

# Fortschrittsberichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft

Werkstoffe · Verfahren · Anwendung  
Band 7 (1992) Heft 2 · ISSN 0177-6983

# ENVICERAM '91

## PROCEEDINGS

v R0 7223

Zweites Internationales Symposium

KERAMIK IM UMWELTSCHUTZ

12. + 13. März 1991  
Saarbrücken

UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK  
HANNOVER  
TECHNISCHE  
INFORMATIONSBIBLIOTHEK

**GF** **BEIHEFTE**  
**ceramic forum international**  
Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft

## Glasfasermatten als Träger für Absorber von Lösungsmitteldämpfen

H. Schmidt\*, A. Kaiser\*\*, R. Kasemann\*

### Einleitung und Problemstellung

Die Adsorption von Dämpfen, wie z. B. die von Lacklösemitteln aus der Abluft von Lackierbetrieben, ist nach wie vor eine wichtige Aufgabe. In der Regel werden dazu Adsorbentien auf der Basis von Aktivkohle eingesetzt [1]. Zur Optimierung von Adsorptionsprozessen ist es wünschenswert, Materialien zur Verfügung zu haben, die in ihrem Adsorptionsverhalten sowie ihrer Formgebung in weiten Bereichen der jeweiligen Einsatzproblematik angepaßt werden können. Von besonderer Bedeutung ist die Regenerationstemperatur, da diese in entscheidendem Maße die Wirtschaftlichkeit des Prozesses beeinflußt.

Vor diesem Hintergrund wurden adsorptionsspezifische und technologisch wichtige Eigenschaften von ORMOCEREN (ORGanically MODified CERamics) für einige Modell-Lösungsmittel untersucht. Dabei erscheint das Aufbringen des Adsorbens auf ein strömungstechnisch vorteilhaftes und kostengünstiges Trägermaterial von besonderem Interesse. Zu diesem Zweck wurden Glasfasermatten ausgewählt, die aufgrund ihrer Herstellungstechnologie über Schichttexturen verfügen, die eine gute Durchströmbarkeit entlang der Schichten aufweisen. Die daraus resultierende Aufgabe war die Entwicklung einer Technologie zum Aufbau von membranartigen Adsorbensflächen, die parallel zu der Schichtstruktur angeordnet sind. Die Gesamtzielsetzung bestand in der Entwicklung von Absorbentmaterialien, deren thermodynamische Eigenschaften für einen Adsorptionsprozeß zu-

---

\* Institut für Neue Materialien, Universität des Saarlandes, Gebäude 43, Im Stadtwald, W-6600 Saarbrücken

\*\* Maschinenfabrik Eirich, Postfach 21 60, W-6969 Hardheim

friedenstellend waren, und in der Entwicklung einer Formgebungstechnik für den Aufbau der Membranen auf der Glasfaserträgerstruktur.

### **ORMOCERE als Werkstoffe für Adsorptionsmaterialien**

ORMOCERE werden über den Sol-Gel-Prozeß durch gesteuerte Hydrolyse und Kondensation von Alkoxiden (Si, Al, Ti, Zr etc.) hergestellt. Durch diesen Prozeß wird ein anorganisches Netzwerk aufgebaut. Über entsprechend derivatisierte Kieselsäureester können zusätzlich organische Gruppen eingebracht werden, die einerseits zur Funktionalisierung, andererseits zur Ausbildung definierter organischer Polymersysteme genutzt werden können [2 - 8]. Dieses Werkstoffsystem bietet aufgrund der Vielzahl der Kombinationsmöglichkeiten sowohl der organischen als auch der anorganischen Komponenten sowie aufgrund der starken Beeinflußbarkeit der Produkteigenschaften durch den Herstellungsprozeß eine sehr große Variationsbreite zur Synthese von Materialien mit spezifischen Eigenschaften. Beispielsweise lassen sich durch Modifikation des anorganischen Netzwerkes mit Methyl- bzw. Aminopropylgruppen poröse Materialien ( $200 - 300 \text{ m}^2/\text{g}$ ) mit hohem Adsorptionsvermögen für  $\text{CO}_2$  bei niedrigen Partialdrücken herstellen, wobei das  $\text{CO}_2$  mit den Aminogruppen schwache Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zeigt und die Methylgruppen zur Hydrophobierung des Materials führen [9]. Auf Basis dieser Werkstoffe wurde durch Verwendung von zwei Adsorptionsmaterialien eine  $\text{CO}_2$ -Wärmepumpe entwickelt [2]. Die Porosität von ORMOCER-basierten Materialien kann in weiten Bereichen durch die Zusammensetzung bzw. Synthesebedingungen variiert werden [5]. Bei Untersuchungen zur Herstellung von Membranen konnte gezeigt werden, daß durch Änderung der Konzentration des Sol-Gel-Katalysators (z. B.  $\text{HCl}$ ) die BET-Oberfläche von  $\approx 0 \text{ m}^2/\text{g}$  (geometrische Oberfläche) bis ca.  $800 \text{ m}^2/\text{g}$  ( $10 \text{ mol/l HCl}$ ) einstellbar ist [10].

### Experimenteller Teil

Die verwendeten ORMOCERE wurden grundsätzlich nach dem in Abbildung 1 gezeigten Ablaufdiagramm über einen Sol-Gel-Prozeß hergestellt. Zur Synthese der  $\text{SiO}_2$ - bzw. methyl- und phenylmodifizierten Adsorbermaterialien wurden Tetramethoxysilan (TMOS), Dimethyldichlorsilan ( $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ ) bzw. Diphenyldichlorsilan ( $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$ ) als Ausgangsstoffe verwendet.

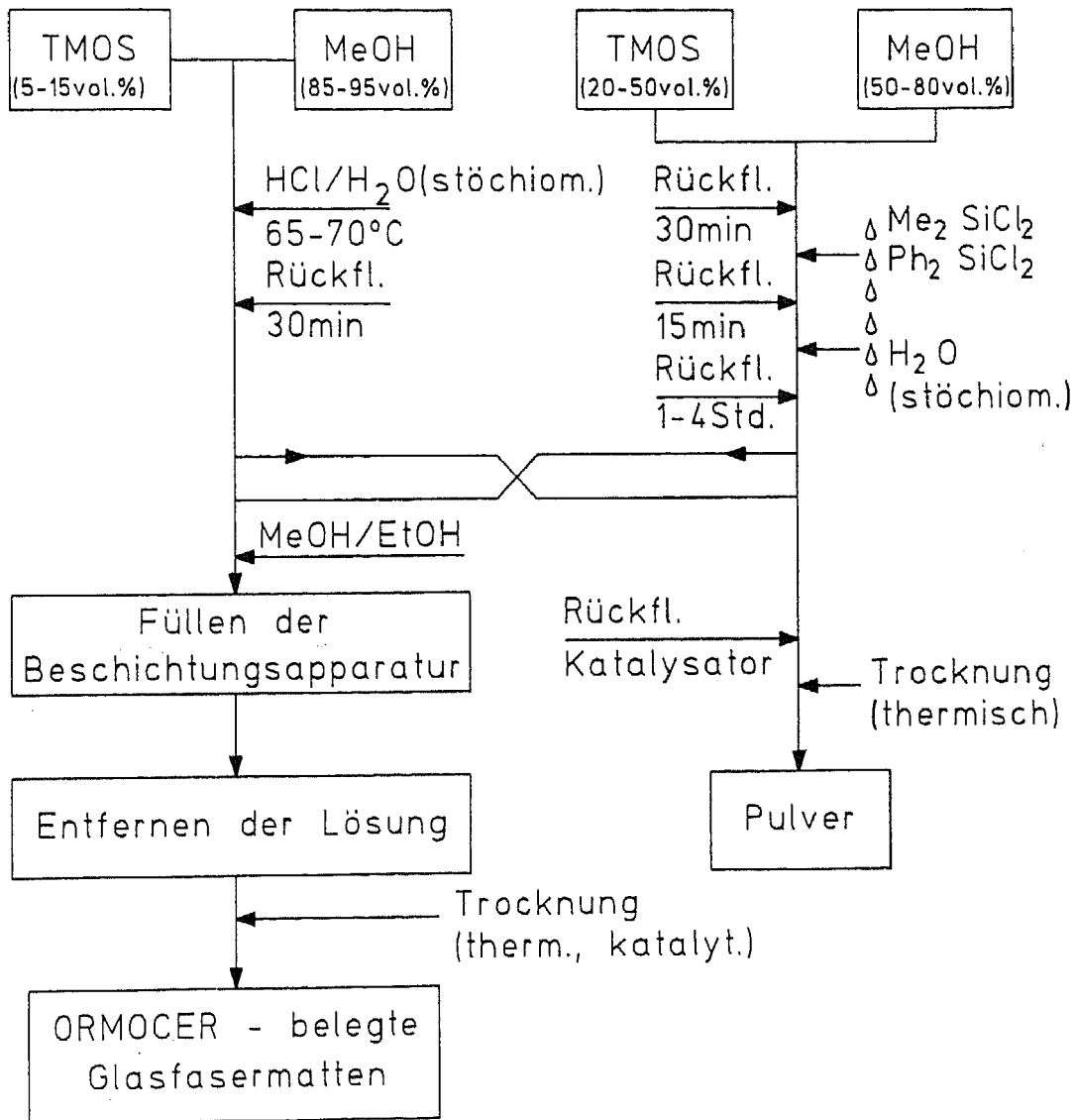


Bild 1: Ablaufschema zur Synthese der Adsorbermaterialien

Zum Aufziehen der Beschichtungsmaterialien auf kommerziell erhältliche Glasfasermatten der Qualitäten 20 - 200  $\text{kg/m}^3$  wurde die in Bild 2 skizzierte Apparatur verwendet,

die mit 3 - 5 Stücken der Dimension 4,5\*3,5\*0,3 cm beschickt wurde.

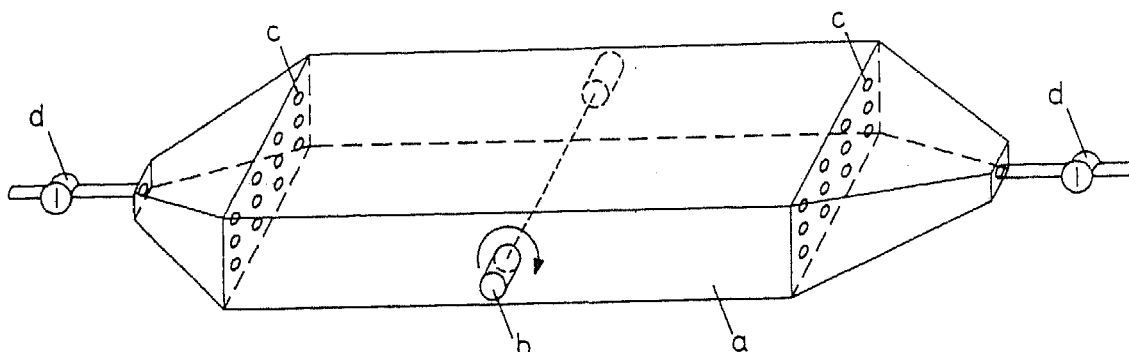


Bild 2: Apparatur zum Belegen von Glasfaserplatten mit ORMOCER-Adsorptionsmaterialien

- |   |               |
|---|---------------|
| a) Reaktionsgefäß                         | c) Lochplatte |
| b) Gaseinleitung<br>(rotierende Dichtung) | d) Ventile    |

Zur Belegung der Glasfaserträger mit Adsorbermaterial wurde die Apparatur ca. zur Hälfte mit dem nochmals verdünnten Beschichtungssol (1 - 10 Volumenanteile MeOH/EtOH) gefüllt und anschließend einige Minuten langsam gedreht. Nach Auslaufen der überschüssigen Beschichtungslösung wurde in einigen Fällen zur katalytischen Aushärtung ein mit  $\text{NH}_3$  oder  $\text{HCl}$  beladener Gasstrom (Gaswaschflasche mit konzentriertem  $\text{NH}_3/\text{HCl}$ ) durch die Apparatur geleitet (30 - 90 min). Die Glasfaserstücke wurden nach Entnahme bei 120 °C (20 - 24 h) thermisch nachgehärtet. Die Beladung mit Adsorptionsmaterial wurde gravimetrisch bestimmt. Zur Beurteilung der Membranbildungstendenz wurden licht- bzw. rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen verwendet. Zur Untersuchung der regenerationsfähigen Adsorptionskapazität wurden Adsorptions-Desorptionszyklen in einem Schüttbetteaktor gemessen. Dabei wurde ein Gasstrom mit definiertem Lösungsmittelgehalt (1,5 - 25 mg/l n-Butanol, 2,5 - 8 mg/l Xylol) über das pulverförmige, auf 20 °C (50 °C) temperierte, Adsorptionsmaterial geleitet. Nach Beladung wurde die adsorbierte Lösungsmittel-

telmasse gravimetrisch bestimmt und 20 - 24 h bei 150 °C im Trockenschrank desorbiert. Einige Versuche wurden mit Pulvermaterial durchgeführt, das mit Luftfeuchtigkeit vorkonditioniert worden war (20 °C/65 % rel. Feuchte).

## **Ergebnisse und Diskussion**

Zur Herstellung der Adsorptionsmaterialien, die sich als Membranen auf Glasfasermatten aufziehen lassen, wurde der Sol-Gel-Prozeß genutzt.

Die Hydrolyse und Kondensationsreaktion beim Sol-Gel-Prozeß zur Herstellung von Beschichtungen wurde gemäß Bild 1 in der Regel so geführt, daß Zwischenprodukte mit zur Schichtbildung geeigneter Viskosität entstanden [10]. Die Schichten zeigten prinzipiell gute Haftung auf den Glasfasern. Zur Erzielung hydrophober Wechselwirkungen mit den Lösungsmitteln wurden methyl- und phenylmodifizierte ORMOCERE im Vergleich zu reinem SiO<sub>2</sub> untersucht. Für die Auswahl der Systeme war neben einer zu erwartenden Membranbildungstendenz [10] der unpolare Charakter der Methyl- bzw. Phenylgruppen entscheidend. Um eine schnelle Vorauswahl der günstigsten Synthesebedingungen bzw. Zusammensetzungen treffen zu können, wurden die entsprechenden Adsorbermaterialien in Pulverform hergestellt und daran BET-Untersuchungen durchgeführt. Parallel dazu wurden Glasfasermatten beschichtet und auf optimale Beladung mit Adsorbermaterial bzw. Membranbildungstendenz untersucht. Die Variation der Dichte der Glasfasermatten ergab, daß die besten Ergebnisse bezüglich der relativen Gewichtszunahme und Membranbildungstendenz mit Matten der Qualität 60 kg/m<sup>3</sup> erzielt wurden.

Tabelle 1: Zusammensetzung, relative Gewichtszunahme beim Beschichten des Glasfaserträgers ( $60 \text{ kg/m}^3$ ) und BET-Oberfläche der ORMOCER-Adsorptionsmaterialien

System	Katalysator	rel. Gewichtszunahme [%]	Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{SiO}$	BET [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]
$\text{SiO}_2$	-	335	-	95
	HCl (fl)	60	-	676
$\text{SiO}_2/\text{Me}_2\text{SiO}$	HCl (fl)	118	4 : 1	548
	-	34	4 : 1	250
$\text{SiO}_2/\text{Ph}_2\text{SiO}$	-	51	9 : 1	1
	-	67	8 : 2	140
	HCl	160	9 : 1	160

X beste "Membranbildung"

XX katalysierte Gelbildung in HCl-Atmosphäre (s. exp. Teil)

Das reine  $\text{SiO}_2$ -Adsorbiermaterial zeigt (s. Tabelle 1) zwar die höchste spezifische Oberfläche, jedoch aber praktisch keine Membranbildungstendenz. Die Methyl- bzw. Phenyl-ORMOCER-Systeme zeigen prinzipiell wesentlich besseres Membranbildungsverhalten, was durch Licht- bzw. Rasterelektronenmikroskopie belegt wurde. Die  $\text{SiO}_2/\text{Ph}_2\text{SiO}$ - (80/20 Mol %) Materialien bilden den besten Kompromiß der angestrebten hohen Beladung der Glasfasermatten, einer hohen spezifischen Oberfläche und der Membranbildungstendenz. Daher wurden für dieses System Syntheseparameter in weiten Bereichen variiert und an Pulvern Messungen der spezifischen Oberfläche und der regenerativen Adsorptionskapazität durchgeführt.

Tabelle 2: Synthesebedingungen, spezifische Oberflächen und regenerative Adsorptionskapazität im System  $\text{SiO}_2/\text{Ph}_2\text{SiO}$  (80/20 Mol %)

Katalyse	BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Lösungsmittelkonzentration [mg/l]	Adsorptionstemp. [°C]	rel. Beladung [%]	rel. Gewicht nach Desorption
-	13	Butanol/26	50	6,5	99,4
-	13	Butanol/16	20	11,3	100,3
N <sub>2</sub> /HCl	418	Butanol/16	20	18,6	-
N <sub>2</sub> /HCl	418	Xylol/6	20	13,6	98,1
N <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub>	348	Butanol/26	50	9,5	-
N <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub>	348	Butanol/16	20	24,6	98,6
N <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub>	348	Xylol/6	20	18,6	98,0

Die Vorkonditionierung mit Wasserdampf zeigt keine signifikanten Unterschiede auf das Adsorptionsverhalten, was durch den unpolaren Charakter der Phenylgruppen zu erklären ist. Die temperaturabhängigen Adsorptionsmessungen zeigen eine Abnahme der Kapazität mit steigender Temperatur. Die besten Ergebnisse bezüglich spezifischer Oberfläche und regenerativer Adsorptionskapazität zeigen die Systeme, die während der Gelbildung (Aushärtung) mit konzentriertem HCl- bzw. NH<sub>3</sub>-haltigem N<sub>2</sub> begast wurden (s. Tab. 2).



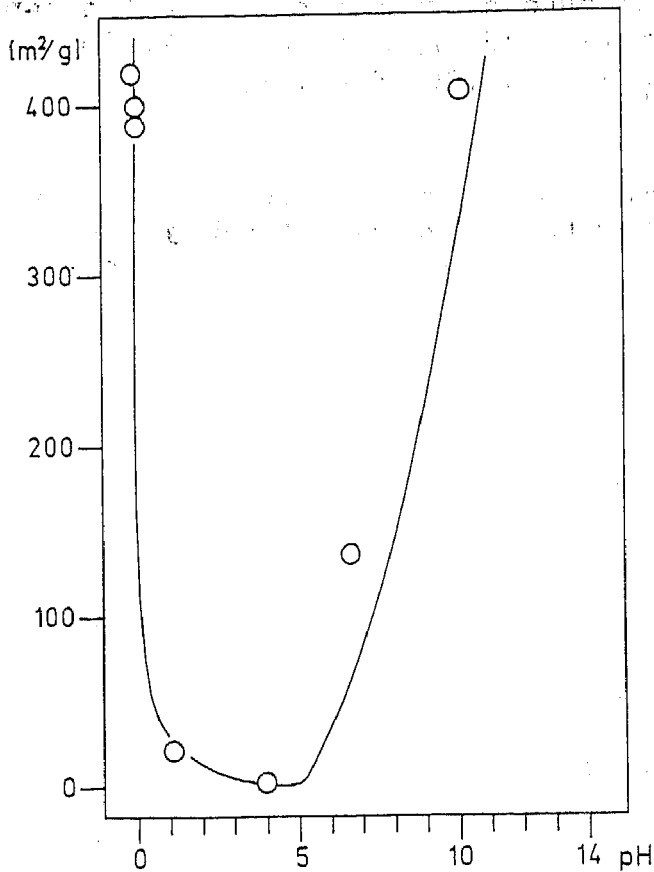


Bild 3:  
BET-Oberfläche  
eines  $\text{SiO}_2/\text{Ph}_2\text{SiO}$   
(80/20 Mol%)  
ORMOCERs in Ab-  
hängigkeit vom  
pH-Wert (Kataly-  
satorkonzentra-  
tion)

Die BET-Oberfläche ist sehr stark vom pH-Wert während der Synthese abhängig. Dies läßt sich mit der Abhängigkeit der Kondensationsgeschwindigkeit vom pH-Wert erklären. Bei hohen und niedrigen pH-Werten ist die Aufbaugeschwindigkeit eines dreidimensionalen Netzwerkes so groß, daß das System keine Zeit zur Relaxation hat und Poren nicht kollabieren können. Mit dem diphenylsilanhaltigen System wurden zyklische Beladungs- und Regenerationsexperimente durchgeführt, wie in den Bildern 4 und 5 gezeigt.

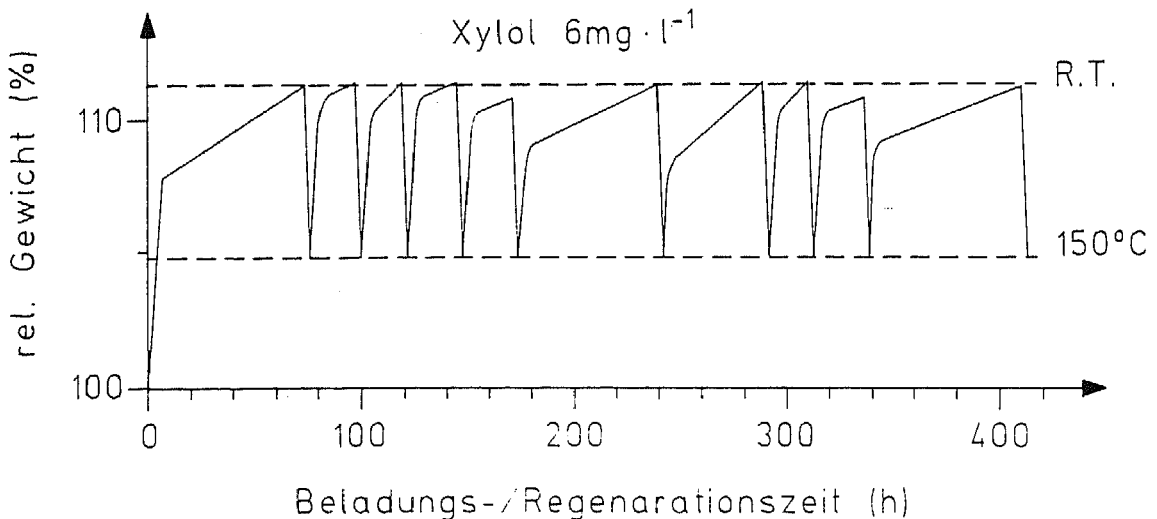


Bild 4: Adsorption/Desorption von Xylol an  $\text{Ph}_2\text{SiO}/\text{SiO}_2$ -ORMOCERen

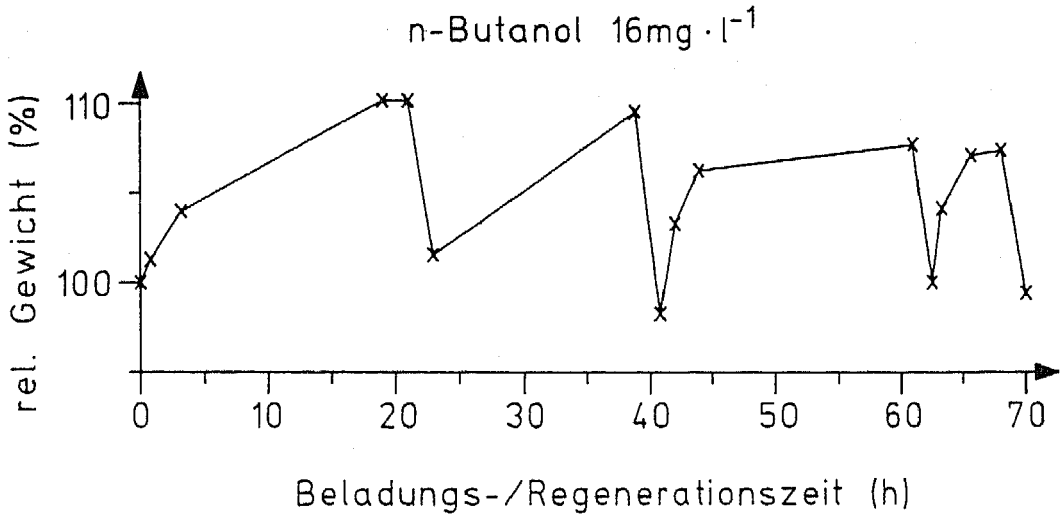


Bild 5: Adsorption/Desorption von Butanol an  $\text{Ph}_2\text{SiO}/\text{SiO}_2$ -ORMOCERen

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, daß die Regeneration der beladenen Träger bei  $150^\circ\text{C}$  sehr gut möglich ist. Zum Vergleich des Adsorptions-Desorptionsverhaltens von Aktivkohle mit den  $\text{SiO}_2/\text{Ph}_2\text{SiO}$ -Materialien wurde ausgehend von unter gleichen Bedingungen mit Xylol belegten Adsorbentien vergleichend gemessen (s. Bild 6).

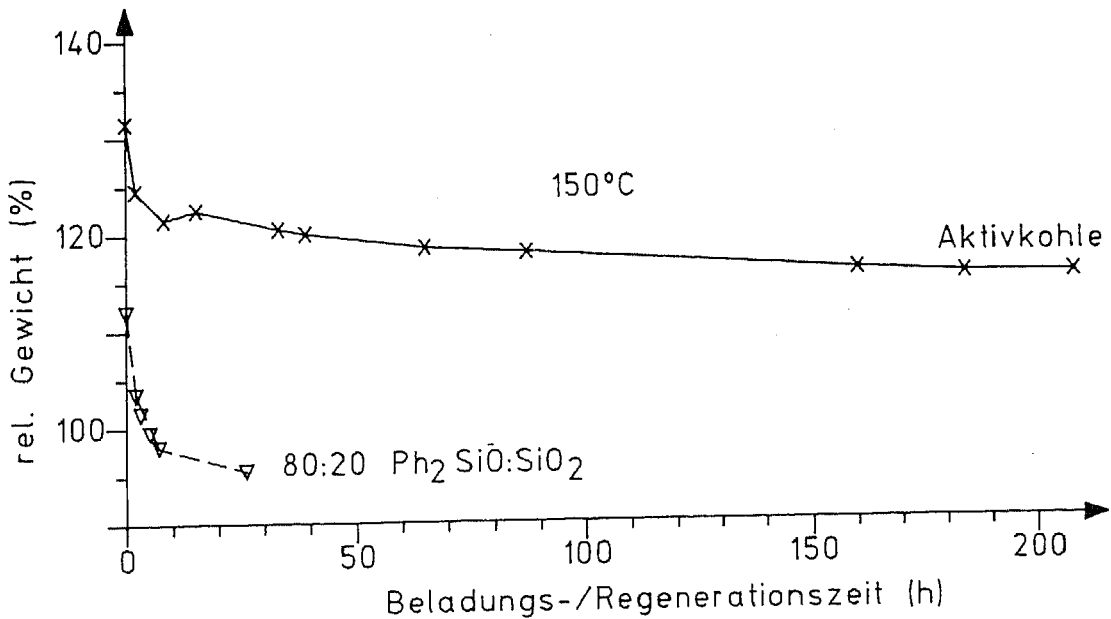
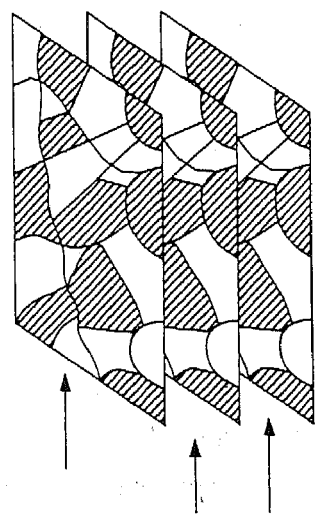


Bild 6: Vergleich des Desorptionsverhaltens von xylol-belegter Aktivkohle (Chemviron BPL  $4 \times 10$ ) / ORMOCER-Materialien

Die Adsorptionskapazität der Aktivkohle ist zwar im ersten Schritt deutlich höher als die des ORMOCER-Materials. Dieser Nachteil wird aber durch die höhere regenerative Adsorptionskapazität und den prinzipiell niedrigeren Strömungswiderstand (niedrigere Betriebskosten) bei Anordnung als Membranen (s. Bild 7) vermutlich mehr als kompensiert.



Strömungsrichtung

Bild 7:  
Schema von membranbeschichteten Fasermatten. Der hier (idealisiert) dargestellte Schichtaufbau der Glasfasermatten resultiert aus der Herstellungstechnik.

In Bild 8 ist eine rasterelektronenmikroskopische (REM-) Aufnahme einer ORMOCER-belegten Glasfasermatte gezeigt.

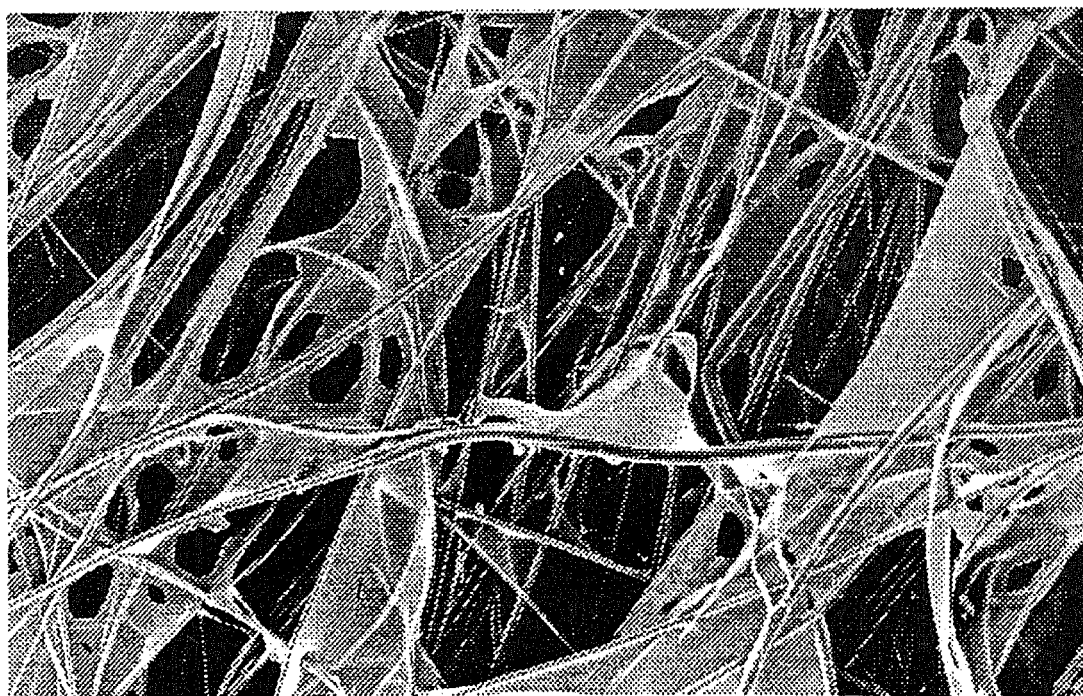


Bild 8: REM-Aufnahme einer ORMOCER-( $\text{SiO}_2/\text{Ph}_2\text{SiO}$ ; 80/20 Mol%) -belegten Glasfasermatte

Erste orientierende Messungen des Ad- bzw. Desorptionsverhaltens an belegten Glasfasermatten zeigen keinen signifikanten Unterschied bei der regenerativen Beladungskapazität. Die Ad- bzw. Desorptionskinetik ist, wie erwartet, um Faktor 2 - 10 beschleunigt.

### **Zusammenfassung**

Modifizierte Glasfasermatten wurden als Adsorptionsmaterialien für Lösungsmittel aus Ablüften entwickelt. Die Matrices der Glasfasern werden als kostengünstiges Substratmaterial zum Aufziehen von membranartigen Strukturen aus ORMOCER-(ORGanically MODified CERamics)-Adsorptionsmaterialien genutzt, wodurch eine, für die schnelle Adsorptionskinetik notwendige, große geometrische Oberfläche entsteht. Zur Herstellung der Membranen werden die Glasfasermatten durch Immersion mit einem ORMOCER-Sol beschichtet. Nach Trocknen und Aushärten liegen die Membranen parallel zur Strömungsrichtung des lösungsmittelbehafteten Abgasstromes vor, was zu einem günstigen Strömungswiderstand führt. Adsorptions-Desorptionsexperimente zeigen gutes Adsorptionsverhalten für Modelllösungsmittel (Xylol, Butanol) und die Regenerierbarkeit bei niedrigen Temperaturen. Erste Adsorptions/Desorptionsexperimente an ORMOCER-belegten Glasfasermatten ergeben die erwartete schnelle Kinetik, die im Vergleich zum Pulvermaterial um Faktor 2 - 10 beschleunigt ist. Aufgrund des geringen Strömungswiderstandes des Systems und der Regenerierbarkeit bei niedrigen Temperaturen entstehen möglicherweise niedrigere Betriebskosten als bei Aktivkohleschüttungen, wodurch eine industrielle Anwendung ORMOCER-belegter Glasfaserträger als Adsorptionsmaterialien sehr interessant erscheint.

### **Literatur**

- [1a] **A. Mersmann**, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol 1. B3, Eds. B. Elvers, H. Arpe; VCH Weinheim (1988), S. 9-1 ff.

- [1b] **R. W. Soffel**, : Kirk/Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 1.4 Wiley, New York (1978) , S. 561.
- [1c] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 5, Eds., W. Gerhartz, H. Arpe; VCH Weinheim (1986), S. 124.
- [ 2] **H. Schmidt**, Preparation, application and potential of ORMOCERs. In: Sol-Gel Science and Technology, M. A. Aegerter, M. Jafelicci Jr., D. F. Souza, E. D. Zanotto (Hrsg.), World Scientific Publishing Co. PTE. Ltd., Singapore 1989, 432 - 469.
- [ 3] **H. Schmidt**, The use of chemistry for the synthesis of inorganic-organic hybrid materials. In: Proceed. des Seminars "Nano-Hybridization of Ceramics and Creation of New Functions", 07. - 10.02.89, Osio, Japan, Hrsg.: The Assoc. for the Progr. of New Chemistry, Tokio/Japan, 1989, 1 - 36.
- [ 4] **H. Schmidt and B. Seiferling**, Chemistry and applications of inorganic-organic polymers (Organically modified silicates). Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 73 (1986) 739 - 750.
- [ 5] **H. Schmidt**, Grundlagen, Potential und Anwendungsmöglichkeiten von ORMOCERen. In: Proceedings Symposium Materialforschung 1988, Vorträge und Poster, Bd. 1, 1988, Hrsg.: B. Vierkorn-Rudolph u. D. Lillack, PLR/KFA Jülich, 722 - 745.
- [ 6] **D. R. Fuchs, M. Poppal, H. Römich und H. Schmidt**, Preservation of stained glass windows - New materials and techniques. 13. - 16.06.89, Proc. of the European Symp. "Science, Technology and European Cultural Heritage", Bologna, Italien (im Druck).
- [ 7] **H. Schmidt**, Aspects of chemistry and chemical processing of organically modified ceramics. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 180 (1990) 961 - 973.
- [ 8] **H. Schmidt**, Organically modified ceramics, materials with "history" or "future"? In: Proceedings Fourth International Conference on Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, 19. - 24.02.1989, Tucson, Arizona/USA, John Wiley & Sons, New York (im Druck)
- [ 9] **H. Schmidt**, Organically modified silicates as inorganic-organic polymers. ACS Symposium Series No. 360 (1988) 333 - 344.
- [10] **A. Kaiser, H. Schmidt und H. Böttner**, Preparation of membranes based on heteropolysiloxanes. J. Membr. Sci. 22 (1985) 257 - 268.