

# PARTIKEL

# WELT

Aktuelle Fachbeiträge von QUANTACHROME

Ausgabe 17 • März 2016

Zerstörungsfreie Stabilitätsanalyse von Proteinen  
mittels **TURBISCAN-Technologie**

**Kristallformen in der Schokolade –**  
Wie verhindert man Fetteif?

**CILAS-Granulometer** zur Partikelgrößen-  
bestimmung in der Qualitätskontrolle –  
worauf es ankommt!

**Die Charakterisierung von porösen**  
**Hybrid- und Funktionsmaterialien**  
im Rahmen der „Energieproblematik“

Dynamische Gastrennprozesse  
untersuchen, verstehen, verbessern:  
**Durchbruchkurvenexperimente**  
mit dem **dynaSorb BT**





Liebe Leserinnen und Leser,

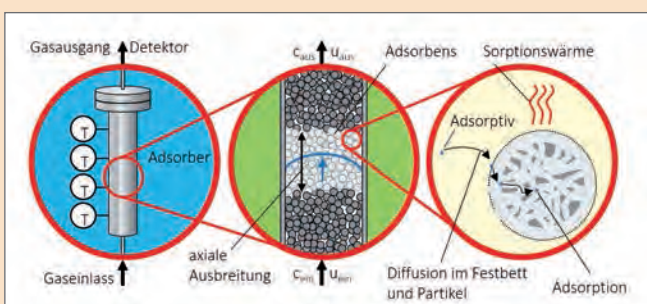
wir freuen uns sehr, Sie auch in diesem Jahr mit einer Ausgabe der PARTIKELWELT über Erfahrungen und Neuigkeiten aus der Welt der Dispersionen, Pulver und porösen Stoffe zu informieren. Die Themen der Beiträge sind wieder breit gefächert und erstrecken sich von der

zerstörungsfreien Stabilitätsuntersuchung von Proteinen bis hin zu praxisnahen Adsorptionsuntersuchungen technischer Adsorbentien, von der akkuraten Bestimmung der Kristallstruktur in Schokolade bis hin zu den Vorteilen der CILAS-Lasergranulometer für die Partikelgrößenbestimmung in der Qualitätskontrolle. Besonders erwähnen möchte ich den Beitrag aus der Arbeitsgruppe von Prof. Michael Fröba von der Universität Hamburg zur „Energieproblematik“. Die beispielhaften Untersuchungen dieser Arbeitsgruppe verdeutlichen die Möglichkeiten, mit entsprechender Messtechnik und Knowhow unterschiedliche Messmethoden und verschiedene Adsorptive für Adsorptionsuntersuchungen zur Charakterisierung neuartiger poröser Strukturen als potenzielle Gasspeicher- und Trägermaterialien einzusetzen.

Wieviel sich bei uns im Bereich der Charakterisierung disper- ser und poröser Stoffsysteme für ganz unterschiedliche Branchen, Stoffgruppen und Aufgabenstellungen in letzter Zeit getan hat, kann im Folgenden nur beispielhaft dargestellt werden:

### **Charakterisierung technischer Adsorbentien mit dem dynaSorb BT**

Ein Durchbruch im wahrsten Sinne des Wortes ist uns mit dem dynaSorb BT gelungen, dem brandneuen Laborgerät praxisrelevanter Adsorptionsuntersuchungen, das weltweit seinen Platz zur Bestimmung sogenannter Durchbruchskurven erobern wird. Denn unbestritten bleiben Adsorptionsmess- geräte zur Bestimmung von BET-Oberflächen und Poren- größenverteilungen weiterhin die Basis für die Bewertung neu entwickelter poröser Materialien oder zur Rohstoff- und Produktkontrolle in der Qualitätssicherung. Als Beispiele stehen dafür unsere AUTOSORB-iQ-, QUADRASORB evo- oder NOVAe- und NOVAtouch-Geräteserien. Es kann jedoch aus einer gemessenen BET-Oberfläche oder aus einer berechneten Porengrößenverteilung einer Aktivkohle oder eines Zeolithen nicht vorhergesagt werden, wie viel Methan aus trockenem Biogas, wie viel Kohlendioxid aus feuchter Luft oder welche Menge eines Kohlenwasserstoffs aus einem



Gas- bzw. Gas-Dampfgemisch durch solche Adsorbentien bei einer bestimmten Temperatur adsorbiert werden. Genau diese Lücke zwischen der Texturbeschreibung von Adsorbentien und deren praktischer Anwendung in technischen Prozessen schließt das dynaSorb BT. Fordern Sie gerne wei- tere Informationen über [info@quantachrome.de](mailto:info@quantachrome.de) an.

### **Untersuchung von Emulsionen und weichen Materialien mit TURBISCAN- und RHEOLASER-Technologien**

Die von FORMULACTION entwickelte TURBISCAN-Mess- methode setzt sich für die Stabilitätsuntersuchung originaler Emulsionen und Suspensionen immer weiter durch. Viele neue Kunden im Bereich Kosmetik, Lebensmittel, Pharmazie u.a. nutzen dieses Messverfahren, bei dem die Proben im Originalzustand, d.h. ohne irgendwelche störenden und die Messergebnisse potenziell verfälschenden Einflüsse (Rühren o.a. Bewegungen der Probe) charakterisiert werden. Mit dem RHEOLASER und dem brandneuen RHEOLASER CRYSTAL sind an weichen Materialien zerstörungsfreie Untersuchungen zur  $\mu$ -Rheologie und von Phasenübergängen möglich. FORMULACTION und wir setzen auf die Charak- terisierung originaler Proben!

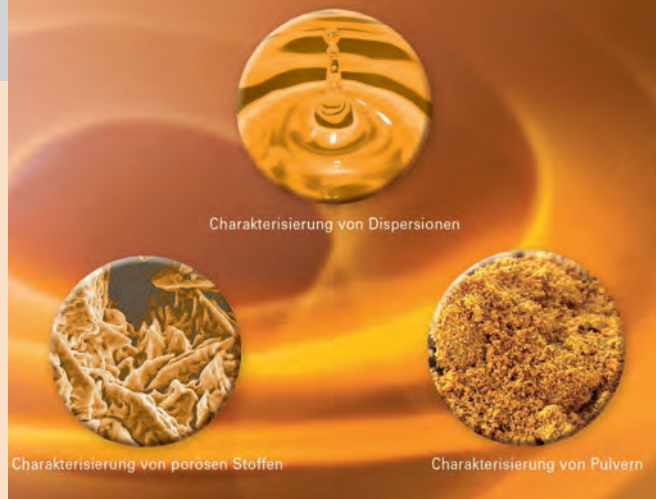
### **Eingruppierung von Stoffen als Nanomaterial gemäß der EU-Definition**

Das LabSPA (unser QUANTACHROME-Labor für wissen- schaftliche Partikelanalyse) wird von einer weiter zunehmen- den Anzahl von Kunden als Partnerlabor in Anspruch genom- men, um mit der in unserem Hause entwickelten Vorgehens- weise die Spezifizierung vorzunehmen, ob es sich bei feinteiligen Produkten um Nanomaterial gemäß der Definition der EU-Kommission 2011/696/EU handelt. Sollten Sie für Ihre Produkte diese Nano-Spezifizierung ebenfalls nachweisen müssen, wenden Sie sich gerne an [info@quantachrome.de](mailto:info@quantachrome.de). Die von uns entwickelte, praxisbewährte und von Kunden geschätzte Methode basiert auf einer Kombination von Messverfahren, um durch eine repräsentative Partikelanzahl möglichst sicher auf das Gesamtprodukt schließen zu kön- nen. Sie beruht also nicht nur auf wenigen mikroskopisch ausgewerteten Partikelbildern.

### **Stetig steigende Anzahl von Auftrags- analysen und Methodenentwicklungen**

Die Praxis zeigt, dass unser komplettes Analyselabor zur Bewältigung von Auftragsmessungen und Methodenent- wicklungen von vielen Firmen und Instituten sehr gerne in Anspruch genommen wird. Von etlichen Kunden wissen wir, dass manche Firmen Test- und Auftragsproben „über den großen Teich“ senden lassen und dann englische Ergeb- nisausdrucke ohne jeglichen Interpretationsbericht zurückbe- kommen. Nein, auch da bleiben wir uns treu, mit professio- neller Auftragsanalytik „Made in Germany“. Kurze Bear- beitungszeiten und detaillierte deutschsprachige Ergebnis- berichte, inklusive der verbalen Interpretation der Mess- ergebnisse aus Sicht unserer Experten und dies für alle





Charakterisierung von Dispersionen

Charakterisierung von porösen Stoffen

Charakterisierung von Pulvern

möglichen Probenarten: Porometermessungen (Analyse durchgehender Poren) von Filtern und Membranen, Dichte- und BET-Messungen, DVS-Wasserdampfadsorption, Porenanalysen mittels Quecksilberporosimetrie über einen großen Porenbereich, Gasadsorption im Normal- und Hochdruckbereich, umfassende Partikelgrößen- und Partikelformanalysen, Bestimmung des Zetapotenzials und der Stabilität von Dispersionen und vieles andere ...

### Kundenlob über QUANTACHROME-Service:

Der QUANTACHROME-Service erhält kontinuierlich höchste Anerkennung von den Anwendern unserer Messtechnik. Dabei verstehen wir unter Service nicht nur die kurzen Reaktionszeiten und die professionelle Arbeit unserer Servicetechniker, sondern die ineinandergreifenden Hilfestellungen für die Anliegen unserer Kunden durch alle Bereiche unserer Firma: Service, Labor, Vertrieb und Beratung, Verwaltung und unsere Entwicklungsabteilung. Ein uns vorliegender jüngster Beitrag aus einem wissenschaftlichen Diskussionsforum lautet: „Service of QUANTACHROME in Germany is excellent, and they...are always happy to discuss my scientific issues and help me out with customized solutions.“ – vielen Dank für die Wertschätzung unserer Arbeit!

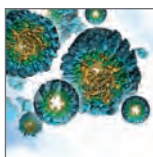
### Aktuelle IUPAC-Empfehlungen für die Untersuchung von Mikroporen

Mit dem im Juli 2015 veröffentlichten Bericht "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution" hat die IUPAC Empfehlungen zur Probenvorbereitung und Datenauswertung und speziell für Mikroporenanalysen ausgesprochen. Vor allem wegen des sogenannten Quadrupolmoments von Stickstoffmolekülen im Vergleich zum Edelgas Argon gibt es von der IUPAC nun ein klares Votum für Argon-Adsorption bei 87 K für die Charakterisierung von Mikroporen gegenüber der Stickstoffadsorption bei 77 K, die weiterhin als Standard für BET- und Mesoporenmessungen anzusehen ist. Unser Applikationslabor bietet als Auftragsanalysen auch Argon-Messungen bei 87 K zur Mikroporenanalyse an: „Made in Germany“ und entsprechend aktuellster IUPAC-Empfehlungen!

Wir wünschen Ihnen viele Anregungen und Ideen beim Lesen der PARTIKELWELT, viel Erfolg und persönlich alles Gute!

Dr. Dietmar Klank

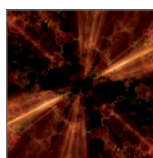
## Inhalt



Zerstörungsfreie Stabilitätsanalyse von Proteinen mittels TURBISCAN-Technologie .....4



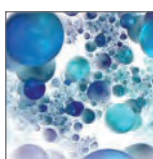
Kristallformen in der Schokolade – Wie verhindert man Fettreif? .....8



CILAS Granulometer zur Partikelgrößenbestimmung in der Qualitätskontrolle – worauf es ankommt! ..... 11



Die Charakterisierung von porösen Hybrid- und Funktionsmaterialien im Rahmen der „Energieproblematik“ ..... 16



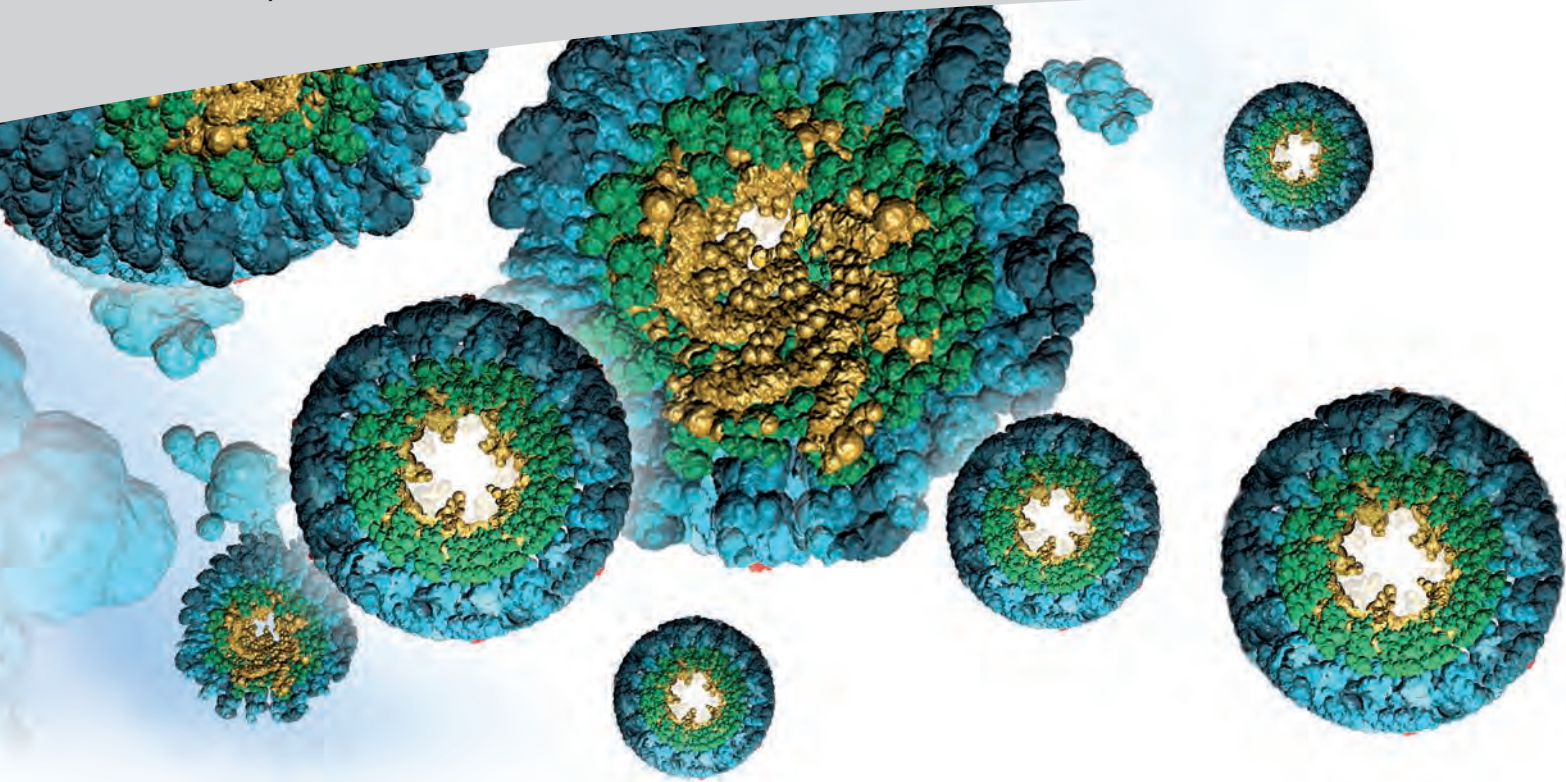
Dynamische Gastrennprozesse untersuchen, verstehen, verbessern: Durchbruchkurvenexperimente mit dem dynaSorb BT .....22

### Impressum

**Herausgeber:**  
Quantachrome GmbH & Co. KG  
Rudolf-Diesel-Straße 12  
85235 Odelzhausen  
Telefon +49 8134-9324-0  
Telefax +49 8134-9324-25  
info@quantachrome.de  
www.quantachrome.eu.com

**Redaktion:**  
Dr. Dietmar Klank

**Abbildungen:**  
Quantachrome GmbH & Co. KG, Fotolia, CILAS, Formulacion, QUANTACHROME Corp.



## Zerstörungsfreie Stabilitätsanalyse von Proteinen mittels TURBISCAN-Technologie

Dr. rer. nat. Marion Ferner, [marion.ferner@quantachrome.de](mailto:marion.ferner@quantachrome.de)

### Stabilitätsuntersuchung an Proteinen

#### Proteine – eine Einführung

Proteine (Eiweißstoffe) sind Bausteine des Lebens und spielen in biologischen Prozessen eine entscheidende Rolle [1]. Ihre Bedeutung und Vielfältigkeit zeigen folgende Beispiele:

- **Strukturproteine** für Zellen und Gewebe (z. B. Muskelfasern, Organe)
- **Enzyme** (Steuerung des Stoffwechsels)
- **Hormone** (z. B. Insulin – Regulation des Blutzuckerspiegels)
- **Antikörper** zur Immunabwehr
- **Transportproteine** (z. B. Hämoglobin – Transport von Sauerstoff)
- **Speicherproteine** (z. B. Ferritin - Speicherung von Eisen)
- **Rezeptoren für Biomoleküle** zur Signalübertragung (z. B. in Nervenzellen)

Diese Vielfältigkeit erfordert eine koordinierte Biosynthese. Abbildung 1 zeigt eine vereinfachte schematische Darstellung. Grundbausteine der Proteine sind Aminosäuren, organische Verbindungen, die (spezifisch für jedes Protein) wie Perlen aneinander gereiht sind. Die Aminosäuresequenz (Primär-

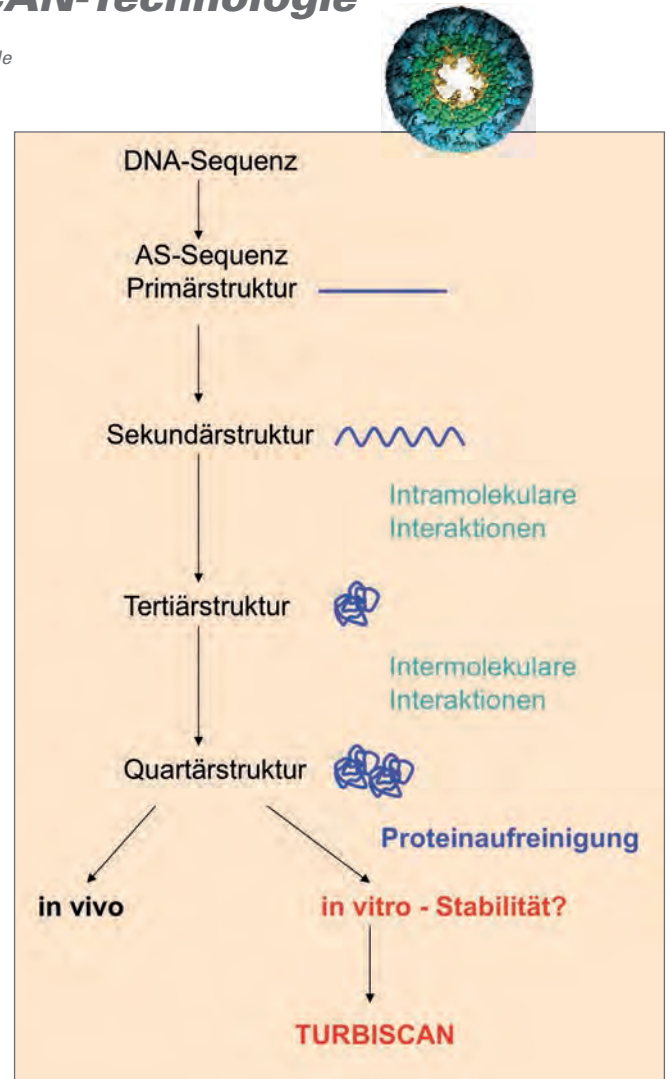


Abbildung 1 Vereinfachte Darstellung der Biosynthese von Proteinen und Bedeutung des TURBISCAN in der Proteinanalytik



struktur) eines Proteins ist genetisch in der DNA-Sequenz eines Organismus festgelegt. Strukturelle Stabilität erlangen Proteine jedoch erst durch Interaktionen nicht-benachbarter Aminosäuren und somit durch die Faltung in übergeordnete, dreidimensionale Strukturen. Neben intramolekulare Interaktionen (Monomer – Wechselwirkung von Aminosäuren eines Proteinmoleküls) führen intermolekulare Interaktionen (Dimer, Trimer, Multimer – Wechselwirkung von Aminosäuren von zwei, drei oder mehr Proteinmolekülen) zur Bildung komplexer Quartärstrukturen. Diese dreidimensionalen Strukturen sind spezifisch für jedes Protein eines Organismus und essentiell für dessen Funktionalität. Schon kleine Fehler in der Biosynthese können zum kompletten Funktionsverlust führen.

Die Komplexität dieser Biomoleküle machen Proteine zu interessanten Forschungsobjekten. Unterschiedliche Fragestellungen führen zur Analyse von Proteinen, wie z. B.

- Strukturanalyse von Proteinen mit bekannter Funktion
- Struktur- und Funktionsanalyse von Proteinen mit unbekannter Funktion (identifiziert auf genetischer Ebene in zahlreichen Genomprojekten)
- vergleichende Struktur- und/oder Funktionsanalysen von Proteinen (z. B. aus unterschiedlichen Organismen oder zur Identifikation von Defekten).

Struktur- und Funktionsanalysen von Proteinen sind nur durch deren Isolierung und Anreicherung aus biologischen Systemen möglich. Die Optimierung des Aufreinigungsverfahrens ist eine wichtige Voraussetzung für die Stabilität eines isolierten Proteins, dessen in vivo (= im Organismus synthetisiert) Integrität und Komplexität auch in vitro (= isoliertes Protein) erhalten bleiben muss. Zellaufschluss, Temperatur, pH, Salzgehalt, Alterung durch Lagerung und andere Stressfaktoren führen zu Veränderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften und somit zur Denaturierung des Proteins durch Zerstörung der Tertiär- und/oder Quartärstruktur bzw. durch Aggregatbildung. Die Identifikation solcher Denaturierungsprozesse ist der Schlüssel auf dem Weg zum stabilisierten, isolierten Protein für Struktur- und Funktionsanalysen.

### TURBISCAN in der Proteinanalytik

Grundvoraussetzung für die Erforschung von Proteinen sind stabilisierte Proteinlösungen (vgl. oben). Destabilisierungsprozesse sind meist mit bloßem Auge (Eye-Test) z. B. durch Eintrübung nicht erkennbar. Häufig werden diese nur durch Funktionsverlust (bei Vorhandensein eines biochemischen Aktivitätstests wie z. B. bei Enzymen) erkannt. Die TURBISCAN-Technologie [2] bietet die Möglichkeit, die Stabilität einer isolierten Proteinlösung im Ist-Zustand (keine chemische Modifikation, kein mechanischer Eingriff durch Rühren etc.) zu bestimmen bzw. vergleichend unter verschiedenen Bedingungen zu betrachten (Abb. 1). Bei diesem Verfahren tritt Laserlicht in die in einer Standzelle befindliche Dispersion ein und wird an den Partikeln gestreut. Je nach

Teilchenkonzentration wird es dann in Transmission T (geringe Konzentration) oder Rückstreuung BS (hohe Konzentration) detektiert. Dabei werden T und BS orts aufgelöst über die gesamte Probenhöhe gemessen, es ergeben sich für jede Probe charakteristische Transmissions- und Rückstreuungsspektren. Misst man diese in bestimmten Zeitintervallen bei einer destabilisierenden Dispersion, so kann aus der (zeit- und orts aufgelösten) Signaländerung Stärke und Art (Teilchenwanderung, Teilchengrößenänderung) des Destabilisierungsprozesses bestimmt werden. Ein Schlüsselparameter zur Bewertung unterschiedlicher Proben ist der TURBISCAN-Stabilitätsindex (TSI), der wie folgt definiert ist:

$$TSI = \frac{\sum_h |Scan_i(h)| - |Scan_{i-1}(h)|}{H}$$

Dabei ist h die Lage (Höhe oder Ort) des Messpunktes und H die Anzahl der Messpunkte – der Index „i“ bezieht die fortlaufende Nummer des Scans. Der TSI betrachtet alle Destabilisierungseffekte und steigt bei größeren Instabilitäten immer weiter an. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass sich eine Dispersion oder Proteinlösung genau dann im Gleichgewicht befindet – sich also nicht mehr verändert, wenn sich der berechnete TSI-Wert in zeitlicher Abhängigkeit nicht mehr ändert (Abb. 2).

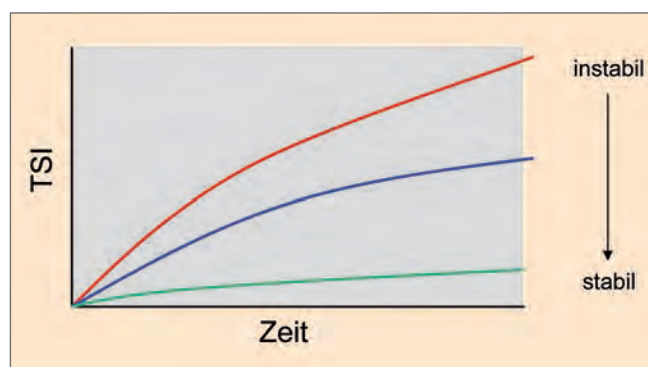
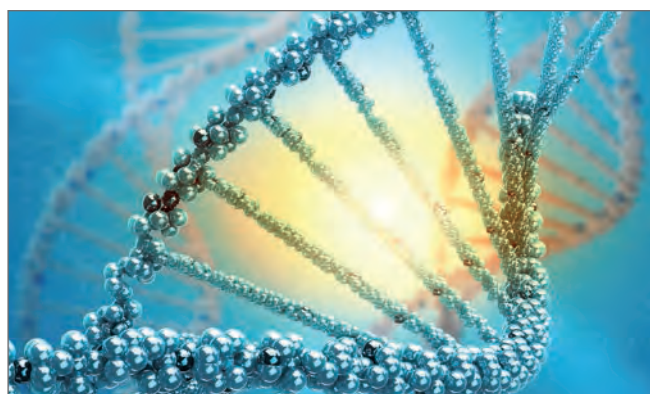
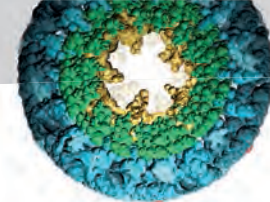


Abbildung 2 Schematische Darstellung unterschiedlich stabiler Dispersionen in Abhängigkeit vom TSI-Wert

Ein weiterer Pluspunkt des TURBISCAN in der Proteinanalytik ist die hohe Sensitivität der Methode: So können häufig schon nach wenigen Minuten wichtige Aussagen über die Stabilität getroffen werden, während mit dem Auge noch keinerlei Veränderungen an der Probe feststellbar sind!





## Experimentelle Durchführung

Als Modellprotein für Stabilitätsuntersuchungen wurde in der vorliegenden Studie BSA (Rinderserumalbumin) eingesetzt, da es sich aufgrund bekannter Stabilität besonders gut für biochemische Analysen eignet [3]. BSA (CAS-Nr. 9048-46-8, Roth, Karlsruhe)-Lösungen (1,0 Gew-%) wurden in destilliertem Wasser bzw. in Saline (0,9 Gew-% NaCl in destilliertem Wasser) hergestellt und deren Stabilität bzgl. folgender Parameter analysiert:

### a) Salz

Die Balance definierter Salzkonzentrationen in vivo (im Organismus) ist ein wichtiger Parameter für die Stabilität und Funktionalität eines Proteins. Zu hohe oder zu niedrige Salzkonzentrationen in vitro (außerhalb des Organismus) können zur Denaturierung (strukturelle Veränderung) bis hin zur Ausflockung durch Aggregation des Proteins führen [4].

Die Salzstabilität von BSA wurde durch den Vergleich BSA dispergiert in Wasser bzw. Saline mittels TURBISCAN bei 25°C ermittelt.

### b) Temperatur

Neben definierten Milieubedingungen ist die Kenntnis des Temperaturoptimums ein weiterer wichtiger Faktor für die Proteininstabilität. Zu hohe Temperaturen resultieren meist in einer Veränderung der Tertiärstruktur bzw. Quartärstruktur, verbunden mit einer Löslichkeitsabnahme. Letzteres führt zur Ausflockung. Die Temperatur, bei der die Denaturierung beginnt, ist je nach Protein und Organismus sehr spezifisch [4].

Die Temperaturempfindlichkeit von BSA wurde anhand von BSA in Wasser mittels TURBISCAN bei 25°C und 40°C ermittelt. Vergleichend wurden Zetapotenzialmessungen [5] unter identischen Inkubationsbedingungen mithilfe des elektroakustischen Spektrometers DT-310 durchgeführt. Das Zetapotenzial eines Proteins dient als Stabilitätsindikator von Proteinen, da Strukturveränderungen zu Ladungsänderungen an der Oberfläche führen können [4].

## Ergebnisse

### a) Einfluss von Salz auf die Stabilität von BSA

In einem ersten Schritt wurden BSA-Lösungen in Wasser und Saline bei 25°C im TURBISCAN vermessen und vergleichend betrachtet. Dabei waren bereits nach 2 Tagen Inkubationszeit Stabilitätsunterschiede zu erkennen. Dies zeigen deutlich die Kurven des aufgezeichneten TSI (Abb. 3-A). NaCl wirkt unter physiologischer Salzkonzentration (Saline) im Vergleich zu reinem Wasser stabilisierend auf die Proteinlösung, was sich in einem Anstieg des TSI in Abwesenheit von NaCl bemerkbar macht. In ihrer natürlichen Umgebung, den Zellen von Organismen, dienen gelöste Salze neben anderen zellulären Komponenten für die Stabilisierung der natürlichen Proteinstruktur [1]. Reines Wasser führt zu Denaturierungen [4]. Diese Denaturierungen (Destabilisie-

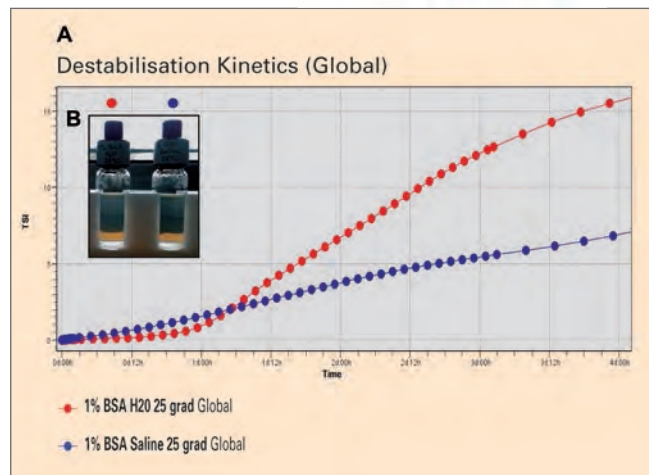


Abbildung 3 Salzstabilität von BSA in Wasser bzw. Saline bei 25°C

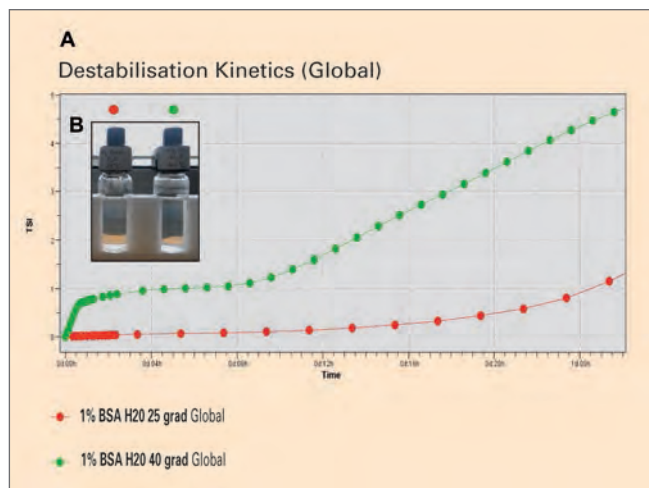


Abbildung 4 Temperaturempfindlichkeit von BSA in Wasser

runge) konnten mithilfe des TURBISCAN eindeutig nachgewiesen werden. Mit dem Auge betrachtet (Eye-Test), sind keine Unterschiede der Proteinlösungen zu erkennen (Abb. 3-B).

### b) Einfluss unterschiedlicher Temperaturen auf die Stabilität von BSA

Im TURBISCAN ist der Einfluss unterschiedlicher Temperaturen auf die Stabilität von BSA deutlich zu sehen, was an einem Anstieg des TSI zu erkennen ist (Abb. 4-A). Bei 40°C finden die größten Destabilisierungsvorgänge (steiler Anstieg des TSI-Wertes/Zeit) innerhalb der ersten Stunde statt, was auf eine rasche Denaturierung des Proteins hindeutet. Wird die Inkubationstemperatur auf 25°C gesenkt, scheint sich dies stabilisierend auf die Proteine auszuwirken. Die vergleichende Betrachtung der Proteinlösungen innerhalb der ersten 24 Stunden über den Eye-Test ergeben hierbei wiederum keine Unterschiede (Abb. 4-B). Dies zeigt deutlich die Sensitivität des TURBISCAN bzgl. Destabilisierungs- bzw. Denaturierungsvorgängen. Eine fortschreitende Destabilisierung über einen Zeitraum von zwei Tagen ist jedoch auch bei 25°C zu beobachten (Abb. 5).

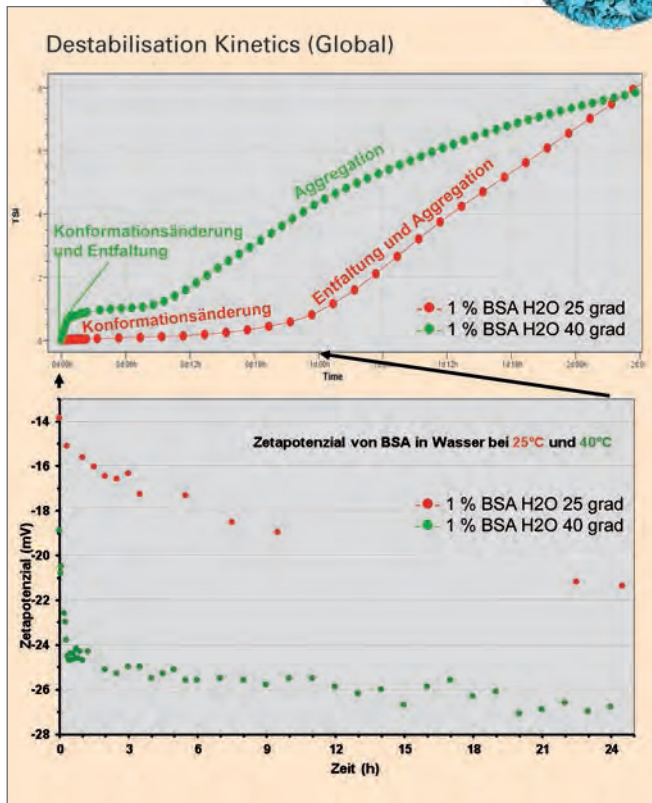


Abbildung 5 Destabilisierung von BSA in Abhängigkeit von der Temperatur

Die im TURBISCAN ermittelten Destabilisierungsvorgänge konnten durch Zetapotenzialmessungen bestätigt werden. Das Zetapotenzial erfasst Ladungsveränderungen an der Proteinoberfläche und ist somit ein weiterer wichtiger Stabilitätsindikator für Proteinlösungen. Der Betrag des Zetapotenzials steigt bei Inkubation bei 40 °C innerhalb der ersten 30 Minuten stark an und pendelt sich anschließend bei ca. -26 mV ein (Abb. 5). Die Temperaturdenaturierung führt zu Konformationsänderungen der dreidimensionalen Proteinstruktur bis hin zur kompletten Entfaltung, was zu Ladungsveränderungen an der Proteinoberfläche führt. Gleichzeitig werden die im Proteininneren lokalisierten hydrophoben Aminosäuren frei zugänglich, wodurch sich Proteinaggregate ausbilden. Aggregatbildung ist durch deutliche Trübung der Proteinlösung im Eye-Test erkennbar (ohne Abb.). Entfaltung und Aggregatbildung sind durch einen starken Anstieg des TSIs im TURBISCAN nachweisbar (Abb. 5 oben).

Wie erwartet, erfolgt die Denaturierung bei Raumtemperatur deutlich langsamer. Entfaltung und Aggregatbildung sind anhand des steigenden TSI-Wertes erst nach einem Tag zu beobachten (Abb. 5 oben). Destabilisierungen treten jedoch bereits innerhalb der ersten 24 Stunden auf, was durch Zetapotenzialmessungen nachweisbar ist (Abb. 5 unten). Allerdings ist hier nur von einer „Aufweichung“ (Konformationsänderung) der Proteinstruktur auszugehen. Fortschreitende Denaturierung durch Alterung verbunden mit Entfaltung und Aggregation der Proteinmoleküle zeigt die im TURBISCAN ermittelte TSI-Kurve über einen Zeitraum von zwei Tagen in Abb. 5 oben. Die Ausbildung von Proteinaggregaten ist auch bei 25°C durch Trübung der Proteinlösung im Eye-Test erkennbar (ohne Abb.).

## Fazit und Ausblick

Der TURBISCAN eignet sich hervorragend für die Analyse von Proteinen. Mithilfe des TURBISCAN können Proteinlösungen unter verschiedenen Bedingungen vergleichend betrachtet werden, mit dem Ziel diese für Struktur- und/oder Funktionsanalysen zu stabilisieren. Nur unter optimalen Bedingungen ist die Integrität gewährleistet. Dabei bietet der TURBISCAN in der Proteinanalytik folgende Vorteile:

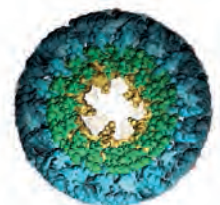
- **Einfache Handhabung:** Überführung der Proteinlösung in Glasröhrchen (20 ml oder 3 ml), einfache Computergesteuerte Messtechnik, einfache Auswertung
- **Analyse im Ist-Zustand:** keine chemische Modifikation, kein mechanischer Eingriff usw.
- **Hohe Sensitivität:** Im Eye-Test sind Proteindenaturierungen erst durch Eintrübung (Aggregatbildung) erkennbar (vgl. Salzstabilität und Temperaturempfindlichkeit von BSA)
- **Zeitfaktor:** aufgrund hoher Sensitivität rasche Ergebnisfindung

Aufgrund dieser Faktoren ist der TURBISCAN ein sehr guter Partner in der Biochemie. Dies zeigen folgende Anwendungsbeispiele:

- Mithilfe der Gentechnologie können Proteine in heterologen Systemen synthetisiert werden (rekombinante Proteine). Die gezielte Expression führt im Vergleich zum homologen System zur Ertragssteigerung und häufig auch zu einer vereinfachten Aufreinigung (z. B. Herstellung von Insulin zur Regulation des Blutzuckerspiegels [6]). Wichtig hierbei ist die Identität zwischen homologem (nativem) und rekombinantem Protein. Der TURBISCAN ermöglicht eine vergleichende Betrachtung. Stabilitätsunterschiede deuten auf mögliche Konformationsunterschiede hin.
- Mutationen führen in Proteinen häufig zu Funktionsverlust. Zur Klärung möglicher struktureller Auswirkungen dieser Mutationen, bietet der TURBISCAN die Möglichkeit, Mutantenprotein und natives Protein bzgl. Stabilität zu vergleichen, um mögliche Strukturunterschiede aufzudecken. Neben natürlich vorkommenden Mutationen (fehlerhafte Biosynthese in vivo) findet dies insbesondere bei gezielt durch Gentechnik eingeführten Mutationen Anwendung.

## Literatur

- [1] J.M. Berg, L.Stryer, J.L. Tymoczko (2013): *Stryer Biochemie*
- [2] Quantachrome PARTIKELWELT (2008): *Stabilität von Dispersionen und ihre Untersuchung in originalem Zustand, PARTIKELWELT 7, S. 8*
- [3] [https://en.wikipedia.org/wiki/Bovine\\_serum\\_albumin](https://en.wikipedia.org/wiki/Bovine_serum_albumin)
- [4] [https://de.wikipedia.org/wiki/Denaturierung\\_\(Biochemie\)](https://de.wikipedia.org/wiki/Denaturierung_(Biochemie))
- [5] C. Oetzel (2008): *Prozessnahe Messung kolloidaler Eigenschaften, Zetapotenzial mit den Elektroakustikgeräten DT-300 und DT-1200, PARTIKELWELT 8, S. 21*
- [6] <http://www.wissen.de/bildwb/gentechnik-klonen-diagnostik-therapie>





## Kristallformen in der Schokolade – Wie verhindert man Fetteif?

Dipl.-Ing. Matthias Lesti, [matthias.lesi@quantachrome.de](mailto:matthias.lesi@quantachrome.de)

### Einleitung

Die Kristallisation ist eine der kritischsten Schritte während der Herstellung von Schokolade. Schokolade kann in sechs verschiedenen Kristallstrukturen vorliegen, von denen allerdings nur zwei über einen längeren Zeitraum von einigen Monaten stabil sind. Nur eine dieser beiden wiederum garantiert den einzigartigen Glanz, das „Knacken im Mund“ und das typische Schokoladenaroma ( $\beta$  (V)). Beim Abkühlen von geschmolzener Schokolade ist die stabile Form  $\beta$  (VI) nicht zu erreichen.

Die vier instabilen Strukturen entwickeln sich im Laufe der Zeit weiter zu einer der stabilen Formen. Die Folge dieser Entwicklung ist die sogenannte Fetteife, die sich in einem weißen Überzug auf der Schokolade bemerkbar macht. Die wichtigste Herausforderung für den Schokoladenhersteller ist es also, diesen Effekt durch einen kontrollierten Herstellungsprozess zu verhindern, um bei der Herstellung nach Möglichkeit ausschließlich  $\beta$  (V) – Kristalle zu bilden.

Dank der Methode des neuen RHEOLASER CRYSTALS ist es nun sehr einfach und schnell möglich, die kristallinen und polymorphen Strukturen von Schokolade zu bestimmen und dadurch zu kontrollieren. Diese Kontrolle kann während des Prozesses oder ein paar Tage nach der Herstellung erfolgen. Somit erlaubt die Methode sowohl das Monitoring des gesamten Herstellungsprozesses (Temperung und Köhlen), als auch bei unterschiedlichen Lagerbedingungen mit dem Ziel, den Effekt der Fetteife vorherzusagen bzw. zu verhindern.

### Methode

Die neue und innovative Messmethode basiert auf der Diffusing Wave Spectroscopy (DWS). Sie ermöglicht die Detektion von kristallinen Phasenübergängen in heterogenen Produkten und kombiniert eine zerstörungsfreie und berührungslose Technik an großen Volumina, um durch Heterogenitäten auftretende Probleme zu verhindern. Dies ermöglicht die Messung am fertigen Produkt aus den Bereichen Lebensmittel (Schokolade, Butter,...) oder Kosmetik (Salben, Lippenstift,...), um die Übergangstemperaturen von Polymeren, Wachsen oder Fetten zu bestimmen.

### Messtechnik

DWS basiert auf der Analyse von rückgestreutem Laserlicht. Das Licht wird an den Partikeln in der Probe mehrfach gestreut und es kann ein sogenanntes Specklebild (Interferenzbild) mittels einer CCD-Kamera detektiert werden. Die zeitliche Veränderung dieses Specklebildes ist direkt verknüpft mit der Brown'schen Bewegung der Teilchen in der Probe. Je schneller die Bewegung der Partikel, desto schneller verändert sich das Specklebild. Durch die mathematische Analyse der Veränderung des Specklebildes können Dekorrelationsfunktionen erhalten werden, aus denen die charakteristische Zeit  $\beta$  hervorgeht. Diese wird reziprok gegen die Temperatur oder die Zeit dargestellt. Während eines Kühl- bzw. Heizvorganges erscheinen nun charakteristische Peaks, die auf einen Phasenübergang in der Probe hinweisen.

Eine Integration dieser Peaks führt zur sogenannten Mikrodynamik [%], die die Summe der Kristallisationsvorgänge zusammenfasst. Dadurch kann nicht nur die mittlere Übergangstemperatur  $T_{50}$ , sondern auch der Temperaturbereich  $\Delta T$ , in dem sich die Reorganisation des Systems abspielt, bestimmt werden.



Abbildung 1 RHEOLASER CRYSTAL



### Anwendung: Schokolade

Der Fettreif an Schokolade ist ein großes und kostenintensives Problem für den Hersteller, da der Kunde das Produkt aufgrund des wenig appetitanregenden Erscheinungsbildes oftmals reklamiert. Bis jetzt gibt es noch keine Messmethode auf dem Markt, die es erlaubt, die Tendenz der Ausbildung eines Fettreifs an einem fertigen Schokoladenprodukt vorherzusagen.

Der RHEOLASER CRYSTAL ist in der Lage, die Schmelztemperatur der Schokolade zu messen und dadurch die Güte der Temperung und vor allem des Kühlvorgangs zu bestimmen. Des Weiteren gibt er Aufschluss über das Auftreten der verschiedenen Kristallstrukturen und somit auf die Entwicklung der Schokolade während einer bevorstehenden Lagerung. Dadurch kann eine etwaige Änderung der Kristallstruktur vorhergesagt werden, die dann eventuell zur Migration von Öl an die Oberfläche und dadurch zur Fettreifbildung führt.

Durch die Möglichkeit der Messung direkt am fertiggestellten Produkt am Ende der Produktionslinie ist es möglich, zusätzlich den Einfluss des Kühlens zu bestimmen. Der RHEOLASER CRYSTAL ist also an mehreren Positionen im Produktionsprozess von Schokolade einsetzbar.

Im vorliegenden Versuch wurden zwei perfekt getemperte Schokoladenproben unterschiedlich schnell abgekühlt und mit dem RHEOLASER CRYSTAL untersucht. Abbildung 4 zeigt, dass die zu schnell gekühlte Probe eine deutlich tiefere Übergangstemperatur zeigt. Dies lässt auf eine instabile Kristallform schließen. Aufgrund eines weiteren Phasenübergangs bei der Lagerung ist hier eine Fettreifbildung sehr wahrscheinlich.

Die langsamer abgekühlte Schokolade zeigt eine Schmelztemperatur, die einer stabilen Kristallstruktur ( $\beta$  (V)) zugeordnet werden kann.

Die spätere Beobachtung der Schokolade bestätigt visuell die Vorhersage zur Fettreifbildung mit dem RHEOLASER CRYSTAL.

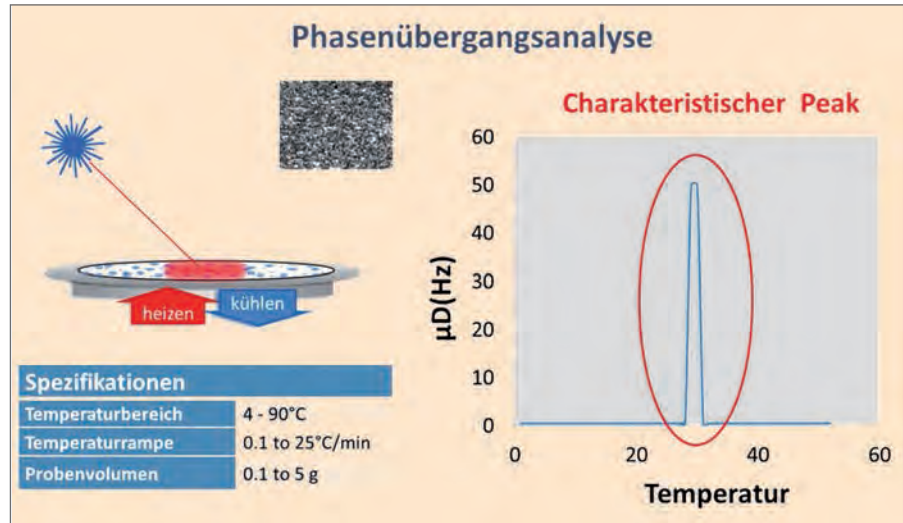


Abbildung 2 Prinzipielle Darstellung des Messprinzips



Abbildung 3 Einsatzmöglichkeiten des RHEOLASER CRYSTAL im Herstellungsprozess von Schokolade

**Formulation**  
Smart scientific analysis

**Mission**  
Dispersion stability and Dispersion rheology

Our mission is to provide the best solutions to characterise deeply and easily dispersions (emulsions, suspensions, foams) used in different fields for stability and microrheology properties.

**"SMART SCIENTIFIC ANALYSIS"**

Our mission is to provide the best solutions to characterise concentrated dispersions (emulsions, suspensions, foams), in terms of stability and microrheology, for different application fields like Pharmaceutical, Cosmetic, Food, Petroleum, Electronic...

Our instruments range uses innovative optical measurement based on Multiple Light Scattering. We have developed patented technologies to characterise concentrated dispersions without sample preparation (no dilution, non intrusive method).

Today we offer 2 ranges of product  
• Stability analysis of concentrated dispersions

**THE FORMULATION SPIRIT**

Give priority to Research

- The founder and CEO was a researcher at CNRS (French National Institute of Research).
- R&D budget = 25% of the turnover
- Partnership with several international Scientific Institutes : The Institute for Surface Chemistry (Stockholm - Sweden), CRPP (Bordeaux - France).

**SOME KEY NUMBERS**

- Market leader of dispersion stability (emulsions, suspensions, foams)
- 30% of the top 1000 multinational companies are Formulation customers
- Turnover growth rate: more than 10% / year since 10 years.
- Export turn over : 90%
- 5 worldwide patents

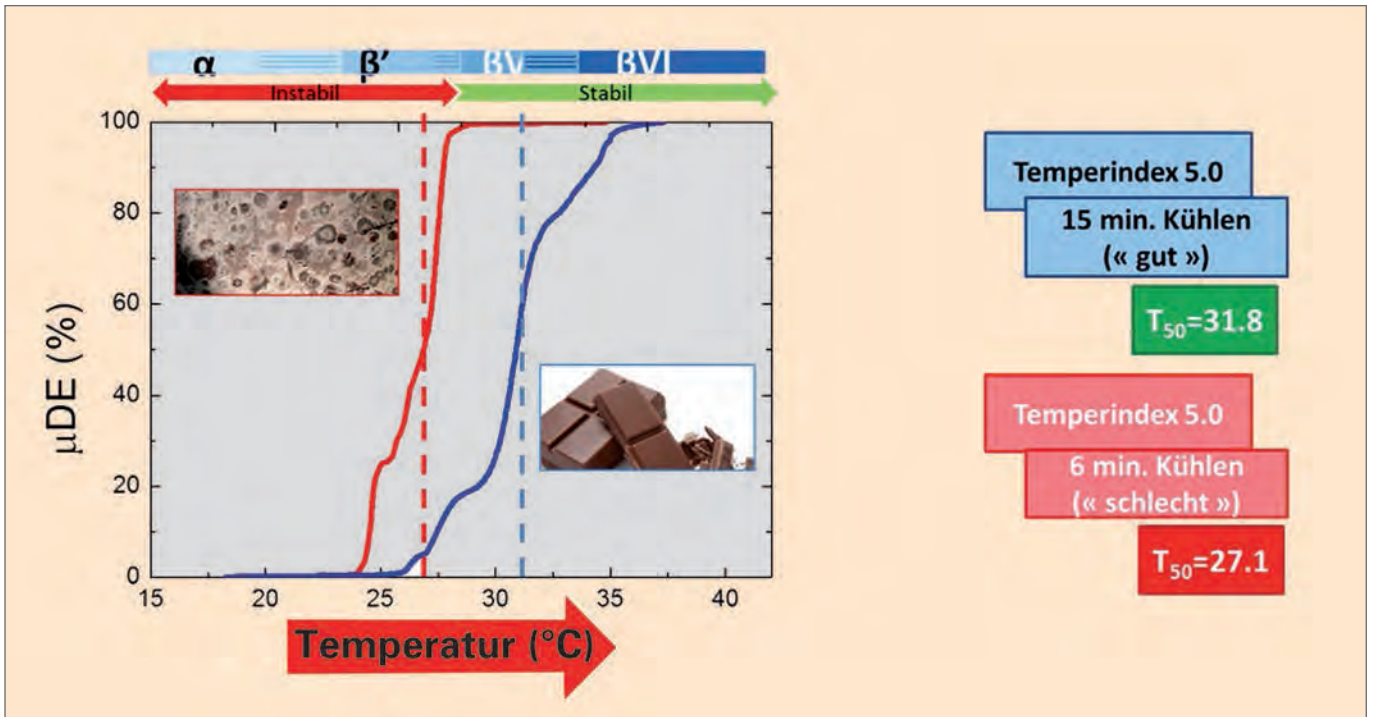


Abbildung 4 Messdaten Schokoladen nach unterschiedlicher Kühlrampe

### Zusammenfassung

Der RHEOLASER CRYSTAL ermöglicht die akkurate Bestimmung der unterschiedlichen Kristallformen der Schokolade vor allem nach dem Kühlprozess. Derzeit scheint kein vergleichbares Messgerät auf dem Markt, das eine Prozesskontrolle zu genau diesem Zeitpunkt ermöglicht. Vergleichbar zum Verfahren der DSC (Differential Scanning Calorimetry) basiert die Bestimmung der Kristallformen auf der Detektion der Schmelztemperaturen. Die Vorteile des RHEOLASER CRYSTAL sind vor allem in seiner einfachen Handhabung und der Geschwindigkeit der Messung (ca. 5 Minuten) zu finden. Darüber hinaus ermöglicht das Vermessen relativ großer Volumina eine repräsentative und reproduzierbare Charakterisierung des fertigen Endproduktes bei einfacher Probenahme.



Tabelle 1

RHEOLASER CRYSTAL	
Wesentliche Vorzüge	Kernapplikationen
<p><b>Vielseitigkeit</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>● Beobachtung verschiedenster Übergangsphänomene: Kristallisation, Schmelzverhalten, polymorphe Phasenübergänge</li> <li>● Variable Probenmenge (0,1 – 5 g)</li> <li>● Variabler Probenzustand (flüssig, gelartig, pastös,...)</li> <li>● Variable Struktur der Probe (homogen oder heterogen, Multikomponentensysteme,...)</li> </ul>	<p><b>Lebensmittel</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>● Schokolade</li> <li>● Butter</li> <li>● ...</li> </ul>
<p><b>Genauigkeit</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>● Temperaturbereich: 4–90°C</li> <li>● Temperaturrampe: 0,1–25°C/min</li> <li>● Detektion auf Nanoebene</li> </ul>	<p><b>Kosmetik</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>● Lippenstift</li> <li>● Salben</li> <li>● ...</li> </ul>
<p><b>Bedienbarkeit</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>● „1-Klick Experiment“</li> <li>● Direkte Probenahme ohne Vorbereitung oder Denaturierung der Probe</li> <li>● Einweg-Probenteller</li> </ul>	<p><b>Rohstoffüberprüfung</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>● Öle</li> <li>● Wachse</li> <li>● ...</li> </ul>



## CILAS-Granulometer zur Partikelgrößenbestimmung in der Qualitätskontrolle – worauf es ankommt!

Dr.-Ing. Christian Oetzel,  
christian.oetzel@quantachrome.de

### Einleitung und Hintergrund

Ein Messverfahren, das zur Qualitätskontrolle von Pulvern oder Dispersionen eingesetzt wird, muss idealerweise folgende Voraussetzungen erfüllen:

- hohe Sensitivität für Warenunterschiede bei den gemessenen Parametern
- sehr gute Reproduzierbarkeit der Messergebnisse bei unveränderter Probe
- geringe Ausfallquoten, d.h. hohe Robustheit
- einfaches Handling bei Hard- und Software zur Vermeidung von Bedienerfehlern
- schnelle Messzeit und unkomplizierte Auswertung (Ergebnisbereitstellung)

Ein wesentlicher Parameter zur Charakterisierung von Pulvern, Tropfen in Emulsionen oder Teilchen in Suspensionen ist die Partikelgrößenverteilung: Die Verarbeitungseigenschaften des Rohstoffes und viele Eigenschaften des Endproduktes (Farbe, mechanische Festigkeit u.a.) hängen von ihr ab.

Die statische Lichtstreuung (auch Laserbeugung oder Granulometrie) als Mess-

methode erfüllt für einen relativ breiten Größenbereich (ca. 100 nm – 1000 µm mittlerer Teilchendurchmesser) diese Voraussetzungen und hat sich daher in den letzten 30 Jahren als Standardverfahren für die Qualitätskontrolle von Pulvern oder Dispersionen in sehr vielen Branchen etabliert. Diese hohe Popularität der Methode – insbesondere verursacht durch die sehr schnelle und unkomplizierte Bereitstellung des Messergebnisses – birgt jedoch auch Gefahren für den Anwender: Bestimmte Gesetzmäßigkeiten, die die „Güte“ bzw. Aussagekraft einer Messung bestimmen, werden leicht aus den Augen verloren.

In diesem Beitrag soll zunächst die statische Lichtstreuung als Qualitätskontrollverfahren diskutiert und einige wesentliche Punkte, auf die hier geachtet werden sollte, herausgearbeitet werden. Im Anschluss werden die CILAS-Granulometer der neuesten Generation als optimale Lösung für diese Aufgabenstellung präsentiert.

### Statische Lichtstreuung als Qualitätskontrollverfahren

Die meisten modernen statischen Lichtstreugeräte besitzen einen sogenannte inversen Fourier-Aufbau (Abb. 1): Bei dieser Anordnung befindet sich

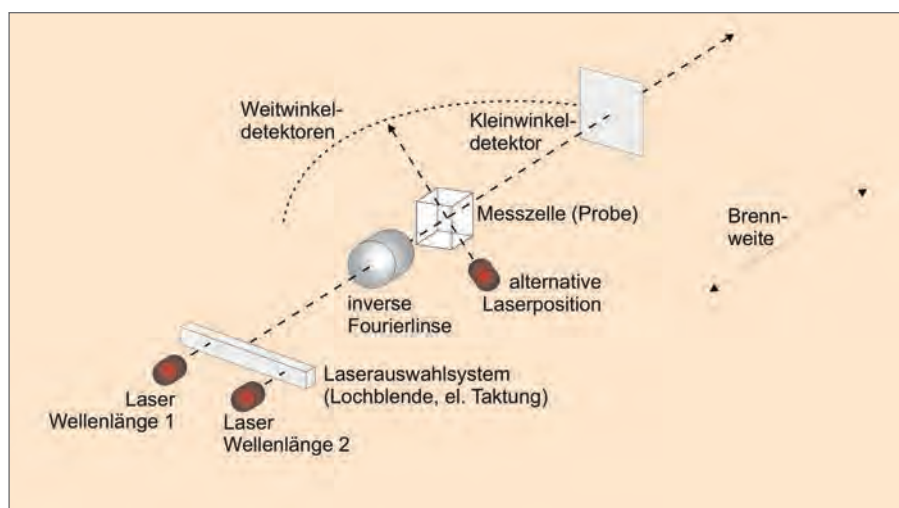


Abbildung 1 Inverser Fourier-Aufbau eines statischen Lichtstreumessgerätes zur Partikelgrößenanalyse

eine Fourier-Linse (Sammellinse) direkt hinter der Laserlichtquelle, die das Licht in die Detektorebene fokussiert. Zwischen Linse und Detektor sind die zu charakterisierenden Teilchen entweder verteilt in einer Flüssigkeit (Nassdispersion) oder in Luft (Trockendispersion). An diesen Partikeln wird das Laserlicht gestreut und die Lichtintensität in Abhängigkeit vom Streuwinkel (Winkel, um den die einfallende Lichtwelle abgelenkt wird) als Spektrum mithilfe der Detektoren gemessen. Dieses gemessene Streuspektrum wird mithilfe einer für das jeweilige Experiment gültigen Theorie (Fraunhofer oder Mie) angefittet und aus diesem mathematischen Prozess die Partikelgrößenverteilung berechnet. Bei dem Streuexperiment werden die Streuzentren (Teilchen) als unbeweglich angenommen – daraus resultiert der Name „statische“ Lichtstreuung.

An dieser Stelle soll bewusst hervorgehoben werden, dass es sich um ein indirektes Fitverfahren handelt, welches darüber hinaus immer von idealen

Kugeln als zu messenden Objekten ausgeht. Die Methode kann also nur vergleichend eingesetzt werden. Dies ist für die Qualitätskontrolle jedoch meistens absolut ausreichend: Ziel ist die Überprüfung, ob die zu testende Probe hinsichtlich Partikelgrößenverteilung innerhalb einer festgelegten Spezifikation liegt oder nicht!

Ob ein bestimmtes Lichtstreugerät für diese trotzdem sehr anspruchsvolle Aufgabe geeignet ist, hängt zuerst von der technischen Umsetzung der (in Abb. 1 skizzierten) Messeinheit (auch „optische Bank“) ab. Darüber hinaus sind Probenaufbereitung (Dispergiermodule) und Software des Messgerätes entscheidend: Eine in der Produktionskontrolle eingesetzte Messgerätesoftware muss eine sehr einfach zu bedienende Oberfläche besitzen, stabil laufen und automatisch standardisierte Messroutinen durchführen können (Standard Operation Procedures = SOPs). Darüber hinaus ist eine automatisierte und stabile Datensicherung in moderne Netzwerke Pflicht!

Die eingesetzten Dispergiermodule – nass oder trocken – müssen unter anderen folgenden wesentlichen Anforderungen erfüllen:

- homogene, stabile und repräsentative Zufuhr der Probe in die Messzelle
- falls gewünscht: optimale Dispergierung der Probe in die Primärteilchen
- einfaches Handling, Reinigung und geringe Anfälligkeit

Alle drei Elemente (Messeinheit, Probenaufbereitung und Software) müssen ein gut funktionierendes Gesamtsystem bilden. Im Folgenden sollen die Anforderungen an die Messeinheit genauer diskutiert werden.

Statische Lichtstreugeräte, die in der Produktionskontrolle zur Anwendung kommen, müssen mit einer (oder mehreren) geeigneten Lichtquellen ausgerüstet sein, um den hohen Anforderungen von Sensitivität, Reproduzierbarkeit und



## LABSPA DISPERSIONEN

DAS LABOR FÜR UMFASSENDE UND KOMPETENTE CHARAKTERISIERUNG UND OPTIMIERUNG FLÜSSIGER DISPERSIONEN

**PROJEKTE - DISPERSIONEN**  
(FORMULIERUNG, DISPERGIERUNG, PROZESSANALYSE, NANOANALYSE)

**ANALYTIK - DISPERSIONEN**  
(STABILITÄT, ZETAPOTENTIAL, AGGLOMERATE, RHEOLOGIE, TROCKNUNG)

**ANALYTIK - PARTIKEL, TROPFEN, BLASEN**  
(TEILCHENGRÖÖE UND FORM, DICHT, SPEZIFISCHE OBERFLÄCHE)

**ANALYTIK - FLÜSSIGKEITEN**  
(ELEKTRISCHE LEITFÄHIGKEIT, DICHT, PERMITTIVITÄT, RHEOLOGIE)





geringer Ausfallquoten gerecht zu werden. Eine wesentliche Voraussetzung dabei ist, dass der Laser ein möglichst „sauberes“, monochromatisches Licht, d.h. Licht mit möglichst genau einer Wellenlänge produziert. Nur dann ist ein exakt zu interpretierendes Streuspektrum des Partikelkollektives überhaupt möglich. Eine solche präzise Wellenlängencharakteristik wird insbesondere von HeNe-Lasern (FWHM < 1 nm) und speziellen Laserdioden (FWHM ca. 2-3 nm) erreicht: FWHM ist die Abkürzung für „full width at half maximum“ – ein Maß für die Breite des Emissionsspektrums. LEDs haben beispielsweise eine FWHM von etwa 50 nm und sind daher ungeeignet für präzise Streuspektren. HeNe-Laser bieten grundsätzlich die besten optischen Voraussetzungen, allerdings benötigen sie eine längere Aufwärmzeit und haben eine deutlich geringe Lebenszeit als Dioden.

Neben der geeigneten Lasertechnik muss bei der Partikelgrößenbestimmung mittels statischer Lichtstreuung die Lichtwellenlänge optimal an die Anwendung angepasst sein: Sie wird dabei maßgeblich von der Größe der Teilchen und in diesem Zusammenhang von der verwendeten Theorie zur Auswertung (Fraunhofer, Mie) bestimmt. Darüber hinaus spielt die Detektorempfindlichkeit eine wichtige Rolle. Für Teilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von etwa 1,0  $\mu\text{m}$  und größer haben sich Laser im nahen Infrarot (ca. 800 – 900 nm Wellenlänge) bewährt. Der entscheidende Vorteil

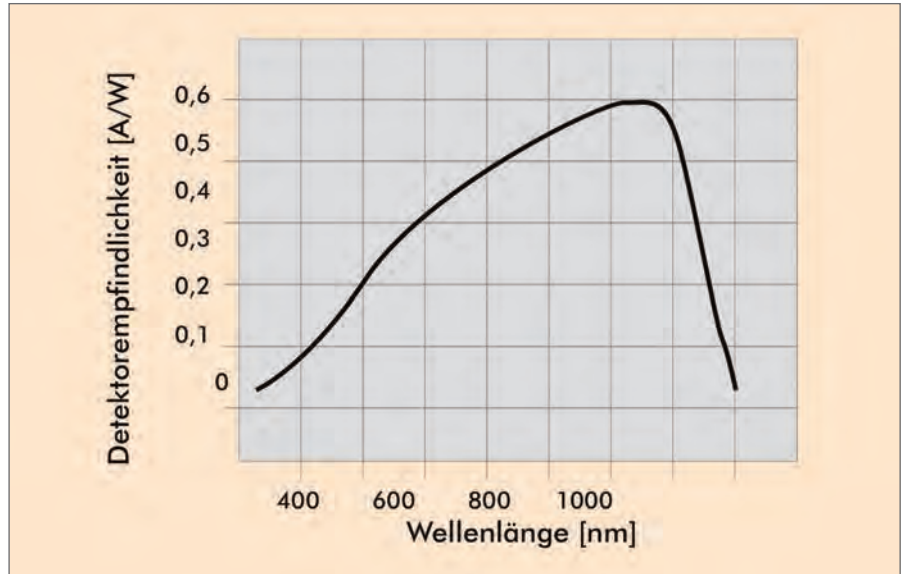


Abbildung 2 Detektorempfindlichkeit von Silizium Photozellen in Abhängigkeit von der Wellenlänge der Laserquelle

gegenüber beispielsweise Lasern im sichtbaren (400 – 750 nm) oder UV-Bereich (< 400 nm) ist, dass die als Detektoren verwendeten Silizium-Fotzellen im Bereich 800 – 1000 nm die höchste Lichtempfindlichkeit aufweisen (Abb. 2) - Unterschiede im Größenverteilungsspektrum also besser detektiert werden können.

Um einen möglichst großen Messbereich abzudecken, werden moderne Laserbeuger oft mit mehreren Lichtquellen unterschiedlicher Wellenlänge ausgestattet. Die Messung des Streubildes eines jeden Lasers muss zeitlich getrennt von den anderen ablaufen – die nichtaktiven Laser müssen abgeschaltet bzw. ausgeblendet werden. Dioden bieten hier den Vorteil, dass sie

elektrisch getaktet werden können, auf störende Blenden (Streuung an den Kanten) kann verzichtet werden.

Der inverse Fourier-Aufbau besitzt gegenüber dem normalen Fourier-Aufbau (Fourier-Linse hinter der Messzelle) den entscheidenden Vorteil, dass die Detektion des Streulichts auch bei großen Winkeln möglich ist und daher auch sehr kleine Teilchen charakterisiert werden können. Die Herausforderung besteht andererseits darin, dass die Teilchen zur Erzielung einer möglichst hohen Genauigkeit näherungsweise in einer Ebene liegen sollten, da im konvergenten Strahl die Größe des Streubildes vom Abstand der Teilchen (= Brennweite) zum Detektor abhängt. Abb.3 zeigt diese Problematik im Detail:

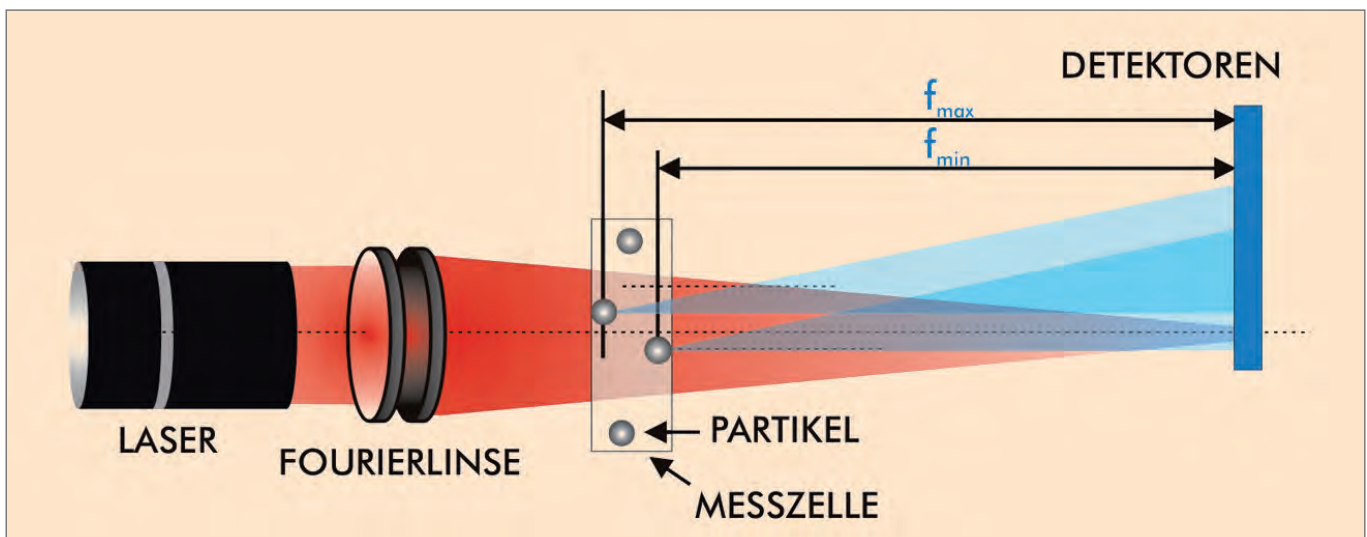


Abbildung 3 Inverser Fourier-Aufbau und Problem der unterschiedlichen Brennweiten

Teilchen mit unterschiedlichem Abstand zu den Detektoren haben (bei fester Laserposition) unterschiedliche Brennweiten.

Dabei ergibt sich die Genauigkeit (G) – als Abweichung in % vom Ideal „alle Teilchen in einer Ebene“ aus dem Verhältnis der Differenz der durch die Messzellenspaltbreite tatsächlich mögliche maximale ( $f_{max}$ ) und minimale ( $f_{min}$ ) Brennweite sowie der mittleren Brennweite  $f$  zum Detektor:

$$G = (f_{max} - f_{min}) \times 100 / f \quad (1)$$

Zum Beispiel ermöglicht bei einem System mit Nassdispergierung (siehe Abb. 4) eine Messzelle mit einer Spaltweite von 1 mm eine viermal genauere Messung als eine mit einem 4 mm Spalt. Soll bei der Qualitätskontrolle einer Mahlung die Änderung der Partikelgröße in Abhängigkeit von Mahldauer und Energieeintrag erfasst werden, ist dies mit einem schmalen Messzellenspalt deutlich sensibler möglich. Ein weiterer Vorteil von Messzellen mit möglichst schmalen Spalt ist die deutlich größere Probenmenge bei sonst gleichem Aufbau, die in das Messsystem eingebracht werden kann: Dies kommt dadurch, dass hier die Teilchen das Licht nicht in mehreren Ebenen hintereinander streuen können. Dementsprechend ist die Repräsentativität der Probe deutlich erhöht!

Entscheidend für die Messgenauigkeit und -reproduzierbarkeit ist die Stabilität und Robustheit der gesamten „opti-

schen Bank“ – also Lichtquelle(n), Fourier-Linse(n), Messzelle, ggf. Spiegel und Detektoren: Alle diese Hardwarekomponenten müssen bei jeder Messung in identischer, exakter Position zueinander stehen, auch bei äußeren Einflüssen wie Änderung des Gerätestandortes, sonst ändert sich das Messergebnis.

### **CILAS-Granulometer der neuesten Generation in der Qualitätskontrolle**

Die Firma CILAS produziert seit nunmehr über 40 Jahren erfolgreich Laserbeugungsgeräte zur Partikelgrößenanalyse in Entwicklung und insbesondere Qualitätskontrolle: Dementsprechend zeichnen sich die Geräte der neuesten Generation (CILAS 990, 1090 und 1190) durch einfache Bedienung von Soft- und Hardware, extreme Robustheit auch in schwieriger Umgebung und höchstmögliche Reproduzierbarkeit aus.

Bei der statischen Lichtstreuung gilt die alte Redensart „Weniger wäre mehr gewesen“: Aus diesem Grund bietet CILAS drei Modelle an (Tabelle 1), die für den jeweiligen Messbereich optimiert sind.

Alle Geräteklassen sind identisch aufgebaut und modular aufrüstbar. Die Messeinheit befindet sich auf einer stoßunempfindlichen, geschmiedeten Basis mit möglichst kurzen optischen Wegen (geringe Brennweiten) ohne Spiegelumlenktechnik oder bewegli-

chen Elementen, um für die Qualitätskontrolle höchstmögliche Reproduzierbarkeit und Stabilität zu garantieren! Bei Kombigeräten (Systeme mit Nass- und Trockendispergierung) erfolgt das Umschalten ganz simpel per Mausklick ohne Um- oder Anbaumaßnahmen von Hardware.

Für den Standardmessbereich, d.h. Mikrometerteilchen von z.B. Baustoffen, Metallpulvern oder Keramiken, ist das CILAS 990 prädestiniert: Die verwendete 830 nm Laserdiode ist für Partikel dieser Größenordnung optimal. Im Falle der Nassdispergierung sorgt die Verwendung einer Messzelle mit 1 mm Spalt für höchste Genauigkeit und gute Repräsentativität (siehe Tabelle 1).

Das CILAS 1090 ist zusätzlich mit einer 635 nm Laserdiode – angeordnet in 45° zur 830 nm Diode – ausgestattet, um zusätzlich Feinstteilchen bis in den Nanometerbereich zu erfassen.

Bei immer größer werdenden Teilchen (500 – 1000 µm und darüber) kommt die statische Lichtstreuung zunehmend an ihre Grenzen, da die Partikel nur noch in Vorwärtsrichtung streuen und zur Unterscheidung dementsprechend die Brennweite  $f$  deutlich verlängert werden muss (Abb. 1 und 2). In der Qualitätskontrolle solcher grober Systeme setzt sich (auch bedingt durch immer verbesserte Computerleistung) zunehmend die Bildanalyse durch, einfach weil hier in diesem Größenbereich die Unterscheidbarkeit zweier Systeme viel präziser möglich ist. Das CILAS 1190 ist

**Tabelle 1** Überblick über die CILAS-Geräte der neuesten Generation (CILAS 990, 1090 und 1190)

MODELL	CILAS 990	CILAS 1090	CILAS 1190
Messbereich „L“ Nassdispergierung	0,2 – 500 µm	0,02 – 500 µm	0,02 – 2500 µm
Messbereich „D“ Trockendispergierung	0,3 – 500 µm	0,1 – 500 µm	0,1 – 2500 µm
Messeinheit	Laserdiode 830 nm 1 mm Messzelle	Laserdiode 830 nm Laserdiode 635 nm 1 mm Messzelle	Laserdiode 830 nm Laserdiode 635 nm CCD-Kamera 3 mm Messzelle



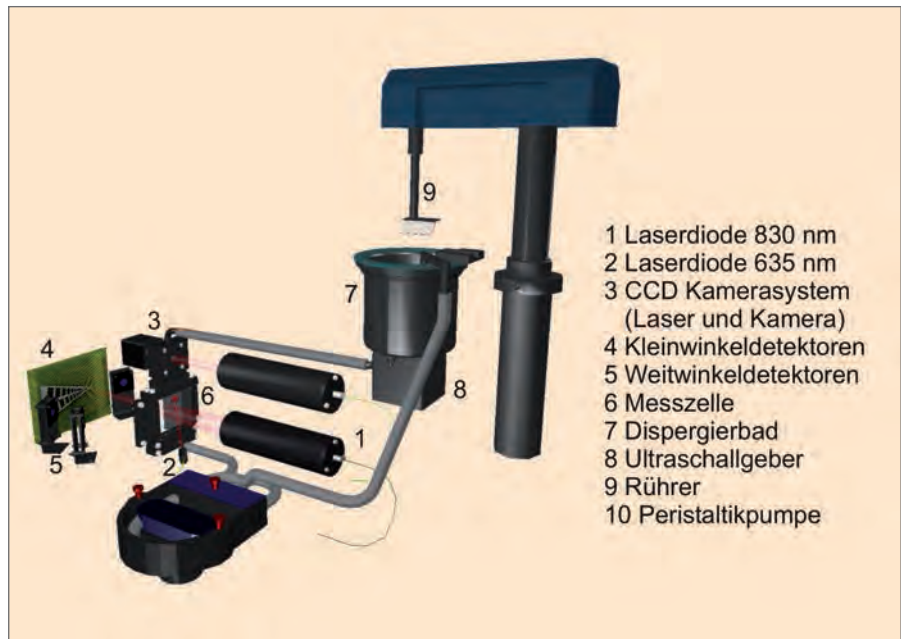
analog zum CILAS 1090 aufgebaut und zusätzlich mit einer speziellen CCD-Bildanalysekamertechnik zur Partikelgrößenmessung grober Teilchen ausgestattet. Das System vereint also die Vorzüge beider Verfahren in den jeweiligen Messbereichen.

Die Nassdispergiereinheit aller CILAS-Messgeräte ist in Abb. 4 schematisch dargestellt. Das System ist so konzipiert, dass eine sichtbare Probenvorbereitung mittels Rührer und Ultraschall möglich ist, ohne dass die Probe in den Messzyklus kommt. Die einfache bewährte Schlauchpumpentechnik ermöglicht ein schonendes und vor allem homogenes Zuführen der Dispersion zur Messzelle, ein sehr einfaches Handling sowie Reinigung.

In Abb. 5 ist die Trockeneinheit der CILAS-Granulometer gezeigt. Auch bei diesem Modul wurde besonderer Wert auf einfaches Handling und Reinigung sowie Robustheit gelegt: Alle Komponenten lassen sich sehr schnell entnehmen und reinigen, während der Messung sorgt die über die Lichtintensität softwaregesteuerte Probenzufuhr für die optimale Probenmenge im Luftstrom während der Messung.

### Zusammenfassung

CILAS-Granulometer sind so konzipiert, dass bei der Qualitätskontrolle von Pulvern oder Dispersionen auch sehr kleine Unterschiede in der Partikelgrößenverteilung zuverlässig gemessen werden können. Der sehr stabile Aufbau der „optischen Bank“ (geschmiedete Basis, kurze optische Wege ohne bewegliche Teile und Spiegel, Multi-laserdiodentechnik) sorgen zusammen mit der gut konzipierten Nass- und Trockendisdispergiereinheit für eine hervorragende Reproduzierbarkeit der Messung bei unveränderter Probe. Diese Robustheit der Analysentechnik sorgt für sehr geringe Ausfallquoten auch im Einsatz unter schwierigen Bedingungen, unter anderem an Orten mit hoher Staubbelastung. Durch die sehr einfach gehaltene Bedienung der Soft- und Hardware sowie die unkomplizierte Reinigung der Messkomponenten werden Fehler im Betrieb vermieden.



- 1 Laserdiode 830 nm
- 2 Laserdiode 635 nm
- 3 CCD Kamerasystem (Laser und Kamera)
- 4 Kleinwinkeldetektoren
- 5 Weitwinkeldetektoren
- 6 Messzelle
- 7 Dispersierbad
- 8 Ultraschallgeber
- 9 Rührer
- 10 Peristaltikpumpe

Abbildung 4 Aufbau der Nassdispergiereinheit der CILAS-Laserbeugungsgeräte



- 1 Laserdiode 830 nm
- 2 Laserdiode 635 nm (verdeckt)
- 3 CCD Kamerasystem
- 4 Kleinwinkeldetektoren
- 5 Weitwinkeldetektoren
- 6 Messzelle
- 7 Venturidüse (Dispersierung)
- 8 Druckluftzufuhr
- 9 Probenzugabe und Vordispersierung

Abbildung 5 Aufbau der Trockendisdispergiereinheit der CILAS-Laserbeugungsgeräte





## Die Charakterisierung von porösen Hybrid- und Funktionsmaterialien im Rahmen der „Energieproblematik“

Sandra König, Jakob Benedikt Mietner, Katharina Peikert, Matthias Rogaczewski, Felix Brieler, Michael Fröba

Fachbereich Chemie, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, 20146 Hamburg

### Einleitung

„Energieproblematik“ – dieses Wort ist sicher jedem schon einmal begegnet, beschäftigt dieses Thema doch nicht nur Wissenschaftler. Doch worum geht es dabei eigentlich?

Die Energieproblematik lässt sich in zwei Teilbereiche aufteilen, die eng miteinander verzahnt sind. Ein Schwerpunkt in dieser Diskussion ist der Klimaschutz. Seit vielen Jahrzehnten ist der Einsatz fossiler Brennstoffe der einzige wirtschaftliche Weg, um den stetig steigenden Energiebedarf der Menschheit zu decken. Die dadurch freigesetzten Treibhausgase führen zu einer zunehmenden globalen Erderwärmung. Die Folgen dieses Klimawandels sind nicht zu übersehen und werden uns durch die Medien nahezu täglich vor Augen geführt.

Das zweite große Problem stellt die Endlichkeit der fossilen Energieträger dar. Unsere Energieversorgung stützt sich aktuell noch zu 80 % auf Erdöl, Erdgas, Braun- und Steinkohle [1] (Abb. 1). Schätzungen zufolge werden diese Energieträger bei gleichbleibendem Energiebedarf in wenigen Jahrhunderten aufgebraucht sein. Die genaue Abschätzung dieses Zeitraums ist schwierig, da zum einen von einem steigenden Energiebedarf ausgegangen werden muss, gleichzeitig aber die Erforschung neuer fossiler Energierohstoffe auch weiter vorangetrieben wird. Tatsache ist jedoch, dass ein Ende der fossilen Brennstoffe absehbar und unvermeidbar ist.

Dadurch rücken die erneuerbaren Energien wie Wind-, Wasser- und Solarkraft immer mehr in den Fokus. Mehrere

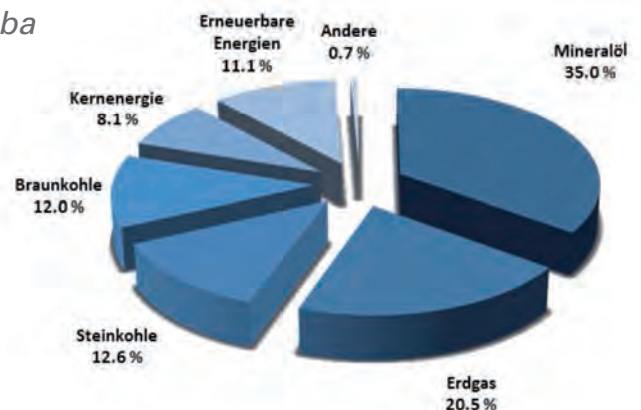


Abbildung 1 Primärenergieverbrauch in Deutschland 2014  
Eigene Darstellung nach vorläufigen Daten, Quelle: AG Energiebilanzen e. V.

Studien konnten zeigen, dass eine Vollversorgung mit erneuerbaren Energien in Deutschland nicht nur realisierbar, sondern auch in absehbarer Zukunft technisch und finanziell möglich sein wird [2].

Dieser Prozess der Energiewende bringt aber verschiedene Aufgaben mit sich. Zum einen ist die Erschließung der neuen Energiequellen eine technische Herausforderung, die den Einsatz und die Entwicklung neuer Technologien erfordert. Im nächsten Schritt sind Forschungsthemen zur Speicherung und dem Transport der so gewonnenen Energie von gesteigertem Interesse. Ein Problem bei der Nutzung erneuerbarer Energien besteht in den örtlichen und zeitlichen Einschränkungen der Verfügbarkeit. Um diese Diskrepanz zwischen Angebot und Nachfrage auszugleichen, sind maßgeschneiderte und gegebenenfalls mobile Speichersysteme erforderlich. Neben der bereits erfolgreichen Anwendung von Lithiumionenbatterien kann hier auch Wasserstoff als sekundärer Energieträger eine große Rolle spielen.



## Vorstellung der Arbeitsgruppe

Die Arbeitsgruppe Prof. Dr. M. Fröba an der Universität Hamburg beschäftigt sich mit einer Reihe von materialwissenschaftlichen Fragestellungen, in deren Fokus das Merkmal Porosität steht. Der Schwerpunkt liegt dabei auf organisch-anorganischen Hybrid- und Funktionsmaterialien. Viele Themen weisen einen direkten Bezug zur Energieproblematik auf, wie die Synthese und Charakterisierung von metall-organischen Gerüstverbindungen zur Gasspeicherung und -trennung. Des Weiteren beschäftigen wir uns mit der Entwicklung und Optimierung von Kathodenmaterialien und Elektrolyten für den Einsatz in Lithiumionenbatterien. Ein weiteres Arbeitsgebiet umfasst die Darstellung und Untersuchung von porösen Funktionsmaterialien für die thermochemische Energiespeicherung.

## MOFs – Untersuchung der Gasspeicherkapazitäten von HKUST-1 und verschiedenen funktionalisierten Derivaten

Metall-organische Gerüstverbindungen (Metal-Organic Frameworks, MOFs) sind poröse Hybridmaterialien, in denen metallische Knotenpunkte mit organischen Molekülen, den sogenannten Linkern, zu einem regelmäßigen Netzwerk verknüpft werden. Durch eine hohe permanente Porosität und große Oberflächen in Verbindung mit einem großen freien Porenvolumen sind metall-organische Gerüstverbindungen für viele Einsatzbereiche interessant.

Die Anwendung von metall-organischen Gerüstverbindungen für die Gasspeicherung ist ein Ansatz, um den Transport und den Einsatz von Gasen als Energieträger besonders im mobilen Sektor zu vereinfachen. Bereits seit einigen Jahren steht mit HKUST-1, auch bekannt als CuBTC, ein sehr weitreichend charakterisiertes Material zur Verfügung, welches bereits gute Speichereigenschaften für verschiedene Gase aufweist [3].

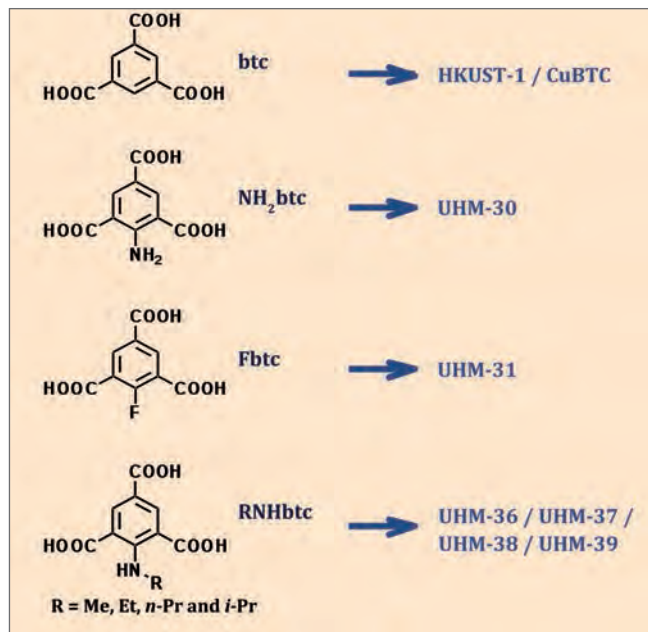


Abbildung 3 BTC-basierte Linker für die Synthese von MOFs

Eine Verbesserung dieser Speichereigenschaften kann unter anderem durch eine Funktionalisierung des Linkers erreicht werden.

Bei der Synthese der MOFs mit funktionalisierten Linkern werden zwei verschiedene Ansätze verfolgt (Abb. 3). Die mit Fluor bzw. einem primären Amin funktionalisierten Benzoltricarbonsäuren (BTC) werden als Linker rein zur Synthese eingesetzt [4, 5]. Bei den Funktionalisierungen mit verschiedenen sekundären Aminen wird in der Synthese zusätzlich unmodifiziertes BTC zugegeben, so dass sogenannte „mixed linker“-MOFs entstehen [6]. Dabei sind im Gerüst beide Linker eingebaut. Der Anteil an modifiziertem Linker beträgt etwa 50 %, was durch verschiedene NMR-Studien bewiesen werden konnte.



Abbildung 2 Arbeitsgruppe Prof. Dr. Michael Fröba (März 2015)

**Tabelle 1** Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Physisorptionsmessungen mit Stickstoff bei 77 K und Argon bei 87 K (Oberfläche nach BET)

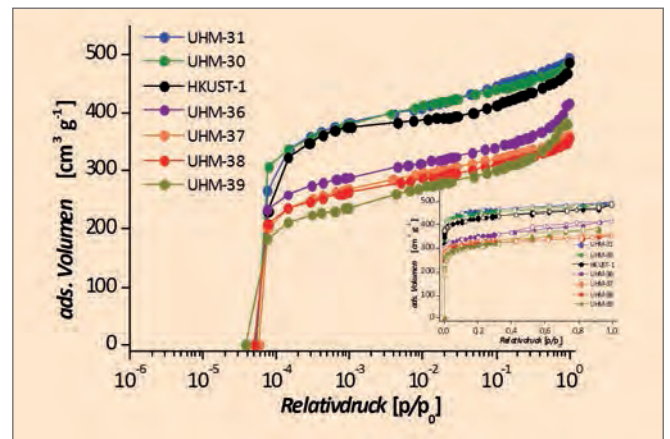
	Stickstoff		Argon	
	BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]
HKUST-1	1674	0.66	1533	0.55
UHM-30	1806	0.69	1648	0.59
UHM-31	1808	0.71	1376	0.49
UHM-36	1385	0.54	1223	0.44
UHM-37	1305	0.51	1178	0.43
UHM-38	1264	0.49	1198	0.43
UHM-39	1213	0.48	1019	0.38

Alle erhaltenen Materialien werden mit Stickstoffphysisorption bei 77 K untersucht. Da es sich um mikroporöse Materialien handelt, werden zusätzlich Isothermen mit Argon bei 87 K gemessen (Abb. 4 und 5). Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

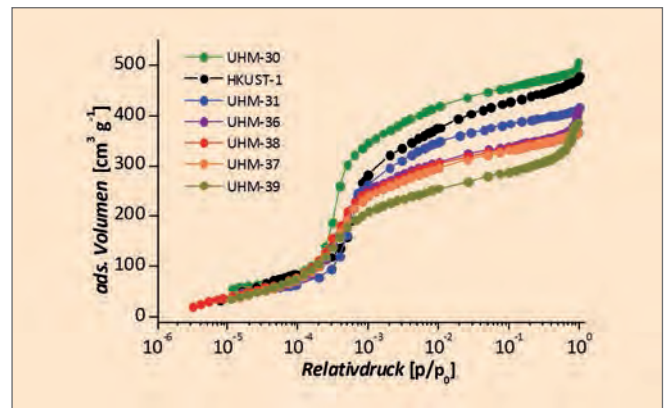
Im Vergleich zeigen die Materialien UHM-30 und UHM-31 die größte Porosität. Die BET-Oberflächen und die Mikroporenvolumina der „mixed linker“-MOFs sind signifikant niedriger. Dabei wird eine Abhängigkeit der Werte von der Geometrie der eingesetzten Linker deutlich. Mit steigender Länge der Alkylkette nimmt sowohl die BET-Oberfläche als auch das Mikroporenvolumen ab.

Zur Bestimmung der Speicherkapazitäten von ausgewählten Gasen wurden aufgrund der vorangegangenen Ergebnisse UHM-30 und UHM-31 ausgewählt. Dazu wurden Messungen mit Wasserstoff (77 K, 1 bar), Methan und Kohlenstoffdioxid (beide bei 298 K, 1 bar) durchgeführt (Abb. 6). Der Vergleich mit HKUST-1 soll hier den Einfluss der Funktionalisierung deutlich machen.

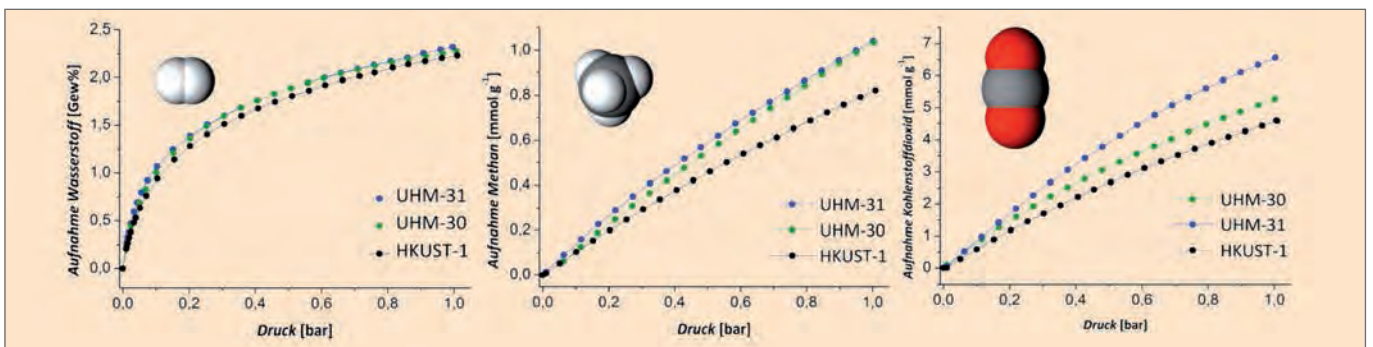
Die Werte für die Speicherung von Wasserstoff in den funktionalisierten MOFs sind vergleichbar mit denen des HKUST-1. Hier zeigt die Funktionalisierung keinen Einfluss. In den Methanmessungen ist bereits eine Verbesserung der Aufnahmekapazität um 25 % gegenüber der des HKUST-1 zu erkennen. Die Aufnahme von Kohlenstoffdioxid verdeutlicht ein etwas anderes Bild. Hier kann durch die Funktionalisierung des Linkers die Aufnahme des Gases im MOF um etwa 0.7 mmol g<sup>-1</sup> (UHM-30) bzw. knapp 2 mmol g<sup>-1</sup> (UHM-31) gesteigert werden. Die Aufnahmekapazität steigt also um 15% (UHM-30) und 43% (UHM-31). Es wird deutlich, dass für einige Gase die Aufnahmekapazität des MOFs durch



**Abbildung 4** Stickstoffphysisorptionsmessungen (77 K) von MOFs mit unfunktionalisierten und funktionalisierten BTC-Linkern (gemessen am QUADRASORB SI)



**Abbildung 5** Argonphysisorptionsmessungen (87 K) von MOFs mit unfunktionalisierten und funktionalisierten BTC-Linkern (gemessen am AUTOSORB-1-MP und AUTOSORB-iQ-MP)



**Abbildung 6** Physisorptionsmessungen von HKUST-1, UHM-30 und UHM-31. Links: Messungen mit Wasserstoff bei 77 K (gemessen am AUTOSORB-1-C), Mitte: Messungen mit Methan bei 298 K, Rechts: Messungen mit Kohlenstoffdioxid bei 298 K (beide gemessen am AUTOSORB-iQ-MP)



gezielte Funktionalisierung des Linkers stark beeinflusst werden kann. Dadurch ist es möglich, Materialien für die gewünschte Anwendung maßgeschneidert zu synthetisieren und so Prozesse zielgenau zu optimieren.

### Thermochemische Energiespeicher – Synthese und Charakterisierung von makroporösen Trägermaterialien zur Energiespeicherung in Salz- hydraten

Salzhydrate können als thermochemische Energiespeicher genutzt werden. Sie können Wärme nahezu verlustfrei durch Dehydratation und Hydratation speichern und wieder abgeben. Diese Form der Speicherung ist zeitlich unbegrenzt. Ein Problem dabei stellt aber die Ausbildung einer Passivierungsschicht dar, welche zu einer unvollständigen Hydratisierung des Materials führt. So kann die theoretische Kapazität in der Praxis meist nicht erreicht werden. Um das zu vermeiden, können poröse Trägermaterialien für die Salzhydrate eingesetzt werden, welche die Reaktionsfläche vergrößern. Durch die begrenzten Räume kann zusätzlich die Partikelgröße stabilisiert und eine Aggregation verhindert werden, was ebenfalls zu einem Erhalt der Kapazität beiträgt. Kohlenstoffe sind hierfür gut geeignet, da sie eine besonders gute Wärmeleitfähigkeit aufweisen. An erster Stelle steht die Synthese des Trägermaterials, welche in Abb.7 schematisch darge-

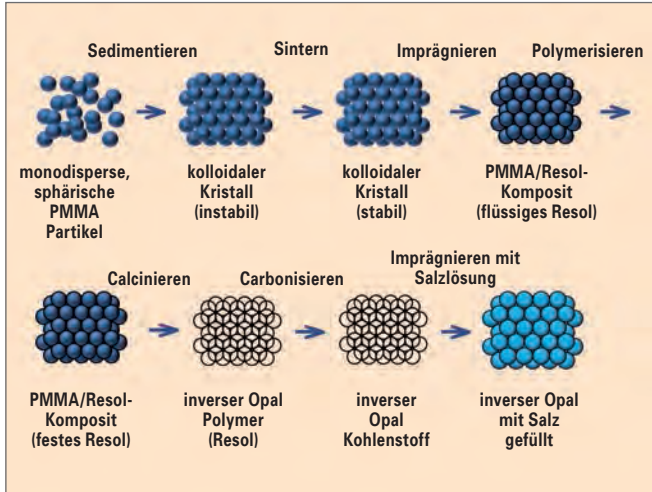


Abbildung 7 Schematische Darstellung der Syntheseroute von inversen Kohlenstoffopalen/Salzhydrat-Kompositen

stellt ist. Um Makroporen zu erzeugen, wird ein Exotemplatansatz mit sphärischen monodispersen PMMA-Partikeln als Templat verwendet.

Die hier als Templat verwendeten PMMA-Partikel weisen einen Durchmesser von  $1070 \pm 40$  nm auf (bestimmt aus Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen). Nach der Polymerisation des Resols und der anschließenden Entfernung des Templates wird die inverse Struktur der eingesetzten PMMA-Partikel erhalten. Die Größe der erhaltenen Makroporen wurde auch hier rasterelektronenmikroskopisch bestimmt und beträgt  $682 \pm 40$  nm. Wie in Abb. 8 rechts zu sehen, sind die Makroporen durch fensterartige Öffnungen verknüpft. Die Größe dieser Fenster wurde mit Quecksilberporosimetrie bestimmt und beträgt 260 nm. Das spezifische Makroporenvolumen  $V_{macro}$  liegt bei  $2.06 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  und für die Oberfläche  $S_{macro}$  wurden  $26.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  berechnet (Abb. 9). Durch Stickstoffphysisorption wurde überprüft und bestätigt, dass das Material keine Mikro- oder Mesoporen aufweist.

Das so hergestellte und charakterisierte Material kann anschließend mit Salzhydraten gefüllt und zur Untersuchung der Wärmespeichereigenschaften eingesetzt werden.

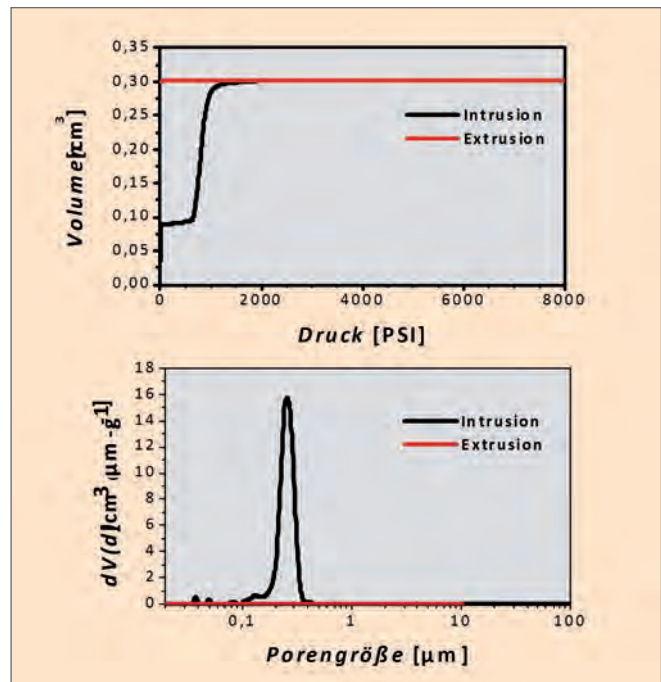


Abbildung 9 Quecksilberporosimetriemessung und daraus berechnete Porengrößenverteilung in einem makroporösen Kohlenstoff (gemessen am POREMASTER 33)

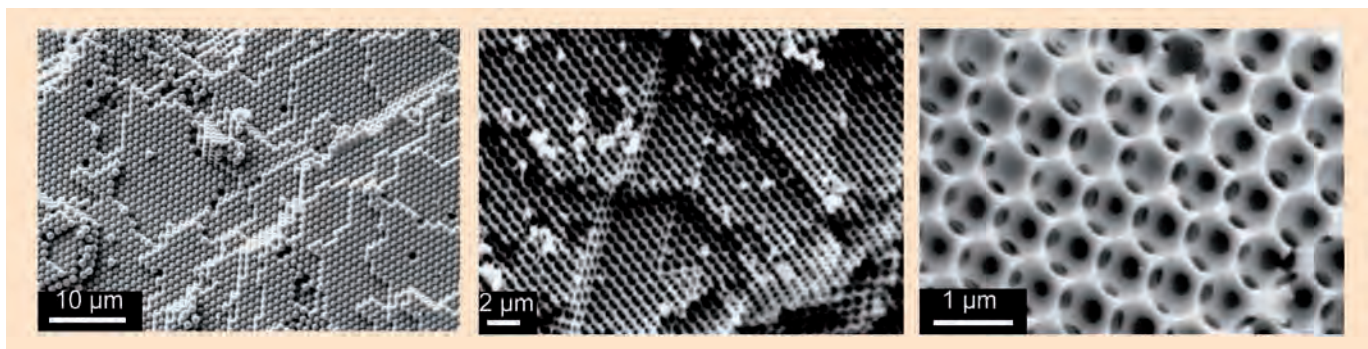


Abbildung 8 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen. Links: kolloidaler Kristall aus PMMA-Partikeln, Mitte: inverser Kohlenstoffopal. Rechts: Detailaufnahme der entstandenen Poren, welche über Fenster miteinander verknüpft sind

### Auswahl und Charakterisierung von geordneten, mesoporösen Wirtstrukturen zur Untersuchung des Phasenverhaltens von Wasser in begrenztem Raum

Wasser zeigt eine Vielzahl ungewöhnlicher Eigenschaften, von denen die Dichte-Anomalie eine der bekanntesten darstellt. Viele andere Anomalien sind jedoch bis heute nicht vollständig erforscht und verstanden [7, 8]. Führt man sich jedoch vor Augen, dass Wasser nicht nur die Basis des Lebens auf der Erde bildet, sondern auch in vielen industriellen Prozessen eine wichtige Rolle spielt, wird schnell deutlich, wie wichtig die sorgfältigen Untersuchungen dieser Eigenschaften sind. Dies gilt sowohl für den biochemischen Sektor, zum Beispiel bei der Interaktion zwischen Wasser und Biomolekülen als auch im Bereich der Katalyse und Energiespeicherung. Hier ist besonders das Verständnis des Verhaltens von Wasser gegenüber Katalysator- und Elektrodenoberflächen hervorzuheben.

Ziel dieses Projektes sind strukturelle und thermodynamische Untersuchungen von Wasser in geordneten, nanoporösen Wirtstrukturen, welche unterschiedliche Oberflächeneigenschaften aufweisen. Die Aufgabe lautet daher, Materialien herzustellen, welche zum einen variable Porendurchmesser bei gleicher Oberflächenpolarität aufweisen und zum anderen bei gleichem Porendurchmesser eine Variation der Oberflächenpolarität zulassen.

Die Herstellung von MCM-41 als reinem Silicamaterial erfolgt über einen Flüssigkristall-Templat-Mechanismus mit

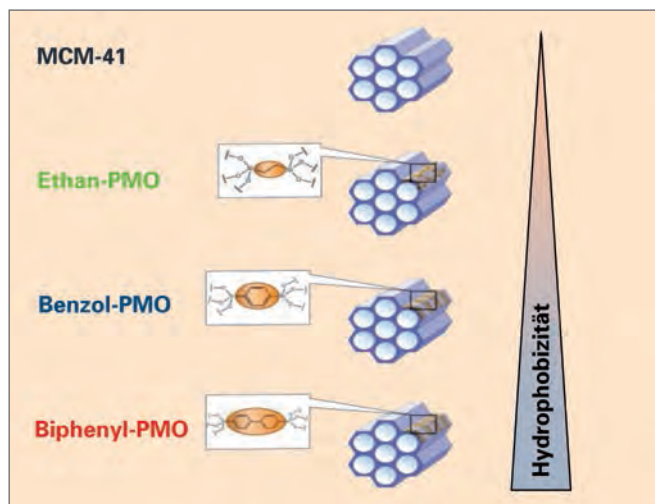


Abbildung 10 Variation der Hydrophobizität durch Einsatz verschiedener organischer Brücken im PMO

Tabelle 2 Porencharakteristika ausgewählter Silicas und Organosilicas vom MCM-41-Typ

Probe	BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	Porengröße [nm]	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]
MCM-41 (C <sub>12</sub> )	1030	3.2	0.82
Ethan-PMO (C <sub>12</sub> )	940	3.3	0.42
Benzol-PMO (C <sub>14</sub> )	731	3.3	0.63
Biphenyl-PMO (C <sub>18</sub> )	755	3.4	0.40

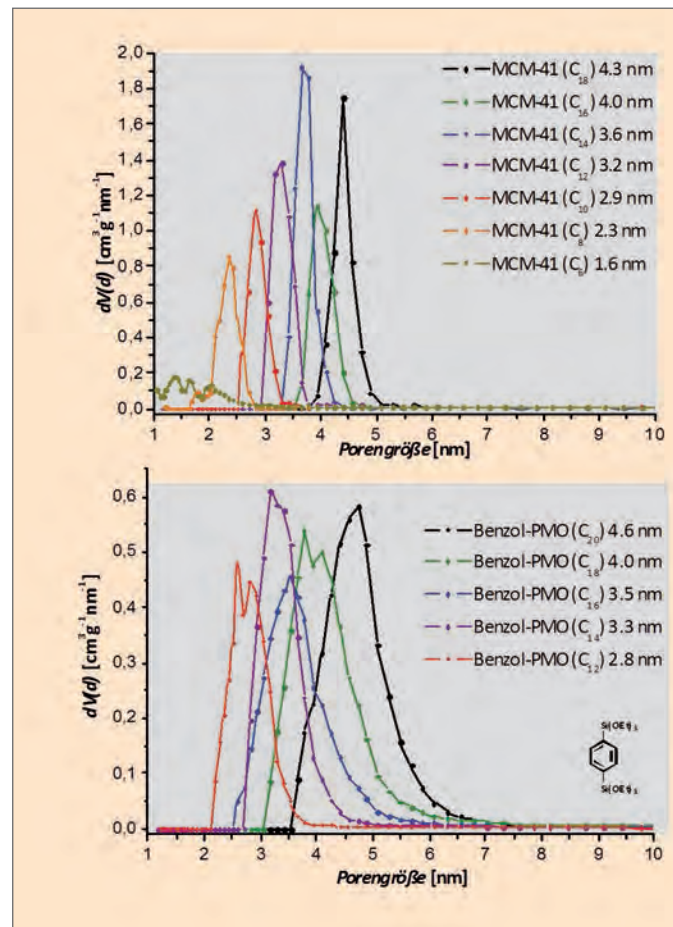


Abbildung 11 Porengrößenverteilungen nach NLDFT für MCM-41 als reines Silica und verschiedene PMO-Materialien. Die Zahl in C<sub>x</sub> steht dabei für die Länge der Alkylkette des bei der Synthese eingesetzten Tensids (gemessen am QUADRASORB SI-MP)

ionischen Tensiden als strukturdirigierenden Agenten [9]. Die hexagonale Anordnung der Poren wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie bestätigt. Um im nächsten Schritt auch die Oberflächenpolarität zu verändern, wurden periodische mesoporöse Organosilicas (PMOs) hergestellt [10]. Dazu wurden Organosilane des Typs (R'O)<sub>3</sub>Si-R-Si(OR')<sub>3</sub> mit Ethan-, Benzol- und Biphenylbrücken verwendet (Abb. 10). Die Porengrößenverteilungen aller hergestellten Materialien sind in Abb.11 dargestellt. Aus den hergestellten Materialien wurden Proben ausgewählt, welche eine gute Übereinstimmung in den Porengrößen aufweisen (siehe Abb.12 und Tabelle 2). Die Oberflächenpolarität variiert dabei durch die verschiedenen organischen Brücken.

Die Ergebnisse der volumetrischen Wasserdampfsorption an Materialien mit gleicher Porengröße aber unterschiedlicher Oberflächenpolarität sind in Abb.13 dargestellt. Es ist ein deutlicher Einfluss der Oberfläche auf das Kondensations-



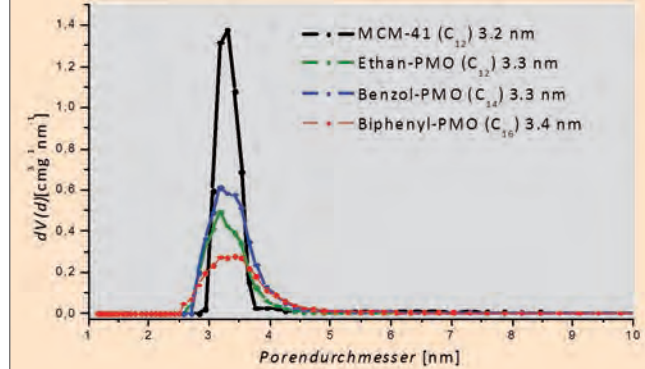
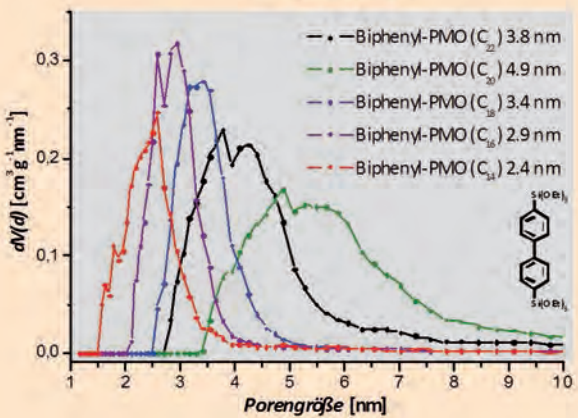
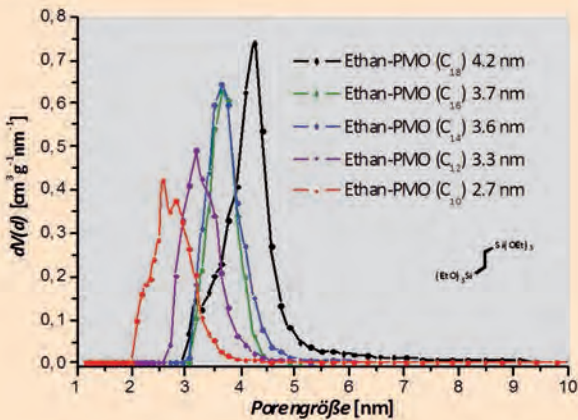


Abbildung 12 Porengrößenverteilung nach NLDFT von MCM-41 als reines Silica und ausgewählten PMO-Proben (gemessen am QUADRASORB SI-MP)

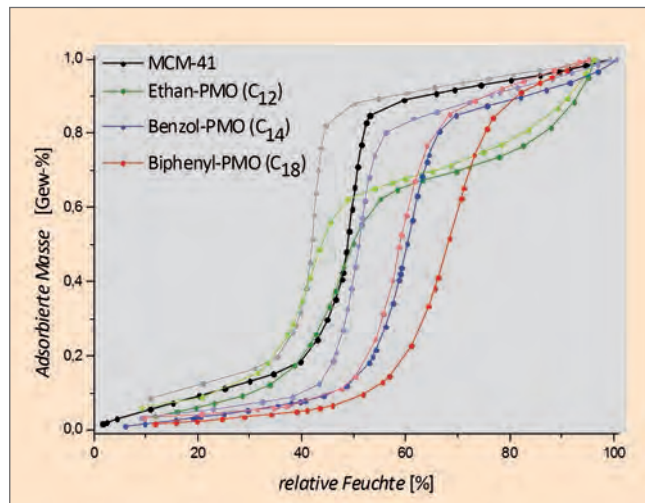


Abbildung 13 Volumetrische Wasserdampfsorption (298 K) an MCM-41 und verschiedenen PMO-Proben mit dem gleichen Porendurchmesser (gemessen am VSTAR)

verhalten von Wasser in den Poren zu beobachten. Trotz des fast identischen Porendurchmessers kommt es zu einer Verschiebung der Adsorption zu höheren relativen Feuchtigkeiten als Funktion der steigenden Hydrophobizität. Dies zeigt deutlich, dass man bei der Interpretation von Wasserdampfsorptionsmessungen sehr genau auf die Oberflächenchemie achten und diese kennen muss, um eindeutige und sinnvolle Aussagen treffen zu können. Mit den vorgestellten Materialien sind weitergehende Untersuchungen geplant. Neben der Wasserdampfsorption nach volumetrischer und gravimetrischer Messmethode werden auch Methoden der thermischen Analyse und Cryo-NMR-Messungen eingesetzt.

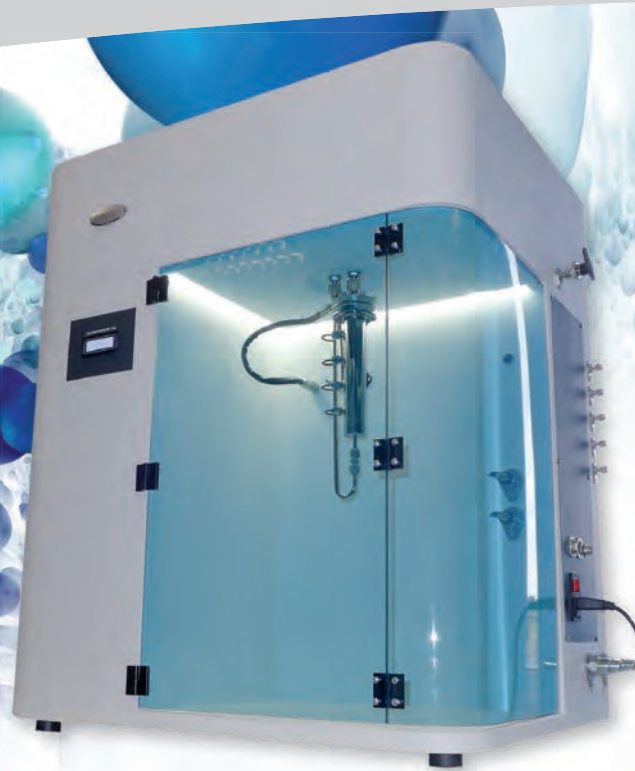
### Fazit

Die vorgestellten Projekte geben einen kleinen Einblick in die Arbeit an unseren Forschungsschwerpunkten. Die verschiedenen Methoden der Physisorption sind dabei ein unerlässliches Werkzeug zur Charakterisierung der nanoporösen Materialien. Besonders die Kombination in der Anwendung verschiedener Adsorptive kann zusätzliche Informationen liefern und helfen, das untersuchte Material und die entsprechenden Adsorptionsvorgänge besser zu verstehen.

Im Zuge der eingangs erwähnten Energieproblematik wird dies immer mehr von Bedeutung, da nur so Fortschritte in der Materialentwicklung erreicht werden können, welche zu einer Verbesserung der verwendeten Technologien führt. So kann der Prozess der Energiewende nicht nur auf dem Papier, sondern auch in der Realität umgesetzt werden.

### Literatur

- [1] Daten des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie: <http://www.bmwi.de/DE/Themen/Energie/konventionelle-energetraeger,did=540366.html> (24.11.2015)
- [2] Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme: 100% Erneuerbare Energien für Strom und Wärme in Deutschland, im Rahmen von Eigenforschung erstellte Studie, <https://www.ise.fraunhofer.de/de/veroeffentlichungen/veroeffentlichungen-pdf-dateien/studien-und-konzeptpapiere/studie-100-erneuerbare-energien-in-deutschland.pdf> (24.11.2015)
- [3] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* 1999, 283, 1148.
- [4] K. Peikert, F. Hoffmann, M. Fröba, *CrystEngComm* 2015, 17, 353-360.
- [5] K. Peikert, F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. Commun.* 2012, 48, 11196-11198.
- [6] K. Peikert, L.J. McCormick, D. Cattaneo, M.J. Duncan, F. Hoffmann, A.H. Khan, M. Bertmer, R.E. Morris, M. Fröba, *Microporous Mesoporous Mater.* 2015, 216, 118 – 126.
- [7] O. Mishima, H. Stanley, *Nature* 1998, 396, 329-335
- [8] J. R. Errington, P. G. Debenedetti, *Nature* 2001, 409, 318-321
- [9] J. Beck, J. Vartuli, W. Roth, M. Leonowicz, C. Kresge, K. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10834-10843
- [10] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2006, 45, 3216-3251



**Abbildung 1** Das dynaSorb BT bietet die Hard- und Software für praxisrelevante Sorptionsmessungen in trockenen und feuchten Gasgemischen sowie mit der Simulationssoftware dynaSİM zusätzliche Möglichkeiten für die Nachbildung adsorptiver Trennprozesse

## **Dynamische Gastrennprozesse untersuchen, verstehen, verbessern: Durchbruchkurvenexperimente mit dem dynaSorb BT**

*Dr. Christian Reichenbach, Dr. Andreas Möller, Dr. Robert Eschrich*

*christian.reichenbach@quantachrome.de*

Auf Adsorptionsprozessen basierende Trennverfahren gasförmiger Gemische haben in den letzten Jahrzehnten immens an Bedeutung gewonnen. Die Gründe hierfür sind leicht zu begreifen: Die Energiebilanz der adsorptiven Stofftrennung ist im Vergleich zu alternativen Techniken (z.B. Destillation) seit jeher unübertroffen. Gleiches gilt für die Geschwindigkeit des Trennvorgangs und die Reinheit der Produktgase und -dämpfe. Durch die anhaltende Erforschung und Weiterentwicklung technischer Adsorbentien wie Zeolithe, Aktivkohlen und Silicagele erhöht sich nicht nur die Effizienz etablierter Sorptionsanwendungen, auch erschließen sich immer neue Applikationen. So spielen Adsorptionsprozesse heute z.B. in der Erdgasaufbereitung, der Biogasreinigung (CO<sub>2</sub>-Entfernung aus Methan), der dezentralen Sauerstoff- und Stickstoffversorgung durch Luftzerlegung, der Abgasreinigung, der Gastrocknung und Feinreinigung sowie dem Atemschutz eine unübersehbare Rolle. Ferner sind diese Systeme als mobile aber auch stationäre Aggregate in Wärmespeicherfragen interessant geworden.

Die Trennung eines Gasgemisches beim Durchströmen eines zunächst unbeladenen Festbettadsorbers hat unterschiedliche Ursachen: Zum einen kann eine Komponente bevorzugt gegenüber allen anderen Gaskomponenten an der Festkörperoberfläche adsorbiert werden. In diesem Fall führt die präferentielle Adsorption zu einer stärkeren Abreicherung dieser Komponente in der Gasphase und somit zu einer geringeren Konzentration am Adsorberausgang. Zudem können sich sterische Einflüsse auf die Adsorption auswirken - wenn nur Gasmoleküle geringer Größe in das Porensystem

eines mikroporösen Adsorbens (Molekularsieb) eindringen können, können auch nur diese vom Adsorber zurückgehalten werden. Ein dritter Trennfaktor kann in Folge einer unterschiedlichen Sorptionskinetik der einzelnen Komponenten auftreten, wobei die Komponente mit der höheren Sorptionsgeschwindigkeit der Gasphase schneller entzogen werden kann, wodurch sich ihre Konzentration am Adsorberausgang verringert. Je nach Gaszusammensetzung, Temperatur, Druck und Gasgeschwindigkeit können diese Prozesse unter gegenseitiger Beeinflussung ablaufen, so dass sich unterschiedliche Stofftrennungen ergeben. Der adsorptive Trennprozess ist beendet bzw. muss beendet werden, sobald die ausgangsseitige Gaszusammensetzung einen je nach Anforderung gestellten Grenzwert durch Sättigung des Adsorbens erreicht hat. Nach Sättigung des Festbett-Adsorbens muss dieser entweder regeneriert oder ausgetauscht werden. Angestrebt wird immer die Regeneration. Bei imprägnierten Adsorbentien z.B. im Atemschutz steht jedoch der Austausch des Filters im Vordergrund.

Aussagen über praxisrelevante Trenneigenschaften eines Adsorbens können nicht allein aus Texturdaten des Adsorbens abgeleitet werden. Aussagekräftige Informationen liefert nur eine leistungsstarke Prozessmodellierung oder besser: eine authentische und maßstabsgetreue Nachbildung des adsorptiven Trennprozesses und der anschließenden Regeneration im Labor. Am besten beides! – Dies liefert das dynaSorb BT mit integrierter Modellierungssoftware dynaSİM (Abb. 1).



## Aufbau

Um technische Adsorptionsprozesse wirklichkeitsgetreu abbilden zu können, braucht es eine repräsentative Probenahme und eine authentische Nachbildung des Strömungsfeldes innerhalb der Schüttung (siehe Abb. 2).

Der Standardadsorber des dynaSorb BT ist mit einem Volumen von etwa 100 ml und einem Innendurchmesser von 3 cm für diese Anforderungen optimal dimensioniert. Die robuste Edelstahlkonstruktion gestattet Untersuchungen bei Temperaturen bis 450°C und Drücken bis 10 bar. Vier Pt-100 Temperatursensoren sind äquidistant entlang der Adsorberachse angebracht und ermöglichen die hochgenaue Aufzeichnung von Temperaturprofilen innerhalb der Schüttung. Durch bis zu vier integrierte Massenflussregler lassen sich nahezu beliebige Gasgeschwindigkeiten und Gaszusammensetzungen definieren. Die Detektion der Gaszusammensetzung erfolgt über einen integrierten Wärmeleitfähigkeitsdetektor oder ein zusätzliches Massenspektrometer. Eine Umkehr der Strömungsrichtung erlaubt umfassende Untersuchungen auch hinsichtlich des Desorptionsverhaltens technischer Adsorbentien. So können Fragen zur Regenerierbarkeit und Zyklenbeständigkeit des Adsorbens genauso beantwortet werden wie sich auch komplizierteste Druckwechseladsorptionsprozesse (PSA) experimentell nachbilden und simulieren lassen.

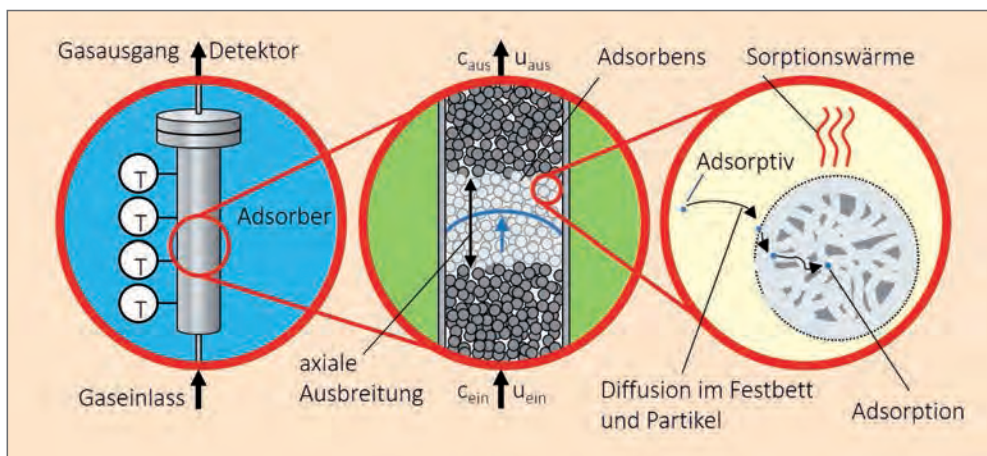


Abbildung 2 Schematische Darstellung des Probenraumes und der darin ablaufenden Sorptionsprozesse

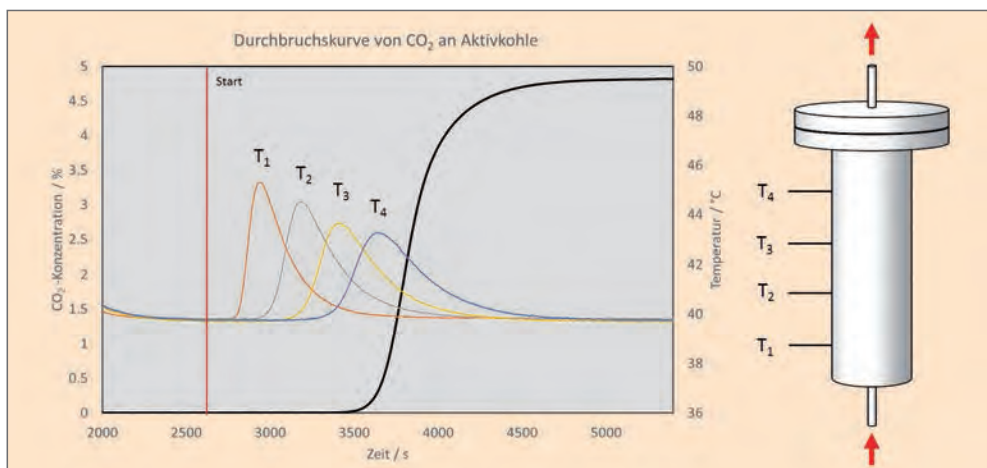
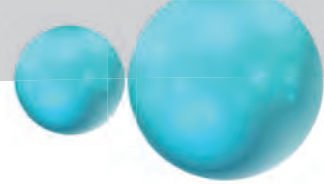


Abbildung 3 Durchbruchskurve (schwarze Linie) von 5 Vol.-% CO<sub>2</sub> in Helium an einer Aktivkohleprobe sowie die entlang der Adsorberachse gemessenen Temperaturprofile (orange, grau, gelb und blau)

## Was ist eine Durchbruchskurve?

In Abb. 3 ist eine mit dem dynaSorb BT gemessene Durchbruchskurve (DBK) von CO<sub>2</sub> an einer Aktivkohle dargestellt. Die vertikale rote Linie markiert den Beginn der Durchbruchskurvenmessung. Ab diesem Zeitpunkt wurde der Adsorber bei einem Druck von 5 bar, einem Volumenstrom von 1 L min<sup>-1</sup> und einer Messtemperatur von 40°C mit einem Gasgemisch von etwa 5 Vol.-% CO<sub>2</sub> in Helium durchströmt. Die schwarze Kurve repräsentiert die CO<sub>2</sub>-Konzentration am Adsorberausgang. Man beobachtet, dass sich erst nach etwa 15 Minuten Spuren von CO<sub>2</sub> am Adsorberausgang nachweisen lassen. Zuvor wird CO<sub>2</sub> vollständig durch Adsorption an der Aktivkohle zurückgehalten. Der sich anschließende, durch ein steiles Ansteigen der CO<sub>2</sub>-Konzentration gekennzeichnete Bereich wird als Massentransferzone bezeichnet. Aus dem Verlauf der Durchbruchskurve in diesem Bereich lassen sich Aussagen über die Sorptionskinetik und die Konzentrationsverteilung innerhalb der Schüttung gewinnen. Nach etwa 30 min hat die Aktivkohle unter den hier gewählten Versuchsbedingungen die maximale Menge an CO<sub>2</sub> adsorbiert. Infolge dessen nähert sich die ausgangsseitige CO<sub>2</sub>-Konzentration einem konstanten Wert, welcher der Eingangskonzentration entspricht.

Die freiwerdende Sorptionswärme bewirkt eine Temperaturerhöhung der Schüttung. Um diesen Vorgang verfolgen zu können, sind vier Temperatursensoren entlang der Adsorberachse angebracht. Ihre Position ist in der rechten Bildhälfte von Abb.3 skizziert. Das Ansprechen der Temperatursensoren erfolgt in der Reihenfolge, wie sie von der Konzentrationsfront erreicht werden, also von T<sub>1</sub> nach T<sub>4</sub>. Die gemessenen Temperaturkurven (orange, grau, gelb und blau) sind ebenfalls in Abb.3 dargestellt. Sie erlauben unter anderem Rückschlüsse auf die freiwerdende Wärmemenge, die Geschwindigkeit von Energieaustauschprozessen und die Dispersion des Konzentrationsprofils im Strömungsfeld des Adsorbers.

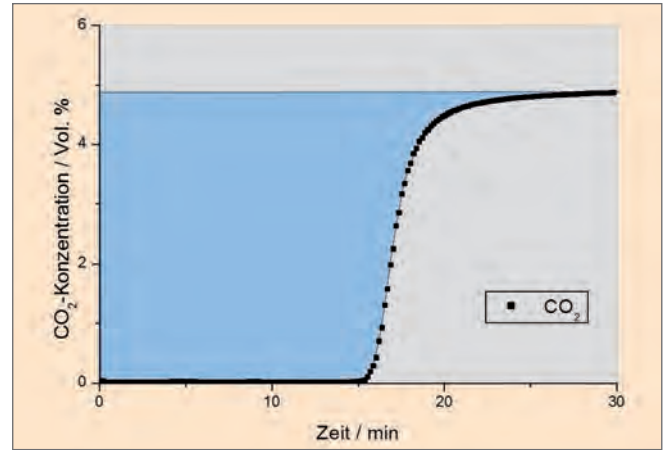


### Gleichgewichtsbeladung und technisch relevante Sorptionskapazitäten

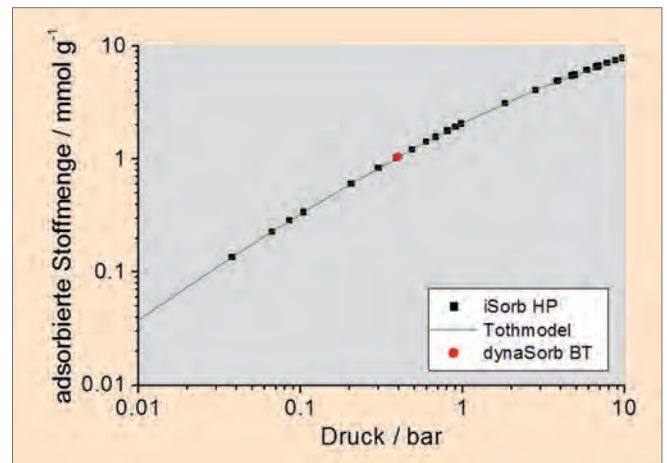
Nachfolgend soll der Unterschied zwischen Sorptionsgleichgewichten und technisch relevanten Sorptionskapazitäten erläutert werden. Der Standardadsorber wurde hierzu mit etwa 50g Aktivkohlepellets gefüllt. In Vorbereitung auf das Durchbruchkurvenexperiment wurde die Probe im Stickstoffstrom ( $0,5 \text{ L min}^{-1}$ ) getrocknet. Dazu wurde die Temperatur mit einer Rate von  $5^\circ\text{Cmin}^{-1}$  auf  $120^\circ\text{C}$  erhöht und dort für 3 Stunden gehalten. Im Anschluss daran wurde der Adsorber im Heliumstrom auf die Messtemperatur von  $25^\circ\text{C}$  abgekühlt. Die Messung wurde mit 5 Vol.-%  $\text{CO}_2$  in Helium bei einem Druck von 8bar durchgeführt. Die gemessene DBK ist in Abb. 4 dargestellt. Durch Integration der Durchbruchkurve bis zu einer je nach Anforderung festgelegten Ausgangskonzentration und Bilanzierung der Volumenströme lassen sich nun leicht unterschiedliche Sorptionskapazitäten berechnen.

Geschieht die Integration bis zu einem vollständigen Durchbruch von  $\text{CO}_2$  nach etwa 30 min, ergibt sich eine Beladung von  $1,037 \text{ mmol g}^{-1}$ , die sich einem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck von 0,4bar zuordnen lässt (5 Vol.-%  $\text{CO}_2$  in He bei 8bar entspricht  $0,05 \times 8 \text{ bar} = 0,4 \text{ bar}$   $\text{CO}_2$  Partialdruck). In Abb. 5 wird die so berechnete Beladung mit den Daten einer volumetrischen Isothermenmessung mit dem iSORB-HP verglichen.

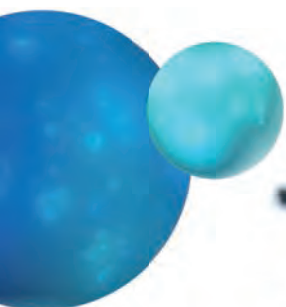
Man erkennt, dass eine vollständige Integration der Durchbruchkurve unter den hier gewählten Versuchsbedingungen die Ergebnisse einer volumetrischen Isothermenmessung exakt widerspiegelt. Das heißt die Kinetik der  $\text{CO}_2$ -Adsorption ist gegenüber der Gasgeschwindigkeit schnell genug, um das Sorptionsgleichgewicht herzustellen. Unter diesen Voraussetzungen ist es sogar möglich, mit dem verwendeten dynaSorb BT vollständige Gleichgewichtsisothermen bis zu einem Druck von 10bar zu bestimmen, indem man eine



**Abbildung 4** Durchbruchkurve von 5 Vol.-%  $\text{CO}_2$  in He an Aktivkohle bei 8 bar und  $25^\circ\text{C}$ . Durch Integration (blaue Fläche) lässt sich die Gleichgewichtsbeladung aus der Gaszusammensetzung und der Gasgeschwindigkeit berechnen



**Abbildung 5** Vergleich der aus der Durchbruchkurve (dynaSorb BT) berechneten Gleichgewichtsbeladung (roter Punkt) mit den Ergebnissen einer volumetrischen Isothermenmessung mit dem iSORB-HP. Die grüne Kurve repräsentiert die Nachbildung der Isothermendaten mit der Toth-Gleichung





Sequenz mehrerer Durchbruchkurven mit steigenden Adsorptivpartialdrücken automatisch misst und vollständig integriert. Auch wenn solche Bestimmungen von Gleichgewichtsisothermen mit dem dynaSorb nicht das Hauptanwendungsgebiet dieses Analysators darstellt, zeigt sich hier, wie das dynaSorb BT die Lücke zwischen Theorie und Praxis schließt und praxisrelevante Aussagen zulässt, die mit Standard-BET-Geräten nicht zu erhalten sind.

Führt man die Integration der in Abb. 4 gezeigten DBK hingegen nur bis zu einer  $\text{CO}_2$ -Konzentration von 0,1% durch, erhält man eine Beladung von nur noch 0,941 mmol/g, was lediglich 90,7% der zuvor berechneten Gleichgewichtsbeladung entspricht. Dies verdeutlicht, dass praxisrelevante Aussagen zur Eignung eines Adsorbens hinsichtlich eines bestimmten Gastrennprozesses vollständig erst durch DBK-Messungen erhalten werden können.

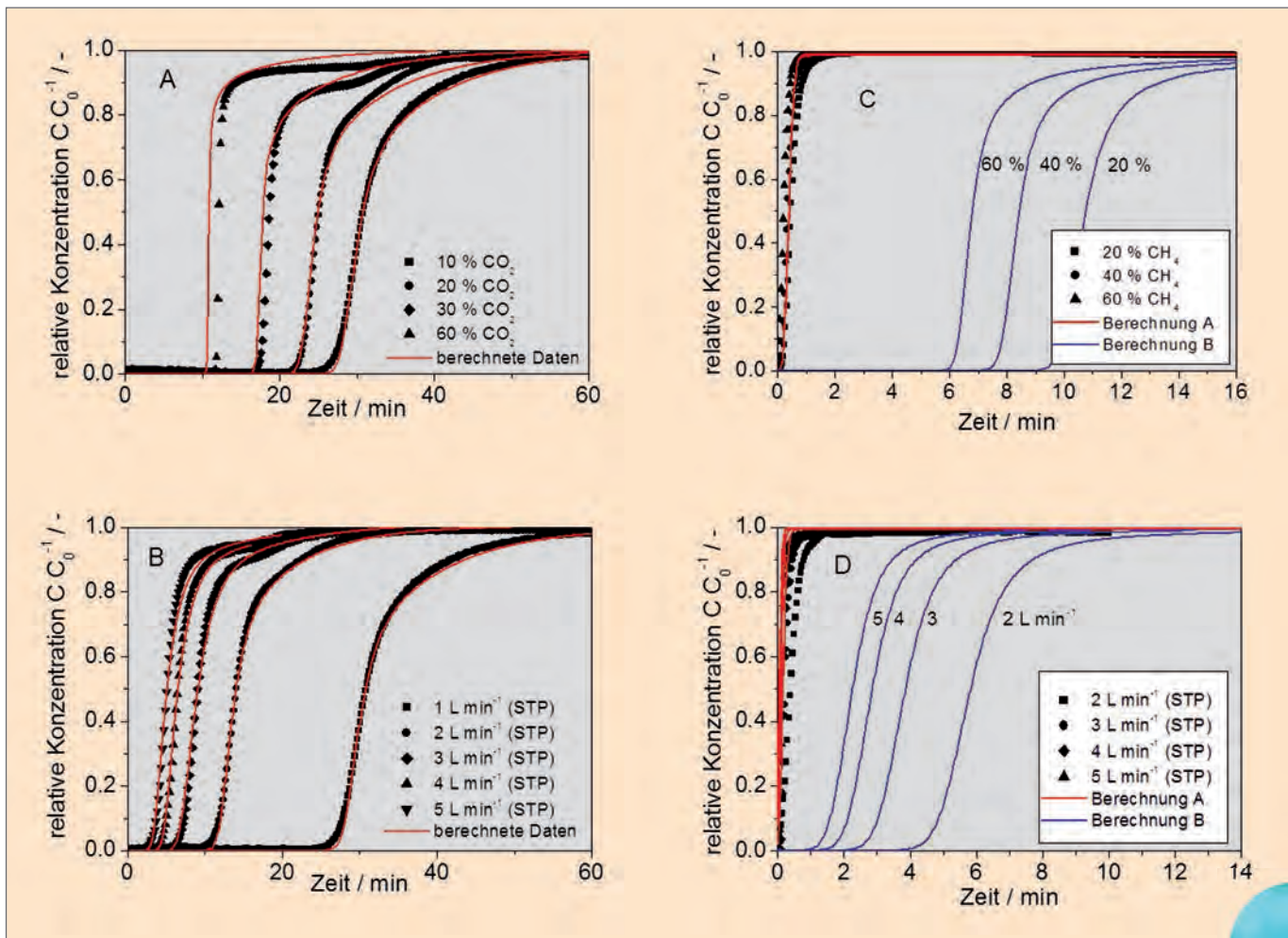
### **CO<sub>2</sub>-Entfernung aus Methan**

In den folgenden Beispielen wird die Entfernung von  $\text{CO}_2$  aus Biogas zur Erzeugung von Bio-Methan untersucht. Dazu werden drei unterschiedliche Materialien miteinander verglichen.

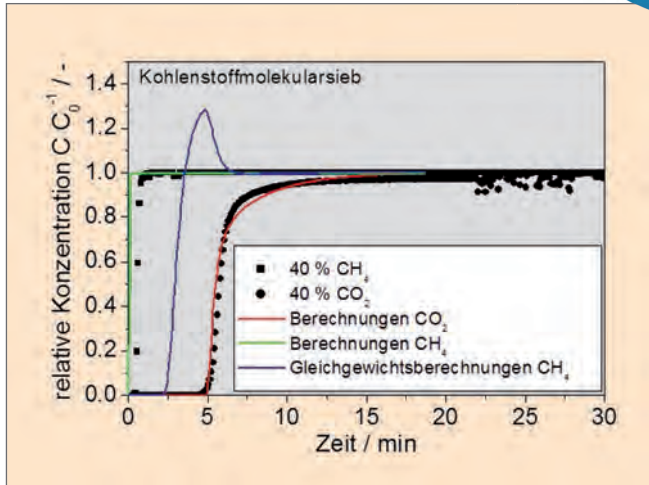
### **1. Kohlenstoffmolekularsieb CMS**

Zunächst soll ein Kohlenstoffmolekularsieb (CMS) betrachtet werden. Das Material wurde zunächst für 4 Stunden bei 150°C im Inertgasstrom regeneriert. Anschließend wurden die DBKs der einzelnen Komponenten in Helium und dann deren Gemische im Heliumträgergas bestimmt. Hierbei wurden sowohl die Gasgeschwindigkeiten als auch die Konzentrationen variiert. Der Druck wurde mit 4 bar und die Analysentemperatur mit 40°C für alle Messungen gleich gewählt.

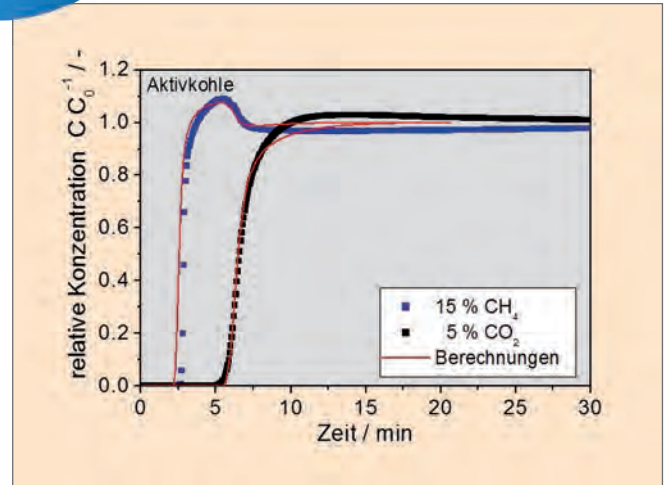
Die DBKs der einzelnen Komponenten in Abb. 6 lassen erkennen, dass  $\text{CO}_2$  durch eine schnell ablaufende Sorption über einen längeren Zeitraum vollständig zurückgehalten wird. Im Vergleich dazu zeigt Methan einen unverzüglichen Durchbruch. Der spontane  $\text{CH}_4$ -Durchbruch ist nicht etwa durch eine nur geringe Sorptionskapazität des Adsorbens gegenüber Methan, sondern durch eine extrem geringe Sorptionskinetik gegenüber der Gasgeschwindigkeit zu erklären. D.h. die Verweilzeit des  $\text{CH}_4/\text{He}$ -Gasgemisches im Adsorber ist zu gering, als dass eine nennenswerte adsorptive Abreicherung dieser Komponente stattfinden kann. Um die Auswirkung der geringen Sorptionskinetik auf den Trenn-



**Abbildung 6** DBKs von  $\text{CO}_2$  an CMS unter Variation der Eingangskonzentration und konstanter Gasgeschwindigkeit von  $1 \text{ L min}^{-1}$  (Bildteil A). DBKs von 10 Vol.-%  $\text{CO}_2$  an CMS unter Variation der Gasgeschwindigkeiten (Bildteil B). DBKs von  $\text{CH}_4$  unter Variation der Eingangskonzentration und konstanter Gasgeschwindigkeit von  $1 \text{ L min}^{-1}$  (Bildteil C). DBKs von 10 Vol.-%  $\text{CH}_4$  unter Variation der Gasgeschwindigkeit (Bildteil D). Die roten Kurven repräsentieren mit dynaSIM vorausberechnete DBKs. Die blauen Kurven in C und D stellen theoretische DBKs von  $\text{CH}_4$  dar, die unter der Annahme berechnet wurden, dass der Durchbruch einzig von der Gleichgewichtsbeladung bestimmt wird, also unter Vernachlässigung der geringen Sorptionskinetik von  $\text{CH}_4$



**Abbildung 7** DBKs von 40 Vol.-%  $\text{CH}_4$  und 40 Vol.-%  $\text{CO}_2$  an CMS bei einer Gasgeschwindigkeit von  $2 \text{ L min}^{-1}$



**Abbildung 8** DBKs von 15 Vol.-%  $\text{CH}_4$  und 5 Vol.-%  $\text{CO}_2$  in Helium an Aktivkohle

vorgang zu verdeutlichen, sind in den Bildteilen C und D der Abb. 6 auch DBKs abgebildet (blaue Kurven), die unter der Annahme von Sorptionsgleichgewichten berechnet wurden. D.h. so würde sich die aus Gleichgewichtsisothermen simulierte DBK unter Vernachlässigung der geringen Sorptionskinetik darstellen.

Für die  $\text{CO}_2$ -Entfernung aus Methan wirkt sich die stark unterschiedliche Sorptionskinetik der einzelnen Komponenten sehr günstig auf den sorptiven Trennprozess aus. Die DBKs eines Gasgemisches mit 40 Vol.-%  $\text{CO}_2$  und 40 Vol.-%  $\text{CH}_4$  in Helium sind in Abb.7 dargestellt. Über einen Zeitraum von etwa 5 Minuten lässt sich Methan am Adsorberausgang gewinnen, bevor es zum Durchbruch von  $\text{CO}_2$  kommt. Unter Vernachlässigung der Sorptionskinetik würde die DBK von Methan den Verlauf der blauen Kurve beschreiben und die Trennung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  würde geringfügiger ausfallen.

## 2. Aktivkohle

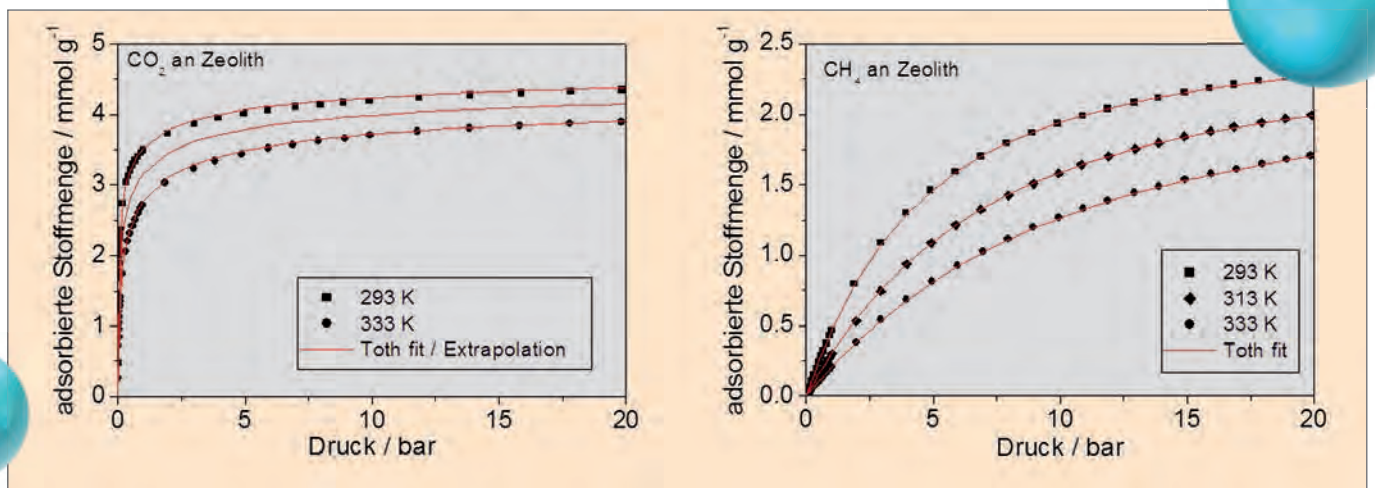
Im zweiten Beispiel wird die Trennung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  an einer konventionellen Aktivkohle, also keinem Kohlenstoffmolekularsieb betrachtet. In Abb.8 sind die DBKs eines

Gasgemisches von 15 Vol.-%  $\text{CH}_4$  und 5 Vol.-%  $\text{CO}_2$  in Helium dargestellt. Die Gemischmessung wurde bei einer Temperatur von  $40^\circ\text{C}$ , einem Druck von 5bar und einer Gasgeschwindigkeit von  $2,5 \text{ L min}^{-1}$  durchgeführt.

Unter den vorliegenden Versuchsbedingungen kommen keine kinetischen Einflüsse auf das Trennverhalten zum Tragen. Die Gewinnung von Methan am Adsorberausgang ist einzig der präferentiellen Adsorption von  $\text{CO}_2$  geschuldet. Da  $\text{CO}_2$  bevorzugt adsorbiert wird, beobachtet man zunächst eine ausgangsseitige Methankonzentration, die oberhalb der Eingangskonzentration liegt.

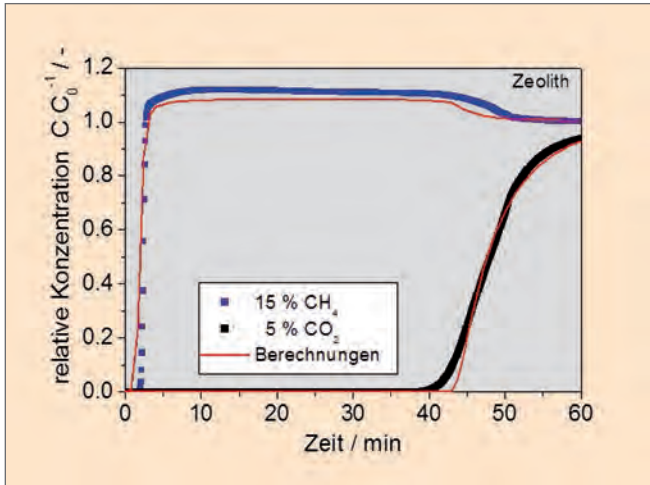
## 3. Zeolith

Neben zwei kohlenstoffhaltigen Adsorbentien soll im dritten Beispiel nun auch ein Zeolith untersucht werden. Dieser zeigt für  $\text{CO}_2$  gegenüber  $\text{CH}_4$  besonders bei Partialdrücken unterhalb von einem bar eine deutlich höhere Gleichgewichtssorption (s. Abb. 9). Dies lässt eine gute Separation erwarten.



**Abbildung 9** Gleichgewichtsisothermen von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  an einem Zeolith gemessen mit dem iSorb-HP





**Abbildung 10** DBKs von 15 Vol.-% CH<sub>4</sub> und 5 Vol.-% CO<sub>2</sub> in Helium an einem Zeolith

In Abb. 10 sind die DBKs eines Gasgemisches von 15 Vol.-% CH<sub>4</sub> und 5 Vol.-% CO<sub>2</sub> in Helium dargestellt. Die Gemischmessung wurde bei einer Temperatur von 40 °C, einem Druck von 5 bar und einer Gasgeschwindigkeit von 2,5 L min<sup>-1</sup> durchgeführt.

Es zeigt sich eine gute Separation. Etwa 40 Minuten lang wird CO<sub>2</sub> durch präferentielle Adsorption vollständig zurückgehalten. Durch Auswertung der DBKs der einzelnen Komponenten sowie der mit dem iSorb-HP gemessenen Gleichgewichtsisothermen lässt sich zweifelsfrei bestätigen, dass das gute Separationsergebnis ausschließlich durch die stark unterschiedlichen Sorptionsgleichgewichte der zu trennenden Komponenten verursacht wird.

**Fazit**

Von den untersuchten Proben zeigt der Zeolith die beste Separationsleistung bei der Entfernung von CO<sub>2</sub> aus Methan, wie es für die Biogasaufbereitung von Interesse ist. Die her-

vorragende Gastrennung ist auf eine stark bevorzugte Adsorption von CO<sub>2</sub> gegenüber CH<sub>4</sub> zurückzuführen und steht somit in exzellenter Übereinstimmung zu dem aus Gleichgewichtsisothermen vorausgerechneten Separationsverhalten. In der Praxis jedoch verursacht das Vorhandensein von Wasser in dem für gewöhnlich feuchten Biogas eine deutliche Beeinträchtigung der Ergebnisse. Dies lässt sich in weiterführenden DBK-Experimenten mit definiert befeuchteten Gasen näher untersuchen. Auch die Regenerierung von einmal mit Wasser beladenen Zeolithen durch Ausheizen im trockenen Inertgasstrom erfolgt erst bei hohen Temperaturen, was die Energiebilanz deutlich verschlechtert.

Den hydrophoben Eigenschaften kohlenstoffhaltiger Adsorbentien ist es zu verdanken, dass die Gastrennung an der konventionellen Aktivkohle unempfindlicher gegenüber feuchten Gasen ist, doch ist die Trennleistung in Folge einer nur schwach präferentiellen Adsorption von CO<sub>2</sub> gegenüber CH<sub>4</sub> für praktische Belange zu gering.

Das Kohlenstoffmolekularsieb ist ebenfalls unempfindlich gegenüber Wasser und zeigt zudem eine sehr gute CO<sub>2</sub>-Separation, welche durch kinetisch-sterische Sorptionseinflüsse zu erklären ist. Von den untersuchten Proben ist sie am besten für eine ökonomische Biogasreinigung geeignet.

Die vielfältigen Messmöglichkeiten des dynaSorb BT konnten hier nur durch eine Auswahl an Analysebeispielen angedeutet werden, die bereits Anlass zu weiterführenden Untersuchungen geben, wie etwa zum Einfluss von Feuchtigkeit auf den Trennprozess oder zum Regenerationsverhalten der untersuchten Proben. Zahlreiche Fragestellungen also, denen erst durch dynamische Sorptionsexperimente beizukommen ist – und diese sind mit dem neuentwickelten dynaSorb BT nun auch vollautomatisch im Labormaßstab möglich (Tabelle 1).

Das **dynaSorb BT** zusammen mit der **Simulationssoftware dynaSIM** ist für die umfangreiche Untersuchung beliebig komplizierter dynamischer Sorptionsvorgänge bestens ausgestattet.

**Tabelle 1** Gassorption- Analysengeräte zur Bestimmung von BET-Oberflächen, Porengrößenverteilungen und Durchbruchkurven

Parameter	wesentliche Aussagen	spezialisierte Messgeräte	Kommentare
<b>BET-Oberfläche und Porenvolumina</b>	<b>Qualitätskontrolle:</b> Produktqualität poröser und unporöser Pulver <b>F&amp;E:</b> vergleichende Aussagen zur spezifischen Oberfläche von Feststoffen	NOVAe-Serie NOVAtouch-Serie QUADRASORB evo AUTOSORB-iQ	Geräte sind zur Bestimmung von BET-Oberflächen, Porenvolumina und Mesoporenverteilungen geeignet
<b>Porengrößenverteilung</b>	<b>Qualitätskontrolle:</b> Produktqualität poröser Pulver <b>F&amp;E:</b> vergleichende Aussagen zur Porenstruktur und Porenvolumen von porösen Materialien	QUADRASORB evo MP AUTOSORB-iQ-MP	Diese Geräte sind sowohl für BET-Messungen als auch für die Bestimmung von Mikro- und Mesoporenverteilungen geeignet
<b>Durchbruchkurven</b>	<b>Qualitätskontrolle:</b> Produktqualität technischer Adsorbentien für spezifische Aufgaben <b>F&amp;E:</b> Einschätzung und Modellierung von technischen Sorptionsprozessen	dynaSorb BT in Kombination mit der Simulationssoftware dynaSIM	Gewinnung praktisch relevanter Trennparameter technischer Adsorbentien

# Umfassende Charakterisierung von Dispersionen



Trocknungsverhalten

RHEOLASER Crystal

TURBISCAN

Acoustospektrometrie



Laserbeugung

Zetapotenzial

Stabilität Dispersionen

Partikelform

Mikrorheologie

Partikelgröße

CILAS-Granulometer

originale Dispersionen



**Quantachrome**  
Your partner in  
particle characterization

[www.quantachrome.eu.com](http://www.quantachrome.eu.com)