – Ja.
  - NN: Lässt sich die Nase auf bestimmte Gerüche trainieren? – Ja, dies ist sogar erforderlich.
  - Dr. Badt: Welche Zeit vergeht zwischen der Entstehung und dem Zerfall von Ozon sowie zwischen Erzeugung und Messung? – Die Lebensdauer von Ozon ist ausreichend, um vernünftig messen zu können.
  - Fr. Renz: Was passiert mit Ozon im Filter? – Gerade das soll ja untersucht werden.
  - NN: Besteht die Möglichkeit einer Neubildung von Ozon im Prüfkanal? – Nein, da der erforderliche Energieeintrag (Strahlung) nicht vorhanden ist.
- Ende der Sitzung

## **4.2 Protokoll der 2. Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses am 22.01.2008**

### **AiF-Vorhaben Nr. 14883 BG**

#### **Untersuchungen der adsorptiven Abscheidung von Gerüchen, Stickoxiden, Ozon und Mehrkomponentengemischen an Kfz-Innenraumfiltern (KFZ- Innenraumfilter II)**

### ***Protokoll der 2. Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses***

**Ort:** Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA)  
Bliersheimer Str. 60  
47229 Duisburg

**Datum:** 22.01.2008

**Uhrzeit:** 15.00 – 16.40 Uhr

**Teilnehmer:** s. Liste

#### **Tagesordnung:**

TOP 1: Präsentation der experimentellen Ergebnisse der Universität Duisburg-Essen (Dipl.-Ing. U. Sager)

TOP 2: Präsentation der experimentellen Ergebnisse der Universität Halle-Wittenberg (Dr. H. Wanko)

TOP 3: Präsentation der experimentellen Ergebnisse des Instituts für Energie- und Umwelttechnik (Dipl.-Chem. H. Finger)

TOP 4: Diskussion

Da die hier protokollierte Sitzung im Anschluss an die des in gleicher Zusammensetzung tagenden Projektbegleitenden Ausschusses des AiF-Vorhabens Nr. 14397 N stattfand, konnte auf eine ausführliche Begrüßung und Vorstellung der Teilnehmer verzichtet werden.

Zunächst beschrieb U. Sager die im Institut für Verbrennung und Gasdynamik – Bereich Nanopartikelprozesstechnik – der Universität Duisburg-Essen durchgeführten Versuche zur Adsorption von Stickoxiden oder Ozon bei variierender Temperatur und Feuchte sowie zur Mehrkomponentenadsorption von Stickoxiden bzw. Butan mit Ozon und Wasserdampf und stellte die bisher erreichten Ergebnisse vor (siehe Anlage 1). Sie schlug vor, die vorgesehenen theoretischen Betrachtungen der binären Ozon-Wasserdampf-Adsorption zugunsten der Mehrkomponentenadsorption zu streichen. Außerdem sollen noch weitere Adsorptionsversuche sowie Analysen der Aktivkohle durchgeführt werden.

Danach berichtete Dr. Wanko von den durchgeführten Messungen am Institut für thermische Verfahrenstechnik der Universität Halle-Wittenberg zur Desorption nach

Mehrkomponentenbeladung (siehe Anlage 2). Er machte insbesondere deutlich, dass es nur bei physikalisch gebundenen Komponenten möglich ist, über die Desorption die Beladung zu quantifizieren, da chemisorbierte Komponenten zu anderen Stoffen weiterreagieren können. Für die praktische Durchführung und mögliche Optimierung der Desorption wies er auf den Einfluss des Temperaturverlaufs (Heizrate, isotherme Abschnitte) hin.

Schließlich stellte H. Finger die Ergebnisse der Versuche am Geruchsfilterprüfstand des Instituts für Energie- und Umwelttechnik vor (siehe Anlage 3). Er berichtete über die Geruchsabscheidung von S-Free (synthetisches Odorierungsmittel) und Dieselaabgas an verschiedenen Kfz-Innenraumfiltern. Zur Zeit könne noch keine statistisch abgesicherte eindeutige Beziehung zwischen den beiden Gasen bezüglich ihrer Geruchsabscheidung an Filtern festgestellt werden. Hierzu seien noch weitere Versuche und eine verbesserte S-Free-Dosierung erforderlich. Außerdem sollen auch gealterte Filter auf ihre Geruchsabscheidung geprüft werden.

In der anschließenden Diskussion ging es zunächst um die  $\text{NO}_x$ -Adsorption. Herr Trnetschek wies auf die aufgrund der unterschiedlichen Wasserlöslichkeit von NO und  $\text{NO}_2$  und der Möglichkeit der Kondensation von  $\text{NO}_2$  unterschiedlichen Abscheidemechanismen hin und fragte nach, ob auch explizite Daten für die NO-Adsorption bei verschiedenen Feuchten vorlägen. Frau Sager verwies auf die kompletten Ergebnisse in den Unterlagen (Anlage 1). Dr. Schmidt beschrieb kurz die Schwierigkeiten der bisherigen  $\text{NO}_2$ -Dosierung (als reinen Dampf mittels Massenflussregler) und die Überlegungen einer möglichen Alternative (Erzeugung aus NO und Ozon). Möglicherweise könnte damit eine bessere Dosierkonstanz erreicht werden.

Dr. Reinhardt fragte nach der für die Adsorptionsversuche verwendeten Aktivkohle und nach der Homogenität der Schüttung, worauf Frau Sager bestätigte, dass es sich um unbehandelte Splitterkohle aus Kokosnussschalen handle. Wie im Vorgängerprojekt sei die gleichmäßige Dicke der Aktivkohleschicht durch leichtes Rütteln bewerkstelligt und visuell überprüft worden.

Bezüglich der Ozon-Versuche brachte Herr Sauer-Kunze die Frage in die Diskussion ein, ob es sich, insbesondere im Fall der sehr hohen Konzentrationen, dabei eher um eine Adsorption oder um eine katalytische Umsetzung handelt. Dr. Schmidt beschrieb die ursprüngliche Idee von Seiten einiger Anwender, nämlich Filter mittels UV-Bestrahlung zu entkeimen und das dabei entstehende Ozon anschließend mit Aktivkohlefiltern zu entfernen. Er wies auf Literaturquellen hin, die über eine Veränderung der Porenradienverteilung der Aktivkohle durch Ozon berichten. Möglicherweise bewirke Ozon eine Art Aktivierungsprozess der Kohle.

Da das Thema Desorption von Kombifiltern bereits bei den vergangenen Sitzungen des Ausschusses diskutiert wurde, wurde es hier nur kurz angesprochen. Auf Rückfragen von Dr. Reinhardt und Herrn Sauer-Kunze erläuterte Dr. Schmidt das Ziel einer Desorptionsstrategie und machte den Unterschied zu industriellen Anwendungen der Desorption von Aktivkohle deutlich.

Schließlich kam die Diskussion noch einmal zum Thema NO<sub>x</sub>-Adsorption. Frau Zillikens fragte, ob es möglich sei, die adsorbierte Phase zu analysieren, um näheren Aufschluss über die Abscheidemechanismen zu erhalten. Frau Sager erwiderte, dies sei schwierig, da die Ausgangsmatrix durch die Untersuchungsmethoden verändert würde. Es seien IR-Spektren aufgenommen worden, deren Auswertung aber nicht möglich gewesen sei. Herr Sauer-Kunze äußerte die Vorstellung, dass Stickoxide zunächst physikalisch adsorbiert und danach chemisch umgesetzt werden. Dr. Schmidt kündigte an, dass als nächster Schritt Versuche mit trockener Luft durchgeführt werden würden, um den Einfluss des Wassers weiter zu untersuchen.

Die Sitzung endete um 16.40 Uhr.

#### **4.3 Protokoll der 3. Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses am 12.11.2008**

##### **Protokoll der gemeinsamen Sitzung der Projektbegleitenden Ausschüsse zu Forschungsprojekten der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen**

**Ort:** Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA)  
Bliersheimer Str. 60  
47229 Duisburg

**Datum:** 12.11.2008

**Uhrzeit:** 09.30 – 16.00 Uhr

**Teilnehmer:** s. Anhang

##### **Tagesordnung entsprechend den einzelnen Projekten:**

Die Vortragsfolien sind auf der folgenden Internet-Seite abrufbar:

[http://iuta-de.arcor-web.de/index.php?article\\_id=360&clang=0](http://iuta-de.arcor-web.de/index.php?article_id=360&clang=0)

**TOP 1:** Zu Beginn begrüßte Dr. Haep die Teilnehmer der Sitzung, stellte die Aktivitäten des Vereins zur Förderung der Energie- und Umwelttechnik e. V. vor und gab einen kurzen Überblick über die Tagesordnung.

**TOP 2:** Zum ersten Projekt („Nanoskalige Partikel an Schweißarbeitsplätzen: Entwicklung eines Risikomanagementsystems für Schweißrauch-assoziierte, adverse Atemwegseffekte zur präventiven Beurteilung von Gesundheitsrisiken auf Basis messtechnischer Erfassung der Arbeitsplatzbelastung, nichtinvasiver arbeitsmedizinischer Untersuchungen von exponierten Arbeitern sowie toxikologischer Benchmark-Tests [AiF-FV-Nr. 14994 N]“) berichtete zunächst Dr. Kuhlbusch über die durchgeführten Versuche und die Ergebnisse der Messungen des IUTA.

Dabei kam die Zwischenfrage auf, ob die beobachteten Modalwerte der Partikelgrößenverteilungen zufällig oder aufgrund einer Gesetzmäßigkeit gerade bei ca. 10 und 100 nm liegen, worauf Dr. Kuhlbusch erklärte, dies sei zufällig, aber unter den gege-

benen Bedingungen, insbesondere der Entfernung der Probenahmestelle, reproduzierbar. Auf die Rückfrage, ob die genommenen Proben auch speziell auf Cr (VI) untersucht worden seien, antwortete er, dies sei bisher nicht geschehen, könnte aber noch in das Untersuchungsprogramm aufgenommen werden. Dr. Heinrich wies darauf hin, dass für die Beurteilung der Messergebnisse auch die unterschiedliche Arbeitsdauer beim Handschweißen gegenüber dem Automatschweißen berücksichtigt werden müsse.

Anschließend trug Prof. Wiemann die Ergebnisse der Toxizitätsuntersuchungen am IBE vor.

Frau Zillikens wies auf möglicherweise fehlende farbliche Markierungen bei den Handschweißverfahren in der Ergebnistabelle hin. Prof. Wiemann sagte zu, dies werde nochmal geprüft und gegebenenfalls korrigiert. Dr. F. Schmidt fragte nach der Bewertung der Partikelgröße für die Toxizität, worauf Dr. Kuhlbusch antwortete, dies sei nicht untersucht worden, da es den Rahmen des Projektes sprengen würde. Dr. Heinrich regte an, einige Versuche mit Partikeln eng begrenzter Größe zu wiederholen. Dr. Kuhlbusch meinte, dies sei aufgrund der Probenahmemethode schwierig. Dr. Patzelt fragte nach typischen Berufserkrankungen von Schweißern. Frau Dr. Gube nannte die „Schweißerlunge“ (Fibrose, verursacht durch bestimmte Metallionen), asthmatische Beschwerden und Krebserkrankungen durch Cr (VI). Prof. Wiemann ergänzte, es könne durch bestimmte Substanzen im Schweißrauch auch zu langfristigen Zellveränderungen kommen, und einige Metallionen könnten sogenanntes Schweißrauchfieber auslösen.

Schließlich berichtete Dr. Kuhlbusch über die an der RWTH Aachen durchzuführenden klinischen Untersuchungen der zweiten Messkampagne, die im Januar/Februar 2009 stattfinden soll.

**TOP 3:** Nach einer kurzen Pause stellte Herr Breidenbach die Ergebnisse der Voruntersuchungen für das Projekt „Praxisnahe Untersuchung der Filtereffizienz von Luftfiltern unter besonderer Berücksichtigung der elektrophoretischen Abscheidung“ vor. Zu der Art der Klimabehandlung der Filter fragte Dr. Heinrich nach, ob die gezeigten Änderungen der Filtereffizienz nach einem normalen Lagern im Labor zustande gekommen seien, worauf Herr Breidenbach klarstellte, dass diese Effizienzmessungen nach einer bewussten Temperatur-Feuchte-Behandlung (bei Durchströmung im Prüfkanal) und anschließender Ruhephase ohne Durchströmung durchgeführt wurden. Auf Rückfrage von Frau Zillikens wies er darauf hin, dass es bei den Kapazitäten bzw. Beladungszeiten der Filter große Unterschiede gab. Dr. Patzelt interessierte sich für genauere Angaben über die untersuchten Filtermedien. Herr Breidenbach erwiderte, diese habe er bewusst nicht näher spezifiziert, sondern nur exemplarisch ausgewählt, und Dr. F. Schmidt erklärte, dass es hier bisher lediglich um Voruntersuchungen für das kommende Projekt gegangen sei. Dr. Reinhardt gab zu bedenken, dass die Einteilung in Elektret- und Nicht-Elektret-Filter sehr pauschal sei, da die Ergebnisse von sehr vielen verschiedenen Faktoren abhingen. Außerdem hätten die in letzter Zeit

entwickelten Filtermedien oft andere Eigenschaften als die hier gezeigten. Herr Borris führte aus, dass früher oft nur auf die Anfangseffizienz der Filter geschaut worden sei; heute sei jedoch auch die Effizienz nach einer Alterung wichtig; Zielgröße sei die mittlere Abscheidung über die gesamte Lebenszeit des Filters. Diesbezüglich wies Dr. F. Schmidt nochmals auf die Möglichkeit des IUTA hin, in einem Prüfstand der Fa. Hengst Filter mit Außenluft oder Dieselruß zu altern. Dr. Patzelt fragte schließlich noch nach der Staubkonzentration bei den Versuchen. Herr Breidenbach antwortete, bei der Beladung habe sie 75 mg/m<sup>3</sup> betragen; bei den Effizienzmessungen sei sie möglichst klein gewählt worden, um den Druckverlustanstieg zu begrenzen, aber groß genug für ausreichende Partikelzahlen in den einzelnen Größenklassen.

**TOP 4:** Anschließend stellte Herr Engelke das Projekt „Untersuchungen der Partikelabscheidung in Probenahmeleitungen unter besonderer Berücksichtigung von turbulenter Diffusion, Thermophorese und Kondensation (AiF-FV-Nr. 15821 N)“ vor, das am 1. Dezember beginnen wird.

Herr Mölter fragte nach, warum nur kleine Partikeln unter 2,5 µm Durchmesser untersucht werden sollten, worauf Dr. F. Schmidt antwortete, dass diese Begrenzung zwar wegen der ursprünglich beantragten Ziele so im Projekt stehe, die Untersuchungen tatsächlich aber auch größere Partikeln einschließen. Auf Nachfrage von Dr. Reinhardt wurde bestätigt, dass Rohrgeometrie und Partikelmateriale variiert werden sollen. Herr Borris fragte nach dem Reynolds-Bereich, und Herr Engelke stellte klar, dass es sich um turbulente Strömungen handle.

Danach berichtete Dr. Haep über den Stand der Planungen für das Zentrum für Filtrationsforschung und funktionalisierte Oberflächen (ZF<sup>3</sup>).

**TOP 5:** Nach der Mittagspause wurden die Ergebnisse des Projekts „Untersuchung der adsorptiven Abscheidung von Gerüchen, Stickoxiden, Ozon und Mehrkomponentengemischen an Kfz-Innenraumfiltern (AiF-FV-Nr. 14883)“ präsentiert. Zunächst berichtete Frau Sager über die durchgeführten Versuche zur Adsorption von Stickoxiden, Ozon und Mehrkomponentengemischen an Aktivkohle. Dr. F. Schmidt ergänzte, dass im Projektzeitraum, entgegen einer Literaturangabe, keine Veränderung der Aktivkohlestruktur bei einer Behandlung der Kohle mit Ozon festgestellt werden konnte. Auf entsprechende Rückfragen erklärte Frau Sager, dass für die Alterungsversuche mit Umgebungsluft keine reinen Aktivkohle-, sondern Kombifilter verwendet wurden und dass die Filter bei der Alterung mit Dieselruß in etwas mehr als vier Stunden ca. 10 g Ruß aufnehmen. Dr. Reinhard nannte 3 g als typische Rußmasse auf Filtern bei normalem Einsatz. Frau Neuroth fragte nach Versuchen mit Stickstoffdioxid, worauf Frau Sager auf die früher durchgeführten Versuche verwies. Von mehreren Teilnehmern wurde gefragt, ob die bei der Alterung beobachtete Erschöpfung der Kapazität eher durch Gaskomponenten oder durch Partikeln verursacht wird. Frau Sager antwortete, dies sei zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht klar, werde aber weiter untersucht. Anschließend stellte Herr Finger die Ergebnisse der Geruchsmessungen im Rahmen desselben Projekts vor.

Dr. Reinhardt wollte wissen, ob das System für die Geruchsmessungen validiert wurde und damit vergleichbar mit den Systemen anderer Institute ist. Herr Finger antwortete, dies sei recht schwierig aufgrund der empfindlichen Abhängigkeit der Ergebnisse vom Motor und vom Kraftstoff (obwohl die Versuche mit definiertem Referenz-Diesel durchgeführt worden seien) und außerdem recht arbeitsintensiv, da immer ein ausreichend großes Panel von Probanden bereit stehen und auch trainiert werden müsse. Er plädierte aber für den Vergleich verschiedener Geruchs-Prüfstände im Rahmen eines Round-Robin-Tests. Zur Einteilung der Geruchsfiterklassen schlug Prof. Winterer vor, die höheren („besseren“) Klassen schmaler und die unteren („schlechteren“) breiter zu definieren. Dieser Vorschlag wurde von Herrn Finger gerne angenommen. Weitere Fragen beschäftigten sich mit der Korrelation zwischen olfaktometrischen und FID-Messungen sowie mit der Diskrepanz zwischen den vorgestellten Ergebnissen und der Adsorptionskapazität eines Filters. Hierzu erklärte Herr Finger, dass die Konzentrationen der Geruchsstoffe für FIDs meist zu klein seien (möglich wäre die Messung mit Gaschromatograph + Massenspektrometer) und dass hier lediglich der Sfortdurchbruch der Filter gemessen worden sei; für die Kapazität sei jedoch der Durchbruchverlauf über die gesamte Beaufschlagungszeit wichtig. Prof. Winterer fragte nach, ob es einen selektiven Sensor für Dieselabgas gebe, worauf Herr Finger das Problem schilderte, die entscheidenden Einzelstoffe daraus zu finden. Darauf wurde die Frage von Frau Zillikens diskutiert, ob man S-Free durch ein besser geeignetes Stoffgemisch ersetzen könnte. Herr Finger beschrieb die Idee, einzelne Stoffe aus Dieselabgas auszuwählen und zu mischen. Allgemein gingen weitere Überlegungen dahin, definierte Substanzen als typische Geruchsträger für verschiedene Gerüche zu finden. Auf Rückfrage erklärte er, dass es jedenfalls zwischen n-Butan oder Toluol einerseits und Dieselabgas andererseits hinsichtlich der Geruchsabscheidung keinen eindeutigen Zusammenhang gebe.

**TOP 6:** Nach einer weiteren kurzen Pause stellte Frau Sager das Projekt „Katalytische Umsetzung von  $\text{NO}_x$  mit nanoskaligen Materialien in Dünnschichtfiltern (AiF-FV-Nr. 15751)“ vor und berichtete über die ersten durchgeführten Versuche.

Zur Methode der Dosierung fragte Dr. Heinrich, warum  $\text{NO}_2$  aus der Reaktion von  $\text{NO}$  mit  $\text{O}_3$  bereitgestellt werden sollte und nicht direkt aus der  $\text{NO}_2$ -Flasche. Frau Sager antwortete, dieser Weg sei zum einen wegen der sehr hohen Korrosivität von  $\text{NO}_2$  gewählt worden und zum anderen, weil einige andere Labore ebenfalls so vorgehen. Auf Rückfrage von Dr. Patzelt sagte sie, dass nach verschiedenen Literaturquellen die Stöchiometrie nicht unbedingt streng eingehalten werden müsse. Frau Neuroth fragte nach der Art der Zeolithe, worauf Frau Sager antwortete, bei den bisher untersuchten handle es sich um einen natürlichen und einen synthetischen Zeolith.

Als nächstes präsentierte Prof. Winterer den Lösungsweg der chemischen Gasphaseninfiltration zur Erzeugung katalytisch aktiver Zentren. Auf die Zwischenfrage, ob die für die katalytische Umsetzung benötigte Verweilzeit nicht zu groß sei, antwortete er,

dies stelle kein Problem dar, da es hier nicht um die Produktion bestimmter Stoffe gehe.

Anschließend stellte Dr. Bergmann stellvertretend für Prof. Atakan die experimentellen Möglichkeiten des Lehrstuhls für technische Thermodynamik zur Untersuchung infiltrierter Kohlen bzw. Zeolithe vor.

Hierzu fragte Frau Zillikens, ob die gewünschten Reaktionen auch bei niedrigeren Temperaturen ablaufen. Dr. Heinrich wies darauf hin, dass bei unterschiedlichen Temperaturen möglicherweise verschiedene Reaktionen stattfinden. Dr. Bergmann erwiderte, eben deshalb werde zunächst ein Screening durchgeführt, um die optimalen Parameter festzulegen.

Schließlich zeigte Dr. F. Schmidt in Vertretung für Dr. W. Schmidt die Möglichkeiten der nasschemischen Katalysatorpräparation am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung. Hierzu gab es keine Rückfragen.

**TOP 7:** Gegen 15.50 Uhr beendete Dr. Haep die Sitzung und lud die Anwesenden zu einer Besichtigung der Filterprüflabore ein. Dieses Angebot wurde von einigen Teilnehmern gerne angenommen.

#### **Teilnehmerliste:**

Hr. Angenoort, Hauser Umweltservice GmbH & Co. KG  
Hr. Bens, Bestair GmbH  
Hr. Borris, Audi AG  
Hr. Conze, Mahle Filtersysteme GmbH  
Hr. Diederich, TAG Composites & Carpets GmbH  
Hr. Ehrler, Ehrler Prüftechnik Engineering GmbH  
Hr. Farrenkopf, TAG Composites & Carpets GmbH  
Hr. Fischer, EMW filtertechnik GmbH  
Hr. Friedl, Freudenberg Vliesstoffe KG  
Hr. Dr. Heinrich, Blücher GmbH  
Hr. Hönerlage, Hengst GmbH & Co. KG  
Hr. Kämper, Blücher GmbH  
Hr. Krengel, Veritas AG  
Fr. Kreuzer-Zagar, Böhler Schweißtechnik Deutschland GmbH  
Hr. Dr. Krinke, TSI GmbH  
Hr. Dr. Landwehr, Hengst GmbH & Co. KG  
Hr. Dr. Lindenthal, Ingenieurbüro für Partikeltechnologie und Umweltmesstechnik  
Fr. Dr. Lyko, F&S Filtrieren und Separieren, VDL-Verlag GmbH  
Hr. Mölter, Palas GmbH  
Hr. Netzer, Veritas AG  
Fr. Dr. Neuroth, Donau Carbon GmbH & Co. KG  
Hr. Dr. Patzelt, Hollingsworth & Vose GmbH  
Hr. Dr. Reinhardt, Freudenberg Vliesstoffe KG  
Hr. Schmidt, Palas GmbH  
Hr. Schnieders, Hollingsworth & Vose GmbH  
Hr. Schumann, Maschinenbau-BG  
Hr. Triebeneck, Ingenieurbüro Norbert Derenda  
Fr. Zillikens, 3M Deutschland GmbH  
Hr. Dr. Bergmann, Universität Duisburg-Essen IVG-Thermodynamik  
Hr. Dr. Brand, Universitätsklinikum Aachen

Hr. Breidenbach, Universität Duisburg-Essen IVG-NPPT  
Hr. Prof. Bruch, Universitätsklinikum Essen  
Hr. Däuber, Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V.  
Hr. Eisenbeis, Schweißtechnische Lehr- und Versuchsanstalt SLV  
Hr. Engelke, Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V.  
Hr. Finger, Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V.  
Fr. Dr. med. Gube, Universitätsklinikum Aachen  
Hr. Dr. Haep, VEU e.V.  
Hr. Kaminski, Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V.  
Hr. Dr. Kuhlbusch, Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V.  
Fr. Sager, Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V.  
Hr. Dr. F. Schmidt, Universität Duisburg-Essen IVG-NPPT  
Fr. Suhartiningsih, Universität Duisburg-Essen IVG-NPPT  
Hr. Dr. Wanko, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
Prof. Wiemann, Institut für biologische Emissionsbewertung IBE  
Hr. Dr. Winkler, Schweißtechnische Lehr- und Versuchsanstalt SLV  
Hr. Prof. Winterer, Universität Duisburg-Essen IVG-NPPT

## 5 Durchführende Forschungsstellen

- |   |  |
|---|--|
| 1. Universität Duisburg-Essen<br>FB Ingenieurwissenschaften/ Abt. Maschinenbau<br>IVG- Nanopartikel-Prozesstechnologie<br>Leiter der Forschungsstelle: Prof. Dr. rer. nat. M. Winterer<br>Projektleiter: Priv.-Doz. Dr.-Ing. F. Schmidt                     | Lotharstr. 1<br>47057 Duisburg<br>Tel. +49-203-379-4445<br>Nordrhein-Westfalen       |
| 2. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg<br>Fachbereich Ingenieurwissenschaften<br>Thermische Verfahrenstechnik/<br>Institut für Verfahrenstechnik<br>Leiter der Forschungsstelle: Prof. Dr.-Ing. habil. J. Ulrich<br>Projektleiter: Dr.-Ing. H. Wanko | 06099 Halle (Saale)<br>Tel. +49-345-5528-401<br>Sachsen-Anhalt                       |
| 3. Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V.<br>Leiter der Forschungsstelle: Prof. Dr.-Ing. K. G. Schmidt<br>Projektleiter: Dr.-Ing. S. Haep   | Bliersheimer Str. 60<br>47229 Duisburg<br>Tel. +49-2065-418-0<br>Nordrhein-Westfalen |

---

Ort, Datum

---

Unterschrift des Leiters und Stempelabdruck  
der Forschungsstelle

---

Ort, Datum

---

Unterschrift des Leiters und Stempelabdruck  
der Forschungsstelle

---

Ort, Datum

---

Unterschrift des Leiters und Stempelabdruck  
der Forschungsstelle