



Abschlußbericht zum Forschungsthema

Enhanced Foam Adsorbers - EFA Verbesserung von Abluftfiltern durch Einsatz von innovativen Hybridkeramiken für eine maßgeschneiderte Schadstoffabtrennung aus Innenräumen

Projekt DBU-AZ 30518-210



Bearbeiter:

Götz Domke, Trecolan, Projektleiter

Dr. Jeroen van Heijst, Trecolan

Dr. Mirko Weinhold, VdW (Teilprojektleiter)

Prof. Dr. Jorg Thöming, VdW

Dr. Michaela Wilhelm, KWB (Teilprojektleiter)

Prof. Dr. Kurosch Rezwan, KWB

Bremen, den 03.09.2014

06/02

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	30518	Referat	Fördersumme	125.000 €
Antragstitel				
Verbesserung von Abluftfiltern durch Einsatz von innovativen Hybridkeramiken für eine maßgeschneiderte Schadstoffabtrennung in Innenräumen				
Stichworte				
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)	
12 Monate	01.04.13	31.03.14		
Kurzbericht	23.10.2013			
Bewilligungsempfänger				
Götz Domke (Geschäftsführer Trecolan GmbH) Zum Panrepel 38 28307 Bremen email: goetz.domke@trecolan.de			Tel 0421 4861133 Fax 0421 4861142	Projektleitung G. Domke Bearbeiter M. Weinhold, M. Wilhelm
Kooperationspartner				
Kooperationspartner (VdW/UFT Universität Bremen) Prof. Dr. Jorg Thöming (Leitung VdW/UFT) Dr. Mirko Weinhold (Teilprojektleitung) mirkow@uni-bremen.de Leobener Strasse 1 28359 Bremen Kooperationspartner (KWB Universität Bremen) Prof. Dr. Kurosch Rezwan (Leitung KWB) Dr. Michaela Wilhelm (Teilprojektleitung) mwilhelm@uni-bremen.de Am Biologischen Garten 2 28359 Bremen				
Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens				
<p>Durch das Forschungsvorhaben soll die Geruchsfilterentwicklung, die in vielen Bereichen für den Gesundheitsschutz und aus Gründen der Gebäude-Energieeffizienz z.B. in Dunstabzugshauben eingesetzt werden, vorangetrieben werden. Zurzeit eingesetzte Serienfilter zur Geruchsreduktion bestehen aus Aktivkohle, die für viele Einsatzfelder gleichermaßen eingesetzt werden und dadurch nicht für den entsprechenden Fall optimiert wurden. Geruchreduzierung lässt sich durch zwei wesentliche, teilweise gleichzeitige, physikochemische Effekte erreichen. Durch Adsorption der geruchsintensiven Moleküle wird die Konzentration der Geruchsstoffe vermindert, und durch katalytische Oberflächenzerersetzung der Stoffe lassen sich die Geruchsstoffe oder Schadstoffe zerteilen und bilden kleinere, zumeist geruchslose Bruchstücke. Allerdings zeigt Aktivkohle strategische Nachteile bei der Herstellung der katalytischen Zentren. Aus diesem Grund ist es beabsichtigt, hybridkeramische Filtermaterialien auf Basis von Polysiloxan zu entwickeln, die entscheidende Vorteile gegenüber den herkömmlich eingesetzten Aktivkohlefiltern haben. Hybridkeramische Materialien lassen sich gezielt auf ihren Anwendungsfall hin maßschneidern, so dass Materialien entstehen, die nicht nur eine hohe spezifische Oberfläche besitzen, sondern auch die entsprechende katalytische Aktivität für eine effizientere Geruchs- bzw. Schadstoffreduzierung aufweisen.</p>				
Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden				
Arbeitspaket 1: Aufbau/Funktionstest der Adsorberanlage inklusive Messtechnik (VdW)				
Arbeitspaket 2: Parameterstudie: Herstellung mikroporöser, metallfreier/metallhaltiger Materialien (KWB)				
Arbeitspaket 3: Methodenentwicklung zum quantitativen Nachweis der Zielsubstanzen anhand kommerzieller Aktivkohleproben (VdW)				
Arbeitspaket 4: Bestimmung der spezifischen BET-Oberfläche der Proben (KWB):				
Arbeitspaket 5: Messung der Adsorptionsisothermen der Proben (KWB):				
Arbeitspaket 6: Reproduzierbarkeitstest an mikroporösen Materialien (KWB):				
Arbeitspaket 7: Durchflussmessungen PU-Schaum/Polysiloxan (Trecolan):				
Arbeitspaket 8: Bestimmung des Adsorptionsverhaltens mit GC-MS (VdW):				
Arbeitspaket 9: Anpassung des Messaufbaus nach DIN an die Probengröße (Trecolan):				
Arbeitspaket 10: Bestimmung des Nachgeruchs nach DIN (Trecolan):				
Deutsche Bundesstiftung Umwelt • An der Bornau 2 • 49090 Osnabrück • Tel 0541/9633-0 • Fax 0541/9633-190 • http://www.dbu.de				

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung		6
Einleitung		8
Ergebnisse		12-41
Arbeitspaket 1	Aufbau/Funktionstest der Adsorberanlage inklusive Messtechnik (VdW)	12
Arbeitspaket 2	Parameterstudie: Herstellung mikroporöser, metallfreier/metallhaltiger Materialien (KWB)	15
Arbeitspaket 3	Methodenentwicklung zum quantitativen Nachweis der Zielsubstanzen anhand kommerzieller Aktivkohleproben (VdW)	18
Arbeitspaket 4	Bestimmung der spezifischen BET-Oberfläche der Proben (KWB)	20
Arbeitspaket 5	Messung der Adsorptionsisothermen der Proben (KWB)	22
Arbeitspaket 6	Reproduzierbarkeitstest an mikroporösen Materialien (KWB)	27
Arbeitspaket 7	Durchflussmessungen PU-Schaum/Polysiloxan (Trecolan)	28
Arbeitspaket 8	Bestimmung des Adsorptionsverhaltens mit GC-MS (VdW)	31
Arbeitspaket 9	Anpassung des Messaufbaus nach DIN an die Probengröße (Trecolan)	40
Arbeitspaket 10	Bestimmung des Nachgeruchs nach DIN (Trecolan)	40
Fazit		42
Literatur		43
Anhang	Prüfbericht Fiatic	

Abkürzungsverzeichnis:

AK	Aktivkohle
APTES	Aminopropyltriethoxysilan
$\text{Cu}(\text{AcO})_2$	Kupferacetat
$\text{Fe}(\text{acac})_3$	Eisenacetylacetonat
HK	Hybridkeramik
H44	Polymethylphenylpolysiloxan (Fa. Wacker)
MK	Polymethylsiloxan (Fa. Wacker)
TEOS	Tetraethoxysilan

Abbildungsverzeichnis:

Abbildung 1	Verminderung des Nachgeruchs durch katalytische Aktivität der Aktivkohleoberfläche.	9
Abbildung 2	GC-MS (Gaschromatografie gekoppelt an Massenspektrometrie) Chromatogramm von Inhaltsstoffen in Lebensmittelextrakten und deren struktureller Aufbau.	10
Abbildung 3	Verfahrensfließbild des Versuchsaufbaus.	13
Abbildung 4	TDS Probekörper mit Schüttung, Glaswolle und Fritte	14
Abbildung 5	Verwendete Substanzen für die Adsorptionsversuche	14
Abbildung 6	Chemischer Aufbau der verwendeten oligomeren (MK, H44) und monomeren (TEOS, APTES) siliziumorganischen Verbindungen.	15
Abbildung 7	Herstellschema der hybridkeramischen Adsorbermaterialien	17
Abbildung 8	Chromatogramm (oberes Bild) sowie Massenspektrum (unteres Bild) von Methylethylketonsignalen MEK.	19
Abbildung 9	Spezifische BET-Oberflächen von TEOS- (links) bzw. APTES-haltigen (rechts) Hybridkeramiken.	20
Abbildung 10	Spezifische BET-Oberflächen von metallfreien sowie kupfer- bzw. eisenhaltigen ...	21
Abbildung 11	BET-Oberflächen reiner Aktivkohlen, auf PU-Träger geklebter und aufgeklebter und mit Cu imprägnierter Aktivkohle.	22
Abbildung 12	Maximale Adsorption von Wasser, n-Heptan und 2-Butanon von APTES-haltigen Hybridkeramiken in Abhängigkeit vom APTES-Gehalt	24
Abbildung 13	Maximale Adsorption von Wasser, n-Heptan und 2-Butanon von TEOS-haltigen Hybridkeramiken in Abhängigkeit vom TEOS-Gehalt	25
Abbildung 14	Maximale Adsorption von Wasser, n-Heptan, 2-Butanon und n-Butylamin von APTES-haltigen Hybridkeramiken	26
Abbildung 15	Maximale Adsorption von verschiedenen Lösungsmitteln sowie BET-Oberflächen der APTES-haltigen Hybridkeramiken	26
Abbildung 16	BET-Oberflächen (links) und maximale Adsorption von verschiedenen Lösungsmitteln (rechts) ...	27
Abbildung 17	Hybridkeramik H5A2-600 mit zwei verschiedenen Partikelgrößen	28

Abbildung 18	Spezifische Oberflächen von Aktivkohle (AKI) und Hybridkeramiksäumen, die durch Aufkleben von Partikeln unterschiedlicher Partikelgröße erzeugt wurden.	29
Abbildung 19	Prüfaufbau für die Bestimmung der Luftdurchlässigkeit von Filtermedien.	30
Abbildung 20	Vergleich der dynamischen Adsorptionsmessungen (Durchbruchskurven) an MEK (links) und Octan (rechts).	32
Abbildung 21	Vergleich der Adsorptionskapazität (an MEK, gravimetrisch) pro Gramm der hergestellten Hybridkeramikproben und zwei Aktivkohleproben.	33
Abbildung 22	Vergleich der Adsorptionskapazität von unterschiedlichen Aktivkohleproben.	37
Abbildung 23	Übersicht aus der MS-Auswertesoftware.	38
Abbildung 24	Das aufgenommene Massenspektrum (oben) wurde aus dem Gasstrom nach dem Durchbruch durch die Proben AK4 und AK5 (mit Eisen und Eisen, Säure behandelt) aufgenommen.	39

Tabellenverzeichnis:

Tabelle 1	Übersicht über die 19 unterschiedlichen Zusammensetzungen der Hybridkeramiken.	16
Tabelle 2	Zusammenfassung der berechneten Luftdurchlässigkeiten und deren Vergleich mit der Referenzprobe JHR011.	30
Tabelle 3	Übersicht der Proben, die aus der Probenmatrix für dynamische Adsorptionsversuche ausgewählt wurden.	31
Tabelle 4	Übersicht über die Aktivkohleproben, die für Hochtemperaturversuche in AP 8 verwendet wurden.	35

Zusammenfassung

Übergeordnetes Ziel dieses Projektes war die Entwicklung und Identifikation von neuartigen Adsorbentmaterialien, die - als Alternative zu den herkömmlich verwendeten Aktivkohleadsorbentern (AK) - zur effektiven Geruchselimination beitragen und dabei einen energiesparenden und umweltfreundlichen Umlaufbetrieb gewährleisten können. Ein zentraler Punkt der Arbeiten war die Herstellung oberflächenreicher Adsorbentmaterialien auf der Basis von Polysiloxanen (HK), deren chemische Oberflächencharakteristiken variiert und für einige Varianten durch den Einbau metallischer Nanopartikel zusätzlich verändert wurden. Diese Adsorbent wurden dann hinsichtlich ihres dynamischen Adsorptionsverhaltens gegenüber unterschiedlichen Dämpfen analysiert, die die Inhaltsstoffe in üblichen Kochdämpfen nachbilden sollten. Zudem war von Interesse, ob die Ein- bzw. Aufbringung von Metallionen oder Metallnanopartikeln einen katalytischen Abbau der verschiedenen Geruchstoffe initiieren kann. Aufbauend auf diesen grundlegenden materialwissenschaftlichen Arbeiten und verfahrenstechnischen Untersuchungen wurde abschließend mit einer ausgewählten Materialvariante ein erster anwendungsrelevanter Test nach DIN-Norm durchgeführt.

Durch gezielte Variationen wurde ein Probensatz von 38 überwiegend mikroporösen HKs hergestellt, die spezifische Oberflächen von bis zu $620\text{m}^2/\text{g}$ aufweisen. Damit liegen die neuen HK-Adsorbent noch deutlich hinter den Oberflächenwerten der im Vergleich vermessenen Aktivkohlen (bis $1220\text{m}^2/\text{g}$), dennoch ist zu erwähnen, dass derart hohe Oberflächen nur für wenige Materialarten erzielt werden können. Die Oberflächencharakteristik konnte in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur hydrophob (500°C) oder hydrophiler (600°C) eingestellt werden, wobei die Hydrophilie mit dem Ein-/Aufbringen von Cu oder Fe zusätzlich ansteigt. Eine erhöhte Adsorption von Butylamin an Cu-haltigen HK- und AK-Proben konnte nicht detektiert werden. Ebenso konnte eine katalytische Zersetzung der Geruchstoffe für beide Adsorbentarten (HK/AK) unter den gewählten Bedingungen weder für metallfreie, noch für metallhaltige Varianten nachgewiesen werden. Die statischen Adsorptionsversuche zeigten, dass die auf die Oberfläche normierten Adsorptionsmengen von HKs und AKs in einem ähnlichen Bereich liegen, wodurch sich eine solide Basis erarbeitet wurde, auf der die neuartigen Adsorbent zukünftig an verschiedenen Anwendungsfälle angepasst werden können. Die dynamischen Adsorptionsversuche zeigten, dass die in den statischen Versuchen erhaltenen Werte bestätigt werden konnten, wenngleich die dynamischen Messungen durch die höhere Desorption, die aus den ermittelten Durchbruchkurven abgeleitet werden konnte, generell niedrigere Werte aufwies. Zusätzlich konnte bei 200°C an den AK Proben eine in Spuren stattfindende Reaktion des Thiazols mit der Oberfläche nachgewiesen werden, die bei den HK nicht nachzuweisen war.

Ähnlich wie die AKs ließen sich HKs durch Aufkleben auf einen PU-Schaum in einen Schaumadsorbent überführen. Unter Bedingungen des DIN-Norm Tests zeigte sich jedoch, dass die auf PU-Schaum geklebte HK keine Aufnahme der Modellsubstanz MEK zeigt. Obwohl auch die Aktivkohle-Variante eine vergleichsweise kleine Menge adsorbiert, muss hier davon ausgegangen werden, dass die Bindung des MEK an Oberfläche dieser HK-Variante deutlich schwächer erfolgt. Möglicherweise werden die Adsorptionsplätze zudem bevorzugt von Wassermolekülen besetzt.

Während im Rahmen dieses einjährigen Projektes somit zukunftsweisende grundlegende Erkenntnisse zur Entwicklung und zum Verhalten von HKs erarbeitet wurden, zeigt der noch unzureichende praxisrelevante Test den Bedarf einer stringenter Weiterentwicklung an.

Zukünftige Untersuchungen sollten sich daher mit der Untersuchung der Adsorptionsenergien beschäftigen, die für die verschiedenen HK-Varianten deutlich unterschiedlich sein sollten. Da die Adsorptionsstärke zudem von der Porengröße beeinflusst wird, sollte die Entwicklung von HK-Varianten mit sehr kleinen Poren voran getrieben werden, was durch die Adaption von Herstellungsmethoden von Aero-/Xerogelen möglich wäre ([PIE02]). Mit Blick auf die Anwendungen müsste auch das Adsorptionsverhalten von Dampfgemischen bzw. stark wasserhaltigen Dämpfen ermittelt werden. In Berücksichtigung neuerer Auflagen zur erhöhten Temperaturstabilität von Adsorbentmaterialien sollte zudem die Oxidationsstabilität sowie die Brennbarkeit untersucht und auch die Verwendung feuerfester oxidkeramischer Schaumträger erprobt werden

Das Projekt DBU-AZ 30518-210 wurde von der Trecolan GmbH und zwei Abteilungen der Universität Bremen bearbeitet: Verfahrenstechnik der Wertstoffrückgewinnung (Prof. Thöming) und Keramische Werkstoffe und Bauteile (Prof. Rezwan).

Einleitung

Beim Kochen in der Küche als auch am Arbeitsplatz in Produktionshallen wird mit Substanzen bzw. Substanzgemischen gearbeitet, die unter Umständen eine starke Geruchsentwicklung haben oder von denen sogar Gefahr für die Gesundheit ausgeht [Sid12]. Um unangenehme Gerüche aus Arbeitsräumen abzuführen, werden heutzutage Dunstabzugshauben im Umluft- oder im Abluftbetrieb eingesetzt. Die Geruchsminimierung dieser Hauben wird mit Hilfe von Aktivkohlefiltern gewährleistet, an denen die geruchsaktiven Moleküle adsorbieren und somit aus der Raumluft entfernt werden können. Wenn die Kapazität der eingesetzten Filtermaterialien nach einer gewissen Zeit erschöpft ist, muss bzw. sollte das Filtermaterial i.d.R. ausgetauscht werden. Die Filterkapazität wird von der Größe der aktiven Oberfläche, von den adsorptiven Eigenschaften der Aktivkohleprobe aber auch der Menge der Aktivkohle, die auf eine Trägerstruktur (z.B. einem Polyurethanschaum) aufgebracht werden kann, beeinflusst. Als technische Lösung werden einfach zu installierende Umluftanlagen zunehmend favorisiert, da die Installation einer Abluftanlage zwangsläufig einen Mauer- oder Kamindurchbruch nach sich zieht, der Anschaffungskosten verursacht und bautechnisch nicht immer realisierbar ist. Viel schwerer wiegt aber bei einem Mauerdurchbruch die negativere Energiebilanz, die nach mittelfristigen gesetzlichen Vorgaben zukünftig einen Schwellenwert nicht unterschreiten darf. Für Betriebe ist zudem zu berücksichtigen, dass die Abluftabsaugung teilweise sehr aufwendig und energieintensiv ist und durch den ständigen Betrieb der Ventilation und in vielen Fällen nicht problemlos nachrüstbar. Um bei Abluftanlagen mit üblicherweise langen Rohrleitungen den gewünschten Saugeffekt zu erhalten, müssen wesentlich stärkere Ventilatoren eingesetzt werden und die Anlage muss einige Zeit vor Arbeitsbeginn hochgefahren werden, damit zum Zeitpunkt der Exposition auch der entsprechende Differenzdruck gegeben ist. Das führt dazu, dass Abluftanlagen, um effektiv Leistung zu bringen, im kontinuierlichen Modus betrieben werden müssen, während Umluftanlagen, durch den wesentlich kleineren Ventilator und der geringeren Peripherie, wesentlich flexibler eingesetzt werden können und somit einen wesentlich geringeren Energieverbrauch aufweisen. Ein weiterer Punkt ist, unabhängig von der Art der Absaugung, dass unangenehme/ gesundheitsgefährdende Gerüche nicht einfach ungefiltert in z.B. Wohngebiete entlassen werden können. Die gesellschaftliche Akzeptanz von geruchsaktiven Industrieabgasen sinkt zunehmend, so dass auch hier über Filtermöglichkeiten nachgedacht werden muss. Von Filtern für Umluft- als auch von Abluftanlagen wird daher in Zukunft eine noch höhere Fett- als auch Geruchseliminierung verlangt, um sich im Wettbewerb behaupten zu können. Sowohl die adsorptiven Eigenschaften des Materials als auch die thermische Beständigkeit des Materials müssen sich verbessern. Üblicherweise besteht ein sogenannter Aktivkohlefilter aus einem Polyurethanschaumgerüst, auf dem die Aktivkohlepellets aufgebracht sind. Schwierigkeiten können auftreten, wenn derartige Materialien in beispielsweise der asiatischen Küche eingesetzt werden, in der beim Kochen wesentlich höhere Ablufttemperaturen entstehen. Herkömmliche Filter sind unter diesen Einsatzbedingungen bereits geschmolzen, so dass für den asiatischen Markt aktuell wesentlich temperaturstabilere Filtermaterialien entwickelt werden müssen. Allgemein werden geruchs- oder schadstoffadsorbierende Filter natürlich nicht nur in Dunstabzugshauben eingesetzt; ein zusätzlicher Bedarf besteht z.B. für die Ausstattung von Automobilen, Staubsaugern, Lackierereien, Schleifereibetrieben, Lüftungssystemen, Papierfabriken oder allgemein in der chemischen Industrie. Eine Möglichkeit der Maßschneiderung der Filterperformance für diese unterschiedlichen

Anwendungen wäre erstrebenswert und wäre als klarer Wettbewerbsvorteil für den Filterhersteller zu bewerten.

Neben der Herausforderung, eine hohe Adsorptionskapazität des Filtermaterials zu erhalten, ist die passive Desorption oftmals ein Problem bei kommerziellen Filtern. Ein physikalisches Phänomen in der Aktivkohle ist, dass unter bestimmten Voraussetzungen im Aktivkohlefilter gespeicherten Gerüche der Dunstabzugshaube wieder abgegeben werden. Besonders deutlich tritt es auf, wenn die Dunstabzugshaube für eine weitere Verwendung wieder eingeschaltet wird und der Bratfischgeruch vom Vortag wieder wahrnehmbar ist. Dies wird als sogenannter Nachgeruch bezeichnet. Der Aktivkohlefilter lagert die Geruchsmoleküle beim Absaugen in die Poren der Aktivkohle ein [Ten03, Kas89].

Im Gegensatz zu herkömmlichen bekannten Filtern, weisen manche Aktivkohlen ein erhöhtes katalytisches Potential auf, das auf chemische Funktionsgruppen auf der Materialoberfläche zurückgeführt werden kann [Ten01]. Katalytische Aktivität wird sogar schon bei Raumtemperatur [Bas05] oder ab 60°C beobachtet [Kha10, Ten01], die problemlos von heißer Abluft erreicht wird. Die Hypothese zur Verhinderung/Vermeidung von Nachgeruch ist, dass die langkettigen Geruchsmoleküle (siehe Abbildung 1) (wie z.B. Fischgeruch oder Fleischgeruch) in kurzkettige, geruchsneutrale Moleküle geteilt werden. Beim Einschalten der Dunstabzugshaube werden diese kurzkettigen Moleküle freigesetzt und sind dabei absolut geruchsneutral. Für die katalytische Zersetzung auf der Filteroberfläche muss die verwendete Aktivkohle nicht nur hinreichende katalytische Aktivität aufweisen, sondern auch eine hohe Oberfläche, um die Geruchsstoffe mit ausreichender Kapazität adsorbieren zu können. Die ideale Kombination dieser Eigenschaften wird bei kommerziell eingesetzter Aktivkohle nicht annähernd erreicht. Ist die katalytische Aktivität der Aktivkohle zu gering, ist eine Einlagerung von langkettigen Molekülen zwar immer noch möglich, diese werden aber wieder freigesetzt und führen zum beschriebenen Phänomen des Nachgeruchs. Eine Verbesserung dieses Phänomens ist nur durch eine gezielte Erhöhung der katalytischen Aktivität des Filtermaterials gepaart mit einer hohen Oberfläche zu erreichen.

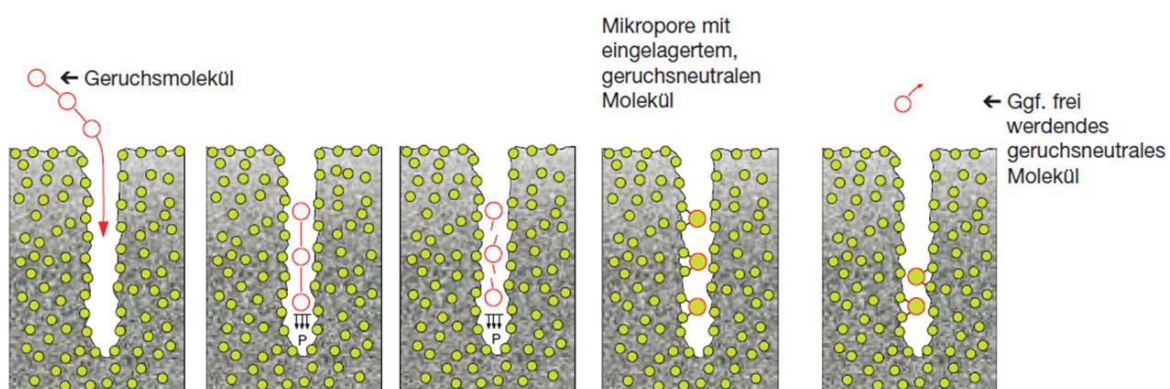


Abbildung 1: Verminderung des Nachgeruchs durch katalytische Aktivität der Aktivkohleoberfläche. Die Geruchsstoffe werden nicht nur adsorbiert, sondern auch durch Reaktion mit der Oberfläche zerteilt. Eventuell frei werdende Fragmente haben eine wesentlich geringere Geruchsschwelle [Mie08]

Üblicherweise wird Aktivkohle aus der Verkokung von Abfallstoffen (z.B. Kokosnussschalen, Holz) gewonnen und ist somit wesentlich preiswerter herzustellen als synthetische Aktivkohle. Eine gezielte Generierung katalytischer Zentren ist hier in der Regel nicht möglich und auch technisch zu aufwändig, so dass

der Filterstoff Aktivkohle eine selektive Maßschneidung der katalytischen Aktivität nur sehr eingeschränkt zulässt. Generell kann durch eine nachträgliche Funktionalisierung die katalytische Aktivität der Aktivkohle angehoben werden [Yan04, Tam06, Ma11]. Allerdings wird bei diesem Vorgang ein Großteil der Mikroporen zerstört [Cos05, Tam06, Ma11] und somit hat die Maßschneidung bzw. Eigenschaftsoptimierung von Abfallstoffaktivkohle einen entscheidenden strategischen Nachteil gegenüber Materialien, bei denen bei der Herstellung bereits *in-situ* katalytische Zentren entstehen gepaart mit hoher Oberfläche.

Die Qualität der Aktivkohle variiert somit stark in Abhängigkeit von den Herstellungs- und Produktionsbedingungen, weshalb eine optimale Verteilung von Mikroporen in Kombination mit hoher katalytischer Aktivität nur selten vorliegt und nicht gezielt gesteuert werden kann.

Viele geruchsaktive Stoffe werden als sogenannte flüchtige organische Verbindungen VOCs (volatile organic compounds, VOCs) bezeichnet. Eine Übersicht über die geruchsaktiven Stoffe und ihre strukturelle Vielfalt zeigt Abbildung 2.

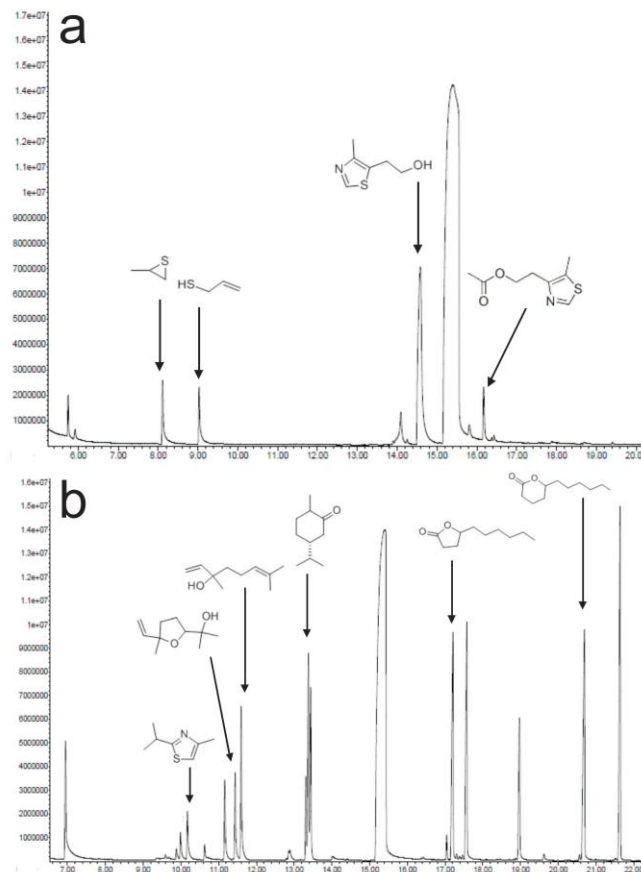


Abbildung 2: GC-MS (Gaschromatografie gekoppelt an Massenspektrometrie) Chromatogramm von Inhaltsstoffen in Lebensmittelextrakten und deren struktureller Aufbau. Geruchsstoffe enthalten durchaus sehr unterschiedliche funktionelle Gruppen, die nur schwer alle gleichzeitig von einem spezifischen Adsorber zu entfernen sind. (a) Fleisch-, Barbecuearoma (extrahiert) enthält hauptsächlich schwefelhaltige Stoffe darunter zwei charakteristische Isothiazole. (b) Pfirsicharoma (extrahiert) enthält hauptsächlich Alkohole und Lactone.

Die Adsorption von VOCs an Aktivkohle wird stark durch den Wassergehalt der Abluft beeinflusst. Es ist wohlbekannt, dass die hydrophile Oberfläche von Aktivkohle eine starke Affinität zu Wasser hat, sich dadurch ein Wasserfilm in die Mikroporen legt [McC99] und dadurch die Adsorption von VOCs stören kann [Bre01]. Dabei besetzen die Wassermoleküle Adsorptionsplätze, die den VOCs nicht mehr zur Verfügung stehen [Con01]. Um diesen Effekt zu umgehen, kann die Oberfläche funktionalisiert werden (z.B. mit organischen Chemikalien lipophiler gemacht werden), wodurch die Adsorption von lipophilen Substanzen (Fett und VOCs) [Li11] gesteigert werden kann. Die Funktionalisierung hat aber immer auch eine dramatische Verringerung der spezifischen Oberfläche (teilweise bis zu 70% [Ma11]) zur Folge, was zwangsläufig zu einer verminderten VOC Adsorption führt [Cos05, Tam06]. Um diesem Dilemma zu entgehen und Filtersysteme zu verbessern, müssen neue Adsorbentmaterialien entwickelt werden, die sowohl eine hohe spezifische Oberfläche als auch eine hohe katalytische Aktivität möglichst im Temperaturbereich 50-120°C aufweisen. Idealerweise sollte eine Veränderung der Oberflächencharakteristik einfach möglich sein, um z.B. eine gezielte Anpassung des entsprechenden Filters je nach Adsorptionsaufgabe zu gewährleisten (z.B. gezielte Fettadsorption, gezielte Adsorption schwefelhaltiger Komponenten, gezielte Adsorption von Estern etc.).

Die Herstellung innovativer maßgeschneiderter Filtermaterialien sollte unter Verwendung sog. Ceramere (Hybridkeramikmaterialien auf Polysiloxanbasis) erprobt werden. Zu, dem sollte untersucht werden, ob Hybridkeramiken als Zweistufenvariante zur Fettreduzierung in Kombination mit dem Biopolymer Chitosan auf nachwachsender Rohstoffbasis betrieben werden können.

Diese Aufgaben wurden in diesem Projekt im Rahmen verschiedener Arbeitspakete bearbeitet, die im Folgenden genauer beschrieben werden.

Ergebnisse

Arbeitspaket 1: Aufbau/Funktionstest der Adsorberanlage inklusive Messtechnik (VdW)

Ziel war es, ein Verfahren zu entwickeln, bei dem eine Modellsubstanz, die als Adsorptiv dienen soll (hier Methylethylketon, Oktan, Thiazol), über ein Trägergas durch eine Adsorberschüttung (hier Hybridkeramiken HK und Aktivkohle AK) geführt wird und das Adsorptionsvermögen mit einer geeigneten Messeinrichtung untersucht werden soll. Hierfür war es nötig, sowohl gasdichte Behälter für das Vorhalten des Adsorptivs zu entwickeln als auch eine Halterung, die mit kleinen Mengen der Adsorberschüttung in den Gasstrom geschaltet werden kann. Darüber hinaus sollte das Gasgemisch kontaminationsfrei zum Analysegerät geleitet werden. Als Analysegerät zum Nachweis des zu verdampfenden Stoffs bzw. möglicher Zersetzungsprodukte wurde ein Gaschromatographiesystem mit Massenspektrometer (GC-MS) und Gasdosierventil benutzt (siehe Abbildung 3). Die Komponenten des Versuchsaufbaus sind im Verfahrensfließbild dargestellt. In den Behältern B-01 bzw. B-02 befand sich eine Modellsubstanz in flüssiger Form, die mit der Zeit verdampft und über das Trägergas Helium (5.0) durch den beheizbaren Adsorberbehälter "Ads. 1" (gasdichte Halterung für Thermodesorptionsglasröhrchen) bis zur GC-MS zur Analyse transportiert wurde. Bei diesem Konzept wird der Dampfdruck des Adsorptivs benutzt, um ein Gleichgewicht zwischen Flüssigphase und Gasphase einzustellen. Bei gleichbleibendem Gasfluss wird so kontinuierlich immer eine konstante Menge des Adsorptivs verdampft und über die adsorbierende Probe geleitet. Die Gasphase ist also mit Spuren angereichert, die für einen Nachweis mit spurenanalytischen Methoden völlig ausreichend sind. Die Probennahme aus dem Gasstrom erfolgte kontaminationsfrei über ein Vici-Valco 10-Port Gasdosierventil (Macherey-Nagel, Düren, Deutschland), so dass immer 25µL der Gasprobe in die GC-MS überführt werden konnten.

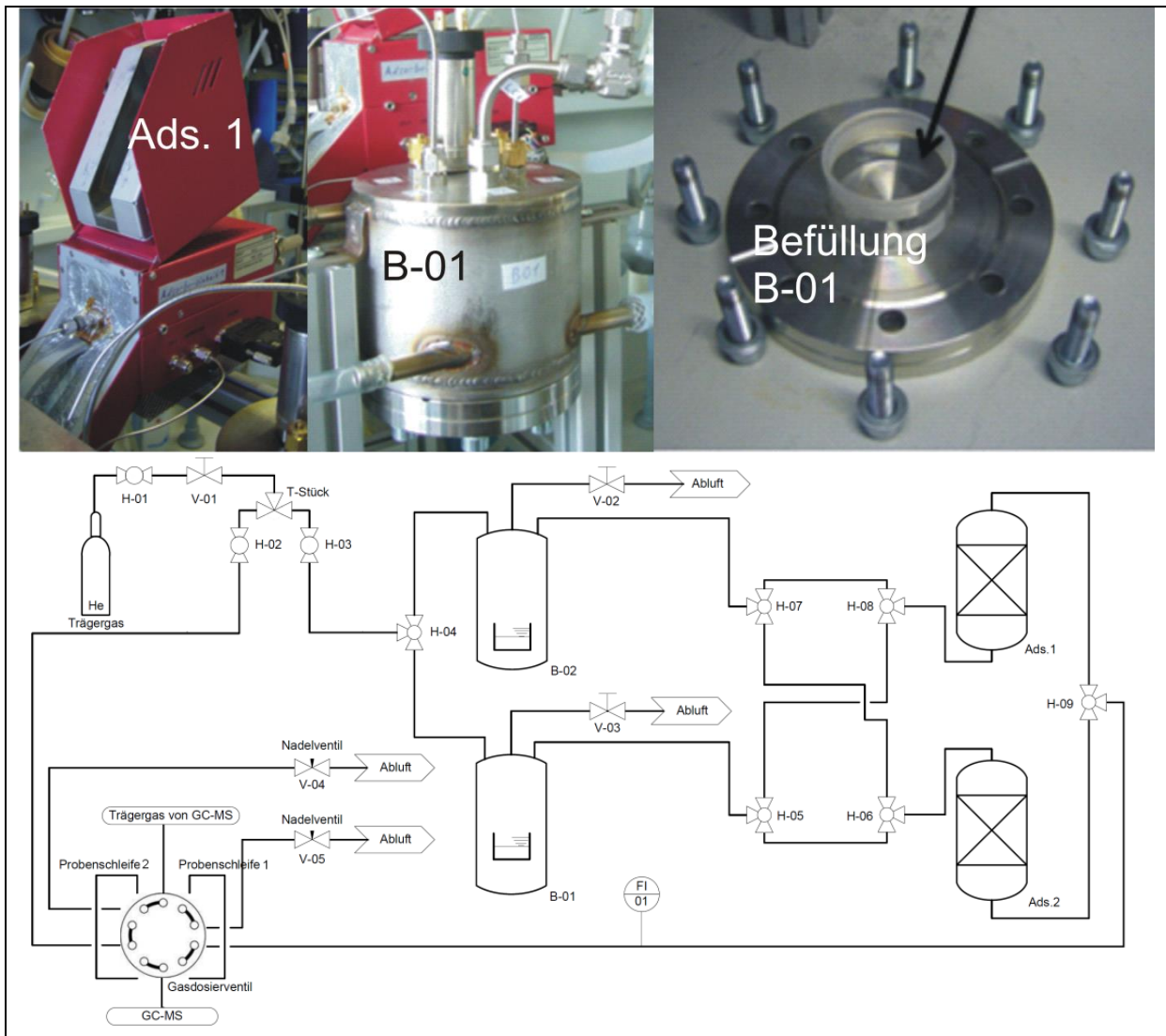


Abbildung 3: Verfahrensfliessbild des Versuchsaufbaus. Versuchsaufbau mit den beiden Verdampfungsbehältern (B-01, B-02) mit gasdichtem Flansch, den Adsorberbehältern (Ads.1, Ads.2) zur Verwendung von unterschiedlich großen Proben, einem Gasdosierventil sowie eine GC-MS (GC Agilent 6890N, MS HP 5973)

Sämtliche 1/16 Zoll- als auch 1/8 Zoll-Leitungen und Anschlüsse waren aus Edelstahl, um eine Konkurrenz-Adsorption an anderen Oberflächen zu vermeiden. Die Versuchsbehälter sind für dieses Projekt gefertigt worden und wurden jeweils mit einer gasdichten Flanschverschraubung versehen. Das gesamte System wurde vor Inbetriebnahme mit einem Leckdetektor auf mögliche Lecks untersucht und in regelmäßigen Abständen kontrolliert. Der Gasfluss wurde mit einem Massendurchflussregler (FMA-2618A, Newport Electronics, Deckenfronn, Deutschland) auf 50 ml/min konstant gehalten. Für den Adsorberbehälter (Ads. 1) wurde ein Thermodesorptionsmodul verwendet (TDS2, Gerstel GmbH, Mülheim an der Ruhr, Deutschland), an das die entsprechenden Leitungsadapter angebaut wurden. Die Verwendung eines TDS Moduls hatte den Vorteil einer gasdichten Fertigung, und es konnten weiterhin die kommerziell erhältlichen TDS Glasröhrchen für Adsorptivproben verwendet werden. In diesen Röhrchen konnte mit wenig Material eine durchströmbare Schüttung erstellt werden, die leicht eingesetzt und gewechselt werden konnte und zudem bis 400°C beheizbar war.

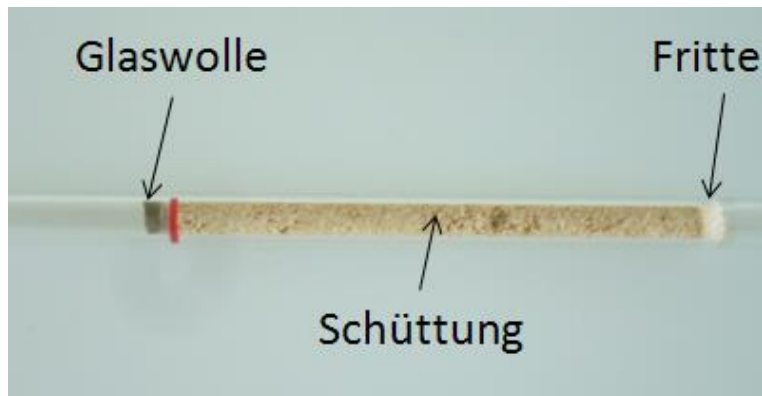


Abbildung 4: TDS Probekörper mit Schüttung, Glaswolle und Fritte

Anschließend wurden die TDS Röhren mit der Hybrid-Keramikschtung auf eine Füllhöhe von ca. 40 mm befüllt und mit etwas Glaswolle zugestopft, die als Pfropfen dient, damit keine Körner herausrieseln können (siehe Abbildung 4). Dieser Vorgang wurde sowohl für alle später ausgewählten sechs Hybrid-Keramik-Proben als auch für Aktivkohle-Proben durchgeführt.

Die Adsorptionskapazität wurde sowohl über die Durchbruchzeit (verdampfte Menge pro Zeiteinheit) und der nachgewiesenen Fläche in der GC als auch gravimetrisch bestimmt (siehe Arbeitspaket 3).

Für die Adsorptionstests wurden Stoffe verwendet, die eine gewisse Modellwirkung für die in Abluft vorkommenden olfaktometrisch wirksamen Substanzen haben (siehe Abbildung 5).

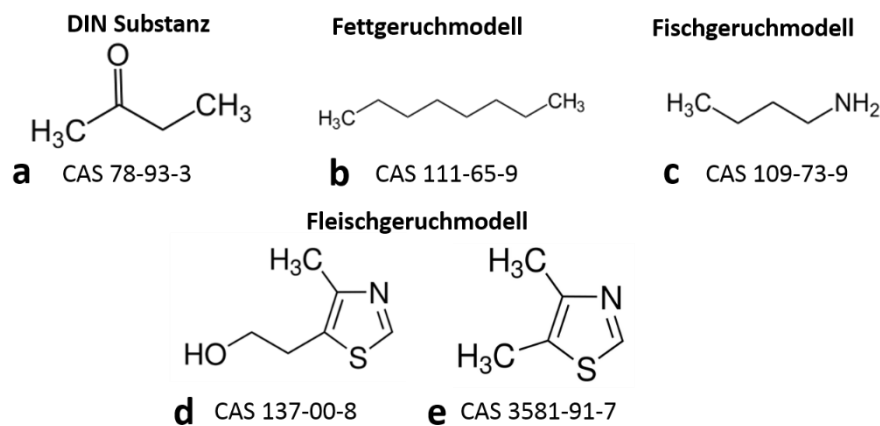


Abbildung 5: Verwendete Substanzen für die Adsorptionsversuche: **a** Methylethylketon MEK, **b** n-Oktan, **c** 1-Butylamin, **d** 4-Methyl-5-thiazolethanol, **e** 3,4-Dimethylthiazol

Hauptaugenmerk im Rahmen der Untersuchungen lag auf der Substanz MEK, weil MEK für die Klassifizierung von Dunstabzugshauben als Markersubstanz verwendet wird und somit daran die Güte bzw. Adsorptionsleistung der Anlagen bestimmt werden kann.

Mit der Fertigstellung der Testanlage, die ein kontinuierliches Aufnehmen der Durchbruchkurven und von entstehenden Reaktionsprodukten ermöglicht, wurde der erste Meilenstein erfolgreich abgeschlossen.

Arbeitspaket 2: Parameterstudie: Herstellung mikroporöser, metallfreier/metallhaltiger Materialien (KWB)

Ziel dieser Parameterstudie war die Herstellung eines Probensatzes, in dem sich die Hybridkeramiken durch unterschiedliche Eigenschaften auszeichnen. Generell sollten sie hohe spezifische Oberflächen sowie hydrophile oder hydrophobe Oberflächencharakteristiken aufweisen und mit und ohne eine Metallbeladung (Metall: Kupfer, Eisen) hergestellt werden. Aus eigenen Vorarbeiten sind die dazu notwendigen Prozessänderungen im Ansatz bekannt und sollten im Rahmen dieses Projektes auf neue Adsorbermaterialien übertragen werden.

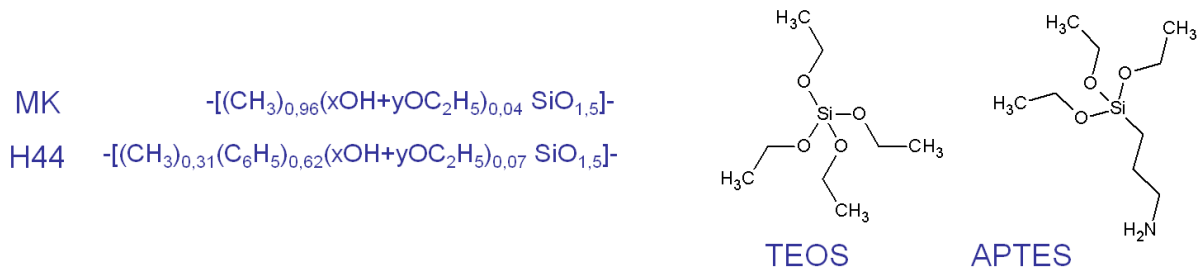


Abbildung 6: Chemischer Aufbau der verwendeten oligomeren (MK, H44) und monomeren (TEOS, APTES) siliziumorganischen Verbindungen.

Die im Rahmen dieses Projektes hergestellten Hybridkeramiken basieren nahezu alle auf den bereits vernetzten Polysiloxanen MK (Polymethylsiloxan) oder H44 (Polymethylphenylsiloxan) (Abbildung 6). Diese siliziumorganischen Verbindungen weisen pro Si-Atom eine organische Gruppe auf, die während der Pyrolyse zersetzt und in kohlenstoffreiche Bereiche umgewandelt werden kann. Während das MK pro Si-Atom lediglich ein Kohlenstoffatom aufweist, enthält H44 durch das Vorliegen von Methyl- (-CH₃) und Phenylgruppen (-C₆H₅) einen deutlich höheren Kohlenstoffanteil (ca. 4C-Atome pro Si-Atom). Diesen Polysiloxanen wurden zudem in unterschiedlichen molaren Verhältnissen (bezogen auf die Ausgangssubstanzen) die unvernetzten (monomeren) Silane Tetraethoxysilan (TEOS) und Aminopropyltriethoxysilan (APTES) zugesetzt. Über diese Variation sollte die Oberflächencharakteristik sowie die Porositätsentwicklung verändert werden. Für TEOS-haltige Varianten wurde jeweils ein hoher (molares Verhältnis TEOS:Polysiloxan 3:2) und ein niedrigere TEOS-Gehalt (molares Verhältnis TEOS:Polysiloxan 3:7) eingestellt, während APTES-haltige Materialien mit drei unterschiedlichen molaren APTES:Polymer Verhältnissen von 1:3, 1:1 und 3:1 erzeugt wurden. Zusätzlich wurden Varianten mit einem molaren APTES:Polymer Verhältnis von 2:5 hergestellt, da aus Voruntersuchungen bekannt ist, dass diese Verhältnis gut für die homogene Einbindung von Metallpartikeln geeignet ist. Diese Varianten wurden daher metallfrei sowie kupfer- bzw. eisenhaltig gefertigt. Über die Verwendung von zwei Polysiloxanen mit unterschiedlichen organischen Gruppen / Kohlenstoffanteilen, den zusätzlichen Einbau von TEOS oder APTES in unterschiedlichen Anteilen sowie die Einbindung von zwei unterschiedlichen Metallsalzen eröffnet sich bereits eine breitgefächerte Möglichkeit den Einfluss dieser unterschiedlichen Parameter zu untersuchen. Um zusätzlich den Einfluss der Pyrolysetemperatur auf die Oberflächencharakteristik sowie die Porositätsentwicklung auszunutzen, wurden alle Zusammensetzungen (19) bei 500 und bei 600°C pyrolysiert. Tabelle 1 zeigt den resultierenden Probensatz in der Übersicht.

Tabelle 1: Übersicht über die 19 unterschiedlichen Zusammensetzungen der Hybridkeramiken, die im Rahmen dieses Projektes hergestellt und bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen behandelt wurden (Gesamtprobensatz: 38 Proben). Der Zusatz -pxxx beim Probenamen beschreibt dabei die verwendete Pyrolysetemperatur (–p500 meint beispielsweise, dass die Probe bei 500°C hergestellt wurde).

Probenname	Polysiloxan	TEOS:Polysiloxan molares Verhältnis	Pyrolyse- temperatur
M7T3- pxxx	MK	3:7	500, 600 °C
M2T3- pxxx	MK	3:2	500, 600 °C
H7T3- pxxx	H44	3:7	500, 600 °C
H2T3- pxxx	H44	3:2	500, 600 °C

Probenname	Polysiloxan	APTES:Polysiloxan molares Verhältnis	Metall:Polysiloxan molares Verhältnis	Pyrolysis temperature
A-pxxx	-	∞	-	500, 600 °C
M-pxxx	MK	-	-	500, 600 °C
M3A1-pxxx	MK	1:3	-	500, 600 °C
M1A1-pxxx	MK	1:1	-	500, 600 °C
M1A3-pxxx	MK	3:1	-	500, 600 °C
M5A2-pxxx	MK	2:5	-	500, 600 °C
M5A2Cu-pxxx	MK	2:5	Cu 1:20	500, 600 °C
M5A2Fe-pxxx	MK	2:5	Fe 1:20	500, 600 °C
H-pxxx	H44	-	-	500, 600 °C
H3A1- pxxx	H44	1:3	-	500, 600 °C
H1A1- pxxx	H44	1:1	-	500, 600 °C
H1A3- pxxx	H44	3:1	-	500, 600 °C
H5A2- pxxx	H44	2:5	-	500, 600 °C
H5A2Cu- pxxx	H44	2:5	Cu 1:20	500, 600 °C
H5A2Fe- pxxx	H44	2:5	Fe 1:20	500, 600 °C

Die Herstellung der hybridkeramischen Adsorbermaterialien erfolgt unter Zusatz der monomeren Siloxane TEOS (Aldrich Chemistry) oder APTES (ABCR GmbH) zu den bereits in Ethanol gelösten Polysiloxanen (H44 oder MK, beide Wacker Chemie GmbH). Dazu wurde eine Gesamtmenge (bezogen auf Si-haltige Einheiten) von 130 mmol in 280 ml Ethanol gelöst und dabei die in Tabelle 1 aufgeführten molaren Verhältnisse eingesetzt. Der Sol-Gel (Hydrolyse-Kondensation) Prozess wurde unter basischen Bedingungen durchgeführt, welche durch den Zusatz einer 0,2 molaren NH₃-Lösung eingestellt wurden. Die Menge der Ammoniaklösung wurde dabei so berechnet, dass für jedes Mol an vernetzungsaktiven Hydroxy- oder Ethoxygruppen 7,5 Mole an Wassermolekülen vorlagen. Die so angesetzten Lösungen wurden bei 86°C für 3 Tage unter Rückfluss erhitzt. Nach einer weitgehenden Verdampfung des Lösungsmittels im Vakuum wurden die Materialien für 2 Stunden bei 200°C in einem Ofen im Luftstrom thermisch vernetzt.

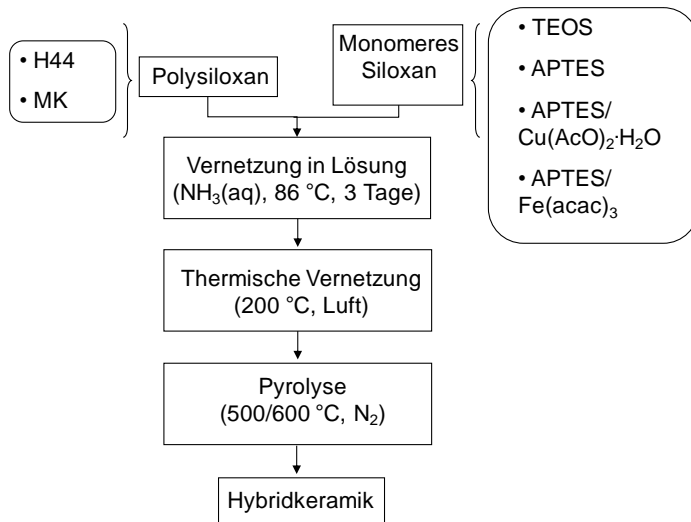


Abbildung 7: Herstellschema der hybridkeramischen Adsorbermaterialien

Für die Herstellung metallhaltiger Materialien wurde das entsprechende Metallsalz (Kupferacetat ($\text{Cu}(\text{AcO})_2$, ChemPur GmbH) oder Eisenacetylacetonat ($\text{Fe}(\text{acac})_3$, Alfa Aesar) zunächst in Ethanol (eisenhaltige Ansätze: in Tetrahydrofuran (THF)) gelöst und zu einer Lösung von APTES in Ethanol (eisenhaltige Ansätze: in THF) getropft. Die weitere Vorgehensweise entspricht der bereits für metallfreie Proben beschriebenen.

Die so hergestellten Proben wurden nach der Vernetzung bei zwei unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen (500 und 600°C) unter Inertgas in Hybridkeramiken überführt. Die Haltezeit bei der Pyrolyseendtemperatur betrug 4h nachdem die Temperatur mit 120K h^{-1} von Raumtemperatur auf eine Temperatur erhöht wurde, die 100°C unter der Endtemperatur lag. Mit 30K h^{-1} wurde von dort die Endtemperatur angesteuert. Abbildung 7 zeigt den Herstellprozess in der Übersicht.

Der gesamte Probensatz wurde hinsichtlich der Bestimmung der spezifischen BET-Oberfläche (AP4) sowie der Ermittlung maximalen Adsorptionskapazität verschiedener Lösungsmittel (AP5) vollständig im KWB charakterisiert. Daneben wurden hier auch Untersuchungen der ursprünglichen wie auch der aufgeklebten Aktivkohle (AP4) sowie von nachträglich mit einer CuSO_4 -Lösung behandelten Hybridkeramiken (AP5) durchgeführt.

Für die Vergleichsversuche mit Aktivkohle stand eine kommerzielle Charge zur Verfügung, die derzeit in der Produktion von Dunstabzugshauben verwendet wird. Die Aktivkohlen unterschieden sich dabei von den Partikelgrößen und wurden mit AKI (0,3-0,8 mm) + AKII (0,5-1,0 mm) bezeichnet. Sowohl die Methodenentwicklung AP 3 als auch alle Vortests wurden mit dieser Aktivkohle durchgeführt. Auf Basis dieser Charge wurden Varianten hergestellt, die in AP 8 auf ihre katalytische Aktivität untersucht wurden. Die Ursprungsprobe wurde jeweils mit einer wässrigen Lösung der entsprechenden Zusätze imprägniert und anschließend getrocknet (s. Tabelle 3, AP8).

Arbeitspaket 3: Methodenentwicklung zum quantitativen Nachweis der Zielsubstanzen anhand kommerzieller Aktivkohleproben (VdW)

Die gasdichte Herstellung der Apparatur erlaubte den Nachweis der im Gasstrom befindlichen Substanzen als auch deren Menge. Standardmäßig wurde eine Reinsubstanz verwendet, so dass nur jeweils ein Peak im Chromatogramm zu erwarten war. Ob dieses Verfahren eine Quantifizierung erlaubt, wurde vorab an einigen Aktivkohleproben getestet. Hierfür wurde die zeitliche Konstanz der Verdampfungsgeschwindigkeit als auch die reproduzierbare Vermessung von Durchbruchkurven überprüft. In diesen Vortests konnten ebenso Informationen gesammelt werden, wie lange z.B. die Leitungen vorab mit dem Gas Lösungsmittelgemisch gespült werden mussten, damit ein sicherer Nachweis der Substanz gelingt. Es konnte gezeigt werden, dass nach einer Equilibrierungsphase (30min bis 1h) die Stoffe MEK, Oktan und Thiazol unter konstanten Flussbedingungen reproduzierbar konstant verdampft wurden. Durch die höheren Siedepunkte (und den dadurch geringeren Dampfdruck) beim Oktan und insbesondere beim Thiazol, variierte entsprechend die absolute Menge des zu verdampfenden Stoffes. Insbesondere die höheren Siedepunkte führten zu längeren Equilibrierungszeiten sowie zu längeren Nachlaufzeiten, bedingt durch eine mit den Siedepunkten zunehmende Verschleppung der Stoffe in den Leitungen. In der Folge führte dies zu langen Messzeiten; beispielsweise dauerte die Messung einer HK-Probe mit Thiazol mehrere Stunden. Eine Übersicht über das Verhalten von MEK ist in Abbildung 8 gezeigt. Aus der Abbildung wird auch ersichtlich, dass für jede Probe zusätzlich zur Equilibrierzeit mindestens eine Einspülzeit von 10 min (später 15 min) gewählt wurde und dass, z.B. wie in der Abbildung zu sehen, die gesamte Messzeit bei MEK ca. 45 min lang war. Je nach Stoff und eingestelltem Fluss variierte diese Zeit, wobei die Messungen mit Oktan um den Faktor 2 bis 3 länger dauerten und beim Thiazol um mindestens Faktor 8 länger waren.

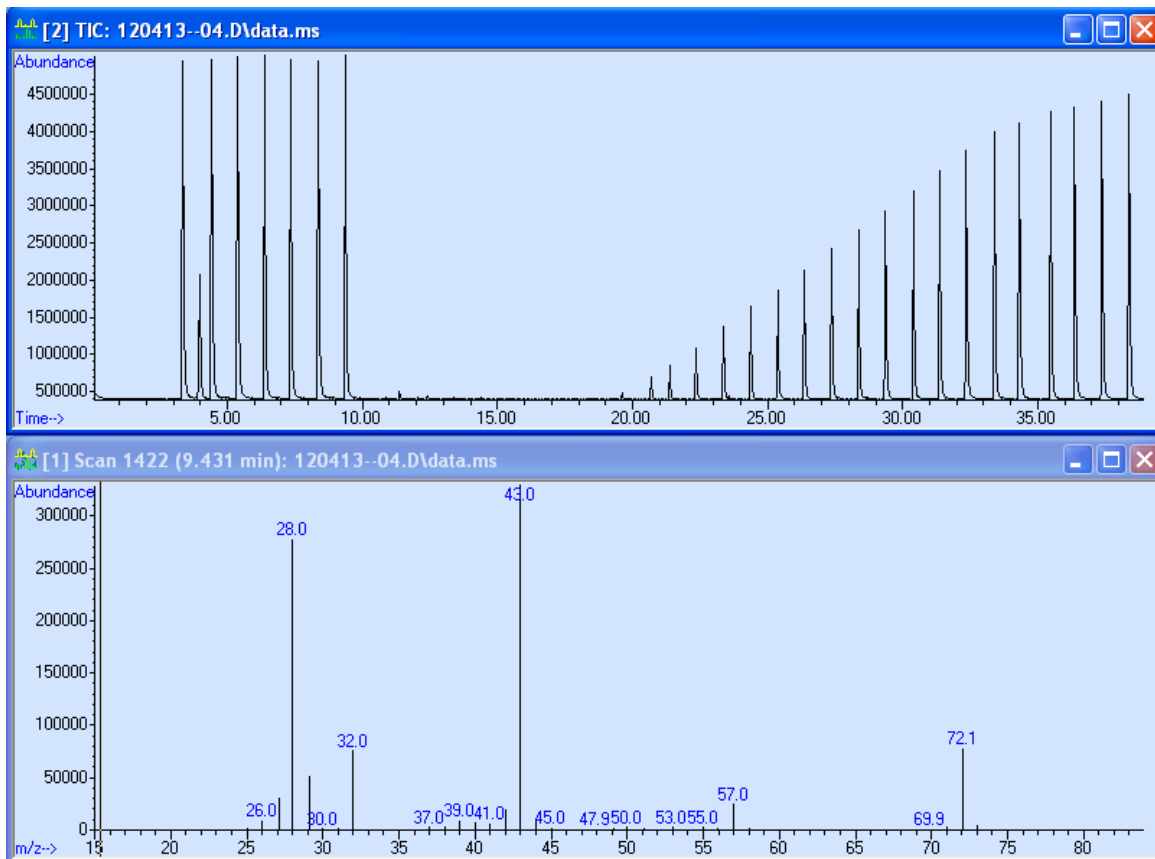


Abbildung 8: Chromatogramm (oberes Bild) sowie Massenspektrum (unteres Bild) von Methylalkoholsignalen MEK. Für jeden Peak (von 0 bis 10min) im oberen Bild wurde jeweils der Gasstrom ohne Adsorber injiziert, ab 10 min wurde ein Adsorptionsröhrchen eingesetzt und weiter injiziert. Durch die Adsorption an der Probe ist erst bei ca. 21 min (Durchbruchzeit) der Stoff MEK im Gasstrom wieder nachweisbar. Das Massenspektrometer erlaubt den eindeutigen Nachweis der Substanz bzw. kann Derivate identifizieren.

Ein Hauptaugenmerk während der Methodenentwicklung war die Reversibilität der Adsorption auf den Aktivkohlen als auch auf den Hybridkeramiken. Für die Methodenentwicklung wurden ausschließlich Schüttungen aus der AKII (0,5-1,0 mm) hergestellt. Die so hergestellten Schüttungen wurden nach der Adsorption mit jeweils MEK/Oktan/Thiazol in einer Durchflussapparatur mit Stickstoff (5.0) bei mind. 200°C ausgeheizt. Unter diesen Bedingungen desorbierte der entsprechende Stoff nahezu vollständig (es wurde so lange ausgeheizt bis das Ursprungsgewicht nur bis zu 3% überschritten wurde). Nach der Regenerierung der Schüttung wurde die Adsorption erneut durchgeführt und die Änderung der Gesamtadsorption bzw. deren Abweichung gemessen. Sowohl bei den AK-Proben als auch später bei den HK-Proben wurde eine reproduzierbare Desorption beobachtet, die zu Vorteilen beim Messen der Proben führte, weil von den HK-Proben nur begrenztes Material zur Verfügung stand. Die Regeneration dauerte in der Regel bis zu 3 Stunden. Bei MEK war die Probe teilweise nach 1 bis 2 Stunden regeneriert. Die Tests mit Butylamin führten allerdings zu der Beobachtung, dass Butylamin nach Adsorption sowohl an AK- als auch an HK-Oberflächen eine irreversible Verbindung einging. Selbst unter hohen Temperaturen war das Butylamin nicht mehr von den Proben zu entfernen. Dieser Effekt und die Tatsache, dass Butylamin die Dichtungen in unserem TDS Modul zersetzte, führte dazu, dass mit Butylamin nur einige Versuche durchgeführt werden konnten. Die Reversibilität der Adsorption war nicht nur aus messtechnischen Gründen wichtig; sie eröffnet auch die Möglichkeit des Recyclings bzw. Regenerierung von hybridkeramikbasierten Filtermaterialien.

Arbeitspaket 4: Bestimmung der spezifischen BET-Oberfläche der Proben (KWB)

Die Bestimmung der spezifischen BET-Oberfläche erfolgte mit einer volumetrischen Messmethode durch die Aufnahme von Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisothermen. Mit Hilfe der Gerätesoftware wird dann entsprechend des Brunauer, Emmet und Teller Modells die spezifische BET-Oberfläche berechnet. Im Vorfeld der Messung werden die Proben bei 100°C im Vakuum ausgeheizt, um flüchtige und adsorbierte Substanzen von der Oberfläche zu entfernen. Für nahezu alle Materialien wurden Typ I Isothermen erhalten, die das Vorliegen einer ausgeprägten Mikroporosität (Poren mit Durchmessern $x < 2\text{nm}$) verdeutlichen. Lediglich bei hohen TEOS-Gehalten (molares TEOS: Polymer Verhältnis von 3:2) wird eine Typ IV-Isotherme ermittelt, die auf das Vorliegen von Mesoporosität (Poren im Größenbereich 2-50 nm) hindeuten. Abbildung 9 zeigt die BET-Oberflächen von TEOS- (links) und APTES-haltigen Hybridkeramiken (rechts) in Abhängigkeit vom TEOS bzw. APTES:Polymer Verhältnis.

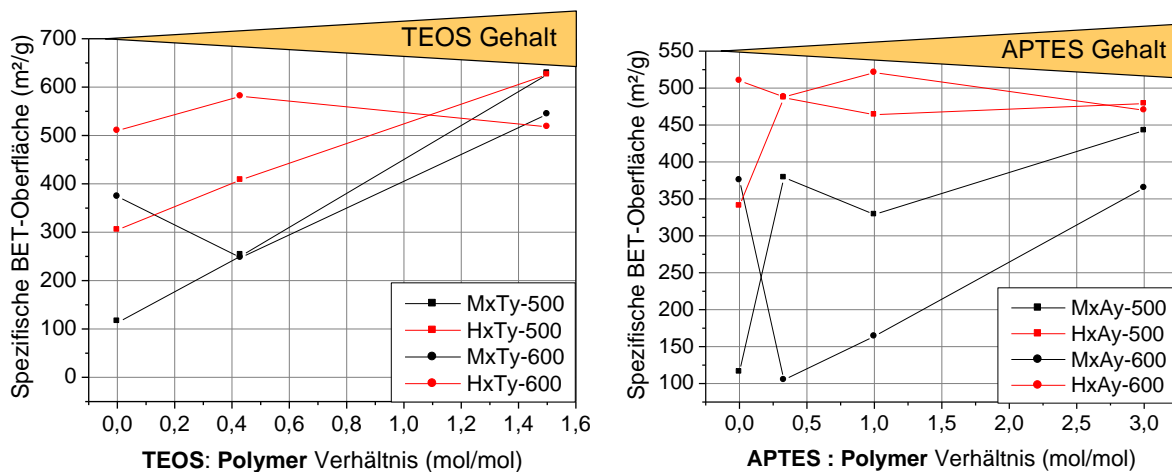


Abbildung 9: Spezifische BET-Oberflächen von TEOS- (links) bzw. APTES-haltigen (rechts) Hybridkeramiken.

Aus Voruntersuchungen ist bekannt, dass die Zersetzung der organischen Reste im Temperaturbereich zwischen 400°C und 700°C am stärksten ist und gleichzeitig den Hauptfaktor zur Erzeugung von Mikroporen in Ceramern darstellt. Abbildung 9 zeigt, dass H44-basierte Materialien grundsätzlich höhere spezifische Oberflächen (300-600m²/g) als MK-basierte Hybridkeramiken (100-450 m²/g) aufweisen. Das liegt zum einen an dem größeren Raumbedarf der Phenylgruppe, aber auch an ihrem höheren Massenanteil der organischen Reste im Vergleich zu Methylgruppen-haltigen Polysiloxanen (wie MK). Gleichzeitig führt die höhere Temperaturstabilität der Methylgruppe dazu, dass MK-basierte Hybridkeramiken höhere Oberflächen erst bei höheren Pyrolysetemperaturen von 600°C aufweisen, während diese für H44-haltige Proben bereits ab 500°C zu beobachten sind. Die spezifischen Oberflächen TEOS-basierter Materialien steigen mit zunehmendem TEOS-Gehalt bis auf Werte von 500-620m²/g an (Abbildung 9 links). Lediglich die spezifischen Oberflächen von HxTy-600 ändern sich kaum, da sie überwiegend durch die starke Zersetzung des H44-Prekursors bei dieser Temperatur erzeugt werden. Für APTES-haltige Materialien wird für die H44-basierten Hybridkeramiken eine nur geringe Abhängigkeit der

spezifischen Oberflächen vom APTES-Gehalt ermittelt, während die Oberflächen MK-basierter Materialien mit steigendem APTES-Anteil auf 350-450 m²/g gesteigert werden können (Abbildung 9 rechts). Thermogravimetrische und elementaranalytische Untersuchungen haben gezeigt, dass die Aminopropylgruppen bereits bei Temperaturen von 400°C zersetzt werden und Stickstoff auch nicht in größeren Mengen in die Matrix von Materialien eingebaut wird, die bei Temperaturen X>400°C pyrolysiert wurden.

Dass der Einbau von Metallen einen nur geringen Einfluss auf die resultierenden spezifischen Oberflächenwerte hat, zeigt Abbildung 10, welche die Daten für metallfreie sowie kupfer- oder eisenhaltige H5A2- bzw. M5A2-Hybridkeramiken zusammenfasst. Obwohl für manche Metalle nachgewiesen wurde, dass sie die Zersetzung der Polysiloxane zusätzlich beeinflussen, werden hier für kupfer- oder eisenhaltige Proben nur leicht erhöhte oder leicht erniedrigte Oberflächenwerte im Vergleich zum metallfreien Material ermittelt.

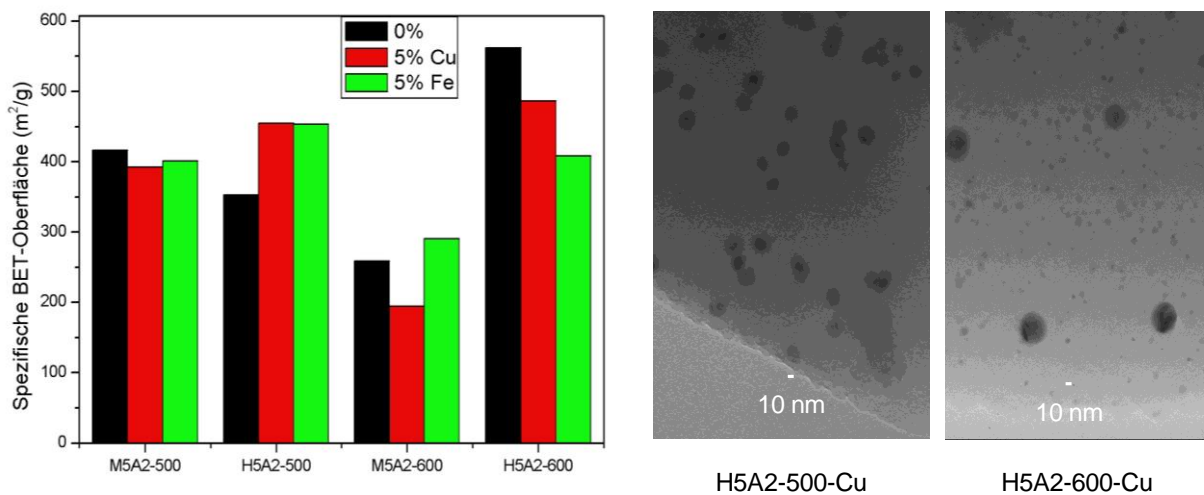


Abbildung 10: Spezifische BET-Oberflächen von metallfreien sowie kupfer- bzw. eisenhaltigen H5A2- bzw. M5A2-Hybridkeramiken (links) und Transmissionselektronenmikroskopieaufnahmen der Cu-haltigen Hybridkeramiken H5A2Cu-500 und H5A2Cu-600 (rechts)

Mittels Transmissionselektronenspektroskopie konnte für kupferhaltige Materialien die Bildung von metallischen Nanopartikeln nachgewiesen werden, die homogen in der Matrix verteilt sind (Abbildung 10 (rechts)). Die Größe dieser Nanopartikel ist dabei von der Temperatur abhängig: Während nach einer Pyrolyse bis 500°C relative einheitliche Partikeldurchmesser von 8-20 nm beobachtet werden, findet man bei höheren Temperaturen (600°C) neben vielen kleinen Partikeln (2-5 nm) auch deutliche größere Partikel (ca. 30 nm). Für eisenhaltige Proben konnten unter diesen Bedingungen und bei Pyrolysetemperaturen bis 600°C keine Partikel nachgewiesen werden, was darauf hindeutet, dass Nanopartikel hier Größen von x<1nm aufweisen. Bei höheren Metallgehalten (z.B. 10%) können hingegen auch bei diesen Temperaturen Nanopartikel detektiert werden.

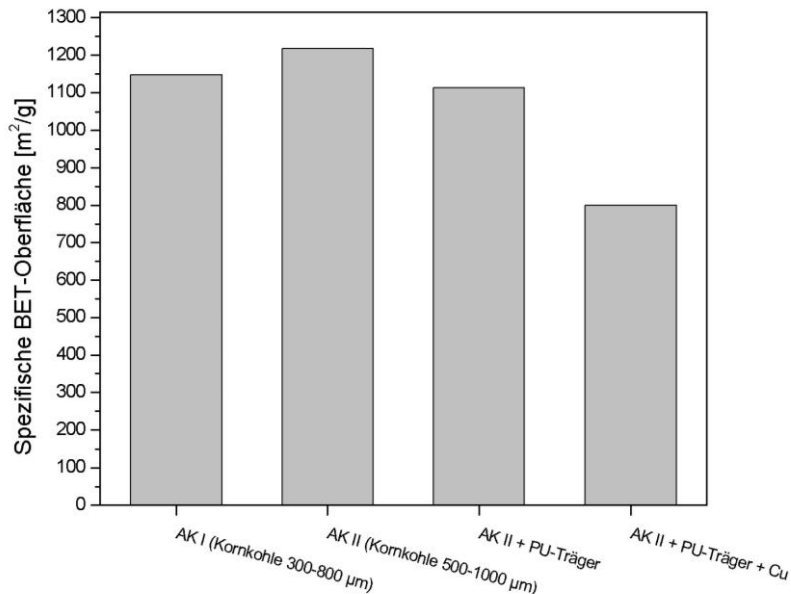


Abbildung 11: BET-Oberflächen reiner Aktivkohlen, auf PU-Träger geklebter und aufgeklebter und mit Cu imprägnierter Aktivkohle.

Zusätzlich wurden zwei unterschiedliche kommerzielle Aktivkohlen, die sich in ihrer Partikelgröße unterscheiden (AKI: 0,3-0,8 mm und AKII: 0,5-1,0 mm), hinsichtlich ihrer spezifischen Oberflächen untersucht. Neben den BET-Oberflächen der AK-Granulate wurde auch der Frage nachgegangen, welche spezifischen Oberflächen das fertige Schaummaterial hat. Dabei wurde ein Schaum untersucht, bei dem reine AKII-Partikel auf den PU-Träger geklebt wurden.

Zusätzlich wurden die AKII-Partikel zunächst mit einer CuSO_4 -Lösung infiltriert und die getrockneten Partikel dann auf den PU-Träger geklebt. Während die reinen Granulate BET-Oberflächen von 1150 und 1220 m²/g aufweisen, sinkt die verfügbare Adsorptionsfläche im geklebten Schaum um ca. 100 m²/g auf 1113 m²/g. Wenn zuvor CuSO_4 aufgebracht wurde steht eine Oberfläche von 800 m²/g zur Verfügung (Abbildung 11). Der Rückgang der Oberfläche kann auf das Vorliegen / die gewichtstechnische Mitberücksichtigung des PU-Gerüsts, das unporöse Stege aufweist, sowie des CuSO_4 zurückgeführt werden, wobei letzteres ggf. auch Poren verblocken könnte.

Arbeitspaket 5: Messung der Adsorptionsisothermen der Proben (KWB)

Im Verlauf des Projektes hat die Aufnahme von N_2 -Ad-/Desorptionsisothermen für fast alle Proben ergeben, dass es sich um mikroporöse Proben handelt. Für diese ist bekannt, dass eine starke Adsorption bereits im Bereich kleiner Drucke stattfindet. Darum und da aus den dynamischen Adsorptionsmessungen im VdW weitere Hinweise auf das Adsorptionsverhalten der Hybridkeramiken abgeleitet werden konnten, wurden abweichend vom ursprünglichen Plan keine Sorptionsisothermen von ausgewählten Materialien mit unterschiedlichen Dämpfen vermessen. Vielmehr wurde der gesamte Probensatz hinsichtlich seiner maximalen Aufnahmekapazität für die Dämpfe Wasser, Heptan und 2-Butanon vermessen. Wasser und n-Heptan wurden als Beispiel einer polaren (hydrophilen) bzw. einer unpolaren (hydrophoben) Flüssigkeit benutzt, deren unterschiedliche Adsorption erste Aussagen über die Hydrophilie und Hydrophobie der erzeugten Materialien erlaubt. Zudem wurde 2-Butanon als Adsorptiv gewählt, da es sich um eine Modellsubstanz zur Testung von Adsorberanlagen handelt. Für metallhaltige Materialien und Vergleichsproben wurde zusätzlich das Verhalten gegenüber n-Butylamin ermittelt. Zum einen war von Interesse, ob der Einbau von Metallen die Adsorptionskapazität gegenüber derartigen Substanzen erhöht, zum anderen handelt es sich um eine Modellsubstanz

zur Simulation eines Fischgeruchs. Die Werte der maximalen Adsorption in mmol/g wurden dabei auf die für jedes Material bestimmte BET-Oberfläche bezogen und damit auf mmol/m² normiert. Diese statische Adsorptionsmessung wurde durch Auslagerung einer ausgeheizten Probe in einer gesättigten Dampfphase des jeweiligen Lösungsmittels für 24h bei 22 °C in einem Erlenmeyerkolben durchgeführt. Die nach der Auslagerung ermittelte Gewichtsänderung entspricht der adsorbierten Dampfmenge.

Die Ergebnisse der statischen Adsorptionsmessungen sind für Materialien mit unterschiedlichen APTES : Polymer-Verhältnissen in Abbildung 12 dargestellt. Das Verhalten von MxAy-500 und HxAy-500 Proben ist sehr ähnlich, wobei die adsorbierte Dampfmenge in der Reihenfolge 2-Butanon > *n*-Heptan > Wasser abnimmt. Generell sind die bei 500°C pyrolysierten Materialien damit als hydrophob einzustufen. Die höchsten Adsorptionswerte werden dabei für die Hybridkeramiken ohne APTES-Anteil beobachtet.

Die Hybridkeramiken der Serie HxAy-600 adsorbieren deutlich stärker Wasser, als *n*-Heptan oder 2-Butanon. Für MxAy-600 wird jedoch ein verändertes Adsorptionsverhalten beobachtet, bei dem die Hydrophilie mit steigendem APTES-Anteil zunächst ansteigt, um dann wieder etwas abzusinken.

Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass die innere Oberfläche von Materialien, die lediglich bei 500°C pyrolysiert wurden, unabhängig von APTES-Anteil generell hydrophober Natur ist. Diese Hydrophobie ist in erster Linie ein Ergebnis der unvollständigen Zersetzung der Methyl- und Phenylgruppen des Siloxanpolymere. Gleichzeitig haben elementaranalytische Untersuchungen des verbleibenden Stickstoffanteils in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur aber gezeigt, dass sich die Aminopropylreste bereits ab 400°C relativ weitgehend zersetzen und nur sehr geringe Stickstoffanteile in der Matrix verbleiben. Dass für diese hydrophoben Materialien auch hohe Aufnahmen an 2-Butanon beobachtet werden, lässt sich auf die amphotere Natur des 2-Butanons zurückführen, das über seine polare Carbonylgruppe mit hydrophilen und über seine unpolaren Methyl- und Ethylgruppen mit hydrophoben Oberflächenbereichen wechselwirken kann.

Die Adsorptionsdaten der Hybridkeramiken, die bei 600°C hergestellt wurden, zeigen dann eine starke Verschiebung der Oberflächencharakteristik zu hydrophilen Oberflächen an, die auf den nun sehr weitgehenden Abbau der Phenyl-, aber auch der Methylgruppen zurückzuführen ist. Aus Voruntersuchungen ist auch bekannt, dass die Haltezeit bei der entsprechenden Pyrolyseendtemperatur die Oberflächencharakteristik verändern kann. Im Rahmen dieses Projektes wurden jedoch Haltezeiten gewählt (4h) für die bekannt ist, dass sie aufreichend ist, um den allergrößten Teil der möglichen Zersetzungsreaktionen ablaufen zu lassen. Auch ist eine verstärkte Hydrophilie mit steigendem APTES-Anteil zu verzeichnen, der durch den noch vollständigeren Abbau der Aminopropylanteile zu erklären ist.

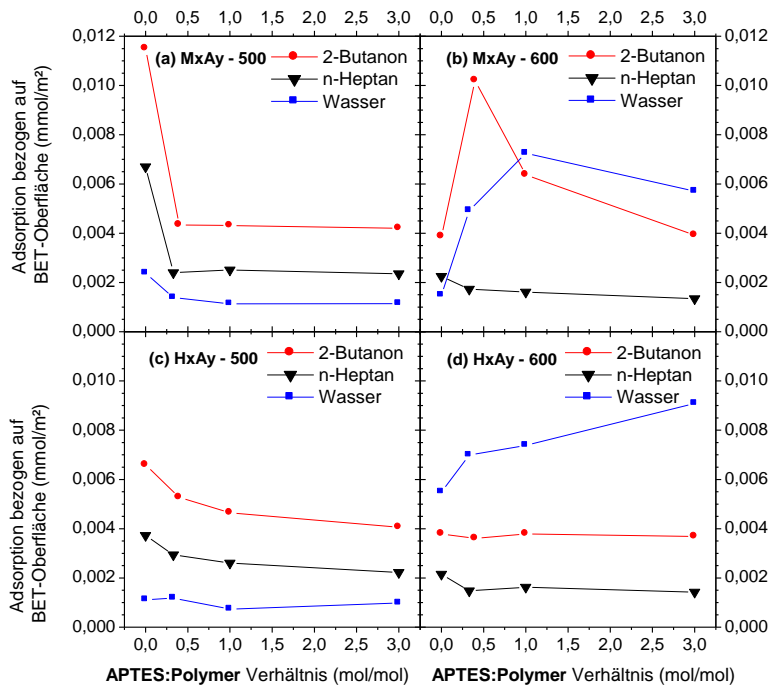


Abbildung 12: Maximale Adsorption von Wasser, n-Heptan und 2-Butanon von APTES-haltigen Hybridkeramiken in Abhängigkeit vom APTES-Gehalt.

Die in völlig identischer Weise ermittelten Adsorptionsdaten für TEOS-haltige Hybridkeramiken sind in Abbildung 13 dargestellt. Die bei 500°C hergestellten Materialien zeigen geringe Wasseraufnahmen und damit eine generell hydrophobe Oberflächencharakteristik, die mit steigendem TEOS-Anteil sogar leicht zunimmt. Für HxAy-600 Materialien werden aufgrund der stärkeren Zersetzung bei kleineren TEOS-Gehalten zunächst hydrophile Oberflächen verzeichnet, die aber bei hohen TEOS-Gehalten deutlich hydrophober sind.

Aufgrund der höheren Temperaturstabilität der Methylgruppen ist die Oberflächencharakteristik von MxHy-600 Hybridkeramiken auch bei kleinen TEOS-Gehalten bereits hydrophob. Damit konnte für keine TEOS-haltige Materialvariation der erwartete Anstieg der Hydrophilie mit steigendem TEOS-Gehalt durch das vermehrte Vorhandensein von SiO₂-reichen Bereichen verzeichnet werden. Offensichtlich führen die Reaktionsbedingungen dazu, dass nur sehr wenige OH-Gruppen auf der Oberfläche vorliegen, mit denen polare Dämpfe wechselwirken könnten. Ob diese Erklärung zutrifft müssen zukünftige Detailuntersuchungen der Zusammensetzung der chemischen Oberfläche zeigen.

Mit der Untersuchung metallhaltiger Hybridkeramiken sollte gezeigt werden, ob und in welcher Weise der Einbau von Metallen (Kupfer und Eisen) die Oberflächencharakteristik verändert. Die Adsorptionsdaten von kupferhaltigen Hybridkeramiken sind in Abb. 8x (links) im Vergleich zu den metallfreien und ansonsten gleich zusammengesetzten Hybridkeramiken gezeigt. Die erhöhten Wasser- und erniedrigten n-Heptanaufnahmen, die für kupferhaltige Hybridkeramiken beobachtet werden, verdeutlichen die erhöhte Hydrophilie nach Einbau des Metalls. Dabei bewirkt insbesondere die Wechselwirkung der Cu-Partikel mit polaren bzw. Lewis-basischen Molekülen die Hydrophilie. 2-Butanon und n-Butylamin werden dabei in vergleichsweise hohen Mengen adsorbiert, was darauf zurückzuführen ist, dass beide Materialien einen amphoteren Charakter aufweisen und sowohl mit hydrophilen, als auch mit hydrophoben Adsorptionszentren wechselwirken können. Eine stärkere Aufnahme dieser beiden Substanzen durch metallhaltige Hybridkeramiken, die auf eine verstärkte Wechselwirkung mit den Metallzentren hingedeutet hätte, wird jedoch nicht beobachtet. Die metallfreien Vergleichsmaterialien zeigen entsprechend ihres APTES-Gehaltes bei niedrigen Pyrolysetemperaturen einen hydrophoben Charakter, der sich in einen hydrophilen ändert, wenn die Pyrolysetemperatur auf 600°C erhöht wird. Abbildung 14

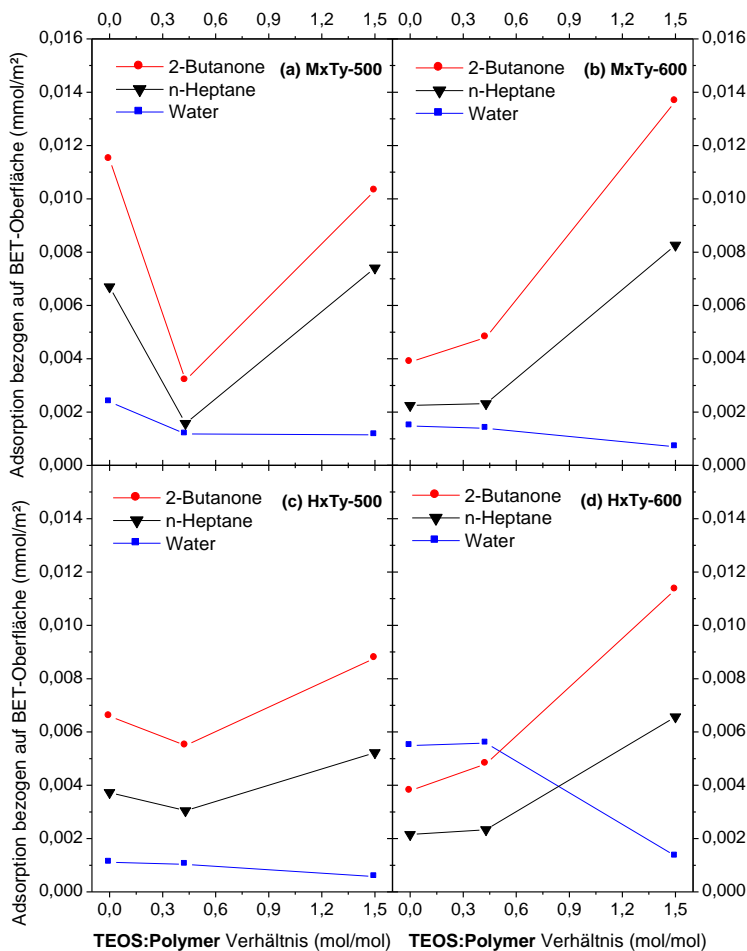


Abbildung 13: Maximale Adsorption von Wasser, n-Heptan und 2-Butanon von TEOS-haltigen Hybridkeramiken in Abhängigkeit vom TEOS-Gehalt.

(rechts) verdeutlicht am Beispiel der bei 600°C pyrolysierten Materialien, dass die Hydrophilie der Hybridkeramiken auch erhöht wird, wenn statt Kupfer Eisen eingebaut wird. Das Ausmaß des Hydrophilieanstiegs fällt bei eisenhaltigen Hybridkeramiken jedoch deutlich schwächer aus. Interessant ist auch der Vergleich der Adsorption einer kommerziellen Aktivkohle (AKII) mit beispielsweise der Hybridkeramik H5A2-600. Es zeigt sich, dass die Verhältnisse mit denen die einzelnen Lösungsmittel adsorbiert werden nahezu identisch sind, während die auf die Oberfläche normierte

Adsorptionsmenge bei AK II etwas höher ausfällt. Dieses Ergebnis zeigt, dass es mit H5A2 gelungen ist, eine Hybridkeramik zu erzeugen, die in ihren Adsorptionseigenschaften der Aktivkohle sehr ähnlich ist. Darüber hinaus ist nun aber auch ein größeres Set an weiteren Hybridkeramiken vorhanden, die entweder deutlich hydrophiler oder deutlich hydrophober sind und somit neue Möglichkeiten für die Anpassung an spezielle Adsorptionaufgaben bieten.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse der statischen Adsorption, dass die Oberflächencharakteristik durch die Ausgangszusammensetzung und insbesondere durch die Pyrolysetemperatur verändert und eingestellt werden können. Sehr hydrophile Hybridkeramiken werden nach einer Pyrolyse bis 600°C und bei hohen APTES-Gehalten gewonnen. Zusätzlich lässt sich die Hydrophilie durch den Einbau von Metallpartikeln steigern. Hydrophobe Materialien werden hingegen erhalten, wenn niedrige Pyrolysetemperaturen verwendet werden. Aber auch das eher unerwartete Ergebnis, dass hohe TEOS-Gehalte die Hydrophobie der Hybridkeramiken anhebt, eröffnet neue Möglichkeiten, Hybridkeramiken zu erhalten, die bei 600°C pyrolysiert werden, aber dennoch einen hydrophoben Charakter aufweisen.

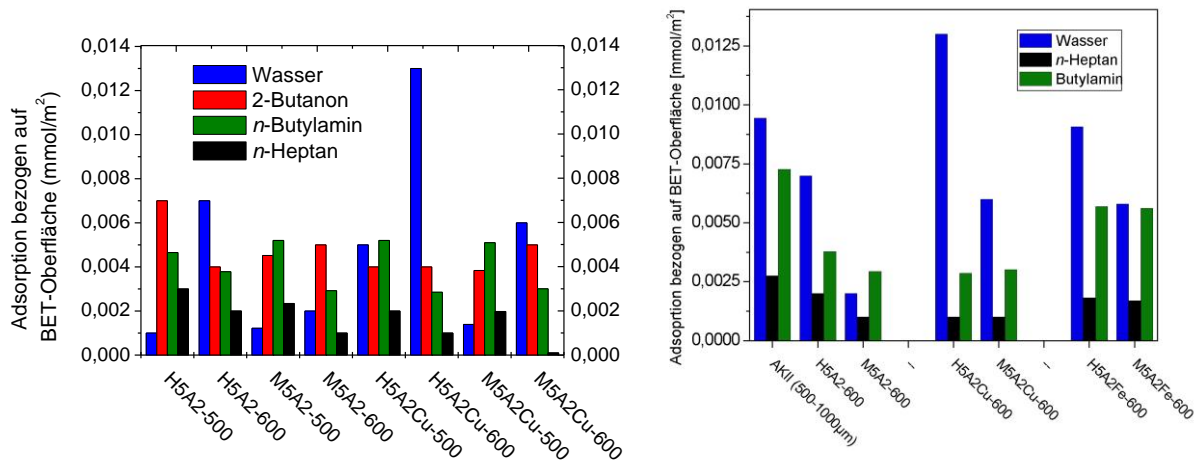


Abbildung 14: Maximale Adsorption von Wasser, n-Heptan, 2-Butanon und n-Butylamin von APTES-haltigen Hybridkeramiken mit und ohne Kupfer (links) und maximale Adsorption von Wasser, n-Heptan und n-Butylamin von APTES-haltigen, bei 600°C pyrolysierten Hybridkeramiken mit und ohne Metall (Cu, Fe) (rechts). Zusätzlich ist rechts die maximale Adsorption der Aktivkohle AK II dargestellt.

Aus dem Probensatz wurden 6 Proben (s. AP8, Tabelle 3) so ausgewählt, dass das dynamische Adsorptionsverhalten im VdW von Hybridkeramiken mit unterschiedlichen Eigenschaften untersucht werden konnten. Die Wahl fiel dabei auf APTES-haltige Hybridkeramiken mit mittlerem APTES-Gehalt, da für diesen in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur sowohl metallfreie hydrophobe, metallfreie hydrophile als auch kupferhaltige hydrophile Hybridkeramiken erzeugt werden konnten. Die spezifischen Oberflächen dieser Hybridkeramiken variierten ebenfalls und wiesen Werte von 200-550m²/g auf. Im späteren Verlauf und teilweisem Einbezug der Ergebnisse der dynamischen Adsorptionsmessungen wurde dann die Hybridkeramik H5A2-600 gewählt, um größere Materialmengen (insgesamt ca. 100g) zu erzeugen. Dabei wurde sowohl die Reproduzierbarkeit des Herstellprozesses untersucht (s. AP6), als auch genügend große Mengen für die Herstellung von hybridkeramischen Schaumadsorbern bereitgestellt (s. AP7).

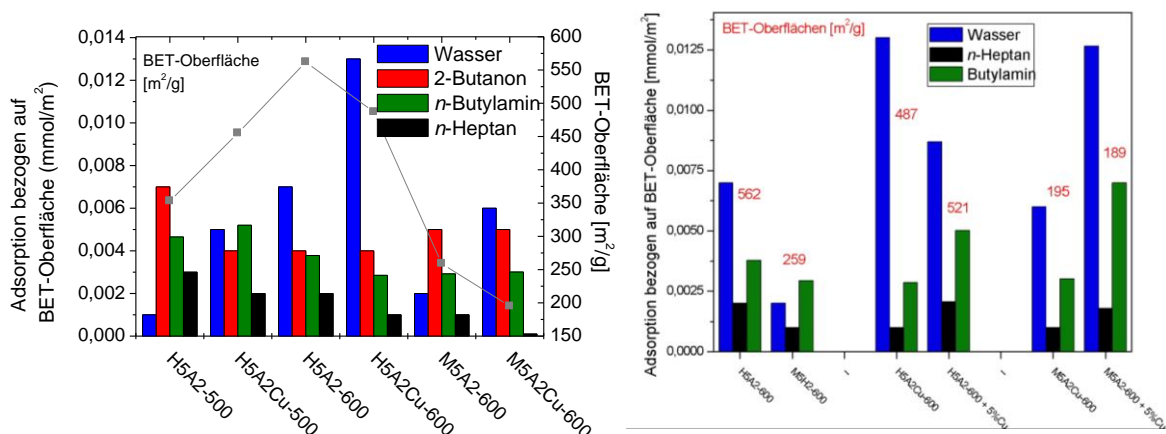


Abbildung 15: Maximale Adsorption von verschiedenen Lösungsmitteln sowie BET-Oberflächen der APTES-haltigen Hybridkeramiken mit und ohne Kupfer, die für statische Adsorptionsmessungen ausgewählt wurden (links) und maximale Adsorptionskapazitäten für unterschiedliche Lösungsmittel von bei 600°C pyrolysierten H5A2- und M5A2-Hybridkeramiken im in-situ erzeugten Metallpartikel oder nachträglich aufgebracht CuSO₄-Lösung (+ 5%Cu) (rechts).

Da im späteren Verlauf des Projektes zudem die Frage aufkam, ob die Oberflächencharakteristik oder auch eine mögliche katalytische Aktivität der Hybridkeramiken auch vom Vorliegen des Kupfer als metallisches Cu(0) wie es bei der in-situ Herstellung der Kupfernanopartikel erzeugt wird oder als ionischen Cu(II) wie es in einem Metallsalz vorliegt, beeinflusst wird, wurde das statische Versuchverhalten dieser Proben ebenfalls untersucht (Abbildung 15, rechts). Während Cu(0)-haltige Proben während der Pyrolyse erzeugt werden, wurden die Proben H5A2-600 + 5%Cu und M5A2-600 + 5%Cu durch eine Imprägnierung mit einer CuSO₄-Lösung erhalten, die so konzentriert war, dass die Hybridkeramik nach dem Trocknen einen Kupferanteil von 5% aufwies. Abb. 15, rechts zeigt, dass die BET-Oberflächen der Hybridkeramiken durch den Einbau (in-situ) von oder die Imprägnierung mit Kupfer um 10-20% reduziert wird. In allen Fällen erhöht der Einbau von Kupfer die Hydrophilie der metallfreien Materialien signifikant. Für die oberflächenreichen H5A2-Hybridkeramiken fällt der Effekt nach einer Imprägnierung jedoch deutlich niedriger aus, als der für die M5A2-Hybridkeramik nach der Imprägnierung. Offenbar wird im Fall der oberflächenärmeren Hybridkeramik ein Großteil der Wasseraufnahme durch Wechselwirkung mit dem nachträglich aufgebracht Kupfersalz erzeugt, wodurch die Wasseraufnahme letztlich sogar die des oberflächenreichen H5A2-600 + 5%Cu übersteigt. Die mögliche katalytische Aktivität der kupferhaltigen Hybridkeramiken wurde in dynamischen Adsorptionstests ermittelt (s. AP8).

Arbeitspaket 6: Reproduzierbarkeitstest an mikroporösen Materialien (KWB)

Um die Reproduzierbarkeit hybridkeramischer Materialien einschätzen zu können, wurde die metallfrei Variante H5A2 dreimal über den beschriebenen Syntheseweg hergestellt und bei 500 und 600°C pyrolysiert. Für die erhaltenen sechs Materialproben wurden jeweils sowohl die BET-Oberflächen (Abbildung 16, links) als auch die max. Adsorptionen von Wasser, *n*-Heptan und 2-Butanon (Abbildung 16, rechts) ermittelt.

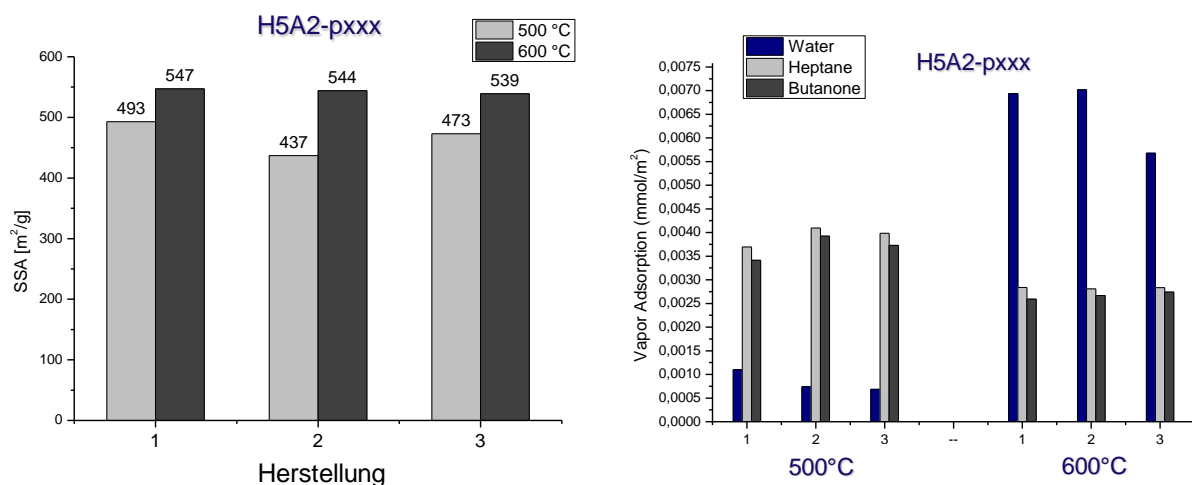


Abbildung 16: BET-Oberflächen (links) und maximale Adsorption von verschiedenen Lösungsmitteln (rechts) der Materialvariante H5A2, die bei 500 und 600°C pyrolysiert wurde.

Wie die Abbildung 16 verdeutlicht werden für die in verschiedenen Ansätzen erzeugten Proben, nach einer Pyrolyse bis 500°C BET-Oberflächen von 437-493m²/g

und nach einer Pyrolyse bis 600°C 539-547m²/g erzeugt. Das entspricht einer max. Abweichung vom Mittelwert der Oberflächen von 6.7% bzw. weniger als 1% entspricht. Diese Abweichungen liegen weitgehend im Fehlerbereich mit dem die spezifischen Oberflächen bestimmt werden. Für die maximalen Adsorptionen liegen die Abweichung vom Mittelwert bei der Adsorption von n-Heptan und 2-Butanon bei weniger als 5%, während sie für Wasser bei bis zu 15% liegt. Letzteres ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die noch geringe Anzahl an Wiederholungen zurückzuführen, bei der die Bestimmung eines „Ausreisser“-Wertes stärker zu Buche schlägt. Insgesamt zeigen die BET-Daten und auch die Adsorptionswerte, dass die Hybridkeramiken der Variante H5A2 mit hoher Reproduzierbarkeit über den gesamten Prozess (Synthese, Pyrolyse) hergestellt und analysiert werden können. Da kommerzielle Aktivkohlen aus Naturprodukten hergestellt werden, die häufig in ihrer Zusammensetzung größeren Schwankungen unterliegen, kann die Reproduzierbarkeit von Aktivkohlen stark eingeschränkt sein.

Arbeitspaket 7: Durchflussmessungen PU-Schaum/Polysiloxan (Trecolan)

Für die Herstellung hybridkeramischer Schäume wurde die Materialvariante H5A2-600 in größeren Mengen hergestellt und in zwei Fraktionen mit Partikelgrößen von 25-450 µm (Abbildung 17, JHR 012) und 450-1120µm (Abbildung 17, JHR 013) klassiert. Jeweils ca. 50g wurden für die Experimente zum Aufkleben der Partikel auf PU-Schaum bereitgestellt.

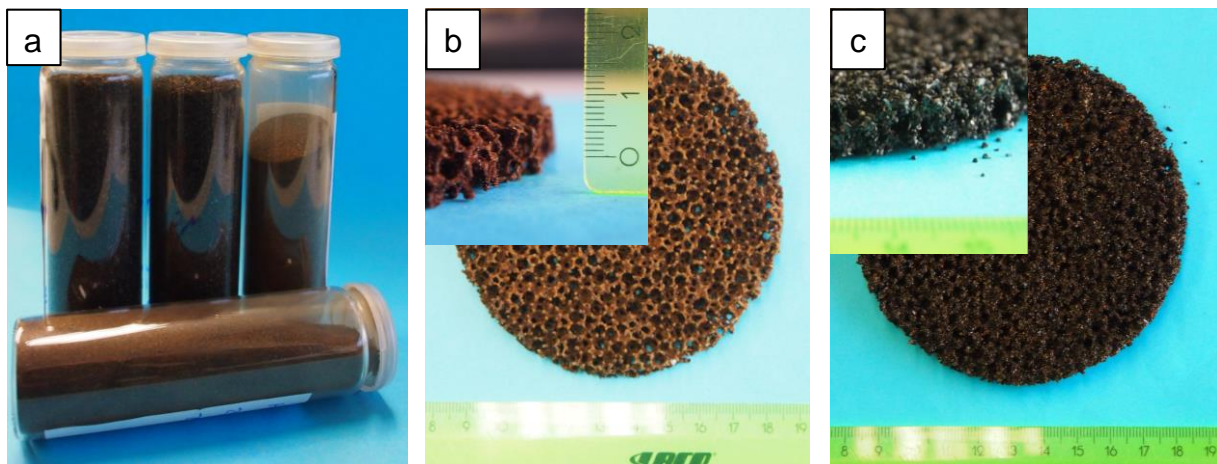


Abbildung 17: Hybridkeramik H5A2-600 mit zwei verschiedenen Partikelgrößen (a) und daraus durch Aufkleben auf einen PU-Schaum hergestellte Hybridkeramikschaumproben JH012 (25-450 µm, b) und JH013 (450-1120µm, c).

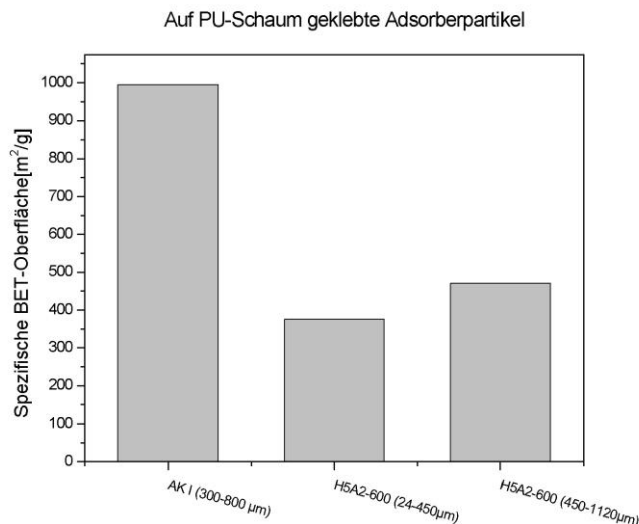


Abbildung 18: Spezifische Oberflächen von Aktivkohle (AKI) und Hybridkeramikschaumen, die durch Aufkleben von Partikeln unterschiedlicher Partikelgröße erzeugt wurden.

Die Hybridkeramiken sind mit einem bei Trecolan schon länger eingesetztem System aus einem PU-Schaum-Träger mit Trecolan Bezeichnung NP4R (10 ppi retikulierter PU-Esterschaum) und einem Acrylatkleber zu einem Hybridkeramikschaum verarbeitet worden.

Hierbei wird ein Acrylat-Klebesystem verwendet, welches aus einem Versteifungsmittel, einem Kleber und einem pH-aktivierten Rheologiemodifizierer besteht. Neben der offensichtlichen Funktion des Klebers haben die weiteren Zusatzmittel folgende Funktionen:

- Das Versteifungsmittel dient zur Erhöhung der mechanischen Stabilität des Endproduktes.
- Der Rheologiemodifizierer dient zur Anpassung der Viskosität, damit die Stege im Schaumkonstrukt auch ausreichend mit Kleber benetzt werden.

Zur Herstellung der Proben wird im Labor auf einen an die Serienfertigung angelehnten Produktionsablauf zurückgegriffen. Die auf Maß geschnittenen Schäume werden mit Kleber getränkt und der überschüssige Kleber mittels zweier Walzen wieder entfernt. Anschließend wird mit Hilfe einer Rüttelplatte die Aktivkohle oder die Hybridkeramik in die Matrix eingebracht.

Angeichts der eingeschränkten Menge an zur Verfügung stehenden Hybridkeramiken, sind die Proben auf ein kreisförmiges Schaumteil mit Dicke = 10 mm und Durchmesser = 100 mm geklebt worden. Als Vergleichsmaterial diente eine unter Laborbedingungen hergestellte Vergleichsprobe auf Aktivkohlebasis (JHR011, hier mit Kornfraktion 0,3 bis 0,8 mm, AKI).

Für die Bestimmung der Luftdurchlässigkeit der Hybridkeramikschaumproben JHR012 und JHR013, sowie die der Vergleichsprobe auf Aktivkohlebasis wurde das bei Trecolan vorhandene Messgerät verwendet (Abbildung 19).



Abbildung 19: Prüfaufbau für die Bestimmung der Luftdurchlässigkeit von Filtermedien.

Dieses Gerät besteht im Wesentlichen aus zwei Röhren mit einem Durchmesser von 100 mm, einem Absaugsystem und mehrere Stellschrauben für die Anpassung der Strömungsgeschwindigkeit. Die Proben werden in die Mitte der zwei Röhren platziert, wonach die Röhren für die Messung mit einander verbunden werden.

Die Bestimmung der Luftdurchlässigkeit wurde bei einem Differenzdruck von 60 Pa bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst worden.

Tabelle 2: Zusammenfassung der berechneten Luftdurchlässigkeiten und deren Vergleich mit der Referenzprobe JHR011

Probe	Klebe-system	Additiv	m/s @ Druck (Pa)	Errechneter Wert Luftdurchlässigkeit (l/m ² .s)	Abweichung
JHR011 Beladung: 8 g	JH001	Silcarbon AKI, K0,3-0,8	2,00 @ 60	1996	0%
JHR012 Beladung: 3,4 g	JH001	H5A2-600; 25-450 um	3,2 @ 58	3194	+60%
JHR013 Beladung: 13,8 g	JH001	H5A2-600; 450-1120 um	1,67 @ 60	1667	-16,5%

Es ist zu sehen, dass es keinen linearen Zusammenhang zwischen der Beladung des Schaumes und der Luftdurchlässigkeit gibt. Zwar ergibt eine 60% niedrigere Beladung bei Probe JHR012 auch eine 60% höheren Luftdurchlässigkeit, aber dies ist wahrscheinlich hauptsächlich dadurch bedingt, dass die sehr feinen Körner der Hybridkeramik, die Hohlräume des Schaumes nicht mehr gut ausfüllen können. Bei Körner mit größerem Durchmesser, wie bei Probe JHR013 der Fall ist, sind die Hohlräume mit Hybridkeramik-Material gefüllt: eine 73% höhere Beladung ergibt hier ein Verlust der Luftdurchlässigkeit von nur 16.5%.

Die BET-Oberflächen der Schaummaterialien wurden durch Vermessen eines kompletten Schaumstückes (PU-Träger und Adsorbermaterial) ermittelt. Während die unverklebten AKI-Partikel BET-Oberflächen von $1150\text{m}^2/\text{g}$ aufweisen, sinkt die Oberfläche des geklebten Schaumes um knapp 15% auf $994\text{m}^2/\text{g}$. In Abhängigkeit von der Partikelgröße kann der PU-Schaum mit unterschiedlichen Mengen an hybridkeramischen Partikeln beladen werden (3,4g für JHR 012 und 13,8g für JHR013). Dabei sinkt die BET-Oberfläche von $545\text{m}^2/\text{g}$ für die reine Hybridkeramik um 30% auf 376 (JHR 012) bzw. um 15% auf $470\text{m}^2/\text{g}$ (JHR 013). Letzteres liegt somit im Bereich des Oberflächenverlustes, der auch für das Aufkleben von Aktivkohlepartikeln beobachtet wurde. Insgesamt zeigt dieser erste Versuch die generelle Machbarkeit der Verwendung des gleichen Verarbeitungsprozesses von Aktivkohle und Hybridkeramikpartikeln. Hierbei werden derzeit hybridkeramische Schäume erhalten, die etwa die Hälfte der BET-Oberfläche der Aktivkohleschäume aufweist. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass zukünftig höhere spezifische Oberflächen bzw. Adsorptionskapazitäten erzielt werden können, wenn die Beladung der Schäume durch Verwendung noch größerer Partikel noch weiter gesteigert wird. Über eine entsprechende Auslegung der Adsorberanlage werden sich damit auch mit hybridkeramischen Schäumen vergleichbare Kapazitäten erzielen lassen.

Arbeitspaket 8: Bestimmung des Adsorptionsverhaltens mit GC-MS (VdW)

Für die Bestimmung des dynamischen Adsorptionsverhaltens der HK Proben als auch der AK Proben wurde das zuvor beschriebene Verfahren (AP 1) verwendet. Dafür wurde auf den im AP 5 (S. 20) ausgewählten Probensatz an Hybridkeramiken zurückgegriffen. Die für dieses AP ausgewählten Proben sind in der in Tabelle 3 kurz zusammengefasst.

Tabelle 3: Übersicht der Proben, die aus der Probenmatrix für dynamische Adsorptionsversuche ausgewählt wurden.

Probenname (siehe obere AP2 Liste)	Polysiloxan	APTES: Polysiloxan molares Verhältnis	Kupfer: Polysiloxan molares Verhältnis
H5A2Cu-p600	H44	2:5	1:20
H5A2-p600	H44	2:5	
H5A2Cu-p500	H44	2:5	1:20
H5A2-p500	H44	2:5	
M5A2Cu-p600	MK	2:5	1:20
M5A2-p600	MK	2:5	

Für die Interpretation der Adsorptionswerte wurden sowohl die Daten der Oberflächenmessung (AP 4) herangezogen als auch die Ergebnisse der statischen Adsorptionsversuche (AP 5). Durch die Regenerierfähigkeit der AK und HK Proben konnten an ein und derselben Schüttung mehrere Messungen (n bis 15) durchgeführt werden, was zu statistisch abgesicherten Werten führte.

Durch die kontinuierliche Messweise konnten so die Verläufe der Austrittskonzentrationen aus den Schüttungen in kurzen Abständen gemessen

werden. So konnte die Durchbruchzeit als auch das Durchbruchverhalten der unterschiedlichen Proben durch das online-monitoring genau beobachtet werden. In späteren Experimenten konnte somit auch das Auftreten von Reaktionsprodukten ermittelt werden.

Die HK Proben unterschieden sich im Verlauf grundsätzlich von den vermessenen AK Proben (siehe Abbildung 20). Stellvertretend für die hydrophile Stoffklasse wurden sie mit der Modellsubstanz MEK vermessen und für die hydrophobe Stoffklasse mit der Modellsubstanz n-Okтан. Hier wurde im Gegensatz zur statischen Messung nicht mit n-Heptan gemessen, weil sich n-Okтан durch günstigere Stoffeigenschaften überhaupt erst im Strömungskanal dosieren ließ.

Der Konzentrationsanstieg von MEK/Okтан nach dem erfolgten Durchbruch stieg generell wesentlich langsamer an als bei den AK Proben (siehe Abbildung 20). Hier erfolgte nach dem Durchbruch ein schnelles Ansteigen auf die Ausgangskonzentration der verwendeten Substanz. Das könnte auf eine schwächere Bindungskraft der MEK/Okтанmoleküle an der spezifischen Oberfläche der Hybridkeramiken hindeuten, die unter den eingestellten Strömungsbedingungen wieder desorbiert wurden und somit in einem Gleichgewicht aus Desorption und Adsorption stehen. Dies würde den langsameren Anstieg der Konzentrationen im Vergleich zu den AK Proben erklären.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den Messungen mit MEK und Okтан ist die unterschiedliche Dauer der Durchbruchkurven (siehe Abbildung 20). Die Durchbrüche mit MEK konnten je nach eingesetzter Hybridkeramik schon nach 2- 12 Minuten erfolgen während die Messungen mit Okтан zu einem wesentlich größeren Unterschied zwischen den Durchbrüchen ergab. Die ersten Proben brachen wiederum bereits bei 3 min durch während drei im Bereich 20-40 min und eine erst bei 100 den Durchbruch zeigte. Auffällig ist hier, dass die Proben auf Basis von Polymethylphenylsiloxan (H44) ein deutlich geringeres Adsorptionsverhalten zeigten. Die generelle längere Messdauer bei den Okтанmessungen lässt sich über den bei Raumtemperatur liegenden Siedepunkt erklären (siehe AP 3). Da die Stoffe jeweils bei Raumtemperatur verdampft werden, bevor sie in die Schüttung geleitet werden, verdampft Okтан mit einem höheren Siedepunkt weitaus geringer (ungefähr nur 10% der MEK Menge). Die höheren Durchbruchzeiten deuten also nicht auf eine höhere Adsorptionskapazität der Proben im Vergleich zum MEK hin, sondern sind der geringeren verdampften Stoffmenge pro Zeiteinheit geschuldet.

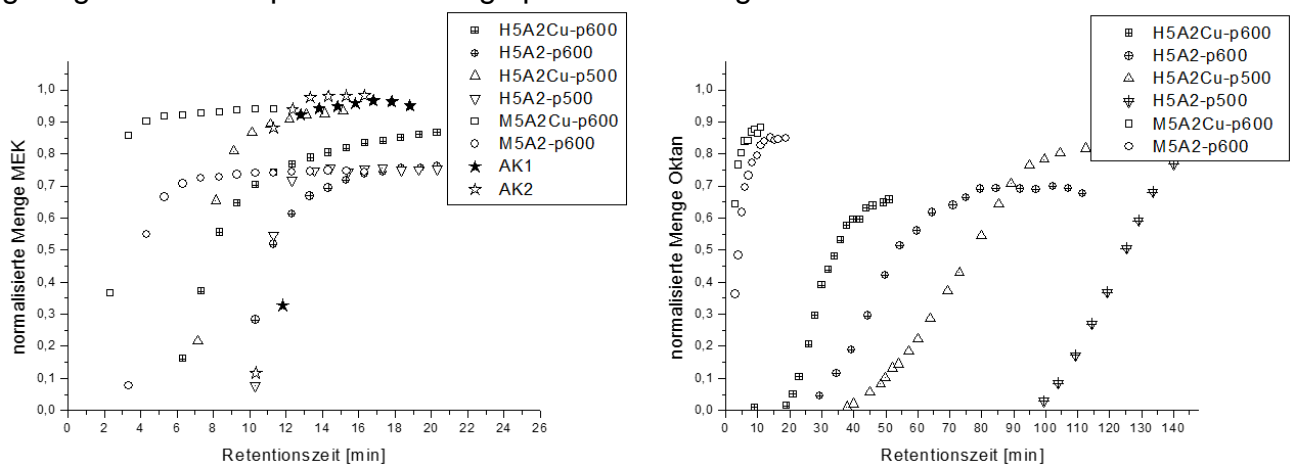


Abbildung 20: Vergleich der dynamischen Adsorptionsmessungen (Durchbruchkurven) an MEK (links) und Okтан (rechts). Gezeigt ist jeweils eine Einzelmessung einer HK Probe, die zu unterschiedlichen Zeiten den Anstieg der Stoffmenge, also den Durchbruch des Stoffes zeigt. Während die Durchbrüche bei MEK relativ schnell erfolgen (zwischen 2-12min), zeigen vier der sechs

HK Proben, die auf dem H44 (Polymethylphenylsiloxan) basieren, eine wesentlich längere Durchbruchzeit gegenüber Octan.

Bei der Bestimmung der Durchbruchkurven traten verschiedene Probleme auf, die schlussendlich dazu führten, dass für eine weitergehende Betrachtung der Ergebnisse die Schüttungen vor und nach der Messung gewogen wurden (analog zu den statischen Adsorptionsmessungen). Alle Proben für die Schüttungen wurden über Siebfractionierung klassiert. Die ersten Proben, die für die ersten Vortest und auch für darauffolgenden Versuche verwendet wurden, wiesen aber dennoch eine andere Partikelgrößenverteilung auf. Es wurden, insbesondere bei den später verwendeten Chargen, ein Druckaufbau im System beobachtet, der durch die eingesetzte Schüttung und dem kontinuierlich fördernden Massenflußregler zustande kam. Dieser Druckaufbau verminderte die Verdampfung des Stoffes bei Raumtemperatur und somit die Stoffmenge pro Zeit, die auf die Schüttung gespült wurde während der Messung. Damit verschob sich nicht nur die Durchbruchzeit sondern auch die Durchbruchkurve stieg nicht mehr auf 100% an, die vor dem Einsetzen der Schüttung ohne Druckaufbau gemessen wurden (vergleiche Abbildung 20). Da aber die maximale Gesamtbeladung (die gravimetrisch bestimmt werden kann) von den Druckschwankungen während der Messung unberührt blieb, wurde der Vergleich der Proben ausschließlich über die gravimetrischen Daten vorgenommen, die in Abbildung 21 dargestellt sind.

Der Vergleich der unterschiedlichen HK Proben wird in zwei unterschiedlichen Diagrammen gezeigt (siehe Abbildung 21). Die erste Auftragung wird in Gramm MEK pro Gramm Schüttung vorgenommen, als auch in mmol/m^2 , der Normierung auf die spezifische Oberfläche der jeweiligen Probe (aus AP 4).

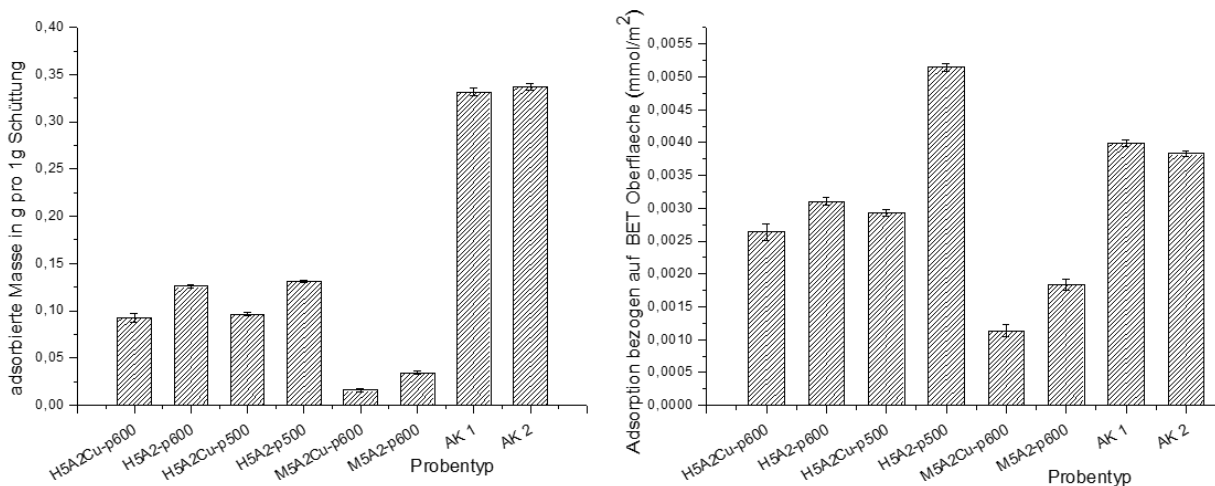


Abbildung 21: Vergleich der Adsorptionskapazität (an MEK, gravimetrisch) pro Gramm der hergestellten Hybridkeramikproben und zwei Aktivkohleproben (linke Abbildung). In der rechten Abbildung ist die Adsorptionskapazität in mmol umgerechnet worden und auf die Oberfläche normiert worden. Obwohl die HK Proben insgesamt weniger Masse adsorbieren (linke Abbildung), ist die Adsorptionseffektivität, also die Ausnutzung der spezifischen Oberfläche mit MEK Molekülen, mit der AK vergleichbar und bei einer Probe sogar höher.

Die höchsten Werte der Gesamtadsorption (g/g) an MEK in g adsorbierter Masse MEK pro g Schüttung sind bei H5A2-p600 ($0,126\text{g}/\text{g}$) und bei H5A2-p500 ($0,131\text{g}/\text{g}$) zu beobachten. Diese Werte liegen deutlich unter den der AK Proben ($0,331\text{g}/\text{g}$ und $0,337\text{g}/\text{g}$), was auf die höhere spezifische Oberfläche m^2/g der AK Proben zurückzuführen ist. Allerdings ist die Ausnutzung der zur Verfügung stehenden

spezifischen Oberfläche mit den der AK Proben vergleichbar (siehe Abbildung 21 rechts). Etwas niedrigere Werte haben nur die beiden Proben auf Basis des H44. H5A2-p500 liegt mit einem Wert von $0,0051\text{mmol/m}^2$ sogar deutlich über dem höchsten Wert der Aktivkohle von $0,0039\text{mmol/m}^2$ und ist somit in der Lage auf der zur Verfügung stehenden spezifischen Oberfläche deutlich mehr MEK Molekülen zu adsorbieren als das bei den kommerziellen Aktivkohleproben der Fall ist.

Die Messungen mit Octan ergaben ein ähnliches Bild, die höchsten Werte zeigte ebenfalls Probe H5A2-p500. Auch hier wurden $0,1\text{g/g}$ gemessen, was gegenüber dem Wert von $0,276\text{g/g}$ für AK1 eine geringere Adsorptionskapazität, bezogen auf die Masse des Materials, ist. Die effektive Ausnutzung der zur Verfügung stehenden Masse war aber mit $0,00247\text{mmol/m}^2$ wiederum höher als der Wert der Aktivkohle, mit nur $0,0021\text{mmol/m}^2$. Damit wird deutlich, dass die HK Proben beide Modellsubstanzen gut adsorbieren können. Insbesondere die Proben H5A2-p500 und Probe H5A2-p600 zeigten sich sowohl bei der Adsorption eines hydrophilen als auch der Adsorption eines hydrophoben Stoffes, im Vergleich zu kommerziellen AK Proben als sehr effektiv. Obwohl die mmol/m^2 Werte für MEK höher sind als für Octan, ist ein direkter Vergleich der Werte nicht möglich, da Octan ein größeres Molekül ist und auch einen höheren Platzbedarf an der Oberfläche hat. Erst durch das Verhältnis der beiden Werte sind Rückschlüsse auf die Neigung der Oberfläche zu hydrophilen oder hydrophoben Stoffen möglich. Die Einstellung der Pyrolysetemperaturen verändert zumindest die Oberflächenfunktionalität in einem Maße, dass die Hybridkeramik amphoteren Charakter besitzt und somit hydrophile als auch hydrophobe Moleküle adsorbieren kann.

Die in Abbildung 21 gezeigten Daten vereinen sowohl die unterschiedlichen Messungen an der identischen (regenerierten) Schüttung als auch von neu gepackten Schüttungen derselben Charge. Somit kann der Effekt von Kanalbildung in einer Schüttung ausgeschlossen werden, ansonsten würde sich dieser Effekt in einem höheren Standardfehler niederschlagen. Um die Reproduzierbarkeit von unterschiedlichen Chargen deutlich zu machen, wurden von H5A2-p600 und H5A2-p500 jeweils zwei zusätzliche Chargen hergestellt, die ebenfalls als Schüttungen vermessen wurden (siehe AP 6). Diese Daten sind ebenfalls im Diagramm aufgetragen und die geringe Fehlertoleranz deutet auch hier auf eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Chargen als auch Schüttungen hinsichtlich der Adsorptionsrate hin.

Basierend auf diesen Daten kann von einer guten Reproduzierbarkeit in der Laborproduktion der Hybridkeramiken ausgegangen werden, die für eine anwendungsbasierte Verwendung in Filtermaterialien eine essentielle Rolle spielt.

Aufgrund der in der Literatur angegebenen Fettadsorptionskapazität in wässrigen Medien, wurde das Biopolymer Chitosan als ein möglicher Stoff zur Fettreduktion in Abluft ausgewählt. Aus den unterschiedlichen Chitosanpräparationen, mit unterschiedlichem Acetylierungs- und Polymerisationsgrades, wurden ebenfalls Schüttungen hergestellt, die analog zu den vorangegangenen Versuchen mit Octan als Fettmodellstoff vermessen wurden. Das Ergebnis dieser Versuche war, dass keine der verwendeten Chitosanpräparationen eine nennenswerte Adsorption von Octan zeigte. Das Octan gelangte, ohne dass es von der Schüttung zurückgehalten wurde, sofort durch die Probe. Auch eine gravimetrische Auswertung der Schüttung lieferte keinen Hinweis auf Adsorption von Octan an Chitosan.

Zusätzlich zu den Stoffen MEK und Octan wurden Versuche mit der Modellsubstanz Butylamin und Thiazol durchgeführt. Wie in AP 3 bereits erwähnt wurde führte die

Verwendung von Butylamin zu zwei Problemen, die eine längere Messkampagne an diesem Stoff nicht möglich machten. Es zersetzte die im System befindlichen Dichtungen, was schnell zu Leckagen führte, so dass es eine Messung bei konstantem Gasfluss unmöglich machte. Desweiteren ließen sich die einmal beaufschlagten Schüttungen von HK und AK Proben nicht regenerieren. Es blieb ein Großteil des Stoffes auf der Schüttung zurück, vermutlich durch eine irreversible Oberflächenreaktion mit der Aminogruppe ausgelöst. Auch nach mehreren Stunden bei 200°C zeigten diese Schüttungen keine Veränderung. Da von den HK Proben nur wenige Gramm insgesamt für alle Versuche zur Verfügung standen, wurde auf eine weitere Verwendung von Butylamin als Modellsubstanz verzichtet.

Die Versuche mit Thiazol waren bei Raumtemperatur aufgrund des sehr hohen Siedepunkts sehr langwierig (siehe AP3). Bei einer Versuchsdauer von mehr als 8h waren Raumtemperaturversuche mit einer ausreichenden Statistik zeitlich nicht möglich. Alternativ wurden mit dem Thiazol Messungen bei hohen Temperaturen (200°C) durchgeführt, die nachfolgend im nächsten Abschnitt dargestellt werden.

Test der Katalyseeigenschaften der verwendeten Schüttungen bei hohen Temperaturen

Während die Adsorptionskapazität der Proben bei Raumtemperatur an der Proben-schüttung durchgeführt wurden, wurde der Probenhalter in dem sich das Adsorptionsröhrchen mit der Schüttung befand, für die Untersuchung der katalytischen Aktivität, auf 200°C geheizt. Dadurch war es notwendig, auch die restliche Leitung, die von der Schüttung direkt zum Massenspektrometer geleitet wurde, zu beheizen, um das Auskondensieren der Substanzen in der Leitung zu verhindern.

Die Katalyseuntersuchungen wurden mit 3,4-Dimethylthiazol durchgeführt, das ebenfalls bei Raumtemperatur verdampft wurde und über die 200°C heißen Schüttungen geleitet wurde. Im Falle einer Reaktion des 3,4-Dimethylthiazols mit der Schüttungsoberfläche, wären die Produkte auch noch in Spuren über das nachgeschaltete Massenspektrometer nachweisbar und identifizierbar.

Die Versuche wurden mit HK 1 bis HK 6 durchgeführt als auch mit unterschiedlich behandelten Aktivkohlen (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4: Übersicht über die Aktivkohleproben, die für Hochtemperaturversuche in AP 8 verwendet wurden. Die Aktivkohle wurde jeweils mit einer wässrigen Lösung der unterschiedlichen Stoffe imprägniert und danach getrocknet.

Probenbezeichnung	Probenname	Anteil Zusatz 1	Anteil Zusatz 2
AK1 AKI AKII	Aktivkohle ohne Zusatz AKI (0,3-0,5mm) AKII (0,5-1mm)		
AK2	Aktivkohle mit CuSO ₄	5 gew% CuSO ₄	
AK3	Aktivkohle mit CuSO ₄ /Säure	5 gew% CuSO ₄	5 gew% Zitronensäure
AK4	Aktivkohle mit FeSO ₄	5 gew% FeSO ₄	
AK5	Aktivkohle mit FeSO ₄ /Säure	5 gew% FeSO ₄	5 gew% Zitronensäure
AK6	Aktivkohle mit β-Cyclodextrin	5 gew% β-Cyclodextrin	
AK7	Aktivkohle mit Säure	5 gew% Zitronensäure	

Bei 200°C war an den sechs verwendeten Hybridkeramiken keine Adsorption zu beobachten die im Gegensatz zum Vorversuch mit 3,4-Dimethylthiazol bei Raumtemperatur auftrat und der Adsorptionsrate von MEK ähnelte. D.h. unter den höheren Temperaturbedingungen zeigt das 3,4-Dimethylthiazol eine ebenso höhere Desorption, die dazu führt, dass der Stoff sehr schnell die Schüttung durchwandern kann und am Ende wieder schnell rausgespült wurde. Bei allen sechs HK Proben waren in den Massenspuren, der aus der Schüttung austretenden Substanzen keine Derivate oder Zersetzungsprodukte des 3,4-Dimethylthiazol nachweisbar. Es konnte nur der eingesetzte Ausgangsstoff nachgewiesen werden.

Diese Versuche wurden auch mit den Aktivkohlen AK1-7 durchgeführt (siehe Tabelle 4). Zusätzlich zu den unbehandelten Aktivkohlen wurden auch modifizierte Aktivkohlen eingesetzt: AK mit Säure (behandelt mit Zitronensäure), AK mit Kupfer (behandelt mit Kupfersulfatlösung), AK mit Eisen (behandelt mit Eisensulfatlösung) und AK mit Cyclodextrinen (behandelt mit β -Cyclodextrinen, die für eine Geruchsadsorption bekannt sind). Bevor diese AK-Proben im Hochtemperaturversuch bei 200°C getestet wurden, ist die Gesamtadsorption der Aktivkohlen gegenüber MEK bei Raumtemperatur bestimmt worden (siehe Abbildung 6), um sicherzustellen, dass die so modifizierten AK Proben überhaupt noch Stoffe adsorbieren können. Durch die Behandlung mit säure- oder metallhaltigen Lösungen konnte ein leichter Rückgang der Adsorptionskapazität festgestellt werden, wenn die Proben mit der Adsorptionsrate der Ursprungskohle AK1 (0,244g/g) verglichen wurden. Bei dem Einsatz von Eisensulfat gab es den größten Rückgang der Adsorptionskapazität von 0,244g/g auf 0,196g/g bei AK4 und 0,197g/g bei AK5. Ebenfalls reduzierte Werte, wenngleich höher als bei Einsatz von Eisensulfat, zeigten die beiden Proben, die mit Kupfersulfat behandelt wurden. Bei Behandlung nur mit Kupfersulfat sank der Wert auf bei AK2 auf 0,211g/g und bei AK3 auf 0,206g/g. Die Behandlung nur mit Säure (AK 7 0,218g/g) oder mit Cyclodextrin (AK6 0,228g/g) zeigte ein weniger starkes Absinken der Adsorptionskapazität.

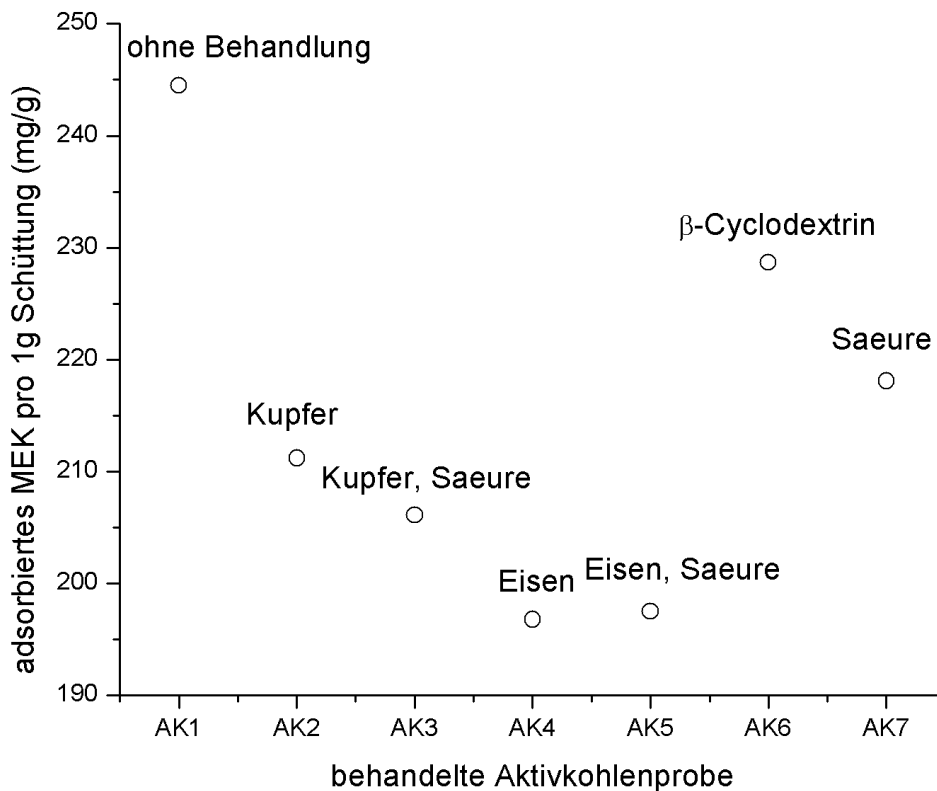


Abbildung 22: Vergleich der Adsorptionskapazität von unterschiedlichen Aktivkohleproben.

Die daraufhin durchgeführten Messungen bei 200°C ergaben nun folgendes Bild. Obwohl die Schüttungen jeweils bei 200°C beheizt wurden, zeigten die Aktivkohlen trotzdem noch gegenüber dem 3,4-Dimethylthiazols eine Adsorptionskapazität. Die Durchbrüche fanden zwischen 34 und 37 min statt, somit hatte das Thiazol eine wesentlich längere Verweilzeit bzw. Kontaktzeit mit der Aktivkohlenoberfläche als z.B. das Thiazol bei den Hybridkeramikproben. Bei den Temperaturen konnten noch Adsorptionskapazitäten von 0,122 g/g bis 0,136 g/g des 3,4-Dimethylthiazols an den Proben AK1-7 nachgewiesen werden.

Kurz nach dem Durchbruch des Stoffes durch die Schüttung, waren in den Massenspuren der AK-Proben einige Derivate des Thiazols nachweisbar. So wurde 4-Methylthiazol, die demethylierte Form des eingesetzten 3,4-Dimethylthiazols, bei sechs Proben nachgewiesen, sogar bei AK1, die mit keinem Zusatz behandelt wurde (siehe Abbildung 23).

Auffällig war, dass die Stoffkonzentrationen der gefundenen Derivate direkt nach dem Durchbruch besonders hoch waren, aber dann kontinuierlich absanken. Als Beispiel mit der höchsten Derivatekonzentration wollen wir die mit Eisensulfat imprägnierten Probe AK4 behandeln. Direkt nach dem Durchbruch sind hier 37 % des 4-Methylthiazol im Gegensatz zum 3,4-Dimethylthiazols in dem Austrittsgas vorhanden. Diese Menge sinkt nach der zweiten Injektion auf 1 %, in der dritten auf 0,3 % und in der vierten auf 0,2 % und ist auch noch 10 min nach dem Durchbruch gut nachweisbar. Ähnlich verhalten sich die anderen AK Proben, wobei die Konzentration nach dem Durchbruch geringer ist als bei AK4: AK1 5 %, AK2 14 %, AK3 33 %, AK4 37 %, AK5 23 % und AK7 5 %. Nur bei AK 6, mit der Cyclodextrinimprägnierung, war kein 4-Methylthiazol nachweisbar.

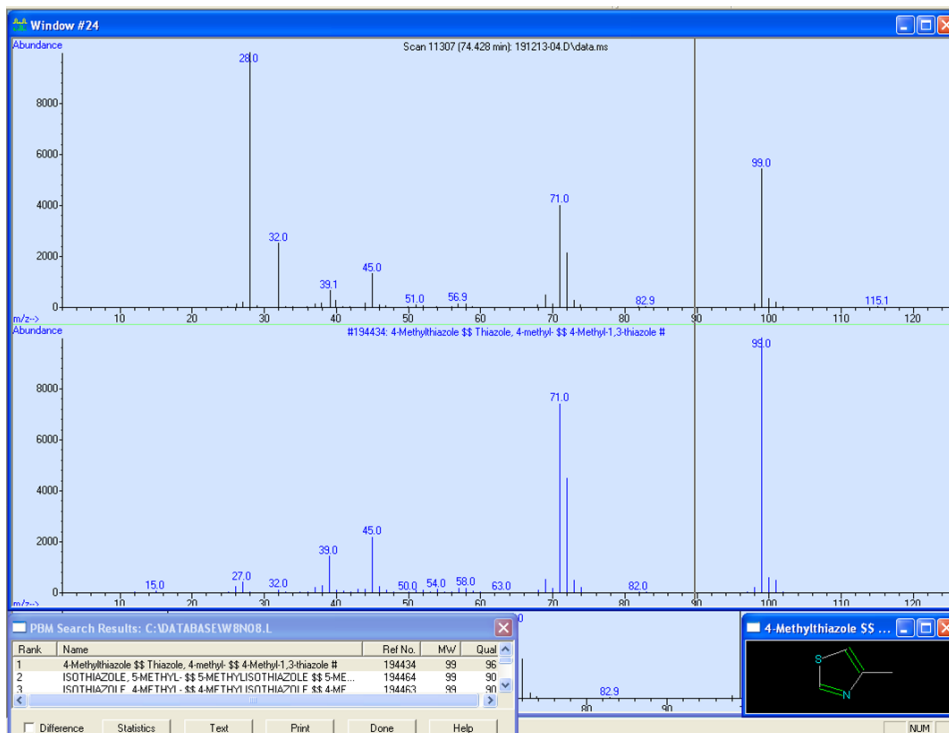


Abbildung 23: Übersicht aus der MS-Auswertesoftware. Das aufgenommene Massenspektrum (oben) wurde aus dem Gasstrom nach dem Durchbruch durch die Aktivkohleprobe aufgenommen. Der Vergleich mit dem MS Spektrum aus der Datenbank (unten), zeigt eine sichere Übereinstimmung mit 4-Methylthiazol, dem de-methylierten Derivat von Dimethylthiazol. Das 4-Methylthiazol konnte bei den Proben AK1-5 und AK7 nachgewiesen werden.

Während das 4-Methylthiazol bei sechs Proben nachweisbar war, konnte bei den mit Eisen versetzten Proben (AK4 und AK5) das 4-Methyl-1,3-Thiazole-5-carbaldehyde, also die oxidierte Form des 3,4-Dimethylthiazol nachgewiesen werden (siehe Abbildung 24). Bei AK4 ließen sich immerhin 0,28% des 4-Methyl-1,3-Thiazole-5-carbaldehyde direkt nach dem Durchbruch feststellen. Allerdings nahm die Konzentration mit der zweiten und fortfolgenden Injektion soweit ab, dass sie in einer längeren Nachlaufzeit nicht mehr nachweisbar waren.

Darüber hinaus war zusätzlich noch Schwefeldioxid bei den AK-Proben 2 bis 7 nachweisbar, die aber auch unter 1% nach dem Durchbruch lagen. Bei der unbehandelten Probe AK1 war Schwefeldioxid allerdings nicht nachweisbar. Die Proben 2-5 und 7 wurden mit sulfathaltigen Zusätzen versehen, die unter den Temperaturbedingungen zu Schwefeldioxids reagieren könnten. Allerdings tritt auch bei AK6, die sulfatfrei ist, Schwefeldioxid auf. Die zweite mögliche Schwefelquelle im System wäre das Thiazol, ob das bei der Schwefeldioxidbildung allerdings eine Rolle spielt kann mit den vorhandenen Daten nicht erklärt werden.

Das verwendete Thiazol hatte hohe Reinheit und wurde auch ohne eine Schüttung im Probenhalter massenspektrometrisch untersucht. Die Herkunft dieser Derivate aus der Ursprungsprobe kann also ausgeschlossen werden. Das System wurde kontinuierlich mit Reinstgas gespült und jedwede Leckage oder Verunreinigung wäre sofort durch auftauchende Signale im Massenspektrometer bemerkt worden.

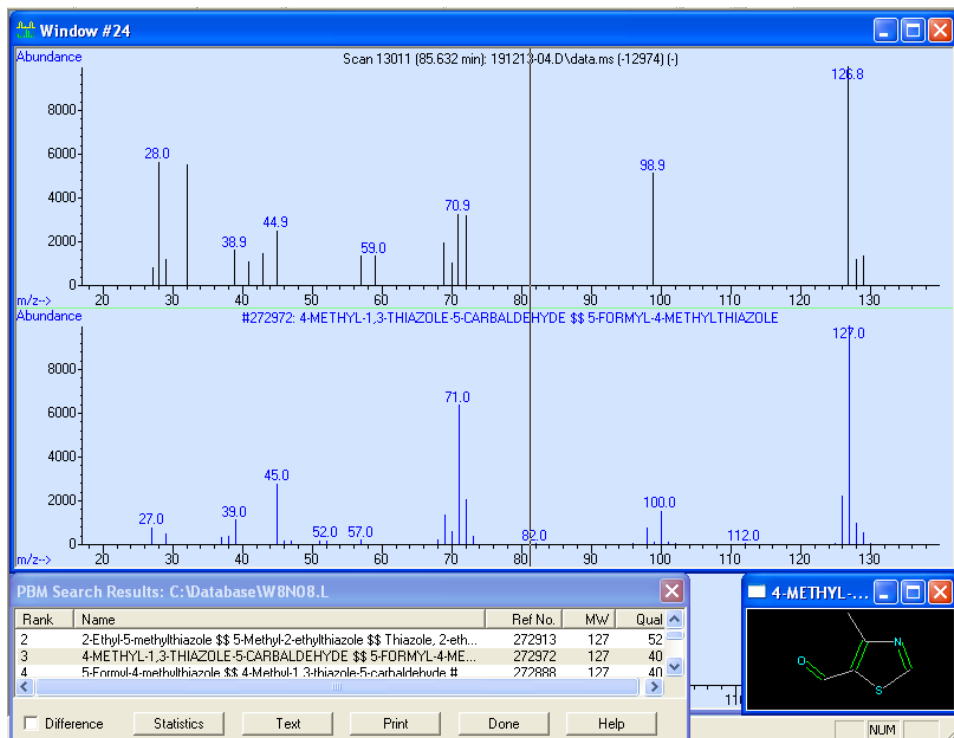


Abbildung 24: Das aufgenommene Massenspektrum (oben) wurde aus dem Gasstrom nach dem Durchbruch durch die Proben AK4 und AK5 (mit Eisen und Eisen, Säure behandelt) aufgenommen. Der Vergleich mit dem Spektrum aus der Datenbank (unten) zeigt eine sichere Übereinstimmung mit 4-Methyl-1,3-Thiazole-5-carbaldehyde, der oxidierten Form des Dimethylthiazol.

Es konnte also gezeigt werden, dass olfaktometrisch aktive Stoffe durchaus an Schüttungsoberflächen umgesetzt werden können. Auffallend ist, dass sich Reaktionsprodukte nur bei den AK Proben nachweisen ließen, wenn auch in geringer Konzentration. Besonders das diskontinuierliche Auftreten führt zu der Vermutung, dass es sich eher um eine Reaktion mit der Schüttungsoberfläche handelt als um eine Katalyse. Von einer katalytischen Reaktion erwartet man einen kontinuierlichen Umsatz, da die Reaktionspartner an der Oberfläche sich nicht verbrauchen. Allerdings kann eine Deaktivierung (Vergiftung) eines Katalysators auch recht schnell erfolgen. Hier sehen wir nur zu Anfang einen hohen Umsatz, als an der Oberfläche noch reaktive Gruppen vorhanden sind, und zum Ende hin ein Absinken des Umsatzes, als die reaktiven Gruppen an der Oberfläche verbraucht oder belegt scheinen. Sicherlich förderlich für die Oberflächenreaktion ist der Umstand, dass das 3,4-Dimethylthiazol auf den AK Proben adsorbiert wird und eine wesentlich längere Verweildauer an den reaktiven Gruppen der Oberfläche hat.

Um den für die Oberflächenreaktionen verantwortlichen Gruppen auf die Spur zu kommen, wurden Hybridkeramiken in ähnlicher Weise mit Kupfersulfat imprägniert (siehe AP5). Das Kupfer in der Keramikschüttung liegt in Form eingebundener Nanopartikel elementar vor, bei den AK Proben hingegen wurde eine wässrige Kupfersalzlösung verwendet, in der Kupfer zweifach positiv geladen ist. Dadurch wurden HK-Proben vergleichbar hergestellt und ebenfalls auf ihre Reaktivität hin bei 200°C vermessen. Auch mit der unterschiedlichen Behandlung ergaben sich keine nachweisbaren Reaktionen des 3,4-Dimethylthiazol mit der Oberfläche. Somit deutet nicht nur der Versuch mit der Kupfersulfatlösung, sondern auch die Reaktionsfreudigkeit der unbehandelten Aktivkohleprobe AK1 daraufhin, dass Kupfer nicht der verantwortliche Reaktionspartner auf der Oberfläche ist.

Arbeitspaket 9: Anpassung des Messaufbaus nach DIN an die Probengröße (Trecolan)

Für die Herstellung der Aktivkohlefilter wird je nach Filtertyp eine Menge von 147g bis zu 300g Aktivkohle auf den mit Kleber benetzten Filterschaum aufgebracht. Beim Herstellungsprozess wird die Kohle über einen Rüttelprozess auf den mit Kleber benetzten Schaum aufgetragen. Damit das spezifizierte Rüttelgewicht erreicht wird, wird danach der Überschuss der Kohle mittels des gleichen Rüttelsystems wieder entfernt. In der Regel kann die aus dem Filter wieder ausgerüttelte Aktivkohle dem Herstellungsprozess wieder zugeführt werden, wobei die Kohle „verdünnt“ wird. Ein Teil der damit wieder entfernten Aktivkohle wird bei diesem Vorgang dann ein wenig Kleber mitreißen. Der Kleber verstopft allerdings einen Teil der Poren der Aktivkohle was dazu führt, dass mit einem großen Überschuss an Aktivkohle-Material gearbeitet wird.

Für einen analogen Filter auf Hybridkeramik-Basis ist dies durch die große Reduktion der aktiven Oberfläche pro Rüttel-Vorgang (siehe auch AP8) nicht wünschenswert. Entsprechend sind für eine normgerechte Prüfung auch sehr große Mengen an Material erforderlich, was auch wegen der komplexen Synthese der Hybridkeramiken dazu geführt hat, dass im Rahmen dieses Projektes nur kleine Filter-Proben hergestellt worden sind.

Um doch Vergleichsmessungen mit den 3 Varianten durchführen zu können, sind Muster wie in AP7 hergestellt worden. Danach sind sie von einem externen Institut (Fiatec GmbH) gemessen worden, da die entsprechenden Geräte bei Trecolan nicht vorhanden sind.

Arbeitspaket 10: Bestimmung des Nachgeruchs nach DIN (Trecolan)

Die Herstellung der 3 runden Musterfilter wurde für diesen Schritt wiederholt und anschließend durch die Firma Fiatec auf die Adsorption von MEK nach der Norm ISO 11155-2 untersucht. Hierbei wird die dynamische Adsorptionskapazität des Materials bestimmt, was entsprechend ein Indiz für die Effizienz des Filters ist.

Die Bestimmung des Nachgeruchs wird in der DIN nicht beschrieben. Als Alternative dazu wurden bei den hergestellten Mustern neben den Adsorptionskurven auch die Desorptionskurven bestimmt. Dies sollte dann einen Hinweis auf das Verhalten der verschiedenen Adsorbentmaterialien unter realen Bedingungen ergeben.

Es ist hiermit auch möglich, die maximale Adsorptionskapazität des Filters zu bestimmen.

Die Messungen sind mit folgenden Parametern durchgeführt worden:

- Luftfördermenge: 50 m³/h
- 23°C und 70% r.L.
- 50 ppm MEK
- bis 90% Durchbruch.

Bei dem Aktivkohlemuster JHR011 wird hierbei eine Druckdifferenz von 60 Pa generiert, was die Messwerte der Luftdurchlässigkeitsmessungen bestätigt. Die Messungen zeigen bei dem Aktivkohlemuster eine Adsorption von bis zu 1259 mg MEK. Der Initialeffizienz liegt bei 60% für dieses recht dünne Muster.

Das MEK lässt sich bei den Desorptionsmessungen auch wieder von der Aktivkohle entfernen, jedoch bis maximal 41% oder 618 mg.

Bei den Hybridkeramiken sieht die Situation anders aus. Die Druckdifferenzen bei einer Luftfördermenge von $50 \text{ m}^3/\text{h}$ sind 99 Pa bei JHR012 und 103 Pa bei JHR013. Allerdings ist bei keinem der beiden Muster ist eine Adsorption des MEK messbar. Entsprechend liegt die Adsorption unter der Detektorgrenze von $0,5\%$. Eine Bestimmung der Desorption war entsprechend nicht durchführbar.

Diese Ergebnisse können im Falle der JHR012 möglicherweise durch die sehr offene Struktur erklärt werden: da die Luft bzw. das Luft/Gas-Gemisch frei und fast ohne Hinderung durch den Filter fließen kann, ist die Verweilzeit des Gemisches im Filter recht gering. Dies hat zur Folge, dass nur sehr wenig MEK mit der Oberfläche der Hybridkeramik in Kontakt kommt, was ein Grund für die schlechte Adsorption sein könnte. Ein sehr feiner Trägerschaum könnte dies theoretisch lösen, wäre da nicht für das Ergebnis für JHR013.

Die offene Struktur kann allerdings nicht der Grund für die Ergebnisse des JHR013 Filters sein, da dieser Filter durch die größeren Hybridkeramik-Körner deutlich dichter gepackt ist. Die Packungsdichte hat nur zur Folge, dass ein deutlich höherer Differentialdruck über den Filter erforderlich ist, um die gleiche Luftfördermenge von $50 \text{ m}^3/\text{h}$ zu erreichen. Das Ergebnis ändert sich dadurch leider nicht: auch diese Körnung des Materials adsorbiert unter diese Bedingungen keine messbare Menge an MEK.

Obwohl auch die Aktivkohle-Variante eine vergleichsweise kleine Menge adsorbiert, muss hier davon ausgegangen werden, dass die Bindung des MEK an Oberfläche dieser HK-Variante deutlich schwächer erfolgt. Möglicherweise werden die Adsorptionsplätze zudem bevorzugt von Wassermolekülen besetzt.

Fazit

Hier soll eine kurze kritische Zusammenfassung der Vorhabensergebnisse und Feststellungen über zukünftige, für nötig erachtete Arbeiten erfolgen.

- HK können über die Prozessparameter hinsichtlich ihrer Oberflächencharakteristik (hydrophil/hydrophob) und auch ihrer BET-Oberflächen in einem großen Bereich eingestellt werden. Dadurch steht nun ein breiter Probensatz zur Verfügung, der Materialien mit unterschiedlichen Kombinationen von Porositäts- und Oberflächencharakteristiken aufweist. Die Materialherstellung und auch die Analyse der Adsorptionseigenschaften lässt sich mit guter Reproduzierbarkeit durchführen.
- Die Ein-/Aufbringung von Metallen führt für HKs und AKs zu einer Reduktion der spez. Oberfläche (um 10-20%) und seinem Anstieg der Hydrophilie. Eine katalytische Aktivität beim Abbau von Geruchsstoffen lässt sich selbst unter den gewählten Hochtemperaturbedingungen (200°C) für beide Adsorber nicht nachweisen, auch wenn an der reinen AK-Oberfläche Abbauprodukte in niedriger Konzentration ermittelt werden konnten. Eine erhöhte Butylaminadsorption konnte für metallhaltige HK oder AK-Adsorber nicht nachgewiesen werden.
- Die dynamischen Adsorptionsversuche bestätigen den in statischen Versuchen gemessenen Trend. Aufgrund der Flussgeschwindigkeit während der dynamischen Messung, scheint sich ein Adsorptions/Desorptionsgleichgewicht einzustellen, welches zu niedrigeren Adsorptionsraten führt im Vergleich zu den statischen Messungen. Die ermittelten Durchbruchkurven zeigen hierfür charakteristisch andere Verläufe im Vergleich mit den AK Proben. Für eine Optimierung der dynamischen Messungen sollte zukünftig ein Augenmerk auf die Partikelgrößen der Proben gelegt werden, um Druckschwankungen zu vermeiden.
- HKs mit unterschiedlichen Partikelgrößen konnten in gleicher Weise wie die AKs auf ein PU-Gerüst aufgeklebt werden, um Schaumadsorber zu erzeugen. Über die Partikelgröße lässt sich die Permeabilität von auf Schaum geklebte HK in einem ähnlichen Bereich einstellen wie im Fall der AK-Variante.
- Der erste praxisrelevante Test unter DIN-Norm zeigt, dass die auf Schaum geklebte HK bei starker Durchströmung und bei hoher relativer Feuchte keine Aufnahme von MEK aufweisen. Das könnte darauf hindeuten, das Wasser deutlich stärker an die Oberfläche dieser einen HK-Variante gebunden wird und somit MEK von der Oberfläche verdrängt.
- Zukünftige Untersuchungen sollten sich mit der Untersuchung der Adsorptionsenergien beschäftigen, die für die verschiedenen HK-Varianten deutlich unterschiedlich sein sollten. Da die Adsorptionsstärke zudem von der Porengröße beeinflusst wird, sollte die Entwicklung von HK-Varianten mit sehr kleinen Poren voran getrieben werden, was durch die Adaption von Herstellungsmethoden von Aero-/Xerogelen möglich wäre. Mit Blick auf die Anwendungen müsste auch das Adsorptionsverhalten von Dampfgemischen bzw. stark wasserhaltigen Dämpfen ermittelt werden. In Berücksichtigung neuerer Auflagen zur erhöhten Temperaturstabilität von Adsorbentmaterialien sollte zudem die Oxidationsstabilität sowie die Brennbarkeit untersucht und auch die Verwendung feuerfester oxidkeramischer Schaumträger erprobt werden.

- Zusammenfassend ist festzustellen, dass die im Rahmen dieses Projektes gewonnenen Ergebnisse zeigen, dass hybridkeramische Adsorber in ihren Eigenschaften sehr weitgehend variiert und eingestellt werden können. Auch wenn eine mit Aktivkohlen vergleichbare Adsorptionsleistung im Rahmen dieses einjährigen Projektes nicht erzielt werden konnte, so hat sich doch klar das Potential dieser neuen Materialien gezeigt, die zukünftig hinsichtlich einer erhöhten Adsorptionsenergie und einer verbesserten Porengrößenverteilung weiterentwickelt werden sollten. Über diese Anpassungen wird sich das Ziel einer effizienten Geruchsentlastung, einer verbesserten Regenerierbarkeit und generell eines energie günstigeren Betriebs erreichen lassen.

Literaturverzeichnis

- [Bas05] Bashkova S.; Bagreev A.; Bandosz T.J.: *Catalytic properties of activated carbon surface in the process of adsorption/oxidation of methyl mercaptan*, Catalysis Today, 99, **2005**, 323-328
- [Bre01] Brennan J.K.; Bandosz T.J.; Thomson K.T.; Gubbins K.E. *Water in porous carbons*, Colloids Surf A, C 187-188, **2001**, 539-568
- [Con01] Considine R.; Denoyel R.; Pendieton P.; Schumann R.; Wong S. *The influence of surface chemistry on activated carbon adsorption of 2-methylisoborneol from aqueous solution*, Colloids Surfaces, 179, **2001**, 271-280
- [Cos05] Cosnier F.; Celzard A.; Furdin G.; Begin D.; Mareche J.F.; Barres O.: *Hydrophobisation of active carbon surface and effect on the adsorption of water*, Carbon, C43, **2005**, 2554-2563
- [Kas89] Kasaoka S.; Sakata Y.; Tanaka E.; Naitoh R.: *Design of a molecular-sieve carbon. Studies on the adsorption of various dyes in the liquid phase*, Int. Chem. Eng., 29, **1989**, 734-742
- [Kha10] Khayoon M.S.; Hameed B.H.: *Acetylation of glycerol to biofuel additives over sulfated activated carbon catalyst*, Bioresource Technology, 102, **2010**, 9229-9235
- [Li11] Li L.; Liu S.; Liu J.: *Surface modification of coconut shell based activated carbon for the improvement of hydrophobic VOC removal*, Journal of Hazardous Materials, 192, **2011**, 683-690
- [Ma11] Ma C.; Li X.; Zhu T.: *Removal of low-concentration formaldehyde in air by adsorption on activated carbon modified by hexamethylene diamine*, Carbon, 49, **2011**, 2873-2875
- [McC99] McCallum C.L.; Bandosz T.J.; McGrother S.C.; Müller E.A.; Gubbins K.E.: *A Molecular Model for Adsorption of Water on Activated Carbon: Comparison of Simulation and Experiment*, Langmuir, 15, **1999**, 533

- [Mie08] Miele Zubehör und Pflegeprodukte Katalog 2008
- [Sid12] Sidheswaran M.A.; Destailats H.; Sullivan D.P.; Cohn S. ; Fisk W.J.: *Energy efficient indoor VOC air cleaning with activated carbon fiber (ACF) filters*, Building and Environment, 47, **2012**, 357-367
- [Tam06] Tamai H.; Shiraki K.; Shiono T.; Yasuda H.: *Surface functionalization of mesoporous and microporous activated carbons by immobilization of diamine*, Journal of Colloid and Interface Science, 295, **2006**, 299-302
- [Ten03] Tennant M.F.; Mazyck D.W.: *Steaming activation of wood char for superior odorant removal*, Carbon, 41, **2003**, 2195-2202
- [Ten01] Teng H.; Tu Y.-T.; Lai Y.-C.; Lin C.-C.: *Reduction of NO with NH₃ over carbon catalysts - The effect of treating carbon with H₂SO₄ and HNO₃*: Carbon 39, **2001**, 571-582
- [Yan04] Yantasee W.; Lin Y.; Fryxell G.E.; Alford K.L.; Busche B.J.; Johnson C.D., *Selective Removal of Copper(II) from Aqueous Solutions Using Fine-Grained Activated Carbon Functionalized with Amine*, Ind. Eng. Chem. Res., 43, **2004**, 2759-2764
- [Pie02] Pierre A. C., Pajonk G. M., *Chemistry of Aerogels and their applications*, Chem. Rev. **2002**, 102, 4243-4265