
Untersuchung der Extraktion polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe von Industrieruß mit überkritischem CO₂



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)

Dissertation
von Andreas Widjaja

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Kfm. Bastian J. M. Etzold

Zweitgutachter: Prof. Dr. Marcus Rose

Darmstadt 2024

Tag der Einreichung: 13.02.2024

Tag der Prüfung: 17.04.2024

Andreas Widjaja: Untersuchung der Extraktion polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe von Industrieruß mit überkritischem CO₂

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2024

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-273813

Tag der mündlichen Prüfung: 17.04.2024

Veröffentlicht unter CC BY-SA 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses>

Erklärungen laut Promotionsordnung

§8 Abs. 1 lit. c der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt und für die Durchführung des Promotionsverfahrens vorliegt.

§8 Abs. 1 lit. d der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde und zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

§9 Abs. 1 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

§9 Abs. 2 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, den

Andreas Widjaja, M. Sc.

Publikationen

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder auf Tagungen vorgestellt.

Veröffentlichungen

G. Waidmann, K. Krauss, D. Deters, A. Schinkel, B. J. M. Etzold, A. Drochner, J. Gläsel, A. Widjaja, Process for Producing Carbon Blacks with reduced Polycyclic Aromatic Hydrocarbon content utilizing Supercritical Fluid Extraction, International Application published under the Patent Cooperation Treaty, 2022. WO 2022/128674 A1

Vorträge

A. Widjaja, J. Gläsel, A. Schinkel, G. Waidmann, B. J. M. Etzold, Supercritical fluid extraction for purification of carbon black, World Conference on Carbon 2023

A. Widjaja, J. Gläsel, A. Schinkel, G. Waidmann, B. J. M. Etzold, Supercritical fluid extraction for purification of carbon black, Herbsttagung 2022, Arbeitskreis Kohlenstoff, Deutsche Keramische Gesellschaft

Poster

A. Widjaja, J. Gläsel, A. Schinkel, G. Waidmann, B. J. M. Etzold, Supercritical fluid extraction for purification of carbon black, Postervortrag 33. Deutsche Zeolith Tagung

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mich im Rahmen meiner Promotion auf unterschiedlichste Art und Weise unterstützt und damit zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Prof. Bastian J. M. Etzold danke ich vielmals für die Möglichkeit meine Doktorarbeit in seiner Arbeitsgruppe durchführen zu dürfen sowie für die fachliche und persönliche Unterstützung auch schon während der Masterarbeit. Danke außerdem für die spannenden und lehrreichen Diskussionen, die Freiheit auch eigene Entscheidungen treffen zu können sowie die stets angenehme Arbeitsatmosphäre.

Prof. Marcus Rose möchte ich für die Übernahme des Korreferats danken.

Dr. Jan Gläsel möchte ich für die Unterstützung bei allen praktischen und theoretischen Herausforderungen, die im Rahmen dieser Arbeit aufgetreten sind, sowie für das stets offene Ohr in allen anderen Fragen danken.

Prof. Alfons Drochner danke ich für alle Diskussionen und Ratschläge beruflich wie privat.

Marianne Blascak möchte ich für ihre Unterstützung und für ihre herzliche Art danken, mit der sie den Promotionsalltag für mich und meine Kollegen erleichtert hat.

Ein großer Dank gebührt außerdem den Werkstätten des Fachbereiches Chemie, insbesondere möchte ich hierbei Martin Schwarz und Matthias Guse für die Unterstützung bei allen mechanischen und elektrotechnischen Fragestellungen danken.

Des Weiteren möchte ich mich bei meinen Kooperationspartnern der Orion Engineered Carbons für die enge und vertrauensvolle Zusammenarbeit sowie den wertvollen Input bedanken. Ein besonderer Dank gilt hierbei Dr. Guido Waidmann und Priv.-Doz. Dr. Arndt Schinkel. Vielen Dank außerdem an alle Kollegen der Coatings- und Printings-Labore für die Durchführung der anwendungstechnischen Untersuchungen für meine Proben.

Bei meinen beiden ehemaligen Masteranden Felix Spiske und Sinem Bayram möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit, das Interesse an der Thematik und die anregenden Diskussionen bedanken.

Vielen Dank außerdem an alle Mitglieder des Arbeitskreises Etzold für die wunderbare Zeit, sei es in der Uni oder privat. Danke für eure Ideen und die Unterstützung aber natürlich auch für die Freundschaften und den Spaß bei gemeinsamen Blütenwanderungen, Grillabenden, Geburtstagsfeiern oder anderen (spontanen) Veranstaltungen. Es war mir ein Fest!

Insbesondere möchte ich mich hierbei bei meinen langjährigen Laborkollegen Marco Schöpp und Stephan Schultheis für die gute Zeit und die offene Aufnahme zu Beginn der Masterarbeit sowie das Teilen des gleichen Musikgeschmacks danken. Des Weiteren möchte ich mich bei Florian Knaus, Lucas Hüfner, Sebastian Wöllner, Kai Brunnengräber, Katharina Jeschonek, Felix Herold, Oliver Leubner und Niklas Oefner bedanken.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie bedanken – insbesondere bei meinen Eltern Maria und Soenarto sowie meinem Bruder Thomas. Danke für eure Unterstützung und euren Rückhalt in jeder Lebenslage sowie euer Vertrauen in mich. Ihr habt mir stets das Gefühl gegeben alles schaffen zu können. Miri, danke für deine Geduld, deinen Ansporn und dass du immer für dich da bist.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis.....	viii
1 Einleitung.....	1
2 Stand der Technik	3
2.1 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	3
2.2 Ruß	8
2.2.1 Rußbildung.....	8
2.2.2 Eigenschaften von Industrierußen.....	11
2.2.3 Anwendung von Industrierußen.....	18
2.3 Verfahren zur Herstellung von Industrierußen	20
2.3.1 Furnace-Verfahren	22
2.3.2 Degussa-Gasruß-Verfahren.....	24
2.4 Nachbehandlungsverfahren zur Modifizierung von Industrierußen	25
2.4.1 Oxidation.....	25
2.4.2 Aktivierung	26
2.4.3 Aufreinigungsverfahren.....	26
2.5 Extraktion mit überkritischen Fluiden	28
3 Ziel und Umfang.....	38
4 Experimenteller Teil.....	39
4.1 Untersuchte Industrieruße	39
4.2 Thermogravimetrische Untersuchungen.....	39
4.2.1 Temperaturprogrammierte Oxidation.....	39
4.2.2 Temperaturprogrammierte Desorption gekoppelt mit Massenspektrometrie	39
4.3 Physisorptionsmessungen	40
4.4 Experimente zur Entfernung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen von Industrierußen.....	40
4.4.1 Extraktion mit überkritischem CO ₂ im Labormaßstab	40
4.4.2 Extraktion mit überkritischem CO ₂ im Pilotmaßstab.....	44
4.4.3 Thermische Behandlung.....	45
4.5 UV-Vis Spektroskopie der Absorberlösungen	45
4.6 Bestimmung der Extraktionsausbeuten	46
4.6.1 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	46
4.6.2 Nitrosubstituierte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	48
4.7 Untersuchung der koloristischen Eigenschaften in exemplarischen Lacksystemen	49
5 Ergebnisse & Diskussion	51

5.1	Orientierende Untersuchungen anhand des Gasrußes als Modellmaterial.....	51
5.1.1	Materialeigenschaften.....	51
5.1.2	Qualitative Untersuchung der Extraktion mit überkritischem CO ₂	53
5.1.3	Anfangsbeladung des Modellmaterials mit polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen	54
5.2	Parametervariation der Extraktion mit überkritischem CO ₂ mit dem Modellmaterial Gasruß.....	57
5.2.1	Extraktionsdruck.....	57
5.2.2	Extraktionstemperatur	58
5.2.3	Vergleich der Extraktion mit überkritischem CO ₂ mit rein thermischer Behandlung.....	63
5.2.4	Volumenstrom- und Extraktionszeit	65
5.2.5	Untersuchung des Anfahrverhaltens.....	68
5.2.6	Variation der Startbeladung des Modellmaterials	70
5.3	Untersuchung der Extraktion mit überkritischem CO ₂ weiterer Industrierußklassen.....	71
5.3.1	Vergleich der Extraktionen des Gasrußes und des Furnacerußes	71
5.3.2	Oxidierter Industrieruß.....	77
5.4	Untersuchung der Eigenschaften des oxidierten Gasrußes nach der Aufreinigung	85
5.5	Vergleich zu Pilotversuchen	88
6	Zusammenfassung.....	91
	Literaturverzeichnis.....	I
	Anhang.....	XI

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzungen

AALH	Aliphatisch verknüpfte aromatische Kohlenwasserstoffe (engl. <i>aromatic aliphatic linked hydrocarbons</i>)
ASTM	Internationale Standardisierungsorganisation (engl. <i>American Society for Testing and Materials</i>)
BET	Methode nach Brunauer, Emmet und Teller
BMCI	Korrelationsindex für petrochemische Rußöle nach der amerikanischen Bergwerksbehörde (engl. <i>Bureau of Mines Correlation Index</i>)
BPR	Vordruckregler (engl. <i>back pressure regulator</i>)
CB	Industrieruß (engl. <i>carbon black</i>)
CFR	U.S. amerikanisches Gesetzbuch (engl. <i>Code of Federal Regulations</i>)
DNS	Desoxyribonukleinsäure
DRIFTS	Diffuse Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie (engl. <i>diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy</i>)
EI	Elektronstoß-Ionisation
FDA	U.S. amerikanische Behörde für Lebens- und Arzneimittel (engl. <i>Food and Drug Administration</i>)
GC	Gaschromatograph(ie)
HACA	Wasserstoffabstraktion-Acetylenaddition-Mechanismus (engl. <i>hydrogen abstraction-acetylene addition</i>)
HAVA	Wasserstoffabstraktion-Vinylacetylenaddition-Mechanismus (engl. <i>hydrogen abstraction-vinyl acetylene addition</i>)
HPLC	Hochdruckflüssigchromatographie (engl. <i>high pressure liquid chromatography</i>)
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie (engl. <i>high resolution mass spectrometry</i>)
HT	Thermische Behandlung (engl. <i>heat treatment</i>)
LOQ	Nachweisgrenze (engl. <i>limit of quantification</i>)
LRMS	Niedrigauflösende Massenspektrometrie (engl. <i>low resolution mass spectrometry</i>)
MAC	Methyladdition-Zyklisierung-Mechanismus (engl. <i>methyl addition cyclization</i>)
MS	Massenspektrometrie
NIST	U.S. amerikanisches nationales Institut für Standards und Technologie (engl. <i>National Institute of Standards and Technology</i>)
OAN	Ölabsorptionszahl (engl. <i>oil absorption number</i>)
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (engl. <i>polycyclic aromatic hydrocarbons – PAH</i>)
PCAH	Peri-anellierte aromatische Kohlenwasserstoffe (engl. <i>peri-condensed aromatic hydrocarbons</i>)
PPG	Primärpartikelgröße
ppm	Ein Millionstel beziehungsweise mg kg ⁻¹ (engl. <i>parts per million</i>)

SFE	Extraktion mit überkritischem Fluid (engl. <i>supercritical fluid extraction</i>)
SIM	Detektion einzelner ausgewählter Ionen während der Massenspektrometrie (engl. <i>selected ion monitoring</i>)
STP	Standard Temperatur und Druck (engl. <i>standard temperature and pressure</i>)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
TPO	Temperaturprogrammierte Oxidation
UV-Vis	Spektroskopische Methode, bei der elektromagnetische Wellen im ultravioletten und sichtbaren (engl. <i>visible</i>) Wellenlängenbereich genutzt werden
XPS	Röntgenphotonenelektronenspektroskopie

Symbole

d	Abstand zwischen Kohlenstoffschichten in einem Industrierußkristallit	Å
dM	Optischer und koloristischer Farbtonbeitrag eines schwarzen Lackes	-
ε	Dekadischer Extinktionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$
I_0	Intensität des einfallenden Lichtes	W m^{-2}
I_{Probe}	Intensität des transmittierenden Lichtes	W m^{-2}
λ	Wellenlänge des Lichtes	nm
l	Schichtdicke der durchstrahlten Küvette	m
L_a	Ausdehnung der Kohlenstoffebenen eines Industrierußkristallits	Å
L_c	Stapelhöhe eines Industrierußkristallits	Å
m	Masse	g
$m(\text{CO}_2) m(\text{CB})^{-1}$	Masse CO_2 pro Masse CB für ein Extraktionsexperiment	kg kg^{-1}
M	Molekulargewicht	g mol^{-1}
M_Y	Schwarzzahl	-
n	Stoffmenge	Mol
p	Druck	bar
p_{krit}	Kritischer Druck eines Stoffes	bar
ρ_{krit}	Dichte am kritischen Punkt	kg m^{-3}
p_{PAK}^S	Dampfdruck PAK	bar
Φ_{PAK}^V	Fugazitätskoeffizient des Feststoffes in der überkritischen Phase	-
R	Universelle Gaskonstante	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
t	Zeit	h
T	Temperatur	°C
T_{krit}	Kritische Temperatur eines Stoffes	°C
V	Volumen	l
V_{PAK}^S	Molares Volumen	Mol m^{-3}
x_0	Beladung des unbehandelten Industrierußes	ppm
x_A	Beladung nach des Industrierußes Aufreinigung	ppm
Y	Lichtreflexion	-
y_{PAK}	Löslichkeit PAK im überkritischem Fluid	-

1 Einleitung

Schwarz gefärbte Gegenstände finden sich in nahezu jedem Haushalt, jedem Auto oder in gedruckten Dokumenten. Bei einer Vielzahl dieser Anwendungen basiert die schwarze Farbe auf dem Einsatz von Industrierußen. Neben ihrem Einsatz als Schwarzpigment finden Industrieruße hauptsächlich in der Gummiverarbeitung Verwendung. Etwa 90 % der weltweit produzierten Menge (etwa 8 Millionen Tonnen pro Jahr^[1]) wird als verstärkender Füllstoff für die Produktion von Gummiartikeln wie Schläuchen, Rohrleitungen, Förderbändern oder Kabelisolationen verwendet, wobei der mengenmäßig größte Anteil in Reifen eingesetzt wird.^[2-6]

Industrieruße lassen sich zum einen durch ihre physikalischen Eigenschaften wie Partikelgröße oder Porosität charakterisieren. Zum anderen können sie anhand ihrer chemischen Eigenschaften unterschieden werden. Hierbei spielt insbesondere die Oberflächenchemie beziehungsweise der Sauerstoffgehalt der Materialien eine wichtige Rolle, da dieser unter anderem die Dispergierbarkeit des Industrierußes sowie den Schwarzton eines Lackes beeinflussen kann. Diese Eigenschaften lassen sich durch die Herstellverfahren sowie durch Nachbehandlungsprozesse gezielt beeinflussen.^[3,7,8] Aufgrund dieser definierten Herstellprozesse und Spezifikationen von Industrieruß wird dieser von Ruß, einem undefinierten Nebenprodukt einer Verbrennung unterschieden.

Grundlage der wichtigsten Produktionsverfahren ist eine Umsetzung von Kohlenwasserstoffen mit einer unterstöchiometrischen Menge an Sauerstoff. Dabei werden aromatenreiche Rohmaterialien wie Schwerölfractionen oder Steinkohlenteerdestillate eingesetzt. Diese zeichnen sich durch ein hohes Kohlenstoff- zu Wasserstoffverhältnis aus. Dies ist insbesondere für die Ausbeuten der Produktionsprozesse von Bedeutung. Des Weiteren wird diskutiert, dass Aromaten zum Bildungsmechanismus von Industrieruß beitragen und als Vorstufe von Industrierußen gebildet werden können. Daher ist ein hoher Gehalt an Aromaten im Ausgangsmaterial essenziell für die Produktion von Industrierußen.^[2,9,10]

Die Anwesenheit von Aromaten während der Industrierußbildung kann dazu führen, dass diese an die Industrierußpartikel adsorbieren und auch nach dem Herstellungsprozess im Produkt verbleiben. Eine möglichst niedrige Beladung von größeren, aromatischen und nicht substituierten Molekülen ist ein wichtiges Qualitätsmerkmal von Industrierußen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass diese polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) aufgrund ihrer toxischen und kanzerogenen Eigenschaften strengen Regularien unterliegen.^[11,12] Insbesondere beim Einsatz von Industrierußen in Produkten mit direktem Kontakt mit dem Menschen sind nur sehr niedrige Mengen an PAK auf den jeweiligen Industrierußen erlaubt. Werden beispielsweise Lebensmittelverpackungen betrachtet, wird ersichtlich, warum der Anteil kanzerogener Substanzen im Endprodukt minimiert werden muss. Ein beispielhafter Wert für Industrieruße, welche zur Färbung von Polymeren mit Lebensmittelkontakt eingesetzt werden, ist 0,5 ppm für eine Auswahl von 22 verschiedenen PAK.^[13]

Da nicht vollständig aufgeklärt ist, welche Prozessparameter oder welche Eduktzusammensetzungen einen hohen Anteil an PAK auf einem Industrieruß zur Folge haben, kann diese niedrige Beladung nur bedingt durch Anpassung der Herstellprozesse erreicht werden. Eine weitere Herausforderung ist hierbei, dass eine Veränderung von Prozessparametern auch andere Eigenschaften des resultierenden Materials beeinflussen kann.^[2,4]

Aufgrund der spezifischen Anforderungen an schwarze Lacke oder Druckfarben ist es unerlässlich, die chemischen oder physikalischen Eigenschaften von Industrierußen an die jeweilige Produktspezifikation anzupassen. Je nach Produkthanforderungen ist es jedoch teilweise technisch nicht möglich, Industrieruße mit einer geringen PAK-Belastung herzustellen. Folglich existieren Industrieruße, die alle technischen Anforderungen für beispielsweise Tinten für Lebensmittelverpackungsbeschriftungen erfüllen, aber aufgrund ihrer hohen Beladung an PAK nicht in derartigen Anwendungen eingesetzt werden dürfen. Deshalb gibt es Untersuchungen, in denen überprüft wird, ob Nachbehandlungsprozesse dazu beitragen können, PAK von Industrierußen zu entfernen, ohne die ursprünglichen Produkteigenschaften zu verändern.

In umweltanalytischen Studien wurde die Extraktion von PAK mittels überkritischem CO₂ untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Entfernung dieser Moleküle von verschiedenen Probenmatrizes wie beispielsweise von Autoabgasrußen oder von unterschiedlichen Bodenproben, erfolgreich umgesetzt werden kann.^[14-17] Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass mit überkritischem CO₂ in analytischen Verfahren bessere Aufreinigungsergebnisse erzielt werden können als beispielsweise mit der thermischen Behandlung bei Atmosphärendruck und der gleichen Temperatur.^[14] Basierend auf diesen Untersuchungen resultiert die Fragestellung, ob PAK auch von Industrierußen mittels der Extraktion mit überkritischem CO₂ entfernt werden können.

2 Stand der Technik

2.1 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe sind organische Moleküle, die per Definition ausschließlich aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen bestehen und aus zwei oder mehr anellierten aromatischen Ringsystemen aufgebaut sind. Beispielhaft sind in Abbildung 2.1 Phenanthren, Anthracen und Benzo[a]pyren dargestellt.

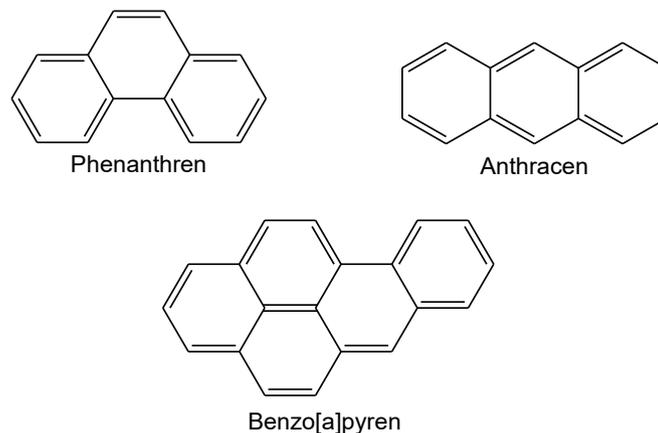


Abbildung 2.1: Strukturformeln von Phenanthren, Anthracen und Benzo[a]pyren.

PAK lassen sich sowohl in der Luft, in Böden, in Gewässern sowie in einer Vielzahl industriell hergestellter Produkte, aber auch in Nahrungsmitteln nachweisen. PAK besitzen ein Gefährdungspotenzial für Ökosysteme und für die menschliche Gesundheit.^[18] Ihre Toxizität, Kanzerogenität und Mutagenität kombiniert mit ihrer hohen Persistenz ergeben das Gefährdungspotenzial und erfordern Regularien und Maßnahmen zur Minimierung des Kontaktes von Menschen mit PAK.^[19] Die kanzerogene Wirkung von PAK beruht vor allem darauf, dass diese im Körper zu reaktiven Metaboliten umgesetzt werden können, die wiederum mit Desoxyribonukleinsäure (DNS) reagieren können. Als Indikator für die Exposition mit PAK beziehungsweise als Referenzsubstanz für ihre kanzerogene Wirkung wird in der Regel Benzo[a]pyren verwendet.^[20,21] Ein mögliches Metabolit von Benzo[a]pyren ist Benzo[a]pyren-7,8-dihydroxy-9,10-epoxid, welches durch verschiedene enzymkatalysierte Reaktionen gebildet wird und wiederum direkt mit DNS reagieren kann. Die dabei entstehenden DNS-Addukte sind in ihrer Funktion beeinträchtigt, was dazu führen kann, dass Zellteilungen verhindert oder Mutationen begünstigt werden.^[11,12]

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe gelangen hauptsächlich aus anthropogenen Quellen in die Umwelt und liegen dabei selten als einzelne Substanzen oder als PAK-Kristalle vor, sondern in der Regel als komplexe Gemische gebunden auf verschiedensten Matrices. Dabei kann es sich um Schlämme aus Erdölabbfällen, Feinstaubpartikel städtischer Luft, Bodenproben aus Gleisbetten oder Autoabgasruße handeln.^[15,18,22–25] Außerdem sind insbesondere Spezies, die aus zwei oder drei Benzolringen bestehen, aufgrund ihrer vergleichsweise hohen Volatilität dazu in der Lage zu migrieren und können

dementsprechend über den ganzen Globus verteilt werden.^[26] PAK sind außerdem Bestandteil fossiler Energieträger wie Kohle und Erdöl. Zudem entstehen sie bei der unvollständigen Verbrennung dieser Materialien. Dementsprechend lassen sie sich auch in Folgeprodukten wie Teeren, Rußen oder Bitumen nachweisen. Die unvollständige Verbrennung anderer organischer Materialien wie Holz, Tabak oder Biomasse führt ebenfalls zur Entstehung polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe.^[19,27–29] Anhand der enormen Bedeutung und häufigen Umsetzung dieser Materialien und Prozesse lässt sich die Allgegenwärtigkeit von PAK verdeutlichen.

PAK sind lipophil, schlecht wasserlöslich, bei Raumtemperatur fest und zeichnen sich durch hohe Schmelz- und Siedepunkte sowie niedrige Dampfdrücke aus.^[30] Die Wasserlöslichkeit und der Dampfdruck nehmen mit steigendem Molekulargewicht ab, während Schmelz- und Siedetemperatur mit steigendem Molekulargewicht zunehmen.^[31] Dieser Trend bezieht sich allerdings auf die durchschnittlichen Werte, da PAK mit gleichem Molekulargewicht aber unterschiedlicher Konstitution teilweise um Größenordnungen voneinander abweichende physikochemische Eigenschaften haben können. PAK können in linearer, gewinkelter oder clusterartiger Form vorliegen.^[18,32] Bei einem Molekulargewicht von $178,2 \text{ g mol}^{-1}$ lassen sich hier beispielhaft das gewinkelte Phenanthren und das lineare Anthracen (Abbildung 2.1) nennen. Sie unterscheiden sich trotz des gleichen Molekulargewichts um 117 °C in ihrer Schmelztemperatur, etwa um den Faktor 15 in ihrer Wasserlöslichkeit und um den Faktor 40 in ihrem Dampfdruck.^[18] Phenanthren ist dabei das Molekül mit der niedrigeren Schmelztemperatur, der höheren Wasserlöslichkeit und dem höheren Dampfdruck. Anhand von Tabelle 2.1 soll ein Überblick über die Eigenschaften von PAK verschiedener Größe und Konstitution gegeben werden. Die Auswahl dieser 22 PAK orientiert sich dabei an einer Regularie der US-amerikanischen Lebensmittel und Arzneimittelbehörde (FDA). Sie gilt für schwarze Pigmente, die zur Färbung von Polymeren verwendet werden, in deren Einsatzbereich es zu Lebensmittelkontakt kommt.^[13]

Tabelle 2.1: Physikalische Eigenschaften der 22 FDA PAK^[30,33-36], – keine Daten verfügbar.

PAK	Molekulargewicht / g mol ⁻¹	Schmelzpunkt ^[36] / °C	Siedepunkt ^[36] / °C	Wasserlöslichkeit ^[36] / mg l ⁻¹	Dampfdruck ^[36] / mmHg bei 20 °C – 25 °C
Naphthalin	128,2	80	218	320	-
Acenaphthylen	152,2	78-82	280	3,93	0,029
Acenaphthen	152,2	92	279 ^[33]	1,93	4,5·10 ⁻³
Fluoren	166,2	116-117	295	1,85	3,2·10 ⁻⁴
Phenanthren	178,2	100	340	1,20	6,8·10 ⁻⁴
Anthracen	178,2	217	340	0,08	1,7·10 ⁻⁵
Fluoranthen	202,3	105-110 ^[33]	375	0,25	5,0·10 ⁻⁶
Pyren	202,3	156	404	0,08	2,5·10 ⁻⁶
Benzo[ghi]fluoranthen	226,3	149 ^[33]	Zersetzung ^[33]	Unlöslich ^[33]	-
Benz[a]anthracen	228,3	160	438 ^[33]	0,01	2,2·10 ⁻⁸
Cyclopenta[c,d]pyren	226,3	-	-	-	-
Chrysen	228,3	256	448	0,003	6,3·10 ⁻⁷
Benzo[b]fluoranthen	252,3	168	481 ^[30]	0,001	5,0·10 ⁻⁷
Benzo[k]fluoranthen	252,3	217	480	0,0008	9,6·10 ⁻¹¹
Benzo[e]pyren	252,3	177-180	492 ^[33]	0,006	5,7·10 ⁻⁷
Benzo[a]pyren	252,3	179	495 ^[33]	0,002	5,6·10 ⁻⁹
Perylen	252,3	277-281 ^[34]	-	-	-
Dibenz[a,h/a,c]anthracen	278,4	262	524 ^[33]	Unlöslich ^[33]	-
Benzo[ghi]perylene	276,3	273	550	0,0003	1,0·10 ⁻¹⁰
Indeno[1,2,3-cd]pyren	276,3	164	530	0,062	10 ⁻¹¹ -10 ⁻⁶
Anthanthren	276,3	257 ^[33]	547 ^[33]	-	-
Coronen	300,4	438-440 ^[35]	525 ^[35]	-	-

PAK sind wegen ihrer Rolle als Schadstoff in umweltanalytischen und toxikologischen Studien detailliert untersucht.^[18,30,37] Sie gelten allerdings nicht nur als Schadstoff, sondern sind aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften auch Ausgangspunkt für eine Vielzahl technischer Anwendungen. Beispielsweise sind PAK-Gemische aufgrund ihres hohen Kohlenstoff- zu Wasserstoff-Verhältnisses wichtige Edukte für die Herstellung diverser Kohlenstoffprodukte. Dazu zählen synthetischer Graphit, Kohlefasern, Spezialkoxe und Industrieruße.^[38]

Zur Beschreibung des Bildungsmechanismus von PAK als Teil von Verbrennungsreaktionen gibt es unterschiedliche Erklärungsansätze.^[39-41] Diese beruhen auf experimentellen Beobachtungen von Verbrennungsversuchen verschiedenster aliphatischer Kohlenwasserstoffmischungen, ergänzt durch mathematische Modellierungen der ablaufenden chemischen Reaktionen.^[40]

Je nachdem wie der Messaufbau gestaltet ist und welche Substanzen bei welcher Temperatur und Zusammensetzung verbrannt werden, lassen sich unterschiedliche Erkenntnisse gewinnen und Reaktionspfade postulieren.^[3,40,41] Ein ausgewählter Mechanismus, der die Bildung des ersten Ringes in

Flammen aliphatischer Brennstoffe beschreibt, beginnt wie in Abbildung 2.2 dargestellt mit der Reaktion von Acetylen und einem Vinylrest.^[42]

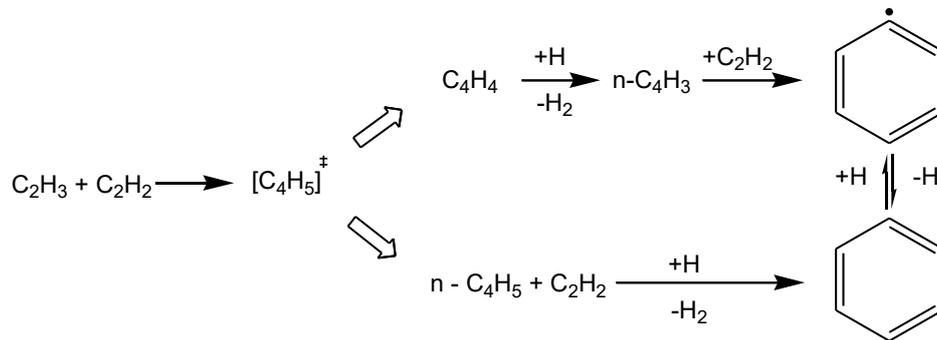


Abbildung 2.2: Zwei mögliche Reaktionsmechanismen zur Bildung des ersten aromatischen Ringes in Flammen aliphatischer Kohlenwasserstoffe. Adaptiert nach ^[42].

Hierbei wird angenommen, dass beide Substanzen bei den herrschenden Gasphasenbedingungen unabhängig vom Brennstoff vorliegen. Zwei unterschiedliche Zwischenprodukte werden diskutiert, zum einen Vinylacetylen (C_4H_4) und zum anderen ein Butadienradikal ($\text{n-C}_4\text{H}_5$). Das Vinylacetylen reagiert als Erstes unter Wasserstoffabspaltung zum $\text{n-C}_4\text{H}_3$ -Radikal und anschließend mit einem Acetylen zu einem Phenylradikal. Das Butadienradikal ($\text{n-C}_4\text{H}_5$) reagiert direkt mit Acetylen zu Benzol und Wasserstoff.^[41-43] Benzol und das Phenylradikal sind durch Wasserstoffaddition und Subtraktion ineinander überführbar. Neben der Rolle der C_2 - und der daraus resultierenden C_4 -Bausteine wird auch die Rolle von C_3 -Spezies als Zwischenprodukte in der Bildung von Aromaten in der Flamme diskutiert. Beispielsweise wird bei der Verbrennung aliphatischer Kohlenwasserstoffe die Rekombination zweier Propagyl-Radikale zu Benzol in der Literatur beschrieben.^[44]

Ebenso wie bei der Bildung des ersten aromatischen Ringes gibt es auch zum Wachstum größerer aromatischer Moleküle verschiedene Theorien und Mechanismen, mit denen sich die Bildung von PAK erklären lässt.^[39-41,45-47] Der wichtigste dieser Mechanismen ist der Wasserstoffabstraktion-Acetylenaddition-Mechanismus (*hydrogen abstraction-acetylene addition* - HACA).^[41-43,48-50] Dieser ist in Abbildung 2.3 A dargestellt. Werden aromatische Rohstoffe verbrannt, wird außerdem postuliert, dass die Kombination von intakten aromatischen Ringen eine Rolle beim PAK-Wachstum spielt. Dies ist in Abbildung 2.3 B dargestellt.

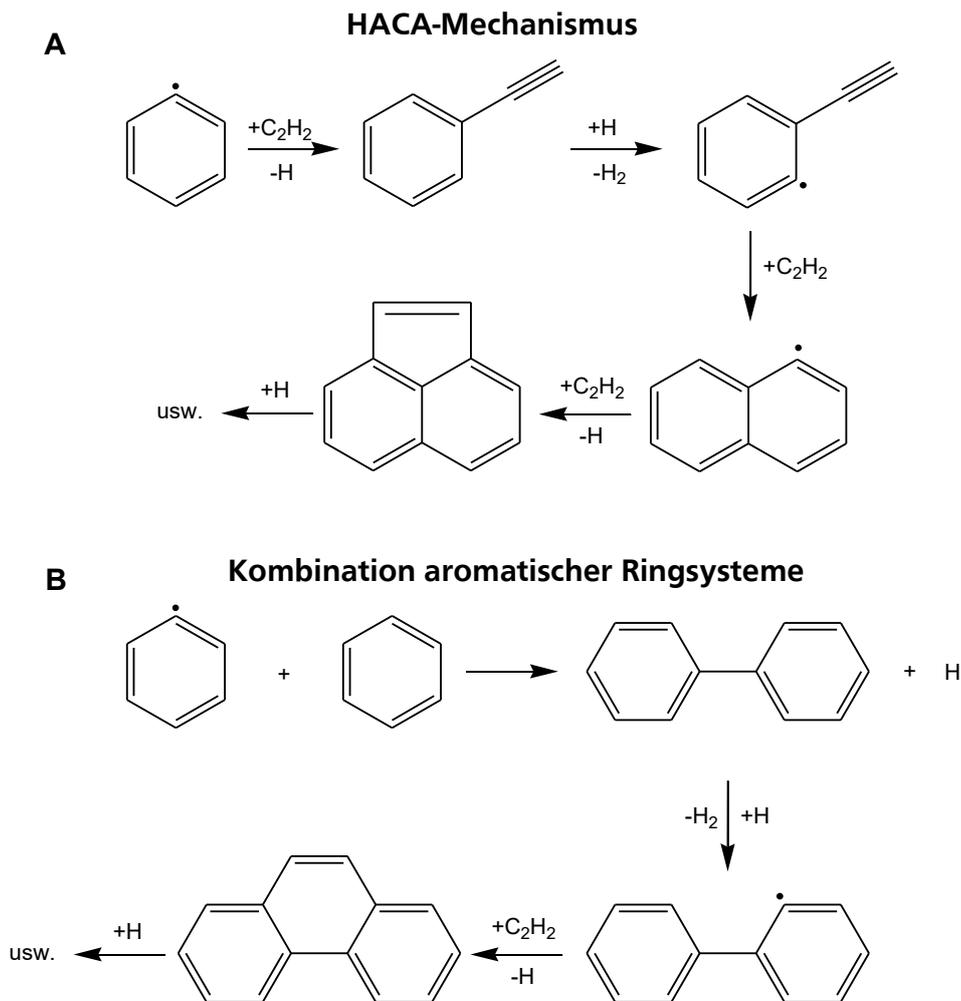


Abbildung 2.3: **A** Wasserstoffabspaltung–Acetylenaddition Reaktionspfad des PAK-Wachstumsmechanismus. **B** PAK-Wachstum initiiert durch aromatische Kombination. Adaptiert nach ^[42].

Beim HACA-Mechanismus entsteht durch die Reaktion eines Aromaten (zum Beispiel Benzol) mit einem Radikal (zum Beispiel einem Wasserstoffradikal) ein Phenylradikal. Dieses kann wiederum mit einem Acetylenmolekül zu Phenylacetylen reagieren. Ein weiterer Zyklus von Wasserstoffabstraktion und Acetylenaddition führt zu einem ersten polyzyklischen aromatischen Radikal, das im Anschluss weiterwachsen oder mit einem Wasserstoffradikal reagieren kann. Auf diesem Wege können immer größere PAK mit unterschiedlichen Konstitutionen entstehen.^[42,43]

Neben dem HACA-Mechanismus gibt es weitere Mechanismen, mit denen die Bildung von PAK ohne das Wachstum über intakte aromatische Ringsysteme beschrieben wird. Dazu zählen unter anderem der Wasserstoffabstraktion-Vinylacetylenaddition-Mechanismus (*hydrogen abstraction–vinyl acetylene addition* - HAVA) und der Mechanismus der Methyl-Addition-Zyklisierung (*methyl addition cyclization* - MAC).^[41]

Wird beispielsweise Benzol verbrannt, lässt sich wie in Abbildung 2.3 B dargestellt beobachten, dass insbesondere in Regionen der Flamme, in denen erhöhte Benzolkonzentrationen vorliegen, die

Kombination aromatischer Moleküle dominant ist. Je geringer die Konzentration von Benzol und je höher der Anteil an entstehendem Acetylen, desto größer ist der Anteil des HACA-Mechanismus an der PAK-Bildung.^[42,51]

Neben Mechanismen, bei denen die Bildung von PAK aus kleineren Molekülen beschrieben wird, gibt es Hinweise darauf, dass PAK während Verbrennungen auch aus größeren Partikeln gebildet werden können.^[41] Die Fragmentierung von Rußpartikeln in oxidativer Atmosphäre und bei thermischer Behandlung ist ein möglicher Prozess für die Bildung von PAK von größeren Partikeln hin zu kleineren aromatischen Molekülen.^[41,52]

2.2 Ruß

2.2.1 Rußbildung

Basierend auf den Bildungsmechanismen von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen kann auch die Entstehung von Ruß als Ergebnis unvollständiger Verbrennungen beziehungsweise in der Gasphase stattfindender Pyrolysereaktionen beschrieben werden. In einer Vielzahl von Studien wird die Bildung von PAK als Teil des Entstehungsmechanismus von Ruß verstanden.^[53-56] Dabei werden nicht nur radikalische Aromaten, sondern auch ionische Spezies als Reaktionspartner bei der Rußbildung diskutiert.^[3] Die Bildung von Ruß aus PAK ist jedoch noch nicht vollständig verstanden. Aus aktuellen Forschungen gehen zwei prinzipielle Mechanismen hervor, die sich aber nicht gegenseitig ausschließen. Je nach System sind sie unterschiedlich gut nachweisbar und laufen unter realen Bedingungen vermutlich gleichzeitig ab.^[57] Sie lassen sich als physikalischer und chemischer Mechanismus bezeichnen.^[56-61]

Beim physikalischen Reaktionsweg wird davon ausgegangen, dass sich PAK ab einer gewissen Größe stapeln können. Diese PAK sind aber im Vergleich zu den Spezies, die über den chemischen Mechanismus gebildet werden, klein. Im ersten Schritt bilden sich aus diesen kleineren PAK Dimere, die durch Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden. Die Dimere können wiederum mit weiteren PAK kollidieren und immer größere PAK-Agglomerate bilden, die schließlich zu ersten Rußpartikeln anwachsen.^[56-58]

Zur Beschreibung der chemischen Bildung von sehr großen Molekülen in der Gasphase werden zwei Möglichkeiten diskutiert.^[59] Der erste Reaktionspfad basiert auf dem in Kapitel 2.1 beschriebenen HACA-Mechanismus. Daraus resultiert, dass sich durch jede Acetylen-Addition ein neuer geschlossener, aromatischer Ring ausbilden kann und dementsprechend peri-anellierte PAK (*peri-condensed aromatic hydrocarbons* - PCAH) wie beispielsweise Pyren oder Coronen gebildet werden.^[62] Der zweite Reaktionspfad beschreibt die Addition aromatischer Moleküle an aromatische Radikale. Dabei können Moleküle gebildet werden, bei denen aromatische Ringe über eine Einfachbindung miteinander verknüpft sind und außerdem aliphatische oder sauerstoffhaltige Reste an das resultierende Molekül gebunden sein können (*aromatic aliphatic linked hydrocarbons* - AALH). Diese gehören der Definition

nach nicht zur Gruppe polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe, können aber dennoch zur Bildung von Ruß beitragen.^[62] Unabhängig davon, ob PCAH oder AALH gebildet werden, können sehr große Moleküle entstehen, deren Aggregatzustand bei den Bedingungen der Verbrennung nach wie vor gasförmig ist.

In Abbildung 2.4 sind zwei Strukturen abgebildet, die das Ergebnis von Simulationen zur Rußbildung nach dem chemischen Mechanismus sind und anhand derer die beiden Grenzfälle beobachtet werden können. Es wird unterschieden, ob sich die Strukturen in der Verbrennungsreaktion von Acetylen beziehungsweise Benzol bilden.

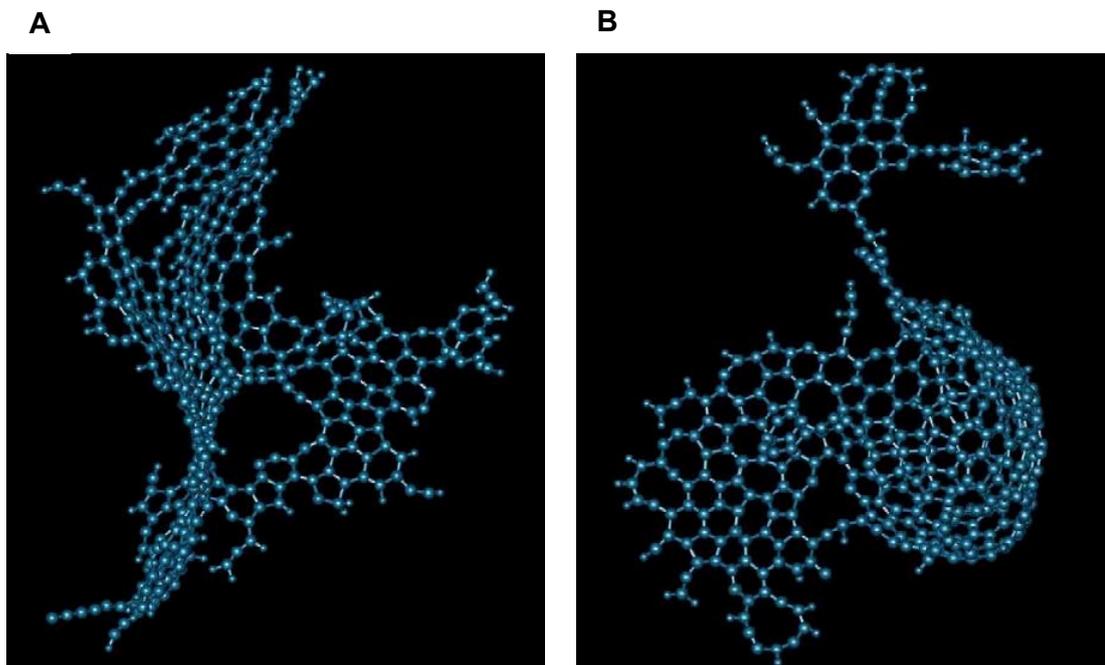


Abbildung 2.4: Strukturen simulierter Vorläufer von Rußpartikeln. **A** Acetylenflamme **B** Benzolflamme. Nachdruck mit Genehmigung von ^[61] Copyright 2004 Elsevier.

In Abbildung 2.4 A ist ein Molekül dargestellt, welches eher den PCAH entspricht und nahezu keine Einfachbindungen zwischen den Benzolringen aufweist, während in Abbildung 2.4 B ein Molekül abgebildet ist, welches sich aufgrund der Einfachbindungen zwischen einigen aromatischen Ringen eher den AALH zuordnen lässt. Je größer diese Moleküle werden, desto stärker werden die Anziehungskräfte zwischen ihnen und die Wahrscheinlichkeit der Kollision steigt. Daraus resultierend entstehen primäre, meist sphärische Rußpartikel.^[60,62,63] In Abbildung 2.5 ist eine vereinfachte schematische Darstellung gezeigt, welche die wesentlichen Wachstumsschritte bei der Bildung von Ruß aus Kohlenwasserstoff-Sauerstoff-Gemischen benennt.

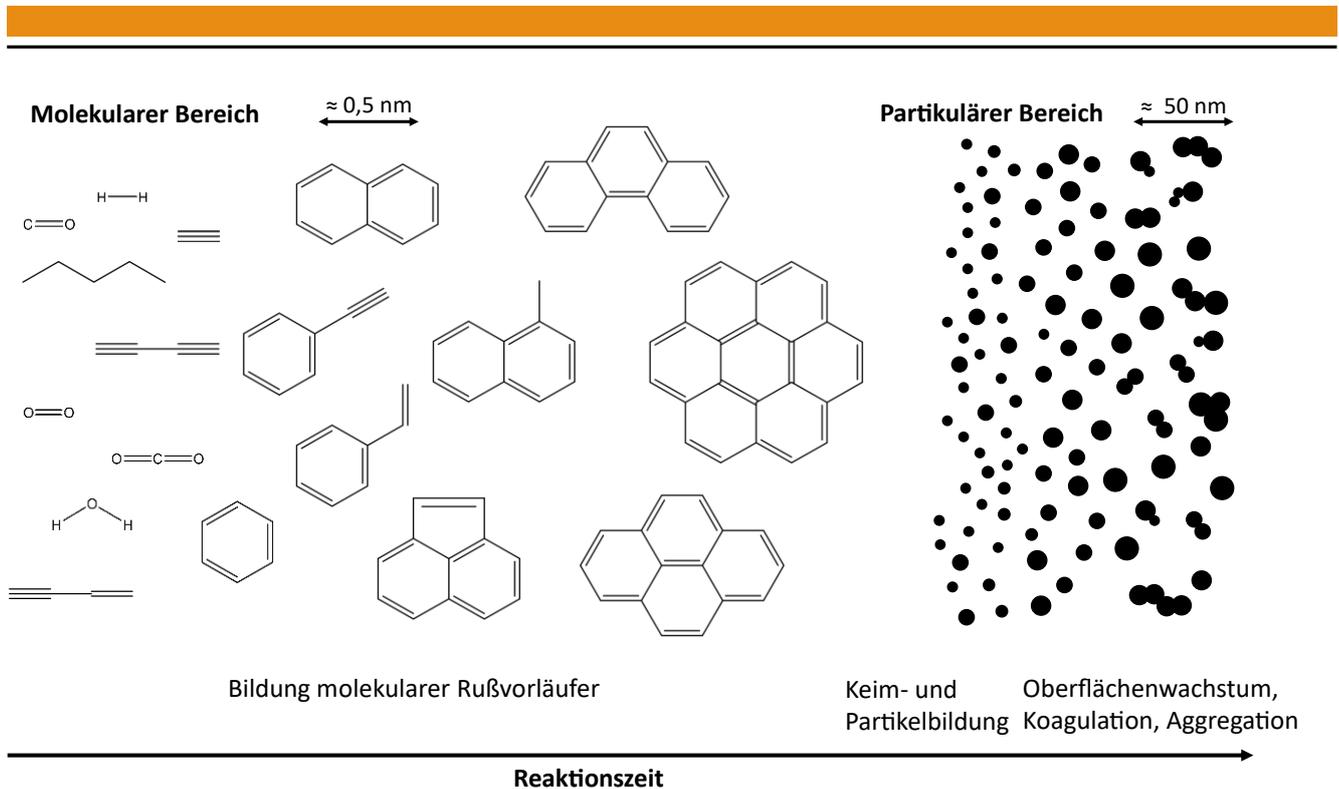


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Rußbildung in homogenen Gemischen vorgemischter Flammen. Adaptiert nach [40].

Sobald die Rußpartikel gebildet wurden, gibt es verschiedene Möglichkeiten, wie diese weiterwachsen können. Neben dem Oberflächenwachstum durch die Anlagerung weiterer kleinerer Moleküle aus der Gasphase findet die Interaktion mit anderen bereits gebildeten Partikeln statt.^[40] Das Oberflächenwachstum findet wie bereits beschrieben nach physikalischen (PAK-Anlagerung) und chemischen Wachstumsmechanismen (HACA-Mechanismus) statt.^[63]

Eine Möglichkeit, mit anderen primären, kleinen Partikeln zu interagieren, ist die Koagulation. Dabei treffen zwei solcher Partikel aufeinander und bilden einen einzelnen, größeren Partikel, der weiterhin eine sphärische Form aufweist. Dies tritt insbesondere bei kleinen, neu gebildeten Partikeln ein. Diese Partikel weisen ein Verhalten auf, welches dem einer Flüssigkeit oder eines Tropfens ähnelt. Die Ausbildung der sphärischen Partikel ist Ergebnis der Minimierung der Oberfläche zur Erniedrigung der freien Energie.^[64,65]

Treffen größere, sogenannte reifere Partikel^[56] aufeinander, bilden sich in der Regel zusammenhängende kettenähnliche Strukturen bestehend aus mehreren einzelnen Primärpartikeln aus. Es wird von Aggregaten gesprochen. Dies beruht darauf, dass sich die größeren Partikel oft durch rigide Strukturen auszeichnen und nicht mehr das flüssigkeitsähnliche Verhalten aufweisen.^[56,66] Die Partikel durchlaufen vor beziehungsweise während der Anlagerung aneinander eine Karbonisierung. Bei dieser finden zwischen den aneinandergelagerten polyzyklischen aromatischen Strukturen weitere Kondensations-, Ringbildungs- und Ringverschmelzungsreaktionen statt. Deren Folgen sind Wasserstoffabspaltungen sowie die Eliminierung von funktionellen Gruppen, was wiederum zu einem

Verlust der Masse und einem Anstieg des Kohlenstoffgehaltes der einzelnen Partikel führt. Eine Veränderung der Partikelzahl findet während dieses Prozesses nicht mehr statt.^[55]

Eine weitere Möglichkeit der Oberflächenreaktion stellt die Reaktion mit Sauerstoffspezies dar. Hierbei werden insbesondere molekularer Sauerstoff und OH-Radikale als Reaktionspartner diskutiert. Die Reaktion der Partikel mit solchen Spezies kann neben der Oberflächenfunktionalisierung der Partikel auch zu Fragmentierungsreaktionen führen.^[67–69]

2.2.2 Eigenschaften von Industrierußen

Industrieruße unterscheiden sich von nicht näher definierten Rußen durch ihre kontrollierte Herstellweise. Die Bildung findet nicht, wie zum Beispiel bei Kerzen-, Kamin- oder Dieselruß, unkontrolliert statt. Das entstehende Kohlenstoffmaterial ist außerdem kein unerwünschtes Nebenprodukt eines Prozesses, bei dem das ursprüngliche Ziel die Erzeugung von Wärme oder Licht ist. Dieser Unterschied lässt sich dadurch verdeutlichen, dass in vielen Sprachen zwischen undefiniertem und definiertem Ruß unterschieden wird. Im Englischen wird beispielsweise zwischen dem Industrieprodukt *carbon black* (CB) und dem undefiniertem Verbrennungsprodukt *soot* unterschieden.^[70] Ruß als unerwünschtes Nebenprodukt von Verbrennungsprozessen ist ein wenig definiertes Material und enthält neben Kohlenstoffpartikeln einen großen Anteil an Asche, polyzyklischen aromatischen und anderen Kohlenwasserstoffen.

Im Gegensatz dazu wird Industrieruß als Begriff für eine Gruppe genau definierter, industriell hergestellter Produkte verwendet, die unter sorgfältig kontrollierten Bedingungen produziert werden. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der jeweiligen Produkte werden innerhalb enger Spezifikationen gehalten.

Zur chemisch-physikalischen Einordnung von Industrieruß im Vergleich zu anderen Kohlenstoffmaterialien und untereinander gilt es verschiedene Eigenschaften zu beschreiben. Anhand der chemischen Zusammensetzung, der Struktur und Anordnung der Kohlenstoffkristallite im Primärpartikel sowie anhand der Aggregation selbiger lassen sich Industrieruße charakterisieren und einordnen.

Physikalische Eigenschaften

Die kleinste Struktureinheit, die anwendungstechnisch erfasst wird, ist der Primärpartikel eines Industrierußes. Die Größe der Primärpartikel kann je nach Herstellverfahren in bestimmten Skalen eingestellt werden. Handelsübliche Primärpartikelgrößen (PPG) liegen zwischen 5 und 500 nm.^[2] Zum Aufbau der Primärpartikel existieren unterschiedliche Erklärungsansätze. Basierend auf röntgendiffraktometrischen Untersuchungen wurde postuliert, dass die Primärpartikel aus graphitähnlichen, konzentrisch angeordneten Kristalliten, auch Basalstruktureinheiten genannt, aufgebaut sind. Diese bestehen aus mehreren parallel angeordneten Kohlenstoffschichten.^[2,3,71–74] Ein solcher Industrierußkristallit ist schematisch in Abbildung 2.6 dargestellt.

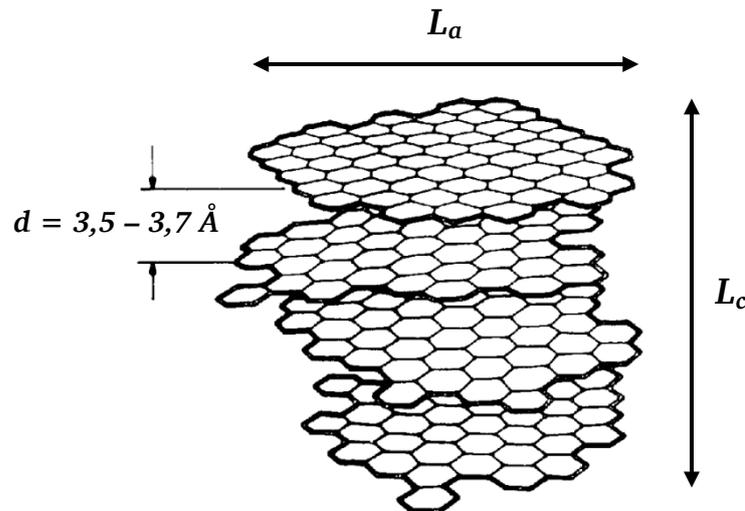


Abbildung 2.6: Beispielhafter Aufbau eines Industrieroßkristallits aus mehreren graphenähnlichen Kohlenstoffschichten. Nachdruck mit Genehmigung von ^[75] Copyright 1968 International Union of Crystallography.

Anhand der kristallographischen Daten wurde vorgeschlagen, dass die Kristallite der meisten kommerziellen Industrieroße aus 3 bis 5 Kohlenstofflagen aufgebaut sind.^[2,75] Diese Kohlenstofflagen sind versetzt zueinander angeordnet und axial gegeneinander verdreht. Dies wird auch als turbostratische Anordnung bezeichnet. Aus diesem Grund ist bei Industrieroßkristalliten im Gegensatz zu Graphit keine hexagonale Kristallstruktur nachzuweisen.^[3,75] Der Abstand d zwischen den einzelnen Kohlenstoffebenen ist bei Industrieroßen mit 3,5 bis 3,7 Å vergleichsweise größer als bei hexagonalem α -Graphit mit 3,35 Å.^[75,76] Die Größe dieser Kristallite lässt sich mit den beiden Größen L_a und L_c einordnen. L_a gibt eine Information über die Ausdehnung der einzelnen Ebenen und kann damit als eine Größe verstanden werden, die den durchschnittlichen Durchmesser der Kohlenstoffkristallite beschreibt. L_c hingegen ist ein Maß für die durchschnittliche Stapelhöhe. Typische Werte für handelsübliche Industrieroße für L_a sind 14 bis 28 Å und 10,6 bis 17 Å für L_c .^[2,3,75,77]

Die Entwicklung hochauflösender bildgebender Methoden zur Aufklärung der Mikrostruktur von Industrieroßen ermöglichte es die Theorie zum Aufbau der Primärpartikel zu erweitern und verbessern. Das Ergebnis transmissionselektronenmikroskopischer Studien (TEM) war, dass die Kristallite weniger als diskrete, isolierte Bausteine zu verstehen sind, sondern eher als kristalline Teile ausgedehnter Schichten. Diese Schichten sind gekrümmt und weisen Knickstellen auf. Dies wird auch als parakristallines Modell der Industrieroßmikrostruktur bezeichnet.^[4,78-81]

Im Kern des Partikels liegen die Kohlenstoffschichten ungeordnet miteinander verbunden vor und sind von weiteren konzentrisch angelegerten Kristalliten umgeben. Eine weitere Anordnung zu regelmäßigeren Strukturen wird durch die kurzen Reaktionszeiten im Herstellprozess sowie durch sterische Faktoren eingeschränkt. Je weiter die Kristallite vom Kern des Partikels entfernt sind, desto größer ist die Tendenz, dass die Schichtebenen ungefähr parallel zur Oberfläche der Partikel verlaufen.^[75,82]

Diese Morphologie kann basierend auf den Rußbildungstheorien erklärt werden. Es wird angenommen, dass an einem aus der Gasphase kondensierten, sogenannten jungem Partikel Oberflächenwachstumsreaktionen erfolgen. Bei diesen handelt es sich um die Anlagerung weiterer Kohlenstoffschichten beziehungsweise deren Vorstufen.^[2] Das Partikeläußere wird als eine im Vergleich zum Partikelinneren geordnetere, graphitischere Schichtstruktur beschrieben.^[2,3] Mit Hilfe von Oxidationsuntersuchungen, bei denen die Materialien mit Säure oder thermisch behandelt worden sind, wurde diese Hypothese bestätigt. Bei partieller Oxidation wird das Innere der Primärpartikel selektiv oxidiert und hohle Partikel entstehen. Daraus lässt sich schließen, dass das Innere der Partikel weniger oxidationsstabil und damit weniger geordnet ist als das Partikeläußere.^[3,82-84] Der Anteil des Kohlenstoffs mit höherer Ordnung in Industrieruß schwankt laut oxidationskinetischen Studien zwischen 60 und 90 %.^[2,4] Eine schematische Schnittdarstellung eines einzelnen Industrierußpartikels ist in Abbildung 2.7 dargestellt.

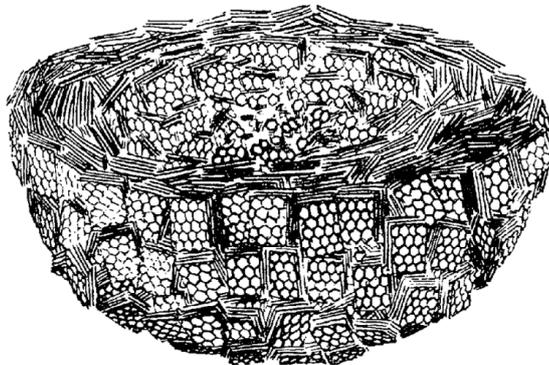


Abbildung 2.7: Schematische Schnittdarstellung eines Modells zur Beschreibung des Aufbaus eines einzelnen Industrierußprimärpartikels basierend auf konzentrischer Anordnung von schichtförmig angeordneten Kristalliten mit zum Partikelinneren abnehmender Ordnung. Nachdruck mit Genehmigung von ^[75] Copyright 1968 International Union of Crystallography.

Die Primärpartikelgröße ist ein wichtiges Attribut von Industrieruß, da sie verschiedene Eigenschaften des Materials beeinflusst. Mit der Größe der Partikel hängt beispielsweise die spezifische Oberfläche zusammen. Eine kleinere Primärpartikelgröße hat in der Regel eine größere spezifische Oberfläche zur Folge. Dies wiederum hat einen direkten Einfluss auf die Verwendbarkeit des Industrierußes zum Beispiel auf die Verstärkungswirkung als Füllstoff für Gummianwendungen oder auf den Schwarzton eines Lackes.^[77]

Die Primärpartikel von Industrierußen liegen nicht als einzelne Partikel vor, sondern sind Teil einer größeren Struktureinheit. Das bedeutet, dass die Primärpartikel in einer diskreten und starren Einheit, dem Aggregat, miteinander verbunden sind. Diese Aggregate sind die kleinste dispergierbare Einheit, aus der Primärpartikel nur durch Aufbrechen abgetrennt werden können. Sie weisen Größen zwischen einigen Nanometern bis hin zu annähernd einem Mikrometer auf.^[3] Die Aggregatgröße, -struktur und -form von Industrierußen variiert in einem weiten Bereich und ist abhängig vom jeweiligen Produktionsprozess respektive der Prozessführung. Aggregate neigen dazu, sich zu Agglomeraten

beziehungsweise Flocken zusammenzulagern.^[4] In der Industrieruß-Terminologie wird die Art der Aggregation auch als Struktur bezeichnet. Besteht ein Material aus überwiegend großen Aggregaten, wird dieses als hochstrukturiert bezeichnet, während ein Industrieruß mit kleineren Aggregaten als Material niedriger Struktur eingeordnet wird.^[4]

Basierend auf transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen können die Aggregate von Industrierußen hinsichtlich ihrer Form in vier verschiedene Kategorien unterteilt werden. Es kann dabei zwischen sphärischen, ellipsoiden, linearen und verzweigten Aggregaten unterschieden werden (Abbildung 2.8).^[85] Die Übergänge sind dabei fließend und dienen zur Einordnung von Industrierußen. In der Regel liegen in Industrierußen gewisse Anteile jeder der vier Kategorien, insbesondere ellipsoide, lineare und verzweigte Aggregate vor. Anhand des größten Anteils kann dann eine Einordnung des jeweiligen Produktes erfolgen.^[3]

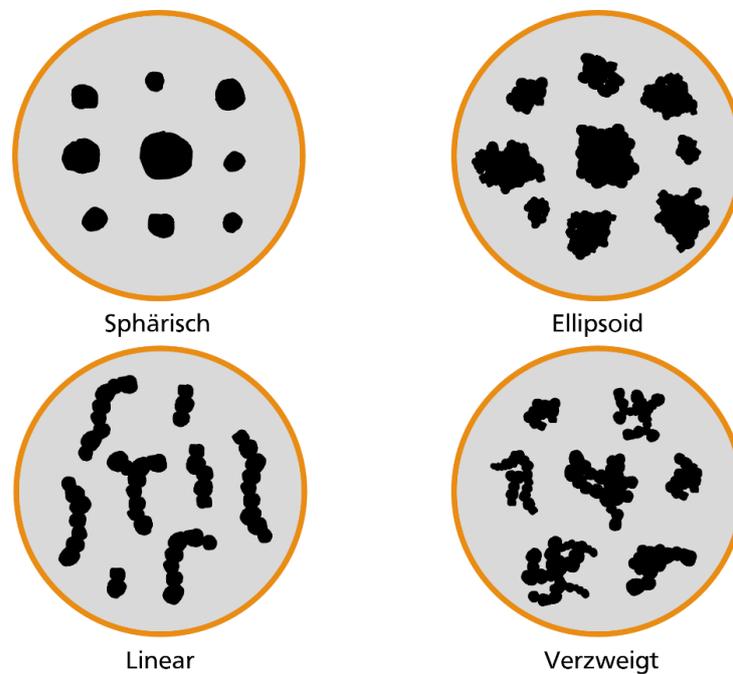


Abbildung 2.8: Kategorien von Aggregatformen von Industrierußen. Adaptiert nach ^[85].

Neben TEM-Untersuchungen wird die Art der Aggregation auch indirekt ermittelt. Dies ist vor allem von anwendungstechnischer Bedeutung. Die am weitesten verbreitete Methode basiert auf Ölabsorption. Bei diesem Test wird je nach Probe ein unterschiedliches Öl (Dibutylphtalat, epoxidierte Fettsäureester oder Paraffinöl) mit konstanter Rate zu einer Industrieruß-Probe in die Mischkammer eines Absorbometers gegeben. Während die Probe das Öl absorbiert, verändert sich die Viskosität des Gemisches von einem frei fließenden Zustand zu dem einer semiplastischen Masse. Der Anstieg der Viskosität wird mittels eines Drehmomentmesssystems ermittelt und sobald ein vordefiniertes Drehmoment erreicht ist, wird die Messung und die Ölzugabe simultan beendet. Das Ergebnis wird in ml/100 g ausgedrückt und wird als Ölabsorptionszahl (OAN) bezeichnet. Eine hohe OAN entspricht einer hohen Struktur, das heißt einem hohen Grad an Verzweigung und Clusterbildung der Aggregate.^[86] Dabei spielt außerdem noch

die Größe der Aggregate eine Rolle, die wiederum mit der Primärpartikelgröße zusammenhängt. Je größer die Primärpartikel sind, desto größere Aggregate können entstehen.^[4]

Mikrostruktur, Primärpartikelgröße, Struktur und Agglomeration sind wichtige Faktoren bei der Applikation von Industrierußen zum Beispiel als Füllstoff für Gummianwendungen, als Pigment oder als Leitfähigkeitsadditiv.

Chemische Zusammensetzung

Industrieruße weisen aufgrund ihrer metallarmen Ausgangsstoffe einen Ascheanteil von kleiner 1 Gew.-% auf. Die Asche resultiert aus Bestandteilen der Ausgangsöle oder Salzen, die während des Produktionsprozesses in das Material eingebracht werden. Dazu zählen entweder Salze, die beim Prozess zur Strukturbildung hinzugegeben werden oder Salze, die im Quenchwasser enthalten sein können. Der Kohlenstoffanteil von nicht nachoxidierten Industrierußen, sogenannten Urrußen, liegt zwischen 92 Gew.-% und 99,5 Gew.-%. Je nachdem, ob ein Nachoxidationsverfahren verwendet wird, sind auch niedrigere Kohlenstoffanteile bis zu 80 Gew.-% möglich.^[2] Die restlichen Hauptbestandteile von Industrieruß sind Sauerstoff und Wasserstoff. Der Sauerstoffanteil variiert dabei je nach Herstellverfahren und potenzieller Nachoxidation zwischen 0,2 Gew.-% und 15 Gew.-%, während der Wasserstoffanteil meist kleiner als 1 Gew.-% ist. Neben Sauerstoff und Wasserstoff können rohstoffbedingt kleine Mengen an Schwefel und Stickstoff in Industrierußen nachgewiesen werden. Die chemische Zusammensetzung von Industrieruß liegt innerhalb der in Tabelle 2.2 angegebenen Grenzen.^[2,4,87]

Tabelle 2.2: Chemische Zusammensetzung handelsüblicher Industrieruße.^[2,4]

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Schwefel
Anteil / Gew.-%	80,0 – 99,5	0,3 – 1,3	0,2 – 15,0	0,1 – 0,7	0,1 – 0,7

Während Stickstoff primär als Heteroatom in das aromatische System eingebaut ist, liegt Wasserstoff am Rand von Kohlenstoffschichten als CH-Gruppe vor oder ist Teil von anderen funktionellen Gruppen wie Hydroxygruppen.^[2]

Sauerstoffatome sind ebenso wie Wasserstoffatome auf der Oberfläche von Industrierußen lokalisiert. Diese sind als Bestandteil von unterschiedlichen funktionellen Gruppen an die Rußoberfläche gebunden. Die Sauerstofffunktionalisierung ist ein wichtiges Merkmal für unterschiedliche Industrierußsorten und hat einen wesentlichen Einfluss auf die Applikation der jeweiligen Materialien. Dabei variiert nicht nur der Anteil an Sauerstoff im Produkt je nach Herstellverfahren und Nachoxidationsprozedur, sondern auch die chemische Natur der funktionellen Gruppen. In Abbildung 2.9 ist ein Überblick über eine Auswahl sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen, die auf Industrierußen gebunden sein können, dargestellt.

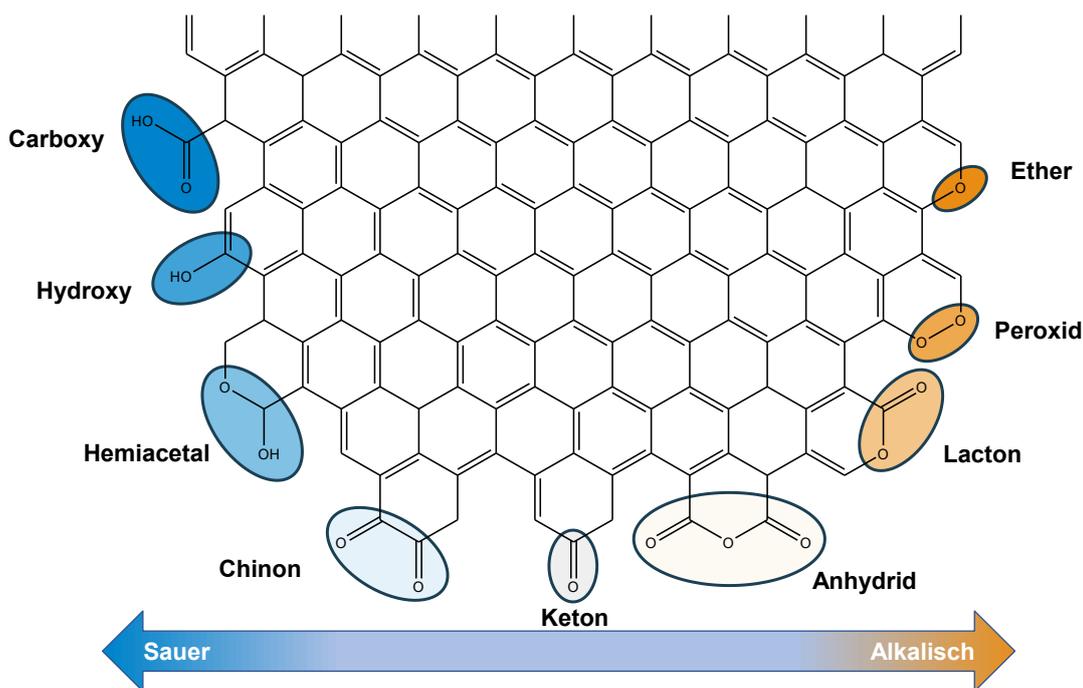


Abbildung 2.9: Sauerstoffhaltige Oberflächengruppen auf Industrierußen. Adaptiert nach [87].

Da diese durch Erhitzen von der Kohlenoberstoffoberfläche entfernt werden können, werden sie oft auch als flüchtige Bestandteile eines Industrierußes bezeichnet.

Sie lassen sich mittels Böhm-Titration, temperaturprogrammierter Desorption gekoppelt mit Massenspektrometrie (TPD-MS) oder mit spektroskopischen Methoden wie der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) oder der diffusen Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie (DRIFTS) untersuchen.^[88–92] Die Oberflächengruppen haben einen direkten Einfluss auf die Applikation von Industrierußdispersionen und können nach ihrer Acidität sortiert werden. Diese bezieht sich dabei immer auf wässrige Lösungen.^[4]

PAK auf Industrierußen

Industrieruße weisen eine geringe Menge an organischen Bestandteilen auf.^[4] Diese können mittels organischen Lösungsmitteln, meist Toluol, von der Oberfläche entfernt werden. Zu diesen organischen Bestandteilen zählen auch die PAK. Wie genau diese auf der Oberfläche der Industrieruße vorliegen, ist nicht abschließend aufgeklärt, allerdings gibt es Studien, in denen Modelle entwickelt wurden, die die Wechselwirkung von PAK beziehungsweise anderen aromatischen Molekülen wie Phenol mit der Oberfläche von Kohlenstoffmaterialien beschreiben.^[93–95]

HONG *et al.* untersuchten die Adsorption von PAK auf einem rußähnlichem Nebenprodukt eines Öl- und Gasproduktionsprozesses.^[94] Als Referenzmaterial wurde ein Industrieruß, welcher nach dem Flammruß-Verfahren hergestellt wurde, verwendet. Basierend auf Untersuchungen zur Gleichgewichtskonzentration der von der Kohlenstoffoberfläche stammenden PAK in wässriger Lösung wurde das in Abbildung 2.10 dargestellte Modell entwickelt. Es wird unterschieden zwischen niedrig beziehungsweise moderat beladenen Kohlenstoffen und hoch beladenen. Dabei werden zwei

unterschiedliche Bindungsmechanismen diskutiert. Es wird angenommen, dass PAK zunächst an freien Adsorptionsplätzen physisorbiert sind. Bei hohen Konzentrationen von PAK ist die Feststoffoberfläche vollständig bedeckt, was zur Bildung einer freien PAK-Phase oder Schicht führt. Überschüssige PAK in der PAK-Phase sind nicht direkt mit der Kohlenstoffoberfläche in Kontakt.

Direkt an die Kohlenstoff-Matrix adsorbierte PAK oder andere aromatische Moleküle wechselwirken stärker mit dem Feststoff. Dies ist auf die Anziehung von π -Elektronen der Kohlenstoffstruktur und der planaren aromatischen Ringe der PAK-Moleküle zurückzuführen.^[94]

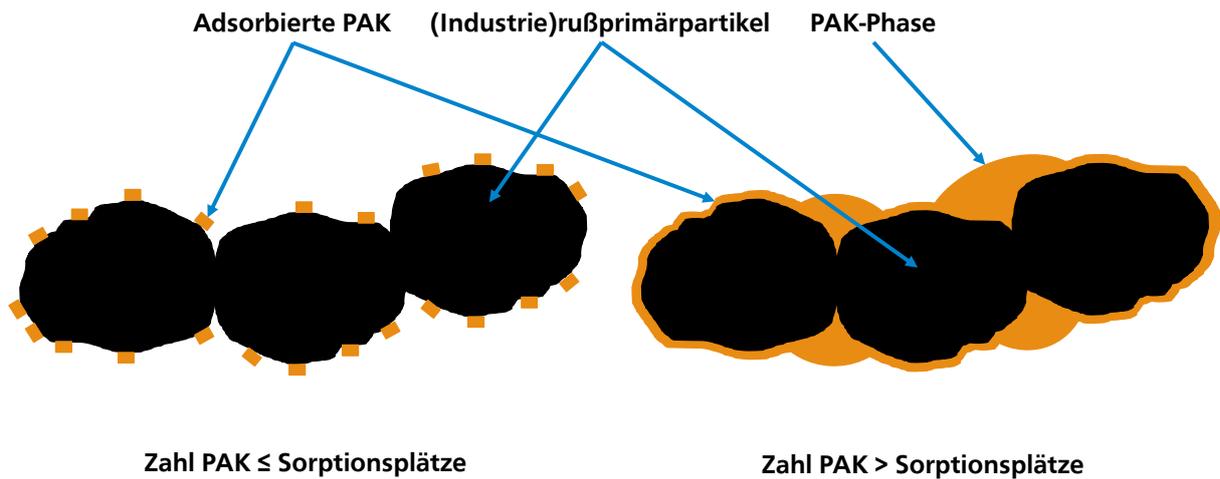


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung von (Industrie)rußprimärpartikeln, welche mit PAK oder anderen aromatischen Molekülen beladen sind. Es wird unterschieden zwischen direkt an die Feststoffoberfläche gebundene PAK und überschüssigen PAK, die nicht direkt in Kontakt mit dem Kohlenstoff stehen. Adaptiert nach ^[94].

COUGHLIN und EZRA untersuchten ebenfalls die Wechselwirkung eines aromatischen Moleküls, in diesem Fall Phenol, mit einer Kohlenstoffoberfläche.^[93] Sie verwendeten dabei einen Channel-Ruß, welchen sie unbehandelt, oxidiert und reduziert untersuchten. Anhand ihrer Ergebnisse konnte die Hypothese aufgestellt werden, dass die Adsorption des Phenols beziehungsweise die Adsorption von aromatischen Molekülen auf Dispersions- beziehungsweise Londonwechselwirkungen beruht. Diese Kräfte wirken dabei zwischen dem π -Elektronensystem des aromatischen Moleküls und dem der graphitischen Ebenen des Kohlenstoffes. Diese Theorie kann dadurch unterstützt werden, dass die Wechselwirkung mit dem Phenol durch Oxidation des Kohlenstoffes verringert wird. Es wird angenommen, dass chemisorbierter Sauerstoff Elektronen aus dem π -System des Kohlenstoffes entfernt und damit die Wechselwirkung vermindert. Ein umgekehrter Trend kann für den reduzierten Kohlenstoff beobachtet werden.^[93,96]

Die Wechselwirkungen unterschiedlicher PAK mit Graphen als Modellsystem wurde von LI *et al.* untersucht. Dazu wurden theoretische Experimente durchgeführt, in denen ermittelt werden konnte, dass die Adsorptionsenergie mit steigender Anzahl an aromatischen Ringen zunimmt. Des Weiteren konnte ein positiv linearer Zusammenhang zwischen der Adsorptionsenergie und der Hydrophobizität der PAK beobachtet werden. Die Hydrophobizität korreliert wiederum mit dem Molekulargewicht der

PAK. Aus diesem Grund kann basierend auf dieser Studie angenommen werden, dass PAK mit größerem Molekulargewicht stärker mit einer Kohlenstoffoberfläche wechselwirken.^[95]

2.2.3 Anwendung von Industrierußen

Industrieruße finden aufgrund ihrer veränderbaren und einzigartigen Eigenschaften Anwendung in einer Vielzahl technischer Applikationen und Alltagsgegenständen. Sie werden unter anderem als Füllstoff in Kunststoffen beziehungsweise Kautschuken, zum Beispiel in Reifen oder Kabelisolationen eingesetzt. Des Weiteren werden sie als Druckfarben, Lacke oder auch als Leitfähigkeitsadditiv oder Katalysatorträger in elektrochemischen Applikationen eingesetzt.^[3]

Bei der Verwendung von Industrierußen als Füllstoff in Gummiapplikationen wird ein standardisiertes Klassifizierungssystem (*American society for testing and materials* – ASTM D1765 – 16) verwendet, bei dem Industrieruße nach der Größe ihrer spezifischen Oberfläche eingeteilt werden.^[5,6] Diese hängt wiederum mit den physikalischen Eigenschaften und damit mit der Primärpartikelgröße und der Struktur des jeweiligen Materials zusammen. Ein anschauliches Beispiel für unterschiedliche Anwendungsmöglichkeiten der verschiedenen Industrierußklassen bietet der Aufbau von Reifen. Diese können in unterschiedliche Bereiche aufgeteilt werden, in denen verschiedene Anforderungen erfüllt sein müssen. Beispielsweise muss die Lauffläche anderen Anforderungen genügen als die Seitenwände, die sogenannten Karkassen. Aus diesem Grund werden für diese Bereiche unterschiedliche Industrieruße als Füllstoff verwendet. Für die Laufflächen werden Materialien eingesetzt, die aufgrund ihrer höheren Oberflächen eine hohe Verstärkungswirkung aufweisen und damit zu einer verbesserten Abriebfestigkeit des Reifens beitragen. Für die Karkassen ist insbesondere die federnde Wirkung des Materials von Bedeutung. Die in diesem Teil des Reifens verwendeten Industrieruße steigern die Elastizität des Kompositmaterials und weisen im Vergleich zu den Industrierußen, die in der Lauffläche verwendet werden, geringere spezifische Oberflächen und größere Primärpartikelgrößen auf.^[2,97]

Der Einfluss der in Kapitel 2.2.2 diskutierten physikalischen und chemischen Eigenschaften der Industrieruße auf industrielle Anwendungen kann außerdem anhand deren Applikation als Schwarzpigment, welches in der Lack- und Druckfarbenindustrie eingesetzt wird, veranschaulicht werden.^[2-4]

Größen wie die Viskosität der resultierenden Dispersion oder die Dispergierbarkeit des Industrierußes betreffen die Verarbeitbarkeit eines Industrierußes. Außerdem gibt es koloristische Parameter, die bei der Bewertung unterschiedlicher Pigmentruße von Bedeutung sind. Dazu gehören unter anderem die Farbtiefe und der Unterton. Beides sind allerdings keine Produkteigenschaften, sondern beziehen sich immer auf Systeme, zum Beispiel auf ein ausgewähltes Lacksystem.^[98]

Die Farbtiefe, die auch mit Hilfe der Schwarzzahl M_Y beschrieben wird, kann als Maß für die Lichtabsorption beziehungsweise für die Lichtreflexion Y verstanden werden. Je geringer die Reflexion der Probe, desto höher ist die Schwarzzahl. Die Schwarzzahl dient zur Kategorisierung von schwarzen

Lacken. Erst ab einer Schwarzzahl von $M_Y = 200$, was einer Reflexion von 1 % entspricht, wird von schwarz gesprochen. Der Begriff tiefschwarz wird für Systeme mit Schwarzzahlen von $M_Y = 300$ verwendet, die damit weniger als 0,1 % des einstrahlenden Lichtes reflektieren.^[98-100]

Mit dem Unterton dM wird der optische und koloristische Farbtonbeitrag beschrieben. Es wird zwischen blauen Untertönen auf der einen Seite ($dM > 0$) und braunen beziehungsweise roten Untertönen auf der anderen Seite ($dM < 0$) unterschieden. Je nach Anwendung werden unterschiedliche Untertöne bevorzugt. In Decklacksystemen für die Automobilindustrie werden in der Regel Lacke mit blauem Unterton verwendet, da diese ein edleres Erscheinungsbild und einen brillanteren Farbeindruck hinterlassen. Industrierußlacke mit braunen Untertönen erzeugen hingegen einen als warm wahrgenommenen Farbeindruck und werden daher oft in Innenanwendungen und insbesondere bei Holzbeschichtungen eingesetzt.^[98-100]

Die fundamentale Größe von Industrierußen ist deren Primärpartikelgröße. Anhand der PPG können Aussagen darüber getroffen werden, wie sich der zugehörige Industrieruß in der Anwendung verhält. Es kann festgehalten werden, dass die Viskosität der Grundmischungen für Gummi- oder Lackanwendungen mit kleinerer PPG und unter sonst gleichen Bedingungen zunimmt und dass die Dispergierbarkeit der Industrieruße mit kleinerer PPG schwieriger wird.^[101] Bezogen auf die koloristischen Eigenschaften beeinflusst eine kleinere PPG den Vollton insofern, dass eine höhere Farbtiefe und ein blauerer Unterton erreicht werden.^[4,100] Des Weiteren führen kleinere Primärpartikel dazu, dass höhere elektrische Leitfähigkeiten der Materialien erreicht werden, da die Primärpartikel untereinander eine größere Gesamtkontaktfläche aufweisen und damit der Elektronentransport erleichtert wird.^[3,102]

Die Struktur beziehungsweise Aggregation von Industrierußen ist eng mit der Primärpartikelgröße verknüpft, dennoch können einordnende Aussagen darüber getroffen werden, wie sich die Struktur eines Materials auf die Applikation auswirkt. Hochstrukturierte Industrieruße lassen sich beispielsweise leichter dispergieren als weniger strukturierte, führen in der Regel aber auch zu einem Anstieg der Viskosität des jeweiligen Systems. Niedrigstrukturierte Industrieruße lassen sich zu Lacken verarbeiten, deren Volltöne eine dunklere Farbtiefe und einen blauerer Unterton aufweisen.^[100,101] Industrieruße mit höherer Struktur beziehungsweise Verzweigung und Aggregation lassen sich aufgrund ihrer hohen elektrischen Leitfähigkeit als Leitfähigkeitsruße einsetzen.^[3,4]

Neben Primärpartikelgröße und Struktur gibt es eine weitere Eigenschaft von Industrierußen, die deren Einsatzmöglichkeiten beeinflusst. Die Oberflächenfunktionalisierung, die sich zu einem gewissen Grad über Nachbehandlungsverfahren einstellen lässt, beeinflusst die Polarität des Industrierußes und verbessert somit die Wechselwirkung zwischen Industrieruß und polaren Löse- beziehungsweise Bindemitteln. Eine höhere Oberflächenfunktionalisierung mit Sauerstoff führt zu leichter dispergierbaren Industrierußen, die in Dispersionen mit niedrigerer Viskosität resultieren. Des Weiteren

sind stärker oxidierte Materialien die Basis für Lacke mit tieferen Schwarztönen mit blauerem Unterton.^[4,100]

Eine zusammenfassende Übersicht der Einflüsse von Primärpartikelgröße, Struktur und Oberflächenfunktionalisierung auf einige beispielhaft ausgewählte Eigenschaften von anwendungstechnischer Bedeutung ist in Abbildung 2.11 dargestellt.

	Primärpartikelgröße	Struktur	Oberflächenfunktionalisierung	
Viskosität	Kleiner	Höher	Niedriger	Höher
Dispergierbarkeit	Kleiner	Niedriger	Niedriger	Schwieriger
Farbtiefe	Kleiner	Niedriger	Höher	Dunkler
Unterton	Kleiner	Niedriger	Höher	Blauer
Elektrische Leitfähigkeit	Kleiner	Höher	Niedriger	Höher

Abbildung 2.11: Übersicht über den Einfluss der Primärpartikelgröße, Struktur und Oberflächenfunktionalisierung auf verschiedene Eigenschaften von Industrierußdispersionen für den Einsatz in Lacken.^[4,100,101]

Eine voneinander getrennte Betrachtung der physikalischen und chemischen Eigenschaften und anwendungstechnischen Größen von Industrierußen ist nicht immer möglich, da die diskutierten Zusammenhänge nicht linear sind und sich teilweise gegenseitig beeinflussen. Dennoch können basierend auf diesen vereinfacht dargestellten Überlegungen Industrieruße für unterschiedlichste Anwendungen der Gummi-, Lack- und Druckfarbenindustrie ausgewählt werden. Des Weiteren können diese Kriterien dazu beitragen Produktions- und Nachbehandlungsprozesse entsprechend der jeweiligen Anforderung anzupassen.

2.3 Verfahren zur Herstellung von Industrierußen

Alle industriellen Verfahren zur Herstellung von Industrieruß beruhen auf dem Prinzip der kontrollierten Spaltung von flüssigen oder gasförmigen Kohlenwasserstoffen. Die Spaltung kann dabei rein thermisch oder thermisch-oxidativ stattfinden. Basierend auf dieser Unterscheidung lassen sich die heutzutage industriell praktizierten Verfahren einteilen. Die beiden Verfahren, die auf dem Prinzip der rein thermischen Spaltung beruhen, sind das Thermalruß- und das Acetylenruß-Verfahren. Thermisch-oxidativ laufen die Prozesse des Furnace-Verfahrens, des Degussa-Gasruß-Verfahrens und des Flammruß-Verfahrens ab. Auch das historische und heute nicht mehr angewandte Channel-Verfahren beruht auf der thermisch-oxidativen Spaltung. Das Verfahren mit der größten wirtschaftlichen Relevanz ist das Furnace-Verfahren. Basierend auf diesem Verfahren werden mehr als 95 % der weltweiten

Produktionsmenge von Industrierußen hergestellt.^[2] Die anderen Verfahren dienen hauptsächlich zur Produktion von Spezialitäten für beispielsweise Pigmentanwendungen.

In Tabelle 2.3 ist eine Übersicht der jeweiligen Herstellverfahren mit den zugehörigen Rohstoffen gezeigt.

Tabelle 2.3: Übersicht der technischen Verfahren zur Produktion von Industrierußen.^[3,4]

Chemischer Prozess	Produktionsprozess	Rohstoffe
Thermisch-oxidative Spaltung	Furnace-Verfahren	Aromatische Öle basierend auf Steinkohlenteer oder Erdöl, Erdgas
	Degussa-Gasruß-Verfahren	Steinkohlenteerdestillate
	Flammruß-Verfahren	Aromatische Öle basierend auf Steinkohlenteer oder Erdöl
Thermische Spaltung	Thermalruß-Verfahren	Erdgas
	Acetylenruß-Verfahren	Acetylen

Eine wichtige Voraussetzung für die Rohstoffe zur Produktion von Industrieruß ist, dass sie verdampfbar sind, beziehungsweise, dass deren Bestandteile durch Spaltung gasförmig werden können. Dies ist bedingt durch den Bildungsmechanismus von Industrierußen. Sind nicht in die Gasphase überführbare Substanzen im Rohstoff enthalten, können koksähnliche, grobteilige Partikel entstehen, die unerwünscht sind.^[3]

Die für die thermisch-oxidativen Verfahren verwendeten Öle, sogenannte Rußöle, müssen für möglichst hohe Ausbeuten ein hohes Kohlenstoff- zu Wasserstoff-Verhältnis aufweisen. Aus diesem Grund werden bevorzugt Öle eingesetzt, die einen hohen Anteil an PAK aufweisen. Kriterien für die Auswahl von Rußölen sind zum einen wirtschaftlicher Art wie Verfügbarkeit und Preis, zum anderen müssen allerdings genau definierte Qualitätsanforderungen wie Dichte, Viskosität, Siedeverhalten und geringer Anteil an Verunreinigungen beziehungsweise Fremdelementen erfüllt sein. Rußöle mit den gewünschten Eigenschaften sind in der Regel Nebenprodukte der Aufarbeitung petrochemischer Rohstoffe. Es handelt sich um Rückstandsöle des katalytischen Crackens von Erdölfractionen beziehungsweise um Nebenprodukte der Olefinproduktion durch das thermische Cracken von Naphtha. Rußöle aus Steinkohlenteerdestillaten machen aufgrund der zurückgehenden Bedeutung dieses Rohstoffes einen vergleichsweise kleinen Anteil an den eingesetzten Rohstoffen zur Industrierußproduktion aus.^[4] Aufgrund der komplexen Zusammensetzung dieser Rohstoffe wird bei der Evaluation von Rußölen ausgenutzt, dass die Dichte mit der Aromatizität korreliert. Vereinfachend lässt sich festhalten, dass mit steigendem Anteil an Aromaten und mit zunehmender Größe derselben auch die Dichte des Rußöles steigt. Diese Korrelation wird für die Bestimmung des *Bureau of Mines Correlation Index* (BMCI) verwendet, der als Qualitätsmerkmal für petrochemische Rußöle gilt. Er wird basierend auf der Dichte und dem mittlerem Siedepunkt oder der Viskosität des Rohstoffes bestimmt.^[38,103,104]

Neben Rußölen hat Erdgas eine große Bedeutung für die Produktion von Industrierußen, insbesondere beim Furnace-Verfahren. Es wird zum einen als Brennstoff und Energielieferant eingesetzt, kann aber zum anderen zur Rußbildung selbst beitragen. Dies wird deutlich, wenn in Betracht gezogen wird, dass beim historischen Channel-Verfahren ausschließlich Erdgas als Rohstoff eingesetzt worden ist.^[4]

Das Furnace-Verfahren ist das wichtigste Verfahren zur Produktion von Industrierußen. Dies ist zum einen darauf zurückzuführen, dass mit Hilfe des Furnace-Verfahrens Produktionsraten erreichbar sind, die mit keinem anderen technischen Prozess realisierbar sind. In modernen Furnace-Anlagen können etwa 2000 kg h^{-1} Industrieruß produziert werden. Außerdem kann aufgrund der einzigartigen Flexibilität des Furnace-Verfahrens ein Großteil der Anwendungen von Industrieruß mit Materialien aus diesem Produktionsprozess abgedeckt werden.^[2]

Die anderen Prozesse werden dennoch weiterhin insbesondere zur Herstellung von Spezialprodukten eingesetzt, deren Eigenschaften nicht im Furnace-Verfahren erreicht werden können. Gasruße werden dabei vor allem als Schwarzpigment in Druckfarben, Lacken und Beschichtungen eingesetzt. Im Folgenden soll insbesondere auf diese beiden Prozesse eingegangen werden.

2.3.1 Furnace-Verfahren

Das Furnace-Verfahren ist ein kontinuierlicher Prozess, der in geschlossenen Reaktoren stattfindet. Der Name beruht auf dem Kernstück der Anlage, dem feuerfest ausgekleideten Ofen, in dem die Rußbildung stattfindet. Dieser Ofen ist von einem gasdichten Mantel aus Edelstahl umgeben. In der Brennzone wird ein Gemisch aus Brennstoff, meist Erdgas und vorgewärmter Luft verbrannt. Dies dient zur Bereitstellung der benötigten Energie für die Pyrolyse des Rußöles. Es werden Temperaturen zwischen 1200 °C und 1900 °C erreicht. Das Rußöl wird in diese Brennzone eingedüst und dort zur Reaktion gebracht. Bezogen auf das Rußöl liegt der Sauerstoff unterstöchiometrisch vor, sodass der größte Teil des Rohstoffes pyrolysiert und nicht verbrennt. Das Reaktionsgemisch durchläuft die Reaktionszone und wird anschließend durch das Einspritzen von Wasser gequenchet. Dadurch wird die Reaktion abgebrochen. Typische Verweilzeiten im Reaktor betragen 10 bis 100 ms.^[2,87,105] In Abbildung 2.12 ist ein für dieses Verfahren typischer Reaktor schematisch dargestellt.

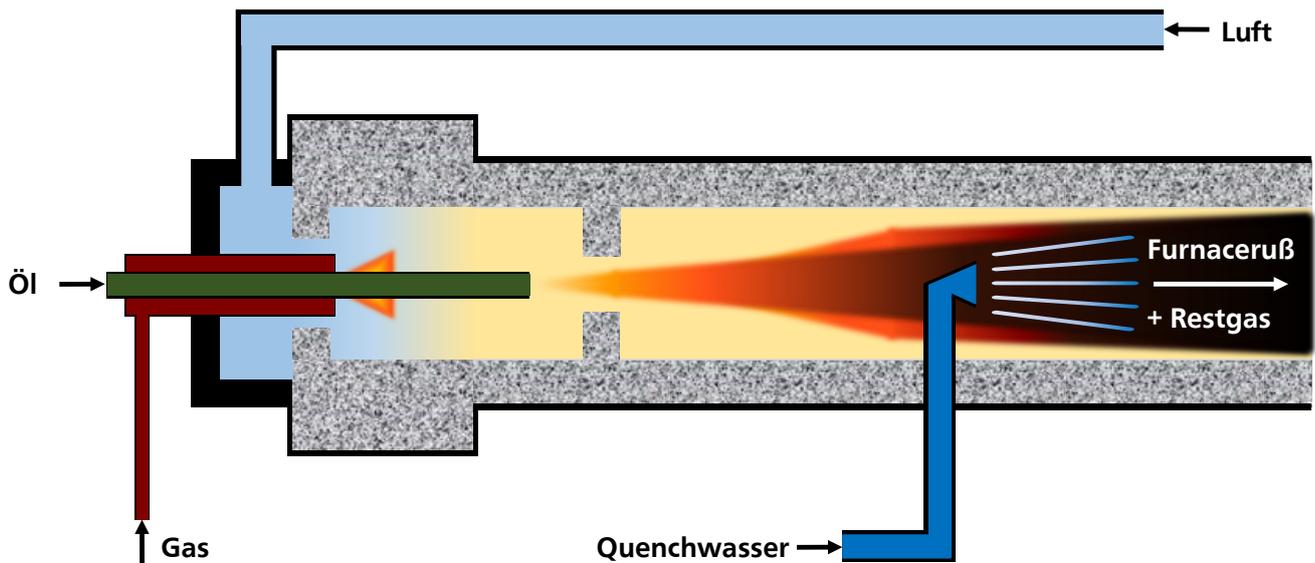


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung eines Furnace-Reaktors zu Produktion von Industrieruß. Adaptiert nach [87].

Die meisten Furnace-Reaktoren sind horizontal angeordnet, können üblicherweise bis zu 18 m lang sein und einen Außendurchmesser von bis zu 2 m aufweisen. Nach dem Quenchen wird das Gemisch aus Industrieruß und Restgas in Wärmetauschern weiter abgekühlt. Im Anschluss wird der Industrieruß in Filtersystemen vom Restgas getrennt. Dieses wird zur Energiegewinnung nachverbrannt, denn es enthält neben Wasserdampf, Stickstoff und Kohlendioxid signifikante Mengen an Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Da der entstandene Industrieruß in der Regel sehr geringe Dichten aufweist, wird er zur einfacheren Handhabbarkeit je nach Anwendung unterschiedlich stark verdichtet. [2,3]

Die Eigenschaften des Industrierußes lassen sich auf verschiedene Arten beeinflussen. Neben der Qualität des Rußöles hängen sie unter anderem von dem Verhältnis von Brenngas, Rußöl und Luft ab. [9,106–108] Beispielsweise nimmt die Partikelgröße des Rußes mit zunehmender Menge an überschüssiger Luft bezogen auf das Brenngas ab. Die bezogen auf das Brenngas überschüssige Luft reagiert mit dem Rußöl und führt somit zu höheren Ölverbrennungsraten und daraus resultierend zu steigenden Temperaturen in der Reaktionszone. Infolgedessen steigt die Keimbildungsgeschwindigkeit und damit die Anzahl der gebildeten Partikel, während die Masse jedes einzelnen Partikels und die Gesamtausbeute in Folge des größeren Anteils an Totaloxidationsreaktionen sinken. [2,3]

Die Ausbeuten für Industrieruße, die als Füllstoff für Gummianwendungen verwendet werden, liegen bezogen auf das Rußöl zwischen 40 % und 65 %. Bei der Herstellung hochoberflächiger Pigmentruße mit deutlich kleinerer Primärpartikelgröße als bei Gummirußen werden hingegen deutlich kleinere Ausbeuten erzielt. [2]

Weitere Parameter, die die Rußqualität beeinflussen, sind die Art und Weise, wie das Öl eingespritzt und mit den Verbrennungsgasen vermischt wird, die Temperatur der zur Verbrennung benötigten Luft und die Quenchposition. Beispielsweise kann mit einer Veränderung der Quenchposition die Länge der Reaktionszone und infolgedessen die Reaktionszeit beeinflusst werden. Die Quenchposition kann

flexibel über den Reaktor hinweg variiert werden, da die meisten Furnace-Reaktoren verschiedene Positionen haben, an dem das Quenchwasser eingebracht werden kann. Eine Möglichkeit zur Beeinflussung der Struktur des resultierenden Produktes ist die Zugabe von Alkalimetallen. Eine geringere Struktur wird durch die Zugabe von wässrigen Lösungen von Kaliumhydroxid oder Kaliumchlorid erreicht.^[109,110] Die Oberflächeneigenschaften von Industrieruß können außerdem durch Variation der Granulier- und Trocknungsbedingungen sowie durch gezielte chemische Nachbehandlung weiter verändert werden.^[3]

2.3.2 Degussa-Gasruß-Verfahren

Beim Degussa-Gasruß-Verfahren, welches von der Firma Degussa entwickelt wurde und ausschließlich von ihren Nachfolgeunternehmen eingesetzt wird, wird ein brennbares Trägergas (zum Beispiel Wasserstoff oder Erdgas) mit Öldampf gesättigt und durch ein Brennerrohr zu mehreren Diffusionsbrennern transportiert.^[4,10,87,111,112] Die Flammen brennen in Kontakt mit wassergekühlten Trommeln, an denen sich ein Teil des gebildeten Industrierußes ablagert. Dieser Ruß wird kontinuierlich abgeschabt und mittels einer Förderschnecke zu einem pneumatischen Fördersystem transportiert. Der restliche Industrieruß gelangt mit dem Restgas zu Filteranlagen und wird im Anschluss mit dem an den Trommeln gesammelten Material vereinigt. Die Apparatur ist von einem nach unten offenen Stahlgehäuse umgeben.^[2-4,87] Das Degussa-Gasruß-Verfahren ist schematisch in Abbildung 2.13 dargestellt.

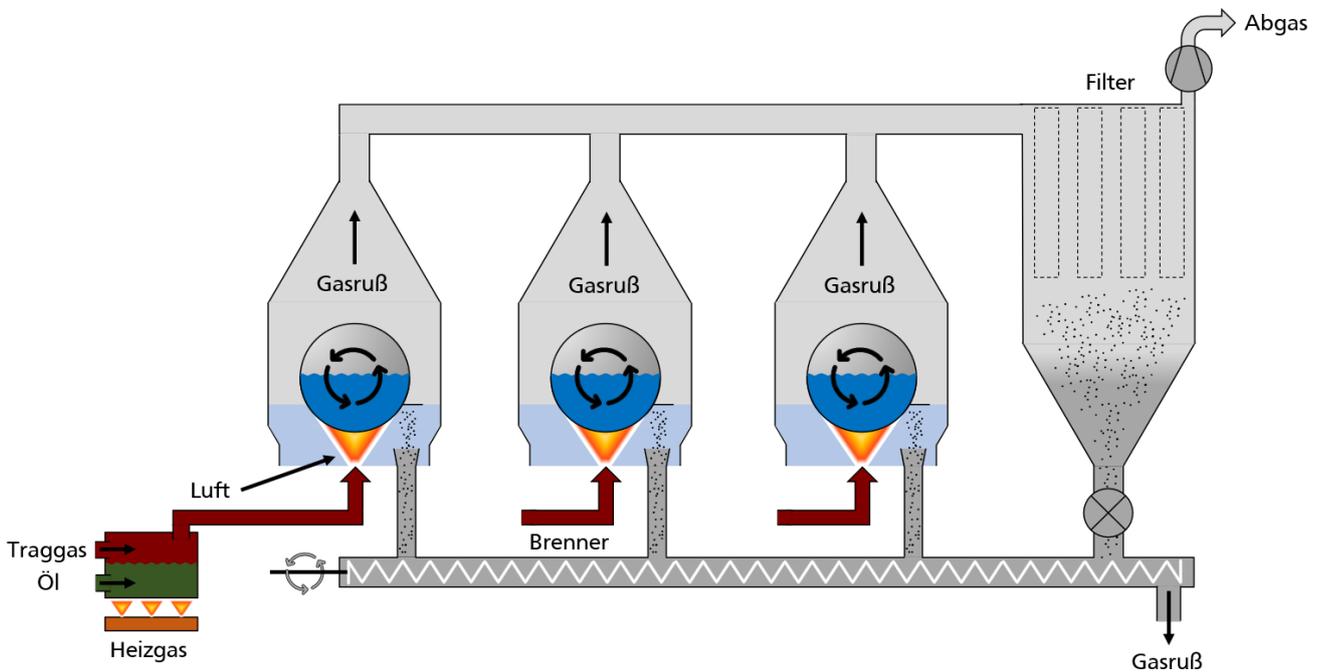


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung des Degussa-Gasruß-Verfahrens. Adaptiert nach ^[87].

Obwohl dieses Verfahren nicht so flexibel ist wie das Furnace-Verfahren, können durch Variation der relativen Mengen von Trägergas, Öl und Luft verschiedene Gasrußqualitäten hergestellt werden. Die in den Apparat eintretende Luftmenge kann durch Variation des Unterdruckes im Abluftsystem in

begrenztem Maß reguliert werden. Die Eigenschaften des Rußes werden auch durch die Art der verwendeten Brenner beeinflusst. Im Gegensatz zum Furnace-Verfahren handelt es sich bei diesem Prozess um ein offenes Verfahren. Gasruße werden in Gegenwart eines Sauerstoffüberschusses gebildet und weisen daher in der Regel einen höheren Sauerstoffgehalt als Furnaceruße auf. Die Sauerstoffatome liegen dabei zu einem großen Anteil als saure funktionelle Gruppen vor, die sich an der Oberfläche des Industrierußes befinden. Die meisten Gasruße weisen in wässriger Dispersion einen sauren pH-Wert auf.^[2,87]

Mehrere Gasrußapparate werden zu einer Produktionseinheit zusammengefasst. Die gesamte Gruppe wird von einem Ölverdampfer gespeist. Die Produktionsrate und die Ausbeute eines Apparates hängen von der Qualität des hergestellten Rußes ab. Die Produktionsrate liegt bei 7-25 kg h⁻¹. Die ölbezogenen Ausbeuten variieren zwischen 10 % und 60 %.^[2,4]

2.4 Nachbehandlungsverfahren zur Modifizierung von Industrierußes

Aufgrund der Komplexität und des Aufbaus der Herstellprozesse ist es nicht immer möglich, die Verfahren zur Produktion von Industrieruß derart anzupassen oder zu verändern, dass alle Eigenschaften, die für bestimmte Anwendungen notwendig sind, erreicht werden. In der Regel wird durch das Verändern eines Betriebsparameters nicht nur eine einzelne Eigenschaft eines Materials beeinflusst. Aus diesem Grund werden einige Industrieruße gezielt nachbehandelt. Insbesondere das Einbringen von Sauerstoffgruppen auf die Rußoberfläche ist technisch für den Pigmentbereich von großer Bedeutung.^[87,100] Andere Nachbehandlungsverfahren ermöglichen eine gezielte Erhöhung der Porosität eines Industrierußes oder die Entfernung von extrahierbaren, auf der Oberfläche haftenden Substanzen.

2.4.1 Oxidation

Insbesondere für den Einsatz als Pigment sind nachoxidierte Industrieruße interessant. Materialien, die zur Einfärbung hochwertiger Beschichtungen verwendet werden, müssen hochpolare Oberflächen besitzen, um eine optimale Benetzung durch das Bindemittel zu gewährleisten. Hohe Konzentrationen von Sauerstoffgruppen auf der Oberfläche verbessern außerdem die Fließeigenschaften von Druckfarben. Der Glanz von Lacken und Beschichtungen wird erhöht und der Unterton verschiebt sich in der Regel von bräunlich zu bläulich. Je nach Oxidationsmethode ist es möglich, Industrieruße mit einem Sauerstoffgehalt von bis zu 15 Gew.-% zu produzieren.^[3]

Die einfachste Art und Weise, Industrieruße zu oxidieren, ist sie mit Luft bei erhöhten Temperaturen zu behandeln. Dies führt allerdings nur zu einem geringen Oxidationsgrad der Oberfläche, da viele Oberflächengruppen bei den zur Oxidation notwendigen Temperaturen von 350 °C bis 700 °C nicht stabil sind.^[3] Aus diesem Grund werden Oxidationsmittel eingesetzt, die bei niedrigeren Temperaturen dazu in der Lage sind, mit der Industrierußoberfläche zu reagieren. Dazu zählen Ozon, Stickoxid-Luft-Gemische oder Salpetersäure.^[8,113-116] Der Vorteil bei der Behandlung mit gasförmigen

Oxidationsmitteln wie Ozon oder Stickoxid-Luft-Gemischen ist, dass der Industrieruß in seinem pulverförmigen Zustand verbleiben kann und nicht unbeabsichtigt verdichtet wird. Während die Oxidation mit Ozon bei Raumtemperatur stattfinden kann^[116], werden für die Oxidation mit nitrosen Gasen Temperaturen zwischen 150 °C und 300 °C gewählt.^[3,8] Für beide Nachbehandlungen werden Wirbelschichtreaktoren eingesetzt.^[2] Es lässt sich weiterhin festhalten, dass bei Nachoxidationen von Furnacerußen meist geringere Veränderungen zu beobachten sind als bei Gasrußen. Dies bezieht sich beispielsweise auf Veränderungen der spezifischen Oberfläche und des Sauerstoffgehaltes.^[4]

2.4.2 Aktivierung

Die Porosität von Industrierußen kann im Produktionsprozess gesteuert beziehungsweise beeinflusst werden, dennoch ist es für einige Anwendungen von Interesse, zusätzlich und gezielt die Porosität zu steigern. Dazu wird überhitzter Wasserdampf bei Temperaturen von 900 °C bis 1000 °C eingesetzt. Der Wasserdampf reagiert dabei bevorzugt mit weniger geordneten Bereichen beziehungsweise an Defektstellen des Kohlenstoffs und trägt damit zur Porenbildung bei. Bei Industrierußen liegen diese weniger geordnete Bereiche im Partikelinneren vor, was dazu führen kann, dass hohle Partikel entstehen können. Diese Materialien können spezifische Oberflächen von bis zu 1000 m² g⁻¹ aufweisen. Solche nachträglich aktivierten Industrieruße werden beispielsweise dazu verwendet elektrisch leitfähige Kunststoffkomposite herzustellen.^[3]

2.4.3 Aufreinigungsverfahren

Industrieruße sind je nach Produktionsverfahren und gewählter Betriebsparameter mit den bei der Rußbildung entstehenden oder aus dem Rohstoff stammenden Substanzen beladen. Diese Substanzen werden auch als extrahierbare Bestandteile bezeichnet. Es handelt sich hierbei in der Regel um verschiedenste Kohlenwasserstoffe. Die Beladung von PAK auf Industrierußen ist von besonderer Bedeutung, da die Regularien für bestimmte Anwendungen wie zum Beispiel für den Lebensmittelkontakt, sehr streng sind. Ein Beispiel ist die FDA-Regularie 21CFR178.3297, die für hochreine Furnaceruße gilt, welche zur Färbung von Kunststoffen mit Lebensmittelkontakt verwendet werden. Die Regularie schreibt eine maximale PAK-Beladung (bezogen auf die 22 PAK in Tabelle 2.1) von 0,5 ppm vor.^[13] Aus diesem Grund gibt es verschiedene Verfahren, mit denen die Beladung der extrahierbaren Bestandteile nachträglich verringert werden kann.

Die Extraktion mit organischen Lösungsmitteln wie Toluol hat vor allem analytische Zwecke und dient in der Regel als Referenz für andere Verfahren mit technischer Bedeutung. Dies beruht vor allem darauf, dass nach einem solchen Verfahren das organische Lösungsmittel, welches häufig selbst toxisch ist, wieder entfernt werden müsste, um das aufgereinigte Material weiter zu verwenden.

Daher wurden Verfahren entwickelt, bei denen erhöhte Temperaturen verwendet werden, um die PAK und andere Substanzen von der Industrierußoberfläche zu entfernen. Sie unterscheiden sich insofern voneinander, dass das verwendete Medium variiert. Beispielsweise wurde von YUROVSKAYA *et al.* ein

Verfahren vorgeschlagen, bei dem Industrieruße unter Inertgasatmosphäre beispielsweise Stickstoff, bei Temperaturen zwischen 285 °C und 500 °C für 1 h ausgeheizt wurden.^[117] Die Behandlung mit Stickstoff und erhöhter Temperatur führt wie in Abbildung 2.14 dargestellt zu einer Verringerung der PAK-Beladung auf der Kohlenstoffoberfläche.^[117]

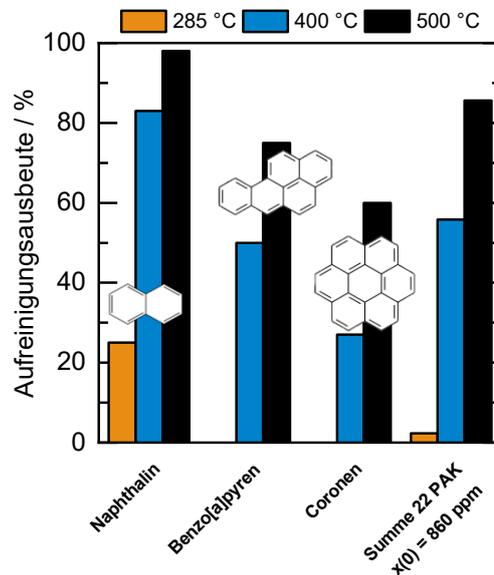


Abbildung 2.14: Vergleich der Aufreinigungsausbeuten von Naphthalin, Benzo[a]pyren, Coronen und der Summe der 22 PAK nach Ausheizen eines N234-Industrierußes für 1 h bei 285 °C, 400 °C und 500 °C. Adaptiert nach ^[117].

Anhand der Ergebnisse von YUROVSKAYA *et al.* kann festgehalten werden, dass das Ausheizen eines N234-Industrierußes mit steigender Temperatur zu höheren Aufreinigungsausbeuten führt. Nach 1 h bei 500 °C wird bezogen auf 22 PAK eine Aufreinigungsausbeute von 86 % erreicht. Des Weiteren ist zu beobachten, dass für Naphthalin bereits bei 285 °C eine Aufreinigung von 25 % erreicht wird, während für PAK mit höherem Molekulargewicht (Benzo[a]pyren und Coronen) bei dieser Temperatur keine Aufreinigung festgestellt werden kann. Außerdem sind die Aufreinigungsausbeuten von Benzo[a]pyren und Coronen auch bei höheren Temperaturen kleiner als für Naphthalin. Die temperaturbehandelten Proben wurden in Anwendungstests für Gummiartikel untersucht und es konnte ermittelt werden, dass die PAK-Beladung keinen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Gummi-Industrieruß-Komposits hat.^[117] Da es sich bei dem N234-Industrieruß um ein Material handelt, welches aufgrund seines Herstellungsprozesses nahezu keine Sauerstoffoberflächengruppen aufweist^[2], hat die Behandlung mit erhöhter Temperatur keinen negativen Einfluss auf die anwendungstechnischen Eigenschaften. Temperaturen im Bereich zwischen 285 °C und 500 °C würden zur Desorption eines Teils dieser Oberflächengruppen führen.^[89]

Neben der Behandlung mit Inertgas können Industrieruße auch durch die Behandlung mit Luft, Wasserdampf oder einer Kombination aus beidem aufgereinigt werden. RECK *et al.* schlagen eine Behandlung bei Temperaturen zwischen 220 °C und 300 °C vor.^[118] Sie ermittelten dabei die Beladung der Materialien mittels des Gewichtes des Rückstandes eines Toluolextraktes. Ihre Untersuchungen

zeigen, dass die Verwendung von Luft bessere Aufreinigungsergebnisse liefert als Stickstoff bei der gleichen Temperatur. Insbesondere für extraktarme Materialien können auf diese Weise bereits zufriedenstellende Resultate erzielt werden. Für zwei extraktarme Industrieruße, die sich anhand ihrer pH-Werte vermutlich einem Gasruß (pH = 3,6) und einem Furnaceruß (pH = 8,1) zuordnen lassen, ist eine signifikante Verringerung des Toluolextraktes zu beobachten. Für den Gasruß wird eine Abnahme von 0,15 Gew.-% auf 0,003 Gew.-% ermittelt, während bei dem Furnaceruß eine Verringerung von 0,10 Gew.-% auf 0,03 Gew.-% erreicht wird. Für beide Materialien wird nach der Behandlung mit Luft bei 300 °C für den Gasruß und 220 °C für den Furnaceruß eine geringfügige Abnahme des pH-Wertes beobachtet. Bei dem aufgereinigten Gasruß wird ein pH-Wert von 3,4 ermittelt, während für den Furnaceruß ein Wert von 7,8 gemessen wird. Daraus lässt sich schließen, dass eine Oxidation der Industrierußoberflächen beziehungsweise eine Addition saurer Oberflächengruppen stattgefunden hat. Anwendungstests für Druckfarben zeigen für beide Materialien, dass die geringfügigen Veränderungen der pH-Werte keinen signifikanten Einfluss auf anwendungstechnische Größen haben.^[118]

Für extraktreiche Industrieruße wird vor der Behandlung mit Luft bei 400 °C eine Behandlung mit Wasserdampf bei niedrigeren Temperaturen (130 °C bis 250 °C) durchgeführt. Dies dient dazu, einen Großteil der organischen Komponenten zu entfernen und eine Entzündung des Gemisches aus Industrieruß, organischen Kontaminanten und Luft zu verhindern.^[118]

Ein weiterer Ansatz Industrieruße von PAK aufzureinigen wird von BERGEMANN *et al.* vorgeschlagen.^[119] In deren Arbeit wurde die Behandlung eines beispielhaften Industrierußes mit elektromagnetischer Strahlung untersucht. Durch Energiedissipation der elektromagnetischen Strahlung im Industrieruß wird dieser von innen erhitzt. Es wurde Infrarot- und Mikrowellenstrahlung in einem heißen Stickstoffstrom (>300 °C) eingesetzt. Das Ergebnis dieser Studie ist, dass die Behandlung mit elektromagnetischer Strahlung ein weiterer Ansatz zur Aufreinigung von PAK von Industrierußen sein kann, da die Anfangsbeladung bei verschiedenen Experimenten um mehr als 99 % gesenkt werden kann. Ein weiteres Ergebnis ist, dass sich die Oberflächenfunktionalisierung des verwendeten Industrierußes verändert. Je nach Temperatur, bei der die Bestrahlung des Rußes stattfindet, erfolgt eine Reduzierung der flüchtigen Bestandteile. Bei einer nahezu vollständigen Aufreinigung von über 900 ppm auf < 1 ppm, durchgeführt bei 600 °C, ist eine Abnahme der flüchtigen Bestandteile, also der Sauerstoffgruppen auf der Rußoberfläche, von 4,4 Gew.-% auf 1,6 Gew.-% zu beobachten.^[119]

2.5 Extraktion mit überkritischen Fluiden

Ein Verfahren, das für die Aufreinigung von Industrierußen von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen bisher nicht untersucht wurde, ist die Extraktion mit überkritischen Fluiden (*supercritical fluid extraction* – SFE).

Fluide im überkritischen Zustand liegen vor, wenn ein Stoff über seine kritische Temperatur T_{krit} erhitzt und über seinen kritischen Druck p_{krit} komprimiert wird. Dieser kritische Punkt markiert das Ende der

Gas-Flüssig-Phasengrenzlinie. An und oberhalb dieses Punktes findet sich nur eine einzige Phase und das Fluid kann oberhalb seiner kritischen Temperatur nicht verflüssigt werden.^[120] Ein exemplarisches Phasendiagramm von CO₂ ist in Abbildung 2.15 dargestellt.

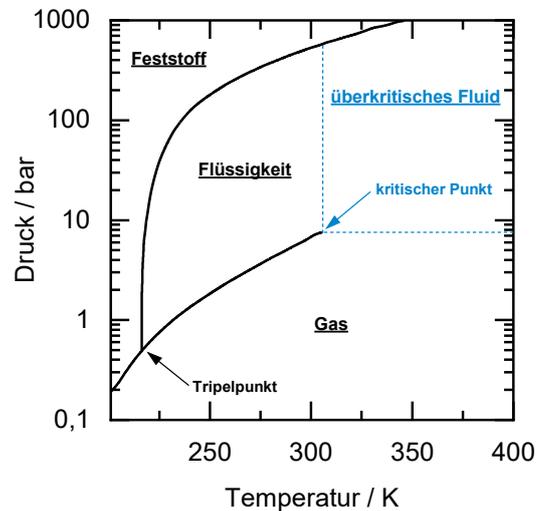


Abbildung 2.15: Phasendiagramm von CO₂ mit überkritischer Phase.

Obwohl keine Verflüssigung durch Komprimieren möglich ist, verändern sich die Eigenschaften des überkritischen Fluids sowohl mit dem Druck als auch der Temperatur. Eigenschaften wie zum Beispiel Dichte, Viskosität und Diffusionskoeffizient lassen sich demnach gezielt in einem weiten Bereich beeinflussen.^[120,121] Allgemein lässt sich festhalten, dass die Dichte eines überkritischen Fluids mit steigender Temperatur sinkt und mit zunehmendem Druck steigt. Die Eigenschaften überkritischer Fluide liegen zwischen denen eines Gases und einer Flüssigkeit.^[122,123] Die Größenordnungen der Stoffdaten eines beispielhaften Mediums in verschiedenen Aggregatzuständen sind in Tabelle 2.4 zu finden.

Tabelle 2.4: Größenordnung der Stoffdaten eines beispielhaften Mediums im gasförmigen, überkritischen und flüssigen Zustand.^[122]

	Gasförmig	Überkritisch	Flüssig
Dichte / kg m ⁻³	1	300	1000
Diffusionskoeffizient / m ² s ⁻¹	10 ⁻⁵	10 ⁻⁷	10 ⁻¹⁰
Viskosität / Pa s	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵	10 ⁻³

Die Kombination dieser Eigenschaften lässt sich für verschiedene Anwendungen im Labormaßstab und in industriellen Applikationen nutzen. Dazu zählen beispielsweise die Verwendung von überkritischem Wasser als Reaktant in der Vergasung nasser Biomasse^[124], die Nutzung überkritischen Kohlendioxids als Lösungsmittel zum Einfärben synthetischer Textilfasern wie Polyethylenterephthalat^[125,126] oder zur Extraktion von Koffein aus Kaffeebohnen.^[122]

Die Eigenschaften eines überkritischen Fluides können durch Variation von Temperatur und Druck an die jeweilige Anforderung angepasst werden. Temperatur und Druck sind außerdem entscheidend, um den überkritischen Zustand zu gewährleisten. Die kritische Temperatur und der kritische Druck sind stoffeigen und unterscheiden sich daher von System zu System. In Tabelle 2.5 ist eine Übersicht kritischer Daten einiger ausgewählter Substanzen aufgelistet.

Tabelle 2.5: Kritische Daten einiger ausgewählter Substanzen.^[122]

	$T_{\text{krit}} / ^\circ\text{C}$	$p_{\text{krit}} / \text{bar}$	$\rho_{\text{krit}} / \text{kg m}^{-3}$
Kohlendioxid	31,3	73,8	450
Stickstoff	-147,2	33,9	310
Ethylen	9,5	50,8	280
Propan	96,8	40,6	220
Toluol	320,8	41,6	260
Wasser	374,1	220,6	240

Es ist zu erkennen, dass Kohlendioxid eine vergleichsweise niedrige kritische Temperatur sowie einen moderaten kritischen Druck aufweist. Überkritisches Kohlendioxid wird dabei überwiegend als Extraktionsmittel eingesetzt. Die Kombination vorteilhafter Lösungs- und Stofftransporteigenschaften und einem guten Penetrationsvermögen ist der Grund dafür, dass die Verwendung von überkritischem Kohlendioxid als alternatives Lösungs- oder Extraktionsmittel attraktiv ist. Die positiven Lösungseigenschaften basieren auf der vergleichsweise hohen Dichte, während die vergleichsweise niedrige Viskosität vorteilhaft für den Stofftransport ist.^[120,121,123] Des Weiteren ist es preisgünstig, nicht toxisch, weder brennbar noch explosiv und gut rezyklierbar. Zusätzlich lässt es sich einfach von der Probenmatrix als auch dem Extrakt separieren.^[122] Es ist aufgrund seiner niedrigen Polarität insbesondere zur Extraktion unpolarer Substanzen geeignet.^[127] Die Kombination dieser Eigenschaften macht überkritisches CO₂ insbesondere für temperatursensitive Anwendungen und als Extraktionsmittel für Naturstoffe interessant. Im Folgenden wird deshalb insbesondere auf die Verwendung von überkritischem Kohlendioxid als Extraktionsmittel eingegangen.

Bei einigen umweltanalytischen Anwendungen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, geringe Mengen an organischen Lösungsmitteln zusammen mit dem überkritischen CO₂ in der Extraktion zu verwenden. Ziel ist es dabei die Polarität des Extraktionsmittels zu erhöhen und damit die Extraktionsausbeuten polarer Substanzen zu steigern.^[17]

Ein Aufbau zur Extraktion verschiedener Substanzen aus diversen Feststoffen mit überkritischem CO₂ besteht vereinfacht dargestellt aus einem Vorratsbehälter mit flüssigem CO₂, einer Pumpe, einem beheizbaren Extraktor, einer Druckregelung und einem Abscheider zur Zerlegung der Extraktphase. Je nach Größe und Verwendungszweck der Anlage können weitere Pumpen oder Abscheider vorliegen. Besonders wichtig bei Anlagen im technischen Maßstab ist aus wirtschaftlichen Gründen die Rezyklierung des CO₂.^[122]

Druck und Temperatur sind die beiden wichtigsten physikalischen Parameter bei der SFE und haben direkte Auswirkungen auf den Extraktionsprozess. Zusammen bestimmen sie die Dichte des überkritischen Fluids. Die maximale Dichte des Fluids wird bei hohen Drücken und Temperaturen nahe der kritischen Temperatur erreicht.^[123] Der temperaturabhängige Verlauf der Dichte bei unterschiedlichen Drücken ist in Abbildung 2.17 dargestellt.

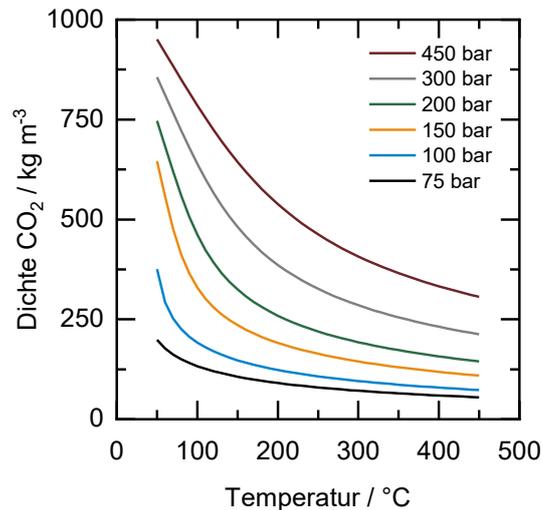


Abbildung 2.17: Temperaturabhängiger Verlauf der CO₂-Dichte bei unterschiedlichen Drücken berechnet mittels AspenPlus basierend auf der *volume-translated* Peng-Robinson Zustandsgleichung (VTPR).

Die Löslichkeit der zu extrahierenden Substanzen ist abhängig von den Eigenschaften des überkritischen Fluides und damit ebenso wie die Dichte von dem Druck und der Temperatur. Die Löslichkeit ist außerdem eine stoffspezifische Eigenschaft, die über den Sättigungszustand definiert ist, welcher erreicht ist, wenn die maximal lösliche Stoffmenge im Einheitsvolumen vorliegt. Das bedeutet, dass sich ungelöste Substanz mit gelöster Substanz im Gleichgewicht befindet. Das chemische Potenzial des reinen Feststoffes entspricht dabei dem chemischen Potenzial des Feststoffes in der Lösung.^[121] Diese Definition ist ebenso für überkritische Lösungsmittel gültig. Hierbei existiert für jeden Zustand mit definierter Temperatur und definiertem Druck ein zugehöriger Löslichkeitswert. Obwohl sich die Art und Weise der experimentellen Bestimmung der Löslichkeiten in Fest-Flüssig-Systemen von der Methodik bei Systemen mit überkritischen Lösungsmitteln unterscheidet, gilt dennoch die Annahme des Gleichgewichtes. In Fest-Flüssig-Systemen ist das Erreichen des Sättigungszustands in der Regel durch Zugabe weiteren Feststoffes gut zugänglich und beobachtbar. Bei Versuchen zur Bestimmung der Löslichkeit in überkritischen Fluiden wird dabei meist in einer anderen Reihenfolge vorgegangen. Ein Überschuss des Feststoffes wird in einem Druckbehälter vorgelegt, welcher im Anschluss mit dem überkritischen Lösungsmittel befüllt wird. Nachdem Druck und Temperatur eingestellt sind, wird das Gemisch unter Rühren durchmischt. Dies führt dazu, dass der Sättigungs- beziehungsweise Gleichgewichtszustand schneller erreicht wird als durch Diffusion. Die Probenahme erfolgt dabei in der Regel durch Entnahme

eines kleinen Anteils des Feststoffes gelöst im überkritischen Fluid. Durch Druckentlastung und Abkühlung kann die entnommene Menge bestimmt werden und die Konzentration an gelöster Substanz im Vorlagebehälter berechnet werden.^[128,129]

Die Löslichkeit einer Substanz in einem überkritischen Lösungsmittel kann außerdem berechnet werden. Unter der Annahme, dass die zu lösende Substanz als Feststoff und nicht als Flüssigkeit vorliegt, kann die Löslichkeit des überkritischen Mediums in der zu lösenden Substanz vernachlässigt werden. Da der Fugazitätskoeffizient des Feststoffes im Sättigungszustand als 1 angenähert werden kann, ergibt sich aus der Isofugazität folgende Gleichung für die Löslichkeit von beispielsweise PAK in einem überkritischem Lösungsmittel.^[130]

$$y_{PAK} = \frac{p_{PAK}^S}{\varphi_{PAK}^V p_{total}} \exp\left(\frac{V_{PAH}^S (p_{total} - p_{PAK}^S)}{RT}\right)$$

y_{PAK} = Löslichkeit PAK im überkritischem Fluid

p_{PAK}^S = Dampfdruck PAK (bar)

φ_{PAK}^V = Fugazitätskoeffizient des Feststoffes in der überkritischen Phase

p_{total} = Gesamtdruck (bar)

V_{PAK}^S = Molares Volumen (mol m⁻³)

R = Allgemeine Gaskonstante (J mol⁻¹ K⁻¹)

T = Temperatur (K)

Oftmals wird vereinfachend angenommen, dass die maximale Löslichkeit eines Stoffes im überkritischen Fluid bei der maximalen Fluidichte erreicht wird.^[120] Daraus ließe sich schließen, dass Extraktionen idealerweise bei niedrigen Temperaturen und hohen Drücken und damit nahe dem kritischen Punkt durchgeführt werden sollten. Diese Aussage ist jedoch nicht für alle in der SFE untersuchten Substanzen zutreffend. Die Löslichkeit y_{PAK} einer Substanz in einem überkritischen Fluid wird nicht nur durch die solvatisierende Wirkung des überkritischen Fluids beeinflusst, sondern auch von dem Dampfdruck p_{PAK}^S der zu lösenden Substanz. Das bedeutet, dass eine Erhöhung der Fluidtemperatur die Löslichkeit von Verbindungen stark erhöhen kann, deren Dampfdruck mit zunehmender Temperatur steigt. Zu diesen volatilen Substanzen gehören auch PAK.^[16,131-133]

Beispiele für diese Hypothese liefern die Studien von MILLER und HAWTHORNE sowie LOU *et al.*^[134,135] Sie untersuchten die Löslichkeit von verschiedenen PAK in überkritischem CO₂ bei verschiedenen Drücken und Temperaturen. Dabei wurden mit Acenaphten ($M = 154,21 \text{ g mol}^{-1}$), Anthracen ($M = 178,24 \text{ g mol}^{-1}$), Chrysen ($M = 228,29 \text{ g mol}^{-1}$) und Coronen ($M = 300,35 \text{ g mol}^{-1}$) PAK unterschiedlicher Größe untersucht. In allen Experimenten konnte gezeigt werden, dass die Löslichkeit der ausgewählten PAK entlang verschiedener Isobaren zwischen 100 bar und 400 bar mit zunehmender Temperatur trotz abnehmender Dichte zunimmt. MILLER UND HAWTHORNE schließen aus ihren Beobachtungen, dass eine Erhöhung der Temperatur oft einen größeren Einfluss auf die Löslichkeit von

PAK hat als die Erhöhung des Drucks. Obwohl nur wenige Daten zur Löslichkeit in CO₂ bei erhöhten Temperaturen (> 200 °C) vorliegen, wird angenommen, dass eine Erhöhung der Temperatur bei konstantem Druck im Allgemeinen die Löslichkeit von Analyten mit ausreichendem Dampfdruck erhöht. Beispielhaft sind hier Phenanthren und Anthracen zu nennen, deren unterschiedliche Dampfdrücke zu unterschiedlichen Löslichkeiten in überkritischem CO₂ beitragen. Anthracen weist bei 323 K (Abbildung 2.18 A) einen niedrigeren Dampfdruck auf. Dies trägt dazu bei, dass die Löslichkeit dieses Moleküls bei 323 K in überkritischem CO₂ geringer ist als die von Phenanthren (Abbildung 2.18 B).^[130]

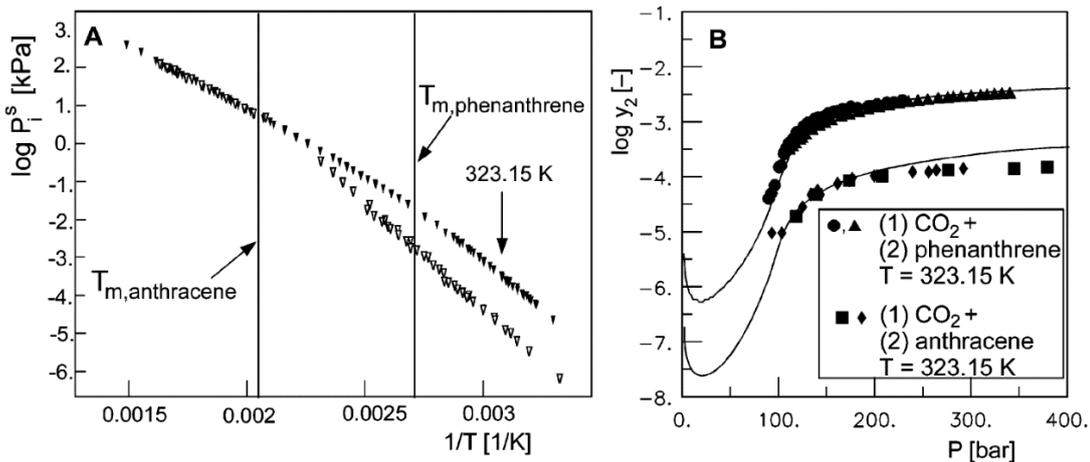


Abbildung 2.18: A: Experimentelle Dampfdruckdaten von Phenanthren und Anthracen als Funktion der inversen Temperatur.^[130,136] B: Experimentelle^[137,138] und nach VTPR berechnete Löslichkeit von Phenanthren und Anthracen in überkritischem Kohlendioxid bei 323,15 K. Nachdruck mit Genehmigung von ^[130] Copyright 2004 American Chemical Society.

Löslichkeitsuntersuchungen werden in der Regel mit Reinsubstanzen durchgeführt. Bei technischen oder analytischen Extraktionsaufgaben werden die Substanzen beziehungsweise Substanzgemische jedoch aus verschiedenen Feststoffen extrahiert. Wechselwirkungen zwischen Feststoffmatrix und zu extrahierender Substanz müssen bei der Untersuchung realer Extraktionsaufgaben ebenso berücksichtigt werden wie die Löslichkeit der zu extrahierenden Reinsubstanzen.

LANGENFELD *et al.* und HAWTHORNE *et al.* untersuchten die Auswirkungen von Temperatur und Druck bei der SFE unterschiedlicher Schadstoffe, darunter PAK aus verschiedenen Umweltproben.^[14,139] Ein Ergebnis der Studie von LANGENFELD *et al.* ist, dass sich Druck- und Temperaturerhöhungen auf die Extraktion der gleichen PAK je nach untersuchter Probe unterschiedlich auswirken können. Bei einem Vergleich der SFE von sechs ausgewählten PAK (Phenanthren, Fluoranthren, Pyren, Benzo[a]anthracen, Chrysen und Benzo[a]pyren) von Feinstaubpartikeln städtischer Luft (Beladung bezogen auf die sechs ausgewählten PAK = 30,8 ppm) und einer stark kontaminierten Bodenprobe (Beladung bezogen auf sechs ausgewählte PAK = 4376 ppm) zeigt sich bei beiden Proben durch eine Erhöhung des Druckes von 350 atm auf 650 atm bei 50 °C keine signifikante Verbesserung der Extraktionsausbeuten. Bei der stark kontaminierten Bodenprobe lässt sich dies damit erklären, dass bei 350 atm und 50 °C bereits eine vollständige Extraktion erreicht ist. Für die Feinstaubpartikel ist dies allerdings nicht der Fall.

Wird für diese Probe die Extraktionstemperatur von 50 °C auf 200 °C bei 350 atm erhöht, wird ein durchschnittlicher Anstieg der Ausbeute von 155 % beobachtet. Für das ausgewählte System wird dementsprechend geschlossen, dass die Erhöhung der Temperatur einen vergleichsweise größeren Einfluss auf die Extraktion hat als eine Druckerhöhung.^[139]

Ähnliche Beobachtungen wurden in der Studie von HAWTHORNE *et al.* bei der SFE von PAK von einem Autoabgasruß und einer Bodenprobe eines Gleisbettes gemacht. Bei allen Experimenten wurde ein konstanter Druck von 400 atm gewählt. Für eine Auswahl von sieben PAK (Naphthalin, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Pyren, Chrysen und Benzo[a]pyren) wird bei einer Temperaturerhöhung von 50 °C auf 200 °C bei ansonsten vergleichbaren Bedingungen für beide Proben eine Erhöhung der Extraktionsausbeuten von durchschnittlich etwa 44 % beobachtet. Für Experimente bei 350 °C ist ein weiterer Anstieg der Extraktionsausbeuten zu beobachten. Dennoch ist hierbei anzumerken, dass für einige der PAK mit größerem Molekulargewicht wie zum Beispiel Chrysen oder Benzo[a]pyren, keine vollständige Extraktion im Vergleich zum Referenzexperiment der Soxhlet-Extraktion zu beobachten ist. Ein weiteres Ergebnis dieser Studie ist, dass die SFE im Vergleich zu einem Experiment, bei dem die Proben bei der gleichen Temperatur unter Atmosphärendruck ausgeheizt werden, bessere Aufreinigungsergebnisse liefert. Daraus lässt sich schließen, dass bei erhöhten SFE-Temperaturen die bessere Aufreinigung nicht ausschließlich auf einen thermischen Effekt zurückzuführen ist und dass überkritisches CO₂ als Lösungsmittel auch bei niedrigeren Dichten dennoch vorteilhaft für höhere Aufreinigungsausbeuten ist.^[14,135]

Basierend auf diesen Ergebnissen lässt sich schließen, dass eine erhöhte SFE-Temperatur notwendig sein kann, um eine hohe Extraktionsausbeute zu erreichen. Dies ist insbesondere von Bedeutung, wenn die Wechselwirkungen zwischen Extrakt und Probenmatrix stark sind. Zur Erklärung der Steigerung von Extraktionseffizienzen von PAK von verschiedenen Matrices lassen sich zwei Hypothesen aufstellen. Zum einen kann eine Erhöhung der Temperatur, wie bereits erwähnt, die Löslichkeit von Analyten, die einen hohen Dampfdruck aufweisen, erhöhen. Zum anderen beschleunigt eine Erhöhung der Temperatur die Kinetik des Desorptionsprozesses und damit die Gesamtextraktionsrate von Analyten, die durch ihre langsame anfängliche Desorptionsrate limitiert sind.^[14,140,141]

Ein weiteres Indiz für die Bedeutung der Wechselwirkung zwischen Analyt und Feststoffmatrix für die SFE geben Studien, bei denen untersucht wird, wie sich künstlich beladene Umweltproben im Vergleich zu nativen Proben verhalten.^[17] In den Experimenten von BURFORD *et al.* und LANGENFELD *et al.* wurden isopenmarkierte PAK eingesetzt.^[23,140] Es wurden verschiedene Umweltproben mit unterschiedlichen Imprägnierungs- beziehungsweise Alterungsmethoden untersucht. Für nahezu alle PAK kann beobachtet werden, dass sich das Extraktionsverhalten der künstlich auf die Proben geladenen deuterierten PAK deutlich von dem der nativen PAK unterscheidet. Die Extraktion der nachträglich auf die Proben geladenen PAK läuft unabhängig von der Imprägnierungs- und Alterungsmethode schneller ab und liefert deutlich bessere Extraktionsausbeuten als die der nativen PAK. Beispielweise kann anhand der

Ergebnisse von BURFORD *et al.* beobachtet werden, dass bei der Extraktion von künstlich auf einen Schlamm aus Erdölabfällen geladenem deuterierten Naphthalin höhere Ausbeuten vorliegen als bei dem nativen Naphthalin. Das nachträglich auf die Probe geladene deuterierte Naphthalin wurde nach 30-minütiger Extraktion bei 60 °C und 400 bar fast vollständig (99 %) extrahiert, während das native Naphthalin zu 23 % extrahiert wurde.^[23] Dies deutet darauf hin, dass die Wechselwirkung der nativen PAK mit den ausgewählten Proben deutlich stärker ist als die der nachträglich auf die Feststoffe geladenen PAK.^[17,23,140,142] Es wird deutlich, dass unterschiedliche Adsorptionsplätze der PAK auf der Partikeloberfläche oder im Partikelinneren einen großen Einfluss auf die Extrahierbarkeit in der SFE haben können.

Eine Möglichkeit, mit der untersucht werden kann, ob die Extraktion von Schadstoffen durch ihre Wechselwirkung mit der Feststoffmatrix limitiert ist, bietet eine Variation des Volumenstroms des überkritischen CO₂. Des Weiteren werden durch solche Experimente Informationen darüber generiert, welche Volumenströme beziehungsweise CO₂-Mengen für die jeweilige Extraktionsaufgabe benötigt werden. Vereinfachend lassen sich zwei Grenzfälle definieren, bei denen die Extraktionsrate entweder abhängig von dem CO₂-Volumenstrom ist oder keine Abhängigkeit von diesem zeigt. Ersteres gilt für Proben, die hohe Konzentrationen an Schadstoffen aufweisen, wobei die Schadstoffe durch schwache Wechselwirkungen an den Feststoff gebunden sind. Die Extraktionsraten sind primär abhängig von der Löslichkeit und der Elution. Um die Extraktionsraten zu erhöhen, können entweder der Volumenstrom oder die Löslichkeit des Schadstoffes zum Beispiel durch Einstellen eines größeren Druckes erhöht werden. Für den zweiten Grenzfall gilt, dass eine Erhöhung des Volumenstroms nicht oder nur unwesentlich zu einer Erhöhung der Extraktionsrate führt. Vereinfachend ausgedrückt ist die Extraktion von Schadstoffen in diesem Fall durch die Kinetik der Desorption limitiert. Dies wird Proben zugeschrieben, die eine vergleichsweise geringe Beladung an stark mit dem Feststoff wechselwirkenden Schadstoff aufweisen. Eine Möglichkeit, die Extraktion und somit die Desorptiongeschwindigkeit der Schadstoffe für solche Proben zu beschleunigen, ist eine Temperaturerhöhung.^[17]

Im Rahmen einer Volumenstromvariation lassen sich die beiden Grenzfälle unterscheiden, indem die Extraktionsausbeuten gegen die Extraktionszeit aufgetragen werden. Liegen die Kurven nicht aufeinander (Abbildung 2.19 A) und höhere Volumenströme führen zu einer schnelleren Extraktion, liegt der erste Fall vor, bei dem die Löslichkeit und die Elution die limitierenden Faktoren sind. Liegen die Extraktionskurven für unterschiedliche Volumenströme nahezu aufeinander (Abbildung 2.19 B), liegt der zweite, durch die Desorption limitierte Fall, vor.^[17,143,144] Die beiden Grenzfälle für die Limitierung werden als "chromatographische Retention" für die stark kontaminierten Proben und als "Kinetik der Desorption" für die schwach kontaminierten Proben bezeichnet.^[17]

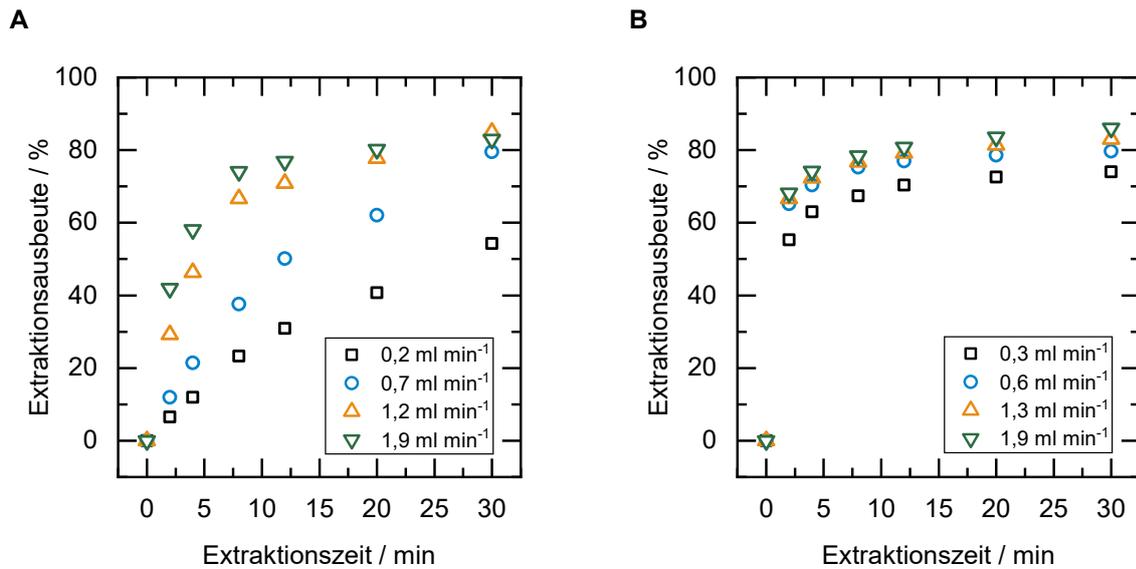


Abbildung 2.19: Einfluss des Volumenstroms auf die SFE-Ausbeute von Benzo[a]pyren von zwei kontaminierten Böden. $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 400\text{ bar}$, $m(\text{Probe}) = 0,5\text{ g}$. **A** SFE limitiert durch „chromatographische Retention“. Stark kontaminierte Bodenprobe mit einer Beladung der untersuchten PAK zwischen 100 bis 1500 ppm und einer Benzo[a]pyren-Beladung von etwa 100 ppm **B** SFE limitiert durch „Kinetik der Desorption“. Schwach kontaminierte Bodenprobe mit einer Beladung der untersuchten PAK von 5 bis 50 ppm und einer Benzo[a]pyren-Beladung von etwa 45 ppm. Adaptiert nach ^[17], mit Genehmigung von Elsevier.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Extraktion von PAK mit überkritischem CO_2 für verschiedene Proben zu umweltanalytischen Zwecken untersucht wurde. Dabei wurden Erkenntnisse über den Einfluss von Druck und Temperatur und deren Einfluss auf die Löslichkeit von PAK sowie auf deren Entfernung von Feststoffmatrizes gewonnen. Des Weiteren wurde untersucht, inwiefern sich nachträglich auf Feststoffe geladene PAK von nativen PAK in ihrem Extraktionsverhalten unterscheiden. Außerdem wurden basierend auf Ergebnissen von Volumenstromvariationen zwei Grenzfälle definiert, anhand derer beurteilt werden kann, welche Faktoren bei einer Extraktion limitierend sind. Basierend auf diesen Untersuchungen kann ein grundlegendes Verständnis über die Extraktion von PAK gewonnen werden, welches dazu nötig ist, Studien mit noch nicht untersuchten Feststoffmatrizes durchzuführen.

3 Ziel und Umfang

Basierend auf den Ergebnissen umweltanalytischer Studien, in denen Experimente an Autoabgasrußen oder Bodenproben durchgeführt wurden, gilt es zu untersuchen, inwiefern sich die erhaltenen Erkenntnisse auf Industrieruße übertragen lassen. Das Verfahren der Extraktion mit überkritischem CO₂ soll dabei nicht im Kontext einer analytischen Methode betrachtet werden, sondern als möglicher nachträglicher Prozessschritt bei der Produktion von Industrierußen mit reduziertem PAK-Gehalt. Der Nachweis der Machbarkeit und das Generieren erster Kenndaten zur Auslegung eines möglichen Produktionsprozesses sind dabei Ziel dieser Arbeit. Des Weiteren gilt es zu untersuchen, ob es möglich ist, den PAK-Gehalt auf Industrierußen mittels der Extraktion mit überkritischem CO₂ zu reduzieren, ohne die Eigenschaften des Materials maßgeblich zu verändern.

Zunächst wird ein Degussa-Gasruß als Modellmaterial ausgewählt und materialanalytisch charakterisiert. Dieser wird in orientierenden Experimenten mit überkritischem CO₂ in einem eigens dafür konzipierten und konstruierten experimentellen Aufbau behandelt. Dabei wird untersucht, inwiefern mit Hilfe von UV-Vis Spektroskopie einer in einem Absorber vorliegenden Lösung eine Aussage über die Aufreinigung des Gasrußes getroffen werden kann.

Des Weiteren gilt es zu untersuchen, welche Einflussfaktoren bei der Aufreinigung eine entscheidende Rolle spielen und wie durch eine Variation unterschiedlicher Parameter wie Druck und Temperatur ein Produkt mit möglichst niedriger PAK-Beladung bereitgestellt werden kann. Neben den Studien mit dem Modellmaterial wird überprüft, inwiefern sich die erhaltenen Erkenntnisse auf andere Industrieruße übertragen lassen. Aus diesem Grund wird neben dem Gasruß ein Furnaceruß untersucht. Des Weiteren werden die mittels nitrosen Gasen oxidierten Folgeprodukte der beiden Materialien mit überkritischem CO₂ behandelt. Dabei wird nicht nur die Aufreinigung von PAK, sondern auch die von Nitro-PAK evaluiert. Anhand des oxidierten Gasrußes wird im Anschluss an diese Versuche untersucht, ob nach verschiedenen Aufreinigungsprozessen eine Veränderung der materialanalytischen und der koloristischen Eigenschaften festgestellt werden kann oder ob der aufgereinigte Industrieruß in seiner etablierten Art und Weise als Pigment eingesetzt werden könnte.

Zum Abschluss dieser Arbeit wird ermittelt, ob sich der untersuchte Prozess auf eine größere Skala übertragen lässt. Dazu werden anhand der Experimente im Labormaßstab Parameter ausgewählt, die auf einen Aufbau im Pilotmaßstab übertragen werden. Basierend auf Experimenten bei vergleichbaren Bedingungen soll überprüft werden, ob die Ergebnisse für den Gasruß vom Labor- auf den Pilotmaßstab übertragen werden können.

4 Experimenteller Teil

4.1 Untersuchte Industrieruße

Für die Studie der Extraktion polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe wurden vier Industrieruße untersucht. Diese wurden von Orion Engineered Carbons zur Verfügung gestellt. Dabei handelt es sich um einen Gas- und einen Furnaceruß sowie um deren mittels Stickoxiden nachoxidierte Folgeprodukte. Sie werden im Folgenden bezeichnet als:

- Gasruß
- Furnaceruß
- Oxidierter Gasruß
- Oxidierter Furnaceruß

4.2 Thermogravimetrische Untersuchungen

4.2.1 Temperaturprogrammierte Oxidation

Die Messungen der temperaturprogrammierten Oxidation (TPO) wurden an einer Apparatur zur thermischen Analyse (STA-449 C Jupiter, Netzsch) durchgeführt. Etwa 20 mg der Industrierußprobe wurden in einen Aluminiumoxidtiegel eingewogen und anschließend im synthetischen Luftstrom (50 ml min^{-1} ; 20,5 Vol% O_2 , Rest N_2) mit $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ auf $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Diese Temperatur wurde für 30 min gehalten und danach wurde die Apparatur abgekühlt. Die Onset-Temperatur wurde mit der Software Proteus-Thermal Analysis (Netzsch) anhand des Massenverlustsignals bestimmt. Aus dem Schnittpunkt zweier an das Massenverlustsignal angepasste Tangenten (Plateau und maximale Massenverlustrate) wird die Temperatur des Onsets ermittelt.

4.2.2 Temperaturprogrammierte Desorption gekoppelt mit Massenspektrometrie

Die TPD-MS-Analyse wurde wie folgt durchgeführt: Etwa 50 mg der zu analysierenden Probe wurden in einen Aluminiumoxidtiegel eingewogen und anschließend in eine thermogravimetrische Waage (STA 409 PC Luxx, Netzsch) überführt. Die Probe wurde in einem konstanten Heliumstrom von 30 ml min^{-1} einem vorgegebenen Temperaturprogramm unterzogen (Aufheizen mit einer Rate von $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ bis zum Erreichen einer Temperatur von $80 \text{ }^\circ\text{C}$, Halten für 30 min bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$, Aufheizen mit einer Rate von $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ bis zum Erreichen einer Temperatur von $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, Halten für 30 min bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, Abkühlen). Der aus dem Ofenraum austretende Gasstrom, der Wasser, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid enthält, welches von der Probe desorbiert ist, wurde mittels Massenspektrometer (GSD 301 O2 Omnistar, Pfeiffer Vacuum) analysiert. Die detektierten MS-Signale wurden basislinienkorrigiert und die Mengen an H_2O , CO_2 und CO pro Gramm Industrieruß wurden durch Integration berechnet. In Tabelle 4.1 sind die aus der Kalibrierung erhaltenen Kalibrierfaktoren für die Fragmente der Zersetzungsprodukte der Oberflächengruppen bei dem jeweiligen Masse-zu-Ladungs-Verhältnis aufgelistet.

Tabelle 4.1: Kalibrierfaktoren für die einzelnen Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse der Fragmente der Zersetzungsprodukte der Oberflächengruppen und des Trägergases Helium.

Substanz	Kalibrierfaktoren bei m/z					
	4,16	12,13	16,13	18,31	28,13	44,22
He	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CO ₂	0,0000	0,1463	0,3687	0,0000	0,3200	1,2958
CO	0,0000	0,2189	0,0578	0,0000	2,0702	0,0000
H ₂ O	0,0000	0,0000	0,0696	1,6210	0,0000	0,0000

4.3 Physisorptionsmessungen

Die Stickstoff-Physisorptionsmessungen zur Untersuchung der spezifischen Oberflächen der Industrieruße wurden am Gerät Quadrasorb, Quantachrome bei 77 K im Stickstoffbad durchgeführt. Die Auswertung der BET-Oberfläche erfolgte mit der Software VersaWin 1.0, Quantachrome. Die Proben wurden vor der Messung für 18 Stunden im Vakuum bei 350 °C (Smart VacPrep, Quantachrome) ausgeheizt. Die Isothermen wurden im Bereich von Relativdrücken zwischen 0,008 und 0,99 gemessen. Es wurden 25 Messpunkte für die Adsorption und 16 für die Desorption verwendet.

4.4 Experimente zur Entfernung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen von Industrierußen

4.4.1 Extraktion mit überkritischem CO₂ im Labormaßstab

Zur Untersuchung der Extraktion von PAK von Industrierußen mit überkritischem CO₂ wurde eine Extraktionsanlage konzipiert und konstruiert. Die Anlage war für eine maximale Temperatur und einen maximalen Druck von 400 °C beziehungsweise 400 bar ausgelegt. Der höchstmögliche Massenstrom von Kohlendioxid betrug 0,3 kg h⁻¹. Ein Fließschema des experimentellen Aufbaus ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

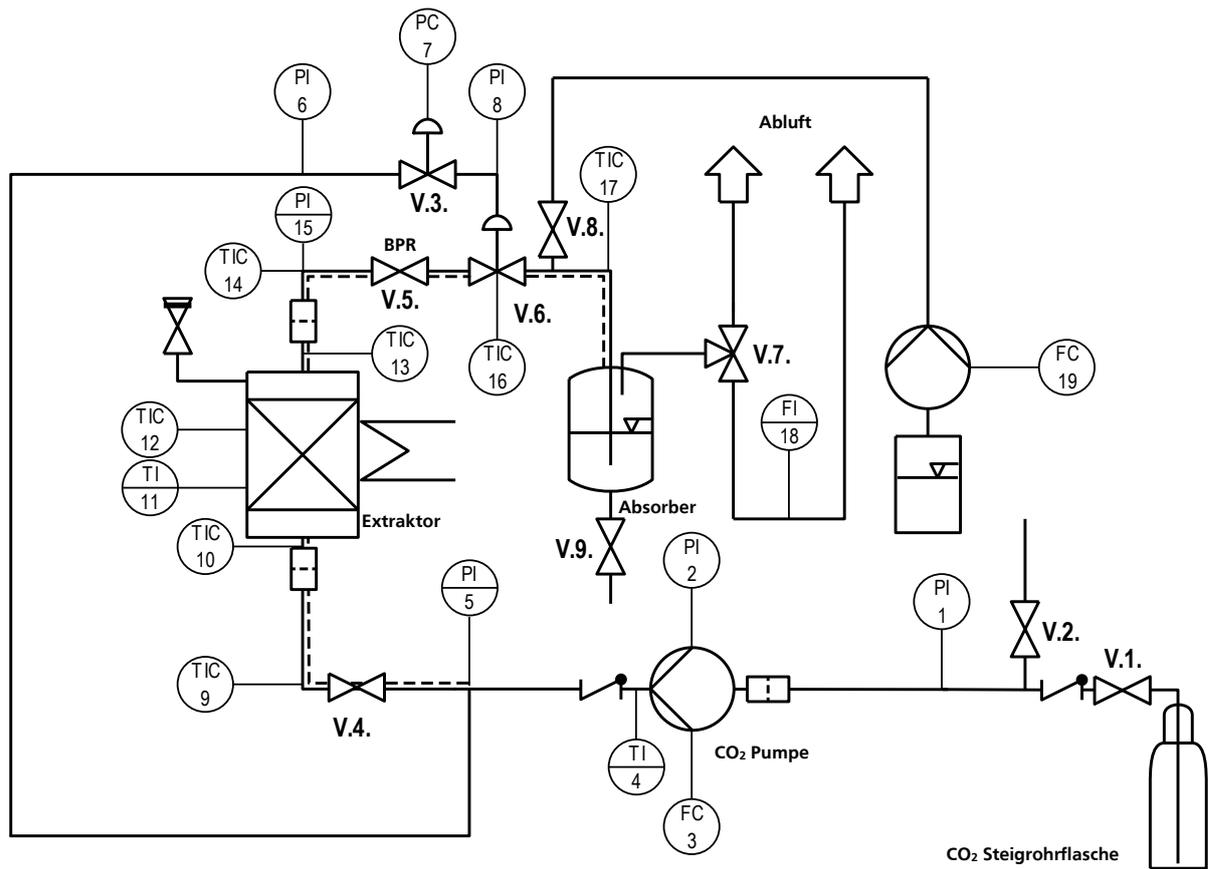


Abbildung 4.1: Fließschema der Laboranlage zur Untersuchung der SFE von PAK von Industrierüßen.

Das Kernstück des Aufbaus bestand aus einem Extraktor, bei dem es sich um ein Edelstahlrohr (316) handelte, welches ein Volumen von 0,080 L aufwies (Innendurchmesser: 1,43 cm, Länge: 50 cm). Der Extraktor war in einen Aluminiumblock montiert, der mit vier Heizpatronen (Nennleistung 500 W, Firma Horst GmbH) ausgestattet war. Mittels Heizregler und Thermoelementen wurde die Temperatur des Aluminiumblocks eingestellt. Ein Bild der Anlage ist in Abbildung 4.2 dargestellt.



Abbildung 4.2: Laboranlage zur Untersuchung der SFE von PAK von Industrierüßen.

Das flüssige Kohlendioxid (AirLiquide; 4.5) wurde aus einer Tauchrohrflasche über eine HPLC-Pumpe (*high pressure liquid chromatography*) (Knauer 80 P mit gekühltem 100 mL Pumpenkopf; Kühleinheit: Huber Ministat 125w cc1-Kryostat, $T_{\text{Kühlbad}} = -10\text{ °C}$) zu dem Einlass des Extraktors gefördert. Eine Abgasleitung, die mit dem Auslass des Extraktors verbunden war, führte zu einem Vordruckregler (verstopfungsresistenter und beheizbarer Vordruckregler (V.6.) der Firma Equilibar ausgestattet mit einer Polyimidmembran und Kalrez®-Dichtungen). Durchflussmenge und Druck des überkritischen CO_2 waren unabhängig voneinander steuerbar, einerseits durch die Pumpleistung und andererseits durch den Vordruckregler. Der am Dom des Vordruckreglers anliegende Referenzdruck wurde über eine Bypassleitung zwischen der Pumpe und dem Einlass des Extraktors bereitgestellt. Dieser Druck ließ sich über einen Druckminderer (V.3.) einstellen.

Nach der Entspannung im Vordruckregler wurde das mit PAK beladene CO_2 durch das im Absorber vorgelegte Acetonitril geleitet. Dieses diente dazu, etwaige im CO_2 befindliche PAK zu entfernen. Das gereinigte gasförmige CO_2 strömte im Anschluss zur Bestimmung des CO_2 -Volumenstroms durch einen Massendurchflussmesser (Bronkhorst F-201 CV). Nach dem Durchflussmesser wurde das CO_2 in die Abluft abgelassen. In den Leitungen zwischen Vordruckregler und Absorber konnte es trotz der Begleitheizungen dazu kommen, dass PAK kondensieren oder resublimieren, da das CO_2 nicht mehr im überkritischen Zustand vorlag. Aus diesem Grund wurde eine Pumpe (FC 19) angeschlossen, mittels der Acetonitril durch die Leitung in den Absorber gepumpt werden konnte, um PAK-Rückstände von den

Leitungswänden zu entfernen. Zwei Filter (Swagelok IPT-Hochdruckfilter mit je einem Filterelement mit 2 μm Porenweite und 0,5 μm Porenweite) befanden sich in den Leitungen vor und hinter dem Extraktor, um eine Kontamination der Druckleitungen mit Industrieruß zu vermeiden. Die Einlass- und Auslassleitungen wurden außerdem mit Heizschnüren (Horst HS 450 °C) versehen, um das Kohlendioxid vor und hinter dem Extraktor auf die für das jeweilige Experiment gewählte Temperatur zu erwärmen. Damit wurde zum einen gewährleistet, dass die Eigenschaften des überkritischen CO₂ während des Extraktionsprozesses konstant bleiben und zum anderen wurden Ausfällungen und Verstopfungen der Leitungen vermieden.

Druck und Temperatur des Extraktionsaufbaus wurden mit Hilfe eines LabJack U3 aufgezeichnet, der mit zwei Thermoelementen (Typ K) und zwei Druckmessumformern (WIKA, Typ S-20, Messbereich 0 bar – 1000 bar) verbunden war. Eines der Thermoelemente war standardmäßig an den Heizmantel (TI 11) des Extraktors angeschlossen, während das zweite variabel einsetzbar war und bei den meisten Versuchen zur Messung der Temperatur am Vordruckregler verwendet wurde. Die Druckmessumformer waren vor (PI 5) und hinter (PI 15) dem Extraktor verbaut.

Durchführung eines Extraktionsexperimentes

Für die Extraktion mit überkritischem CO₂ wurde die Extraktionskammer mit der gewünschten Menge des zu extrahierenden Industrierußes (bis zu 10 g) gefüllt. Die Probe wurde zwischen zwei Glaswollpfropfen (cs-Chromatographie, langfaserig, silanisiert) fixiert. Der Aluminiumblock und der Extraktor wurden auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt. Sobald die Wunschtemperatur erreicht war, wurde der Druck schrittweise bis zum Erreichen des gewählten Wertes erhöht. Nach Erreichen dieses Druckes wurde ein kontinuierlicher Fluss des Extraktionsmittels durch den Extraktor sichergestellt, wobei die Durchflussmenge und der Druck durch die Pumpe und den Vordruckregler gesteuert wurden. Die Industrierußprobe wurde unter den eingestellten Bedingungen für die gewünschte Zeit der Extraktion mit überkritischem CO₂ unterzogen. Die angegebenen Versuchszeiten beziehen sich auf den Zeitraum, von dem an der Druck und die Temperatur des jeweiligen Versuchs erreicht wurden bis zu dem Zeitpunkt, an dem der Durchfluss des Extraktionsmittels gestoppt und das System entspannt wurde. Nach Beenden des Experiments und anschließendem Abkühlen konnte die Probe ausgebaut werden.

Durchführung eines Experiments zur Untersuchung des An- und Abfahrverhaltens

Der Extraktor wurde zunächst aufgeheizt. Sobald die gewünschte Extraktionstemperatur erreicht war, wurde damit begonnen, den Druck im Extraktor zu erhöhen, bis der Extraktionsdruck erreicht war. Im Folgenden wurde nicht wie bei den übrigen Versuchen ein CO₂-Fluss eingestellt, sondern der Druck wurde wieder abgelassen und die elektrische Beheizung des Extraktors abgeschaltet. Ein exemplarischer Druck- und Temperaturverlauf eines solchen Experiments ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

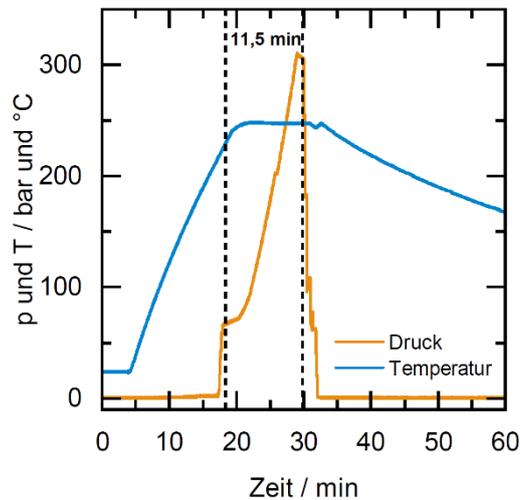


Abbildung 4.3: Beispielhafter Temperatur- und Druckverlauf während des Anfahrprozederes eines SFE-Experiments.

4.4.2 Extraktion mit überkritischem CO₂ im Pilotmaßstab

Die Versuche im Pilotmaßstab wurden in Kooperation mit einem externen Anbieter für SFE-Anlagen im Pilot- und Industriemaßstab durchgeführt.

Die verwendete Anlage bestand aus einem mit flüssigem CO₂ gefüllten Tank, der mit einem Vorkühler und einer CO₂-Pumpe verbunden war. Von dort wurde das CO₂ zu einem Extraktor mit einem Volumen von 5 l befördert, dem zwei Abscheider und ein Durchflussmesser nachgeschaltet waren. Nach Passieren des Durchflussmessers wurde das CO₂ wieder in den Tank gefördert. Das CO₂ wurde im Kreislauf geführt. Das CO₂ wurde vor dem Eintritt in den Extraktor erwärmt, um den überkritischen Zustand zu erreichen. Der Extraktor wurde mit Hilfe eines Heizmantels beheizt, der von Heizöl durchströmt wird. Die Temperatur wurde über einen externen Heizregler, mit dem die Öltemperatur geregelt wurde, eingestellt. Nach dem Aufheizen durchströmte das CO₂ den mit Industrieruß gefüllten Extraktor von unten. Nach dem Extraktor wurde das CO₂ auf den Druck des ersten Abscheiders (60 bar) entspannt. An dieser Stelle wurde auch die Temperatur gesenkt (50 °C). Der Druck und die Temperatur wurden im zweiten Abscheider weiter verringert (48 bar, 30 °C). Der zweite Abscheider war außerdem mit Aktivkohlepellets gefüllt, um zu verhindern, dass Verunreinigungen in den CO₂-Tank und daraus resultierend wieder in den Extraktor gelangen.

Durchführung eines Extraktionsexperimentes

Der Versuchsablauf begann mit der Befüllung des Extraktorkorbs. Dieser wurde mit Hilfe eines Trichters befüllt. Nach dem Befüllen des Korbes wurde dieser wieder in den Behälter gestellt und oben verschlossen. Anschließend wurde mit der Druckbeaufschlagung bis zum gewünschten Wert begonnen. Wenn der Druckaufbau abgeschlossen war, wurde das Experiment gestartet. Nach Beendigung des Experiments wurde der Druck im Extraktionsgefäß wieder abgelassen. Beide Abscheider konnten separat verschlossen werden und mussten nicht nach jedem Extraktionsversuch druckentlastet werden.

Nach der Extraktion wurde der Korb entleert und der nächste Versuch konnte vorbereitet werden. Die Temperatur des Heizöls wurde auch zwischen den Experimenten konstant gehalten.

4.4.3 Thermische Behandlung

Die Versuche zur thermischen Behandlung unter Inertgasbedingungen wurden in einem Graphit-Hochtemperaturofen der Firma MUT Advanced Heating (Typ CAF 140/140-2000 G) durchgeführt. Die Industrierußprobe wurde in einem mit Deckel verschlossenem Graphittiegel, welcher mit maximal 40 g Probe befüllt werden konnte, in dem Ofen platziert. Vor dem Beginn des Experiments wurde eine Inertisierung durchgeführt. Dabei wurde der geschlossene Ofen evakuiert und anschließend mit Argon (AirLiquide; 5.0) geflutet. Dies wurde zweimal wiederholt und von Leckagetests begleitet. Anschließend wurde der Ofen mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} unter Argonspülung von 2 l min^{-1} auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt. Diese wurde unter anhaltender Argonspülung für die gewünschte Dauer gehalten. Nach der Behandlung wurde der Ofen abgekühlt, geöffnet und die Probe entnommen.

Da die thermische Behandlung keine Extraktion ist, wird bei der Diskussion der zugehörigen Ergebnisse der allgemeinere Ausdruck „Aufreinigungsausbeute“ verwendet. Die Aufreinigung kann dabei sowohl eine Extraktion als auch die rein thermische Desorption beschreiben.

4.5 UV-Vis Spektroskopie der Absorberlösungen

Für die orientierenden Untersuchungen der Absorberlösungen wurde die UV-Vis Spektroskopie verwendet. Die spektroskopischen Messungen wurden mit einer Lichtquelle, die eine Deuterium- und eine Wolfram-Halogen-Lampe enthielt (DH-200, *Ocean Optics*) sowie mit einem Spektrometer (Spectro 320 (D) R5, *Instrument Systems*) durchgeführt. Die Spektren wurden in einem Wellenlängenbereich von 190 nm bis 1000 nm aufgenommen. Das Licht wurde mit Standard-Lichtleiterfasern (OCF-102754, *Ocean Optics*) von der Quelle über eine 1 cm dicke Quarzglaszuvette zum Spektrometer geleitet, wo die Lichtintensität gemessen wurde. Bei jeder Probenmessung wurde eine Referenz gemessen. Diese Referenz war das ursprüngliche Lösungsmittel (Acetonitril: Carl Roth; Rotisolvl HPLC, Reinheit: $\geq 99,9 \%$), in dem die jeweilige Probe gelöst wurde.

Da für die Mehrkomponenten-PAK-Gemische keine Extinktionskoeffizienten bekannt sind, wurde eine qualitative Auswertung der Spektren mit Hilfe einer modifizierten Version des Lambert-Beerschen Gesetzes vorgenommen. Mit Hilfe der Extinktion und des Volumens der gemessenen Lösung wurde der Ausdruck $\varepsilon n l$ berechnet. Er kann als Indikator für die Gesamtmenge der gelösten Stoffe im jeweiligen Volumen verstanden werden.

$$\frac{\log_{10} \frac{I_0}{I_{Probe}}}{V} = \varepsilon n l$$

I_0 = Intensität des einfallenden Lichtes (W m^{-2})

I_{Probe} = Intensität des transmittierenden Lichtes (W m^{-2})

V = Volumen der untersuchten Lösung (l)

n = Stoffmenge der absorbierenden Substanzen in der Lösung (mol)

ε = dekadischer Extinktionskoeffizient ($\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$)

l = Schichtdicke der durchstrahlten Küvette (m)

4.6 Bestimmung der Extraktions- und Aufreinigungsausbeuten

Die Bestimmung des Gehalts an 22 PAK- und acht Nitro-PAK der Industrieruße wurde in einem externen AnalySELabor (Münster Analytical Solutions) durchgeführt. Die untersuchten Industrieruße wurden nach der Extraktion mit überkritischem CO_2 beziehungsweise nach der thermischen Behandlung auf ihren PAK-Gehalt analysiert und mit dem ursprünglichen PAK-Gehalt einer Referenzprobe der jeweiligen unbehandelten Industrierußcharge verglichen. Die Berechnung der Extraktions- beziehungsweise Aufreinigungsausbeuten beruhte auf dem nach einer Aufreinigung verbleibenden Gehalt an PAK bezogen auf die ursprüngliche Beladung. Sie erfolgte nach folgender Gleichung:

$$\text{Extraktionsausbeute} = \left(1 - \frac{x_A}{x_0}\right) 100 \%$$

x_A = Beladung nach Aufreinigung (ppm)

x_0 = Beladung des unbehandelten Industrierußes (ppm)

4.6.1 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Der Gehalt der PAK wurde von Münster Analytical Solutions nach der Methode *Determination of PAH content of Carbon Black* vom 8. Juli 1994 bestimmt, die von der Cabot Corp. entwickelt und von der amerikanischen Food and Drug Administration (FDA) in den U.S. Code of Federal Regulations (CFR) 21 Sec.178.3297 aufgenommen wurde. In dieser Methode werden 22 PAK untersucht.^[13]

Das Material wurde zunächst in einem Mörser zerkleinert, bis ein homogenes Pulver entstanden war. Eine geeignete Menge (bis zu 10 g) des Pulvers wurde in eine Zellulose-Extraktionshülse (MN 645, Macherey-Nagel) eingewogen. Ein Glaswollpfropfen und Zellulosestücke aus einer Extraktionshülse wurden auf den Industrieruß gelegt und die gefüllte Hülse wurde in der Extraktionskammer einer 100 ml-Soxhlet-Apparatur platziert. Der Soxhlet-Aufsatz befand sich auf einem 250 ml-Rundkolben, der

mit Toluol gefüllt war. Die Probe wurde in der Soxhlet-Apparatur 48 Stunden lang unter Lichtschutz und Stickstoffstrom mit etwa 10 Extraktionszyklen pro Stunde einer Soxhlet-Extraktion unterzogen. Der erhaltene Rohextrakt wurde mit einem Rotationsverdampfer, der bei 40 °C und 5 kPa betrieben wurde (Büchi Rotavapor R-200, Büchi Labortechnik AG, 9230 Flawil, Schweiz), auf etwa 5 mL konzentriert. Der Extrakt wurde im Anschluss in einen 10-ml-Messkolben überführt und durch Zugabe von frischem Toluol auf genau 10 ml verdünnt. Einem Aliquot des Extrakts wurden die 17 folgenden deuterierten PAK-Standards jeweils in einer Menge von 200 ng zugesetzt:

- D₈-Naphthalin
- D₈-Acenaphthylen
- D₁₀-Acenaphthen
- D₁₀-Fluoren
- D₁₀-Phenanthren
- D₁₀-Anthracen
- D₁₀-Fluoranthren
- D₁₀-Pyren
- D₁₂-Benzo[a]anthracen
- D₁₂-Chrysen
- D₁₂-Benzo[b]fluoranthren
- D₁₂-Benzo[k]fluoranthren
- D₁₂-Benzo[a]pyren
- D₁₄-Dibenz[a,h]anthracen
- D₁₂-Benzo[g,h,i]perylen
- D₁₂-Indeno[1,2,3-c,d]pyren
- D₁₂-Coronen

Danach wurde das Aliquot durch Behandlung mit einer Kieselgelsäule (1 g Kieselgel/13 % H₂O, 8 mm bis 10 mm Innendurchmesser und 5 cm³ Kapazität) gereinigt. Anschließend wurde dem aufgereinigten Extrakt eine weitere deuterierte Verbindung (D₁₂-Perylen) als Rückgewinnungsstandard in einer Menge von 200 ng zugesetzt. Die erhaltene Lösung wurde für die Analyse mittels Kapillar-Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie verwendet. Die PAK-Quantifizierung wurde mit den folgenden Geräten und unter den folgenden Bedingungen durchgeführt:

Gaschromatograph: Thermo Scientific GC-Ultra mit PTV-Injektor, GC-Säule: 60 m DB5-MS, 0,25 mm ID, 0,25 μm Schichtdicke;

Temperaturprogramm GC-Ofen:

- Vorheizen des Ofens auf 80 °C
- Probeninjektion, Halten für 2 min bei 80 °C

- Aufheizen mit einer Rate von 25 °C min⁻¹ auf 180 °C
- Aufheizen mit einer Rate von 8 °C min⁻¹ auf 220 °C
- Aufheizen mit einer Rate von 2 °C min⁻¹ auf 250 °C
- Aufheizen mit einer Rate von 3 °C min⁻¹ auf 280 °C
- Aufheizen mit einer Rate von 5 °C min⁻¹ auf 320 °C
- Halten bei 320 °C für 21 min und 18 s

Massenspektrometer: Thermo Scientific Trace DSQ LRMS, betrieben mit Elektronenstoß-Ionisation (EI) und *Selected Ion Monitoring* (SIM Mode); Massenauflösung: 1 amu; Überwachung von Molekül- und Fragment-Ionen für die einzelnen PAK-Verbindungen.

Die Kalibrierung des Geräts wurde für jede Analysesequenz durch Injektion von Mischungen durchgeführt, die alle zu analysierenden PAK und die genannten deuterierten Standards enthielten. Die Identifizierung der PAK-Spezies erfolgte durch Analyse der relativen Retentionszeit, der Molekül- und Fragment-Ionen und des Fragmentierungsverhältnisses. Die Quantifizierung erfolgte mit Hilfe der Gerätesoftware über die deuterierten internen PAK. Dabei wurden die Methoden der Isotopenverdünnung und der internen Standards verwendet. Der PAK22-Gehalt wurde durch Aufsummieren der einzelnen ermittelten Konzentrationen der 22 PAK-Verbindungen berechnet, wobei für Verbindungen, deren Konzentration unterhalb der Bestimmungsgrenze (*limit of quantification* - LOQ) liegt, das LOQ als jeweilige Konzentration angenommen wurde. Die gemeinsam eluierenden Isomere Dibenz(a,h)anthracen und Dibenz(a,c)anthracen konnten mit der verwendeten GC-Säule nicht getrennt werden und wurden daher als eine Substanz betrachtet und im Folgenden als Dibenz[a,h/a,c]anthracen angegeben.

4.6.2 Nitrosubstituierte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Die Bestimmung des Nitro-PAK-Gehaltes erfolgte analog zur Bestimmung des PAK22-Gehaltes. Es wurden acht ausgewählte Nitro-PAK analysiert. Die Extraktion des Industrierußes, die Volumenreduzierung des Rohextraktes und die Einstellung eines definierten Volumens wurden auf die gleiche Weise durchgeführt wie für die 22 PAK beschrieben. Die weiteren Schritte erfolgten mit den folgenden Nitro-PAK spezifischen Anpassungen: Einem Aliquot des Extrakts wurden als interne Standards zwei deuterierte Nitro-PAK (D₉-3-Nitrofluoranthren und D₉-1-Nitropyren in einer Menge von jeweils 250 ng) anstelle der oben genannten 17 deuterierten PAK-Standards zugesetzt. Das Nitro-PAK-Extrakt-Aliquot, welches die deuterierten internen Standards enthielt, wurde ohne weitere Behandlung mittels der hochauflösenden Massenspektrometrie (GC-HRMS) analysiert.

Es wurden die folgenden Geräte und Bedingungen verwendet:

Gaschromatograph: Thermo Scientific GC-Ultra 2000 mit PTV-Injektor, GC-Säule: 30 m DB5-MS, 0,25 mm ID, 0,1 µm Schichtdicke;

Temperaturprogramm GC-Ofen:

- Vorheizen des Ofens auf 80 °C
- Probeninjektion, Halten für 3 min und 42 s bei 80 °C
- Aufheizen mit einer Rate von 35 °C min⁻¹ auf 180 °C
- Aufheizen mit einer Rate von 6 °C min⁻¹ auf 290 °C
- Halten bei 290 °C für 37 s

Massenspektrometer: Thermo Scientific MAT 95 HRMS, betrieben im Elektronenstoßmodus (EI) und Selected Ion Monitoring (SIM Mode); Massenauflösung: <8.000 amu, Überwachung von Molekül- und Fragment-Ionen für die einzelnen Nitro-PAK-Verbindungen.

Die Kalibrierung des HRMS-Instruments wurde für jede Analysesequenz durch Injektion von Mischungen durchgeführt, die die acht Nitro-PAK und zwei deuterierten Standards enthielten. Die Identifizierung der Nitro-PAK-Spezies erfolgte durch Analyse der relativen Retentionszeit, der Molekül- und Fragment-Ionen und des Fragmentierungsverhältnisses. Die Quantifizierung erfolgte mit Hilfe der Instrumentensoftware über die deuterierten internen Nitro-PAK unter Verwendung der Isotopenverdünnungs- und internen Standardmethode.

4.7 Untersuchung der koloristischen Eigenschaften in exemplarischen Lacksystemen

Ausgewählte aufgereinigte Materialien wurden in Kooperation mit Orion Engineered Carbons in zwei exemplarischen Lacksystemen auf ihre koloristischen Eigenschaften untersucht. Dabei handelte es sich um ein wasserbasiertes und ein lösungsmittelbasiertes Lacksystem. Die Versuche für das lösungsmittelbasierte System wurden mit einem Alkydharz auf Basis von gesättigten Fettsäuren, welches kompatibel mit Melaminharzen ist, und einem Kohlenwasserstofflösungsmittel mit hohem Aromatengehalt durchgeführt. Für das wasserbasierte System wurde neben Wasser hauptsächlich ein Netz- und Dispergieradditiv eingesetzt. Dieses wird als wässrige Lösung oberflächenaktiver Substanzen und Polymere mit pigmentaffinen Gruppen beschrieben.

Bei beiden Systemen wurden die Industrierußproben zunächst mit der Lackrezeptur gemischt und in mehreren Stufen dispergiert. Dabei wurden die Industrierußpartikel deagglomert. Idealerweise liegen die Materialien nach der Dispergierung als einzelne Aggregate vor. Der letzte Dispergierschritt wurde dabei in der Regel in einer Schüttelmaschine durchgeführt. Dabei wurde die Lackmischung, der Industrieruß und Stahlkugeln in einem Becher vorgelegt und durch Schütteln gemischt. Während dieses Prozesses fand die Dispergierung und Deagglomeration des Industrierußes statt.

Die resultierenden Schwarzlacke wurden anschließend auf eine Glasplatte aufgetragen und mit einer Lackhantel in gleichmäßiger Schichtdicke auf dieser verteilt. Dieser Lackaufstrich wurde nach dem Ablüften in einem Trockner für Beschichtungsstoffe eingebrannt. Dazu wurde die Probe für eine definierte Zeit mit einer erhöhten Temperatur (zum Beispiel 130 °C) behandelt.

Die Messung des Schwarztonees basiert auf der Reflexion des Lichtes von der Probe. Bei einem typischen Aufbau wird die Reflexion in einem 45°-Winkel zur einstrahlenden Lichtquelle gemessen. Da für schwarze Lacke im Bereich niedrigster Reflexion gearbeitet wird, ist es wichtig, dass der Detektor eine große Messöffnung aufweist, um möglichst hohe Intensitäten der Reflexionen messen zu können. Als Referenz dient in der Regel ein schwarzer Hohlkörper, eine sogenannte Lichtfalle.^[98,99]

In Zusammenhang mit den Untersuchungen der koloristischen Eigenschaften wurden die Proben auf ihren Trocknungsverlust bei 125 °C und ihre flüchtigen Bestandteile bei 950 °C untersucht. Für den Trocknungsverlust wurde die Probe für 1 h im Trockenschrank getrocknet und nach dem Abkühlen im Exsikkator gewogen und mit dem Referenzmaterial verglichen. Die Bestimmung der flüchtigen Anteile erfolgte nach der DIN-Norm 53552.^[145] Die Probe wurde für 7 min in einem mit Deckel verschlossenen Tiegel in einen auf 950 °C vorgeheizten Ofen gesetzt. Der Massenverlust wurde nach Abkühlen im Exsikkator durch Wiegen bestimmt.

5 Ergebnisse & Diskussion

5.1 Orientierende Untersuchungen anhand des Gasrußes als Modellmaterial

5.1.1 Materialeigenschaften

Der mittels des Degussa-Gasruß-Verfahrens hergestellte Industrieruß wurde zunächst mittels TPO, TPD und Stickstoff-Physisorption analysiert, um einige wichtige Materialeigenschaften des Industrierußes wie Aschegehalt, Oberflächenchemie und Textur zu untersuchen. Die daraus resultierenden Ergebnisse sind in Abbildung 5.1 dargestellt.

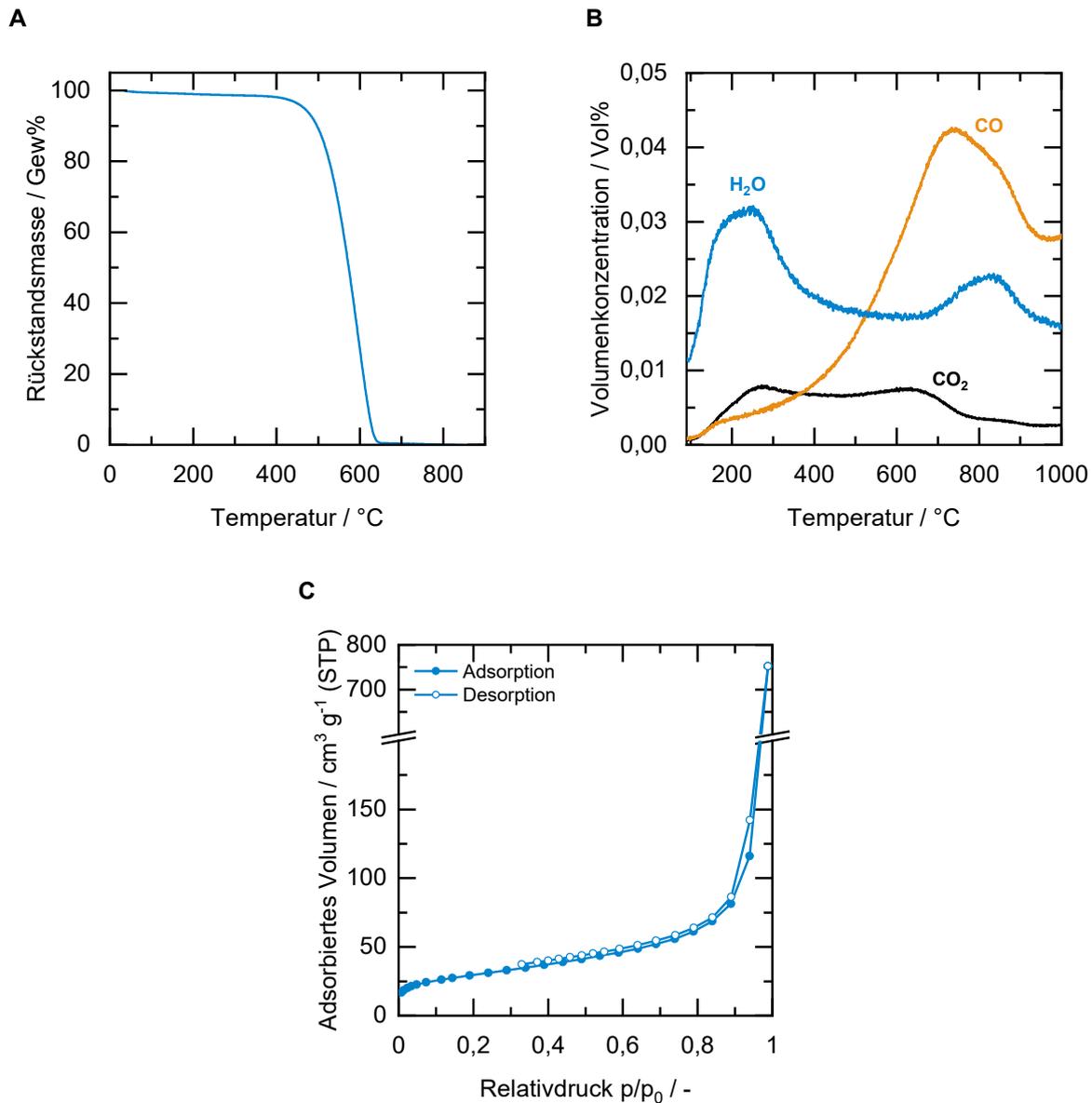


Abbildung 5.1: Ergebnisse der materialanalytischen Untersuchungen des Gasrußes. **A** Rückstandsmasse des Gasrußes während der TPO aufgetragen gegen die Temperatur. **B** Volumenkonzentrationen von H₂O, CO₂ und CO im Heliumstrom, aufgenommen während der TPD des Gasrußes. **C** Stickstoff-Physisorptionsisotherme des Gasrußes.

Anhand der TPO (Abbildung 5.1 A) wird ersichtlich, dass ein Kohlenstoffmaterial vorliegt, welches bei thermischer Behandlung bis 1000 °C und der Anwesenheit von Sauerstoff ohne signifikante Mengen an Asche verbrennt. Die Onset-Temperatur beträgt 450 °C.

Mittels TPD (Abbildung 5.1 B) konnte ermittelt werden, dass signifikante Mengen an Wasser, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid während des Ausheizens bis 1000 °C im Heliumstrom messbar sind. Dies ist ein Hinweis auf Sauerstoffgruppen auf der Oberfläche des Industrierußes. Des Weiteren ist anhand des Waagensignals (Abbildung A1) zu beobachten, dass nach dieser Behandlung noch eine Restmasse von 95,5 Gew.-% vorhanden war. Damit kann der Anteil der flüchtigen Bestandteile dieses Rußes auf etwas mehr als 4 Gew.-% beziffert werden. Zu den flüchtigen Bestandteilen können funktionelle Gruppen wie unter anderem Carboxyle, Anhydride oder Chinone zählen, welche in Folge von Zersetzungsreaktionen desorbieren.^[87] Des Weiteren kann physisorbiertes Wasser auf der Oberfläche des Industrierußes vorliegen. Obwohl während der TPD ein Ausheizschritt von 30 min bei 80 °C vorgenommen wird, kann nicht ausgeschlossen werden, dass das desorbierende Wasser aus physisorbiertem Wasser resultiert und nicht von Oberflächengruppen stammt. Werden die in Abbildung 5.1 B dargestellten Signale basislinienkorrigiert und integriert, lassen sich massenbezogene Konzentrationen berechnen. Für den Gasruß wird dabei ermittelt, dass ein Großteil der auf der Oberfläche gebundenen sauerstoffhaltigen Gruppen als CO desorbiert (Konzentrationen: CO: 1,166 mmol g⁻¹, H₂O: 0,543 mmol g⁻¹, CO₂: 0,183 mmol g⁻¹). Da das CO-Signal über einen weiten Temperaturbereich zu beobachten ist, kann die CO-Desorption nur bedingt einer Oberflächengruppe zugeordnet werden. Anhand der Tatsache, dass Gasruße saure Oberflächengruppen aufweisen und dass CO zwischen 620 °C und 800 °C beobachtet wird, kann angenommen werden, dass ein nennenswerter Anteil der Oberflächengruppen des Gasrußes Phenolgruppen zuzuordnen ist.^[2,87,89]

Basierend auf der Stickstoff-Physisorption (Abbildung 5.1 C) kann beobachtet werden, dass nahezu kein Volumen im Bereich kleiner Relativdrücke adsorbiert wird, was auf einen zu vernachlässigenden Anteil an Mikroporen schließen lässt. Außerdem kann keine Sättigung bei hohen Relativdrücken festgestellt werden, was auf eine externe Oberfläche zurückzuführen ist. Die berechnete spezifische Oberfläche beträgt für dieses Material 105 m² g⁻¹.

5.1.2 Qualitative Untersuchung der Extraktion mit überkritischem CO₂

Anhand erster Untersuchungen soll zunächst ermittelt werden, ob die Behandlung mit überkritischem CO₂ zu einer Aufreinigung des gewählten Modellmaterials führt. Dabei kann entweder der Industrieruß selbst oder etwaige aus der Extraktionsapparatur austretende Substanzen analysiert werden. Da die zweite, indirekte Methode schneller zugänglich ist, wird zunächst eine indirekte Untersuchung der Aufreinigung des Industrierußes vorgenommen. Hierbei gilt es zu überprüfen ob die UV-Vis Spektroskopie einer Absorberlösung eine geeignete Methode zur Evaluation von Extraktionsversuchen ist und welche Informationen aus einer derartigen Untersuchung erhalten werden können.

Zunächst wurde der Gasruß konsekutiv bei 150 °C und 200 bar sowie gleichbleibender Einstellung der CO₂-Pumpe für insgesamt 36 h extrahiert. Während der Extraktionen durchströmte das gasförmige CO₂ nach der Entspannung im Vordruckregler den mit Acetonitril gefüllten Absorber. Das Ziel war es, die extrahierten Bestandteile im Lösungsmittel aufzufangen. Zwischen jedem der insgesamt neun Versuche wurde die Apparatur restlos entspannt, auf Raumtemperatur abgekühlt und die Absorberlösung gesammelt und analysiert. In Abbildung 5.2 A ist das mittels UV-Vis Spektroskopie ermittelte Stoffmengenäquivalent ($\epsilon n l$) der Absorberlösung von zwei aufeinanderfolgenden SFE-Experimenten gegen die Wellenlänge aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass der Wert für das zweite Experiment abnimmt. Basierend auf diesen Messungen kann eine Wellenlänge ausgewählt und gegen die Gesamtdauer von neun aufeinanderfolgenden Experimenten aufgetragen werden. Daraus resultiert der in Abbildung 5.2 B dargestellte Extraktionsverlauf. Die ausgewählte Wellenlänge beträgt 250 nm.

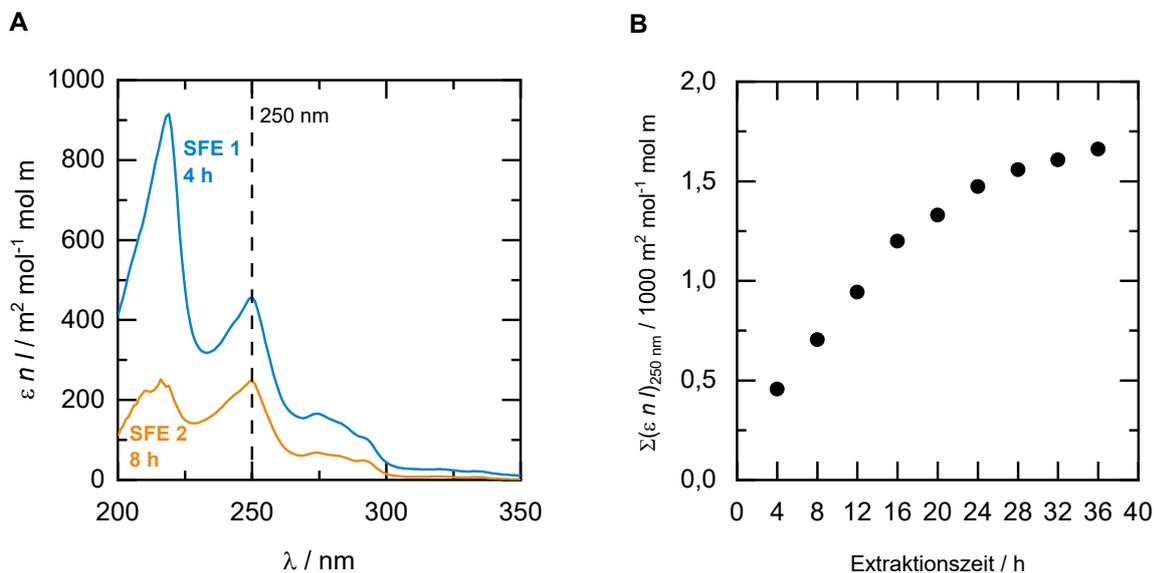


Abbildung 5.2: Basierend auf UV-Vis Ergebnissen berechnete auf den Extinktionskoeffizienten und die Küvettdicke bezogene Stoffmenge nach der Normierung auf das Lösungsmittelvolumen. **A** Stoffmengenäquivalent ($\epsilon n l$) der ersten und zweiten SFE (150 °C, 200 bar) aufgetragen gegen die Wellenlänge. **B** Kumulierter Stoffmengenäquivalent ($\epsilon n l$) bei $\lambda = 250 \text{ nm}$ aufgetragen gegen die Extraktionszeit.

Es wird ersichtlich, dass zu Beginn ein nahezu linearer Anstieg des Stoffmengenäquivalentes vorliegt. Darauf folgt ein Bereich, in dem der Anstieg abnimmt und in dem sich die Kurve einem Grenzwert annähert. Dieser Grenzwert ist definiert durch die bei den gewählten Bedingungen maximal extrahierbare Menge an PAK.

Anhand der vorliegenden Ergebnisse kann demonstriert werden, dass Substanzen in der Absorberlösung nachweisbar sind, die bei Analyse mittels UV-Vis Spektroskopie im Bereich zwischen 200 nm und 300 nm absorbieren. Diese Substanzen lassen sich der Klasse der PAK zuordnen, da bekannt ist, dass aromatische Moleküle in diesem Wellenlängenbereich absorbieren.^[146]

Das Verfahren der UV-Vis Spektroskopie der Absorberlösung kann als schnelle und leicht zugängliche Evaluierungsmethode verwendet werden, um qualitative Informationen über die Extraktion von PAK aus dem untersuchten Gasruß zu erhalten. Außerdem kann der Stand der Extraktion unter den gewählten Bedingungen beurteilt werden, das heißt, ob die bei den Bedingungen maximale Extraktionsausbeute erreicht ist. Sobald im Bereich zwischen 200 und 300 nm keine Absorbanz mehr zu beobachten ist, kann geschlossen werden, dass die bei den Bedingungen maximal extrahierbare Menge an PAK vom Industrieruß entfernt worden ist.

5.1.3 Anfangsbeladung des Modellmaterials mit polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen

Um quantitativ und substanzsensitiv zu bewerten, in welchem Maße der untersuchte Industrieruß aufgereinigt wurde, kann das Verfahren der UV-Vis Messungen der Absorberlösungen nicht verwendet werden, da hiermit weder eine direkte Information über den PAK-Gehalt noch eine Zusammensetzung der PAK-Beladung auf dem Industrieruß erhalten werden kann.

Es wird deutlich, dass ein alternativer analytischer Ansatz gewählt werden muss, um den Reinigungsprozess der SFE quantitativ zu bewerten. Aus diesem Grund basieren alle im Folgenden gezeigten Ergebnisse auf der in Kapitel 4.6.1 vorgestellten Methode der Soxhlet-Extraktion der Industrieruße mit anschließender GC-MS-Analyse der Extrakte. In Abbildung 5.3 ist die Beladung der einzelnen PAK, die auf dem unbehandelten Gasruß nachgewiesen wurden, dargestellt.

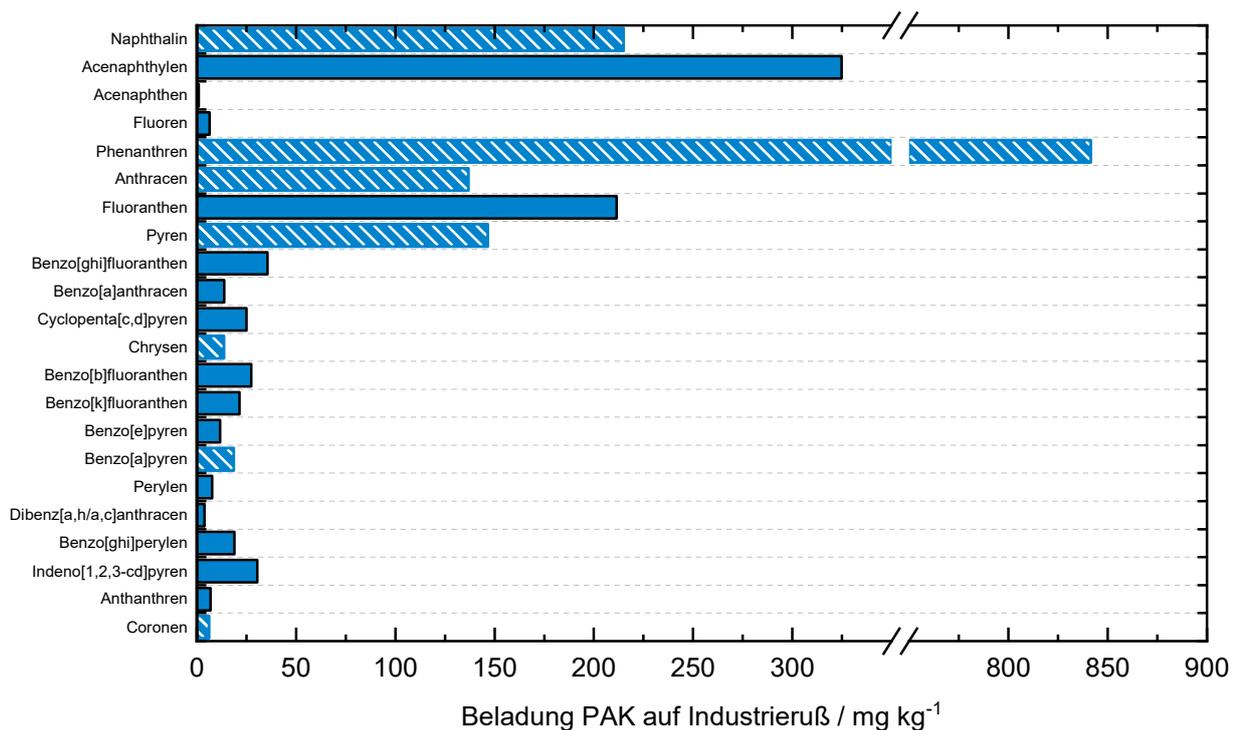


Abbildung 5.3: Beladung der 22 PAK auf dem Gasruß mit Kennzeichnung der sieben repräsentativen PAK (Schraffierte Balken).

Die Gesamtbeladung aller 22 PAK beträgt 2125 ppm. Die Komponente mit dem größten Anteil daran ist Phenanthren, welches eine Beladung von 841 ppm aufweist. Weitere PAK mit einer vergleichsweise hohen Beladung (> 100 ppm) sind Naphthalin, Acenaphthylen, Anthracen, Fluoranthren und Pyren. Diese sechs Spezies machen 88 % der Gesamtbeladung des Gasrußes aus. Das bedeutet, dass ein Großteil der PAK-Beladung auf Spezies zurückzuführen ist, die hinsichtlich Molekulargewicht und Siedepunkt zum unteren Spektrum der Auswahl der 22 PAK gehören.

Anhand dieser Ergebnisse wird zur besseren Übersichtlichkeit eine Auswahl von sieben repräsentativen PAK getroffen, anhand derer in den folgenden Kapiteln die Einflüsse unterschiedlicher Parameter auf die SFE von Industrierußen diskutiert werden sollen. Die Ergebnisse aller Spezies für die jeweiligen Experimente sind im Anhang dargestellt.

Die in Abbildung 5.3 markierten und als repräsentativ ausgewählten PAK sind:

- Naphthalin
- Phenanthren
- Anthracen
- Pyren
- Chrysen
- Benzo[a]pyren
- Coronen

Die Auswahl erfolgte basierend auf den unterschiedlichen Molekulargewichten und den unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften. Mit Naphthalin und Coronen wurden der kleinste und der größte PAK ausgewählt. Phenanthren wurde mit in die Diskussion aufgenommen, weil es die Spezies mit dem höchsten Anteil für den Gasruß ist. Anthracen kann zum Vergleich mit Phenanthren herangezogen werden, da es das gleiche Molekulargewicht, aber andere physikalische Eigenschaften aufweist. Pyren macht ebenso einen größeren Anteil der Beladung aus und lässt sich zum Beispiel mit Chrysen vergleichen, da beides Aromaten mit vier Benzolringen sind, die sich in ihrer Konstitution und damit in ihren physikalischen Eigenschaften unterscheiden. Benzo[a]pyren wurde wegen seiner Bedeutung in den PAK-Regularien ausgewählt.

5.2 Parametervariation der Extraktion mit überkritischem CO₂ mit dem Modellmaterial Gasruß

5.2.1 Extraktionsdruck

Mittels einer Variation des Extraktionsdruckes soll untersucht werden, inwiefern höhere Drücke und damit einhergehende steigende CO₂-Dichten zu höheren Extraktionsausbeuten führen. In Abbildung 5.4 sind die Ergebnisse zweier Druckvariationen durchgeführt bei 150 °C und 250 °C dargestellt. Die Masse an CO₂ pro Masse Industrieruß sowie die Extraktionszeit wurde bei diesen Versuchen zur besseren Vergleichbarkeit so gewählt, dass die bei den gewählten Bedingungen maximal realisierbaren Extraktionsausbeuten möglichst erreicht werden. Die Daten der übrigen PAK sind im Anhang in Abbildung A2 und Abbildung A3 dargestellt.

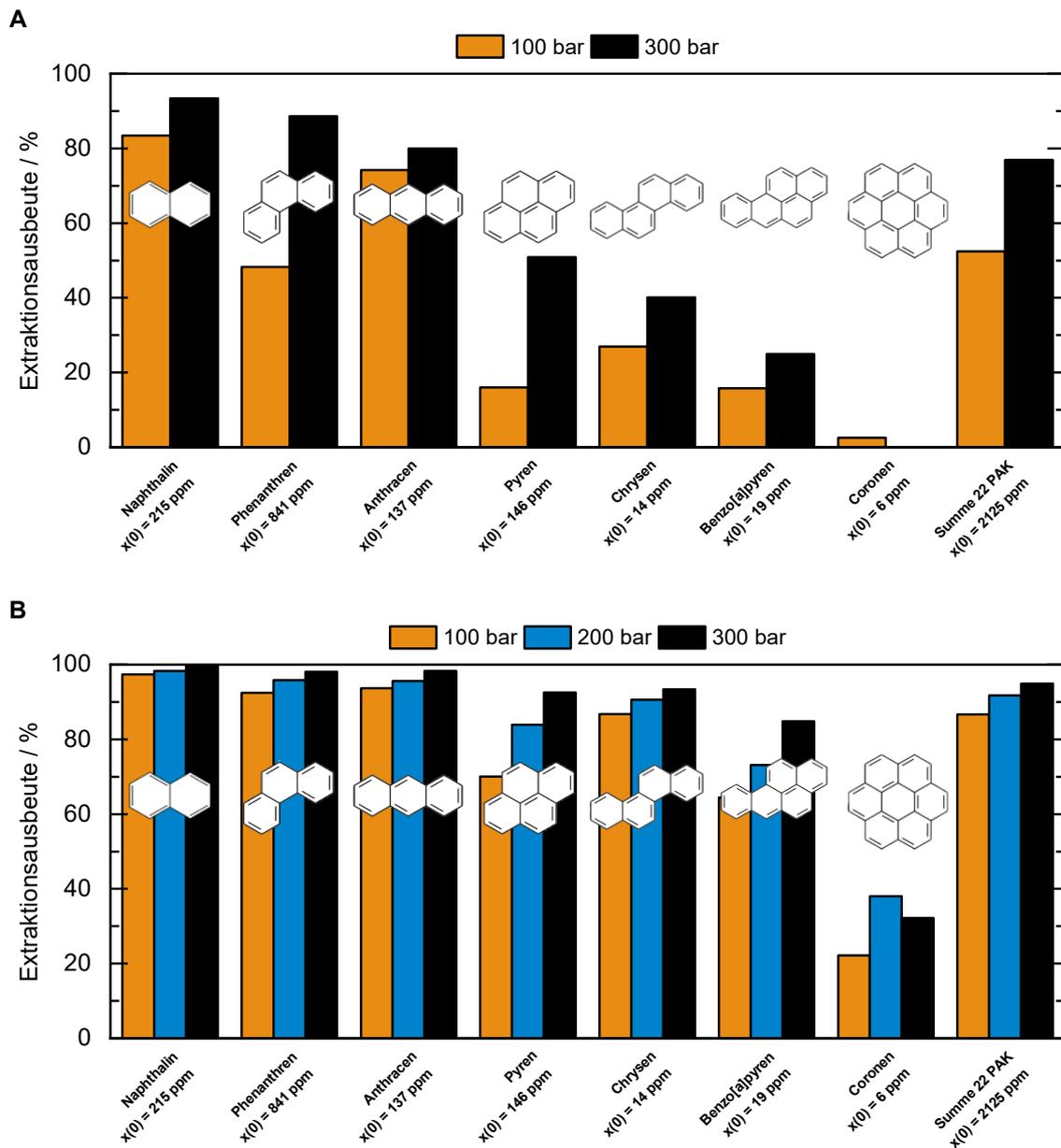


Abbildung 5.4: Extraktionsausbeuten der repräsentativen PAK nach den Druckvariationen mit dem Gasruß. $t = 16$ h, $m(\text{CO}_2) m(\text{CB})^{-1} = 230$ kg kg⁻¹, $m(\text{CB}) = 10$ g. **A** Druckvariation bei $T = 150$ °C. **B** Druckvariation bei $T = 250$ °C.

Es ist zu erkennen, dass bei den Versuchsreihen bei 150 °C und 250 °C ein Anstieg der Extraktionsausbeute zu beobachten ist, wenn der Druck erhöht wird. Die Extraktionsausbeute der Summe der 22 PAK steigt von 52 % bei 100 bar und 150 °C auf 77 % bei 300 bar und 150 °C. Dies ist hauptsächlich auf den Unterschied in der Extraktionsausbeute für Phenanthren zurückzuführen. Die Phenanthren-Ausbeute steigt bei 150 °C von 48 % auf 89 %. Eine ähnliche Steigerung ist auch für Pyren von 16 % auf 51 % zu beobachten. Für diese beiden Spezies hat die Erhöhung der CO₂-Dichte und damit der Löslichkeit einen im Vergleich zu anderen PAK großen Einfluss. Der Unterschied in der Extraktionsausbeute ist für beispielsweise Anthracen, dem Isomer von Phenanthren, deutlich kleiner (von 74 % auf 79 %). Eine weitere Beobachtung ist, dass für Coronen bei den untersuchten Drücken nahezu keine Abreicherung stattgefunden hat. Eine Erhöhung der Löslichkeit allein scheint bei der untersuchten Temperatur nicht ausreichend zu sein, um dieses Molekül von der Rußoberfläche zu entfernen.

Bei 250 °C (Abbildung 5.4 B) ist der relative Anstieg der Ausbeute bei einer Druckerhöhung von 100 bar auf 300 bar geringer. Sie wird von 87 % auf 95 % erhöht. Der geringe Unterschied in der relativen Erhöhung der Extraktionsausbeute lässt sich dadurch erklären, dass die Extraktionsausbeuten bei allen Versuchen bei 250 °C bereits oft nahe bei 100 % liegen. Daher ist eine weitere Steigerung der Extraktionsausbeute nur schwer zu erreichen.

Es wird angenommen, dass die höhere CO₂-Dichte und die größeren PAK-Löslichkeiten infolge höherer Drücke die Extraktionsausbeuten verbessern. Dieser Effekt ist besonders bei der niedrigeren untersuchten Temperatur von 150 °C sichtbar. Bei Phenanthren, das mit Abstand die höchste Beladung auf dem Gasruß aufweist, wird bei einer Erhöhung des Drucks von 100 bar auf 300 bar nahezu eine Verdopplung der Extraktionsausbeute erreicht. Die Annahme der Erhöhung der Extraktionsausbeuten bei höheren Drücken kann bestätigt werden und scheint insbesondere bei niedrigeren Temperaturen und hohen PAK-Beladungen von Bedeutung zu sein.

5.2.2 Extraktionstemperatur

Zur Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die Extraktionsausbeute wurde eine Variation der Extraktionstemperatur bei einem konstanten Druck von 300 bar durchgeführt. Eine Variation der Extraktionstemperatur hat einen Einfluss auf die Eigenschaften des überkritischen CO₂, wobei ein Temperaturanstieg zu einer Verringerung der Dichte des überkritischen CO₂ führt. Geringere Dichten können die Fähigkeit des überkritischen Kohlendioxids zur Aufnahme von PAK beeinflussen. Des Weiteren beeinflusst die Temperatur auch die Volatilität der PAK. Höhere Temperaturen führen zu höheren Dampfdrücken der PAK und können außerdem die Überwindung der Wechselwirkung zwischen der Industrierußoberfläche und den PAK erleichtern. Anhand der Temperaturvariation soll bewertet werden, welcher der genannten Einflüsse überwiegt. Dazu wurden Temperaturen von 75 °C, 150 °C und 250 °C gewählt. Für die Versuche wurden, ähnlich wie bei der Druckvariation, Zeiten und CO₂-

Belastungen gewählt, bei denen die bei den gewählten Drücken und Temperaturen maximal realisierbaren Extraktionsausbeuten möglichst erreicht werden.

In Abbildung 5.5 A ist die Extraktionsausbeute der ausgewählten repräsentativen PAK und der 22 analysierten PAK insgesamt dargestellt, während in Abbildung 5.5 B die Extraktionsausbeute aller analysierten PAK gegen ihren jeweiligen Siedepunkt aufgetragen ist. Im Anhang in Abbildung A4 sind die Ausbeuten aller PAK dargestellt.

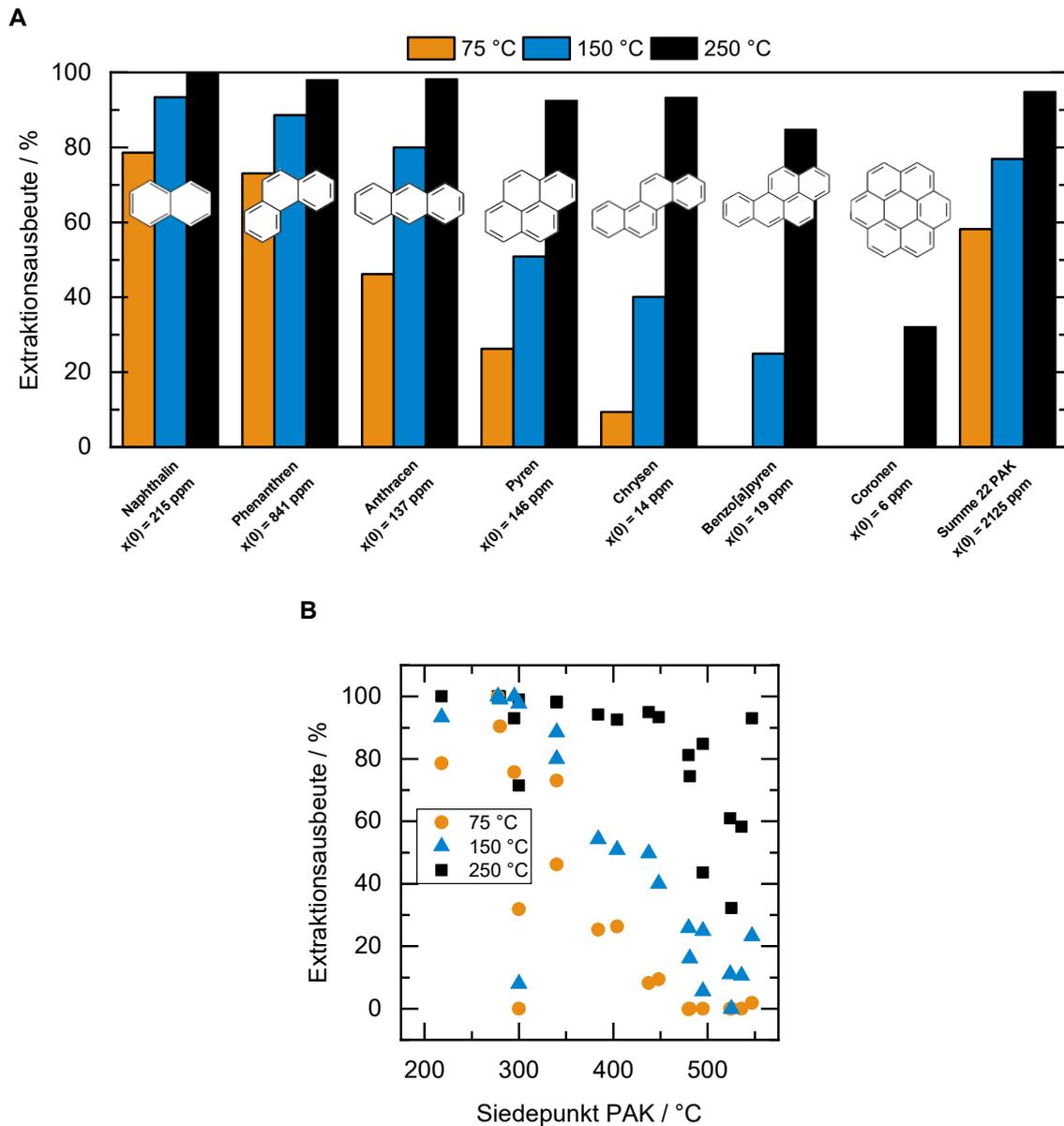


Abbildung 5.5: Extraktionsausbeuten nach einer Temperaturvariation mit dem Gasruß. **A:** Ausbeuten der repräsentativen PAK **B:** Ausbeuten aller untersuchten PAK aufgetragen gegen den korrespondierenden PAK-Siedepunkt. $p = 300 \text{ bar}$, $t = 16 \text{ h}$, $m(\text{CO}_2) m(\text{CB})^{-1} = 230 \text{ kg kg}^{-1}$, $m(\text{CB}) = 10 \text{ g}$.

In Abbildung 5.5 A ist zu erkennen, dass die Extraktion und damit die Aufreinigung bereits bei der niedrigsten gewählten Temperatur von 75 °C stattfindet. Insbesondere die Spezies mit niedrigerem Siedepunkt und dem damit korrelierenden niedrigeren Molekulargewicht wie Naphthalin und

Phenanthren werden extrahiert, sodass die Beladung dieser Spezies nach der SFE bei 75 °C und 300 bar um etwa 80 % niedriger ist als bei dem unbehandelten Gasruß. Beginnend bei Anthracen (Siedepunkt = 340 °C) nimmt die Extraktionsausbeute ab, je höher der Siedepunkt der Spezies wird. Anhand von Abbildung 5.5 B wird ersichtlich, dass die Extraktionsausbeute umso geringer wird, je höher das Molekulargewicht und damit der Siedepunkt der PAK ist. Ähnliche Schlussfolgerungen lassen sich ziehen, wenn die Ergebnisse des SFE-Experiments bei 150 °C betrachtet werden. Es ist zu erkennen, dass die Extraktionsausbeute mit höheren Molekulargewichten und höheren Siedepunkten abnimmt. Außerdem wird ersichtlich, dass Spezies, wie zum Beispiel Benzo[a]pyren, bei dieser Temperatur in Teilen von dem Gasruß entfernt werden, was bei 75 °C nicht der Fall ist. Dies gilt auch für PAK, die einen höheren Siedepunkt als 450 °C (alle in dieser Arbeit betrachteten PAK mit einem größeren Molekulargewicht als Chrysen) haben. Während sie bei 75 °C nicht extrahiert wurden, können sie bei 150 °C in geringem Umfang (durchschnittlich zu 14 %) extrahiert werden. Dieser Trend setzt sich bei 250 °C fort. Während Coronen bei den beiden niedrigeren Temperaturen nicht extrahiert werden kann, wird es bei höheren Temperaturen zumindest zu einem gewissen Grad (32 %) extrahiert. Eine ähnliche Beobachtung lässt sich für andere Spezies mit höheren Molekulargewichten machen. Dazu zählen unter anderem Chrysen und Benzo[a]pyren. Bei 250 °C werden Extraktionsausbeuten von 90 % (Chrysen) und 80 % (Benzo[a]pyren) erreicht, während beide bei 150 °C zu weniger als 40 % extrahiert werden. Je höher die Temperatur ist, desto besser wird die Extraktionsausbeute. Für ähnliche Versuchsbedingungen konnte für eine geringere Befüllung des Extraktors (5 g) zudem gezeigt werden, dass dieser Trend sich auch für höhere Temperaturen (350 °C) fortsetzt (Anhang Abbildung A5).

Ein Erklärungsansatz für die niedrigeren Extraktionsausbeuten für die PAK mit höherem Molekulargewicht könnte in einem Unterschied der Diffusionskoeffizienten der größeren Moleküle begründet sein. Dieser lässt sich beispielsweise nach der Korrelation von HE und YU für unterschiedliche Moleküle in überkritischem CO₂ berechnen. Je höher das Molekulargewicht, desto kleiner wird der ermittelte Diffusionskoeffizient und damit die Beweglichkeit der zu extrahierenden Moleküle. Es kann angenommen werden, dass dies zu niedrigeren Extraktionsausbeuten beiträgt. Basierend auf dieser Korrelation liegt außerdem eine positive Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vor.^[147] Eine weitere Möglichkeit, warum PAK mit höherem Molekulargewicht niedrigere Extraktionsausbeuten aufweisen, zeigen Li *et al.* auf, da sie ermittelten, dass die Adsorptionsenergie für die Adsorption von PAK an eine Kohlenstoffoberfläche mit dem Molekulargewicht zunimmt.^[95]

Anhand zweier Vergleiche kann der Einfluss der Extraktionstemperatur auf die Ausbeute detaillierter diskutiert werden. Das erste Beispiel ist der Vergleich zwischen Phenanthren und Anthracen. Die beiden PAK weisen zwar das gleiche Molekulargewicht (178,2 g mol⁻¹) und einen nahezu identischen Siedepunkt (340 °C) auf, unterscheiden sich aber in ihrer Konstitution, ihrem Schmelzpunkt und ihrem Dampfdruck.

Während die Ausbeuten bei 250 °C und 150 °C miteinander vergleichbar sind, unterscheiden sich die beiden Ausbeuten bei 75 °C wesentlich voneinander. Für Phenanthren ist bei 75 °C eine Extraktionsausbeute von 73 % zu beobachten, während sie für Anthracen 46 % beträgt. Eine Hypothese, um diesen Unterschied zu erklären, ist die Differenz im Dampfdruck der beiden Komponenten. Dieser ist für Phenanthren ($6,8 \cdot 10^{-4}$ mmHg) bei 25 °C 40 mal größer als für Anthracen ($1,7 \cdot 10^{-5}$ mmHg).^[36] Daher wäre es möglich, dass dieser Unterschied bei niedrigeren Temperaturen einen größeren Einfluss hat als bei höheren, da bei den höheren Temperaturen der Dampfdruck ausreichend hoch ist, um höhere Extraktionsausbeuten zu erreichen.

Das zweite Beispiel ist der Unterschied in der Extraktion von Benzo[a]pyren und dessen Isomer Benzo[e]pyren. Sie unterscheiden sich nur in ihrer Konstitution und weisen ansonsten miteinander vergleichbare physikalische Eigenschaften sowie eine vergleichbare Beladung (Benzo[e]pyren 12 ppm, Benzo[a]pyren 19 ppm) auf. Die beiden beschriebenen PAK und die zugehörigen Extraktionsausbeuten sind in Abbildung 5.6 dargestellt.

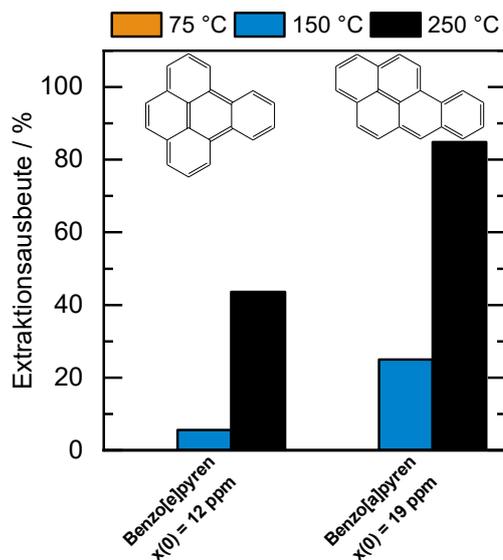


Abbildung 5.6: Extraktionsausbeuten und Strukturformeln von Benzo[e]- und Benzo[a]pyren. $p = 300 \text{ bar}$, $t = 16 \text{ h}$, $m(\text{CO}_2) m(\text{CB})^{-1} = 230 \text{ kg kg}^{-1}$, $m(\text{CB}) = 10 \text{ g}$.

Beide PAK sind bei 75 °C nicht extrahierbar. Bei 150 °C wird Benzo[e]pyren zu etwa 5 % extrahiert, während Benzo[a]pyren zu 25 % vom Gasruß entfernt wird. Bei 250 °C ist zu beobachten, dass Benzo[e]pyren zu 44 % und Benzo[a]pyren zu 85 % extrahiert wird. Da anhand von Molekulargewicht, Siede- und Schmelzpunkt sowie anhand des Dampfdruckes (Tabelle 2.1) kein Erklärungsansatz für die unterschiedlichen Extraktionsausbeuten der beiden PAK gefunden werden kann, ist es möglich, dass eine unterschiedliche Wechselwirkung der beiden Spezies mit der Industrierußoberfläche der Grund für die voneinander abweichenden Ausbeuten ist. Dies könnte entweder damit zusammenhängen, dass beide Spezies an unterschiedlichen Adsorptionsplätzen gebunden sind oder dass die Wechselwirkung mit der

Industrierußoberfläche aufgrund eines Unterschiedes in der Aromatizität beziehungsweise der elektronischen Struktur unterschiedlich stark ist. Einen weiteren Erklärungsansatz können unterschiedliche Diffusionskoeffizienten darstellen.

Einen Hinweis auf Unterschiede in der Wechselwirkung der beiden PAK mit der Industrierußoberfläche geben die Berechnungen von BULTINCK *et al.*^[148] Diese beziehen sich auf Aromatizitätsindizes. Einer dieser Indizes ist der Polansky-Index, der Benzol als aromatisches Referenzmolekül verwendet und diesem den Wert 1 zuordnet. Je näher der Wert, der aus den Berechnungen für die einzelnen Ringe der PAK hervorgeht, an dem Wert für Benzol liegt, desto größer ist die Aromatizität des jeweiligen Ringes. Für die beiden 5-Ring-Systeme Benzo[a]pyren und Benzo[e]pyren ergeben sich für den Mittelwert der Polansky-Indizes aller fünf Ringe Werte von 0,846 für Benzo[a]pyren und 0,853 für Benzo[e]pyren. Daher kann angenommen werden, dass Zweiteres eine im Durchschnitt höhere Aromatizität aufweist als Ersteres. Ein ähnlicher Trend ergibt sich aus den Ionisierungsenergien der beiden Spezies. Benzo[a]pyren weist mit 0,1910 E_h eine niedrigere Ionisierungsenergie auf als Benzo[e]pyren mit 0,2022 E_h.^[149] Diese kann innerhalb einer Stoffgruppe mit der Aromatizität korreliert werden.^[150] Die höhere Aromatizität des Benzo[e]pyrens kann basierend auf der Dispersionswechselwirkung zwischen den π -Systemen der Kohlenstoffoberfläche und der PAK eine mögliche Begründung für eine stärkere Wechselwirkung und damit eine niedrigere Extraktionsausbeute sein.

Unterschiedliche Diffusionskoeffizienten könnten außerdem zu unterschiedlichen Extraktionsausbeuten beitragen. Zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten in überkritischen Fluiden können nach MEDINA zwei grundlegende Ansätze verwendet werden. Der erste basiert auf der Stokes-Einstein-Gleichung während der zweite Ansatz auf dem Modell harter Kugeln aufbaut. Es wird ersichtlich, dass der Diffusionskoeffizient unter anderem von dem molekularen Durchmesser der gelösten Substanz abhängt.^[151] Basierend auf der NIST-PAK-Datenbank wird deutlich, dass sich Benzo[a]pyren (Länge: 13,74 Å, Breite: 9,19 Å) und Benzo[e]pyren (Länge: 11,67 Å, Breite: 10,42 Å) in ihrer räumlichen Ausdehnung unterscheiden. Daher ist anzunehmen, dass sie sich in ihrem Diffusionskoeffizient unterscheiden und unterschiedlich gut von der Industrierußoberfläche entfernt werden können.^[149]

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass eine Erhöhung der Temperatur für eine höhere Extraktionsausbeute von Vorteil ist. Die entsprechende Abnahme der Dichte des überkritischen Kohlendioxids hat insofern keinen negativen Einfluss auf die Extraktion, dass andere Effekte scheinbar überwiegen. Neben den bei höheren Temperaturen größeren Diffusionskoeffizienten^[147,151], gibt es zwei weitere mögliche Erklärungen für die erhöhte Wirksamkeit der Behandlung bei höheren Temperaturen. Die höheren Dampfdrücke und damit die erhöhte Löslichkeit der PAK bei höheren Temperaturen sowie die Tatsache, dass die Wechselwirkung der PAK mit der Industrierußoberfläche bei höheren Temperaturen leichter zu überwinden ist, führen zu höheren Extraktionsausbeuten.

5.2.3 Vergleich der Extraktion mit überkritischem CO₂ mit rein thermischer Behandlung

Zum Vergleich der Aufreinigung des Gasrußes von PAK mittels SFE und thermischer Behandlung (*heat treatment* – HT) wurden verschiedene Experimente zur thermischen Behandlung durchgeführt. Die Experimente wurden bei 150 °C, 250 °C und 500 °C ausgeführt. Für 250 °C wurde die Behandlungsdauer variiert, um zu untersuchen, nach welcher Zeit die bei dieser Temperatur maximale Aufreinigungsausbeute erreicht ist. Die Ergebnisse für die repräsentativen PAK sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Die Ergebnisse für alle PAK sind in Abbildung A6 im Anhang dargestellt.

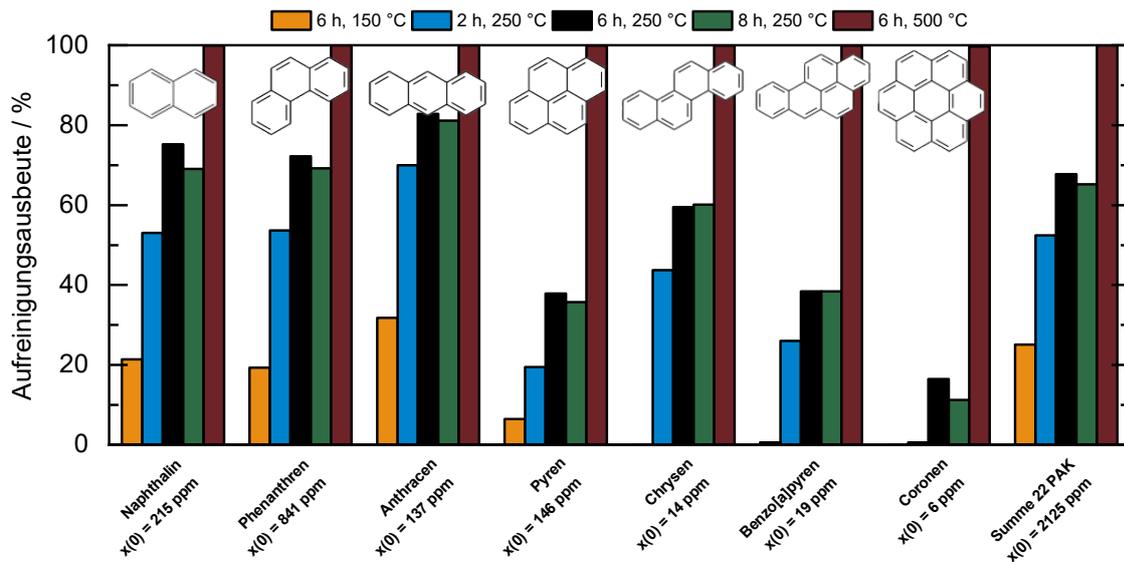


Abbildung 5.7: Aufreinigungsausbeuten nach unterschiedlichen thermischen Behandlungen des Gasrußes. $p_{HT}(Ar) = 1$ bar.

Den zeitlichen Verlauf bei 250 °C betreffend, lässt sich feststellen, dass die Aufreinigung bei einer Dauer von 2 h noch nicht abgeschlossen war. Beim Vergleich von 6 h und 8 h ist kein signifikanter Unterschied in der Ausbeute zu erkennen. Daher kann angenommen werden, dass die Aufreinigung bei dieser Temperatur nach 6 h abgeschlossen ist, wobei 77 % der Aufreinigungsausbeute nach 6 h bereits nach 2 h erreicht sind. Es wird angenommen, dass das Verhalten bei den beiden anderen Temperaturen ähnlich ist.

Während bei 150 °C noch eine vergleichsweise geringe Aufreinigung stattgefunden hat (25 %), steigt diese bei 250 °C und der gleichen Zeit auf etwa 70 %. Bei 500 °C wird eine vollständige Aufreinigung des Gasrußes beobachtet. Je höher die Temperatur ist, desto höhere Aufreinigungsausbeuten werden erreicht. Diese Beobachtung stimmt mit den Ergebnissen von YUROVSKAYA *et al.* überein, auch wenn bei diesen Versuchen eine kürzere Ausheizzeit (1 h) verwendet wurde (Abbildung 2.14).^[117] Des Weiteren kann sowohl bei der thermischen Behandlung durchgeführt von YUROVSKAYA *et al.* als auch bei denen in Abbildung 5.7 dargestellten Ergebnissen beobachtet werden, dass die Aufreinigungsausbeuten für PAK mit höherem Molekulargewicht (z.B. Benzo[a]pyren) kleiner sind als für PAK mit niedrigerem Molekulargewicht (z.B. Naphthalin).

Ähnliche Trends wurden innerhalb der SFE beobachtet (Abbildung 5.5). Ein möglicher Nachteil von Behandlungen bei höheren Temperaturen ist, dass Sauerstoffoberflächengruppen unter diesen Bedingungen desorbieren können. Dies kann sich negativ auf die Applikation des behandelten Industrierußes auswirken, insbesondere bei solchen, die einen vergleichsweise hohen Anteil an Oberflächengruppen aufweisen. Dazu zählen vor allem Gasruße und alle nachoxidierten Industrieruße. Basierend auf den Ergebnissen der thermischen Behandlung und der SFE lässt sich ein Vergleich der beiden Aufreinigungsverfahren vornehmen. Abbildung 5.8 A zeigt die Zunahme der Aufreinigungsausbeuten für die Summe der 22 PAK bei verschiedenen Drücken und Temperaturen bei der SFE im Vergleich zur HT, die bei den gleichen Temperaturen wie der jeweilige SFE-Versuch durchgeführt wurden. In Abbildung 5.8 B ist die Differenz zwischen SFE- und HT-Ausbeute aller PAK gegen den jeweiligen Siedepunkt der einzelnen PAK aufgetragen.

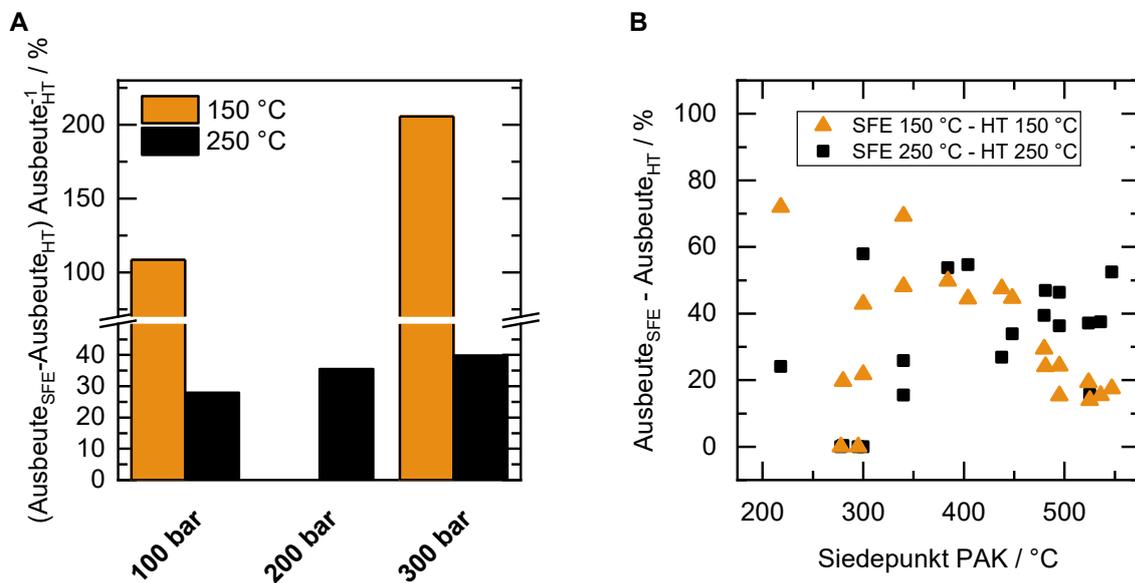


Abbildung 5.8: Druck- und temperaturabhängige Zunahme der Aufreinigung durch SFE bezogen auf thermisches Ausheizen als Referenzexperiment. **A** Zunahme der Aufreinigung der Summe der 22 PAK. **B** Differenz der Aufreinigungsausbeuten zwischen SFE und HT aller untersuchter PAK bei 150 °C und 250 °C bei 300 bar, aufgetragen gegen den zugehörigen Siedepunkt. $t_{HT} = 6$ h, $p_{HT}(Ar) = 1$ bar.

Anhand von Abbildung 5.8 A ist zu erkennen, dass die Versuche zur SFE zu höheren Aufreinigungsausbeuten führen als die Versuche zu der thermischen Behandlung. Der größte Unterschied ist bei der Extraktion bei 150 °C und 300 bar im Vergleich zur HT bei 150 °C zu beobachten. Die Entfernung der 22 PAK wird durch die Verwendung der SFE von 25 % auf 77 % gesteigert. Dies entspricht einer relativen Steigerung von über 200 %.

Ähnlich wie bei den SFE-Experimenten kann außerdem festgestellt werden, dass der Einfluss des Drucks bei höheren Temperaturen geringer wird. Beispielsweise ist beim Vergleich der Experimente bei 250 °C zu beobachten, dass die Aufreinigung bei 300 bar etwa 40 % höher ist als die bei atmosphärischem Druck. Dies ist zwar eine signifikante Verbesserung, jedoch geringer als die relative Steigerung der Aufreinigung bei 150 °C und 300 bar.

Anhand von Abbildung 5.8 B wird ersichtlich, dass bei der Differenz der Ausbeuten keine Abhängigkeit vom Siedepunkt der PAK festzustellen ist. Das bedeutet, dass sich der Anteil der PAK, der durch die SFE, aber nicht durch HT von dem Industrieruß entfernt wird, nicht auf gewisse Spezies beschränkt. Die vergleichsweise höhere Aufreinigung mittels SFE lässt sich über das gesamte Spektrum an PAK beobachten.

Die dargestellten Ergebnisse lassen sich insofern zusammenfassen, dass der Anteil an der Aufreinigung durch die rein thermische Desorption bei einer Aufreinigungsmethode wie der SFE bei höheren Temperaturen zunimmt. Bei niedrigeren Temperaturen hingegen ist die Aufreinigung von PAK von dem Gasruß deutlich effektiver mittels SFE. Der positive Effekt des Einsatzes von überkritischem CO₂ ist nicht zu vernachlässigen und gewinnt an Bedeutung, wenn in Betracht gezogen wird, dass Industrieruße mit Sauerstoffoberflächengruppen temperaturempfindlich sind. Je niedriger die Temperatur der Aufreinigung, desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Oberflächengruppen desorbieren oder reagieren. Dies wird im Rahmen dieser Arbeit anhand eines anderen Materials exemplarisch untersucht und in Kapitel 5.4 diskutiert.

5.2.4 Volumenstrom- und Extraktionszeit

Durch Variation der Extraktionszeit, des Massenstroms an CO₂ und der Masse des Industrierußes soll untersucht werden, wie sich die Extraktionsverläufe von sechs ausgewählten PAK voneinander unterscheiden. Dabei handelt es sich um Naphthalin, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Benzo[a]pyren und Coronen. In Abbildung 5.9 sind die Extraktionsverläufe bei unterschiedlichen CO₂-Massenströmen und Probenmassen gegen die Masse an CO₂ pro Masse an Gasruß aufgetragen. In Abbildung 5.10 sind die gleichen Daten in Abhängigkeit von der Versuchsdauer aufgetragen. Alle Experimente wurden bei 250 °C und 300 bar durchgeführt.

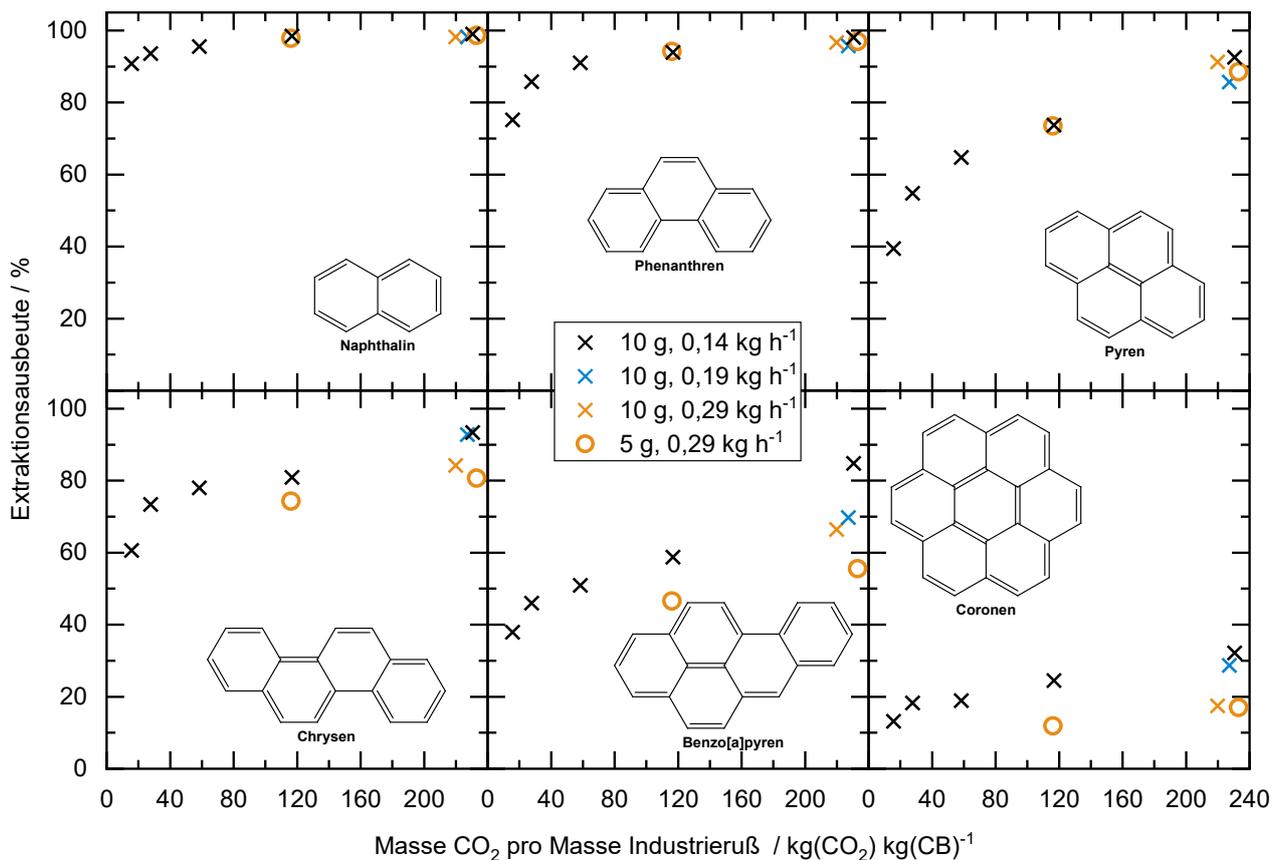


Abbildung 5.9: Extraktionsverläufe sechs ausgewählter PAK mit unterschiedlichen CO_2 -Massenströmen und Industrierußmassen aufgetragen gegen die Masse an CO_2 pro Masse Industrieruß. $p = 300 \text{ bar}$, $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$.

Es ist zu erkennen, dass sich der Extraktionsverlauf von Naphthalin, Phenanthren und Pyren bei Anwendung unterschiedlicher Massenströme nicht ändert. Außerdem ist zu beobachten, dass die Verwendung der halben Masse an Industrieruß nicht zu unterschiedlichen Extraktionsausbeuten für die untersuchten Massen an CO_2 pro Masse Industrieruß führt. Dies scheint sich bei den drei PAK im unteren Teil der Abbildung (Chrysen, Benzo[a]pyren und Coronen) anders zu verhalten. Der Verlauf für die Versuchsreihe mit 5 g und $0,29 \text{ kg h}^{-1}$ unterscheidet sich von dem mit 10 g und $0,14 \text{ kg h}^{-1}$. Bei den drei Spezies Chrysen, Benzo[a]pyren und Coronen führen die Änderungen der Versuchsbedingungen zu Änderungen im Verlauf der Extraktion.

Werden die Ausbeuten der Spezies jedoch gegen die Zeit aufgetragen (Abbildung 5.10), zeigen die Ergebnisse für Chrysen, Benzo[a]pyren und Coronen vergleichbarere Extraktionsverläufe.

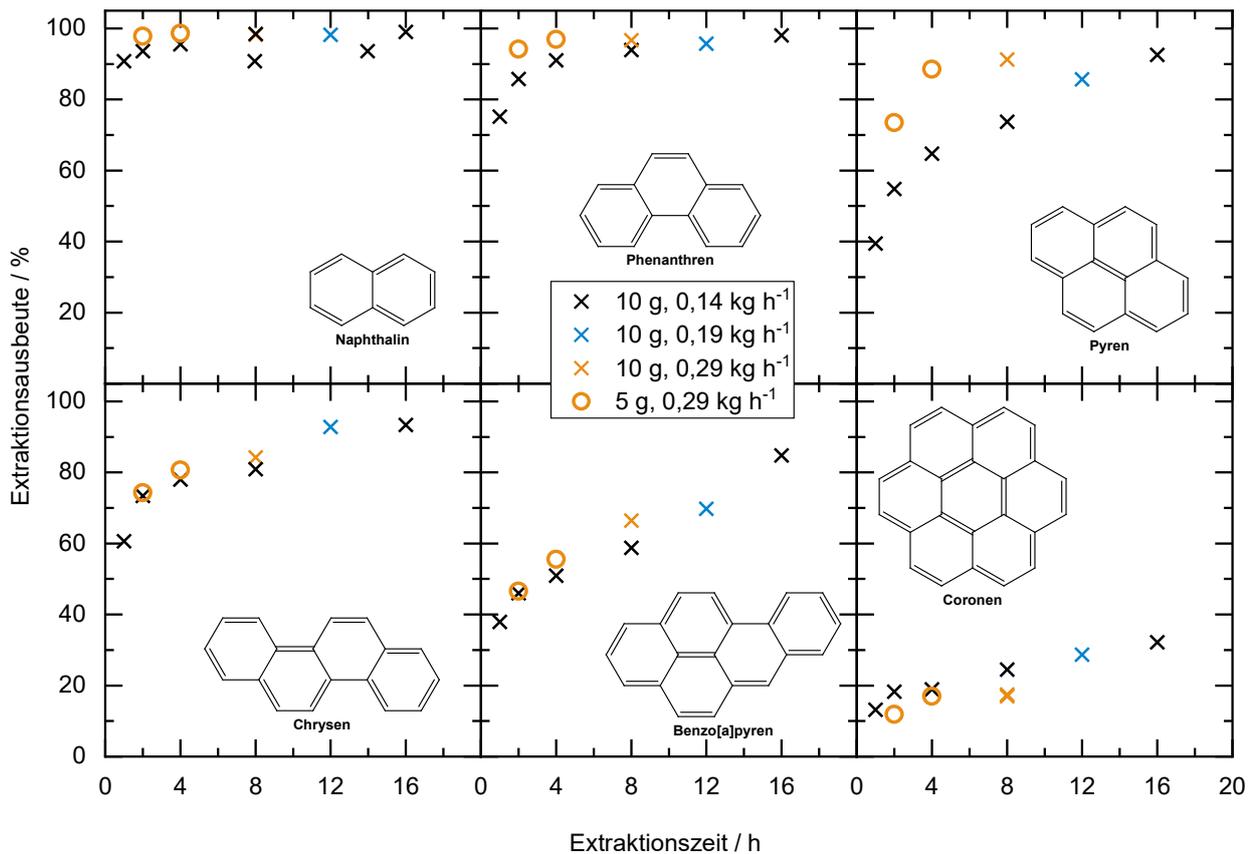


Abbildung 5.10: Extraktionsverläufe sechs ausgewählter PAK mit unterschiedlichen Volumenströmen und Industrierußmassen aufgetragen gegen die Extraktionszeit. $p = 300 \text{ bar}$, $T = 250 \text{ °C}$.

Insbesondere für Pyren entsteht der gegenteilige Eindruck, wenn die Ausbeuten gegen die Zeit aufgetragen werden. Die Datenpunkte für die Versuche mit $0,29 \text{ kg}(\text{CO}_2) \text{ h}^{-1}$ weichen deutlich von dem restlichen Extraktionsverlauf ab.

Durch Auftragung gegen die Zeit oder die Masse an CO_2 pro Masse Industrieruß können die Extraktionen der hier betrachteten Spezies näherungsweise zwei in der Literatur genannten Grenzfällen zugeordnet werden.

Diese Grenzfälle von Extraktionsverläufen werden durch unterschiedliche Kontaminationsgrade und unterschiedlich starke Wechselwirkungen der PAK mit der jeweiligen Feststoffoberfläche erklärt. Die Extraktion von Spezies, deren Beladung vergleichsweise hoch ist (100 - 1500 ppm), korreliert dabei stark mit der Masse an CO_2 pro Masse Industrieruß, während die Extraktion von Spezies mit kleinerer Beladung ($\sim 50 \text{ ppm}$) vor allem von der Zeit abhängt. Diese Fälle werden als "chromatographische Retention" für die stark kontaminierten Proben und als "Kinetik der Desorption" für die schwach kontaminierten Proben bezeichnet (BØWADT und HAWTHORNE).^[17] Dieser Definition folgend können die Extraktionen von Naphthalin, Phenanthren und Pyren besser mit dem Grenzfall der chromatographischen Retention beschrieben werden, während Chrysen, Benzo[a]pyren und Coronen ein Verhalten zeigen, dass mehr dem Grenzfall der Kinetik der Desorption entspricht. Für eine effektive

Extraktion der drei erstgenannten Spezies ist bei diesen Bedingungen vor allem eine ausreichende Menge an CO₂ wichtig, die auch durch eine Erhöhung des Massenstroms in einer kleineren Zeitspanne erfolgen kann. Für die drei übrigen PAK reicht eine Erhöhung der CO₂-Menge allein nicht aus, um eine effektive Extraktion zu gewährleisten. Entweder müssten längere Extraktionszeiten oder beispielsweise eine höhere Temperatur gewählt werden, um höhere Extraktionsausbeuten zu erreichen.

5.2.5 Untersuchung des Anfahrverhaltens

Bei näherer Betrachtung der Extraktionsverläufe wird ersichtlich, dass zu Beginn der Extraktionen bereits signifikante Ausbeuten erreicht werden. Beispielsweise wird für Phenanthren nach 1 h beziehungsweise 20 kg(CO₂) kg⁻¹ (CB) eine Ausbeute von etwa 75 % erreicht. Daher gilt es den Beginn der Extraktion detaillierter zu untersuchen, um zu überprüfen, welcher Anteil der Extraktion durch das An- und Abfahren zustande kommt. Dazu werden Versuche durchgeführt, bei denen nicht wie bisher Extraktionen mit kontinuierlichem CO₂-Fluss stattfinden. Während des Versuches wird ausschließlich das An- und Abfahren der Apparatur vorgenommen.

Anhand des Druck- und Temperaturverlaufes, aufgenommen während eines An- und Abfahrprozesses (Abbildung 4.3), wird ersichtlich, dass die Industrierußprobe im Extraktor für etwa 11,5 min einer Temperatur von 250 °C ausgesetzt ist. Dies ist bedingt durch die Dauer des Druckaufbaus im Extraktor. Des Weiteren muss der Druck abgelassen werden, um die Probe im Anschluss analysieren zu können. Daraus folgend können desorbierte, im CO₂ gelöste PAK abtransportiert werden. In Abbildung 5.11 sind die Extraktionsausbeuten für das An- und Abfahrprozedere gezeigt. Sie werden mit einem Extraktionsversuch verglichen, der bei den gleichen Bedingungen durchgeführt wurde, mit dem Unterschied, dass die Gasrußprobe nach dem Anfahrprozedere für eine Stunde mit überkritischem CO₂ extrahiert wurde. Die Ergebnisse für alle PAK sind im Anhang in Abbildung A7 dargestellt.

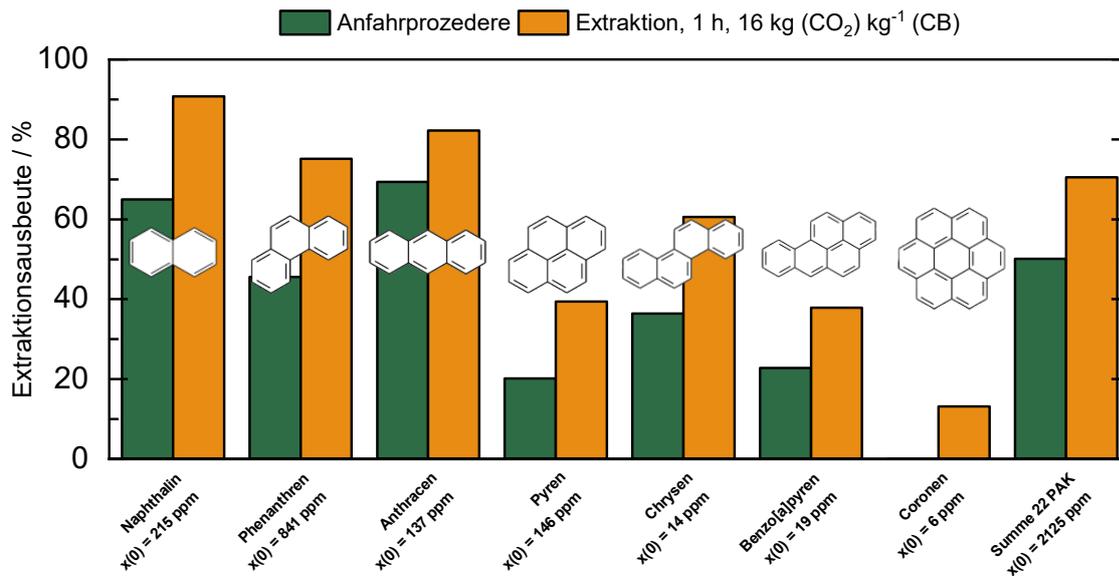


Abbildung 5.11: Extraktionsausbeuten der repräsentativen PAK nach dem Anfahrprozedere im Vergleich zu einer einstündigen SFE. $p = 300 \text{ bar}$, $T = 250 \text{ °C}$.

Anhand der Ergebnisse der Probe, die ausschließlich während des An- und Abfahrprozesses mit CO₂ behandelt wurde, wird ersichtlich, dass ihre Beladung signifikant reduziert wurde. Nach dem Anfahrprozedere wurden bereits 50 % der Summe der 22 PAK von dem Gasruß entfernt. Des Weiteren wird deutlich, dass die Ausbeuten nach dem Anfahrprozedere zwar niedriger sind als die Ausbeuten für die einstündige Extraktion (70 %), aber dennoch einen relativ hohen Anteil der Ausbeute dieser Extraktion ausmachen. Das bedeutet, dass die Extraktionsgeschwindigkeit insbesondere zu Beginn hoch ist. Beides lässt sich darauf zurückführen, dass etwa 70 % der Extraktionsausbeute, die nach einer Stunde erreicht wird, bereits während des Anfahrens von dem Gasruß entfernt werden können. Basierend auf den Ergebnissen der Aufreinigung, die während eines An- und Abfahrprozesses stattfindet, resultiert die Fragestellung, worauf der Effekt der zu Beginn der Extraktion stattfindenden Entfernung von PAK von dem Gasruß zurückzuführen ist. Ein Erklärungsansatz ist, dass das Aufheizen und der erstmalige Kontakt mit unbeladenem überkritischem CO₂ zu einer derartigen Aufreinigung führt. Eine zweite Hypothese ist, dass ein Teil der PAK auf dem Gasruß, aufgrund unterschiedlich starker Adsorptionsplätze, leichter zu entfernen ist als der übrige Anteil.

5.2.6 Variation der Startbeladung des Modellmaterials

Um zu untersuchen, ob einer der beiden Erklärungsansätze für die beim An- und Abfahren stattfindende Aufreinigung bestätigt werden kann, wird der Extraktionsverlauf einer unbehandelten Gasrußprobe mit dem Extraktionsverlauf einer Probe verglichen, die vor der Extraktion thermisch behandelt wurde. Diese Behandlung hat in Anlehnung an die Ergebnisse aus Kapitel 5.2.3 bei 250 °C für eine Dauer von 6 h stattgefunden. Beide Proben wurden jeweils mit dem An- und Abfahrprozess behandelt sowie einmal mit $120 \text{ kg}(\text{CO}_2) \text{ kg}(\text{CB})^{-1}$ (2 h) und einmal $240 \text{ kg}(\text{CO}_2) \text{ kg}(\text{CB})^{-1}$ (4 h) extrahiert. Die resultierenden Extraktionsverläufe sind in Abbildung 5.12 dargestellt.

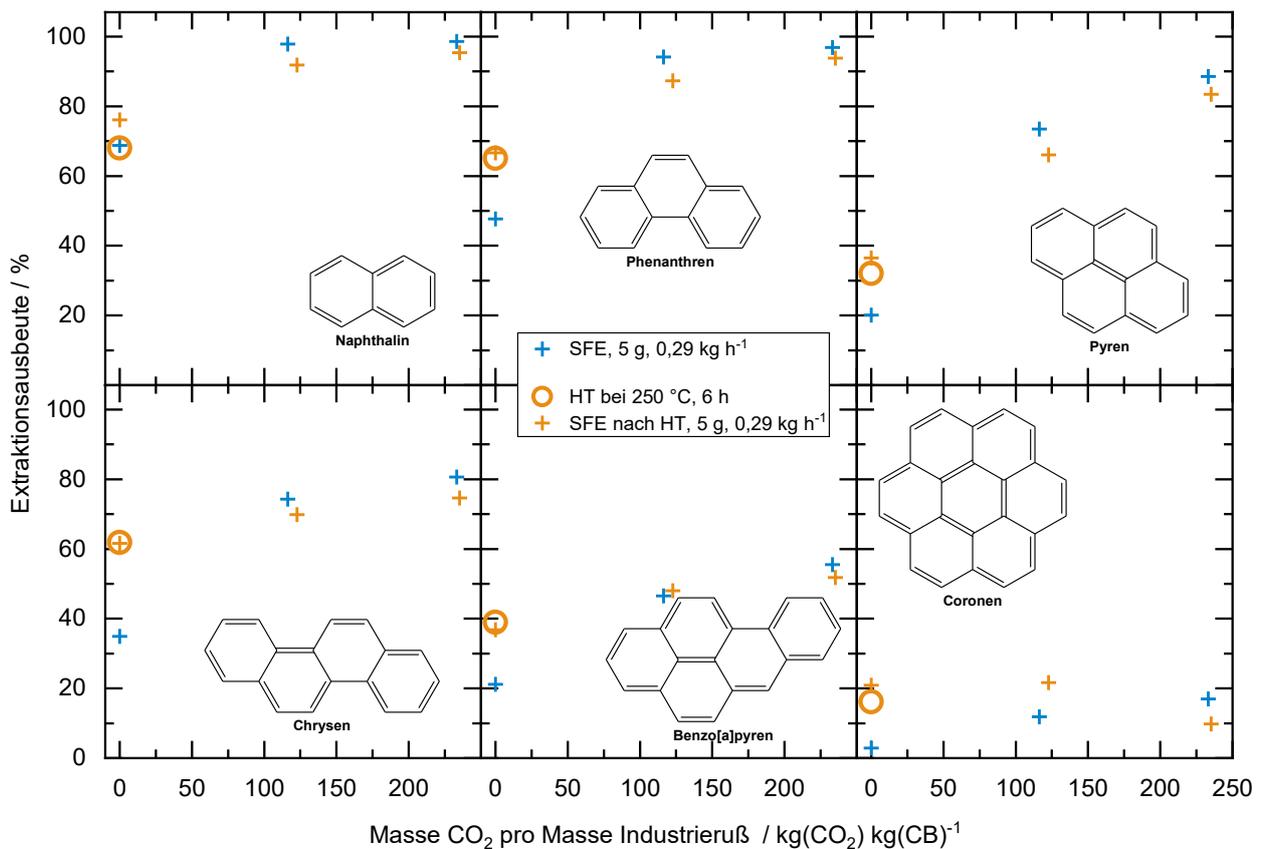


Abbildung 5.12: Extraktionsverläufe sechs ausgewählter PAK für den unbehandelten Gasruß im Vergleich zum thermisch behandelten Gasruß. $p = 300 \text{ bar}$, $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$.

Im Vergleich zu den Extraktionen, die mit dem unbehandelten Gasruß durchgeführt wurden, lässt sich feststellen, dass die Extraktionen des thermisch behandelten Gasrußes mit $120 \text{ kg}(\text{CO}_2) \text{ kg}(\text{CB})^{-1}$ (2 h) und $240 \text{ kg}(\text{CO}_2) \text{ kg}(\text{CB})^{-1}$ (4 h) nicht zu höheren Extraktionsausbeuten führt als die des unbehandelten Materials. Es ist zu erkennen, dass die Ausbeuten der Extraktionen von Naphthalin, Phenanthren, Pyren und Chrysen für das thermisch behandelte und im Anschluss extrahierte Material (orangefarbene Kreuze) etwas geringer sind als für das gleiche Material (blaue Kreuze), welches ausschließlich mittels Extraktion aufgereinigt wurde. Außerdem wird ersichtlich, dass sich bei der Anwendung des An- und Abfahrprozesses auf das zuvor thermisch behandelte Material keine signifikante Änderung der Ausbeute

und damit der PAK-Beladung einstellt. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Wärmebehandlung und konsekutive Extraktion mit überkritischem CO₂ nicht zu einer verbesserten Aufreinigung führt.

Basierend auf diesen Beobachtungen kann geschlossen werden, dass sich die Hypothese der Aufreinigung durch den An- und Abfahrprozess beziehungsweise durch den erstmaligen Kontakt mit unbeladenem überkritischem CO₂ nicht bewahrheitet hat. Die zweite Hypothese der unterschiedlich gut entfernbaren PAK lässt sich hingegen unterstützen. Es kann angenommen werden, dass ein Teil der PAK leichter von dem Industrieruß zu entfernen ist als der übrige Anteil. Die schwerer zu entfernenden PAK könnten wie in Abbildung 2.10 dargestellt direkt auf der Oberfläche des Industrierußes adsorbiert sein, während der leichter zu entfernende Anteil als PAK-Schicht auf der Oberfläche gebunden ist, aber nicht direkt mit der Feststoffoberfläche wechselwirkt, sondern mit dem übrigen organischen Material inklusive der PAK. Diese Theorie der unterschiedlich gut extrahierbaren Anteile organischer Moleküle basierend auf verschiedenen Wechselwirkungen mit dem Feststoff wird beispielsweise von PAWLISZYN *et al.* sowie von HONG *et al.* beschrieben.^[94,141]

5.3 Untersuchung der Extraktion mit überkritischem CO₂ weiterer Industrierußklassen

5.3.1 Vergleich der Extraktionen des Gasrußes und des Furnacerußes

Um zu untersuchen, wie sich die SFE von PAK von anderen Industrierußklassen im Vergleich zum Gasruß verhält, wird ein Furnaceruß mit überkritischem CO₂ behandelt. Dazu werden zunächst die Materialeigenschaften der beiden Ruße miteinander verglichen. Das Material wurde mittels TPO, TPD und Stickstoff-Physisorption untersucht. Die aus der TPO, der TPD und der Physisorption resultierenden Ergebnisse sind in Abbildung 5.13 dargestellt.

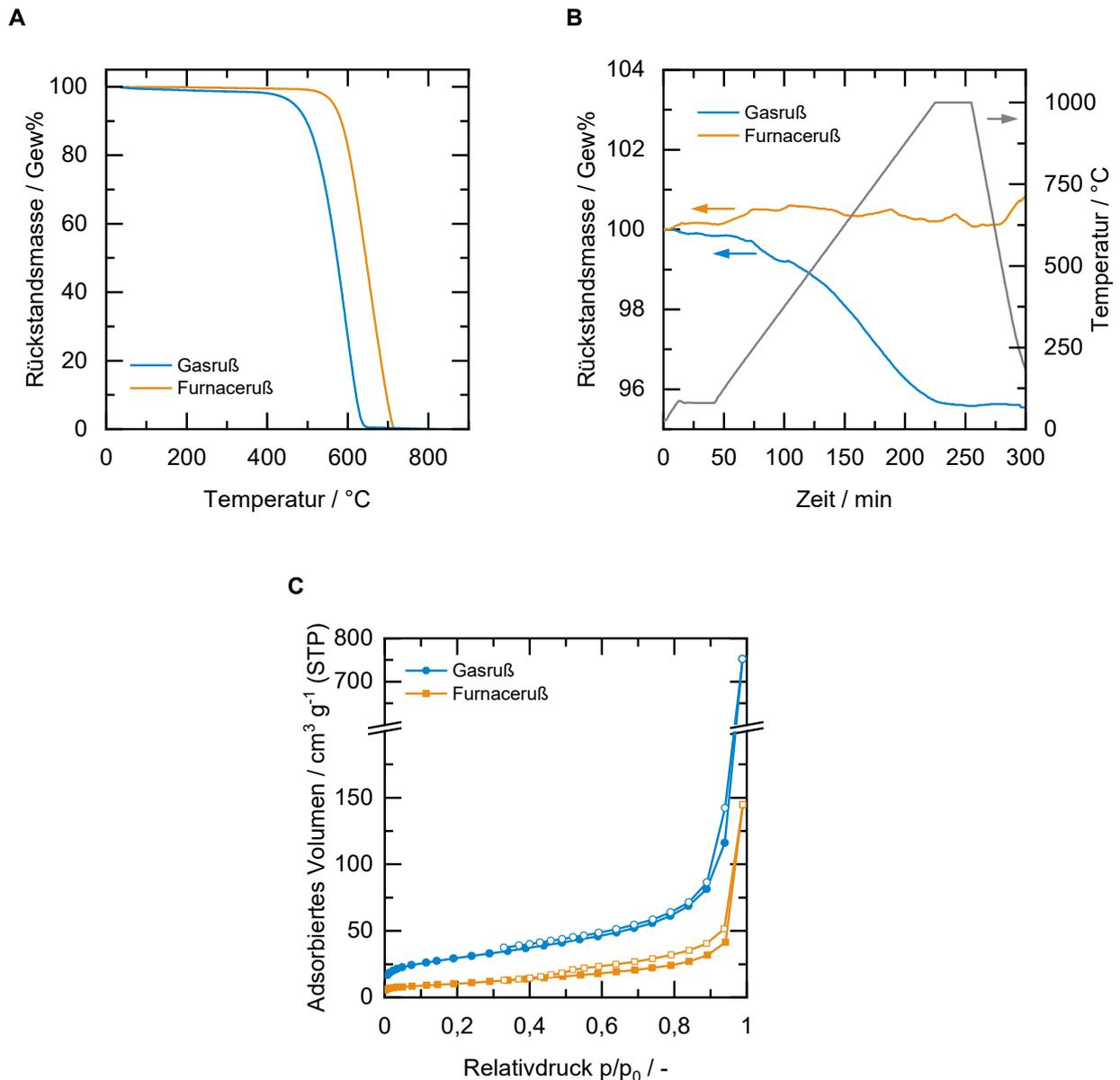


Abbildung 5.13: Ergebnisse der materialanalytischen Untersuchungen des Furnacerußes im Vergleich zum Gasruß. **A** Rückstandsmassen während der TPO aufgetragen gegen die Temperatur. **B** Rückstandsmassen und Temperaturverlauf während der TPD-MS-Messung. **C** Stickstoff-Physiptionsisothermen.

Anhand der TPO (Abbildung 5.13 A) wird ersichtlich, dass ein Kohlenstoffmaterial vorliegt, welches bei thermischer Behandlung bis 1000 °C und der Anwesenheit von Sauerstoff ohne signifikante Mengen an Asche verbrennt. Die Onset-Temperatur des Furnacerußes ist höher als die des Gasrußes (450 °C) und beträgt 575 °C. Damit zeigt der Furnaceruß eine höhere Oxidationsstabilität als der Gasruß.

Basierend auf den mittels Rückstandsmassen der TPD-MS bestimmten flüchtigen Bestandteilen (Abbildung 5.13 B) können für den Furnaceruß keine flüchtige Bestandteile ermittelt werden, während für den Gasruß 4,5 Gew.-% beobachtet werden können. Aufgrund dieser Ergebnisse und der unterschiedlichen Herstellprozesse kann geschlossen werden, dass der Gasruß einen größeren Anteil an Sauerstoffgruppen als der Furnaceruß aufweist.

Anhand der Physisorptionsergebnisse (Abbildung 5.13 C) kann geschlossen werden, dass ein zu vernachlässigender Anteil an Mikroporen vorliegt. Dies beruht auf der Beobachtung, dass nahezu kein Volumen im Bereich kleiner Relativdrücke adsorbiert wird. Des Weiteren ist keine Sättigung bei hohen Relativdrücken festzustellen. Dies deutet auf eine externe Oberfläche hin. Die berechnete spezifische Oberfläche beträgt für dieses Material $37 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und ist damit kleiner als die des Gasrußes ($105 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). In Abbildung 5.14 ist die prozentuale Zusammensetzung der PAK-Beladung des Gas- und des Furnacerußes dargestellt.

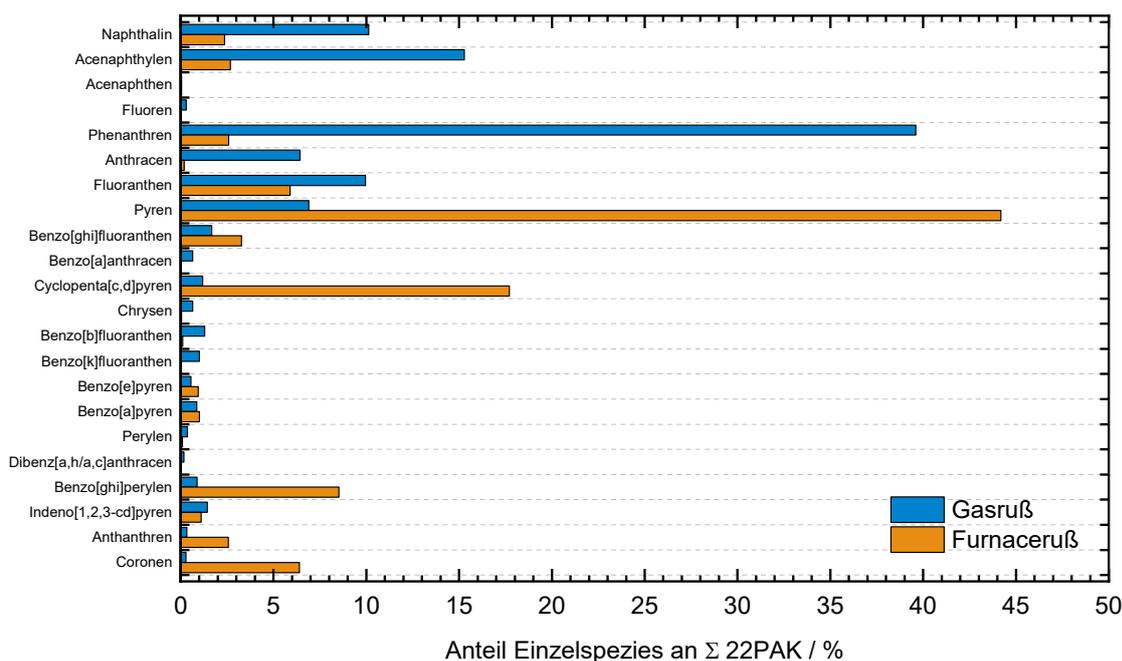


Abbildung 5.14: Prozentuale Zusammensetzung der PAK-Beladung des Gas- und des Furnacerußes. Die Beladung an 22 PAK beträgt für den Gasruß 2125 ppm und für den Furnaceruß 258 ppm.

Die Gesamtbeladung der 22 PAK ist für den Furnaceruß mit 258 ppm geringer als die des Gasrußes (2125 ppm). Außerdem ist zu erkennen, dass sich das Beladungsmuster des Furnacerußes von dem des Gasrußes unterscheidet. Während auf dem Gasruß Phenanthren der PAK mit dem größten Anteil an der Gesamtbeladung ist, wird der Hauptteil der Gesamtbeladung auf dem Furnaceruß von Pyren ausgemacht. Weiterhin ist zu beobachten, dass der Anteil an PAK mit höherem Molekulargewicht auf dem Furnaceruß größer ist als für den Gasruß. Spezies wie Cyclo[c,d]pyren, Benzo[ghi]perylen und Coronen machen für den Furnaceruß jeweils über 5 % der Gesamtbeladung aus, während ihr Anteil an der Gesamtbeladung des Gasrußes jeweils weniger als 2 % beträgt. Mögliche Ursachen für diese Unterschiede sind die verschiedenen Herstellverfahren und damit verbunden eventuell voneinander abweichende Rohstoffquellen oder die Länge der Zeit, in der die Ruße erhöhten Temperaturen ausgesetzt sind. Beispielsweise könnte für den Furnaceruß ein erdölbasiertes Rußöl verwendet worden

sein, während der Gasruß beispielsweise aus einem Steinkohlenteerdestillat hergestellt worden sein könnte. Diese können sich in ihrer Zusammensetzung unterscheiden und daher zu unterschiedlichen Beladungsmustern führen.

Wird der Furnaceruß bei 250 °C und 300 bar und 350 °C und demselben Druck extrahiert, sind die in Abbildung 5.15 dargestellten Ergebnisse für die sieben repräsentativen PAK zu beobachten. Die Ergebnisse aller untersuchten PAK sind im Anhang in Abbildung A8 dargestellt.

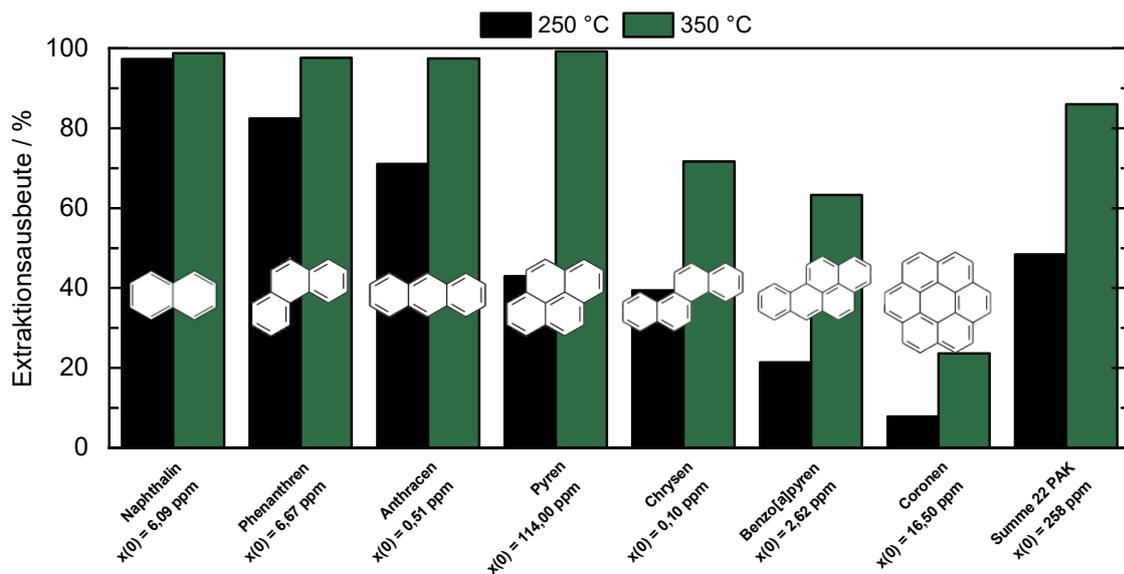


Abbildung 5.15: Extraktionsausbeuten der repräsentativen PAK nach einer Temperaturvariation für den Furnaceruß. $p = 300 \text{ bar}$, $t = 4 \text{ h}$, $m(\text{CO}_2) m(\text{CB})^{-1} = 120 \text{ kg kg}^{-1}$, $m(\text{CB}) = 5 \text{ g}$.

Bei einem Vergleich der beiden Extraktionstemperaturen kann beobachtet werden, dass eine höhere Extraktionstemperatur, ähnlich wie beim Gasruß (Abbildung 5.5) zu größeren Extraktionsausbeuten der PAK führt. Während der Unterschied bei Naphthalin aufgrund der bei 250 °C bereits nahezu vollständigen Extraktion am geringsten ist, ist für Pyren der größte Unterschied von mehr als 50 % zu beobachten.

Werden diese Ergebnisse gegen die Siedepunkte aller analysierten PAK aufgetragen und mit einer Gasruß-Extraktion unter gleichen experimentellen Bedingungen verglichen, wird die in Abbildung 5.16 dargestellte Auftragung erhalten. Eine Spezies, welche gut für einen Vergleich der beiden Industrieruße geeignet ist, ist Pyren. Dieses weist für beide Materialien eine ähnliche Ausgangsbeladung von 146 ppm für den Gasruß und 114 ppm für den Furnaceruß auf.

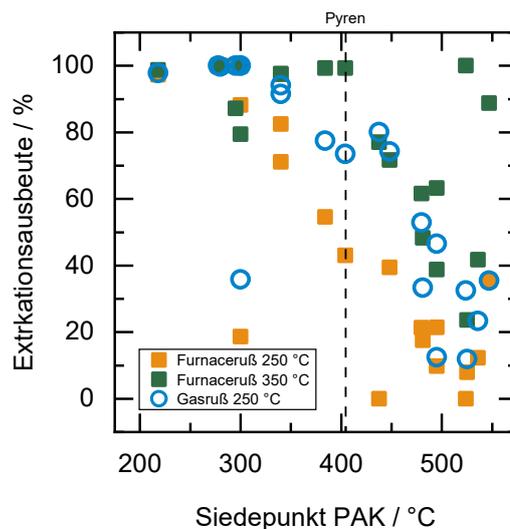


Abbildung 5.16: Vergleich der Extraktionsausbeuten aller untersuchten PAK für den Furnaceruß und den Gasruß aufgetragen gegen den korrespondierenden PAK-Siedepunkt. $p = 300 \text{ bar}$, $m(\text{CO}_2) m(\text{CB})^{-1} = 120 \text{ kg kg}^{-1}$.

Bei einem Vergleich der Extraktionen des Furnacerußes bei 250 °C und 350 °C ist zu beobachten, dass ab einer PAK-Siedetemperatur von etwa 325 °C höhere Extraktionsausbeuten bei 350 °C erreicht werden. Wird die Extraktion des Furnacerußes bei 250 °C mit der des Gasrußes bei den gleichen experimentellen Bedingungen verglichen, wird ersichtlich, dass die Extraktionsausbeuten für nahezu alle analysierten PAK für den Gasruß höher sind. Beim Vergleich der Ausbeuten für Pyren ist für den Furnaceruß eine Abreicherung um 43 % zu beobachten, während sie für den Gasruß 74 % beträgt. Aufgrund der ähnlichen Ausgangsbeladung wird angenommen, dass der Unterschied in der Extraktionsausbeute nicht allein auf die Beladung zurückzuführen ist. Eine Möglichkeit, die voneinander abweichenden Ausbeuten zu erklären, sind die unterschiedlichen Materialeigenschaften der beiden Industrieruße. Alle experimentell ermittelten Ergebnisse sowie einige Herstellerangaben für beide Rußtypen sind in Tabelle 5.1 aufgelistet.

Tabelle 5.1: Vom Hersteller angegebene und experimentell ermittelte Materialeigenschaften des Gas- und des Furnacerußes.

Rußtyp	Herstellerangabe		Experimentell ermittelt				
	Primärpartikelgröße /nm	OAN / ml 100g ⁻¹	Flüchtige Bestandteile / Gew.-%	Beladung 22 PAK / ppm	Beladung Pyren / ppm	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Onset TPO / °C
Gas	25	115	4,5	2125	146	105	450
Furnace	51	96	0,0	258	114	37	575

Neben der bereits diskutierten niedrigeren Onset-Temperatur, dem höheren Anteil flüchtiger Bestandteile und der höheren BET-Oberfläche für den Gasruß gibt es weitere Unterschiede zwischen den beiden Materialien. Die beiden Industrieruße unterscheiden sich in ihrer durchschnittlichen

Primärpartikelgröße und der Ölabsorptionszahl und damit in der Struktur. Der Gasruß weist eine durchschnittliche Primärpartikelgröße von 25 nm und eine Ölabsorptionszahl von 115 ml (100 g)⁻¹ auf und hat damit eine kleinere Primärpartikelgröße und eine höhere Struktur als der Furnaceruß (51 nm und 96 ml (100 g)⁻¹). Zwei Hypothesen können aufgestellt werden, mit der sich die unterschiedlichen Ausbeuten für Pyren erklären lassen.

Die erste Hypothese basiert darauf, dass für den Furnaceruß aufgrund der geringeren BET-Oberfläche weniger Fläche zur Interaktion mit dem überkritischen CO₂ zur Verfügung steht als für den Gasruß. Dies könnte dazu führen, dass die Extraktion der PAK vom Gasruß insgesamt schneller ablaufen kann als für den Furnaceruß. Dies wäre eine mögliche Erklärung für die höheren Extraktionsausbeuten für den Gasruß.

Die zweite Hypothese beruht auf unterschiedlich starker Wechselwirkung des Pyrens mit dem jeweiligen Industrieruß. Aufgrund der höheren Ausbeute, die für den Gasruß beobachtet wurde, kann angenommen werden, dass die Wechselwirkung des Pyrens mit dem Gasruß schwächer ist als mit dem Furnaceruß. Eine Erklärung dafür wäre die aufgrund der größeren Anzahl an Sauerstoffgruppen auf der Oberfläche höhere Polarität. Es ist möglich, dass das vergleichsweise unpolare Pyren schlechter mit diesen Gruppen wechselwirken kann als mit einer Kohlenstoffoberfläche ohne Sauerstoffatome. Basierend auf den Studien von COUGHLIN *et al.* und MAHAJAN *et al.* kann diese Hypothese unterstützt werden. Es wird beobachtet, dass Sauerstoffoberflächengruppen das π -System des Kohlenstoffes derart verändern, dass die Dispersionswechselwirkung zwischen dem π -System des Feststoffes und dem aromatischer Substanzen wie PAK vermindert wird.^[93,96]

Eine andere Möglichkeit, mit der unterschiedlich starke Wechselwirkungen erklärt werden könnten, ist eine unterschiedliche Kohlenstoffmikrostruktur. Einen Hinweis darauf, dass der Gasruß aus einem Kohlenstoff mit geringerem Anteil an graphitischen Strukturen besteht als der Furnaceruß, geben die TPO-Experimente. Die Onset-Temperatur der Verbrennung des Gasrußes beträgt über 100 °C weniger als die der Verbrennung des Furnacerußes. Eine höhere Onset-Temperatur kann darauf hindeuten, dass eine höhere Oxidationsstabilität des Kohlenstoffmaterials vorliegt, welche auf einen höhere strukturelle Ordnung zurückgeführt werden kann. Eine mögliche Erklärung bieten die Unterschiede in den Herstellprozessen.

Einen weiteren Erklärungsansatz bieten die unterschiedlichen Primärpartikelgrößen. Wird angenommen, dass der Primärpartikelkern für beide Industrieruße in etwa gleich groß ist und der Größenunterschied hauptsächlich durch die Anzahl an angelagerten Kohlenstoffschichten zustande kommt, kann davon ausgegangen werden, dass der Anteil an Kohlenstoff mit höherer Ordnung für größere Primärpartikel größer ist. Dies beruht auf den Theorien zur Anordnung der Kohlenstoffschichten in einem Primärpartikel. Der Partikelkern wird dabei als weniger geordnet beschrieben als das Partikeläußere. Des Weiteren wird davon ausgegangen, dass je weiter die Kohlenstoffschichten vom Partikelinneren entfernt sind, desto regelmäßiger angeordnet sind sie. Dies wäre eine weitere

Möglichkeit, mit der sich erklären ließe, warum davon ausgegangen werden kann, dass der Furnaceruß mit der größeren Primärpartikelgröße eine höhere strukturelle Ordnung aufweist als der Gasruß. Eine höhere strukturelle Ordnung geht bei Kohlenstoffen mit einem ausgeprägteren π -Elektronensystem einher. Basierend auf der Annahme, dass die Dispersionswechselwirkung zwischen den π -Elektronensystemen der Industrierußoberfläche und der jeweiligen PAK maßgeblich die Stärke der Interaktion von PAK und Industrieruß beeinflusst, kann angenommen werden, dass die Wechselwirkung mit einem Material mit höherer struktureller Ordnung stärker ist als mit einem Material niedrigerer struktureller Ordnung. Hiermit könnte die für den Gasruß höhere Extraktionsausbeute von Pyren erklärt werden.

5.3.2 Oxidierte Industrieruße

Der Herstellung von Industrierußen nachgeschaltete Oxidationsverfahren führen nicht nur zu Veränderung der Materialeigenschaften, sondern auch zu einer Veränderung der Beladung an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie der Bildung von substituierten PAK wie beispielsweise Nitro-PAK. Die Extraktion dieser oxidierten Industrieruße und der darauf vorliegenden PAK und Nitro-PAK mit überkritischem CO_2 gilt es im Folgenden zu untersuchen.

Zunächst wird untersucht, wie sich die Materialeigenschaften der beiden bisher untersuchten Industrieruße durch eine Oxidation mit nitrosen Gasen verändern. Anhand der in Tabelle 5.2 aufgelisteten Eigenschaften ist zu erkennen, dass sich durch die oxidative Behandlung physikalische Eigenschaften wie Primärpartikelgröße oder Struktur (OAN) nicht oder nur geringfügig verändern. Die chemischen Eigenschaften der Materialien werden hingegen durch die Oxidation beeinflusst. So wird ersichtlich, dass sich der pH-Wert der jeweiligen Industrierußdispersionen durch die Behandlung verändert.

Tabelle 5.2: Herstellerangaben zu den untersuchten oxidierten Industrierußen im Vergleich mit den zugehörigen Ausgangsmaterialien .

	Durchschnittliche Primärpartikelgröße / nm	OAN / ml (100 g) ⁻¹	pH-Wert
Gasruß	25	115	4,5
Furnaceruß	51	104	9,0
Oxidierter Gasruß	25	115	3,0
Oxidierter Furnaceruß	51	100	3,3

Neben dem Vergleich anhand der Herstellerangaben werden die Industrieruße mittels TPO, TPD-MS und Physisorption untersucht und verglichen. Die daraus resultierenden Ergebnisse sind im Vergleich zu den jeweils unbehandelten Industrierußen in Abbildung 5.17 dargestellt. Für die TPD-MS Ergebnisse sind dabei die basierend auf den Rückstandsmassen berechneten Massen an flüchtigen Bestandteilen aufgetragen, da für den Furnaceruß und den oxidierten Furnaceruß keine signifikanten Mengen an H_2O , CO_2 oder CO mittels MS im Heliumstrom gemessen werden konnten.

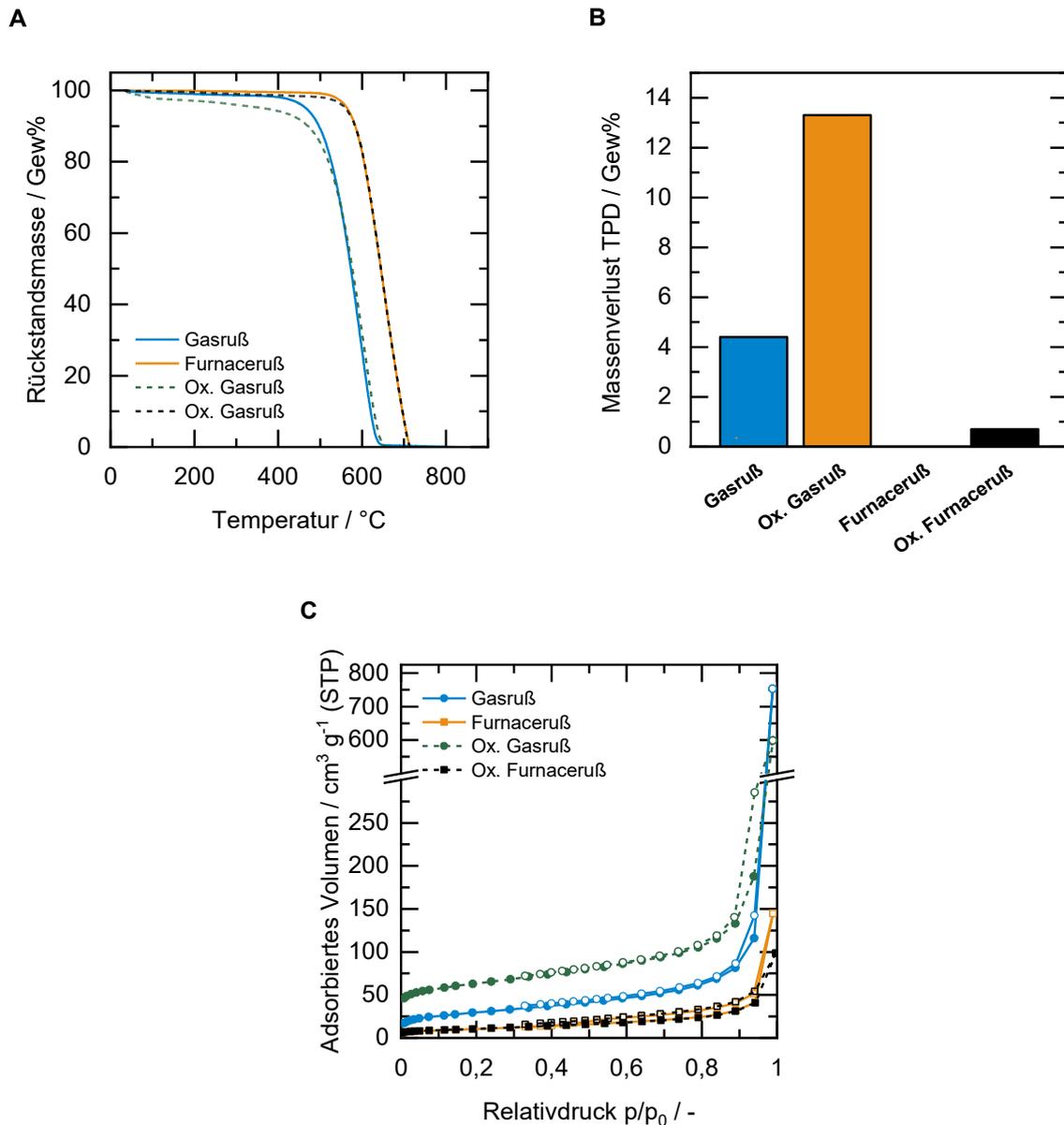


Abbildung 5.17: Ergebnisse der materialanalytischen Untersuchungen der oxidierten Industrieruße im Vergleich zu deren Ausgangsmaterialien. **A** Rückstandsmassen während der TPO aufgetragen gegen die Temperatur. **B** Volumenkonzentrationen von H₂O, CO₂ und CO im Heliumstrom, aufgenommen während der TPD. **C** Stickstoff-Sorptionsisothermen.

Anhand der Untersuchungen mittels TPO (Abbildung 5.17 A) wird ersichtlich, dass für den oxidierten Gasruß ab etwa 100 °C ein stetiger, vergleichsweise geringer Massenverlust stattfindet. Dieser Massenverlust ist auf eine Desorption der Sauerstoffgruppen von der Oberfläche des oxidierten Gasrußes zurückzuführen und ist für den Furnaceruß in einem geringeren Ausmaß zu beobachten. Des Weiteren kann beobachtet werden, dass sich der Onset der Verbrennungsreaktion der beiden Industrieruße in geringem Maße verändert. Für den oxidierten Gasruß lässt sich ein Onset von 480 °C ermitteln, während er für den oxidierten Furnaceruß 578 °C beträgt. Im Vergleich zu deren nicht oxidierten Ausgangsmaterialien bedeutet das eine Erhöhung des Onset um 30 °C für den Gasruß, während für den Furnaceruß keine maßgebliche Erhöhung beobachtet werden kann (3 °C).

Bei Bewertung der TPD-MS Experimente (Abbildung 5.17 B) wird deutlich, dass sich der Anteil an desorbierbaren Oberflächengruppen für die beiden Industrieruße nach der Oxidation erhöht hat. Für den Gasruß ist anhand des Massenverlustes ein Anstieg von 4,4 Gew.-% auf 13,3 Gew.-% zu beobachten. Für den Furnaceruß ist eine deutlich geringere Erhöhung des Anteils an flüchtigen Komponenten zu beobachten (0 Gew.-% auf 0,6 Gew.-%).

Werden die Industrieruße mittels Stickstoff-Physisorption (Abbildung 5.17 C) untersucht, wird ersichtlich, dass der oxidierte Gasruß eine im Vergleich zum Ausgangsmaterial höhere Aufnahme an Stickstoff im Bereich niedriger Relativdrücke aufweist. Dies deutet auf einen höheren Anteil an Mikroporen im Material hin, welcher durch eine Teiloxidation des vorliegenden Materials verursacht worden sein kann. Des Weiteren ist für diesen Industrieruß, ähnlich wie bei dem dazugehörigen Ausgangsruß, aufgrund des nicht vorhandenen Plateaus bei hohen Relativdrücken ein erhöhter Anteil an externer Oberfläche zu erwarten. Nach der Oxidation ist für den Gasruß, der ursprünglich eine BET-Oberfläche von $105 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ aufwies, eine Oberfläche von $228 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ festzustellen.

Bei Betrachtung der Isothermen des Furnacerußes und des oxidierten Furnacerußes lässt sich festhalten, dass nahezu identische Isothermen vorliegen. Dies spiegelt sich auch in der BET-Oberfläche wider, die bei beiden Materialien $37 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ beträgt. Anhand der Physisorption und der TPO kann die Hypothese aufgestellt werden, dass bei der Oxidation des Gasrußes eine Verbrennung weniger oxidationstabiler Bereiche des Kohlenstoffs stattgefunden hat. Dies wird durch den höheren Onset in der TPO und dem höheren Anteil an Mikroporosität unterstützt. Für den Furnaceruß können diese Veränderungen nicht beobachtet werden. Anhand der drei Untersuchungsmethoden kann ermittelt werden, dass sich der Gasruß bei Oxidation mit nitrosen Gasen stärker verändert als der Furnaceruß. Dies gilt allerdings nur unter der Annahme, dass die Prozessparameter für die Oxidation der beiden Industrieruße ähnlich gewählt wurden.

Durch die Behandlung mit nitrosen Gasen reagiert ein Teil der PAK, die sich auf den Ausgangsrußen befinden, zu Nitro-PAK. Diese Moleküle weisen an einer oder mehreren Stellen Nitro-Gruppen auf. Sie werden nach der in Kapitel 4.6.2 vorgestellten Methode analysiert. Die Beladung der acht untersuchten Nitro-PAK auf den beiden oxidierten Industrierußen ist in Abbildung 5.18 dargestellt.

Neben der Umwandlung der PAK zu Nitro-PAK ist es möglich, dass sich Aromaten ausbilden, die andere funktionelle Gruppen aufweisen. Da eine oxidative Atmosphäre vorliegt, erscheint es wahrscheinlich, dass insbesondere mit Sauerstoffgruppen substituierte PAK, sogenannte Oxy-PAK, entstehen können.^[152]

Die Umwandlung der PAK in verwandte Spezies ist ein Erklärungsansatz, mit dem die Verringerung der Beladung der 22 PAK begründet werden kann. Für den Gasruß wird nach der Oxidation eine Verringerung der PAK-Beladung von 2125 ppm auf 15,1 ppm beobachtet, während die Beladung des Furnacerußes von 258 ppm auf weniger als 1 ppm reduziert wird. Zusätzlich zur Verringerung der PAK-Beladung durch Umwandlung in substituierte PAK ist außerdem davon auszugehen, dass ein Teil der PAK von dem jeweiligen Industrieruß durch Desorption entfernt wird. Dies lässt sich darauf

zurückführen, dass die Oxidation der Industrieruße mit nitrosen Gasen, wie in Kapitel 2.4.1 erläutert, bei Temperaturen zwischen 150 °C und 300 °C durchgeführt wird.^[3,8] In den vorherigen Kapiteln wurde bereits diskutiert, dass erhöhte Temperaturen sowohl im Inertgasstrom als auch bei Behandlung mit anderen Oxidationsmitteln wie Luft zu einer Entfernung von PAK von Industrierußen führen können.

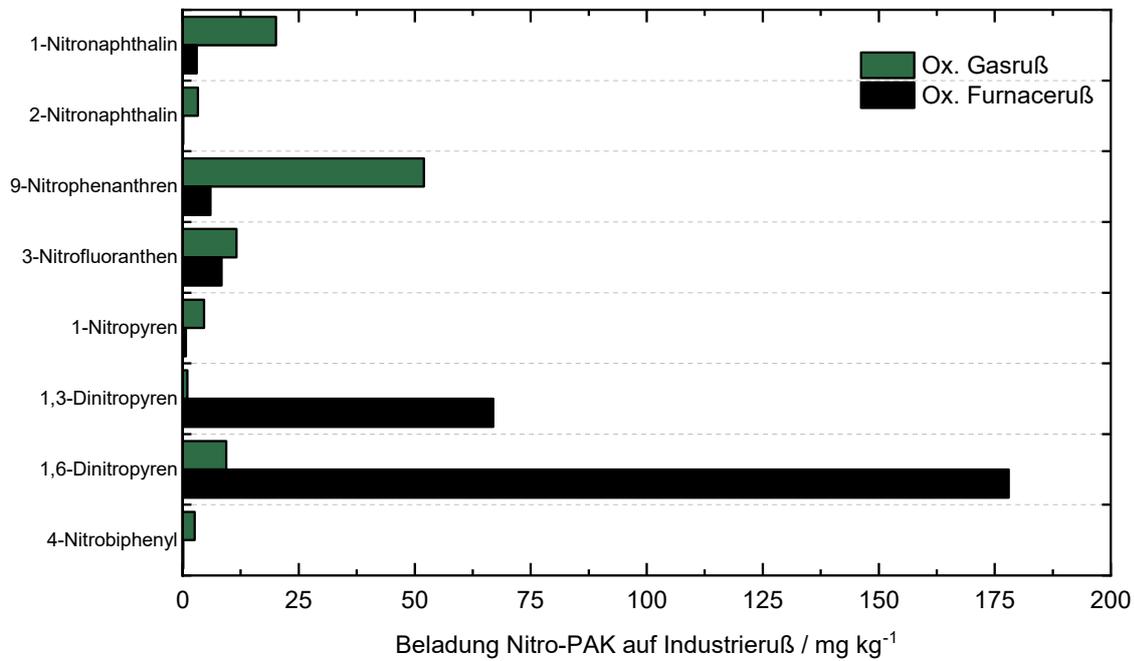


Abbildung 5.18: Beladung der acht Nitro-PAK auf den oxidierten Industrierußen.

Der Gasruß weist nach der Oxidation mit nitrosen Gasen eine Beladung an acht Nitro-PAK von 105 ppm auf, während der oxidierte Furnaceruß eine Beladung von 263 ppm bezogen auf die Nitro-PAK aufweist. Anhand der Beladungsverteilung der Nitro-PAK auf den beiden oxidierten Industrierußen wird ersichtlich, dass die jeweilige PAK-Hauptkomponente der Urruße als Hauptkomponente der Nitro-PAK auf den oxidierten Materialien zu finden ist. Für den Gasruß ist die Komponente mit dem höchsten Anteil an der PAK-Beladung Phenanthren. Für den oxidierten Gasruß ist dementsprechend 9-Nitrophenanthren mit einem Anteil von etwa 50 % die wichtigste Spezies der acht untersuchten Nitro-PAK. Ähnlich verhält es sich für den Furnaceruß, für den Pyren die Spezies mit dem höchsten Anteil ist. Durch die Oxidation wird dieses in 1-Nitropyren, 1,3-Dinitropyren und 1,6-Dinitropyren umgewandelt. Sie machen mehr als 90 % der quantifizierten Nitro-PAK des oxidierten Furnacerußes aus.

Die Aufreinigung mittels SFE wurde für die beiden oxidierten Industrieruße untersucht. Für den oxidierten Gasruß werden im Folgenden die Extraktionsausbeuten der 22 PAK und der 8 Nitro-PAK jeweils im Vergleich mit den Ergebnissen der Aufreinigung mittels thermischer Behandlung diskutiert. Die Ergebnisse der Aufreinigung der 7 repräsentativen PAK und der gesamten PAK-Beladung von dem oxidierten Gasruß mittels thermischer Behandlung bei 250 °C und 500 °C sowie mittels SFE bei 250 °C

sind in Abbildung 5.19 dargestellt. Die Ausbeuten aller untersuchten PAK sind im Anhang in Abbildung A9 dargestellt. Neben diesen Experimenten wurden außerdem eine thermische Behandlung und eine SFE bei 150 °C durchgeführt. Beide führten allerdings nicht zu einer Verringerung der Beladung an 22 PAK und sind daher nicht in der Abbildung gezeigt.

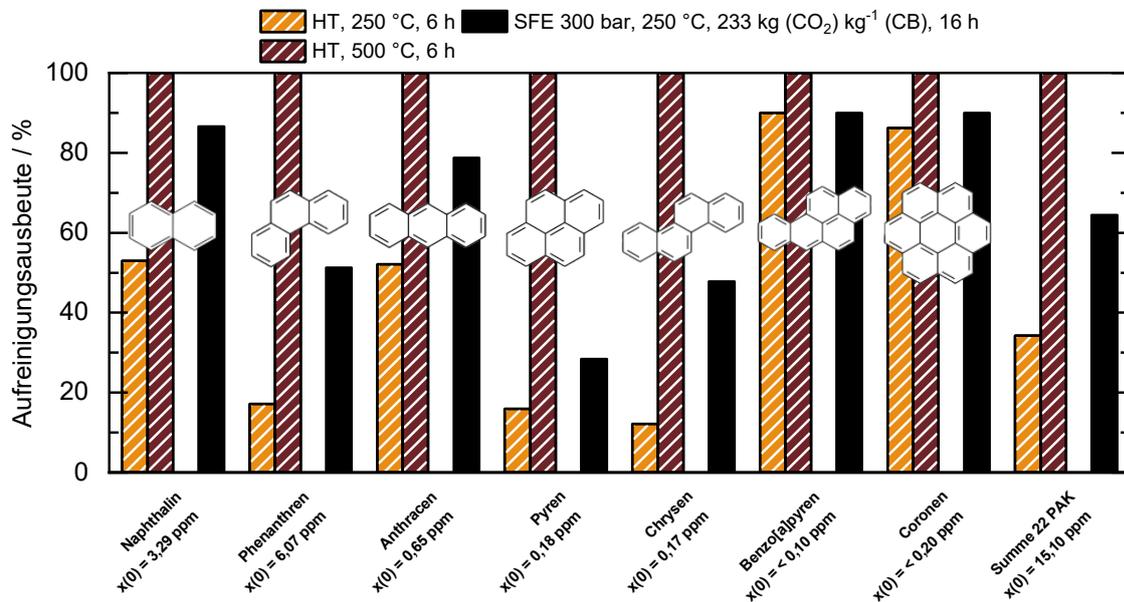


Abbildung 5.19: Aufreinigungsausbeuten der repräsentativen PAK nach verschiedenen HT und SFE-Experimenten für den oxidierten Gasruß.

Anhand dieser Ergebnisse wird ersichtlich, dass eine Abreicherung der 22 PAK von dem oxidierten Gasruß sowohl mittels thermischer Behandlung als auch mittels SFE bei 250 °C und höheren Temperaturen möglich ist. Im Vergleich führt die SFE bei 250 °C zu besseren Aufreinigungsergebnissen als die thermische Behandlung bei der gleichen Temperatur. Dies entspricht den Schlussfolgerungen für ähnliche Versuche für den nicht oxidierten Gasruß (Kapitel 5.2.3). Eine thermische Behandlung bei 500 °C führt zu einer vollständigen Abreicherung aller analysierten PAK.

In Abbildung 5.20 sind die Ergebnisse für die Aufreinigung der acht Nitro-PAK der in Abbildung 5.19 für die PAK diskutierten Experimente dargestellt. Für die SFE und die thermische Behandlung bei 150 °C ist im Gegensatz zu den PAK eine Abreicherung der Nitro-PAK festzustellen.

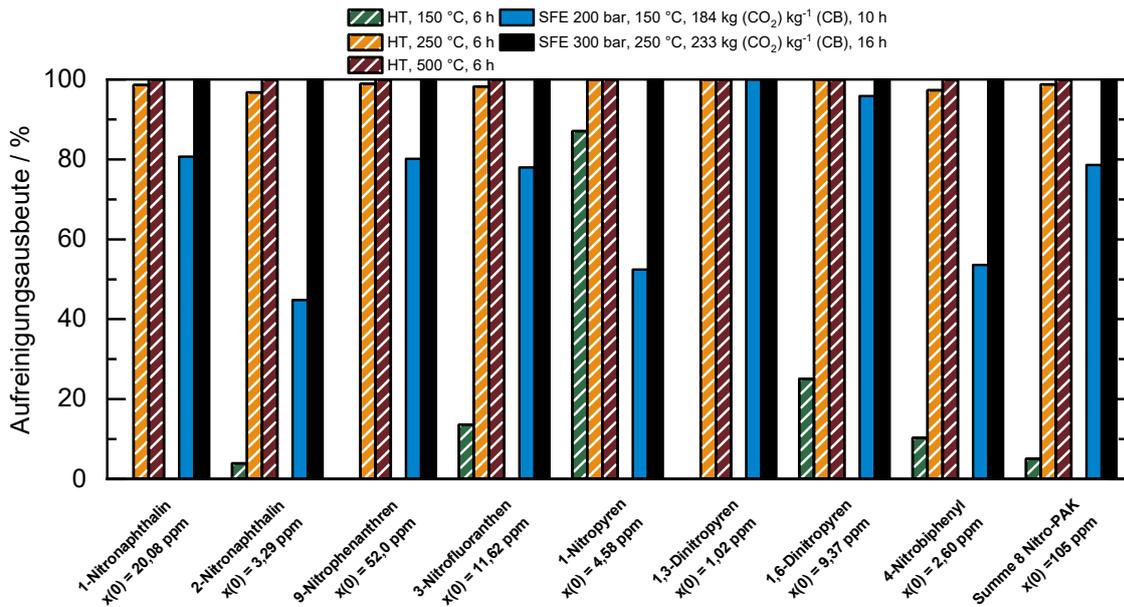


Abbildung 5.20: Aufreinigungsausbeuten der Nitro-PAK nach verschiedenen HT und SFE-Experimenten für den oxidierten Gasruß.

Bei der Evaluation der Ergebnisse der Abreicherung der Nitro-PAK von dem oxidierten Gasruß lässt sich feststellen, dass bei einer Temperatur von 150 °C bereits eine Aufreinigung des Industrierußes zu beobachten ist. Während bei thermischer Behandlung bei 150 °C eine Abreicherung von 5 % festgestellt werden kann, wird bei einer SFE bei der gleichen Temperatur bereits eine Aufreinigung von 78 % beobachtet. Es gilt folglich, dass die Abreicherung der Kontaminanten mittels SFE bei diesen Temperaturen zu besseren Ergebnissen führt als die thermische Behandlung. Dies entspricht außerdem den Beobachtungen für den nicht oxidierten Gasruß. Der Unterschied zwischen SFE und HT ist bei einer Temperatur von 250 °C nicht mehr zu beobachten. Sowohl die thermische Behandlung bei 250 °C als auch die SFE bei derselben Temperatur führen zu einer nahezu vollständigen Abreicherung der acht untersuchten Nitro-PAK. Dies gilt ebenso für die thermische Behandlung bei 500 °C.

Für den oxidierten Furnaceruß hat aufgrund der niedrigen Ausgangsbeladung an 22 PAK ($x(0) < 1$ ppm) keine weitere Abreicherung dieser Spezies stattgefunden. Aus diesem Grund wird nur die Abreicherung der 8 Nitro-PAK mittels der Extraktion mit überkritischem CO₂ diskutiert. Das Ergebnis dieses Versuches ist in Abbildung 5.21 dargestellt.

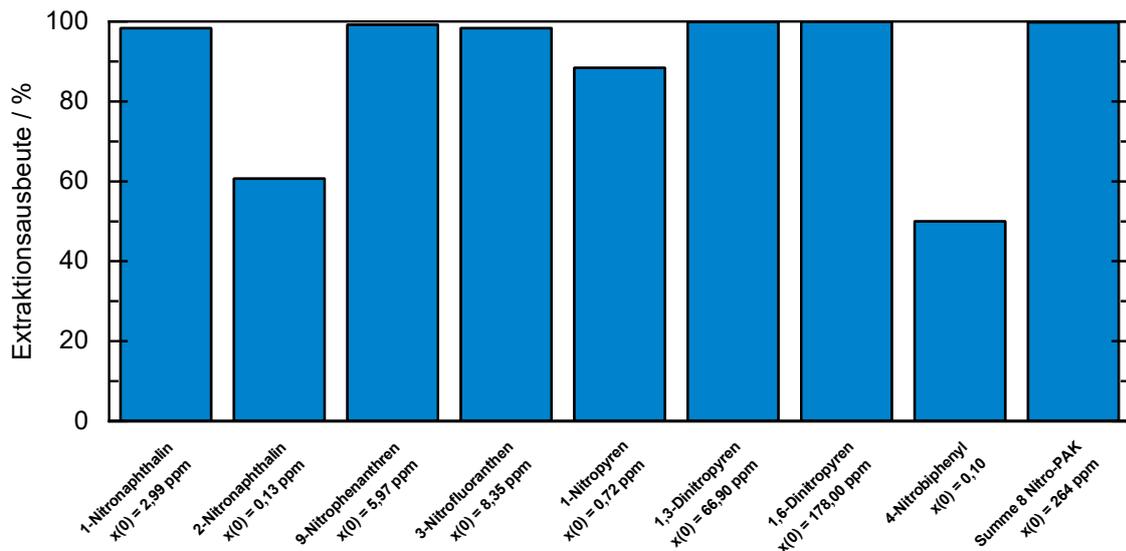


Abbildung 5.21: Extraktionsausbeuten der Nitro-PAK für den oxidierten Furnaceruß. $p = 300 \text{ bar}$, $T = 250 \text{ °C}$, $t = 4 \text{ h}$, $m(\text{CO}_2) m(\text{CB})^{-1} = 120 \text{ kg kg}^{-1}$, $m(\text{CB}) = 5 \text{ g}$.

Anhand der vorliegenden Ergebnisse wird ersichtlich, dass bezogen auf die Summe der 8 Nitro-PAK eine nahezu vollständige Abreicherung während der SFE des oxidierten Furnacerußes stattfindet. Die Extraktionsausbeuten für 2-Nitronaphthalin und 4-Nitrobiphenyl, die mit etwa 50 % niedrig erscheinen, tragen aufgrund ihrer niedrigen Ausgangsbeladung ($< 0,5 \text{ ppm}$) nur in geringem Maße zur Gesamtausbeute bei. Ihre Abreicherung kann mittels der angewandten Analysemethode nicht genauer quantifiziert werden. Der Wert der Beladung beider Spezies ist nach der Extraktion unter der Nachweisgrenze.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass eine Abreicherung von Nitro-PAK sowohl von dem untersuchten oxidierten Gasruß als auch von dem oxidierten Furnaceruß mittels thermischer Behandlung und mittels SFE möglich ist. Da die Methode zur Analyse keine Nitro-PAK erfasst, die ein höheres Molekulargewicht aufweisen als Pyrenderivate, kann kein vollständiger Vergleich mit der Extraktion der nicht substituierten PAK erfolgen. Wird die Extraktion von Phenanthren und Pyren von den beiden nicht oxidierten Industrierußes mit der Extraktion der zugehörigen Nitro-Derivate von den oxidierten Materialien verglichen, kann ermittelt werden, ob sich die Extraktion von Nitro-PAK anders verhält als die von nicht substituierten PAK.

Für den Gasruß lässt sich für eine Extraktion bei 300 bar und 250 °C beobachten (genaue Bedingungen siehe: Abbildung 5.5 A), dass die Extraktion von Phenanthren zu 98 % und die von Pyren zu 93 % vollständig ist. Die Abreicherung der zugehörigen Nitro-Derivate von dem oxidierten Gasruß führt unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen hingegen zu Extraktionsausbeuten die höher als 99 % sind. Aufgrund der bereits relativ hohen Extraktionsausbeuten für den Gasruß kann anhand dieses Vergleiches nur ein geringer Unterschied zwischen den Extraktionen der PAK und der Nitro-PAK von

dem Gasruß und dem oxidierten Gasruß festgestellt werden. Hierbei ist allerdings anzumerken, dass die Beladungen des Phenanthrens und des Pyrens auf dem Gasruß deutlich höher sind als die jeweiligen Beladungen der Nitro-Derivate auf dem oxidierten Gasruß.

Bei der gleichen Gegenüberstellung des Furnacerußes und des zugehörigen oxidierten Materials ergeben sich größere Unterschiede. Wiederum werden für die Gegenüberstellung vergleichbare experimentelle Bedingungen gewählt. Während bei der Extraktion von Phenanthren und Pyren von dem Furnaceruß Ausbeuten von 83 % und 43 % erreicht werden, können bei der SFE der zugehörigen Nitro-Derivate von dem oxidierten Furnaceruß Ausbeuten > 99 % beobachtet werden. Hierbei sind die Beladungen der PAK auf dem Urruß und der Nitro-PAK auf dem oxidierten Industrieruß vergleichbar. Basierend auf diesen Ergebnissen kann festgehalten werden, dass die Extraktion der Nitro-PAK zu besseren Extraktionsergebnissen führt als die der zugehörigen nicht substituierten PAK.

Zur Erklärung dieser Beobachtung müssen die Unterschiede zwischen den PAK und den Nitro-PAK betrachtet werden. In Kapitel 5.2.2 konnte ein Zusammenhang zwischen dem Siedepunkt der PAK und der Extraktionsausbeute hergestellt werden. Vereinfacht konnte geschlossen werden, dass die Extraktionsausbeute mit sinkender Siedetemperatur steigt. Während Pyren bei 404 °C siedet, besitzen 1,3-Dinitropyren und 1,6-Dinitropyren Siedepunkte von 494 °C und 515 °C.^[153] Trotz der höheren Siedetemperatur lassen sie sich besser von dem oxidierten Furnaceruß extrahieren als Pyren von dem zugehörigen Urruß. Die für die PAK gültige Beobachtung scheint nicht für die Extraktion von Nitro-PAK gültig zu sein. Anhand der materialanalytischen Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass durch die Behandlung mit nitrosen Gasen nur eine geringe Veränderung der Materialeigenschaften des Furnacerußes stattfindet. Aus diesem Grund wird angenommen, dass dies nicht der Grund für die bessere Extrahierbarkeit der Nitro-PAK ist.

Ein weiterer Unterschied zwischen PAK und Nitro-PAK liegt in deren Polarität. Die Nitro-substituierten Spezies weisen aufgrund ihrer funktionellen Gruppen eine höhere Polarität auf als die nicht substituierten PAK. Dies könnte auf der einen Seite zu einer Verringerung der Löslichkeit im unpolaren überkritischen CO₂ führen. Auf der anderen Seite könnte dadurch die Stärke der Wechselwirkung zwischen den Kontaminanten und der Feststoffoberfläche verändert werden. Die Ergebnisse der TPD-MS bestätigen, dass der oxidierte Furnaceruß trotz der Oxidation nur einen geringen Anteil an polaren, sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen aufweist. Aus diesem Grund kann eine mögliche Erklärung für die bessere Extraktion der Nitro-PAK die schwächere Wechselwirkung mit der Oberfläche des oxidierten Furnacerußes im Vergleich zu nicht substituierten PAK von dem nicht oxidierten Furnaceruß sein. Diese schwächere Wechselwirkung könnte auf dem negativen induktiven Effekt der Nitro-Gruppen basieren. Sie senken die Elektronendichte des aromatischen Systems und könnten somit die von COUGHLIN und EZRA beschriebene Dispersionswechselwirkung zwischen den π -Elektronensystemen des Feststoffes und des Nitro-PAK im Vergleich zu einem unsubstituierten PAK schwächen.^[93]

5.4 Untersuchung der Eigenschaften des oxidierten Gasrußes nach der Aufreinigung

Es gilt zu untersuchen, ob sich Industrieruße durch die Aufreinigungsmethoden der SFE und der thermischen Behandlung verändern. Dazu wird der oxidierte Gasruß, der den höchsten Sauerstoffanteil aller untersuchten Industrieruße aufweist, nach der SFE beziehungsweise der thermischen Behandlung mittels TPO, TPD-MS und Physisorption (Abbildung 5.22) untersucht.

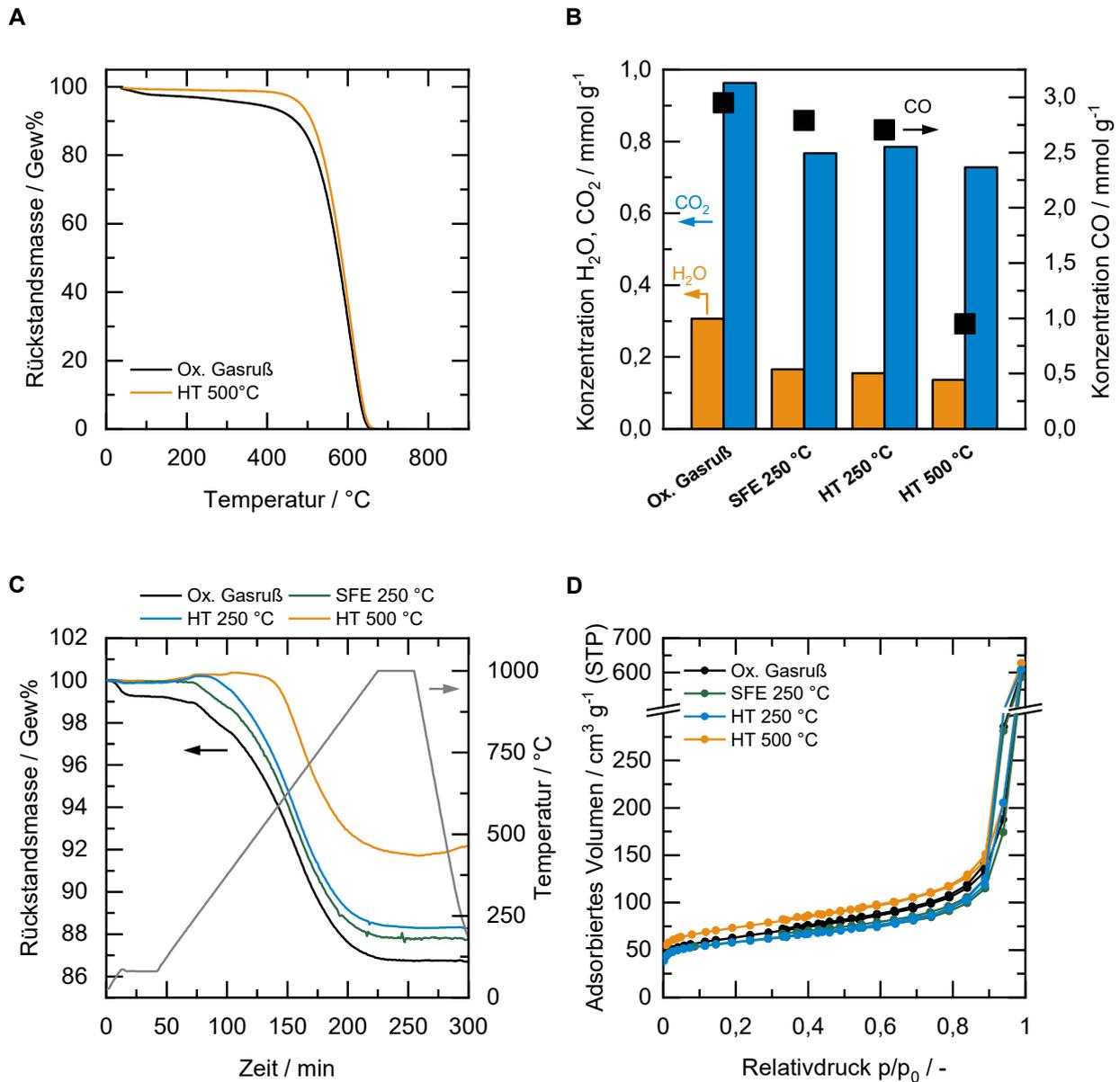


Abbildung 5.22: Ergebnisse der materialanalytischen Untersuchungen des oxidierten Gasrußes nach thermischer Behandlung beziehungsweise SFE. **A** Rückstandsmasse des oxidierten Gasrußes und des bei 500 °C thermisch behandelten oxidierten Gasrußes während der TPO aufgetragen gegen die Temperatur. **B** Summierte Konzentrationen von H₂O, CO₂ und CO im Heliumstrom, aufgenommen während der TPD des unbehandelten oxidierten Gasrußes und der behandelten Materialien. **C** Rückstandsmassen und Temperaturverlauf während der TPD-MS-Messung. **D** Stickstoff-Sorptionsisothermen der behandelten oxidierten Gasruße im Vergleich zum Ausgangsmaterial.

Anhand der Ergebnisse der TPO-Experimente (Abbildung 5.22 A) für den unbehandelten oxidierten Gasruß im Vergleich mit dem bei 500 °C thermisch behandelten Industrieruß wird ersichtlich, dass die durch die Desorption der Oberflächengruppen verursachte Massenabnahme im Bereich zwischen 150 °C und 400 °C für das behandelte Material nicht zu beobachten ist. Dies ist ein Hinweis darauf, dass durch diese Behandlung ein wesentlicher Anteil der Oberflächengruppen entfernt wird. Weitere Unterschiede sind nicht zu beobachten, da der Onset der Verbrennungsreaktion nach wie vor bei 480 °C liegt.

Die Annahme, dass ein signifikanter Anteil der Oberflächengruppen bei Behandlung bei 500 °C entfernt wird, lässt sich mittels der TPD-MS Experimente (Abbildung 5.22 B) bestätigen. Bei thermischer Behandlung bei 250 °C sowie bei Extraktion mit überkritischem CO₂ bei 250 °C sind nur geringe Veränderungen der Gesamtmengen an desorbiertem Wasser, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid zu beobachten. Das Material, das bei 500 °C thermisch behandelt wurde, weist hingegen einen deutlich geringeren Wert für die desorbierte Menge an Kohlenmonoxid auf, während die Werte für Wasser und Kohlendioxid nahezu gleich bleiben. Ähnliche Ergebnisse lassen sich anhand der Rückstandsmassen beobachten. Das Ausgangsmaterial verliert während der TPD-MS 13,2 Gew.-%, während das bei 250 °C thermisch behandelte Material 11,7 Gew.-% und das bei der gleichen Temperatur einer SFE unterzogene Material 12,25 Gew.-% verliert. Das bei 500 °C behandelte Material weist hingegen einen Gewichtsverlust von 8,2 Gew.-% auf. Anhand dieser Daten kann festgehalten werden, dass sich die Oberflächenfunktionalisierung des oxidierten Gasrußes bei thermischer Behandlung bei 250 °C und bei einer SFE bei 250 °C nur in geringem Maße verändert. Nach einer thermischen Behandlung bei 500 °C wird hingegen ein signifikanter Anteil der Oberflächenfunktionalisierung entfernt.

Werden die Ergebnisse der Physisorptionsmessungen (Abbildung 5.22 C) des oxidierten Gasrußes nach thermischer Behandlung bei 250 °C und 500 °C und nach SFE bei 250 °C mit dem nicht behandelten Material verglichen, wird deutlich, dass keine beziehungsweise nur geringere Veränderungen in der Textur des Materials zu beobachten sind. Dieser optische Eindruck wird durch die berechneten BET-Oberflächen bestätigt. Für das Ausgangsmaterial beträgt diese 228 m² g⁻¹, für das bei 250 °C thermisch behandelte Material 210 m² g⁻¹, für das Material nach der SFE bei 250 °C 217 m² g⁻¹ und für das bei 500 °C thermisch behandelte 269 m² g⁻¹. Die im Vergleich größte Veränderung der Oberfläche lässt sich für die Behandlung bei 500 °C beobachten. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass sich das Material bei diesen Temperaturen im Vergleich zum Ausgangsmaterial, dem oxidierten Gasruß, verändert.

Sowohl die thermische Behandlung bei 250 °C als auch die SFE bei der gleichen Temperatur wurde mehrmals durchgeführt, um größere Mengen an Probenmaterial zu generieren. Diese Mengen wurden benötigt, um anwendungstechnische Untersuchungen durchzuführen. Die gereinigten Materialien wurden in Kooperation mit Orion Engineered Carbons in zwei exemplarischen Lacksystemen auf ihre koloristischen Eigenschaften untersucht. Dabei handelte es sich um ein wasserbasiertes und ein lösungsmittelbasiertes Lacksystem. Zusätzlich dazu wurden der Trocknungsverlust bei 125 °C (1 h)

sowie der Anteil der flüchtigen Bestandteile durch Glühen der getrockneten Probe für 7 min bei 950 °C durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Experimente sind Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Tabelle 5.3: Ergebnisse der anwendungstechnischen Untersuchungen des oxidierten Gasrußes nach SFE und HT.

	Trocknungs- verlust 125 °C / Gew.-%	Flüchtige Bestandteile 950 °C / Gew.-%	Schwarzzahl M_Y Wasser- basiert	Unterton dM Wasser- basiert	Schwarzzahl M_Y Lösungsmittel- basiert	Unterton dM Lösungsmittel- basiert
Laborreferenz Ox. Gasruß unbehandelt	4,4	13,9	235	-2,1	249	0,7
Ox. Gasruß nach HT bei 250 °C	3,1	12,6	236	-1,2	250	1,3
Ox. Gasruß nach SFE bei 250 °C	1,2	11,6	241	-3,0	251	-0,7

Anhand der Untersuchungen zur Bestimmung des Trocknungsverlustes und der flüchtigen Bestandteile wird ersichtlich, dass beide Werte für die behandelten Materialien kleiner sind als für den unbehandelten oxidierten Gasruß. Basierend auf diesen Ergebnissen kann davon ausgegangen werden, dass ein geringer Anteil der Oberflächengruppen von den behandelten Rußen entfernt wurde. Dies würde mit den Ergebnissen der TPD-MS übereinstimmen (Abbildung 5.22 B).

Zur Einordnung der Ergebnisse der koloristischen Untersuchungen lässt sich festhalten, dass der oxidierte Gasruß ein Industrieruß des Typs RCG (*Regular Colour Gas*) ist, da die Schwarzzahl zwischen 240 und 260 liegt. Das bedeutet dieses Material weist im Vergleich zu anderen Gasrußen eine niedrigere Schwarzzahl auf. Gasruße mit höheren Schwarzzahlen werden als MCG (*Medium Colour Gas*) oder HCG (*High Colour Gas*) bezeichnet. Des Weiteren kann der Unterton der untersuchten Lacke als vergleichsweise neutral bezeichnet werden, da alle Werte nahe am Wert 0 liegen.^[154]

Die Ergebnisse für die Schwarzzahl und für den Unterton bestätigen die Resultate der anderen Untersuchungsmethoden. Für den oxidierten Gasruß konnten nach den Aufreinigungsverfahren der SFE und der thermischen Behandlung, beide durchgeführt bei 250 °C, keine signifikanten Veränderungen ermittelt werden. Da der oxidierte Gasruß der Industrieruß mit dem höchsten Anteil an sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen unter den untersuchten Materialien ist, kann angenommen werden, dass materialanalytische Untersuchungen und Anwendungstests ähnlich behandelter Industrieruße in vergleichbaren Trends resultieren.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass sowohl die Aufreinigung mittels SFE als auch die thermische Behandlung, jeweils bei 250 °C, eine nahezu vollständige Abreicherung der 8 untersuchten Nitro-PAK zur Folge haben. Anhand des oxidierten Gasrußes konnte gezeigt werden, dass beide Behandlungsmethoden bei diesen Messungen keinen negativen Einfluss auf die Anwendbarkeit des

Materials haben. Somit könnten beide Methoden in Betracht gezogen werden, um oxidierte Industrieruße von Nitro-PAK zu reinigen. Werden zusätzlich die Ergebnisse aus Kapitel 5.2.3 in Betracht gezogen, wird aber ersichtlich, dass die Aufreinigung der nicht substituierten PAK bei gleicher Temperatur mittels SFE bessere Ergebnisse liefert als die thermische Behandlung. Je nachdem welcher Industrieruß von welchen PAK beziehungsweise PAK-Derivaten aufzureinigen ist, könnte auf die unterschiedlichen Verfahren zurückgegriffen werden.

5.5 Vergleich zu Pilotversuchen

Nachdem die Eignung der SFE zur Aufreinigung von Industrierußen von PAK und Nitro-PAK mittels Experimenten im Labormaßstab anhand unterschiedlicher Industrieruße gezeigt werden konnte, wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht, ob sich dieses Konzept auf einen größeren Maßstab übertragen lässt. Dazu wurden Versuche in einer Anlage durchgeführt, mit der es möglich ist, etwa 5 L an Extraktionsgut zu untersuchen. Dies entspricht etwa dem 60-fachen Volumen des Hochdruckrohres, welches bei den Versuchen im Labormaßstab verwendet wurde. Da dieses im Gegensatz zum Extraktor in der Pilotanlage nicht komplett gefüllt werden konnte, ist es möglich die 150-fache Masse an Industrieruß in der Pilotanlage zu untersuchen. Es wurden etwa 1500 g Industrieruß in zwei Experimenten untersucht, während in der Laboranlage maximal 10 g verwendet wurden. Bei dem verwendeten Industrieruß handelt es sich um den Gasruß, welcher in Kapitel 5.1.3 als Modellmaterial untersucht wurde. Die gewählten Versuchsparameter für die Experimente in der Pilotanlage basieren auf den Ergebnissen der in Kapitel 5.1.3 diskutierten Untersuchungen. In Abbildung 5.23 ist ein Vergleich zwischen zwei Versuchen gezeigt, die bei vergleichsweise niedrigen Extraktionstemperaturen durchgeführt wurden. Die Extraktionsausbeuten aller untersuchten PAK ist gegen die zugehörige Siedetemperatur aufgetragen. Die Temperatur in der Laboranlage betrug 75 °C, während in der Pilotanlage eine Temperatur von 100 °C gewählt wurde.

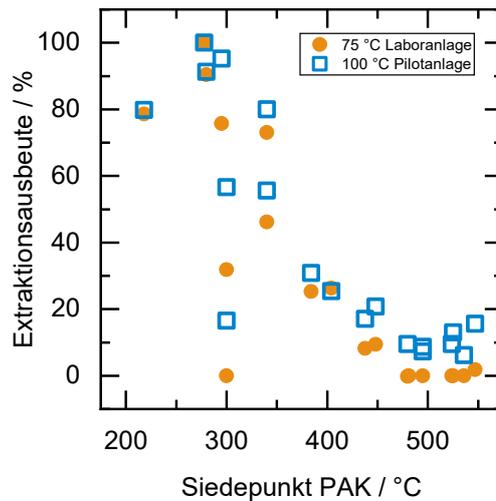


Abbildung 5.23: Vergleich der Extraktionsausbeuten aller untersuchten PAK aufgetragen gegen den korrespondierenden PAK-Siedepunkt nach Experimenten im Labor- und Pilotmaßstab bei niedrigen Temperaturen. Laboranlage: $p = 300 \text{ bar}$, $t = 16 \text{ h}$, $m(\text{CO}_2) m(\text{CB})^{-1} = 230 \text{ kg kg}^{-1}$, $m(\text{CB}) = 10 \text{ g}$. Pilotanlage: $p = 460 \text{ bar}$, $t = 2 \text{ h}$, $m(\text{CO}_2) m(\text{CB})^{-1} = 60 \text{ kg kg}^{-1}$, $m(\text{CB}) = 1593 \text{ g}$.

Anhand des Vergleiches der Extraktionen bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen wird ersichtlich, dass ein ähnlicher Trend zu beobachten ist. Die höher siedenden PAK werden bei den gewählten Temperaturen kaum beziehungsweise gar nicht extrahiert. Obwohl sich die übrigen Versuchsparameter unterscheiden, scheint diese Beobachtung für beide Experimente gültig zu sein.

Werden Versuche bei höheren Temperaturen und damit verbunden höheren Extraktionsausbeuten miteinander verglichen, ergeben sich die in Abbildung 5.24 dargestellten Ergebnisse. Diese werden durch Abbildung A10 im Anhang ergänzt. Der Vergleich wird zwischen zwei Versuchen in der Laboranlage und einem in der Pilotanlage durchgeführt. Für die beiden Versuche in der Laboranlage wurden unterschiedliche Massen und Versuchszeiten gewählt, während Druck, Temperatur und CO_2 -Masse pro Masse Industrieruß vergleichbar sind. Für den Versuch im Pilotmaßstab wurde die für die Anlage höchstmögliche Temperatur von 230 °C gewählt, um die Versuche so vergleichbar wie möglich zu gestalten. Der Druck von 460 bar ist ein für die Pilotanlage üblicher Betriebsdruck. Basierend auf den in Kapitel 5.2.1 dargestellten Ergebnissen wird angenommen, dass der Druck bei dem zu extrahierenden Material und den vergleichsweise hohen Temperaturen nur unwesentlich zu besseren oder schlechteren Ergebnissen führt. Die Extraktionszeit und die Masse an CO_2 pro Masse Industrieruß wurde so gewählt, dass sie mit den anderen beiden Experimenten verglichen werden können. Da für die unterschiedlichen Experimente nicht die gleiche Charge des Gasrußes verwendet wurde, bezieht sich die Angabe der Anfangsbeladung $x(0)$ in der Abbildung auf den Mittelwert der beiden Chargen. Die Berechnung der Extraktionsausbeuten erfolgt basierend auf der Anfangsbeladung des zugehörigen Ausgangsmaterials.

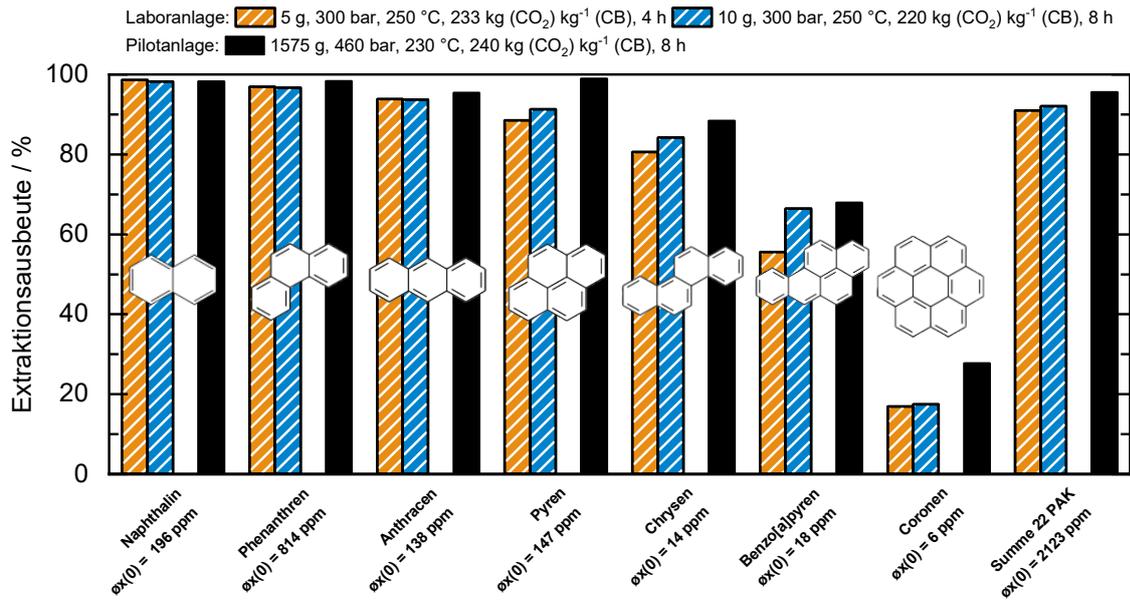


Abbildung 5.24: Vergleich der aus Versuchen im Labor- und Pilotmaßstab erhaltenen Extraktionsausbeuten der repräsentativen PAK nach der SFE mit dem Gasruß.

Basierend auf dem Vergleich der Extraktionsergebnisse für die Versuche im Labor- und im Pilotmaßstab kann geschlossen werden, dass das Verfahren der Extraktion von PAK von Industrierußen mit überkritischem CO₂ auch in größerem Maßstab erfolgreich angewendet werden kann. Die Ergebnisse aus der Laboranlage sind übertragbar auf einen Pilotmaßstab, da bei ähnlichen Bedingungen vergleichbare Extraktionsausbeuten, auch für die unterschiedlichen Spezies, zu beobachten sind. Anhand dieser Ergebnisse kann festgehalten werden, dass das vorgestellte Verfahren eine Möglichkeit bietet, PAK in einem technischen Maßstab von Industrierußen zu entfernen. Ausgehend von den in Kapitel 5.3.2 diskutierten Ergebnissen ist davon auszugehen, dass das Verfahren auch für Nitro-PAK angewendet werden könnte, da in diesem Kapitel geschlossen wurde, dass die Extraktion der untersuchten Nitro-PAK vergleichbare oder höhere Extraktionsausbeuten liefert.

6 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Extraktion von PAK mit überkritischem CO₂ von Industrierußen. Dazu wurde zunächst eine Anlage konzipiert und konstruiert, mit der Extraktionen bei Drücken bis 400 bar und 400 °C durchgeführt werden konnten. Für orientierende Untersuchungen sowie für eine darauf folgende Variation der Extraktionsparameter wurde ein Modellmaterial ausgewählt. Bei diesem handelte es sich um einen Industrieruß, der nach dem Degussa-Gasruß-Verfahren hergestellt wurde. Dieses Material wurde basierend auf seiner vergleichsweise hohen PAK-Beladung ausgewählt, anhand derer es möglich sein sollte, Unterschiede in den einzelnen Extraktionsversuchen einfacher erkennbar zu machen. Das Modellmaterial wurde im ersten Schritt materialanalytisch untersucht. Des Weiteren wurde in den orientierenden Untersuchungen ermittelt, ob es möglich ist, von dem Gasruß extrahierte PAK in einem der Extraktion nachgeschalteten Absorber zu sammeln. Die erhaltenen Lösungen wurden mittels UV-Vis Spektroskopie analysiert und es konnte bestätigt werden, dass PAK mittels Extraktion mit überkritischem CO₂ von Industrierußen entfernt werden können. Auf der Grundlage dieser qualitativen Untersuchungen war es außerdem möglich, einen ersten Extraktionsverlauf zu erhalten, der Aufschluss über den zeitlichen Fortschritt einer Extraktion geben kann.

Da anhand dieser Messungen allerdings keine quantitativen Informationen erhalten werden konnten, wurde ein alternativer analytischer Ansatz zur Evaluierung der weiteren Experimente gewählt. Die Industrieruße wurden nach der Aufreinigung mittels Soxhlet-Extraktion von den restlichen PAK befreit und jeweils mit dem zugehörigen Ausgangsmaterial verglichen. Die PAK des erhaltenen Extraktes wurden mittels GC-MS quantifiziert.

Nach der Etablierung der analytischen Methode wurde der Einfluss unterschiedlicher Parameter auf die Extraktion untersucht. Zunächst wurden Druck (100 bar bis 300 bar) und Temperatur (75 °C bis 250 °C) der Extraktion variiert und es wurde ermittelt, welche Parameter vorteilhaft für eine hohe Extraktionsausbeute sind. Sowohl höhere Drücke als auch höhere Temperaturen hatten einen positiven Einfluss auf die Ausbeuten. Für höhere Drücke war dieser Einfluss insbesondere bei der niedrigeren der beiden untersuchten Temperaturen (150 °C) von signifikantem Vorteil. Die Erhöhung der Temperatur führte trotz der Erniedrigung der Dichte des überkritischen CO₂ zu deutlich höheren Extraktionsausbeuten. Insbesondere für PAK mit höherem Molekulargewicht ($\geq 250 \text{ g mol}^{-1}$) waren hohe Temperaturen ($\geq 150 \text{ °C}$) für deren Extraktion notwendig.

Bei einem Vergleich der Extraktion mit überkritischem CO₂ mit der Aufreinigung durch thermische Behandlung konnte ermittelt werden, dass die SFE bei den gleichen Temperaturen zu höheren Ausbeuten führt. Dabei wurde beobachtet, dass die Vorteile der SFE bei niedrigeren Temperaturen größer sind als bei erhöhten Temperaturen. Bei 150 °C und 300 bar wurde eine Steigerung der Ausbeute von mehr als 200 % beobachtet, während bei 250 °C eine Steigerung von etwa 40 % vorlag.

Des Weiteren wurde eine Variation des Volumenstroms beziehungsweise der Extraktionszeit durchgeführt. Es wurde ersichtlich, dass einige der untersuchten Spezies ein voneinander abweichendes Verhalten aufweisen.

Für beispielsweise Pyren wird deutlich, dass eine Erhöhung der Masse an CO₂ pro Masse an Industrieruß ausreichend für eine Erhöhung der Ausbeute ist. Bei Benzo[a]pyren reicht eine Erhöhung der CO₂-Menge allein nicht aus. Für höhere Extraktionsausbeuten müssten längere Extraktionszeiten gewählt werden. Diese Spezies sind zwei Beispiele der untersuchten PAK, die den Grenzfällen der chromatographischen Retention und der Kinetik der Desorption als limitierende Faktoren zugeordnet werden können.

Zum Abschluss der Untersuchungen am Modellmaterial wurde zum einen der Einfluss des An- und Abfahrverhaltens eines Extraktionsexperimentes und zum anderen eine veränderte Startbeladung betrachtet. Es konnte beobachtet werden, dass zu Beginn einer Extraktion bei 250 °C und 300 bar bereits ein großer Anteil (50 %) der PAK von dem Gasruß entfernt wird. Bei der Variation der Startbeladung wird ein Anteil der PAK durch thermische Behandlung von dem Material entfernt und dieses im Anschluss mittels SFE behandelt. Anhand der resultierenden Ergebnisse wird ersichtlich, dass der zu Beginn einer Extraktion entfernte Anteil an PAK nicht zwingend durch den erstmaligen Kontakt mit unbeladenem überkritischem CO₂ verursacht wird. Basierend darauf wird vermutet, dass ein Teil der PAK leichter von dem Industrieruß zu entfernen ist als der Rest.

Neben den Untersuchungen am Gasruß wurde überprüft, ob sich die erhaltenen Erkenntnisse auf andere Industrieruße übertragen lassen. Dazu wurde ein Furnaceruß sowie die mittels nitrosen Gasen oxidierten Folgeprodukte des Furnace- und des Gasrußes mit überkritischem CO₂ behandelt. Für die beiden mit nitrosen Gasen behandelten Materialien wurde zusätzlich zur Aufreinigung von PAK auch die von Nitro-PAK evaluiert. Es konnte beobachtet werden, dass die SFE für den Furnaceruß im Vergleich zum Gasruß geringere Ausbeuten liefert. Dies kann mit einer stärkeren Wechselwirkung der PAK mit dem Furnaceruß zusammenhängen, die unter anderem auf die weniger polare Oberfläche dieses Materials im Vergleich zum Gasruß zurückgeführt werden könnte. Des Weiteren wurde beobachtet, dass die Extraktion der untersuchten Nitro-PAK von den oxidierten Materialien für 250 °C und 300 bar in einer vollständigen Aufreinigung resultiert.

Anhand des oxidierten Gasrußes wurde außerdem ermittelt, dass nach verschiedenen Aufreinigungsprozessen bei 250 °C keine wesentliche Veränderung der materialanalytischen und der koloristischen Eigenschaften festgestellt werden kann. Dementsprechend könnte der aufgereinigte Industrieruß in seiner etablierten Art und Weise als Pigment eingesetzt werden.

Zum Abschluss dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich das vorgestellte Konzept der Extraktion von PAK mit überkritischem CO₂ von Industrierußen auf einen Prozess mit einer größeren Skala (150-fache Menge an Industrieruß) umsetzen lässt. Basierend auf Experimenten bei vergleichbaren Bedingungen konnte für den Gasruß bestätigt werden, dass sich Ergebnisse vom Labor- auf den Pilotmaßstab übertragen lassen.

Literaturverzeichnis

1. International Carbon Black Association. What is Carbon Black — ICBA. Available online: <https://www.carbon-black.org/new-page-2> (accessed on 15 June, 2022).
2. Voll, M.; Kleinschmit, P. Carbon, 6. Carbon Black. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2000.
3. Donnet, J.-B. Carbon Black: Science and Technology, Second Edition, 2nd ed; CRC Press LLC: Boca Raton, 1993.
4. Ferch, H. Pigmentrusse; Vincentz: Hannover, 1995.
5. ASTM International. Standard Classification System for Carbon Blacks Used in Rubber Products, (D1765 - 16).
6. McDonald, G.C.; Hess, W.M. Carbon Black Morphology in Rubber. *Rubber Chemistry and Technology* **1977**, (50), 842–862.
7. Kuhn, J. Industrieruße — Nanostruktur nach Maß. *Physik in Unserer Zeit* **1992**, 23(2), 84–89.
8. Degussa. Process for Treating Carbon Black by Oxidation, 1962, (GB895,990A).
9. Kühner, G.; Dittrich, G. Untersuchungen zum Furnaceruß-Prozeß an einem Modellreaktor. *Chemie Ingenieur Technik* **1972**, 44(11), 717–722.
10. Kloepfer, H., Hupe, R., Backe, H. Herstellung von aktivem Gasruß, 1942, (DE724740).
11. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), 2009.
12. Jiang, H.; Gelhaus, S.L.; Mangal, D.; Harvey, R.G.; Blair, I.A.; Penning, T.M. Metabolism of benzoapyrene in human bronchoalveolar H358 cells using liquid chromatography-mass spectrometry. *Chemical research in toxicology* **2007**, (20), 1331–1341.
13. U.S. Food & Drug Administration. U.S. Food & Drug Administration 178.3297 INDIRECT FOOD ADDITIVES: ADJUVANTS, PRODUCTION AIDS, AND SANITIZERS Colorants for polymers, 2022. Available online: <https://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm> (accessed on 15 June, 2022).
14. Hawthorne, S.B.; Miller, D.J. Direct Comparison of Soxhlet and Low- and High-Temperature Supercritical CO₂ Extraction Efficiencies of Organics from Environmental Solids. *Analytical Chemistry* **1994**, (66), 4005–4012.
15. Portet-Koltalo, F.; Oukebdane, K.; Dionnet, F.; Desbène, P.L. Optimisation of supercritical fluid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitrated derivatives adsorbed on highly sorptive diesel particulate matter. *Analytica Chimica Acta* **2009**, (651), 48–56.
16. Janda, V.; Bartle, K.D.; Clifford, A.A. Review - Supercritical fluid extraction in environmental analysis. *Journal of Chromatography* **1993**, (642), 283–299.

-
17. Bøwadt, S.; Hawthorne, S.B. Supercritical fluid extraction in environmental analysis. *Journal of Chromatography A* **1995**, (703), 549–571.
 18. Alegbeleye, O.O.; Opeolu, B.O.; Jackson, V.A. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Critical Review of Environmental Occurrence and Bioremediation. *Environmental Management* **2017**, (60), 758–783.
 19. Sojinu, O.S.; Sonibare, O.O.; Zeng, E.Y. Concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of a mangrove forest affected by forest fire. *Toxicological & Environmental Chemistry* **2011**, (93), 450–461.
 20. Hardonnière, K.; Saunier, E.; Lemarié, A.; Fernier, M.; Gallais, I.; Héliès-Toussaint, C.; Mograbi, B.; Antonio, S.; Bénit, P.; Rustin, P.; *et al.* The environmental carcinogen benzo[a]pyrene induces a Warburg-like metabolic reprogramming dependent on NHE1 and associated with cell survival. *Scientific Reports* **2016**, 6, 30776.
 21. U.S. Environmental Protection Agency. Toxicological Review of Benzo[a]pyrene. *U.S. Environmental Protection Agency's (EPA's) Integrated Risk Information System (IRIS) program* **2017**.
 22. Hawthorne, S.B.; Miller, D.J. Extraction and recovery of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental solids using supercritical fluids. *Analytical Chemistry* **1987**, (59), 1705–1708.
 23. Burford, M.D.; Hawthorne, S.B.; Miller, D.J. Extraction rates of spiked versus native PAHs from heterogeneous environmental samples using supercritical fluid extraction and sonication in methylene chloride. *Analytical Chemistry* **1993**, (65), 1497–1505.
 24. Hawthorne, S.B.; Langenfeld, J.J.; Miller, D.J.; Burford, M.D. Comparison of supercritical chlorodifluoromethane, nitrous oxide, and carbon dioxide for the extraction of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Analytical Chemistry* **1992**, (64), 1614–1622.
 25. Cerniglia, C.E. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Biodegradation* **1992**, (3), 351–368.
 26. Wania, F. and Mackay, D. Tracking the Distribution of Persistent Organic Pollutants. *Environmental Science and Technology* **1996**, (30).
 27. Wild, S.R.; Jones, K.C. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: A preliminary source inventory and budget. *Environmental Pollution* **1995**, (88), 91–108.
 28. Zhang, Y.; Tao, S. Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004. *Atmospheric Environment* **2009**, (43), 812–819.
 29. Baek, S. O., Field, R. A., Goldstone, M. E., Kirk, P. W. Lester, Perry, R. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, fate and behavior. *Water, Air, and Soil Pollution* **1991**, (60), 279–300.

-
30. Skupinska, K. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Physicochemical Properties, Environmental Appearance and Impact on Living Organisms. *Acta Poloniae Pharmaceutica - Drug Research* **2004**, (61), 233–240.
 31. Maliszewska-Kordybach, B. Sources, Concentrations, Fate and Effects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Environment Part A: PAHs in Air. *Polish Journal of Environmental Studies* **1999**, (8), 131–136.
 32. Lundstedt, S. Analysis of PAHs and their transformation products in contaminated soil and remedial process. Dissertation: Umea, Sweden.
 33. Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV). GESTIS-Stoffdatenbank. Available online: <https://gestis.dguv.de/search>.
 34. Sigma-Aldrich. Sicherheitsdatenblatt Perylene; 2022. Available online: <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/sds/sial/p11204> (accessed on 26 July, 2022).
 35. Thermo Scientific. Datenblatt Coronen. Available online: <https://www.fishersci.de/shop/products/coronene-95-acros-organics-2/p-93888> (accessed on 19 June, 2022).
 36. U.S. Department of Health and Human Services Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHS), 1995.
 37. Lawal, A.T. Polycyclic aromatic hydrocarbons. A review. *Cogent Environmental Science* **2017**, (3), 1339841.
 38. Franck, H.-G.; Stadelhofer, J.W. Industrielle Aromatenchemie; Springer: Berlin, 1987.
 39. Michaela Nicole Eß. Oxidationsreaktivitätsbestimmung und Strukturanalyse von Propanrußen und motorischen (Bio)Dieselrußen. Dissertation: München, 2016.
 40. Henning Bockhorn, Ed. Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 1994.
 41. Reizer, E.; Viskolcz, B.; Fiser, B. Formation and growth mechanisms of polycyclic aromatic hydrocarbons: A mini-review. *Chemosphere* **2022**, (291).
 42. Frenklach, M., Wang H. Detailed Mechanism and Modeling of Soot Particle Formation. In Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models; Henning Bockhorn, Ed.; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 1994; 165–192.
 43. Frenklach, M.; Clary, D.W.; Gardiner, W.C.; Stein, S.E. Detailed kinetic modeling of soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene. *Symposium (International) on Combustion* **1985**, (20), 887–901.
 44. Miller, J.A.; Klippenstein, S.J. The Recombination of Propargyl Radicals and Other Reactions on a C₆H₆ Potential. *The Journal of Physical Chemistry A* **2003**, (107), 7783–7799.

-
45. Richter, H., Howard, J.B. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot - a review of chemical reaction pathways. *Progress in Energy and Combustion Science* **2000**, (26), 565–608.
 46. Shukla, B.; Koshi, M. A novel route for PAH growth in HACA based mechanisms. *Combustion and Flame* **2012**, (159), 3589–3596.
 47. Wang, Y.; Raj, A.; Chung, S.H. A PAH growth mechanism and synergistic effect on PAH formation in counterflow diffusion flames. *Combustion and Flame* **2013**, (160), 1667–1676.
 48. Wang, H.; Frenklach, M. A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames. *Combustion and Flame* **1997**, (110), 173–221.
 49. Parker, D.S.N.; Kaiser, R.I.; Troy, T.P.; Ahmed, M. Hydrogen abstraction/acetylene addition revealed. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2014**, (53), 7740–7744.
 50. Frenklach, M.; Singh, R.I.; Mebel, A.M. On the low-temperature limit of HACA. *Proceedings of the Combustion Institute* **2019**, (37), 969–976.
 51. Frenklach, M.; Clary, D.W.; Gardiner, W.C.; Stein, S.E. Effect of fuel structure on pathways to soot. *Symposium (International) on Combustion* **1988**, (21), 1067–1076.
 52. Raj, A.; Tayouo, R.; Cha, D.; Li, L.; Ismail, M.A.; Chung, S.H. Thermal fragmentation and deactivation of combustion-generated soot particles. *Combustion and Flame* **2014**, (161), 2446–2457.
 53. Mansurov, Z.A. Soot Formation in Combustion Processes (Review). *Combustion, Explosion, and Shock Waves* **2005**, (41), 727–744.
 54. Calcote, H.F. Mechanisms of Soot Nucleation in Flames - A Critical Review. *Combustion and Flame* **1981**, (42), 215–242.
 55. J. Xi, B.-J.Z. Soot in Diesel Combustion Systems. *Chemical Engineering and Technology* **2006**, (29), 665–673.
 56. Frenklach, M. Reaction mechanism of soot formation in flames. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2002**, (4), 2028–2037.
 57. J. Happold, H.-H. Grotheer, M. Aigner. Soot precursors consisting of stacked pericondensed PAHs. In *Combustion generated fine carbonaceous particles: Proceedings of an international workshop held in Villa Orlandi, Anacapri, May 13-16, 2007*; Bockhorn, H., D'Anna, A., Sarofim, A.F., Wang, H., Eds.; KIT Scientific Publishing: Karlsruhe, 2009; 277–289.
 58. Sirignano, M.; Kent, J.; D'Anna, A. Detailed modeling of size distribution functions and hydrogen content in combustion-formed particles. *Combustion and Flame* **2010**, (157), 1211–1219.
 59. A. D'Anna. Particle inception and growth: experimental evidences and a modelling attempt. In *Combustion generated fine carbonaceous particles: Proceedings of an international workshop*

-
- held in Villa Orlandi, Anacapri, May 13-16, 2007; Bockhorn, H., D'Anna, A., Sarofim, A.F., Wang, H., Eds.; KIT Scientific Publishing: Karlsruhe, 2009; 289–320.
60. Giordana, A.; Maranzana, A.; Tonachini, G. Carbonaceous Nanoparticle Molecular Inception from Radical Addition and van der Waals Coagulation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon-Based Systems. A Theoretical Study. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, (115), 17237–17251.
 61. Violi, A. Modeling of soot particle inception in aromatic and aliphatic premixed flames. *Combustion and Flame* **2004**, (139), 279–287.
 62. Bockhorn, H.; D'Anna, A.; Sarofim, A.F.; Wang, H., Eds. Combustion generated fine carbonaceous particles: Proceedings of an international workshop held in Villa Orlandi, Anacapri, May 13-16, 2007; KIT Scientific Publishing: Karlsruhe, 2009.
 63. Salenbauch, S. Modeling of Soot Formation and Oxidation in Reacting Flows: Dissertation; Verlag Dr. Hut: München, 2018.
 64. D'Anna, A.; Sirignano, M.; Kent, J. A model of particle nucleation in premixed ethylene flames. *Combustion and Flame* **2007**, (157), 2106–2115.
 65. Prado, G.; Jagoda, J.; Neoh, K.; Lahaye, J. A study of soot formation in premixed propane/oxygen flames by in-situ optical techniques and sampling probes. *Symposium (International) on Combustion* **1981**, (18), 1127–1136.
 66. Blanquart G., Pitsch H. A joint volume-surface-hydrogen multi-variate model for soot formation. In Combustion generated fine carbonaceous particles: Proceedings of an international workshop held in Villa Orlandi, Anacapri, May 13-16, 2007; Bockhorn, H., D'Anna, A., Sarofim, A.F., Wang, H., Eds.; KIT Scientific Publishing: Karlsruhe, 2009; 437–463.
 67. Mueller, M.E.; Blanquart, G.; Pitsch, H. Modeling the oxidation-induced fragmentation of soot aggregates in laminar flames. *Proceedings of the Combustion Institute* **2011**, (33), 667–674.
 68. Sirignano, M.; Kent, J.; D'Anna, A. Modeling Formation and Oxidation of Soot in Nonpremixed Flames. *Energy & Fuels* **2013**, (27), 2303–2315.
 69. K. G. Neoh, J. B. Howard and A. F. Sarofim. Soot Oxidation in Flames. In Particulate Carbon Formation During Combustion; 261–282.
 70. Watson, A.Y.; Valberg, P.A. Carbon black and soot: two different substances. *AIHAJ : a journal for the science of occupational and environmental health and safety* **2001**, (62), 218–228.
 71. Biscoe, J.; Warren, B.E. An X-Ray Study of Carbon Black. *Journal of Applied Physics* **1942**, (13), 364–371.
 72. Franklin, R.E. The structure of graphitic carbons. *Acta Crystallographica* **1951**, (4), 253–261.
 73. Franklin, R.E. The interpretation of diffuse X-ray diagrams of carbon. *Acta Crystallographica* **1950**, (3), 107–121.
-

-
74. Warren, B.E. X-Ray Diffraction Study of Carbon Black. *The Journal of Chemical Physics* **1934**, (2), 551–555.
 75. Heidenreich, R.D.; Hess, W.M.; Ban, L.L. A test object and criteria for high resolution electron microscopy. *Journal of Applied Crystallography* **1968**, (1), 1–19.
 76. Riedel, E.; Janiak, C. *Anorganische Chemie*, 7th ed; de Gruyter: Berlin, 2007.
 77. Niedermeier, W.; Raab H.; Stierstorfer, J.; Kreitmeier, S.; Göritz, D. The Microstructure of Carbon Black Investigated by Atomic Force Microscopy. *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe* **1994**, 47(11).
 78. Hess, W.M.; Ban, L.L.; McDonald, G.C. Carbon Black Morphology: I. Particle Microstructure. II. Automated EM Analysis of Aggregate size and shape. *Rubber Chemistry and Technology* **1969**, 1209–1234.
 79. Ban, L.L.; Hess, W.M. High resolution electron microscopy of carbons and polymers. *Pigment & Resin Technology* **1972**, 15–22.
 80. Ergun, S. Determination of layer sizes in carbons. *Carbon* **1968**, (6), 7–11.
 81. Ergun, S. Structure of carbon. *Carbon* **1968**, (6), 141–159.
 82. F. A. Heckman, D. F. Harling. Progressive Oxidation of Selected Particles of Carbon Black. *Rubber Chemistry and Technology* **1966**, (39), 1–13.
 83. F. A. Heckman. Microstructure of Carbon Black. *Rubber Chemistry and Technology* **1964**, (37), 1245–1298.
 84. W. A. Ladd, M. W. Ladd. Modern Role of the Electron Microscope in Rubber Research. *Rubber Chemistry and Technology* **1961**, (34), 697–704.
 85. C. R. Herd, G. C. McDonald, W. M. Hess. Morphology of Carbon-Black aggregates: Fractal versus euclidean geometry. *Rubber Chemistry and Technology* **1991**, (65), 107–129.
 86. ASTM International. Standard Test Method for Carbon Black—Oil Absorption Number (OAN), (D2414 - 21).
 87. ORION Engineered Carbons. What is Carbon Black?, 2019.
 88. Boehm, H. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon* **2002**, (40), 145–149.
 89. Düngen, P.; Schlögl, R.; Heumann, S. Non-linear thermogravimetric mass spectrometry of carbon materials providing direct speciation separation of oxygen functional groups. *Carbon* **2018**, (130), 614–622.
 90. Schoenherr, J.; Buchheim, J.; Scholz, P.; Adelhelm, P. Boehm Titration Revisited (Part I): Practical Aspects for Achieving a High Precision in Quantifying Oxygen-Containing Surface Groups on Carbon Materials. *Journal of Carbon Research* **2018**, (4), 21.

-
91. Oickle, A.M.; Goertzen, S.L.; Hopper, K.R.; Abdalla, Y.O.; Andreas, H.A. Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant. *Carbon* **2010**, (48), 3313–3322.
 92. Figueiredo, J.; Pereira, M.; Freitas, M.; Órfão, J. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* **1999**, (37), 1379–1389.
 93. Coughlin, R.W.; Ezra, F.S. Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon. *Environmental Science & Technology* **1968**, (2), 291–297.
 94. Hong, L.; Ghosh, U.; Mahajan, T.; Zare, R.N.; Luthy, R.G. PAH sorption mechanism and partitioning behavior in lampblack-impacted soils from former oil-gas plant sites. *Environmental science & technology* **2003**, (37), 3625–3634.
 95. Li, B.; Ou, P.; Wei, Y.; Zhang, X.; Song, J. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorption onto Graphene: A DFT and AIMD Study. *Materials (Basel, Switzerland)* **2018**, (11).
 96. Mahajan, O.P.; Moreno-castilla, C.; Walker, P.L. Surface-Treated Activated Carbon for Removal of Phenol from Water. *Separation Science and Technology* **1980**, (15), 1733–1752.
 97. Birla Carbon. Carbon Blacks for Rubber Applications, 2020.
 98. Krauss, K.; Höpke, A.; Mahn, M. Schwarz der feine Unterschied. *Farbe und Lack* **2019**, 125, 1–8.
 99. Krauss, Kai, Höpke, Andrea, Mahn, Markus. Schwarz messen - womit? *Farbe und Lack* **2020**, 126.
 100. ORION Engineered Carbons. Carbon Black Pigments in modern coating systems: Industry information, 2012.
 101. Cabot Corporation. Specialty Carbon Black for Plastics Application Overview, 2021.
 102. Holger Schmidt. 129Xe-NMR-spektroskopische Untersuchungen an Carbon Black und Graphit. Dissertation: Duisburg-Essen, 2003.
 103. U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines. Correlation Index to aid in interpreting crude Oil Analyses, 1940.
 104. H. M. Smith; J. H. Hale. Crude Oil Characterizations based on Bureau of Mines Routine Analyses, 1966.
 105. Kopietz, P., Heinze, V., Johann, M. Process for the production of furnace black, 2009, (US 7,514,062 B2).
 106. Singh, M.; Gharpure, A.; Vander Wal, R.L.; Kollar, J.; Herd, C.R. Effect of Fuel Composition on Carbon Black Formation Pathways. *Applied Sciences* **2022**, (12).
 107. Babcock, K. W., Zimmer, J. J. Insbesondere für Kautschukzusammensetzungen verwendbare Ruße, 1991, (DE4028578).
 108. Soeda, M., Watanabe, K. Ruße mit hoher spezifischer Oberfläche, 1990, (DE4016475A1).
 109. Friauf, G. F. et al. Carbon Black Process, 1961, (US3,010,794).
 110. Jordan, M. E. et al. Carbon Black Process, 1963, (US 3,088,806).

-
111. Alfons, K., Krauß, K. Verfahren zur Herstellung von Gasruß, 2010, (DE102009027043A1).
 112. Haas, G. Verfahren zur Herstellung von Gasruß, 1952, (DE841316).
 113. Hagoplan, E. Process for Treating Carbon Black, 1971, (US3,620,792).
 114. Stapelfeldt, F. Verbesserung von Ruß durch Verminderung des Kohlenstoffgehaltes, 1943, (DE742664).
 115. Bray, R.I.; Gabry, J.; Wendell, Jr., C. B. Process for the Manufacture of high volatile Carbon Black, 1947, (US2,420,810).
 116. Burger, P. Verfahren zur Reinigung von Ruß oder Graphit durch Oxidation, 1938, (DE661401).
 117. Yurovskaya, I. S. et al. Carbon Blacks having low PAH Amounts and Methods of Making same, 2011, (US8,034,316 B2).
 118. Reck, R.; Kühner, G.; Voll, M.; Kleinschmit, P. Verfahren zur Entfernung von extrahierbaren Bestandteilen aus Rußen, 1982, (DE3118907).
 119. Bergemann, K., Dannehl, M., Oelmann, A., Schwartze, B., Tontrup, C. Ruß, ein Verfahren zu seiner Herstellung sowie seine Verwendung, 2011, (DE102009045060A1).
 120. Atkins, P.W.; Paula, J. de. Physikalische Chemie, 5th ed; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2013.
 121. Jess, A.; Wasserscheid, P. Chemical technology: From principles to products; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2020.
 122. Sattler K. Thermische Trennverfahren: Grundlagen, Auslegung, Apparate, 3rd ed; Wiley-VCH, 2001.
 123. A. Taleb. Supercritical Fluids. In Nanomaterials and Nanochemistry; Brechignac, C., Houdy, P., Lahmani, M., Eds.; Springer: Berlin Heidelberg, 2007; 473–485.
 124. Boukis, N.; Abeln, J.; Kruse, A.; Schmieder, H.; Dinjus, E. Biomassevergasung in überkritischem Wasser. *NACHRICHTEN - Forschungszentrum Karlsruhe* **2003**, 35, 1118–1119.
 125. Banchemo, M. Recent advances in supercritical fluid dyeing. *Coloration Technology* **2020**, (136), 317–335.
 126. Banchemo, M. Supercritical fluid dyeing of synthetic and natural textiles – a review. *Coloration Technology* **2013**, (129), 2–17.
 127. Luque de Castro, M.D.; Tena, M.T. Strategies for supercritical fluid extraction of polar and ionic compounds. *Trends in Analytical Chemistry* **1996**, (15), 32–37.
 128. Brunner, G. Gas Extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes; Springer International Publishing: Cham, 1994.
 129. Sim Yeoh, H.; Hean Chong, G.; Mohd Azahan, N.; Abdul Rahman, R.; Yaw Choong, T.S. Solubility Measurement Method and Mathematical Modeling in Supercritical Fluids. *Engineering Journal* **2013**, (3), 67–78.

-
130. Jens Ahlers; Tomohiko Yamaguchi; Jürgen Gmehling. Development of a Universal Group Contribution Equation of State. 5. Prediction of the Solubility of High-Boiling Compounds in Supercritical Gases with the Group Contribution Equation of State Volume-Translated Peng–Robinson. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2004**, (43), 6569–6576.
 131. X. Lou. Supercritical Fluids in Analytical Chemistry - Chromatography and Extraction. Dissertation: Eindhoven, 1997.
 132. Clifford, A.A. Introduction to supercritical fluid extraction in analytical science. In *Analytical Supercritical Fluid Extraction Techniques: Introduction to supercritical fluid extraction in analytical science*; Ramsey, E.D., Ed.; Springer Netherlands: Dordrecht, s.l., 1998; 1–42.
 133. Yamini, Y.; Bahramifar, N. Solubility of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2000**, (45), 53–56.
 134. Miller, D.J.; Hawthorne, S.B. Determination of Solubilities of Organic Solutes in Supercritical CO₂ by Online Flame Ionization Detection. *Analytical Chemistry* **1995**, (67), 273–279.
 135. Lou, X.; Janssen, H.-G.; Cramers, C.A. Temperature and pressure effects on solubility in supercritical carbon dioxide and retention in supercritical fluid chromatography. *Journal of Chromatography A* **1997**, (785), 57–64.
 136. DDB 2003. Available online: www.ddbst.de.
 137. G. Anitescu, L. L. Tavlarides. Solubilities of solids in supercritical fluids - II. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) + CO₂/cosolvent **1997**, (11), 37–51.
 138. K. D. Bartle, A. A. Clifford, S. A. Jafar. Measurement of solubility in supercritical fluids using chromatographic retention: the solubility of fluorene, phenanthrene, and pyrene in carbon dioxide. *Journal of Chemical & Engineering Data* **1990**, (35), 355–360.
 139. Langenfeld, J.J.; Hawthorne, S.B.; Miller, D.J.; Pawliszyn, J. Effects of temperature and pressure on supercritical fluid extraction efficiencies of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls. *Analytical Chemistry* **1993**, (65), 338–344.
 140. Langenfeld, J.J.; Hawthorne, S.B.; Miller, D.J.; Pawliszyn, J. Kinetic Study of Supercritical Fluid Extraction of Organic Contaminants from Heterogeneous Environmental Samples with Carbon Dioxide and Elevated Temperatures. *Analytical Chemistry* **1995**, (67), 1727–1736.
 141. Pawliszyn, J. Kinetic Model of Supercritical Fluid Extraction. *Journal of Chromatographic Science* **1993**, (31), 31–37.
 142. Hawthorne, S.B.; Miller, D.J.; Burford, M.D.; Langenfeld, J.J.; Eckert-Tilotta, S.; Louie, P.K. Factors controlling quantitative supercritical fluid extraction of environmental samples. *Journal of Chromatography A* **1993**, (642), 301–317.
 143. Hawthorne, S.B.; Galy, A.B.; Schmitt, V.O.; Miller, D.J. Effect of SFE Flow Rate on Extraction Rates: Classifying Sample Extraction Behavior. *Analytical Chemistry* **1995**, (67), 2723–2732.

-
144. Asep, E.K.; Jinap, S.; Russly, A.R.; Jahurul, M.H.A.; Ghafoor, K.; Zaidul, I.S.M. The effect of flow rate at different pressures and temperatures on cocoa butter extracted from cocoa nib using supercritical carbon dioxide. *Journal of Food Science and Technology* **2016**, (53), 2287–2297.
145. Deutsche Industrienormen. Bestimmung des Gehaltes der beim Glühen flüchtigen Bestandteile von Ruß, (53552).
146. Mansouri, E.; Yousefi, V.; Ebrahimi, V.; Eyvazi, S.; Hejazi, M.S.; Mahdavi, M.; Mesbahi, A.; Tarhriz, V. Overview of ultraviolet-based methods used in polycyclic aromatic hydrocarbons analysis and measurement. *SEPARATION SCIENCE PLUS* **2020**, 112–120.
147. Poling, B.E.; Prausnitz, J.M.; O'Connell, J.P. The properties of gases and liquids, 5th ed; McGraw-Hill: New York, 2001.
148. Bultinck, P., Ponec, R., Gallegos, A., Fias, S., Van Damme, S., Carbo-Dorca, R. Generalized Polansky-Inedx as an Aromaticity Measure in Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Croatia Chemical Acta* **2006**, (79), 363–371.
149. NIST PAH Database. Available online: <https://pah.nist.gov/> (accessed on 29 December, 2022).
150. Gershoni-Poranne, R.; Rahalkar, A.P.; Stanger, A. The predictive power of aromaticity: quantitative correlation between aromaticity and ionization potentials and HOMO-LUMO gaps in oligomers of benzene, pyrrole, furan, and thiophene. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2018**, (20), 14808–14817.
151. Medina, I. Determination of diffusion coefficients for supercritical fluids. *Journal of chromatography. A* **2012**, (1250), 124–140.
152. Clergé, A.; Le Goff, J.; Lopez, C.; Ledauphin, J.; Delépée, R. Oxy-PAHs: occurrence in the environment and potential genotoxic/mutagenic risk assessment for human health. *Critical reviews in toxicology* **2019**, (49), 302–328.
153. Royal Society of Chemistry. 1,3-Dinitropyrene and 1,6-Dinitropyrene. Available online: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.48083.html?rid=391f4067-8b03-4e2a-bd82-e85ac912c221#acdLabsTab> and <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.35848.html?rid=563b7c52-39e9-427c-93a1-0078ba2df685#suppInfoTab> (accessed on 29 December, 2022).
154. Krauss, K. Black - The fine Details. *European Coatings Journal* **2019**, (5), 36–42.

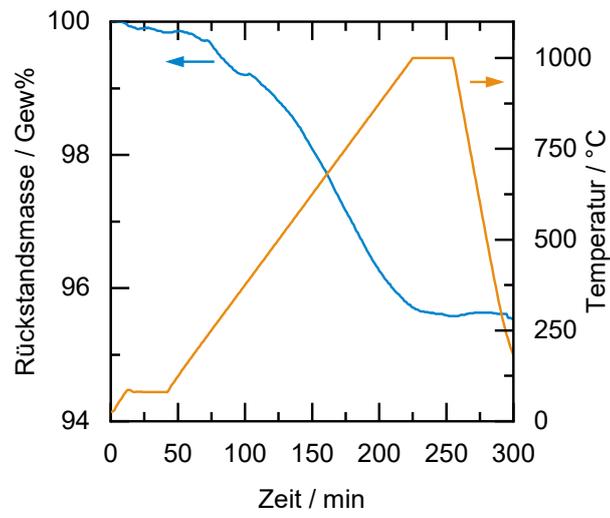


Abbildung A1: Rückstandsmasse des Gasrußes und Temperaturverlauf während der TPD-MS-Messung.

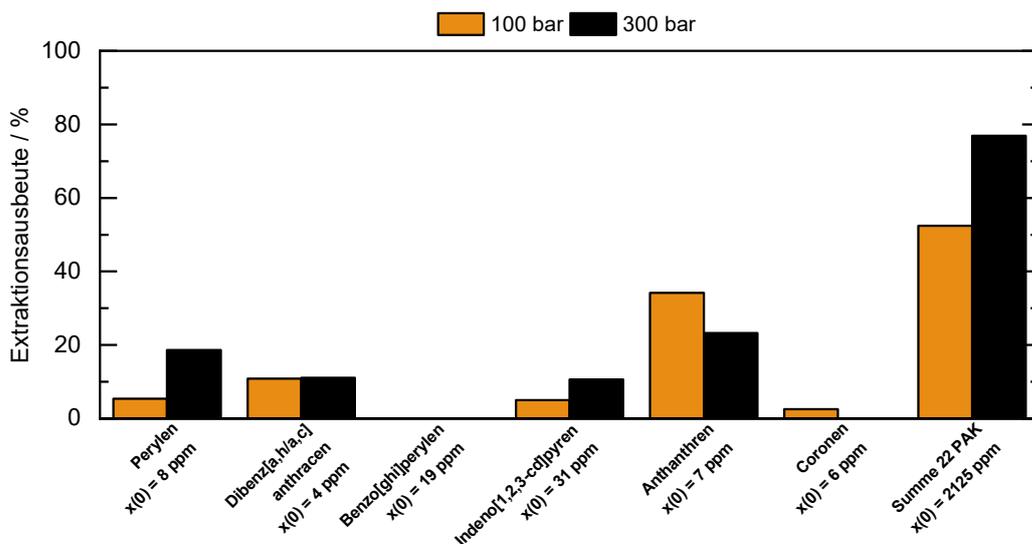
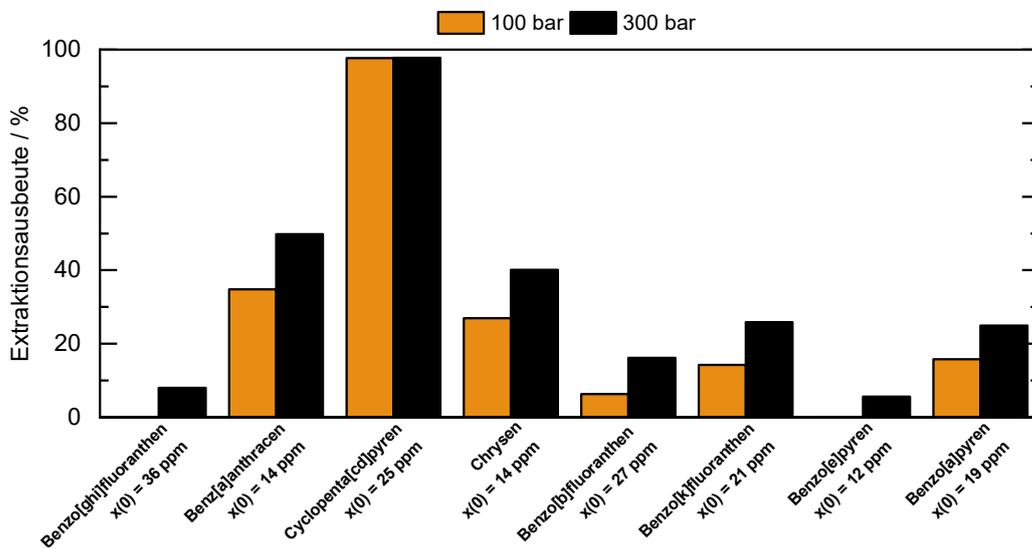
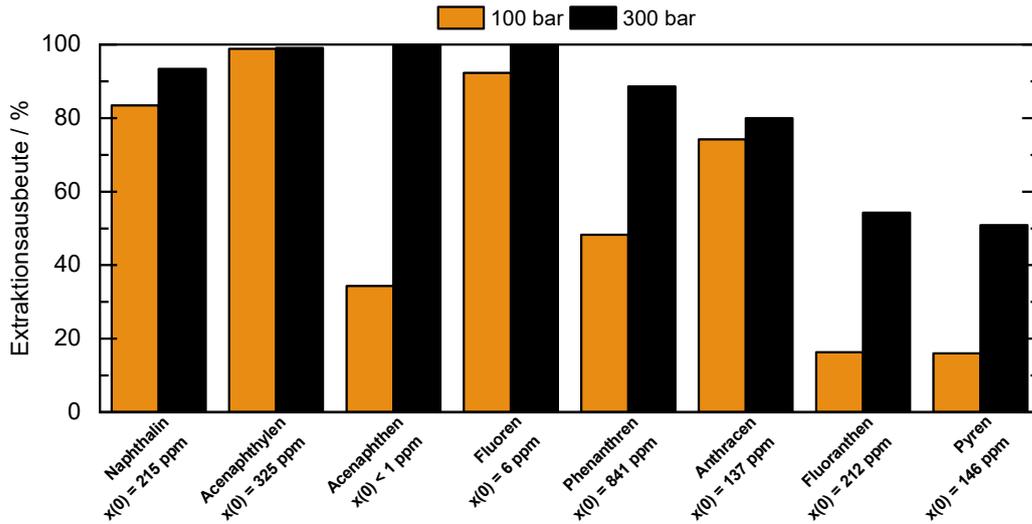


Abbildung A2: Extraktionsausbeuten aller untersuchten PAK nach einer Druckvariationen für den Gasruß. $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 16\text{ h}$, $m(\text{CO}_2) m(\text{CB})^{-1} = 230\text{ kg kg}^{-1}$, $m(\text{CB}) = 10\text{ g}$. Diese Daten ergänzen die in Abbildung 5.4 A dargestellten Ergebnisse.

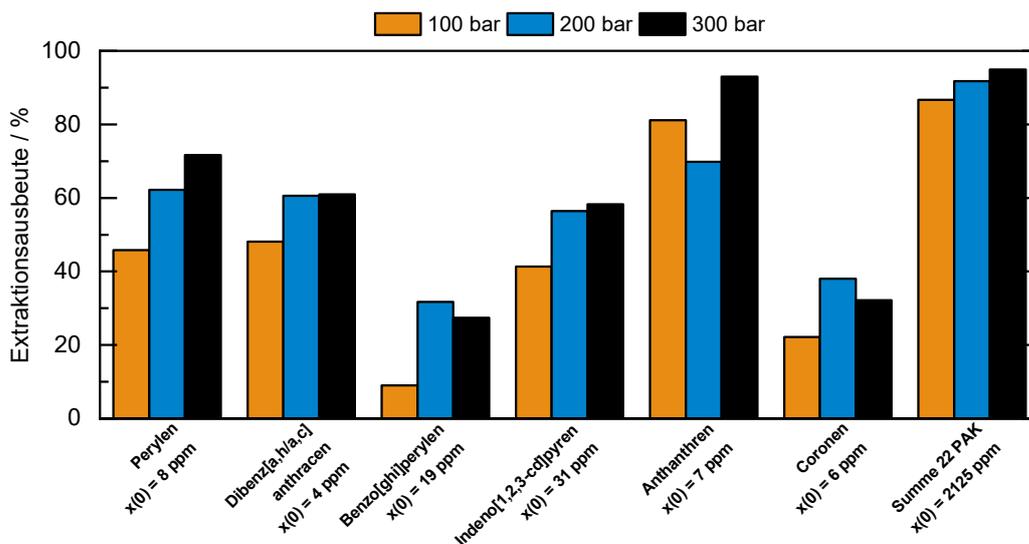
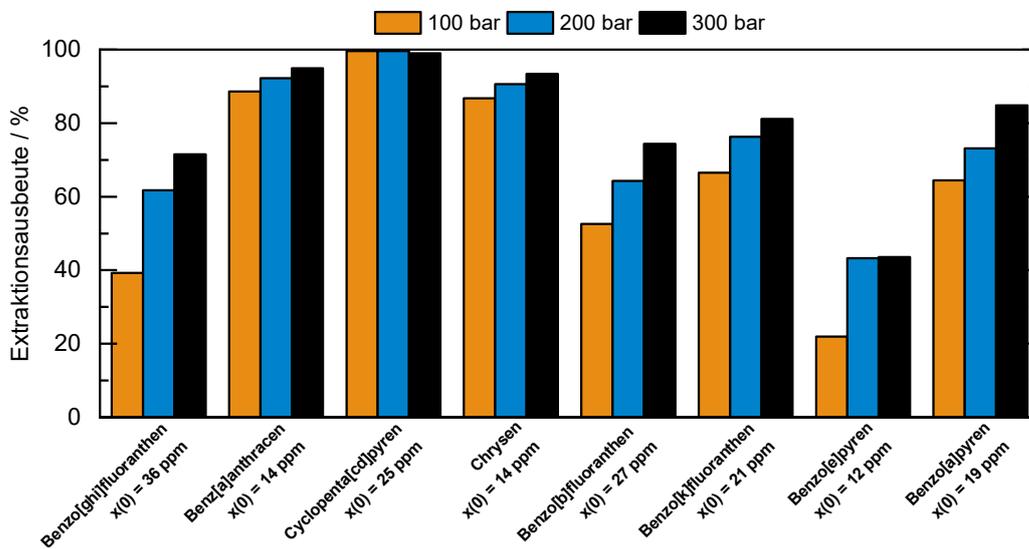
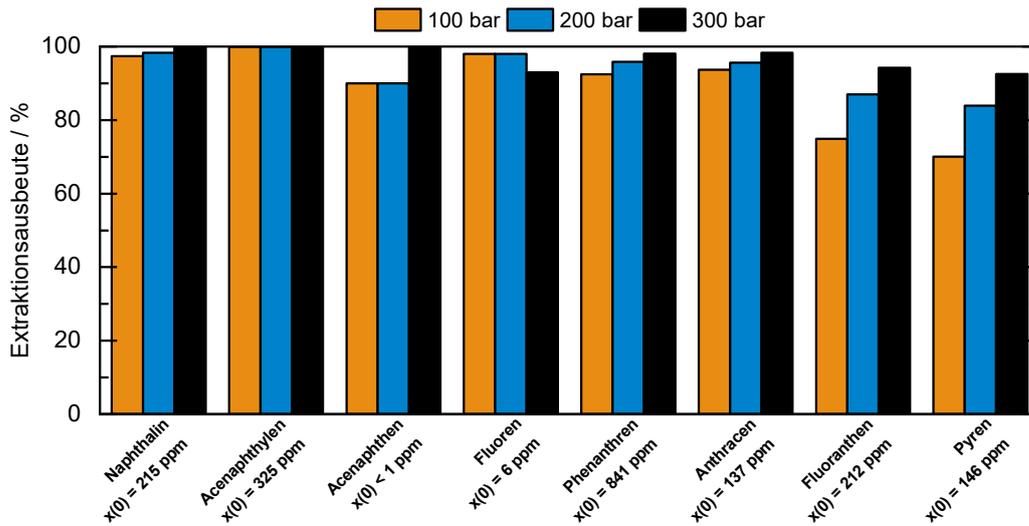


Abbildung A3: Extraktionsausbeuten aller untersuchten PAK nach einer Druckvariationen für den Gasruß. T = 250 °C, t = 16 h, $m(\text{CO}_2) m(\text{CB})^{-1} = 230 \text{ kg kg}^{-1}$, $m(\text{CB}) = 10 \text{ g}$. Diese Daten ergänzen die in Abbildung 5.4 B dargestellten Ergebnisse.

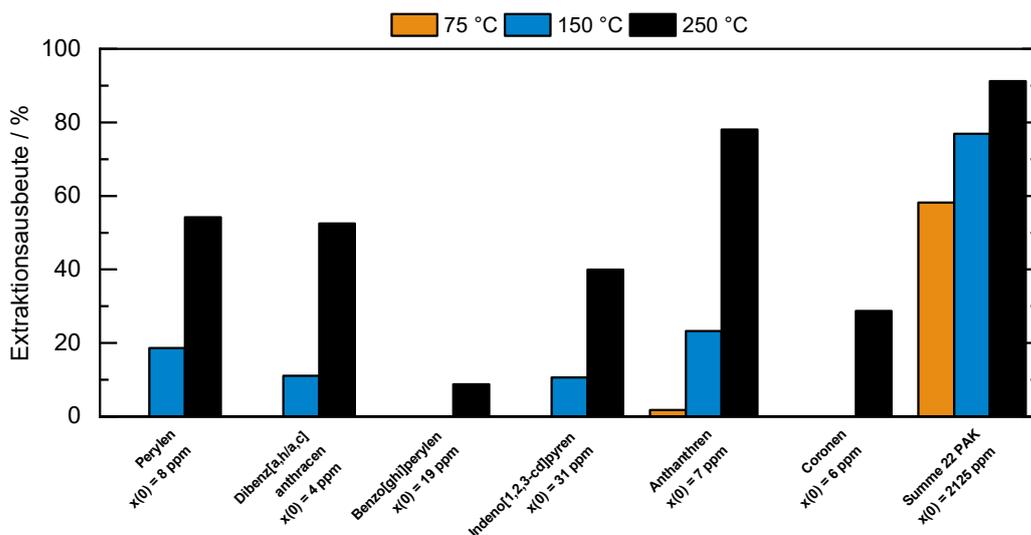
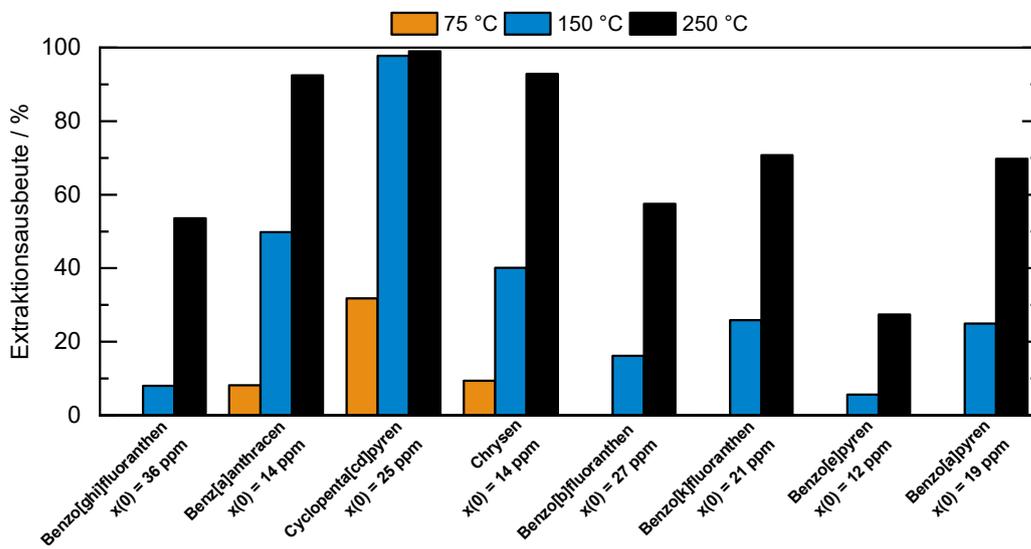
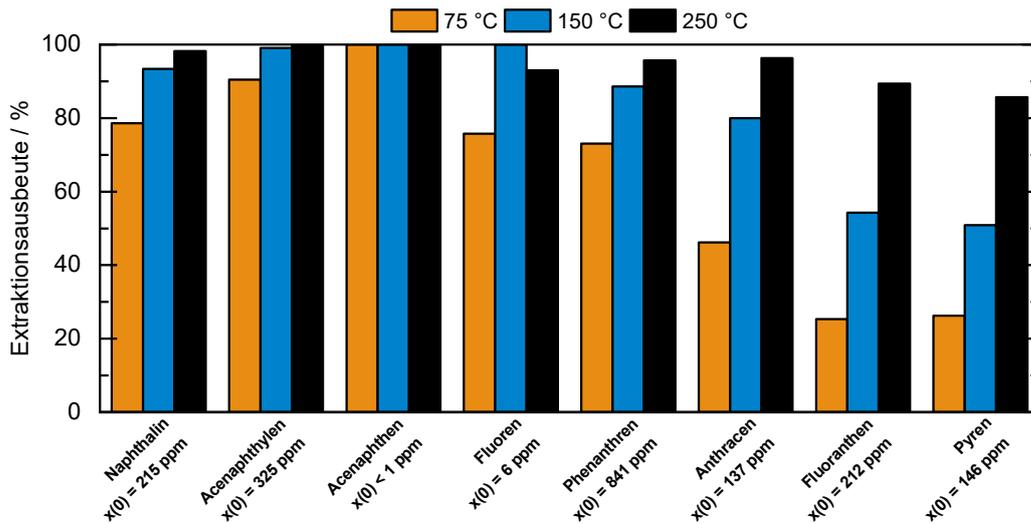


Abbildung A4: Extraktionsausbeuten aller untersuchten PAK nach einer Temperaturvariation für den Gasruß. $p = 300 \text{ bar}$, $t = 16 \text{ h}$, $m(\text{CO}_2) m(\text{CB})^{-1} = 230 \text{ kg kg}^{-1}$, $m(\text{CB}) = 10 \text{ g}$. Diese Daten ergänzen die in Abbildung 5.5 A dargestellten Ergebnisse.

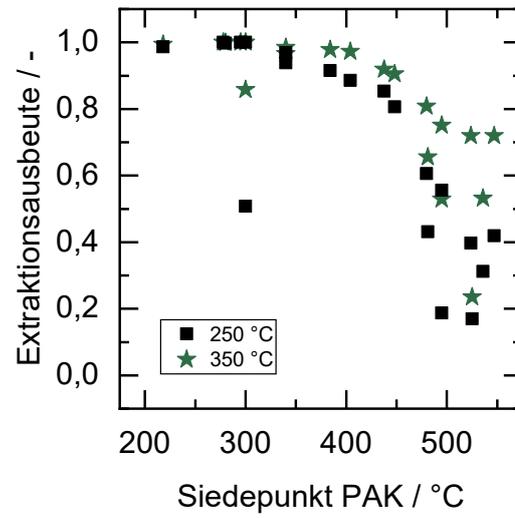


Abbildung A5: Extraktionsausbeuten aller untersuchten PAK nach einer Temperaturvariation für den Gasruß aufgetragen gegen den korrespondierenden PAK-Siedepunkt. $p = 300 \text{ bar}$, $t = 4 \text{ h}$, $m(\text{CO}_2) m(\text{CB})^{-1} = 230 \text{ kg kg}^{-1}$, $m(\text{CB}) = 5 \text{ g}$

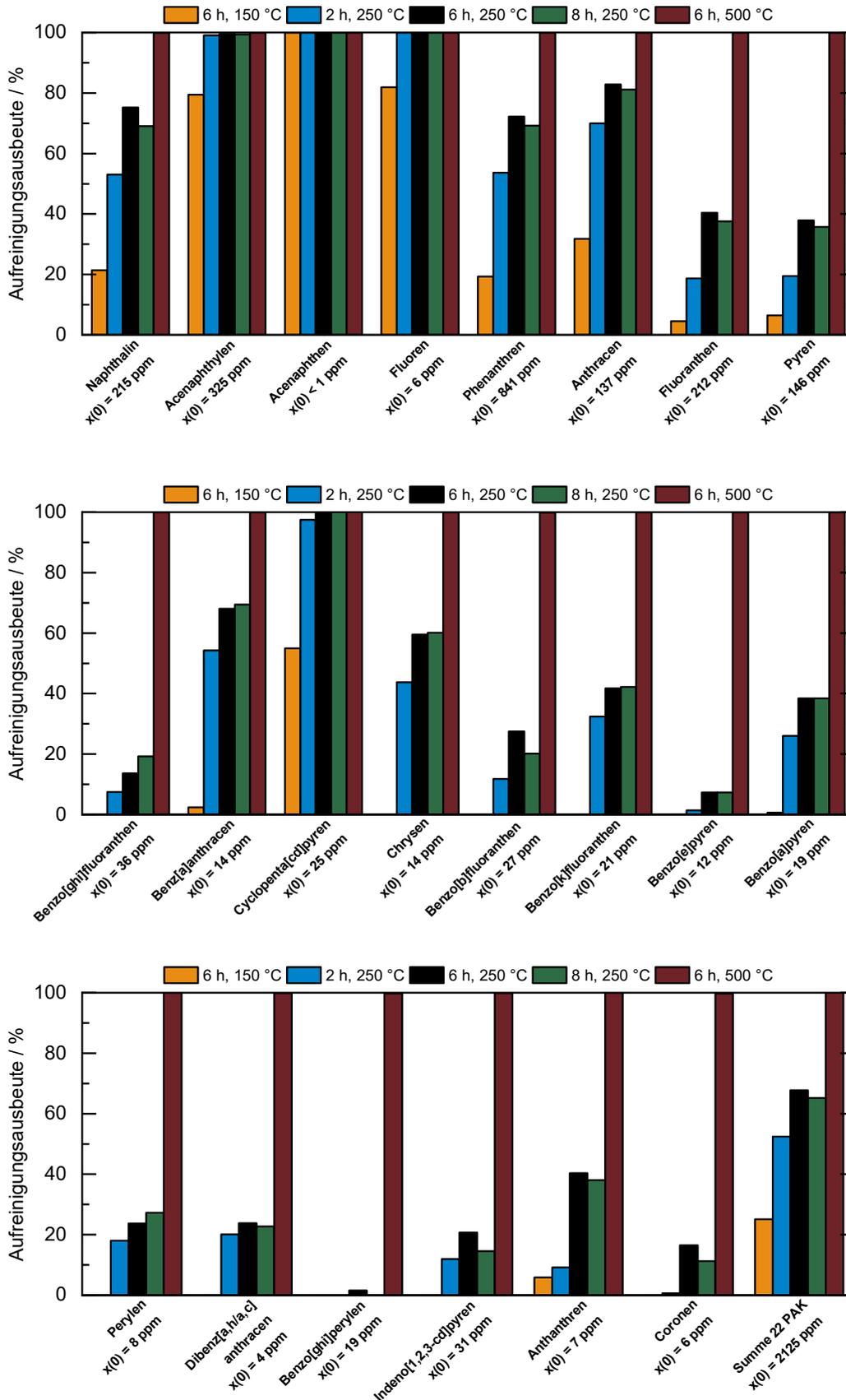


Abbildung A6: Aufreinigungsausbeuten aller untersuchten PAK nach unterschiedlichen thermischen Behandlungen des Gasrußes. $p_{HT}(Ar) = 1 \text{ bar}$. Diese Daten ergänzen die in Abbildung 5.7 dargestellten Ergebnisse.

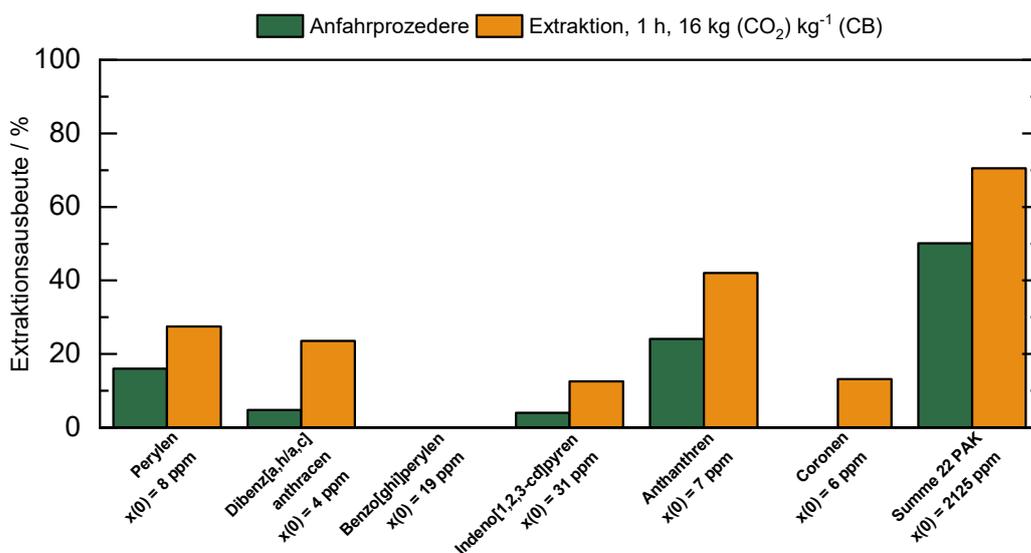
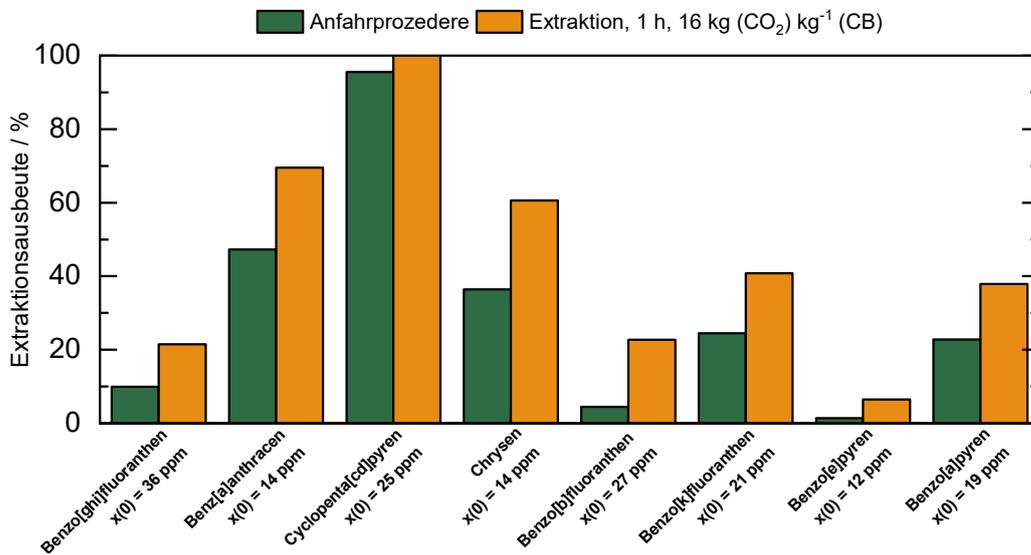
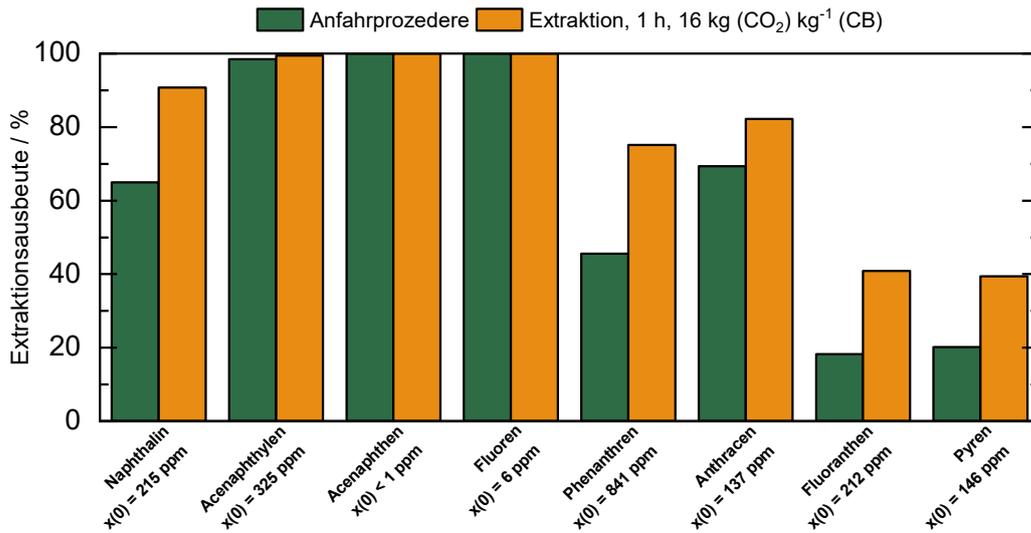


Abbildung A7: Extraktionsausbeuten aller untersuchten PAK nach dem Anfahrprozedere im Vergleich zu einer einstündigen SFE. $p = 300\text{bar}$, $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$. Diese Daten ergänzen die in Abbildung 4.3 dargestellten Ergebnisse.

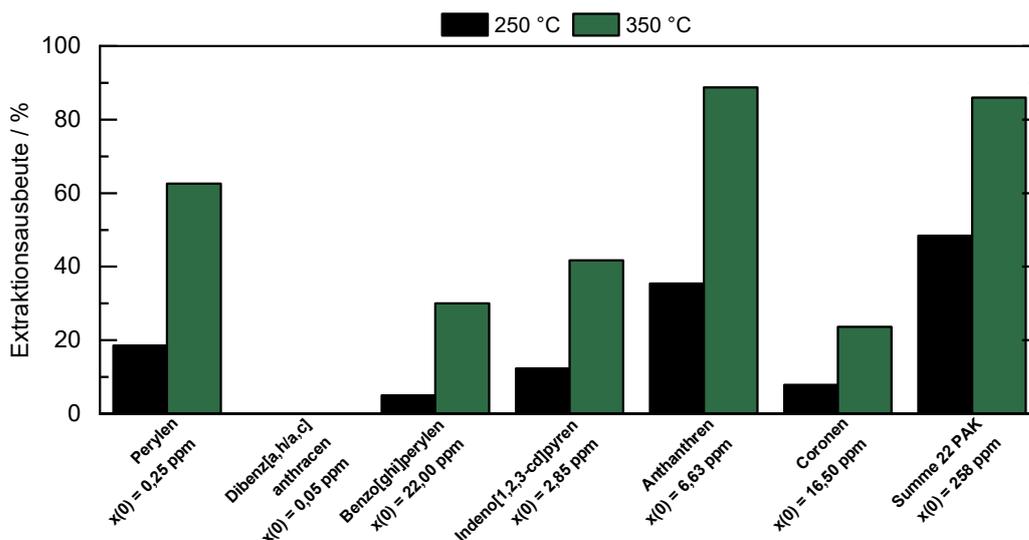
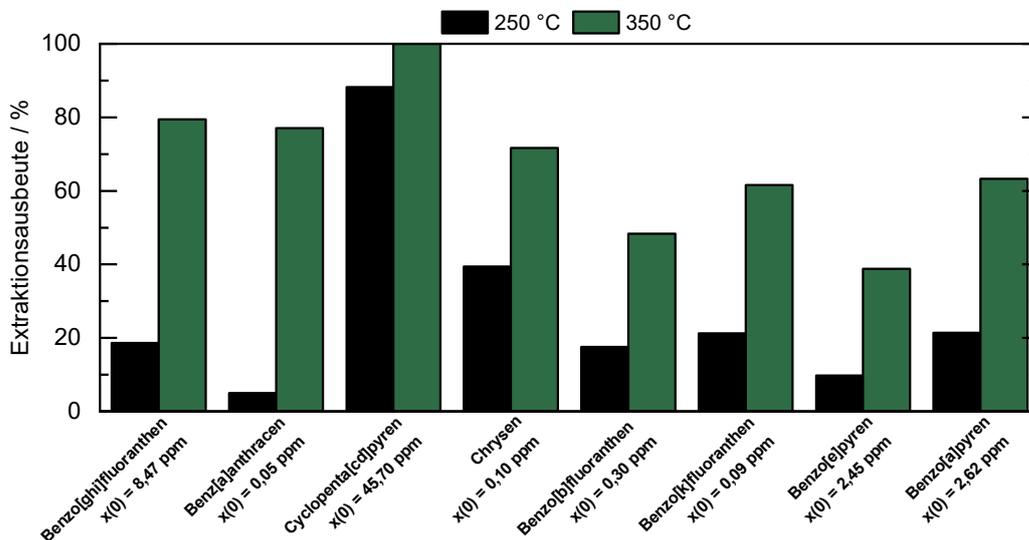
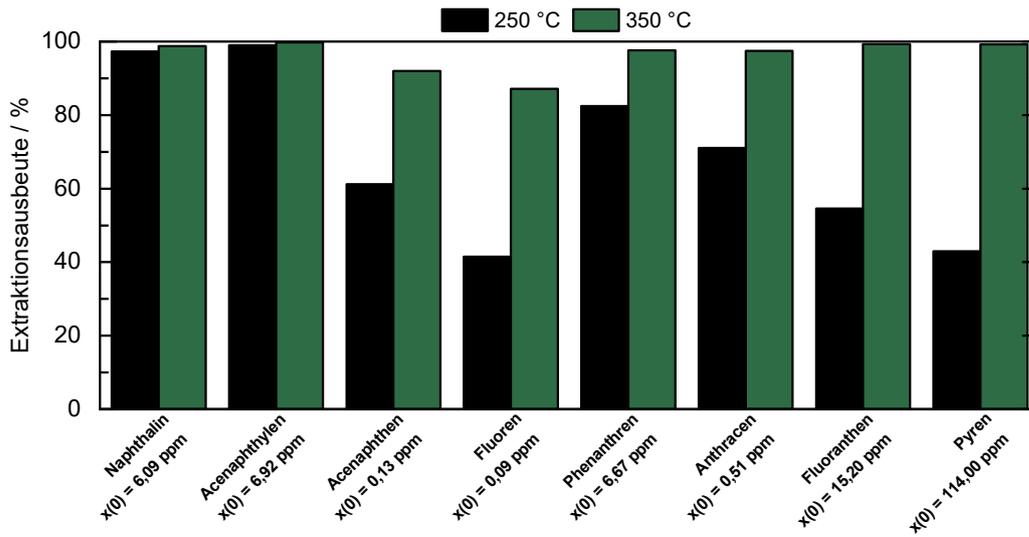


Abbildung A8: Extraktionsausbeuten aller untersuchten PAK nach einer Temperaturvariation für den Furnaceruß. $p = 300$ bar, $t = 4$ h, $m(\text{CO}_2) m(\text{CB})^{-1} = 120$ kg kg^{-1} , $m(\text{CB}) = 5$ g. Diese Daten ergänzen die in Abbildung 5.15 dargestellten Ergebnisse.

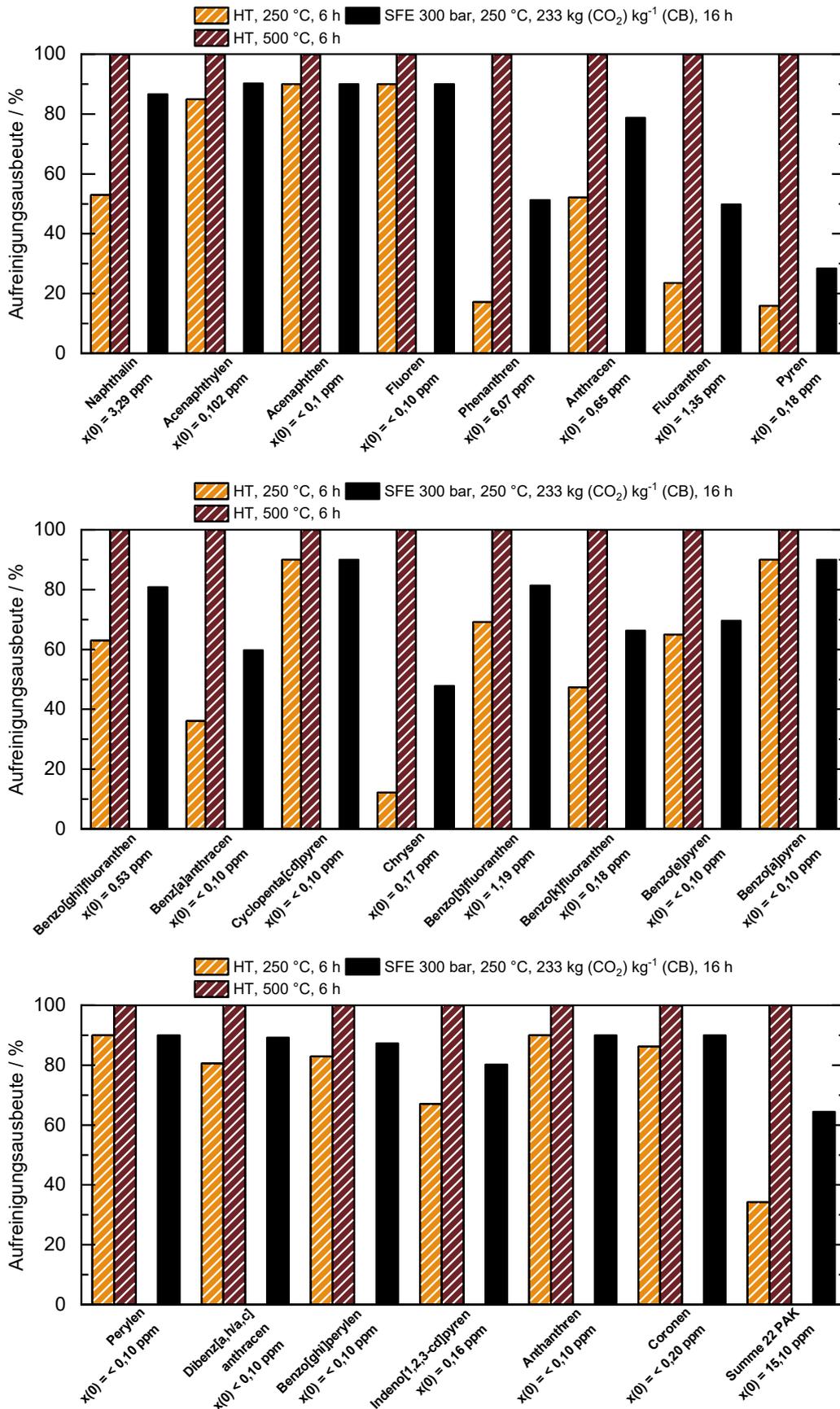


Abbildung A9: Aufreinigungsausbeuten aller untersuchten PAK nach verschiedenen HT und SFE-Experimenten für den oxidierten Gasruß. Diese Daten ergänzen die in Abbildung 5.19 dargestellten Ergebnisse.

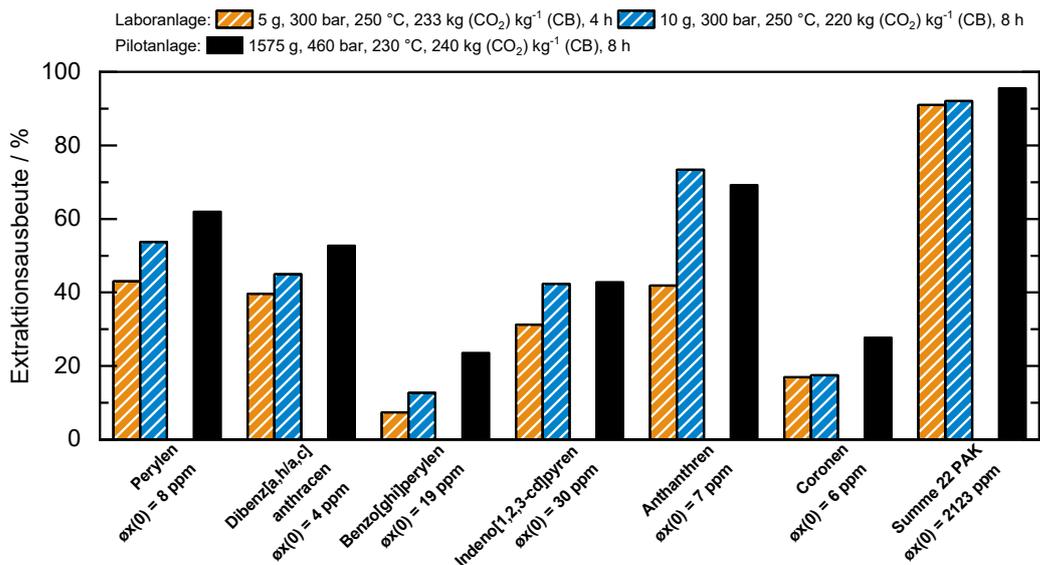
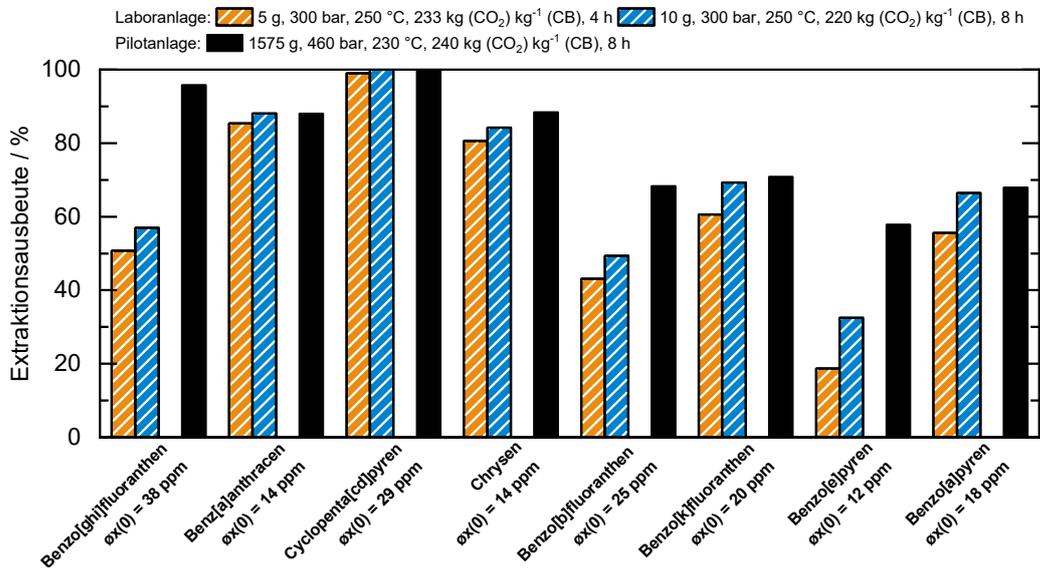
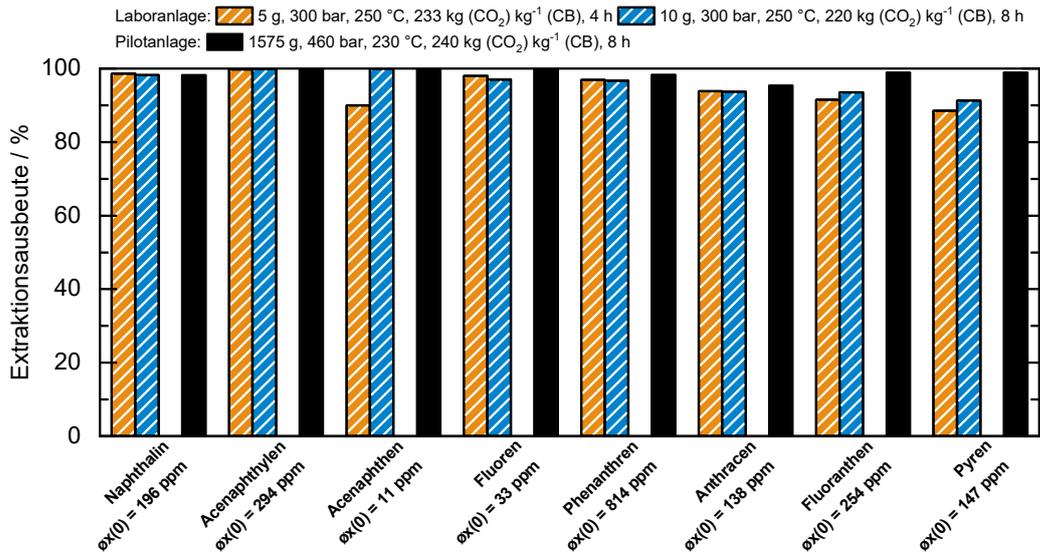


Abbildung A10: Vergleich der aus Versuchen im Labor- und Pilotmaßstab erhaltenen Extraktionsausbeuten der repräsentativen PAK nach der SFE mit dem Gasruß. Diese Daten ergänzen die in Abbildung 5.24 dargestellten Ergebnisse.