

Fachbericht  
ILK-B-33-18-2245  
30.08.2018  
Seitenzahl 70

## Grundlegende Untersuchungen zu unerwünschten Desorptionsvorgängen sowie deren praxisrelevante Überwachung bei der adsorptiven Filtration

Dipl.-Ing. Ralf Heidenreich

Dr.- Ing. Steffen Blei

Dipl.-Ing. Andreas Böhme

Dipl.-Ing. Stefan Holfeld

Zertifiziert nach ISO 9001

Institut für Luft- und Kältetechnik gemeinnützige Gesellschaft mbH • Bertolt-Brecht-Allee 20 • 01309 Dresden  
Geschäftsführer: Dr. rer. nat. habil. Ralf Herzog • Prokurist: Prof. Dr.-Ing. Uwe Franzke  
Tel.: 0351/4081-520 • Fax 0351/4081-525 • E-Mail: [gf@ilkdresden.de](mailto:gf@ilkdresden.de) • <http://www.ilkdresden.de>  
Commerzbank Dresden • Kto. 8 000 135. BLZ 850 400 00 • Amtsgericht Dresden HRB 6118

## Sachbericht (Schlussbericht)

zum Verwendungsnachweis

zu FuE-Vorhaben

Reg.-Nr.: VF 150015

FuE-Einrichtung: Institut für Luft- und Kältetechnik gemeinnützige  
Gesellschaft mbH

Titel: **Grundlegende Untersuchungen zu  
unerwünschten Desorptionsvorgängen sowie  
deren praxisrelevante Überwachung bei der  
adsorptiven Filtration**

Projektlaufzeit: 01.02.2016 – 31.12.2017

Dresden, den 07.09.2018

Projektleiter: Dipl.- Ing. Ralf Heidenreich

Tel.-Durchwahl: 0351-4081-721

Zertifiziert nach ISO 9001

Institut für Luft- und Kältetechnik gemeinnützige Gesellschaft mbH • Bertolt-Brecht-Allee 20 • 01309 Dresden  
Geschäftsführer: Dr. rer. nat. habil. Ralf Herzog, Prof. Dr.-Ing. Uwe Franzke  
Tel.: 0351/4081-520 • Fax 0351/4081-525 • E-Mail: [gf@ilkdresden.de](mailto:gf@ilkdresden.de) • <http://www.ilkdresden.de>

Commerzbank Dresden • Kto. 8 000 135 • BLZ 850 400 00 • Amtsgericht Dresden HRB 6118

# Inhaltsverzeichnis

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1 Technisch- technologische Zielstellung des Vorhabens</b>   | <b>4</b>  |
| <b>2 Darstellung der erzielten Vorhabensergebnisse</b>  | <b>8</b>  |
| <b>3 Bewertung der erzielten Ergebnisse in Gegenüberstellung mit den Zielsetzungen des Antrages, Bezugnahme auf die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit</b> | <b>64</b> |
| <b>4 Darstellung der Innovationspotentiale und Applikationsmöglichkeiten</b>  | <b>64</b> |
| <b>5 Angaben zu erworbenen bzw. angemeldeten Schutzrechten für Vorhabensergebnisse</b>  | <b>66</b> |
| <b>6 Zusammenfassung aller erfolgten bzw. geplanten Veröffentlichungen</b>  | <b>66</b> |
| <b>7 Literaturverzeichnis</b>   | <b>67</b> |
| <b>8 Anhang</b>   | <b>69</b> |

## 1 Technisch- technologische Zielstellung des Vorhabens

Immer mehr Forschungsergebnisse aus dem umweltmedizinischen Bereich belegen den Einfluss von Luftverschmutzungen auf die Gesundheit des Menschen aber auch auf Pflanzen und Tiere. Die Reinheit der Luft wird immer mehr zu einem gesamtgesellschaftlichen Thema. Nachdem jahrelang die Feinstaub- Thematik in der öffentlichen Diskussion war, rücken nunmehr auch gasförmige Schadstoffe in den Focus. Ab dem 1. April 2015 gilt der geänderte Anhang VI der Verordnung EU 1272/2008 (O A 2008), der Formaldehyd eine Gefahrenkategorie höher einstuft. Damit werden auch neue Grenzwerte rechtlich verbindlich. Neben krebserregend können der Kontakt oder die Einatmung größerer Mengen Formaldehyd auch allergen oder erbgutschädigend wirken. Im Februar 2015 wurde ein Arbeitsplatzgrenzwert von 0,3 ml/m<sup>3</sup> (0,37 mg/m<sup>3</sup>) in einer Änderung und Ergänzung der TRGS 900 "Arbeitsplatzgrenzwerte" bekannt gegeben. Auch das Problem „Zapfluft“ in Verkehrsflugzeugen sensibilisierte die Öffentlichkeit für das Thema der organischen Luftschadstoffe. <sup>2</sup>

Da in zahlreichen Industriezweigen und auch in der Raumluft gewisse Konzentrationen an Formaldehyd vorhanden sind, entsteht hier ein Problem, dem mit Lösungen auch hinsichtlich einsetzbarer Filtertechnik begegnet werden muss.<sup>3</sup> Viele organische Stoffe und Lösungsmittel, welche in der Vergangenheit üblicherweise eingesetzt worden sind, wurden in den letzten Jahren als stark umweltgefährdend, krebserregend, potentiell krebserregend oder gesundheits-schädigend eingestuft. Es ist davon auszugehen, dass mit Verbesserung der analytischen Methoden und des Biomonitorings noch weitere Stoffe hinzukommen. Daher kommt neben der Substitution auch der Gasreinigung eine steigende Bedeutung zu. Für die Bauabnahme von Gebäuden werden nach heutigem Stand Energie- und Schadstoffklassen definiert. Diese sind je nach Außenluftqualität nur noch durch mechanische Luftführung zu erreichen. Heutige Richtlinien der WHO weisen einen Schadstoffgehalt für die maßgebenden Schadstoffe wie Ozon, TVOC, CO und NO<sub>x</sub> aus. Die Raumlufttechnik mit ihrer zunehmenden Zahl von RLT-Anlagen orientiert sich an diesen Werten und teilt die Luft in drei Außenluft- Kategorien (AUL 1 bis 3) ein. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, sind für das Erreichen der Raumluftparameter nach Bewertungsstufe 3 auch bei Außenluftqualität AUL 1 erhebliche Reduktionen der Konzentration erforderlich, in der Regel zwischen 88 und 94 %. Das bedeutet, dass an die einzusetzende Filter hohe Anforderungen an die Standzeit und Dauerstabilität im Abscheideverhalten zu stellen sind. Für die Entfernung von gasförmigen Luftverschmutzungen sind derzeit adsorptive Verfahren am weitesten verbreitet. Eingesetzt werden hier oft Aktivkohlen, selten auch natürliche oder synthetische Zeolithe. Ein weiteres Anwendungsgebiet adsorptiver Filter stellt auch der Personenschutz dar. Hierbei sind nicht nur die Verfahren und Mechanismen zur Abtrennung und Reduktion von Schadstoffen von Bedeutung, sondern dass diese nicht unerwünscht und unbemerkt von adsorptiven Schichten desorbieren.

---

<sup>2</sup> <http://www.3sat.de/page/?source=/nano/technik/180444/index.html>

<sup>3</sup> [http://www.bundesanzeiger-verlag.de/fileadmin/BIV-Portal/Dokumente/fachbeitraege/2014/BauSV\\_2-14\\_Fachartikel.pdf](http://www.bundesanzeiger-verlag.de/fileadmin/BIV-Portal/Dokumente/fachbeitraege/2014/BauSV_2-14_Fachartikel.pdf)

Exemplarisch sei hier der Einsatz von Aktivkohlefiltern für Fahrzeugkabinen im Bereich der landwirtschaftlichen Produktion zu nennen. Diese werden entsprechend DIN 15695-2 ausschließlich mit 500 ppm Cyclohexan auf ihr Durchbruchs-verhalten hin untersucht und bewertet.

Tabelle 1: Maßgebende Stoffe zur Definition der Außenluftgüte nach WHO und Abnahmebedingungen für Gebäude in Bezug auf Raumluftqualität

| Schadstoff-Komponente | 39.BImSchV <sup>4</sup> // WHO <sup>5</sup> |                        |                   | VDI 6022 Blatt 3 <sup>6</sup> |
|-----------------------|---|------------------------|-------------------|-------------------------------|
|                       | AUL 1                                       | AUL 2                  | AUL 3             | Bewertungsstufe 3             |
|                       | max. µg/m <sup>3</sup>                      | max. µg/m <sup>3</sup> | µg/m <sup>3</sup> | µg/m <sup>3</sup>             |
| SO <sub>2</sub>       | 350   | 525                    | > 525             | 20                            |
| NO <sub>x</sub>       | 200   | 300                    | > 300             | 350                           |
| Ozon                  | 120   | 180                    | > 180             | 60 (RAL 1)                    |
| Dichlormethan         | 3000  | 4500                   | > 4500            | 200                           |
| Styrol                | 260   | 390                    | > 390             | 30                            |
| Toluol                | 260   | 390                    | > 390             | 30                            |
| Formaldehyd           |   |                        |                   | 100                           |

Eine Untersuchung des Desorptionsverhaltens ist in den einschlägigen Normen nicht vorgeschrieben, nach Ansicht des Antragstellers aber sinnvoll und notwendig, da der Personenschutz auch bei variabler Beaufschlagung mit Schadstoff sicher funktionieren muss. Aus der unerwünschten Desorption, über deren tatsächliches Ausmaß bislang keine zuverlässigen Aussagen verfügbar sind, sowie einem unbemerkten Durchbruch durch Übersättigung der Kohlen mit konkurrierenden Substanzen und Wasser, ergibt sich eine reale Exposition der ein Anwender ausgesetzt ist. Ziel muss es sein, neben dem Adsorptionsverhalten insbesondere auch das unerwünschte Desorptionsverhalten von unterschiedlichen Materialien in Kombination mit relevanten Schadstoffen und Schadstoffgemischen unter Realbedingung in Abhängigkeit verschiedener Parameter bewerten zu können. Der einzuhaltende Grenzwert dieser Prüfung (DIN EN 15695-2) liegt bei 10 ppm. Für die praktische Anwendung heißt dies, nicht nur die Einflüsse wie Temperatur und Druck, sondern auch Änderungen der Zuluftkonzentration (ohne Druck oder Temperaturänderung) führen nicht nur zu einer Freisetzung auf einen zuvor bereits vorhandenen Level, sondern auf Grund einer hohen Beladung weit darüber hinaus. Während Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von Reinstoffen und ausgewählten Stoffgemischen den Stand der Technik widerspiegeln, gibt es nur wenige Untersuchungen zur Adsorption multipler Stoffsysteme sowie zu deren unerwünschten Desorption. Ein weiterführendes Ziel ist die Detektion von Filterdurchbrüchen und dem Wiederfreisetzen von Schadstoffen hinter adsorptiven Filtern. Die Untersuchungen dienen maßgeblich der Ermittlung und

<sup>4</sup> [http://www.gesetze-im-internet.de/bimschv\\_39/](http://www.gesetze-im-internet.de/bimschv_39/)

<sup>5</sup> [http://www.euro.who.int/\\_\\_data/assets/pdf\\_file/0005/74732/E71922.pdf](http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0005/74732/E71922.pdf)

<sup>6</sup> VDI 6022 Blatt 3 Raumlufttechnik, Raumluftqualität Beurteilung der Raumluftqualität, Juli 2011

grundlegenden Systematisierung von Einflüssen wie Konzentrationsänderungen in der Zuluft, Änderungen der Umgebungsbedingungen wie Feuchte, Druck, Temperatur, Volumenstromänderungen sowie Strömungsverteilung über dem Querschnitt von Schüttungen auf das Ad- und Desorptionsverhalten. Aus den systematisierten Ergebnissen können Weiterentwicklungen von Adsorbentien und Filtern erfolgen sowie grundlegende Entwicklungen und eine intelligente Kombination von Sensorprinzipien für eine gezielte Überwachung adsorptiver Filtern abgeleitet werden.

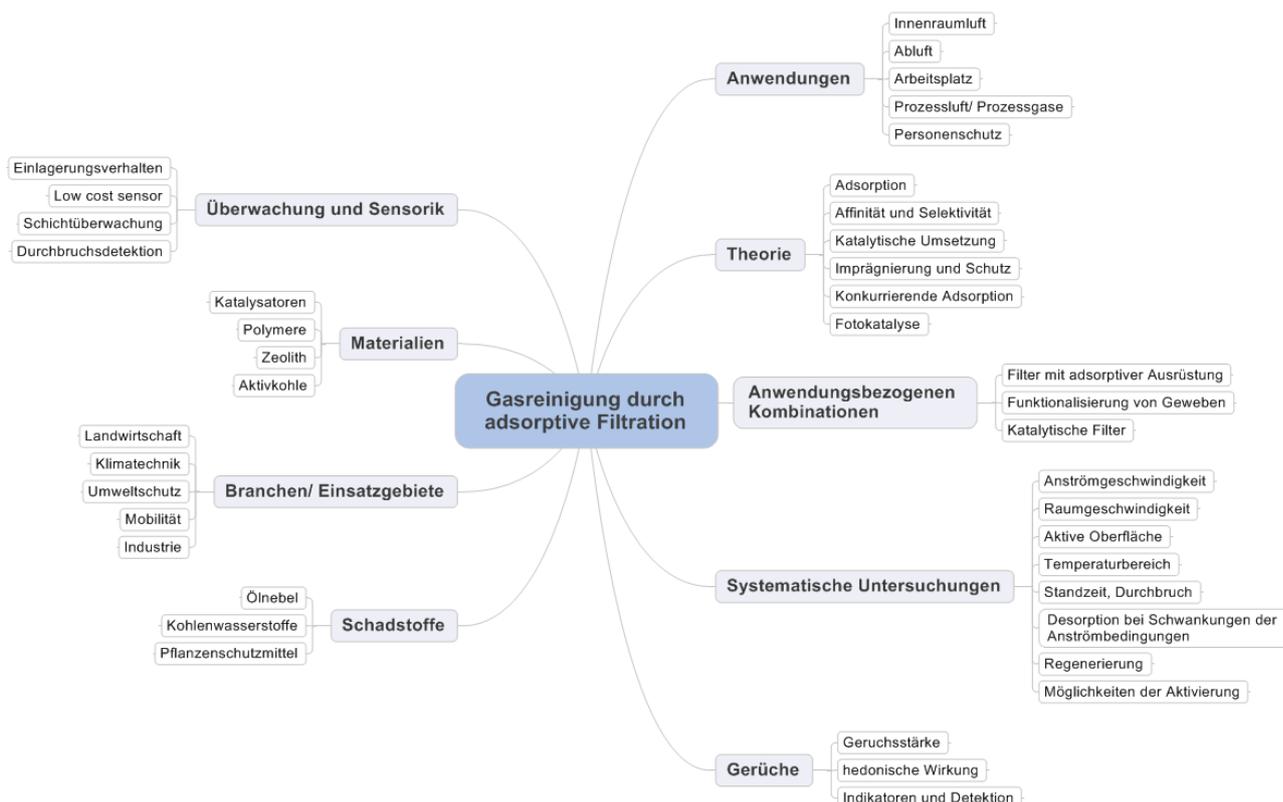


Abbildung 1-1: Einflussgrößen und Zusammenhänge für die adsorptive Filtration

Zielstellung des Vorhabens war gemäß Abbildung 1-1 die Erweiterung der wissenschaftlich-technischen Basis für die sichere und nachhaltige Abtrennung von umweltschädlichen, giftigen und kanzerogenen Substanzen mit den Schwerpunkten der Beurteilung multipler Stoffsysteme und einer kostengünstigen und flexiblen Überwachung der Reingasgehalte an Arbeitsplätzen, Prozessluftströmen, Prozessgasen und allgemein im Innenraumklima. Dies beinhaltet neben Untersuchungen zur Beladung von Adsorbentien zwingend eine systematisierte Datengrundlage über das unerwünschte zeitbezogene Desorptionsverhalten.

Zentrale Forschungsschwerpunkte waren dabei:

1. Koadsorption von hydrophoben Molekülen und Wasser an ausgewählten Adsorbentien
2. Adsorption von hydrophoben Molekülen und Schadgasen an ausgewählten Adsorbentien
3. Untersuchung der praxisrelevanten Rand- und Begleitbedingungen für Applikationen in
  - a. Personenschutz,
  - b. bei raumluftechischen Anlagen sowie
  - c. Transportwesen (Personenbeförderung).
4. Untersuchung der Desorptionsmechanismen in Verbindung mit dem Adsorptionsverhalten multipler Stoffsysteme in einem speziell dafür errichteten Versuchsstand
  - a. zum Einfluss der Parameter Feuchte, Temperatur und Druck auf die Adsorption
  - b. unerwünschte Desorption in Schüttungen adsorptiver Materialien
  - c. Untersuchungen zum Nachweis und zur Lokalisierung der Ad- und Desorptionsvorgänge mittels Temperaturfeldmessungen
  - d. Einfluss von Strömungsverhältnissen auf das unerwünschte Desorptionsverhalten innerhalb der adsorptiven Filterschicht
5. Übertragung der ermittelten Mechanismen auf technische Prozesse zur adsorptiven Filtration sowie deren Optimierung und Überwachung
6. Erstellung einer Systematik zur anwendungsorientierten Auswahl
7. Erarbeitung eines praxisnahen Auswahlsystems für selektive und spezifische Abscheideverfahren
8. Erarbeitung von Grundlagen zur sensorischen Überwachung des Durchbruchverhaltens von Abscheidern
9. Ermittlung von Daten zur Änderung der Gaszusammensetzung in Folge katalytischer Reaktionen in Adsorbentien
10. Erarbeitung von Möglichkeiten zur Kombination oxidativ wirkender Module zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffen in gezielt und sicher detektierbare Komponenten (CO, CO<sub>2</sub>)

Neben den erwarteten Erkenntnissen zur Freisetzung von Schadstoffen von unterschiedlichen Adsorbentien, sollen auch preiswerte, funktionale Überwachungssysteme und spezifische Sensoriken (auch als Kombinationslösung) abgeleitet werden. Die intelligente Verknüpfung von unterschiedlichen Überwachungssystemen wie Temperatur in der Schüttung bzw. deren Differenz zwischen Roh- und Reingas mit der zeitgleichen Detektion von Komponenten im Reingas, z.B. mit preiswerten Halbleitersensoren, stellt eine innovative Kombinationslösung für das Erkennen von Filterdurchbrüchen sowie von unerwünschten Desorptionsvorgängen dar. Derartige Systeme sind derzeit nicht verfügbar.

## 2 Darstellung der erzielten Vorhabensergebnisse

Laut Arbeitsplan (vgl. Abbildung 2-1) waren im Vorhabenszeitraum die Bearbeitung der Arbeitsschritte vorgesehen:

| AP#   | Kurztitel der Arbeitspakete  | Jan  | Feb | März | Apr | Mai | Juni | Juli | Aug | Sept | Okt | Nov | Dez |
|-------|--|------|-----|------|-----|-----|------|------|-----|------|-----|-----|-----|
| 1     | Recherche Ad-/Desorptionsparameter   | X    | X   |      |     |     |      |      |     |      |     |     |     |
| 2     | Auswahl funktioneller Adsorbentien   |      | X   | X    |     |     |      |      |     |      |     |     |     |
| 3     | Verfahrenstechnische Auslegung Adsorptionsversuchsstand  |      | X   | X    |     |     |      |      |     |      |     |     |     |
| 4     | Laboruntersuchungen zum Ad- und Desorptinverhalten von Formaldehyd                               |      | X   | X    |     |     |      |      |     |      |     |     |     |
| 5     | Messmethod k Praxismessungen   | X    | X   | X    |     |     |      |      |     |      |     |     |     |
| 6     | Konzeption und Konstruktion  |      |     |      | X   | X   | X    |      |     |      |     |     |     |
| 7     | Messmethod k systemat. Untersuchung Desorption sowie technische Ausrüstung                       |      |     |      |     | X   | X    | X    |     |      |     |     |     |
| 8     | Praxisuntersuchungen Rand- und Betriebsbedingungen   |      |     |      |     |     |      |      | X   | X    | X   |     |     |
| 9     | Probenanalytik Praxismessungen   | 2016 |     |      |     |     |      |      |     |      | X   | X   |     |
| 10    | Inbetriebnahmemeasurement Desorptionsversuchsstand   | X    |     |      |     |     |      |      |     |      |     |     |     |
| 11    | Methodik und Prüfablauf, Definition anwendungsspezifischen Prüfbedingungen                       |      | X   | X    | X   |     |      |      |     |      |     |     |     |
| 12-14 | Systematische Untersuchungen zu Anwendungsgebieten /Personenschutz/ RLT/ Innenraum               |      |     |      |     | X   | X    | X    | X   | X    | X   |     |     |
| 15    | Untersuchungen zu Alternativadsorbentien   |      |     |      |     |     |      |      |     |      |     | X   | X   |
| 16    | Ableitung Sensorik für Filterüberwachung   |      |     |      |     |     |      |      |     |      | X   | X   |     |
| 17    | Zusammenfassung, Auswertung und Analogienbetrachtung, Abschlussbericht und Öffentlichkeitsarbeit | 2017 |     |      |     |     |      |      |     |      | X   | X   | X   |

Abbildung 2-1: Arbeitsplan des Forschungsvorhabens

Nachfolgend werden die dazu erreichten Ergebnisse dargestellt.

### 2.1 Recherche Ad-/Desorptionsparameter

#### 2.1.1 Adsorption

Die Adsorption gehört neben der Absorption im Sinne der Filtrationstechnik zur Sorption und beschreibt den Vorgang der Aufnahme von Fremdmolekülen durch Feststoffoberflächen. Im Gegensatz dazu wird unter Absorption die Aufnahme gasförmiger Stoffe in einer Flüssigkeit verstanden. Bei der Adsorption werden Partikel/Teilchen aus der fluiden Phase an eine Festkörperoberfläche angelagert. Da Teilchen an der Oberfläche einer Substanz oft über nicht gesättigte Valenzen verfügen, gehen diese eine Bindung mit der Festkörperfläche ein. Die Teilchen werden dabei nicht aus der Fluidphase in den Festkörper aufgenommen. Die zu adsorbierende Substanz bezeichnet man als Adsorptiv oder im adsorbierten Zustand als Adsorbat. Die adsorbierende Substanz wird Adsorbens genannt. Man unterscheidet zwischen Physisorption und Chemisorption.

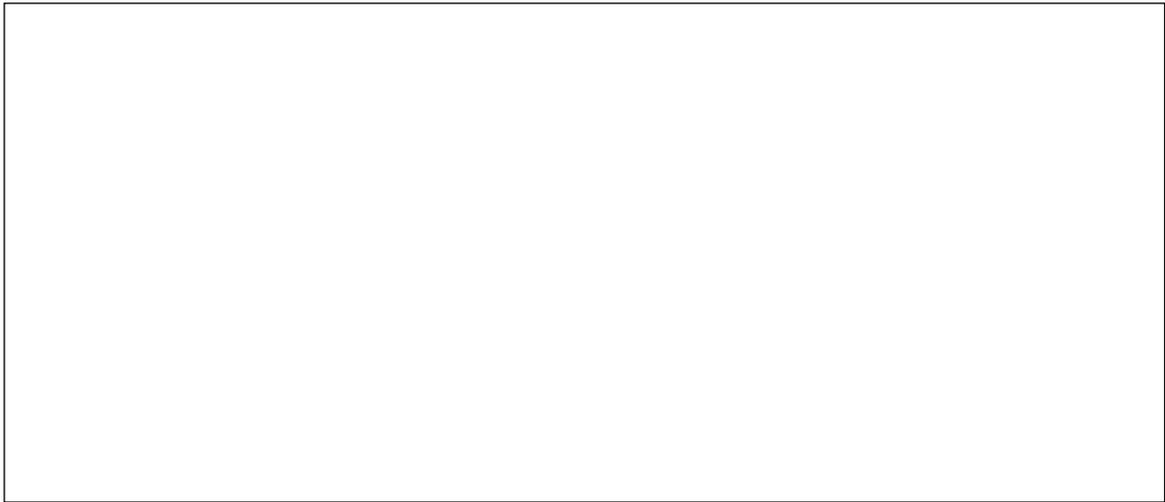


Abbildung 2-2: Darstellung der Grundbegriffe der Adsorption [nach (Siwaily u. a. 2006)]

### **Physisorption:**

Bei der Physisorption wird das Adsorbat durch physikalische Kräfte gebunden. Die Kräfte (z.B. Van-der-Waals-Kräfte) verändern die Orbitalstrukturen nicht, sondern können nur zu kleinen Strukturveränderungen durch Relaxion führen. Die physikalischen Kräfte sind nicht sehr stark, wodurch auch die Bindungsenergie zwischen Adsorbat und Adsorbens nicht sehr groß ist. Die Physisorption ist prinzipiell vollständig reversibel, da weder die Struktur des Adsorbens noch die des Adsorbats verändert wird. Grundsätzlich können alle Feststoffe Gase unterhalb ihrer kritischen Temperatur durch Physisorption adsorbieren. Die Physisorption geschieht schon bei niedrigen Temperaturen, da kaum Aktivierungsenergie aufgebracht werden muss.

### **Chemisorption:**

Bei der Chemisorption ist die Bindung zwischen Adsorbat und Adsorbens stärker als bei der Physisorption. Es handelt sich um eine chemische Bindung. Dadurch werden Adsorbat und/oder Adsorbens chemisch verändert. Aufgrund der chemischen Veränderung ist die Chemisorption nicht unbedingt reversibel und es muss eine Aktivierungsenergie aufgebracht werden. Chemisorptionen finden häufig bei hohen Temperaturen statt. Die Bindungsenergien liegen ca. zehnmal so hoch wie bei der Physisorption. Vor der Chemisorption werden die Adsorptivteilchen zuerst bei großen Abständen physisorbiert und erst bei geringerer Entfernung von der Oberfläche chemisorbiert. Der Übergang zwischen Physisorption und Chemisorption ist damit fließend (VDI 3928 2017). Wie stark die Adsorptiv-Moleküle adsorbiert werden, hängt auch von der Oberflächenstruktur des Adsorbens ab (Täffner 2011).

Im Bereich der Erforschung kontinuierlicher Gasreinigung mit SILP (supported ionic liquid phase)-Materialien arbeitet die Forschungsgruppe um Prof. Wasserscheid von der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg. Ziel der Forschung ist es speziell die Leistungsfähigkeit der SILP-Materialien, welche aus einem porösen Festkörper, der mit einem dünnen Film ionischer Flüssigkeit überzogen ist, in der adsorptiven Gasreinigung zu bewerten. Auf

Grund der theoretisch vielseitigen Möglichkeiten aus ionischem Film und Trägermaterial können die Materialien für die kontinuierliche Reinigung von  $\text{SO}_2$ -Emissionen, zur  $\text{CO}_2$ -Speicherung, zur Abtrennung von  $\text{NH}_3$  oder auch für die Quecksilberabtrennung eingesetzt werden. Allerdings stellen diese Erkenntnisse erste Forschungsergebnisse dar und bedürfen der Übertragung. Des Weiteren werden keine Aussagen zu wirtschaftlichen Aspekten, Standzeitung oder max. Anzahl von Regenerierungszyklen sowie dem Einfluss unterschiedlicher Schadgase auf die Adsorptionsfähigkeit getroffen (Klefer u. a. 2014).

Forschungen zum adsorptiven Verhalten von porösen metallorganischen Koordinationspolymeren gegenüber Gasbestandteilen werden unter anderem an der TU Dresden von Prof. Kaskel durchgeführt. Hier wurden auch neue Analysenmethoden etabliert. Daher wurde im Rahmen des Vorhabens ein Unterauftrag an den Lehrstuhl von Prof. Kaskel vergeben.

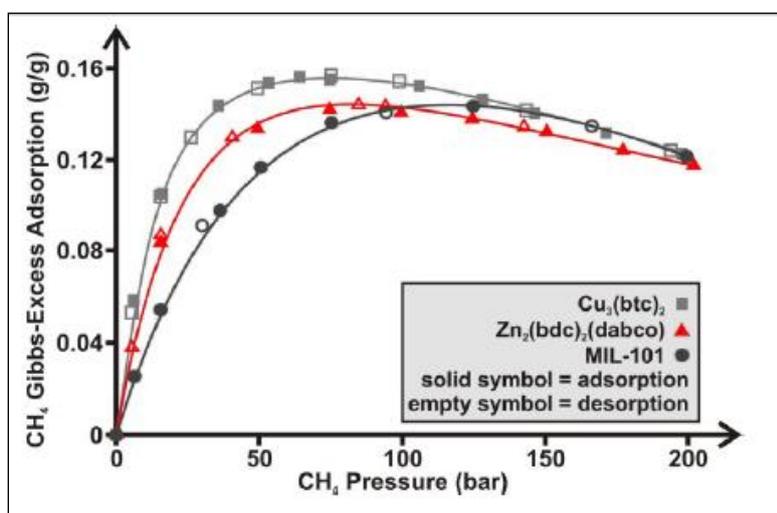


Abbildung 2-3: Ad- und Desorptionsisothermen von  $\text{CH}_4$  an drei verschiedenen MOF-Materialien bei 303 K (Senkovska & Kaskel 2008)

In (Fickinger u. a. 2014) werden die systematischen Untersuchungen zur Auswirkung des Aktivierungsgrades von Aktivkohlefasern auf Lösungsmittel und Lösungsmittel/Wasser-Gemischisothermen vorgestellt. Dabei werden die Messung der Adsorptionsisothermen der Lösungsmittel Toluol und n-Pentan sowie n-Pentan/Wasser Gemischen in Abhängigkeit des Aktivierungsgrades, aber auch andere Methoden zur Charakterisierung (Messung und Berechnung der Maximalbeladung aus den Isothermenmessungen der reinen Lösemittel als Funktion der Temperatur) erläutert.

Weitere Forschungen zur Koadsorption von Kraftstoffdämpfen (Untersuchungen mit n-Butan, n-Pentan, n-Hexan) an feuchten Aktivkohlefiltern sind von (Göbel u. a. 2014) beschrieben. Inhalt der Forschung lag in der Betrachtung, in wie weit im langjährigen Betrieb Wasser auf einem Aktivkohlefilter kumuliert und so die Beladepkapazität und Funktionsfähigkeit beeinträchtigt wird. Dazu wurden unter anderem die Kosorptionsgleichgewichte von Wasser und n-Pentan auf Aktivkohle ermittelt. Im Ergebnis konnte gezeigt werden, dass die Gemischbeladungen nur wenig von den Summen der Reinstoffbeladungen beider Komponenten abweichen.

Grundlegende Untersuchung zu Wasserdampf- und n-Butanadsorption an Aktivkohle, dessen Mechanismus, Gleichgewicht und Dynamik der Einkomponenten- und der Koadsorption sind in (Neitsch 2007) enthalten.

Am Institut für Energie und Umwelttechnik e.V., Duisburg laufen gemeinsam mit der Universität Duisburg-Essen und dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr aktuelle Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}$  an modifizierter Aktivkohle. Die Zielparame-ter diese Forschung liegen im Bereich der Abscheidung von geringen bis sehr geringen Konzentrationen dieser Stickoxide aus dem Luftstrom. Diese Anwendung zielt auf die KFZ-Innenraumfilterentwicklung. Dabei werden Aktivkohlen mit nanoskaligen Metalloxi- d-katalysatoren infiltri-ert um die katalytische Reduktion von  $\text{NO}/\text{NO}_x$  zu  $\text{N}_2$  zu forcieren. Die ge- wählten Prüfbedingungen von  $23\text{ }^\circ\text{C}$  und  $50\%$  rel. Feuchte liegen in einem vergleichbaren Bereich zum geplanten Vorhaben jedoch wird für die Untersuchungen eine sehr geringe Pro- benmengen von lediglich  $2\text{ g}$  einer sehr dünnen Schüttung und einer Anströmgeschwindigkeit von  $0,2\text{ m/s}$  gearbeitet. Ein weiterer Forschungsschwerpunkt liegt in den Untersuchungen zur Adsorption von Geruchsstoffen aus der Luft. Da auf diesem Gebiet immer nur wenige Daten zur Adsorption vorliegen, werden an der Universität Duisburg-Essen Adsorptionsgleichge- wichte und –kinetiken von typischen Verbindungen (Aldehyde, Amine,..) auf Aktivkohlen und periodisch mesoporösen Organosilicas im Spurenbereich untersucht. Zur Ermittlung der Ad- sorptionsgleichgewichte wird eine geringe Menge ( $\sim 25\text{ mg}$ ) Adsorptionsmittel mit reinem Stick- stoff nach Herstellerangaben konditioniert und anschließend die zu adsorbierende Substanz in reinem Stickstoff über das Adsorptionsmittel geleitet. Mit einer Kombination aus Magnet- schwebewaage und GC-MS erfolgt die Ermittlung des Verlaufes der Sorption sowie der Ad- sorptionsisotherme.

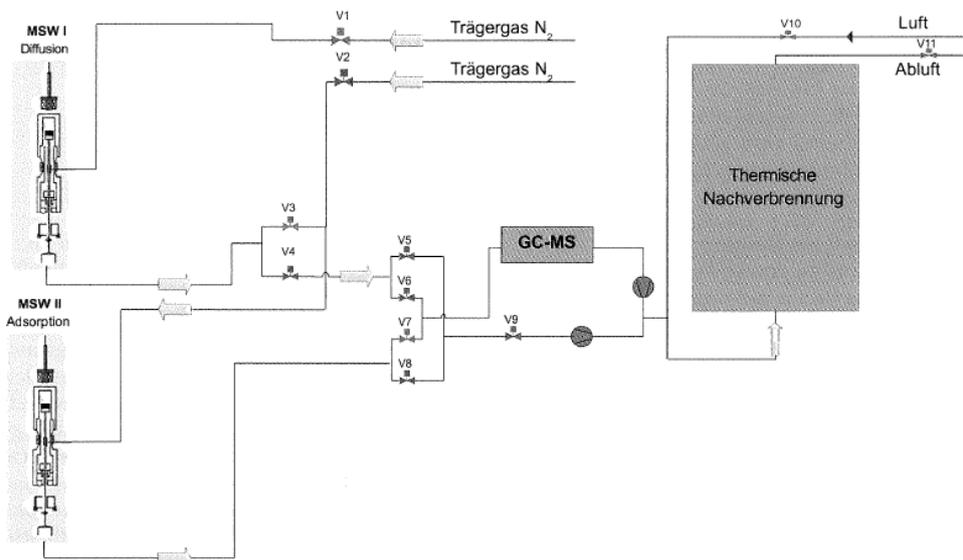


Abbildung 2-4: Fließbild der Versuchsanlage. MSW: Magnetschwebewaage

### 2.1.2 Desorption

Mit den Prozessen der Adsorption gehen immer auch desorptive Vorgänge einher, welche entweder zur Regenerierung induziert werden oder auf Grund von Prozessparameteren unerwünscht stattfinden. Die Geschwindigkeit der Adsorption nimmt mit der Besetzung der freien Plätze ab, bis sich ein konstantes Adsorptionsgleichgewicht einstellt. Ist dieses erreicht, werden genauso viele Teile adsorbiert wie gleichzeitig auch wieder desorbiert werden. Während sich die temperatur- und druckabhängigen Zusammenhänge der Adsorption empirisch durch Adsorptionsversuche an ungeladenen Adsorptionsmitteln wiedergeben lassen, ergibt die Desorption oft abweichende Kurvenverläufe (Schwister & Leven 2014). Die Desorption ist ein endothermer Vorgang. Sie wird durch Druckabsenkung (PSA), Temperaturerhöhung (TSA) und Verdrängung (CSA) begünstigt.

Die Verfahren der Temperaturwechseldesorption können dabei weiter in die klassischen –Prozesse wie Wasserdampf- und Inertgasdesorption und elektrothermische Prozesse wie Mikrowellen- und Induktionsdesorption unterteilt werden. Bei der Auslegung von adsorptiven Filtern sind verschiedene Aspekte gleichzeitig zu berücksichtigen. Zum einen müssen die Eigenschaften des eingesetzten Adsorbens mit Informationen über die Porosität ( $\epsilon_s$ ,  $\epsilon_k$ ) und die Partikelgröße ( $d_k$ ) vorhanden sein, zum anderen ist die Ermittlung und Festlegung von Gasgeschwindigkeit ein ebenso wichtiger Bestandteil der Betrachtungen.

Der Vorgang der Desorption verläuft grundlegend in 5 Schritten:

1. Zufuhr der Desorptionsenergie
2. Zufuhr der Desorptionsenergie an die aktiven Zentren
3. Desorption an die innere Oberfläche
4. Stofftransport in den Poren
5. Stofftransport am Rand des Adsorbens und Abtransport

Das Gleichgewicht zwischen Gasphase und Adsorbat stellt sich dabei innerhalb einer Zeitspanne von  $10^{-10}$  bis  $10^{-5}$  Sekunden ein. Auf Grund der Zeit zum Erreichen des Gleichgewichtes sind der Stoffübergang, der Stofftransport in den Poren sowie die Wärmetransportprozesse die geschwindigkeitsbestimmenden Aspekte der Desorption (Dingreiter 2001).

Neben den oben aufgeführten Mechanismen können auch optische (Photonen), akustische (Ultraschall), elektrische Vorgänge oder der Beschuss mit schnellen Ionen (ionenstimuliert) eine Desorption begünstigen. Je nach Mechanismus kann entsprechend die Desorptionsrate berechnet werden:

Die thermische Desorptionsrate von der Oberfläche hängt dabei ab von der Anzahl  $n$  der adsorbierten oder absorbierten Teilchen/Moleküle, der Temperatur  $T$  und der Desorptionsenergie  $E_D$  (auch Bindungsenergie) ab:

$$R_D = n^m k_D^0 \exp\left(\frac{-E_D}{k_B T}\right) \quad (1)$$

$k_D^0$  ... Oszillationsfrequenz

$k_B$  ... Boltzmann-Konstante

m ... Desorptionsordnung (m=0: Desorption von einer Multilage; m=1: Desorption von Atomen; m=2: Desorption von zwei-atomigen Molekülen; etc.)

Die ionenstimulierte Desorptionsrate kann nach folgender Funktion beschrieben werden:

$$R_D = f \left( \frac{\Delta E}{\Delta x} \right)^2 \max \left( \frac{d}{\cos(\theta)}, \lambda \right) \quad (2)$$

$\lambda$  ... Eindringtiefe der Ionen in das Material

$\Delta E / \Delta x$  ... elektronische Energieverlust pro Eindringtiefe

$\theta$  ... Einfallswinkel

d ... empirisch bestimmte Konstante

Desorptionsraten der ionenstimulierten Desorption liegen im Bereich von 1 (senkrechter Einfall, niedrige Energien der einfallenden Ionen) bis ca. 25.000 (streifender Einfall, Energien im Bereich einiger MeV/u der einfallenden Ionen). Weiterführende Berechnungsgrundlagen, welche den Zusammenhang von Anströmgeschwindigkeit, Druck und/oder Konzentration im Gasstrom auf das Desorptionsverhalten bzw. die zu erwartenden Desorptionsraten widerspiegeln, und insbesondere für die Abschätzung unerwünschter Desorptionsvorgänge von Bedeutung wären, sind in der Fachliteratur nicht verfügbar.

Abweichend zu den Verfahren und Untersuchungen von Adsorbentien und adsorptiven Prozessen, gibt es zur Untersuchung der Desorptionsprozesse nur sehr wenige Forschungsarbeiten. Die verfügbare Literatur beschäftigt sich dabei maßgeblich mit Verfahren, welche entweder der Lösemittelrückgewinnung und/oder der Regenerierung von kostenintensiven Adsorbentien dienen.

Die Arbeit (Siwaily u. a. 2006) behandelt dazu Aspekte des spezifischen Stoffverhaltens bei der Ad-/Desorption von VOC's durch nanoporöse Feststoffe und Fragen von Reinheit und Selektivität sowie differentielle Aussagen bzgl. der Adsorptionswärme, des gekoppelten Wärme- und Stoffaustausches zwischen den Phasen und des thermodynamischen Gleichgewichtes. Dabei wird jedoch, wie in den meisten diesbezüglichen Veröffentlichung, ausschließlich auf die Vorgänge zur induzierten Desorption durch Druck- und Temperaturänderung eingegangen und die Mechanismen der diffusen bzw. unerwünschten Vorgänge nicht weiter betrachtet. Zur Ad- und Desorption von Geruchsstoffen finden sich nahezu keinerlei Veröffentlichungen, welche die hier beschriebenen Inhalte tangieren.

Die simultanen Vorgänge der Ad- und Desorption von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid an mit Magnesiumoxid imprägniertem Aktivkoks wurden im Rahmen einer Dissertation an der TU-Darmstadt untersucht (Ernst & Luft 2004). Dabei wurde ermittelt, dass jeder der beide Schadstoffe ein früheres Einsetzen des Durchbruches begünstigt. Beim Einsatz unbehandelter Aktivkohlen führte die Bildung von Schwefelsäure zu einer vollständigen Desorption des bereits adsorbierten HCl's. Des Weiteren liefert die Arbeit Erkenntnisse zu den unterschiedlichen Desorptionstemperaturen von HCl und Schwefelsäure sowie entsprechende technische Ansätze zur Nutzung dieser für die Regeneration von Adsorbentien bei gleichzeitiger Rückgewinnung von Salz- und Schwefelsäure.

Untersuchungen zu Vorgängen der Desorption mittels Mikrowellen erfolgten unter anderem

am Lehrstuhl für Anlagentechnik des Fachbereiches Chemietechnik der Universität Dortmund (Bathen 1998). Dabei zielten die Untersuchungen auf die Analyse und Nutzung der Desorption durch Mikrowellenenergie für die industrielle Lösemittelrückgewinnung.

Aufbauend auf der Modellierung von Desorptionsprozessen konnten an Hand von Untersuchungen die folgenden Mechanismen identifiziert werden:

1. Mikrowellen-selektive Desorption,
2. Mikrowellen-thermische Desorption und
3. Mikrowellen-induzierte Katalyse.

Die technische Anwendung dieses Verfahrens wurde an Hand eines Mikrowellen-Thermodesorbors umgesetzt, welcher es ermöglicht, Komponenten auf einem Adsorptionsröhrchen zu sammeln und thermisch in eine Kapillarsäule zu desorbieren.

Untersuchungen zu Mechanismen bei der Mikrowellendesorption bei Mehrkomponenten-gemischen (VOC's) an unterschiedlichen Adsorbentien sind in (Reu's & Bathen 2001) enthalten. Weitere Untersuchungen zur Desorption durch Mikrowellen werden in erläutert.

Grundlage und Anwendungsgebiete zur Mikrowellendesorption von SO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> von Aktivkohlen werden in (Dingreiter 2001) erläutert. Ziel dieser Forschungsarbeit ist die Überprüfung der Machbarkeit zur Regenerierung von SO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> beladenen Aktivkohlen aus der Rauchgasreinigung von Kraftwerksanlagen. Es konnte nachgewiesen werden, dass bei Einsatz von Mikrowellen aus den Schadgasen elementarer Schwefel und N<sub>2</sub> gebildet werden kann und die Beladungskapazität nahezu verdoppelt wird.

Tangierend befasst sich die Abteilung Maschinenbau und Verfahrenstechnik der Universität Duisburg-Hessen im Rahmen ihrer Forschungsarbeiten zur Thematik der dynamischen Adsorption an KfZ-Innenraumfiltern mit der Desorption. Die im Forschungsvorhaben (Zhang u. a. 2006) durchgeführten Desorptionsversuche wurden für von Butan, Toluol, Wasser und SO<sub>2</sub> bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Ziel war hierbei u.a. die Darstellung der Komplexität der Vorgänge für eine mögliche Regenerierung. Des Weiteren befasst sich die Dissertation (Sager o. J.) mit der Durchführung von Durchbruchtests an KfZ-Innenraumfiltern. Diesbezüglich wird darauf verwiesen, dass „...bei der Aufnahme von Durchbruchkurven von n-Butan, Toluol und SO<sub>2</sub> im Neuzustand eines Kfz-Innenraumfilters und nach 30.000 km Fahrleistung keine nennenswerte Einschränkung der Filterleistung zu verzeichnen ist. Das lässt den Schluss zu, dass es zu Desorptionen gekommen ist. (...) Der Fahrzeuginsasse wird dann zwar nicht komplett vor Schadgasen geschützt, er hat aber das subjektive Gefühl, dass der Filter wirkt (...).“

## 2.2 Auswahl funktioneller Adsorbentien

Poröse Kohlenstoffmaterialien (Aktivkohlen) eignen sich für den Einsatz in Luftfiltern. Aktuell von besonderem Interesse ist der Einsatz in Landmaschinen, um im Innenraum der Fahrzeuge die Belastung mit toxischen Substanzen (Pestizide, Insektizide) zu minimieren.

Hierzu werden Hochleistungsaktivkohlen benötigt, welche sich durch geringe Wasseraufnahme, geeignete Porengröße und hohe spezifische Oberfläche auszeichnen. Zur Filterauslegung werden Adsorptionsisothermen benötigt, welche Aussagen über Porengrößenverteilung, Hydrophobizität und die Aufnahme toxischer Moleküle ermöglichen. Folgende Proben ausgewählt:

Davon wurden 77-K-Stickstoffisothermen gemessen und ausgewertet:

- [REDACTED] XAD
- [REDACTED] CCM 80 FG
- [REDACTED] CCP 90
- [REDACTED] MB 6
- [REDACTED] K 42
- [REDACTED] K 43
- [REDACTED] K 43J
- [REDACTED] 1000
- [REDACTED] 3000
- [REDACTED] P800

Die Details der Messungen sind den beigefügten Analysenreports zu entnehmen.

Tabelle 2: aus den 77-K-N<sub>2</sub>-Isothermen ermittelte Porositätsdaten der einzelnen Proben. Spez. Of. = spezifische Oberfläche bestimmt nach Multi-Point-BET, nach dem Kriterium einer positiven BET-C-Konstante ausgewählter Wertebereich. V<sub>p</sub> gesamt = bei p/p<sub>0</sub> = 0,9 bestimmtes Porenvolumen. V<sub>p</sub> mikro = Volumen der Poren < 20 Å anteilig an Gesamtporenvolumen.

| Probe                | Spez. Of.<br>m <sup>2</sup> /g | V <sub>p</sub> gesamt<br>cm <sup>3</sup> /g | V <sub>p</sub> mikro<br>% |
|----------------------|--------------------------------|---|---------------------------|
| [REDACTED] XAD       | 1259                           | 0,72  | 76                        |
| [REDACTED] CCM 80 FG | 1237                           | 0,56  | 90                        |
| [REDACTED] CCP 90    | 1084                           | 0,47  | 95                        |
| [REDACTED] MB 6      | 899                            | 0,48  | 78                        |
| [REDACTED] K 42      | 1308                           | 0,71  | 81                        |
| [REDACTED] K 43      | 899                            | 0,40  | 93                        |
| [REDACTED] K 43J     | 858                            | 0,40  | 91                        |
| [REDACTED] 1000      | 314                            | 0,17  | 81                        |
| [REDACTED] 3000      | 413                            | 0,28  | 58                        |
| [REDACTED] P800      | 890                            | 0,48  | 80                        |

Tabelle 2 zeigt eine Zusammenfassung der aus den Isothermen bestimmten Porositätsdaten. Demnach wiesen die Proben [REDACTED] XAD, [REDACTED] CCM 80 FG und [REDACTED] K 42 mit spezifischen Oberflächen > 1200 m<sup>2</sup>/g die höchsten spezifischen Oberflächen auf. Die Probe [REDACTED] CCP 90 zeigt mit 95 % am Gesamtporenvolumen den höchsten Anteil an Mikroporen. Der höchste Anteil an

Mesoporen mit 42 % am Gesamtporenvolumen wird von Probe ■■■■■ 3000 erreicht, allerdings anteilig an einem Gesamtporenvolumen von nur 0,28 cm<sup>3</sup>/g, was einem Absolutwert von nur 0,12 cm<sup>3</sup>/g entspricht. Das am besten ausgewogene Verhältnis von Mikroporen zu Mesoporen weist Probe ■■■■■ XAD auf, hier beträgt das Mikroporenvolumen 0,55 cm<sup>3</sup>/g und das Volumen der Mesoporen 0,17 cm<sup>3</sup>/g.

### 2.3 Verfahrenstechnische Auslegung Adsorptionsversuchsstand

Tabelle 3: Zielparameter Forschungsvorhaben

| Zielparameter                       |  |                                   |
|-------------------------------------|--|-----------------------------------|
| Versuchsstand und Prüfbedingungen   | Temperatur   | Regelbereich 15-40 °C             |
|                                     | Feuchte  | Regelbereich 20-80 % rel. Feuchte |
|                                     | Druck  | Bis 30 hPa unter Luftdruck        |
|                                     | Anströmgeschwindigkeit   | 0,02 – 2 m/s                      |
| Adsorbentien                        | praxisrelevante Adsorbentien   |                                   |
| Beladungsmedien                     | typische Prüfstoffe, reale Abluftkontaminationen<br><br>multiple praxisrelevante Stoffsysteme (Kühlschmierstoffe, Pflanzenschutzmittel, anorganische Gase)   |                                   |
| Kombinationsmöglichkeiten           | verschiedene Adsorbentien  |                                   |
| Betriebsweise                       | kontinuierlich   |                                   |
| Detektion des Desorptionsverhaltens | Gesamt-C Bestimmung mittels FID (eignungsgeprüftes Gerät ist Bestandteil der wissenschaftlich-technischen Ausstattung), Probenahme der Ab- und Zuluft und weiterführende Analytik auf dosierte Komponenten im chemischen Labor des ILK. Zur sicheren Analytik werden die Proben aus Roh- und Reingas in einem gasdicht verschlossenem Probengefäß auf eine spezifisch voreingestellte Temperatur erhitzt und die in die Gasphase diffundierenden flüchtigen Substanzen in einen GC oder GCMS injiziert. Der speziell für diese Aufgabe im Rahmen des Forschungsvorhabens zu beschaffende HS-20Trap der Firma Shimadzu ermöglicht dabei die Analyse flüchtiger Substanzen wie VOCs (volatile organic compounds) mit hoher Empfindlichkeit, um genaue qualitative und quantitative Ergebnisse für eine Vielzahl von Zielkomponenten zu erhalten. |                                   |

Für die Untersuchungen war ein Gesamtsystem bestehend aus Dosier- und Probenahmeequipment

inkl. der Analysetechnologie der Roh- und Reingasseite zu errichten. Des Weiteren waren der Versuchsaufbau und die Methode derart zu konzipieren, dass sowohl eine kombinierte Adsorption (unterschiedliche Adsorbentien) als auch das unerwünschte Desorptionsverhalten bewertet werden kann. In Abbildung 2-5 ist der Versuchsaufbau schematisch dargestellt.

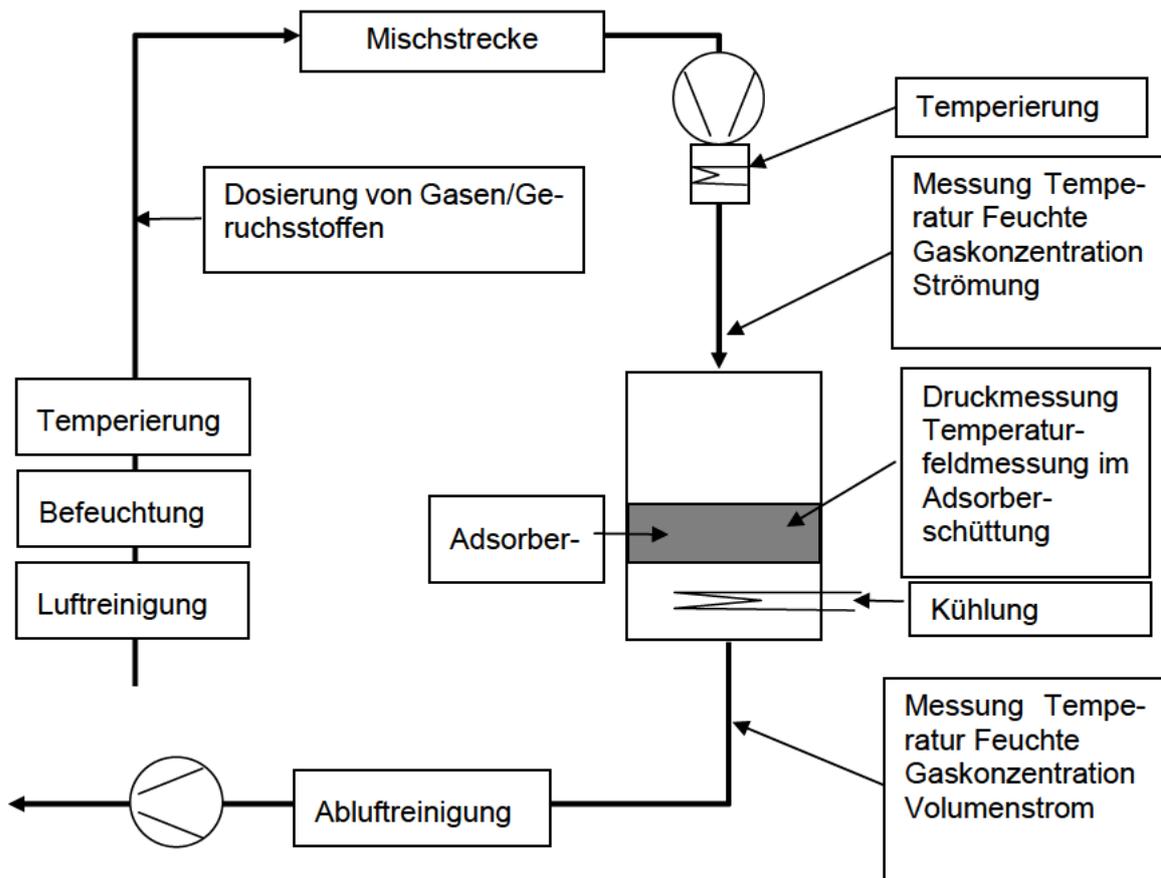


Abbildung 2-5: Schematische Darstellung des Laborversuchsstandes

## 2.4 Laboruntersuchungen zum Ad- und Desorptinverhalten von Formaldehyd

Es wurden Durchbruchmessungen bei 10 ppm Formaldehyd in Stickstoff bei 70 % relativer Feuchte aufgenommen, Details sind dem beigefügten Analysereport zu entnehmen. Trotz der für den Detektor grenzwertig niedrigen Konzentration und dem damit verbundenen hohen Rauschpegel zeichnet sich ein deutlicher Trend ab. Amberlite XAD schneidet bei der Adsorption von Formaldehyd unter den gegebenen Bedingungen am schlechtesten ab, während Carbopal CCP 90 auch hier den anderen Adsorbentien überlegen ist.

| Probe         | Kapazität bei 10 ppm und 70 % rel. Feuchte<br>mg/g |
|---------------|--|
| ██████ XAD    | 0,57   |
| ██████ CCP 90 | 2,07   |
| ██████ K 42   | 1,60   |
| ██████ P800   | 1,24   |

Insgesamt ist die erreichte Kapazität von nur etwa 2 mg/g im Vergleich zu den Kapazitäten für Cyclohexan oder Butan sehr niedrig und die Verwendung reiner Physisorption für die Filtration von Formaldehyd im Spurenbereich sehr in Frage zu stellen.

## 2.5 Messmethodik Praxismessungen

Im Arbeitspaket 5 wurde ein Versuchskonzept erstellt, welches die vielfältigen Praxis- Anwendungen einschließt. Für die Messung der VOC- Konzentration ist die DIN EN ISO 16000-6 anzuwenden. Andere Verfahren, beispielsweise mit Halbleiter- Sensoren sind zu unspezifisch und können nur Hinweise auf Schadstoff- Quellen im Raum geben, sind aber für eine genaue Bilanzierung ungeeignet. Die Probenahme erfolgt dazu vor Ort mittels TENAX<sup>TM</sup>- Röhrchen (vgl. Abbildung 2-6), welche anschließend im Labor ausgewertet werden können. Die VOC werden dabei auf der festen Phase adsorbiert. Die Analyse auf TVOC erfolgte im Anschluss im Labor des ILK Dresden GC-MS-Analyse in Anlehnung an die DIN ISO 16000-6.

Zur GC-Analyse wurde ein Gaschromatograph Agilent 7890A mit Thermodesorption (TDS), Kaltaufgabesystem (KAS) und massensensitivem Detektor MSD 5975C eingesetzt. Zur Trennung kam eine 30 m-Kapillarsäule ZB 1 HAT Inferno von Zebron zur Anwendung. Das Absorptionsröhrchen wurde direkt in die TDS eingesetzt. Folgendes Temperaturprogramm kam zur Anwendung: 0,5 min 20 °C; dann 60 K /min auf 250 °C; 3 min 250 °C. Die Komponenten wurden während der thermischen Desorption in das KAS überführt und bei -120 ° aufkonzentriert. Temperaturprogramm KAS: initial -120 °C; 12 K/s auf 250 °C; 5 min 250 °C Temperaturprogramm GC: 2 min 35 °C; dann 20 K/min auf 240 °C; 10 min 240 °C. Kalibriert wurde mit einem Gemisch aus Toluol, Hexan und Hexadecan gelöst in Methanol. Die Angaben der Messergebnisse erfolgen dann als „Toluol-Äquivalente“, indem die Gesamtfläche der Chromatogramme zwischen Hexan und Hexadecan auf das analytische Fenster des Toluols bezogen wird.

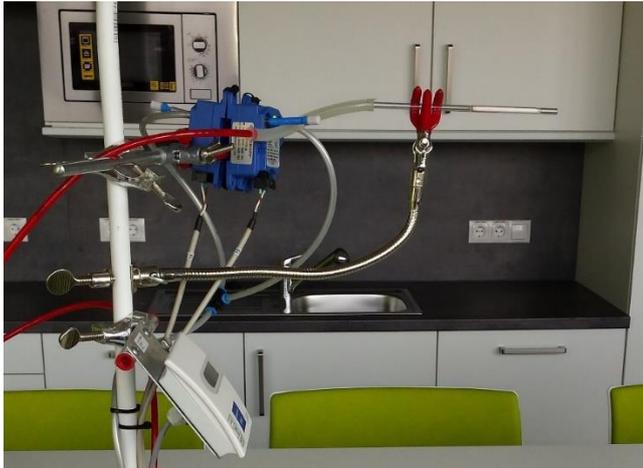


Abbildung 2-6: Messaufbau für die VOC- Probenahme mit Erfassung der Raumluft- Parameter  
 Die Versuchskonzeption geht zunächst von einer Untersuchung der Konzentration aus. Im Anschluss erfolgt die Untersuchung der Abhängigkeit von den Gasparametern (Feuchte, Temperatur etc.). Die Versuchsreihen sind jeweils für eine Laufzeit von 8 Stunden vorgesehen. Das Versuchskonzept wird über die Vorhabenslaufzeit weiter untersetzt und überwacht. Die Grundlagen für die weitere erfolgreiche Bearbeitung des Themas wurden geschaffen.

## 2.6 Konzeption und Konstruktion

Für die systematischen Untersuchungen von pulverförmigen und granulierten Adsorbentien erfolgt die konzeptionelle und konstruktive Integration in die bestehende Anlagentechnik. Wesentliche Aspekte waren dabei die technische Realisierung verschiedenen Schütthöhen und Anströmbedingungen der Sorptionsmittel, Verweilzeiten sowie die Einstellung von Randparametern Druck, Temperatur und Feuchte.

Die Arbeiten betreffen dabei:

- Automatische Ansteuerung und Versuchsdurchführung (Triggerung von Messtechnik und Nebenaggregaten)
- Konzeption von Messstrecken für die vielfältigen Ein- und Ausgänge zur Probenahme,
- Konzeptionelle Integration von Druck- und Temperaturregeltechnik
- Umbau der variable Dosierung von Gasen, Partikeln und Aerosolen usw.
- Integration einer Messung der Roh- und Reingaskonzentration.

Das Arbeitspaket wurde erfolgreich bearbeitet und abgeschlossen.

## 2.7 Messmethodik systematische Untersuchung Desorption sowie technische Ausrüstung

### 2.7.1 Sorptionsversuchsstand

Das in diesem Experiment verwendete Prüfzustand ist Kfz-Innenraumfilter-Prüfstand(Gasadsorption)--PAF112. Dieser Prüfstand dient der Quantifizierung von Adsorptionskapazitäten und Desorptionsverhalten. Dieser Prüfstand ist eine in der Filterindustrie bereits erfolgreich eingeführte Prüfeinrichtung, welche durch geeignete Modifikationen auch für die Bewertung von Kabinenfiltern von landwirtschaftlichen Fahrzeugen genutzt werden kann. Die Realisierung und Testdurchführung des Adsorptionsprüfstandes PAF 112 entspricht dem festgelegten Inhalt der Normen EN DIN 71460-2 und ISO 11155-2(vgl.

Abbildung 2-7).

Der Testkanal ist aus Edelstahl. Außerdem sind alle weiteren gasführenden Rohrleitungen aus Edelstahl. Unterschiedlich gestaltete Filterelemente werden durch den Filteradapter in den Testkanal gelegt. Das Einlegen bzw. die Entnahme des Filteradapters erfolgt über eine Klappe, die in den Prüfkanal integriert wurde. Sie besitzt ein Sichtfenster, um eine visuelle Kontrolle zu ermöglichen. Für die Dosierung von Gasen aus Druckgasbehältern werden Mass-Flow-Controller eingesetzt. Für Testsubstanzen in flüssiger Form wird eine neuartige Verdampfungsdosiereinheit verwendet. Beide Dosierungsarten erlauben eine physikalisch bestimmte Dosierung von Gasmengen. Ein Abluftsystem wird für die Gasabsorption während des Filterwechsels verwendet. Für die Prüfung von adsorptiven Filtern müssen die entsprechenden Gasmessgeräte an die Prüfstandsteuerung korrekt an der Sonde angeschlossen sein. Die Prüfbedingungen (Volumenstrom, Temperatur, relative Feuchte) wurden über spezielle Sensoren erfasst. Die Hauptkomponenten des Prüfstands sind Prüfkanal mit Gestell, Gasdosiersystem, Entlüftungssystem, Volumenstromeinheit, Gasanalysatoren, Sensoren, Prüfstands-Steuerungssoftware PAFWin. Die Bestandteile des Prüfablaufs sind Differenzdruckprüfung, Adsorptionsprüfungen nach DIN 71460-2, Adsorptions-/Desorptionsuntersuchungen, Nutzerdefinierte Testprozeduren.

Durch

Abbildung 2-7 wurde schematische Darstellung der Hauptkomponenten des PAF112 gezeigt. Mit Hilfe der manuellen Steuerung können die Prüfparameter und Prüfungsablauf frei innerhalb der Spezifikation der Prüfstandskomponenten gewählt werden. Kurze Zusammenfassung von diesen Prozess: Prüfluftreinigung (HEPA-Filter+ Aktivfilter)→ Prüfluftkonditionierung(durch Klimaanlage, Luftfeuchte oder Heizung usw.)→ Dosierung Prüfkomponenten→ Testfilter→ Abluftreinigung(direkte Ableitung der Prüfstoffe)→ Volumenstromeinheit. Die Steuerung und Datenerfassung(Messtechnik) wurde gleichzeitig in diesen Prozess funktioniert.

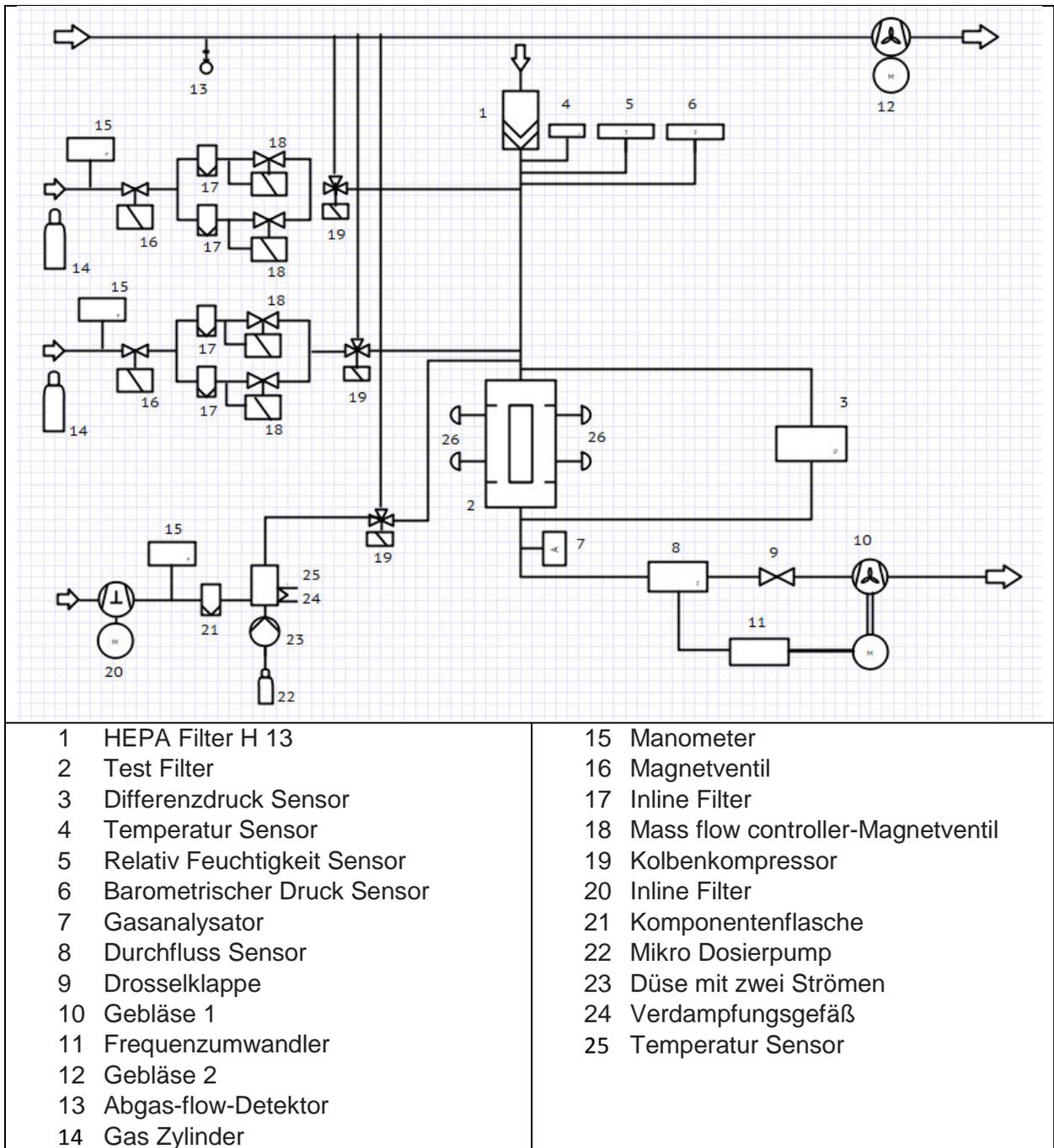


Abbildung 2-7: RI –Fließschema der PAF 112

### 2.7.2 Aufbau der spezielle Testfilter

Für die Untersuchungen des Ad- und Desorptionsverhaltens wurde eine spezielle Aufnahmeeinrichtungen für Adsorbentien geschaffen (vgl. Abbildung 2-8).

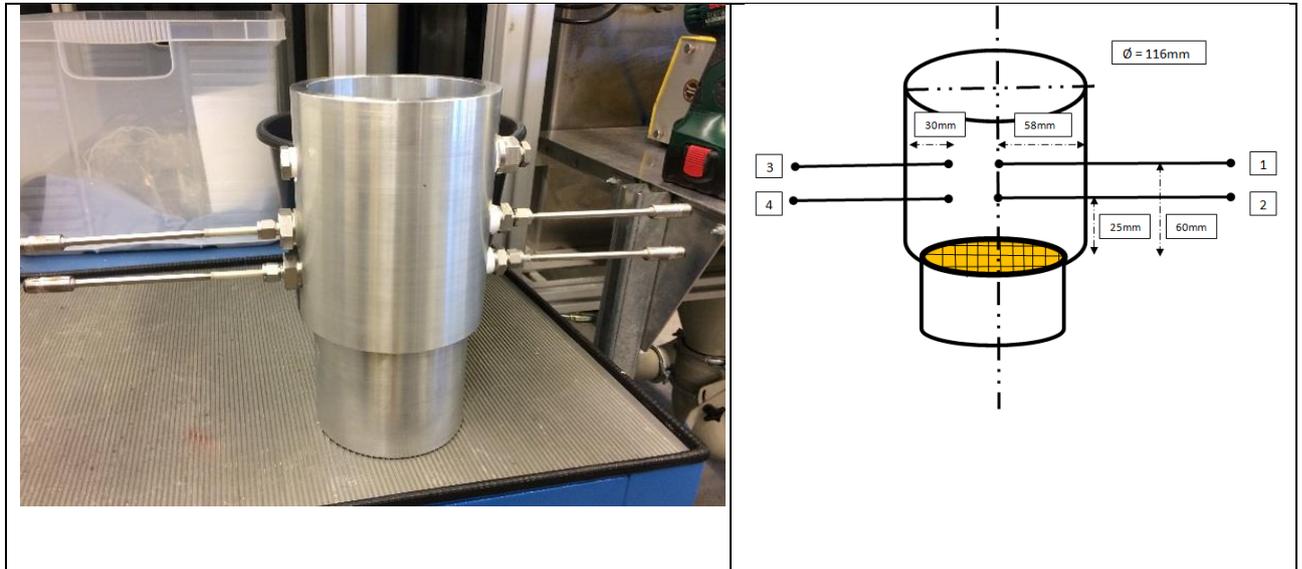


Abbildung 2-8: Aufnahmeeinrichtungen für Adsorbentien

Dieser Filter wurde speziell für diesen Versuch entworfen. Die Aufnahmeeinrichtungen für Adsorbentien ist aus Edelstahl gefertigt. Ein Stahlgitter verbindet zwei zylindrische Teile. Vier Temperatursensoren wurden gasdicht mittels Klemmringverschraubung in der Aufnahmeeinrichtungen platziert. Für genaueste Temperaturmessungen wurden die Pt 100 Widerstandsthermometer paarweise auf eine Messunsicherheit von 0,1 k kalibriert. Die Bezeichnung erfolgt wie folgt:

- oben Mitte;
- oben 30 mm;
- unten Mitte;
- unten 30mm.

Die Temperaturveränderung bzw. Temperaturdifferenz des Adsorbens wurden durch diese vier Temperatursensoren gemessen und in Steuer- und Datenerfassungssoftware PAFWin gezeigt.

## 2.8 Praxisuntersuchungen - Rand- und Betriebsbedingungen

Für Erfassung der Raumluft- Parameter wurde eine kontinuierlich registrierende Messtechnik eingesetzt. Die Daten werden dabei mit einem Messdaten- Erfassungssystem der Fa. Delphin Systeme

im Sekundentakt aufgezeichnet. Für die einzelnen Messgrößen wurden die in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** dargestellten Sensoren verwendet. Dabei wurden die Luftgeschwindigkeit und die Temperatur in 3 Höhen auf Fuß-, Brust- und Kopfhöhe gemessen. Für die Bestimmung der Strahlungstemperatur wurde ein Globe- Thermometer mit 150 mm Durchmesser und innen montiertem Pt100- Sensor Kl. B eingesetzt (vgl. Abbildung 2-9**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**).



Luftgeschwindigkeitssensor, Fa. TSI Inc.



CO<sub>2</sub>- Sensor, Fa. E+E



Feuchte- und Temperaturfühler,  
Fa. Vaisala Oy

Präzisions- Pt 100 mit thermisch isolierte  
Spitze, 2 mm, Fa. TMG Geraberg

Abbildung 2-9: Eingesetzte Messtechnik für die Bestimmung der Raumluft- Parameter

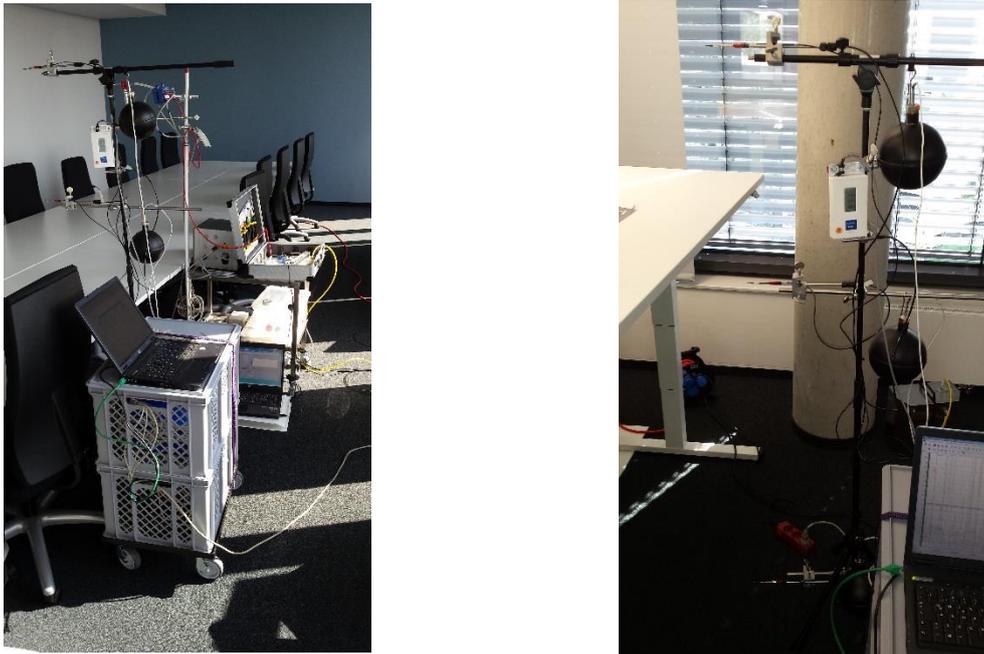


Abbildung 2-10: Mobiler Messplatzaufbau mit Datenwandler Fa. Delphin Systeme, Luftgeschwindigkeits-, Feuchte-, Temperatur-, CO<sub>2</sub>-, Taupunkt- und Strahlungstemperatursensorik, Laptop zur Datenspeicherung

### 2.8.1 Luftwechselzahl

Eine einfache und gleichzeitig wirkungsvolle Art der Tracerinjektion erfolgt manuell über eine Plastikspritze, wie sie in Abbildung 2-11 dargestellt ist. Die Spritze wird direkt von der Gasflasche mit Druckminderer über einen 1/4" Schlauch gefüllt. Die injizierte Menge kann genau an der Skala abgelesen werden. Weiterhin ist die Konzentration in der Spritze über teilweises Entleeren und wieder Aufziehen im Freien verdünnbar, was sehr bequem zur richtigen Dosierung bei Luftwechselfmessungen ist. Bei großen Räumen und zur Beurteilung der Vermischung der Luft mittels Zu- und Abluftdurchlässen wird das Tracergas direkt in den Zuluftkanal dosiert. Dazu werden zur präzisen Einstellung des Tracer- Massenstromes Massendurchflussmesser eingesetzt. Nach einer Zeit von 10 bis 20 Minuten ist die Luft im Raum vermischt und es kann mit der Messung begonnen werden. Die Durchführung von Luftwechselfmessungen nach der Konzentrationsabklingmethode kann auf diese Weise mit einem Set von 50 ml Plastikspritzen durchgeführt werden. Es besteht aus 5 leeren Plastikspritzen zur Probenahme. Das Tracergas wird in den Raum injiziert, mit der Raumluft vermischt und in Abständen von 5 - 120 Minuten werden mit den leeren Spritzen Luftproben genommen. Diese werden anschließend im Labor analysiert. Hier wird die SF<sub>6</sub>-Konzentration in den Spritzen gemessen und daraus die Luftwechselzahl bestimmt.



Abbildung 2-11: Plastik- Spritzen zur Probenahme

Für die Bestimmung der Luftwechselzahl und dem „Alter“ der Luft in den Räumen lassen prinzipiell die in Abbildung 2-12 angegebenen Messmethoden anwenden. Die gebräuchlichste Methode ist die Abkling- Methode. Allerdings hängt die Qualität des Messergebnisses von der Vermischung des Tracer- Gases mit der Raumluft ab und gleichzeitig beeinflusst eine zusätzliche Vermischung und Ventilation (durch beispielsweise Ventilatoren) die sich durch die RLT- Anlage einstellende Strömungssituation und gibt daher ein anderes Bild wieder. Die Abklingmethode kann allerdings auch sehr einfach über die sogenannte Spritzen- Methode angewendet werden. Für die Methode des Konzentrations- Anstieges ist beispielsweise zu beachten, dass die Konzentrationen sehr gering sein müssen, da sonst eine Entmischung des schweren Tracer- Gases mit der Raumluft zu beachten ist. Das macht eine Analytik über Gaschromatographen erforderlich, deren Handhabung auf Grund der radioaktiven Detektoren und der behördlichen Auflagen in Deutschland sehr erschwert ist. Die Güte der Messungen ist durch die Approximationskurve der Messwerte ablesbar. Üblicherweise ist es von Vorteil, wenn der Konzentrationsbereich mehrere Dekaden überstreicht. Dies hängt aber davon ab, wie hoch der Luftwechsel ist und welche Messzeit zur Verfügung steht.

### Meßmethoden für das Alter der Luft:

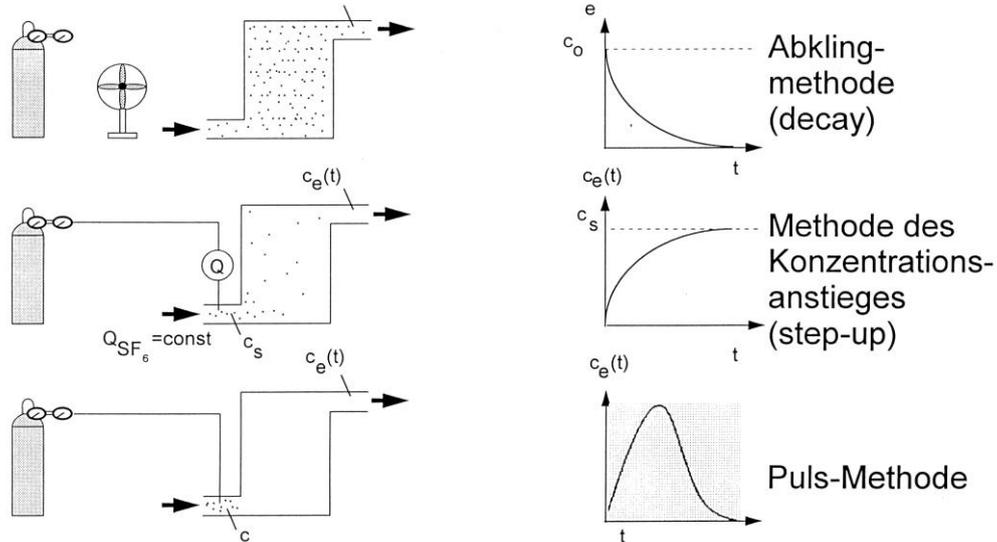


Abbildung 2-12: Tracer- Messmethoden

Die Luftwechselzahl ergibt sich aus der Massenbilanz relativ einfach gemäß Gleichung (6) aus den gemessenen Konzentrationen über der Zeit.

$$n_m = \frac{T_{zu}}{T_i} \frac{1}{\Delta t} \left\{ \ln \frac{\Delta C(t)}{\Delta C(t + \Delta t)} \right\} \quad (6)$$

Die Auswertung der Proben erfolgt über einen Gaschromatographen (Abbildung 2-13). Die Probe wird manuell über den Front- Sampil- Port eingespritzt und automatisch analysiert. Dies erfolgt über die Peak- Fläche des Chromatogramms (vgl. Abbildung 2-16, unten links). Vor jeder Messung wird das Gerät mit einem zertifizierten Prüfgas kalibriert und justiert.

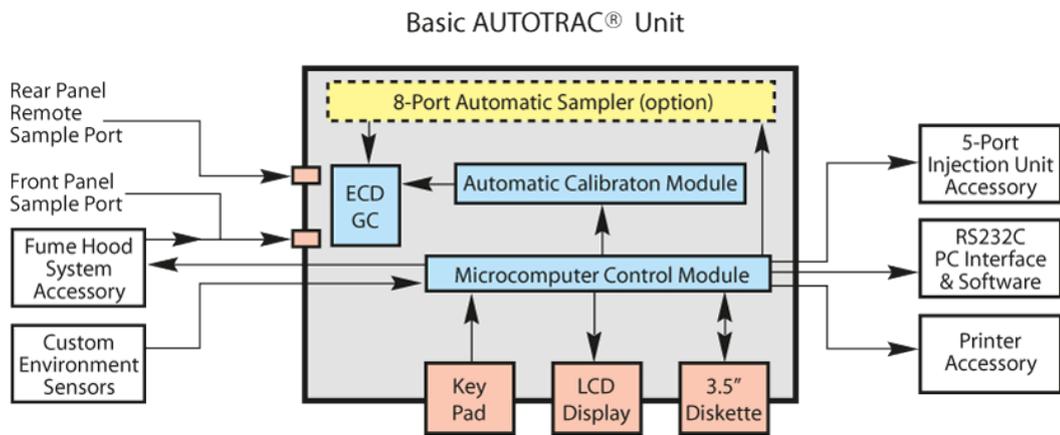


Abbildung 2-13: Funktionsschema des Analysengerätes

Das Analysengerät (vgl. Abbildung 2-16) ist in einem speziellen Raum im ILK Dresden aufgestellt, der von der Landesdirektion Sachsen für die Aufstellung radioaktiver Geräte abgenommen wurde.

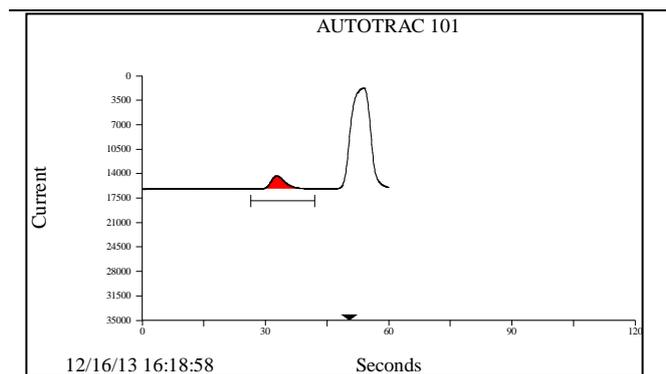


Abbildung 2-14: Analysengerät für die Bestimmung der Konzentration von Schwefel- Hexa-Fluorid ( $\text{SF}_6$ ) Autotrac 101 der Fa. Lagus Applied Technology, Inc.

Die VOC- Messungen wurden für die Betriebszustände mit und ohne Lüftung, sowie vor und nach

der Möblierung durchgeführt. Die Werte im Überblick sind in Tabelle 4 dargestellt. Die Werte zeigen typische Konzentrationen im Raumluftbereich, wobei ein Grenzwert von  $3 \text{ mg/m}^3$  gilt (Seifert 1999). Die Werte differierten in einem Bereich von 7 bis  $0,1 \text{ mg/m}^3$  ( $1,8 \dots 0,03 \text{ ppm}$ ). Als akzeptablen Wochenmittelwert gibt die WHO für Toluol  $260 \text{ } \mu\text{g/m}^3$  an (World Health Organization 2000).

Dies würde bedeuten, ein Filter benötigt um Einreichen des Grenzwertes einen Abscheidegrad von 60 % und für den Empfehlungswert der WHO über 96 %.

Tabelle 4: Ergebnisse der TVOC- Messungen vor der Möblierung mit und ohne Lüftung

| Messung<br>#             | Werte für die Räume mit Lüftung |      |      |      | Werte für die Räume ohne Lüftung |      |      |      |
|--------------------------|---------------------------------|------|------|------|----------------------------------|------|------|------|
|                          | 1                               | 2    | 3    | 4    | 1                                | 2    | 3    | 4    |
| 1                        | 0,04                            | 0,71 | 2,17 | 0,99 | 6,93                             | 0,12 | 0,22 | 0,24 |
| 2                        | 0,11                            | 0,5  | 0,22 | 0,06 | 0,23                             | 0,15 |      |      |
| 3                        |                                 | 0,04 |      |      |                                  |      |      |      |
| Werte in $\text{mg/m}^3$ |                                 |      |      |      |                                  |      |      |      |

## 2.9 Probenanalytik Praxismessungen

Unter TVOC (total volatile organic compounds) wird gemäß DIN ISO 160000-6 die Summe flüchtiger organischer Verbindungen verstanden, die auf TENAX TA<sup>®</sup> gesammelt und zwischen und einschließlich n-Hexan und n-Hexadecan auf einer nicht-polaren Säule eluiert werden.

Die Desorption der auf TENAX-Röhrchen gesammelten TVOC erfolgte mit einer Thermodesorptionseinheit (TDS) der Firma Gerstel. Die TENAX Röhrchen wurden direkt in die TDS-Einheit eingesetzt (siehe Abbildung 2-15, rechts) und bei folgendem Temperaturprogramm desorbiert:

Temperaturprogramm TDS: 0,5 min  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ; dann  $60 \text{ K/min}$  auf  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 3 min  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Die TVOC wurden während der thermischen Desorption in ein Kaltaufgabesystem KAS der Firma Gerstel überführt und bei  $-120 \text{ }^\circ$  aufkonzentriert (ausgefroren). Nach der Desorption und Aufkonzentration erfolgte die Überführung in einen Gaschromatographen unter folgendem Temperaturprogramm:

- Temperaturprogramm KAS: initial  $-120 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $12 \text{ K/s}$  auf  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 5 min  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ :

Die Analyse der TVOC erfolgte im Anschluß mit einem Gaschromatograph Agilent 7890A mit massensensitivem Detektor MSD 5975C (siehe Abbildung 2-15). Zur Trennung kam eine 30 m-Kapillarsäule Zebron ZB-1HT Inferno (Phenomenex) zur Anwendung.

Temperaturprogramm GC: 2 min 35 °C; dann 20 K/min auf 240 °C; 10 min 240 °C

Zur Kalibrierung wurden TENAX Röhren mit einem Gemisch aus Toluol, Hexan und Hexadecan gelöst in Methanol beladen und analog zu den Proben vermessen. Ein Beispiel Chromatogramm für eine Kalibrierung ist in Abbildung 2-16 dargestellt. Die drei Peaks korrespondieren mit Hexan (1,385 min), Toluol (2,036 min) und Hexadecan (8,503 min).

Die Angaben der Messergebnisse der TVOC-Messungen erfolgten als „Toluol-Äquivalente“, indem die Gesamtfläche der Chromatogramme zwischen 1,39 - 8,50 min auf das analytische Fenster des Toluols bezogen wurde. Beispielhaft ist dies in Abbildung 2-17 dargestellt.

Die Analyse der Chromatogramme mit einem Massenspektrometer erlaubt neben der quantitativen Bestimmung der TVOC auch die stoffspezifische Auswertung der einzelnen Peaks (Substanzzuordnung). Dies ist vor allem dann von großem Vorteil, wenn eine signifikante Substanzmenge außerhalb des analytischen Fensters eluiert ( $> 8,50$  min), wie beispielhaft in Abbildung 2-17 gezeigt.



Abbildung 2-15: Gaschromatograph Agilent 7890 mit massensensitivem Detektor MSD 5975C mit integrierter thermischer Desorptionseinheit und Kaltaufgabesystem

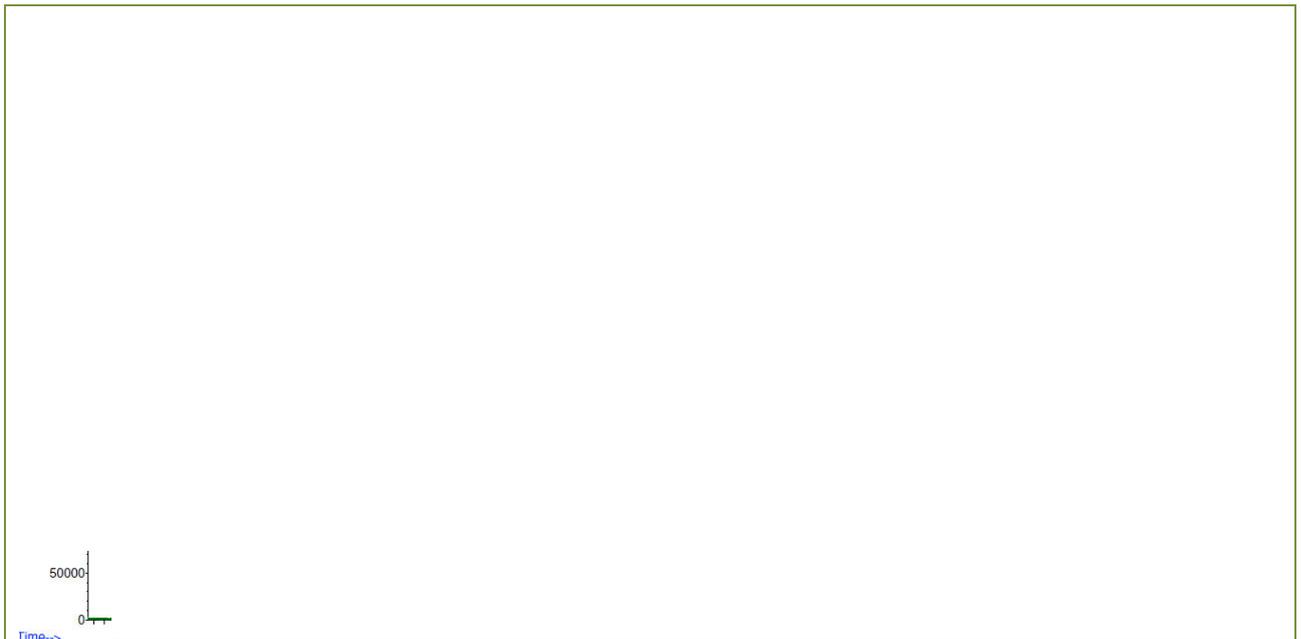


Abbildung 2-16 Chromatogramm GC/MS (total ion current) einer Kalibrierlösung (Hexan, Toluol, Hexadecan in Methanol) desorbiert von einem TENAX Röhrchen

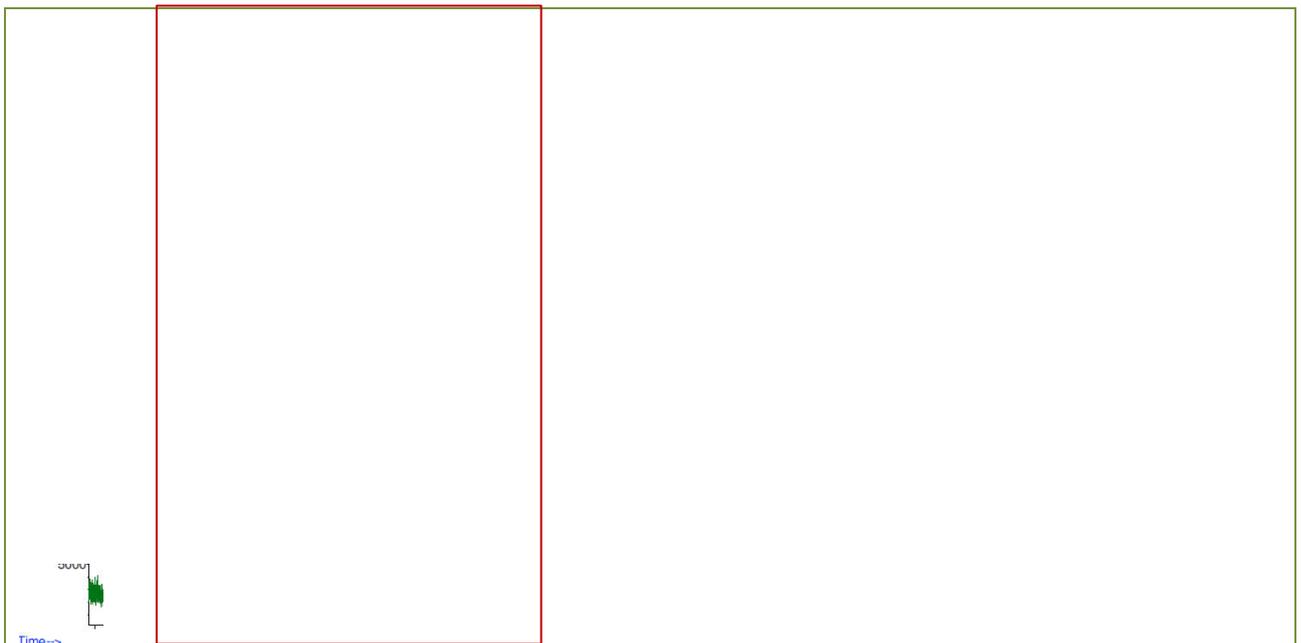


Abbildung 2-17: Chromatogramm GC/MS (total ion current) einer TVOC Messung (Achtung: andere Skalierung der Y-Achse als in Abbildung 2-16) desorbiert von einem TENAX Röhrchen, rot markiert ist der für die Auswertung relevante Bereich zwischen Hexan (1,39 min) und Hexadecan (8,50 min)

## 2.10 Inbetriebnahmemessung Desorptionsversuchsstand

### 2.10.1 Dosierungssystem

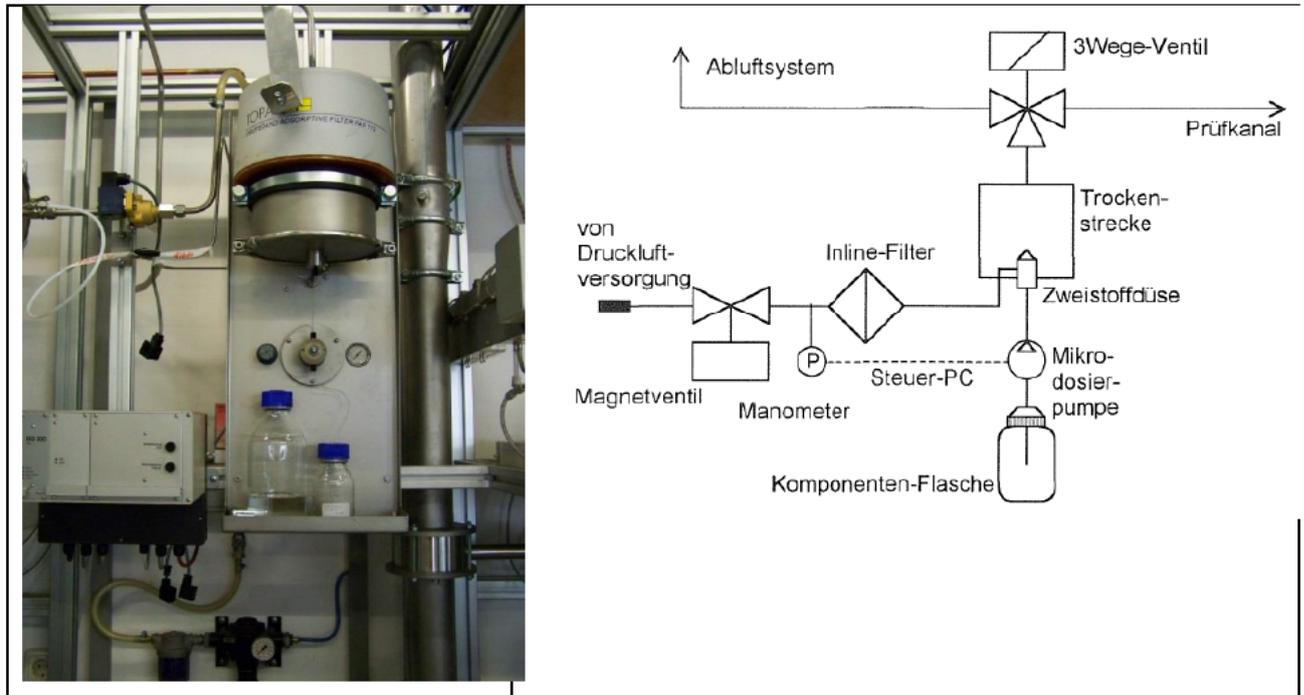


Abbildung 2-18: Prüfstoffdosierung für bei Raumbedingungen flüssige Prüfstoffe

Das oben gezeigte Bild ist die Dosiervorrichtung des Prüfstandes zur definierten Verdampfung von Flüssigkeiten. Die zu verdampfte Flüssigkeit wurde in der Komponenten-Flasche erfüllt. Die bereitgestellten Prüfstoffe im gasförmigen Zustand werden in den Prüfkanal über Sonden dosiert bzw. können mit Hilfe von 3-Wege Magnetventilen über ein zusätzliches Abluftsystem abgeführt werden. Für die Dosierung von Gasen und Flüssigkeiten kam das Dosiersystem der Topas GmbH zum Einsatz, welches für die Prüfeinrichtung der Serie PAF entwickelt wurde.

### 2.10.2 Luftbefeuchter

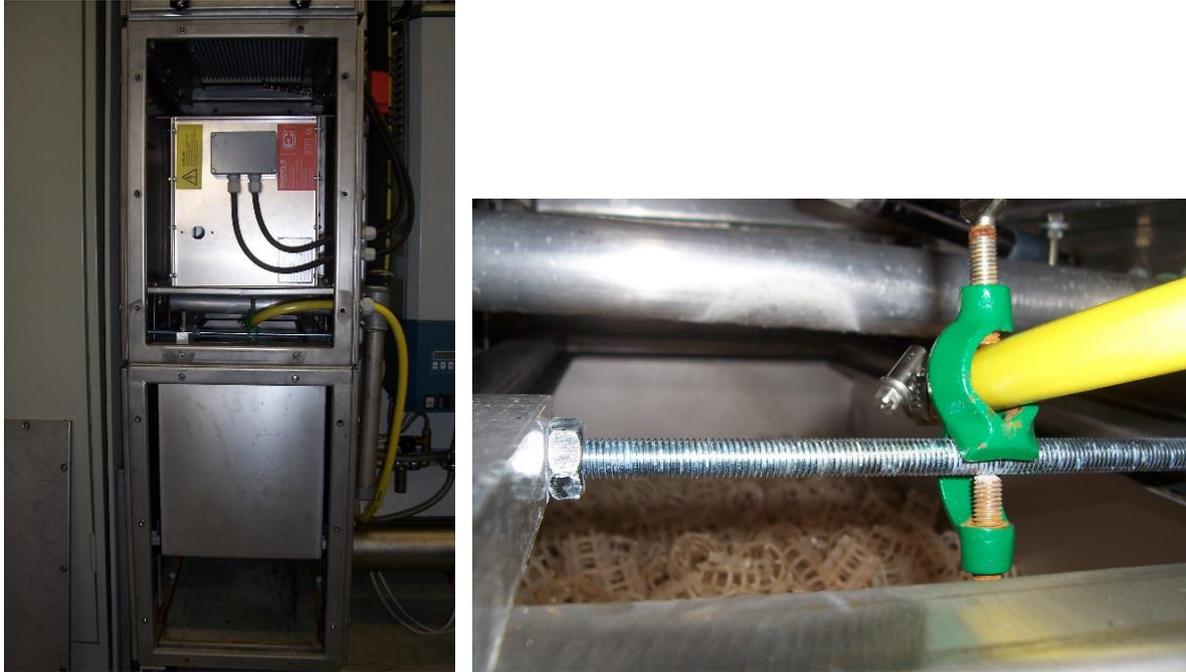


Abbildung 2-19: Luftfeuchter in diesem Versuch

Die zwei Bilder zeigen den Luftbefeuchter. Erstes Bild zeigt die Auslegung von Befeuchtung. Zweites Bild zeigt die inneren Bestandteile von Befeuchtung (Wasserhahn und Kunststoff-Füllkörper). Eine adiabate Rieselbefeuchtung wurde in die Luftaufbereitung bzw. Vorhandlungsprozess integriert. Die Vorteile von dieser adiabaten Rieselbefeuchtung ist die Stabilität der Befeuchtung, eine hohe Langzeitstabilität in der Luftbefeuchtung und Zufuhr einer definierten Kühlung der Prüfluft. Mit diesem Aufbau wurde eine stabile Konditionierung der Prüfluft gewährleistet. Für Untersuchungen wurden verschiedene Temperatur und Luftfeuchten untersucht. Dies erfolgt nicht nur durch die Luftbefeuchtung hier, sondern auch durch die Befeuchtung und Klimatisierung des Prüflabors.

### 2.10.3 Steuer- und Datenerfassungssoftware PAFWin

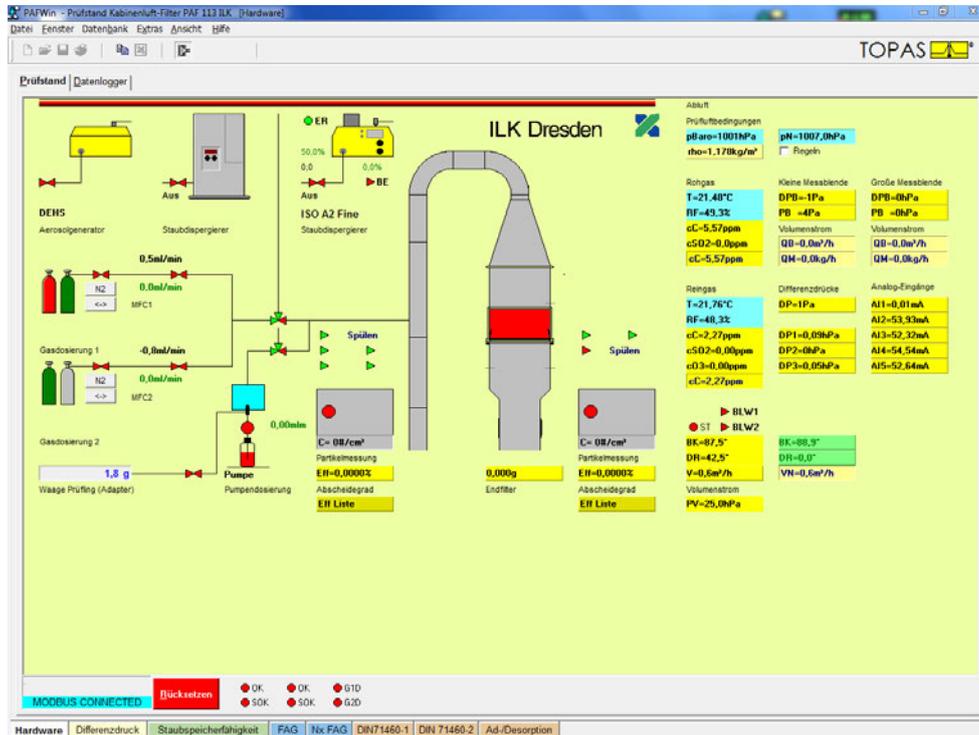


Abbildung 2-20: Steuer- und Datenerfassungssoftware PAFWin

PAFWin ist eine benutzerfreundliche Software zur Prüfstandssteuerung und -Protokollierung und besonders für Filterprüfstände geeignet. Sie läuft unter Windows Plattformen und visualisiert den Teststand in Echtzeit. Für eine Reihe spezifischer Geräte wie Aerosolgeneratoren, Partikelzähler, Gasanalysatoren, Gasdosiersysteme, stehen spezifische Softwarekomponenten zur Verfügung. Die Prüfstandsvalidierung und gegebenenfalls eine Nachkalibrierung werden durch verschiedene Excel-Arbeitsblätter unterstützt.

- eine automatische Testprozeduren, die den Vorgaben in bestehenden Normen und Standard entsprechend
- Manuelle Steuerung zur Kalibrierung, Wartung einzelner Komponenten oder für spezielle Forschungsaufgaben
- Datenmonitor für unabhängige Datenerfassung (Langzeittests)
- Datenbanksystem für Filterproben- und -typen
- Teststaub- und Testgasdatenbank
- Grafische, tabellarische Datenpräsentation und statistische Funktionen
- Zwischenablage-Funktionen, Dynamische Datenübertragung in Excel-Arbeitsblättern
- Multilinguales Erscheinungsbild.

#### 2.10.4 Flammenionisationsdetektor (FID)

Zur Prüfung der Gasphasenausbildung wurden zwei FID von der Fa. TESTA GmbH eingesetzt. Reingasseitig wurde mit dem FID123 gemessen, rohgasseitig mit dem FID 1230. Die zu analysierende Probe wird mit einem Trägergasstrom in eine Wasserstoffflamme transportiert. In einer reinen Wasserstoffflamme befinden sich nur sehr wenige Ionen. Bei der Verbrennung von organischen Verbindungen erhöht sich die Anzahl der Ionen in der Flamme. Um diesen Anstieg erfassen zu können, sind im Bereich der Flammen zwei Elektroden angebracht, an die eine Gleichspannung angelegt wird. Über einen Gleichstromverstärker wird der Ionenstrom zur Anzeige gebracht. Dabei verhält sich das Signal linear zur Konzentration der Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül. FID hat einige einzigartige typische Eigenschaften:

- (1) Typische Qualitätsdetektoren
- (2) hohe Empfindlichkeit gegenüber organischen Verbindungen
- (3) Niedrige oder keine wasserstoffhaltige Substanzen wie anorganische Gase (z.B.  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ ), Wasser, Tetrachlorkohlenstoff usw. haben geringe oder keine Empfindlichkeit;
- (4) Wasserstoffflammen-Detektor hat die Eigenschaften der einfachen Struktur, der guten Stabilität, der hohen Empfindlichkeit und der schnellen Antwort;
- (5) Die Empfindlichkeit des Wärmeleitfähigkeitsdetektors ist fast 3 Größenordnungen höher als die Empfindlichkeit des Wärmeleitfähigkeitsdetektors, und die Nachweisgrenze liegt bei  $10^{-12} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ .

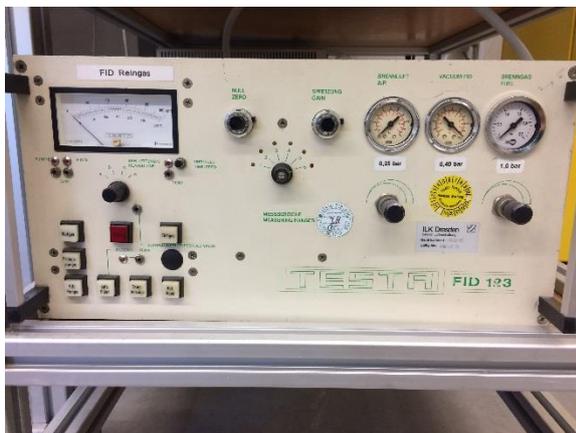


Abbildung 2-21: FID 123 und FID1230 in ILK-Labor

## 2.10.5 Feuchte- und Temperatursensoren

■■■■

Abbildung 2-22: Feuchte- und Temperatursensor

Die Mela<sup>®</sup>-Feuchte-/Temperatursensoren der Reihen RC sind kompakte Sensoren für vielseitige Anwendungen in Stabausführung. Sie werden mit robustem Aluminiumschlusskopf und Schraubklemmen zur Messung der relativen Feuchte, der rel. Feuchte und Temperatur oder Temperatur in Luft und anderen nichtaggressiven Gasen angeboten. Mela<sup>®</sup>-Feuchte-/Temperatursensoren sind an einer für die Klimamessung repräsentativen Stelle im Raum, der Anlage oder im Gerät zu montieren. Die Nähe von Heizkörpern, Fenstern oder Außenwänden ist zu meiden. Die angegebenen Mindestluftgeschwindigkeiten sowie die der Betriebsspannung angepasste Bürde bei I-Ausgang (siehe Diagramm) sollten eingehalten werden. Abweichungen davon können zu Zusatzmessfehlern infolge Eigenerwärmung führen. Die Einbaulage des Sensors ist beliebig. Er sollte jedoch so montiert werden, daß das Eindringen von Wasser vermieden wird. Betauung und Spritzwasser schaden dem Sensor nicht, führen aber bis zur restlosen Abtrocknung des Filters zu Fehlmessungen.

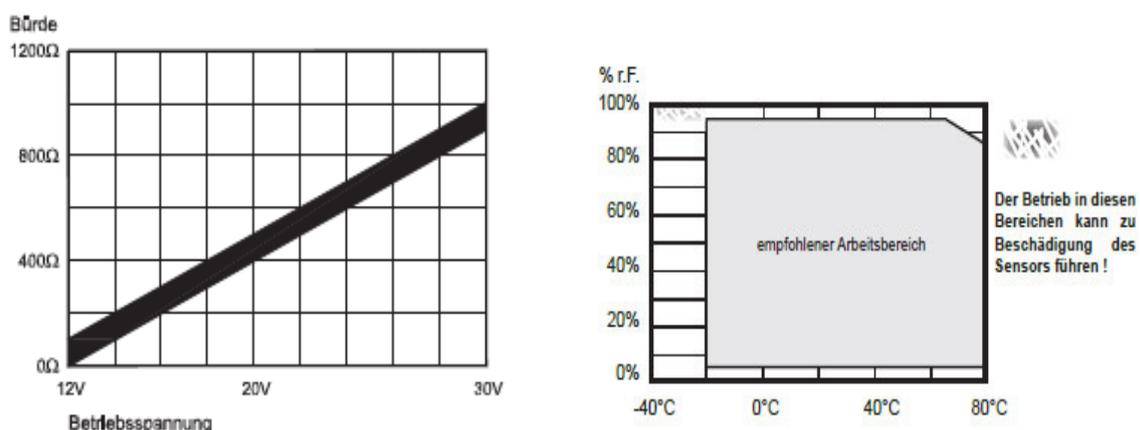


Abbildung 2-23: Verhältnis zwischen Betriebsspannung und Bürde und empfohlener Arbeitsbereich

## 2.11 Methodik und Prüfablauf, Definition anwendungsspezifischen Prüfbedingungen

Adsorptionsmittel:

- Aktivkohle( [REDACTED] K43) von Firma DONAU CARBON
- kontaminierter Kohle
- Prototyp-Filter von ILK,

Prüfmedium: Cyclohexan Rohgas 500 ppm

Temperatur: 20°C; Feuchte: 70%

### 2.11.1 Versuchsplanung

Adsorptionsmittel: Aktivkohle von Firma GUT L-40-2

Prüfmedium: Cyclohexan Rohgas 500 ppm

Abbruchkriterium: Durchbruch gilt bei Reingas 100 ppm

Dosierungsverhalten ist gleich wie Vorversuch.

Zu variierende Sollgrößen:

Feuchten: 50%, 55 % 60 %, 65 %, 80 % (Temperatur: 20°C)

Temperaturen: 20°C, 22°C, 24°C, 26°C; 28°C (Feuchte 70 %)

Verweilzeit der Luft in der Adsorptionsschicht (5 Verweilzeiten – Festlegung nach Vortest)

### 2.11.2 Anfahren des Prüfstandes

1. Öffnen Haupthahn der Druckluftversorgung
2. Öffnen Luftbefeuchte von Labor(Normalerweise 50%, Veränderung nach entsprechende Bedarf ).
3. Einschalten Hauptschalter am Schaltschrank und Betätigen der Quittiertaste.
4. Einschalten der Gasanalysegeräte.
5. Einschalten des Prüfstand-PC und Starten der Steuersoftware PAFWin.

## 2.12 Arbeitspakete 12 – 15: Systematische Untersuchungen zu Anwendungsgebieten /Personenschutz/ RLT/ Innenraum

An Arbeitsplätzen treten sehr unterschiedliche Schadstoffkonzentrationen auf. Beim Laminieren mit Styrol bis ca. 50 ppm im Arbeitsbereich, beim Arbeiten mit Lösungsmitteln, wie Isopropanol oder Aceton sehr viel höhere Konzentrationen ca. 400 ppm.

Für die vorgesehenen Untersuchungen am Laborprüfstand wurden drei relevante Schadstoffe festgelegt, Aceton, Isopropanol und Toluol.

### Wasserisothermen

Zur Bestimmung der Hydrophilie/Hydrophobizität der Proben wurden Isothermen für Wasserdampf bei 20 °C aufgenommen. Es wurden die gleichen Proben vermessen, für die auch Stickstoffadsorption gemessen wurde. Die Details der Messungen sind den beigefügten Analysenreports zu entnehmen. Die Kapazitäten wurden vom Messprogramm in cm<sup>3</sup>(STP) ausgegeben. Die Einheit mg/g erhält man daraus nach Verrechnung mit einem Faktor 0,8037. Entscheidendes Kriterium für die Bewertung der Proben, ist der  $p/p_0$ -Wert, bzw. die relative Luftfeuchte, wo die Wasserisotherme einen signifikanten Anstieg aufweist und somit die Wasseradsorption merklich in Konkurrenz zur Adsorption von Schadgasen treten kann. Als Richtwert für den hydrophilen/hydrophoben Charakter einer Probe wurde der Wasserpartialdruck verwendet, bei dem 10 % der Sättigungskapazität erreicht werden. Tabelle 5 zeigt die für die einzelnen Proben gemessenen Sättigungskapazitäten zusammen mit vorgenannten Richtwert, der mit  $p/p_0(10\%)$  angegeben wird.

Tabelle 5: aus den 20 °C-Wasserisothermen ermittelte Hydrophiliedaten der einzelnen Proben.

| Probe            | Sättigungskapazität<br>mg/g | $p/p_0(10\%)$ |
|------------------|-----------------------------|---------------|
| ██████ XAD       | 463                         | 0,70          |
| ██████ CCM 80 FG | 371                         | 0,43          |
| ██████ CCP 90    | 467                         | 0,46          |
| ██████ MB 6      | 433                         | 0,25          |
| ██████ K 42      | 513                         | 0,44          |
| ██████ K 43      | 680                         | 0,58          |
| ██████ K 43J     | 584                         | 0,58          |
| ██████ 1000      | 59                          | 0,02          |
| ██████ 3000      | 357                         | 0,28          |
| ██████ P800      | 445                         | 0,37          |

Im Vergleich mit den übrigen Messungen wies Probe ██████ 1000 mit 59 mg/g die geringste Wasserkapazität auf, was sich vordergründig durch die generell geringe Porosität der Probe begründet. Dementsprechend sind auch 10 % dieses Wertes schnell erreicht und der  $p/p_0(10\%)$ -Wert von 0,02 nicht relevant. ██████ XAD und ██████ MB 6 erreichen sehr ähnliche Sättigungskapazitäten; während ██████ XAD 10 % der Sättigungskapazität erst bei 70 % relativer Luftfeuchte erreicht, ist dies bei ██████ MB 6 schon bei 25 % relativer Feuchte gegeben. Letzteres Adsorbens ist somit für die Schadgasadsorption bei hohen Feuchten sicher nicht geeignet.

## n-Butanisorothermen

Für die Vermessung der Butanadsorption wurden, wie auch für die die Cyclohexan- und Formaldehydadsorption folgende Proben ausgewählt:

- [REDACTED] XAD
- [REDACTED] CCP 90
- [REDACTED] K 42
- [REDACTED] P800.

Es wurde an einem eigens für Butanmessungen eingerichteten TG-DSC-Instrument gravimetrisch gemessen. Die unterste Butankonzentration lag bei 2 %, die oberste bei 77 % in Stickstoff. Die Details der Messungen sind dem beigefügten Analysenreport zu entnehmen. Tabelle 6 führt die ermittelten Daten auf. Dabei ist auch die Restkapazität nach dem finalen Desorptionsschritt, bei dem die Probe für 5 Stunden mit Stickstoff gespült wurde, berücksichtigt.

Tabelle 6: aus den 20 °C-Butan-Adsorptionsisothermen ermittelte Daten

| Probe             | Kapazität bei<br>77 % Butan<br>mg/g | Kapazität bei 2 % Bu-<br>tan<br>mg/g | Restkapazität nach Desorp-<br>tion<br>mg/g |
|-------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--|
| [REDACTED] XAD    | 302                                 | 125                                  | 3  |
| [REDACTED] CCP 90 | 226                                 | 143                                  | 26   |
| [REDACTED] K 42   | 190                                 | 146                                  | 13.5                                       |
| [REDACTED] P800   | 181                                 | 112                                  | 101  |

Die Probe [REDACTED] XAD zeigt bei hohen Butankonzentrationen die bei Weitem höchste Kapazität. Bei 77 % Butan erreicht diese Kohle eine Kapazität von rund 30 %, während die nächsthöchste Kapazität von Probe [REDACTED] K 42 bei nur 23 % liegt.

Im für Filtrationsaufgaben wichtigen Niederdruckbereich zeichnet sich ein anderes Bild ab. Bei 2 % Butankonzentration zeigt Probe [REDACTED] K42 mit rund 14,5 % die höchste Kapazität, dicht gefolgt von Probe [REDACTED] CCP 90 mit rund 14 %. Bei derselben Butankonzentration kommt Probe [REDACTED] XAD nur auf rund 11 % Kapazität.

Die Probe [REDACTED] P800 zeigte eine schlechte Regenerierbarkeit. Etwa 100 mg/g Butan verblieben nach der Desorption im Adsorbens, was etwa 53 % der Sättigungskapazität entspricht. Bei den 3 anderen Proben betrug die Restmenge Butan nach der Desorption weniger als 30 mg/g. Abbildung 2-24 zeigt die bestimmten Daten noch einmal auf einen Blick.

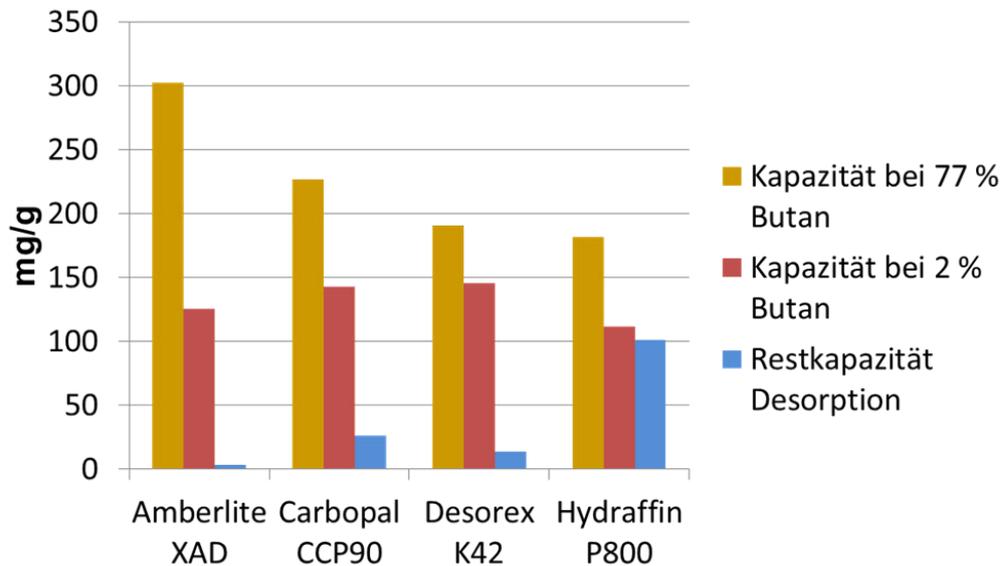


Abbildung 2-24: Butankapazitäten auf einen Blick.

### Cyclohexanisoothermen und Durchbruchmessungen

Die Cyclohexanisoothermen wurden bei 20 °C mit einem volumetrisch arbeitenden Instrument aufgenommen. Es wurde zwischen einem Druck von höchstens 0,01 kPa bis nahe dem Sättigungsdruck von 10,29 kPa gemessen. Hierbei konnte auch der für die Spurenadsorption relevante Druck von 0,05 kPa, entsprechend 500 ppm abgedeckt werden.

Parallel zu den Isothermen wurden Durchbruchmessungen bei 500 ppm Cyclohexan in Stickstoff und einer relativen Feuchte von 70 % durchgeführt. Tabelle 7 führt die wichtigsten bei beiden Messverfahren bestimmten Daten auf, die kompletten Messdaten und Details zu den Messungen sind den beigefügten Dokumenten zu entnehmen.

Tabelle 7: Adsorptionsdaten für Cyclohexan. Trockene Werte bestimmt aus volumetrischen Isothermen, Werte bei 70 % relativer Feuchte bestimmt aus Durchbruchmessungen

| Probe         | Sättigungskapazität | Kapazität bei 500   | Kapazität bei 500 ppm und 70 |
|---------------|---------------------|---------------------|------------------------------|
|               | trocken<br>mg/g     | ppm trocken<br>mg/g | % rel. Feuchte<br>mg/g       |
| ██████ XAD    | 566                 | 134                 | 132                          |
| ██████ CCP 90 | 282                 | 217                 | 201                          |
| ██████ K 42   | 380                 | 204                 | 128                          |
| ██████ P800   | 356                 | 157                 | 85                           |

Es ergibt sich ein den Butandaten sehr ähnliches Bild. Die Probe ████████ XAD weist mit 566 mg/g

bei Weitem die höchste Sättigungskapazität auf. Im Spurenbereich ergibt sich jedoch ein ganz anderes Bild; bei 500 ppm Cyclohexan zeigen die Proben ████████ CCP 90 und ████████ K 42 überlegene Kapazitäten. Dies kann zwanglos durch den hohen Anteil an Mikroporen in diesen Materialien erklärt werden. Die Kapazitäten der Proben ████████ K 42, sowie auch ████████ P800 werden jedoch merklich durch die Anwesenheit von Feuchte beeinträchtigt, was bei ████████ CCP 90 und ████████ XAD nicht der Fall ist. Abbildung 2-25 zeigt die beschriebenen Daten noch einmal auf einen Blick.

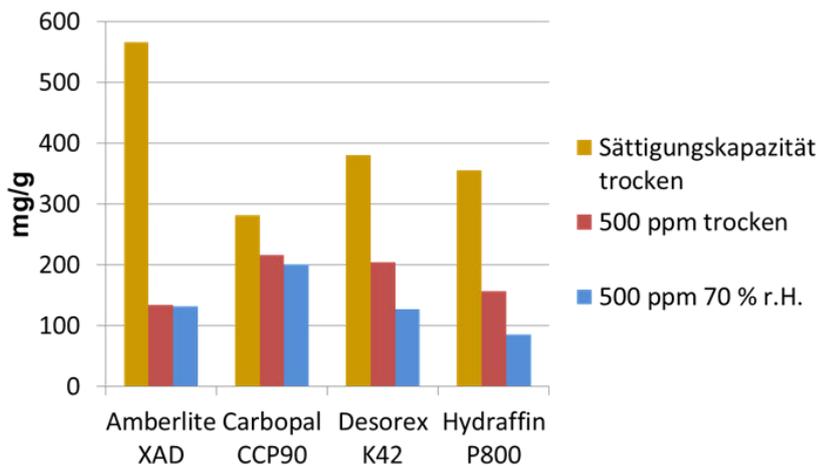


Abbildung 2-25: Cyclohexankapazitäten auf einen Blick

Weitere Untersuchungen wurden mit einem Mess-System zur inversen Gaschromatographie durchgeführt. Hier können Untersuchungen mit unterschiedlichsten Stoffen erfolgen, um die Eigenschaften zur Ad- und Desorption umfassend zu untersuchen (vgl. Anhang 8-1, Abbildung 2-26, Abbildung 2-27).

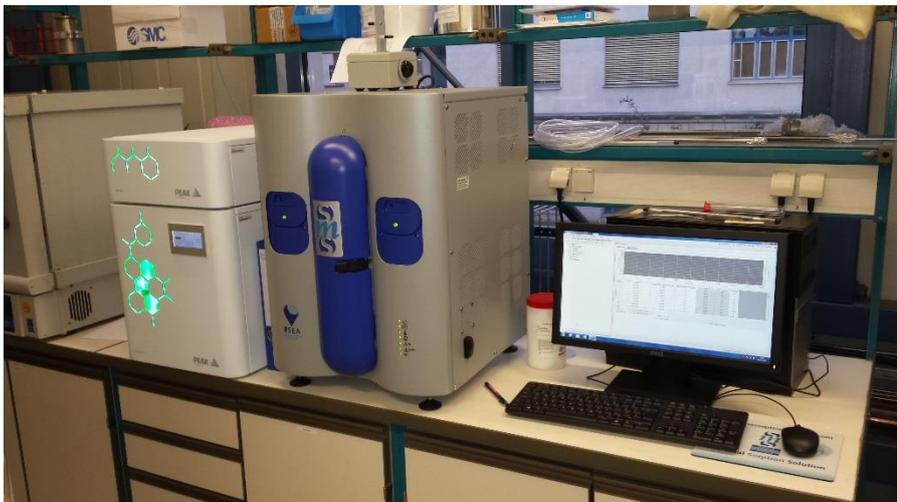


Abbildung 2-26: iGC- System im ILK- Labor

|                              |                     |
|------------------------------|---------------------|
| Method                       | HETEROGENITY_CARB#1 |
| Sample                       | P800 ( P 800 )      |
| Density (g/cm <sup>3</sup> ) | 2                   |
| Sample Mass (mg)             | 65                  |
| Target Column RH (%)         | 0                   |
| Temperature (K)              | 303.15              |
| Flow Rate                    | 10                  |

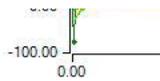


Abbildung 2-27: Untersuchungen mit unterschiedlichen Lösungsmitteln mittel iGC

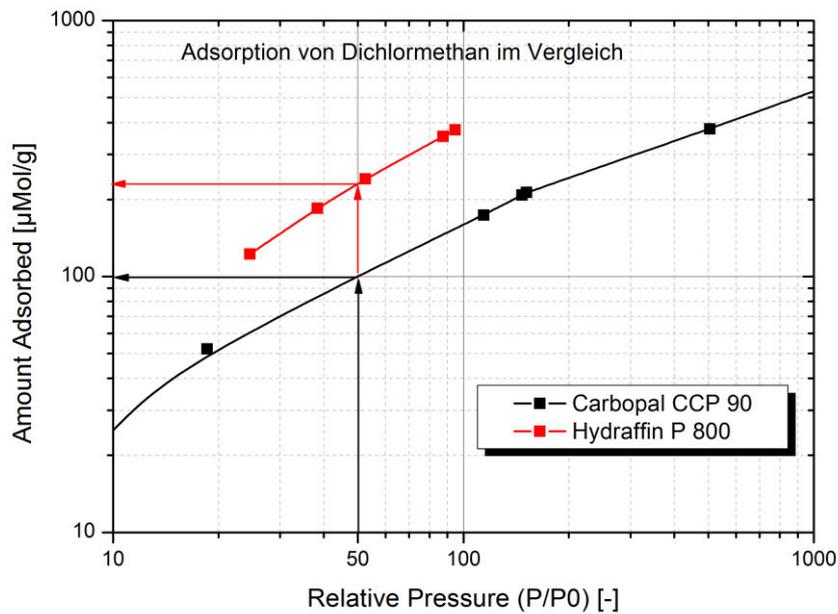


Abbildung 2-28: Vergleich des Adsorptionsverhaltens für Dichlormethan

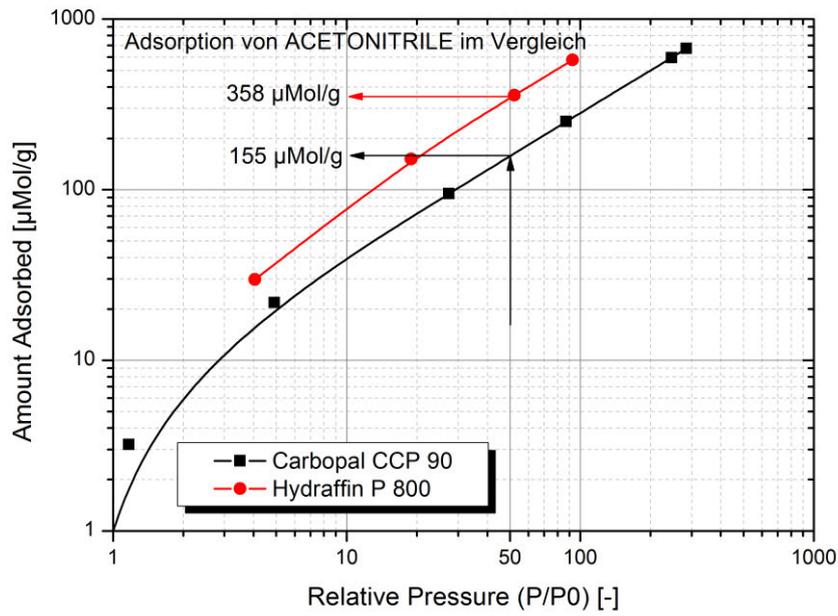


Abbildung 2-29: Vergleich des Adsorptionsverhaltens für Acetonitril

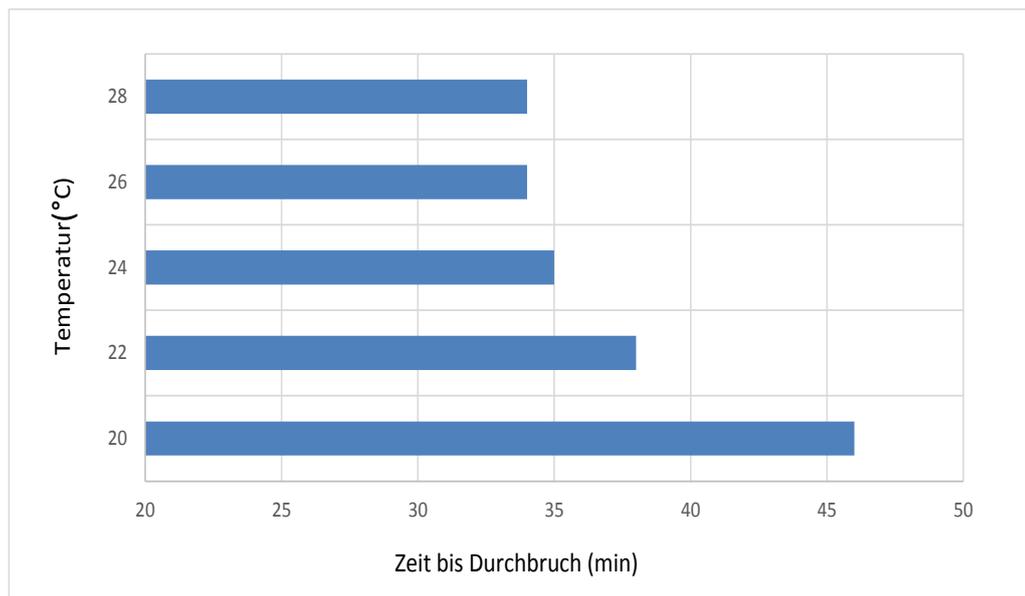


Abbildung 2-30: Temperatureinfluss auf die Adsorption

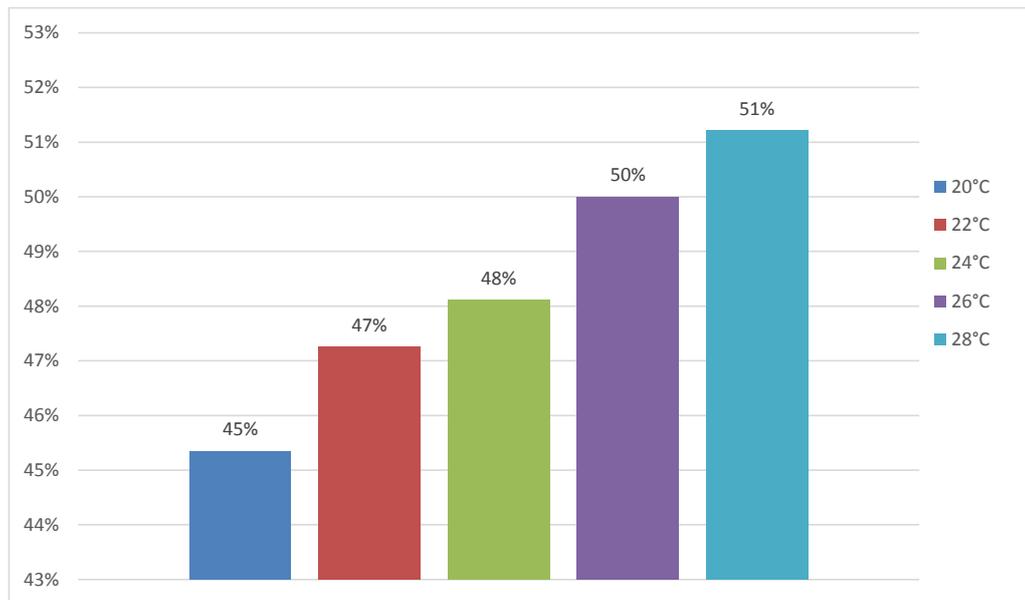


Abbildung 2-31: Temperatureinfluss auf die Desorption

### 2.13 Untersuchungen zu Alternativadsorbentien

Bei bekannter Zusammensetzung der Abluft kann unter Berücksichtigung der Größe der zu adsorbierenden Moleküle, deren Polarität und der erforderlichen Desorptionstemperatur ein Adsorbens ausgewählt werden, zu welchem die Moleküle eine große Affinität aufweisen. Parallel zur Adsorptionsleistung sind ökonomische Faktoren wie Kosten für das Adsorbens und dessen Standzeit zu berücksichtigen (Crezee u. a. 2005).

Obwohl die Kieselgele im Bezug auf die Desorptionsraten einen Vorteil gegenüber der Aktivkohle aufweisen ( $\eta_{AK} = 40\%$ ;  $\eta_{KG} = 59-99,8\%$  (Ausreißer  $\eta_{KG} = 8,4\%$ );  $T = 150^\circ\text{C}$  (Kosuge u. a. 2007)), werden diese wegen der niedrigen dynamischen Adsorptionskapazität nicht berücksichtigt.

Gilt es zwischen dem Einsatz von Zeolithen und Aktivkohle zu entscheiden, müssen deren spezifische Vor- und Nachteile gegeneinander abgewogen werden. Aktivierte Aktivkohle ist brennbar und bei höheren Temperaturen brandfördernd. Unreinheiten in der Aktivkohle können als Katalysator wirken und die Oxidation bzw. Polymerisation von Lösemitteln fördern. Im Falle von Styren entstehen schwerflüchtige Lösemittel, welche schwer oder nicht desorbierbar sind. Problematisch sind zusätzlich die starke Zunahme der Beladung des Adsorbens mit Wasser bei steigender relativer Luftfeuchtigkeit ( $\varphi \approx 50\%$ ) und die Schwierigkeiten der Kompensation von Konzentrationsschwankungen. Dem stehen der günstige Preis, die Verfügbarkeit und die Anwendbarkeit für die Adsorption verschiedenster Stoffe aus Gasen und Flüssigkeiten gegenüber (Otten u. a. 1992).

Zeolithe sind im Gegensatz zu den Aktivkohlen unbrennbar und erlauben somit die Desorption adsorbierter Komponenten bei hohen Temperaturen bzw. die Reaktivierung der Zeolithe bei Temperaturen von bis zu 1000°C. Dealuminierte Zeolithe eignen sich speziell für den Einsatz in feuchten Gasströmen, da die relative Luftfeuchte erst oberhalb  $\varphi = 80\%$  eine merkliche Beladung des Adsorbens mit Wasser verursacht. Vorteilhaft bei der Verwendung von Zeolithen ist außerdem die, im Vergleich zur Aktivkohle, höhere Adsorptionsfähigkeit im Bereich niedriger Konzentrationen. Ein Vorteil, welcher sich mit zunehmender Konzentration der zu adsorbierenden Komponente umkehrt (Hussey & Gupta 1998), (Eiden & Ciprian 1993).

Beim Einsatz der Adsorbentien im Projekt „Schadstofffreier Komfortarbeitsplatz“ ist mit Konzentrationen im unteren ppm - Bereich zu rechnen und das Adsorbens gewährleistet in erster Linie die vollständige Abscheidung der, am Arbeitsplatz frei werdenden, Lösungsmittel. In Verbindung mit einer Regeneration der Adsorptionseinheit ist das dynamische Adsorptionsverhalten des Adsorbens ausschlaggebend. Bei den hierfür erforderlichen Untersuchungen des Durchbruchverhaltens sollte das geeignete Adsorbens für die untersuchten Komponenten einen Durchbruch nach langer Betriebsdauer und einen steilen Anstieg der Konzentration nach dem Durchbruch aufweisen (schmale Adsorptionszone).

Für die Auswahl eines passenden Adsorptionsmittels wurde ein breites Spektrum an Sorbentien berücksichtigt:

- Formkohle (Vergleichsmaterial)
- Adsorberpolymer [REDACTED] OPTIPORE V503 (Handelsname von [REDACTED] XUS 43493, Weiterentwicklung basierend auf [REDACTED] OPTIPORE V493)
- Hydrophobes Zeolith [REDACTED]® DAY der Fa. Degussa AG (heute Evonik Industries AG)
- Hydrophobe Zeolithe HiSiv™1000 und HiSiv™3000 (Schüttung aus beiden Zeolithen aufgrund unterschiedlichen Adsorptionseigenschaften)

Aufgrund der frühen Entwicklungsstufe der Ceramere war eine zeitnahe Lieferung einer hinreichend großen Menge nicht möglich.

Die Adsorptionskapazität eines Sorptionsmittels ist von Einflussgrößen, wie zum Beispiel dem Partialdruck des Adsorptivs, der Temperatur des Trägergasstroms und der Luftfeuchtigkeit, abhängig. In den nachfolgend beschriebenen Versuchen wurde von einer Variation dieser Größen abgesehen und eine gleichbleibende Temperatur und relative Feuchte eingehalten.

Obschon in der Praxis mit dem Vorhandensein von Vielstoffgemischen gasförmiger Schadstoffe zu

rechnen ist, kann im Rahmen dieses Projektes nicht auf den veränderten Adsorptionsprozess, welcher auf der Konkurrenz der unterschiedlichen Moleküle um Adsorptionsplätze, Überlagerungen und Verdrängungseffekten beruht (O A o. J.), eingegangen werden. Stattdessen erfolgten die Untersuchungen zur Aufnahmekapazität und des Durchbruchverhaltens geeigneter Adsorbentien für die Modellschadstoffe Isopropanol, Toluol und Aceton unabhängig voneinander. Die Auswahl des geeigneten Sorptionsmittels beruht dann auf der Annahme, dass bei guter Adsorptionsleistung für die Einzelkomponenten eine hohe Abscheideleistung für ein Gemisch der Lösungsmittel zu erwarten ist.

Die Experimente wurden an einem Filterprüfstand nach DIN 71460, welcher die Regelung des durchgesetzten Gasvolumenstroms sowie die Dosierung eines Lösungsmittels erlaubt, durchgeführt. Um die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf das Absauggerät zu ermöglichen, wurden die Versuchsp Parameter am Filterprüfstand folgendermaßen gewählt:

- Volumenstrom 70 m<sup>3</sup>/h
- Anströmfläche des Sorptionsmittels 0,0256 m<sup>2</sup>

Aus diesen Parametern resultiert eine Anströmgeschwindigkeit von 0,76 m/s, welche der entspricht, mit der das Aktivkohlefilter der Absaugeinheit angeströmt wird (Anströmfläche  $A=0,305 \times 0,305$  m<sup>2</sup>; Volumenstrom  $\dot{V} = 250$  m<sup>3</sup>/h).

Die Untersuchung der Desorptionseigenschaften erfolgte an beladenen Adsorbentien, welche mit schadstofffreier Luft durchströmt wurden ( $\dot{V} = 70$  m<sup>3</sup>/h). Die Lösungsmittelkonzentration nach den Adsorbentien wird mit einem FID bestimmt, eine Anpassung der Temperatur erfolgte nicht.

### **Vorstellung der untersuchten Adsorbentien und Versuchsablauf**

Anhand der Literaturrecherche wurden Defizite und Probleme beim Einsatz von Aktivkohle als Adsorbens deutlich. Dem stehen jedoch gute Adsorptionseigenschaften und niedrige Anschaffungs- und Betriebskosten gegenüber. Die Untersuchungen zur Adsorptionskapazität und dem Desorptionsverhalten unterschiedlicher Adsorbentien sollen Alternativen zum Einsatz von Aktivkohle aufzeigen.

Als Referenzmaterial standardmäßig zur Abscheidung gasförmiger Schadstoffe eingesetzte, granuliert Aktivkohle verwendet. Als Vergleichsmaterialien kamen das hydrophobe [REDACTED] DAY, die hydrophoben Zeolite [REDACTED] 1000 und [REDACTED] 3000 (schichtweiser Aufbau, um sowohl kurzkettenige

Kohlenwasserstoffe als auch aromatische Kohlenwasserstoffe abtrennen zu können) und das Adsorberpolymer **■■■■■**®Optipore® V503 zum Einsatz. Aufgrund der beschriebenen Desorptionseigenschaften schienen die Ceramere für den Einsatz als regenerierbares Adsorbens interessant, wegen des frühen Entwicklungsstandes war es nicht möglich, eine hinreichende Menge als Muster zu erhalten.



Aktivkohle, granuliert



a)

Zeolith, **■■■■■** DAY (hydrophob)

b)



c)

Zeolith, **■■■■■** 1000 / 3000 (hydrophob)



d)

Adsorberpolymer, **■■■■■**®Optipore® V503

Abbildung 2-32: Sorbentien deren Aufnahmekapazität und Durchbruchverhalten für die Mo dellschadstoffe untersucht wurde

## Versuchsablauf

Die Bewertung der Adsorptionseigenschaften beruht auf den Ergebnissen der folgenden Messungen:

1. Aufnahme der Durchbruchskurve für einen Modellschadstoff im Filterprüfstand nach DIN 71460 bei einer Anströmgeschwindigkeit von 0,75 m/s. Dem Luftvolumenstrom wurden unabhängig von der Lösungsmittelkomponente stets 0,6 ml/min des Modellschadstoffs zudosiert.
2. Bestimmung des Desorptionsverlaufs unter Verwendung der beladenen Sorptionsmittel im selben Filterprüfstand. Für diese Untersuchung wurden die Sorbentien mit schadstofffreier Luft angeströmt ( $v = 0,75$  m/s).

Die Erfassung der Konzentrationsverläufe erfolgte kontinuierlich über einen Flammenionisationsdetektor (FID) der Fa. Testa.

## Isopropanol

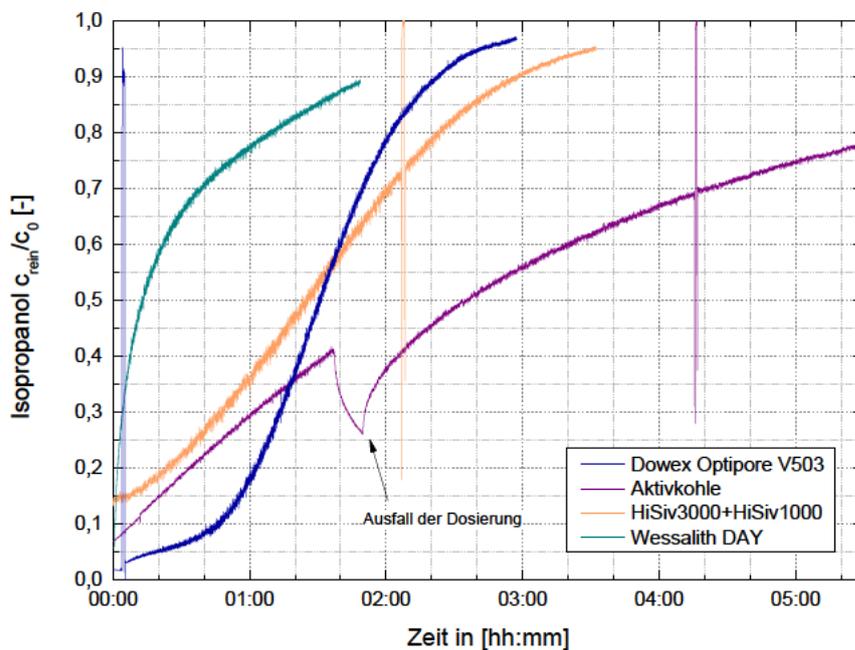


Abbildung 2-33: Adsorption von Isopropanol;  $\dot{V} = 70$  m<sup>3</sup>/h,  $c_v = 111 \pm 9$  ppm

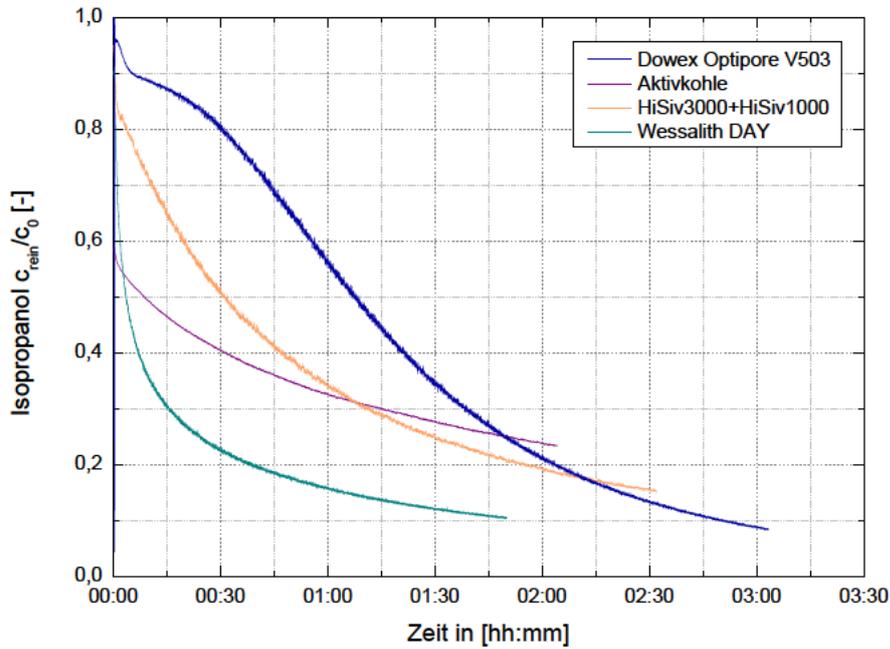


Abbildung 2-34: Desorption von Isopropanol;  $\dot{V} = 70 \text{ m}^3/\text{h}$

### Toluol

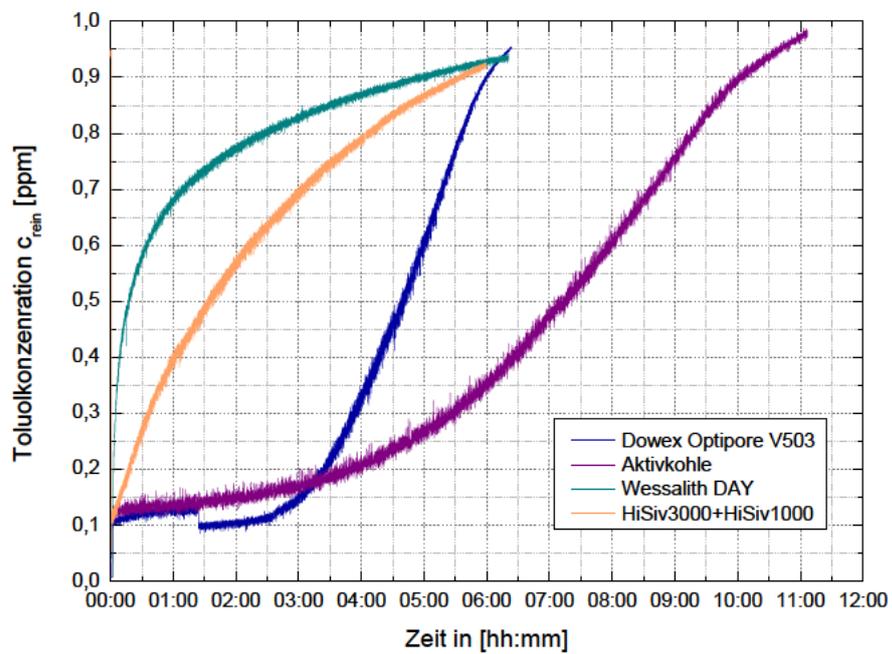


Abbildung 2-35: Adsorption von Toluol;  $\dot{V} = 70 \text{ m}^3/\text{h}$ ,  $c_v = 88 \pm 8 \text{ ppm}$

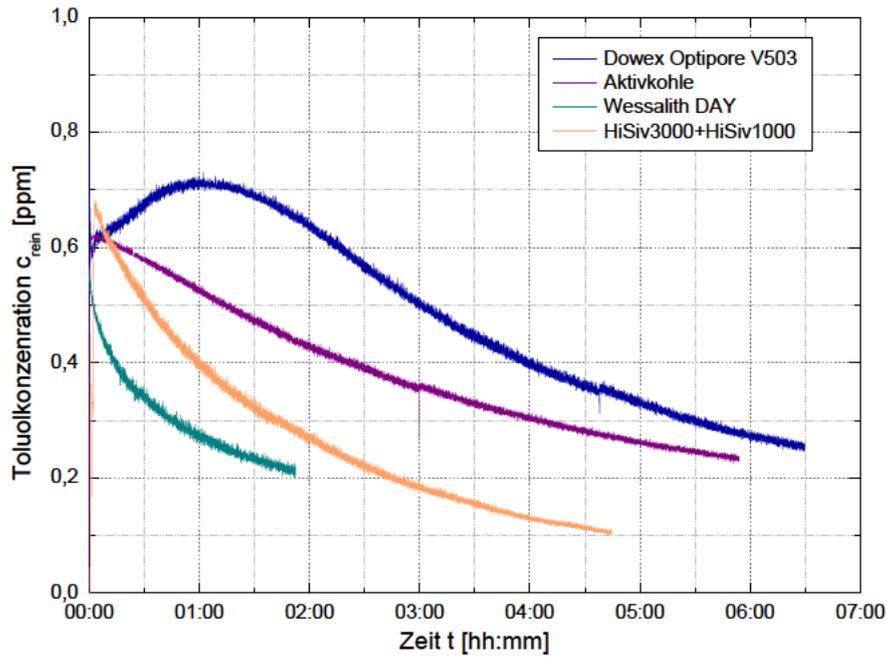


Abbildung 2-36: Desorption von Toluol;  $\dot{V} = 70 \text{ m}^3/\text{h}$

### Aceton

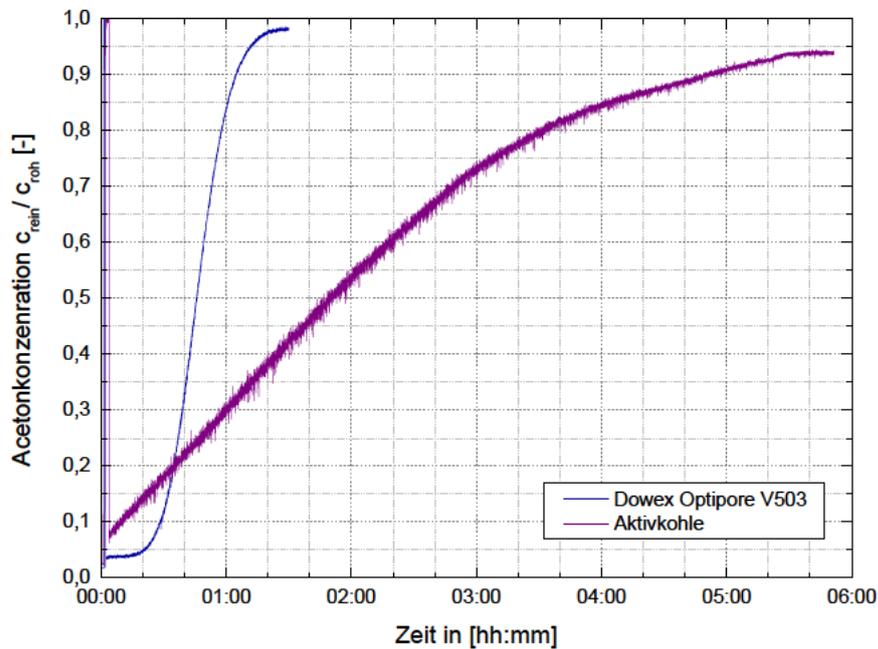


Abbildung 2-37: Adsorption von Aceton;  $\dot{V} = 70 \text{ m}^3/\text{h}$ ,  $c_v = 105 \pm 12 \text{ ppm}$

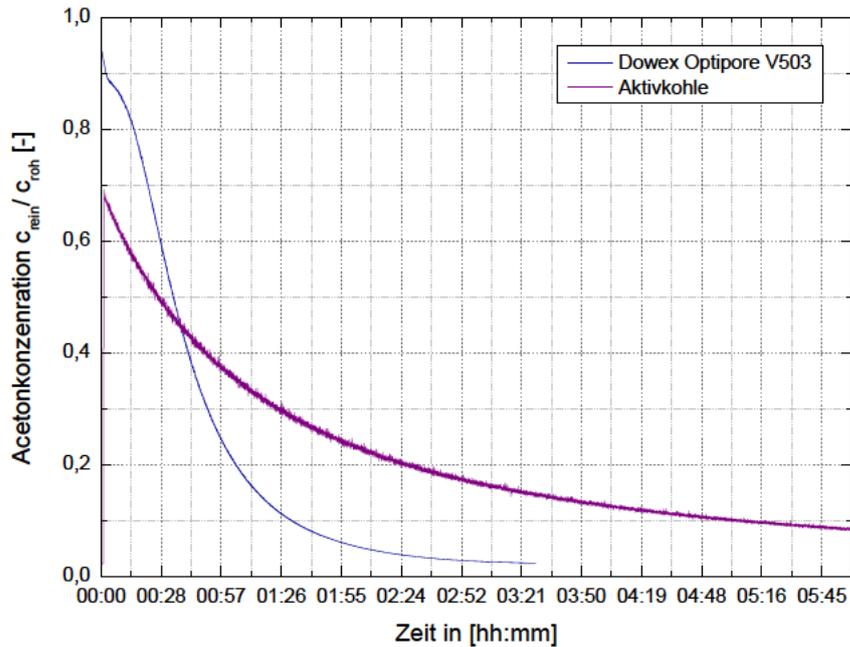


Abbildung 2-38: Desorption von Aceton;  $\dot{V} = 70 \text{ m}^3/\text{h}$

Die Adsorbentien können bezüglich der Adsorptionskapazität für Isopropanol (Abbildung 2-33) in 3 Klassen unterteilt werden. Während die Aktivkohle absolut betrachtet die größte Lösungsmittelmenge adsorbiert, fällt diese für Dowex®Optipore® V503 und HiSiv 1000/3000 ab. Wessalith DAY weist die kleinste Adsorptionskapazität für Isopropanol auf. Ein weiteres Kriterium für die Wahl des geeigneten Adsorbens ist der Verlauf der Durchbruchkurve. Wünschenswert ist ein s-förmiger Verlauf mit einem ausgeprägten Plateau auf einem niedrigen Konzentrationsniveau und einem darauffolgenden schnellen Durchbruch. Dieser Anforderung entsprechen das Adsorberpolymer Dowex®-Optipore® V503 und die hydrophoben Zeolithe HiSiv 1000/3000. Demgegenüber steht der Verlauf der Aktivkohle, welche mit zunehmender Zeit von größer werden Schadstoffmengen passiert wird. Wessalith DAY weist den ungünstigsten Verlauf auf, bereits nach kurzer Zeit steigt die Konzentration auf der Reingasseite auf das Rohgasniveau an. Der kurzzeitige Abfall der Reingaskonzentration (Aktivkohle) beruht auf einem Ausfall der Druckluft und einem damit verbundenen Aussetzen der Dosierung.

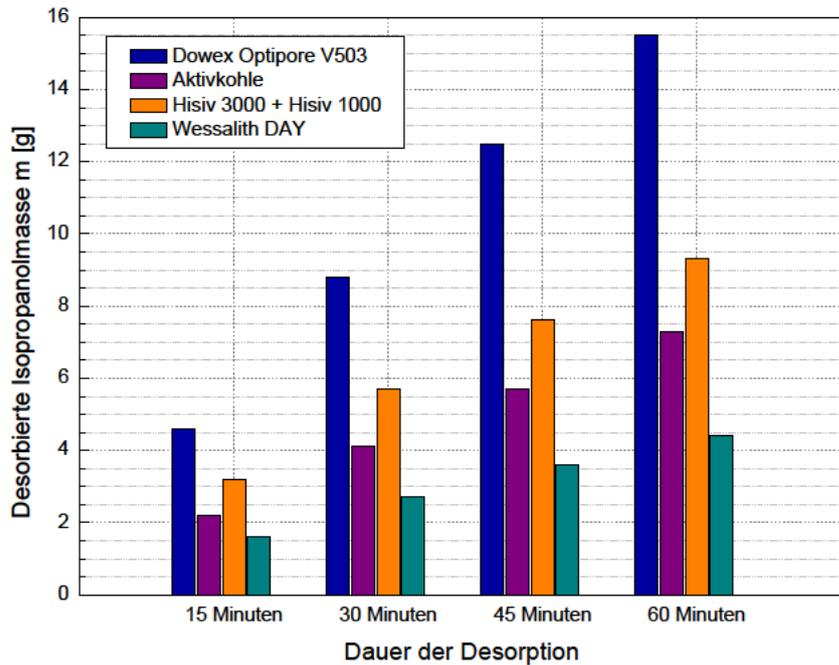


Abbildung 2-39: Isopropanol, desorbierte Masse

Auch bei der Desorption weisen die Sorbentien Unterschiede auf. Isopropanol wird unter den oben beschriebenen Bedingungen besonders schnell von Dowex®Optipore® V503 und HiSiv 1000/3000 freigesetzt (Abbildung 2-34). Die Aktivkohle und Wessalith DAY geben bei der Desorption vergleichsweise wenig Isopropanol ab.

Die Adsorption von Toluol (Abbildung 2-40) gelingt im Vergleich der Modellschadstoffe am besten. Hierbei ergibt sich eine Reihenfolge zunehmender absoluter Adsorptionskapazität: Wessalith DAY, HiSiv1000/3000, Dowex®Optipore® V503 und Aktivkohle. Während Wessalith DAY und die Kombination der hydrophoben Zeolithe HiSiv 1000/3000 vergleichsweise schnell durchbrechen, zeigen die übrigen Adsorbentien einen guten Verlauf und eine lange Standzeit.

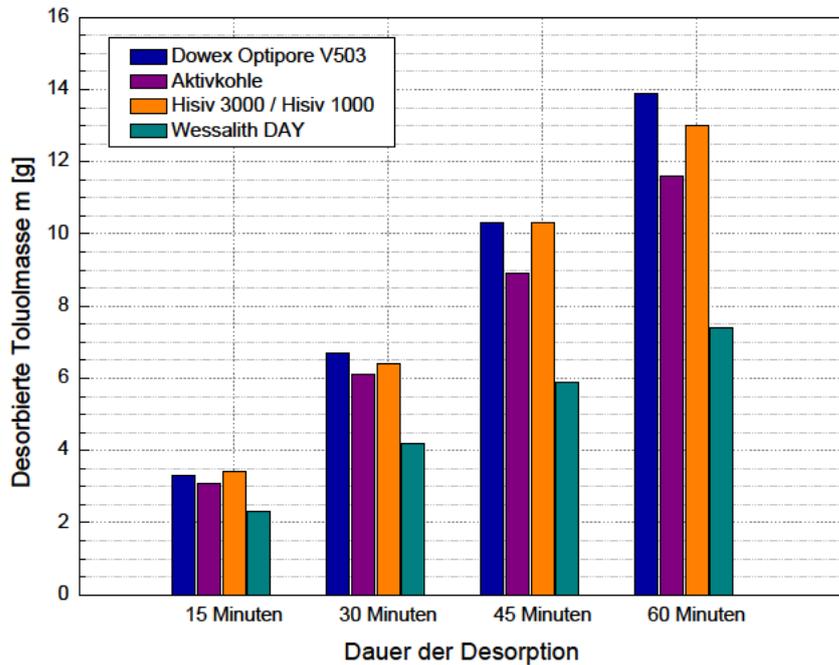


Abbildung 2-40: Toluol, desorbierte Masse

Die Bewertung der Desorption von Toluol (Abbildung 2-40) bedarf der Berücksichtigung der Zeit, über welche der Prozess stattfand. Mit Ausnahme von Wessalith DAY weisen alle Adsorbentien ein ähnlich gutes Desorptionsverhalten auf. Nach einer Desorptionsdauer von 30 Minuten wird durch Dowex®Optipore® V503, gefolgt von HiSiv 1000/3000 und Aktivkohle die größte Toluolmenge freigegeben.

Aufgrund der unzureichenden Ergebnisse im Bezug auf die Adsorption von Toluol und Isopropanol wurden die Untersuchungen zum Durchbruchverhalten für Aceton nicht für die hydrophoben Zeolithe HiSiv 1000/3000 und Wessalith DAY durchgeführt. Die Versuchsergebnisse für die Adsorption von Aceton (Abbildung 2-41) zeigen, dass die Adsorptionskapazität der Aktivkohle größer als die von Dowex®Optipore® V503 ist (Tabelle 12). Den günstigeren Verlauf der Durchbruchkurve weist Dowex®Optipore® V503 auf.

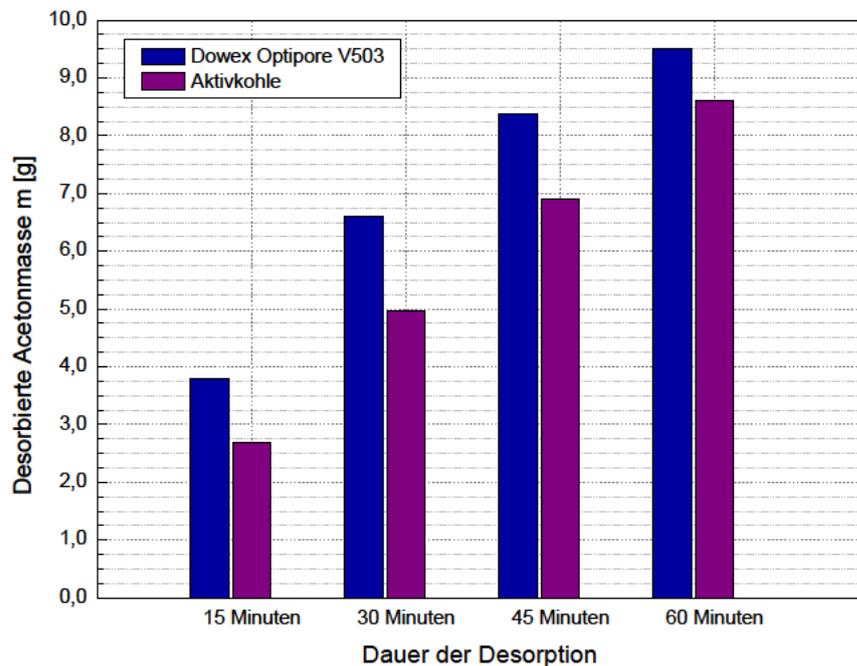


Abbildung 2-41: Aceton, desorbierte Masse

Das Adsorberpolymer zeigt auch für die Desorption von Aceton den günstigeren Verlauf. Nach einer Versuchsdauer von einer Stunde werden nur noch 20 % der dosierten Konzentration frei (Normierung auf die Rohgaskonzentration während der Adsorption). Zum Erreichen dieser Schwelle ist für die Aktivkohle eine Desorptionsdauer von 2:50 h notwendig, in dieser Zeit wird außerdem, bezogen auf die adsorbierte Acetonmenge, nur ein kleiner Teil des Adsorpts desorbiert.

### Quantitative Bewertung der Adsorptionskapazitäten und Desorptionsleistungen

Während der Adsorptionsversuche wurde versucht, die Adsorbentien unter identischen Bedingungen zu beladen (Anströmgeschwindigkeit, Schadstoffkonzentration  $c_0$ , Umgebungsbedingungen). Infolge der teils langen Versuchsdauer wurden nicht alle Durchbruchkurven bis zum Erreichen von  $c/c_0 = 1$  aufgenommen. Die Adsorptionskapazität wird aus diesem Grund, der bis zum Erreichen von  $c/c_0 = 0.85$  adsorbierten, Schadstoffmenge gleichgesetzt.

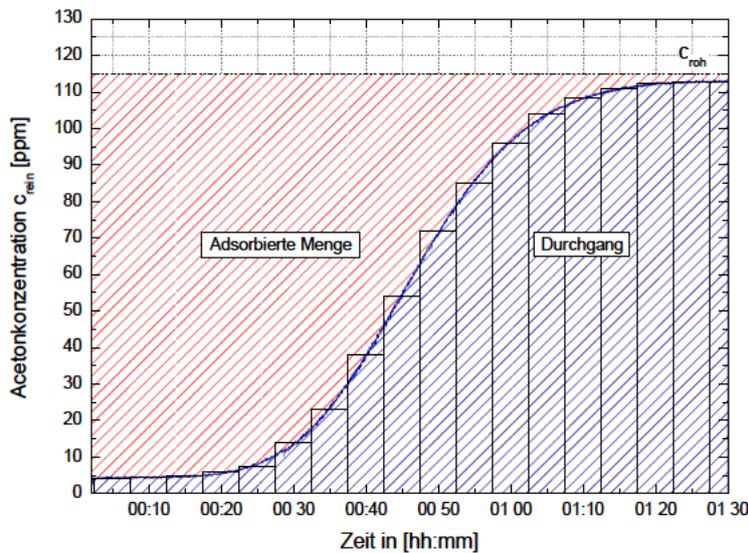


Abbildung 2-42: Berechnung der adsorbierten Schadstoffmenge

Die Adsorptionskapazität  $C_A$  kann nur indirekt aus den Konzentrationsverläufen bestimmt werden. Mit Kenntnis der dosierten Schadstoffmenge und der, bis zum Erreichen von  $c/c_0 = 0.85$ , nicht adsorbierten Menge an Lösemittel ergibt sich die Adsorptionskapazität als Differenz aus diesen beiden Größen (Gleichung 1), bezogen auf die Masse des Adsorbens.

$$C_A = \frac{m_{\text{dosiert}} - m_{\text{Durchgang}}}{m_{\text{Adsorbens}}} \quad \text{Gleichung 1}$$

Die nicht adsorbierte Lösemittelmenge kann durch die Integration über den Konzentrationsverlauf im Bereich  $t(0s)$  bis  $t(c/c_0 = 0.85)$  (blaue Fläche in Abbildung 2-42), unter Berücksichtigung des durchgesetzten Volumenstroms, ermittelt werden. Für die Berechnung des Lösungsmitteldurchgangs wird der Messzeitraum in Elemente der Breite  $dt=1$  s zerlegt (Messergebnisse liegen im Sekundentakt vor) und die Fläche der entstehenden Elemente nach Gleichung 2 berechnet. Durch die Multiplikation mit dem zugehörigen mittleren Volumenstrom  $\dot{V}(t)$  wird das durchgesetzte Lösungsmittelvolumen dieses Abschnittes berechnet. Aus der Summation aller Abschnitte bis Zeit  $t(c/c_0 = 0.85)$  kann der gesamte Lösungsmitteldurchgang errechnet werden.

$$dA = (c(t-1s) + c(t)) \cdot 0.5 \cdot dt \quad \text{Gleichung 2}$$

Für die Berechnung ist der Gasvolumenstrom im Normzustand zu verwenden. Aufgrund der Rahmenbedingungen des Versuches (konstante Flüssigkeitsdosierung) erfolgten die weiterführenden Berechnungen unter der Annahme einer konstanten Rohgaskonzentration.

$$m_{\text{Durchgang}} = \int_{t=0s}^{t(c/c_0=0,85)} c_v(t) \cdot \frac{M}{M_V} \cdot \dot{V}(t) \cdot dt$$

Gleichung 3

Soll anstelle des Volumens des Lösungsmitteldurchgangs dessen Masse bestimmt werden, erfolgt dies gemäß Gleichung 3. Durch Subtraktion dieser Menge von der dosierten Masse wird die adsorbierte Masse erhalten.

Unter Verwendung der oben genannten Ansätze werden im folgenden Abschnitt die Leistungen der Sorbentien quantitativ bewertet. Als Kriterien für die Adsorption werden genutzt:

- Die Zeit T bis zum Erreichen von  $c/c_0=0,85$  bzw.  $c/c_0=0,75$
- Das Verhältnis der dosierten zur adsorbierten Lösungsmittelmenge  $m_a/m_d$  bis zum Erreichen von  $c/c_0=0,85$
- Die Adsorptionskapazität bis zum Erreichen von  $c/c_0=0,85$
- Das Verhältnis der dosierten zur adsorbierten Lösungsmittelmenge  $m_a/m_d$  in Abhängigkeit von der Adsorptionsdauer zur Bewertung des Verlaufs der Durchbruchskurve.

Die desorbierte Lösungsmittelmenge in Abhängigkeit von der Dauer des Desorptionsvorgangs wird als Bewertungskriterium für die Desorption verwendet.

### Quantitative Bewertung der Eignung der Adsorptionsmittel für die Adsorptive

Die, die Adsorption betreffenden, Tabellen (Tabelle 8, Tabelle 10, Tabelle 12) besitzen folgenden Aufbau:

|            |   |  |
|------------|---|--|
| Spalte 1   | : | Name des Adsorptionsmittels  |
| Spalte 2   | : | Adsorptionsdauer bis zum Erreichen von $c/c_0 = 0,85$ %                                    |
| Spalte 3   | : | Adsorptionskapazität in Lösungsmittel [g] / Adsorptionsmittel [100 g] bei $c/c_0 = 0,85$ % |
| Spalte 4-7 | : | Adsorbierte Lösemittelmasse [g] / Dosierte Lösungsmittelmasse [g] nach 15, 30, 45, 60 min  |

Die, die Desorption betreffenden, Tabellen (Tabelle 9, Tabelle 11, Tabelle 13) besitzen folgenden Aufbau:

|            |   |  |
|------------|---|--|
| Spalte 1   | : | Name des Adsorptionsmittels                                |
| Spalte 2-5 | : | Desorbierte Lösungsmittelmasse [g] nach 15, 30, 45, 60 min |

## Isopropanol

Tabelle 8: Adsorption von Isopropanol

| Isopropanol | Verhältnis<br>Adsorption zu<br>Dosierung     | Adsorptionska-<br>pazität | 15 min | 30 min | 45 min | 60 min |
|-------------|--|---------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Aktivkohle  | T = 5:00 h<br>$c/c_0=75\%$<br>$m_a/m_d=52\%$ | 5,7 g/100 g               | 88     | 85     | 82     | 80     |
| Dowex       | T = 2:12 h<br>$m_a/m_d=66\%$                 | 4,9 g/100 g               | 95     | 94     | 93     | 91     |
| HISIV       | T = 2:39 h<br>$m_a/m_d=51\%$                 | 2,7 g/100 g               | 83     | 81     | 78     | 75     |
| Wessalith   | T = 1:32 h<br>$m_a/m_d=30\%$                 | 1,2 g/100 g               | 52     | 44     | 39     | 35     |

Tabelle 9: Desorption von Isopropanol

| Isopropanol   | 15 min | 30 min | 45 min | 60 min |
|---------------|--------|--------|--------|--------|
| Aktivkohle    | 2,2 g  | 4,1 g  | 5,7 g  | 7,3 g  |
| Dowex         | 4,6 g  | 8,8 g  | 12,5 g | 15,5 g |
| Wessalith DAY | 1,6 g  | 2,7 g  | 3,6 g  | 4,4 g  |
| HISIV         | 3,2 g  | 5,7 g  | 7,6 g  | 9,3 g  |

## Toluol

Tabelle 10: Adsorption von Toluol

| Toluol     | Verhältnis<br>Adsorption zu<br>Dosierung | Adsorptions-ka-<br>pazität | 15 min | 30 min | 45 min | 60 min |
|------------|--|----------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Aktivkohle | T = 9:45 h<br>$m_a/m_d = 66\%$           | 14,3 g/100 g               | 90     | 88     | 88     | 88     |
| Dowex      | T = 5:50 h<br>$m_a/m_d = 50\%$           | 13,7 g/100 g               | 89     | 88     | 88     | 88     |
| HISIV      | T = 4:50 h<br>$m_a/m_d = 40\%$           | 5,2 g/100 g                | 82     | 78     | 74     | 71     |
| Wessalith  | T = 3:35 h<br>$m_a/m_d = 28\%$           | 3,0 g/100 g                | 56     | 50     | 46     | 42     |

Tabelle 11: Desorption von Toluol

| Toluol        | 15 min | 30 min | 45 min | 60 min |
|---------------|--------|--------|--------|--------|
| Aktivkohle    | 3,1 g  | 6,1 g  | 8,9 g  | 11,6 g |
| Dowex         | 3,3 g  | 6,7 g  | 10,3 g | 13,9 g |
| Wessalith DAY | 2,3 g  | 4,2 g  | 5,9 g  | 7,4 g  |
| HISIV         | 3,4 g  | 6,4 g  | 10,3 g | 13,0g  |

## Aceton

Tabelle 12: Adsorption von Aceton

| Aceton     | Verhältnis<br>Adsorption zu Do-<br>sierung | Adsorptions-<br>kapazität | 15 min | 30 min | 45 min | 60 min |
|------------|--|---------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Aktivkohle | T = 4:10 h<br>$m_a/m_d = 47\%$             | 3,6 g/100 g               | 89     | 86     | 83     | 80     |
| Dowex      | T = 1:01 h<br>$m_a/m_d = 71\%$             | 2 g/100 g                 | 96     | 93     | 82     | 71     |

Tabelle 13: Desorption von Aceton

| Aceton     | 15 min | 30 min | 45 min | 60 min |
|------------|--------|--------|--------|--------|
| Aktivkohle | 2,69 g | 4,96 g | 6,91 g | 8,6 g  |
| Dowex      | 3,79 g | 6,6 g  | 8,39 g | 9,52 g |

Auf Basis der vorangegangenen Tabellen zum Durchbruchverhalten wurden die folgenden Diagramme erstellt, welche die Verhältnisse zwischen adsorbierter und dosierter Lösungsmittelmenge bis zur jeweiligen Zeit zeigen. Im günstigsten Fall wird über einen langen Zeitraum möglichst viel Lösungsmittel adsorbiert (> 75 Ma.-%).

Für Isopropanol weisen aus dieser Sicht Dowex Optipore V503 (nach 1h: 91 Ma.-%), die granulierten Aktivkohle (nach 1h: 80 Ma.-%) und das Zeolith Hisiv 3000 / Hisiv 1000 (nach 1h: 75 Ma.-%) in dieser Reihenfolge günstige Verläufe auf. Im Gegensatz hierzu wurden durch Wessalith DAY von der, innerhalb von 15 Minuten dosierten, Lösungsmittelmenge lediglich 52 Ma.-% adsorbiert (Abbildung 2-43).

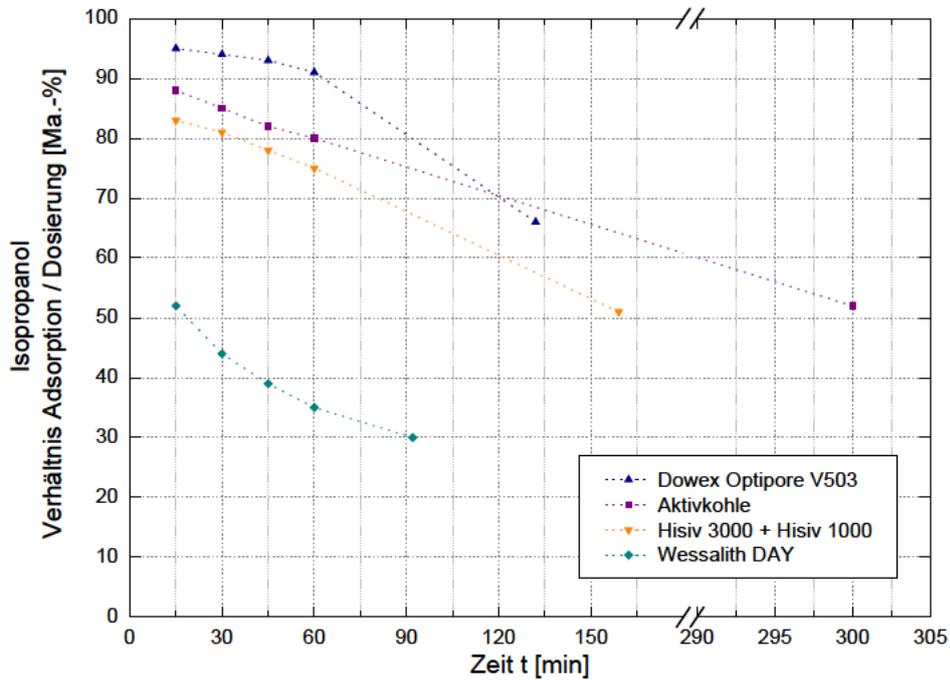


Abbildung 2-43: Isopropanol, Verhältnis zwischen dosierter und adsorbierter Masse

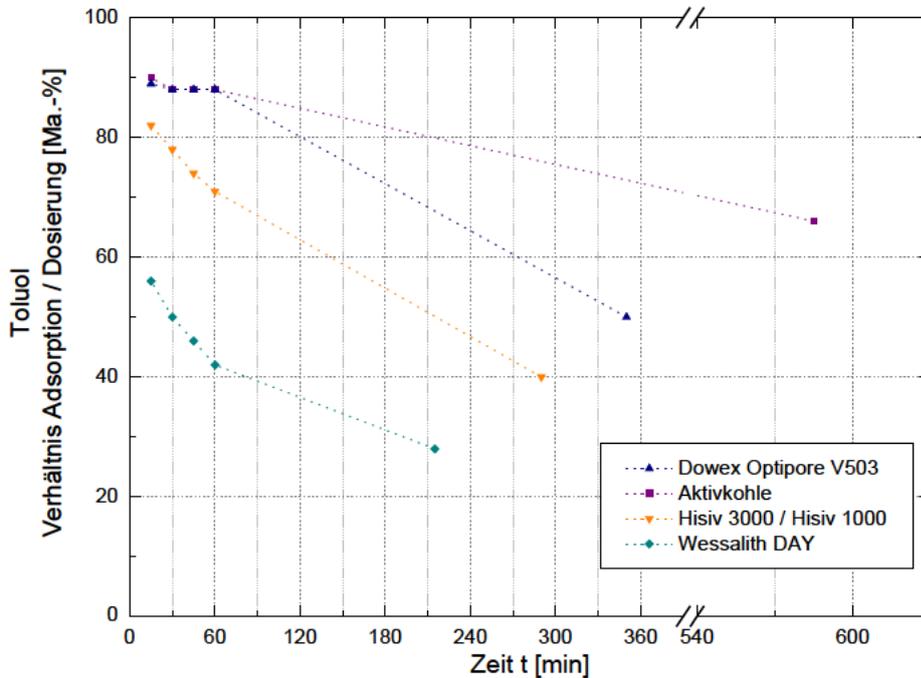


Abbildung 2-44: Toluol, Verhältnis zwischen dosierter und adsorbierter Masse

Im Falle von Toluol entsprechen Dowex Optipore V503 (nach 1h: 88 Ma.-%) und die granulierte

Aktivkohle (nach 1h: 88 Ma.-%) den Anforderungen an das Durchbruchverhalten (Abbildung 2-44).

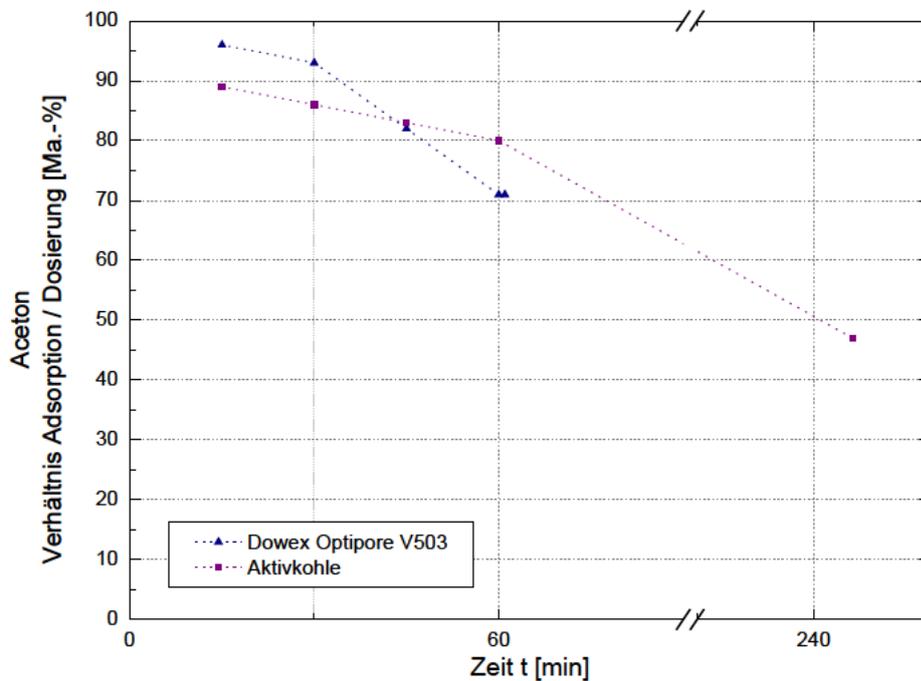


Abbildung 2-45: Aceton, Verhältnis zwischen dosierter und adsorbierter Masse

Anhand der niedrigen Adsorptionskapazitäten wird deutlich, dass Aceton am schlechtesten adsorbiert wird. Die Anforderungen an das Durchbruchverhalten wird nur durch die granulierten Aktivkohle erfüllt (Abbildung 2-45, nach 1h: 80 Ma.-%), obschon Dowex Optipore V503 den günstigeren Verlauf der Durchbruchskurve aufweist.

## 2.14 Ableitung Sensorik für Filterüberwachung

Die Messungen der Schadstoff- Konzentrationen im Rahmen des Vorhabens erfolgten mit FID- Geräten, FTIR- Spektrometer und Massenspektrometern. Solche Technik ist für die Anwendungstechnik nicht handhabbar und viel zu teuer. Sensoren auf Halbleiterbasis, welche die Wärmetönung an heißen Oberflächen bestimmen, haben den Vorteil, dass diese Preiswert sind. Die Ansprechschwelle liegt aber meist relativ hoch.

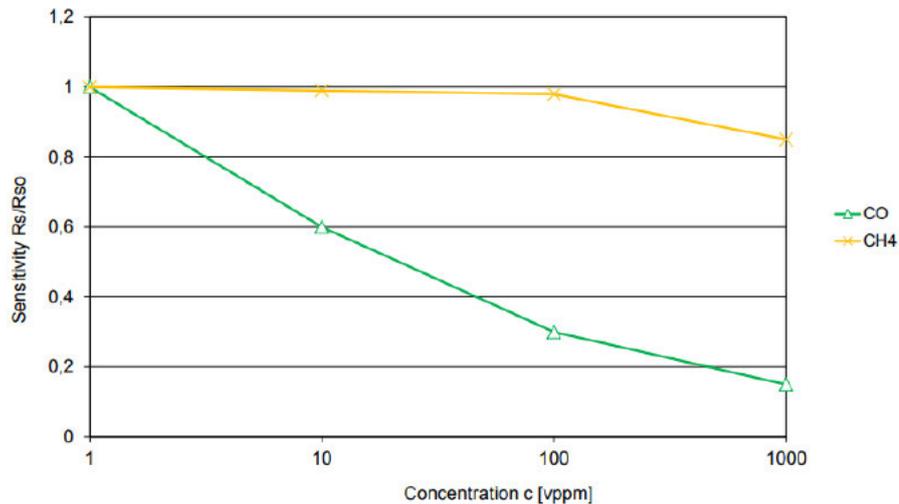


Abbildung 2-46: Empfindlichkeit von Halbleiter- Sensoren [nach (UST Umweltsensortechnik GmbH 2017b)]

Es waren daher im Rahmen des Projektes weitere Ansätze zu untersuchen, insbesondere auf Basis Auswertung der Adsorptionswärme. Für einen Ad- und Desorption, von denen eine große Anzahl im Rahmen des Vorhabens durchgeführt wurde, ergibt sich ein typischer Verlauf nach Abbildung 2-47.

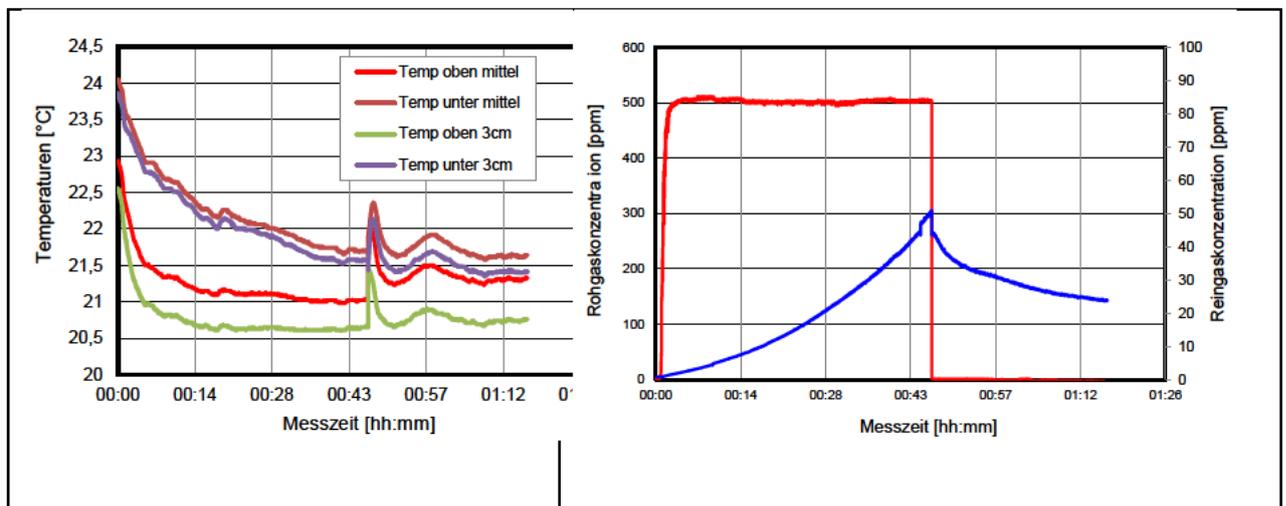


Abbildung 2-47: Ad- und Desorptionsversuche mit Aktivkohle und dem Prüfstoff Cyclohexan

Aus dem Verlauf der Temperaturen ist erkennbar, dass sich die Temperatur- Differenz zwischen Abströmseite und Abströmseite mit zunehmender Beladung verändert. Wird die Temperaturdifferenz über dem Durchbruch aufgetragen (vgl. Abbildung 2-48), so ergibt sich ein annähernd stetiger Verlauf. Da die Temperaturmessung sehr präzise und robust ist (Messunsicherheit < 0,1 K) kann dieses Signal für die Beladung des Adsorbens angesetzt werden.

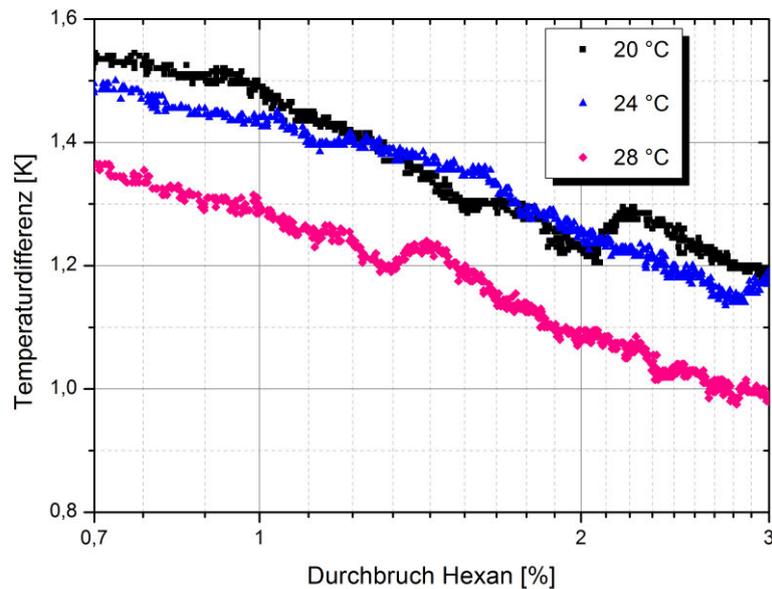


Abbildung 2-48: Temperaturdifferenz über der Adsorbenschüttung als Funktion des Schadstoff- Durchbruches

## 2.15 Analogiebetrachtung

Adsorber werden in Abhängigkeit des Einsatzzweckes bei sehr unterschiedlichen Konzentrationen eingesetzt. Im Personen- und Gesundheitsschutz als PSA sind die Konzentration eher hoch, wie auch bei der Reinigung industrieller Abluft. Für Anwendungen in der Raumlufttechnik sind die Konzentrationen gering. Die angewendeten Prüfverfahren verwenden allerdings meist hohe Konzentrationen, welche in der Praxis nicht vorkommen. Damit ergibt sich allerdings eine völlig andere Bewertung des Adsorbens. Der Vergleich der beiden Aktivkohlen für den Modellstoff Cyclohexan in Abbildung 2-49 und Abbildung 2-50 zeigt, dass für eine Konzentration von 500 ppm eine Kapazität von 217 mg/g bzw. 157 mg/g erreicht wird. 500 ppm ist dabei eine typische Konzentration nach DIN EN 15695-2. Liegt aber der praktische Einsatzfall nur bei 10 ppm des Schadstoffes, werden viel geringere Werte erreicht. Das Gleichgewicht stellt sich eher ein und der Schadstoff passiert ungehindert das Filter. Diese Fälle sind unbedingt mit zu Beachten und in dem Prüfverfahren mit zu verankern. Bei PSA spielt die Gleichgewichts- Konzentration und die Desorption keine Rolle, da die Filter nach einmaligem Gebrauch zu entsorgen sind – bei Kabinenluftfiltern wird von einem längeren Gebrauch ausgegangen. Daher sind hier zwingend weitere Untersuchungen des Adsorbens zu verankern, um genau die Isothermen gemäß der Darstellung von Abbildung 2-50 für verschiedene Schadstoffe zu bestimmen. Das iGC- Verfahren bietet sich hier an.

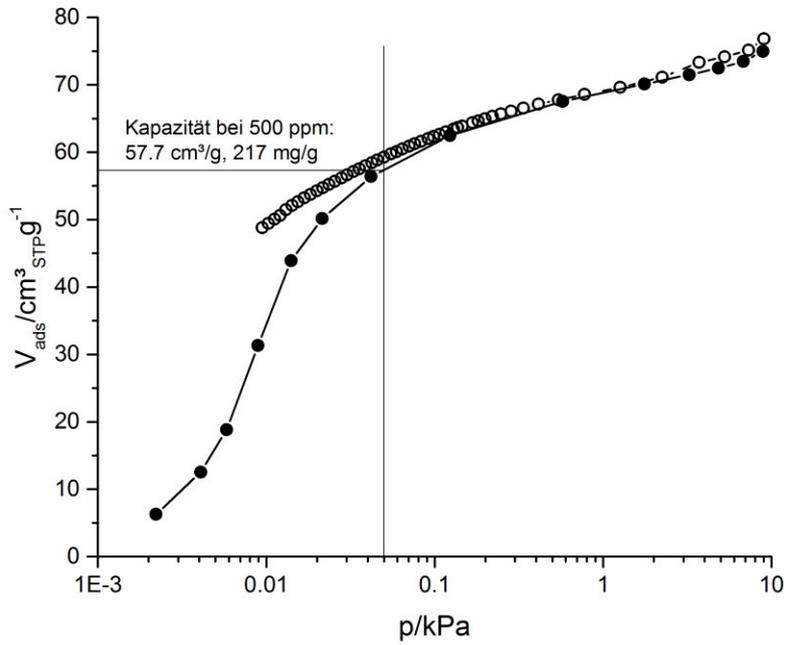


Abbildung 2-49: Isotherme Cyclohexan ██████████ CCP90 log

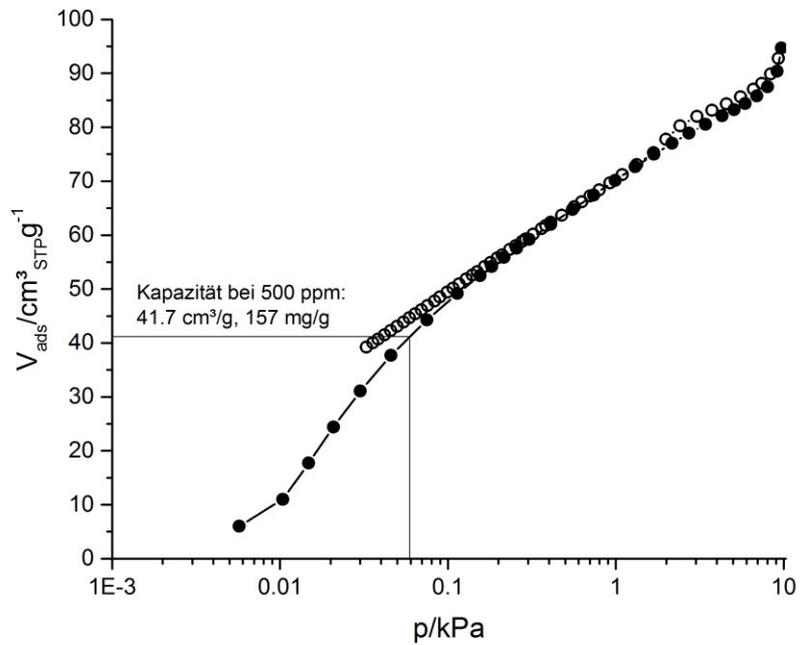


Abbildung 2-50: Isotherme Cyclohexan ██████████ P800 log

### 3 Bewertung der erzielten Ergebnisse in Gegenüberstellung mit den Zielsetzungen des Antrages, Bezugnahme auf die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Aus den durchgeführten Arbeiten ergaben sich für den vorgesehenen Arbeitsplan keine wesentlichen Änderungen. Es wird eingeschätzt, dass die geplante Umsetzung der positiven Forschungsergebnisse durch KMU möglich ist. Die durchgeführten Arbeiten haben einen hohen Aufwand erfordert, insbesondere bei den Prüfstandsmessungen und Vergleichsuntersuchungen.

Mit den gefunden Wechselwirkungen von Schadstoffen und deren Konzentration, sowie den Begleitparametern ist eine physikalische Herangehensweise für die Auslegung und Dimensionierung von Adsorptionsfiltern, sowie eine Betriebsoptimierung möglich. Es wurde eine neue Prüf- und Messmethodik für die Bewertung von Adsorbentien durch inverse Gaschromatographie entwickelt. Der Nutzen für Anwender ist hoch, da detaillierte Eigenschaften in Bezug auf Möglichkeiten der Abscheidung angegeben werden können.

## 4 Darstellung der Innovationspotentiale und Applikationsmöglichkeiten

### 4.1 Wissenschaftliche und wirtschaftliche Bedeutung, Anwendungspotential, Anwendungsbereiche

Die wissenschaftlichen Anwendungsbereiche ergeben sich sowohl direkt als auch indirekt aus den Ergebnissen. Hier sind insbesondere zu nennen:

- Neue Methode zur kombinierten Adsorber- und Gasphasen- Charakterisierung
- Bestimmung der Speicherkapazität für eine breite Palette von Modellstoffen
- Verfahren zur Bestimmung des Durchbruchverhaltens von Adsorptionsfiltern über Temperaturmessung
- Betriebsoptimierung von Adsorbentien durch Untersuchung des Desorptionsverhaltens.

### 4.2 Darlegung der Ergebnisverwertung

Die Ergebnisse sind schon in ersten Messungen und Qualifizierungen von Adsorptions- Filtern umgesetzt worden. Erste Entwicklungsaufträge wurden und werden bearbeitet (Fa. Mann+Hummel, RT- Filtertechnik, Cyclone/ USA). Weitere sind in der Anbahnung, insbesondere zur Ertüchtigung von Adsorbentien bei der Abluftreinigung von Anlagen zur Aufbereitung belasteter Böden (Fa. Frauenrath, Bretnig).

Durch die Diskussionen mit potentiellen Projektpartnern haben sich bereits Anschlussvorhaben ergeben. Es wurden ausgehend von den Ergebnissen des Vorhabens vier Anträge für Entwicklungsvorhaben abgeleitet; davon wurde bisher drei Vorhaben genehmigt.

#### **4.3 Darlegung der Applikationsmöglichkeiten in der mittelständischen Industrie**

Die Applikationsmöglichkeiten sind weitreichend in Bezug auf die

- Evaluierung bestehender Produkte (z.B. Abscheider für VOC und Geruchsstoffe)
- Deren Weiterentwicklung und Optimierung (z.B. Abscheidung aus Raum- und Umgebungsluft)
- Neuentwicklung von Filtern und Abscheidern
- Sensorsystem zur Betriebsüberwachung von Adsorptionsfiltern

zu sehen.

#### **4.4 Perspektive und Chancen für sich anschließende Entwicklungsarbeiten**

Für weiterführende Aussagen wurde ein Modellversuchsstand aufgebaut; hier müssen Nachfolgeentwicklungen anschließen. Weitere Vorhaben betreffen u.a. weitere ZIM- und Kooperationsvorhaben:

- Entwicklung eines Prüfverfahrens zur Prüfung von ABEK-Kabinenschutzfiltern INNO-KOM MF160107
- Emulsionsnebel- Abscheider (ZIM AiF ZF4079107JA7 )
  - Kooperationspartner Fa. Bristol T&G International GmbH, Dombühl (D)
- Kombinierte Prallplatte (ZIM AiF ZF4079108JA7 )
  - AFS Airfilter Systeme GmbH, Untermünkheim-Übrigshausen
  - STFI e.V., Chemnitz

Ein weiterer Antrag für das Programm INNO-KOM befindet sich gerade in der Vorbereitung:

- Filtrationstechnologie für additive Fertigungsverfahren.

Die Ziele des Vorhabens wurden damit auch in Bezug auf das Eröffnen neuer Forschungsanträge für Produktentwicklungen erreicht.

## 5 Angaben zu erworbenen bzw. angemeldeten Schutzrechten für Vorhabensergebnisse

Bisher wurden keine Schutzrechte angemeldet. Es steht in Aussicht, dass Patente zu den Nachfolge- Anwendungen und Applikationen eingereicht werden. So soll für das Vorhaben „Kombinierte Prallplatte“ AiF ZF4079107JA7 ein Patent zum Abscheideverfahren angemeldet werden.

## 6 Zusammenfassung aller erfolgten bzw. geplanten Veröffentlichungen

- Beitrag auf der 1st European Conference on Sorption Science, 5.-7.9.2019, University of Vienna: *Heidenreich, R.: Support for gas filtration development by iGC techniques*
- Der Abschlussbericht wird auf der Homepage des ILK zum Download angeboten
- Ein Artikel in der Zeitschrift *Filtrieren & Separieren* (VDL-Verlag GmbH) ist in Vorbereitung.
- Veröffentlichung einer Kurzfassung über das Portal ResearchGate.

Vorgesehen ist ein Konferenzbeitrag auf der Filtech-Messe vom 22.-24.10. 2019 in Köln, sowie ein Exponat auf dem ILK- Messestand.

Geplant ist ein weiterer Beitrag auf der weltgrößten Veranstaltung zur Filtration, dem 13th World Filtration Congress, April 20-24 2020 in San Diego. Ein Abstract wird in Round 1 bis zum 1.10.2018 eingereicht.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] Bathen, Dieter 1998. Untersuchungen zur Desorption durch Mikrowellen. *FORTSCHRITT BERICHTE-VDI REIHE 3 VERFAHRENSTECHNIK*.
- [2] Crezee, E u. a. 2005. Electrically regenerable carbon monolithic adsorption system for the recovery and recycle of volatile organic chemicals (VOCs). In *World Congress of Chemical Engineering, 7th*. University of Bath.
- [3] Dinglreiter, Udo 2001. *Adsorption, Heißgas- und Mikrowellendesorption bei Matrixadsorbentien*. München: Utz, Wiss.
- [4] Eiden, Ulrich & Ciprian, Jürgen 1993. Auswahl von Sorbenzien für die Gasphasenadsorption. *Chemie Ingenieur Technik* 65, 11, 1329–1336.
- [5] Ernst, Ralph & Luft, Gerhard 2004. Simultane Ad- und Desorption von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid an mit Magnesiumoxid imprägniertem Aktivkoks. *Chemie Ingenieur Technik* 76, 3, 263–266.
- [6] Fickinger, Daniel u. a. 2014. Adsorption Isotherms of n-Pentane, Toluene and n-Pentane/Water Mixtures on Activated Carbon Fibres. *Chemie Ingenieur Technik* 86, 1–2, 47–57.
- [7] Göbel, Manfred U u. a. 2014. Koadsorptionsgleichgewichte von Kraftstoffdämpfen an feuchten Aktivkohlefiltern. *Chemie Ingenieur Technik* 1, 86, 58–66.
- [8] Hussey, Frank & Gupta, Ajay 1998. Meet VOC regs with the right adsorbent. *Industrial Paint & Powder(USA)* 74, 3, 46–48.
- [9] Klefer, Heiko u. a. 2014. Kontinuierliche Gasreinigung mit SILP-Materialien. *Chemie Ingenieur Technik* 1, 86, 92–96.
- [10] Kosuge, Katsunori u. a. 2007. Effect of pore structure in mesoporous silicas on VOC dynamic adsorption/desorption performance. *Langmuir* 23, 6, 3095–3102.
- [11] Neitsch, Marcel 2007. *Wasserdampf- und n-Butanadsorption an Aktivkohle: Mechanismus, Gleichgewicht und Dynamik der Einkomponenten- und der Koadsorption*. PhD Thesis. Universitätsbibliothek der TU BAF, .
- [12] O A *Aktivkohle, Pulverkohle, granuliert Kohle, Formkohle - - Donau Carbon GmbH & Co. KG*. <https://www.donau-carbon.com/SpecialPages/FullTextSearch?keyword=> [Stand 2018-a-09-06].
- [13] UST Umweltsensortechnik GmbH 2017b. *MOX-Gassensoren - Typen*. <http://www.umweltse-sensortechnik.de/gas-sensors/mox-gas-sensors-types.html?L=2wp-login.php> [Stand 2018-09-11].
- [14] O A 2008. *Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen, zur Änderung und Aufhebung der Richtlinien 67/548/EWG und 1999/45/EG und zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (Text von Bedeutung für den EWR)*. Bd. 353, <http://data.europa.eu/eli/reg/2008/1272/oj/deu> [Stand 2018-09-6].

- [15] Otten, Wilhelm, Gail, Ernst & Frey, Thomas 1992. Einsatzmöglichkeiten hydrophober Zeolithe in der Adsorptionstechnik. *Chemie Ingenieur Technik* 64, 10, 915–925.
- [16] Reu\l s, Jörg & Bathen, Dieter 2001. Desorption durch Mikrowellen: Mechanismen bei Mehrkomponentengemischen. *Chemie Ingenieur Technik* 73, 4, 360–363.
- [17] Sager, Uta *Untersuchung der dynamischen Adsorption an Kfz-Innenraumfiltern*. PhD Thesis. Universität Duisburg-Essen, Fakultät für Ingenieurwissenschaften, .
- [18] Schwister, Karl & Leven, Volker 2014. *Verfahrenstechnik für Ingenieure: Lehr- und Übungsbuch ; mit 51 Tabellen*. 2., aktualisierte Aufl. München: Fachbuchverl. Leipzig im Carl-Hanser-Verl.
- [19] Seifert, Bernd 1999. Richtwerte für die Innenraumluft Die Beurteilung der Innenraumluftqualität mit Hilfe der Summe der flüchtigen organischen Verbindungen (TVOC-Wert). *Bundesgesundheitsblatt-Gesundheitsforschung-Gesundheitsschutz* 42, 3, 270–278.
- [20] Senkovska, Irena & Kaskel, Stefan 2008. High pressure methane adsorption in the metal-organic frameworks Cu<sub>3</sub>(btc)<sub>2</sub>, Zn<sub>2</sub>(bdc)<sub>2</sub>dabco, and Cr<sub>3</sub>F(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>O(bdc)<sub>3</sub>. *Microporous and Mesoporous Materials* 112, 1–3, 108–115.
- [21] Siwaily, K, Ewert, G & Röhm, H-J 2006. Experimentelle und modellgestützte Untersuchungen der Ad-/Desorption von VOC's durch nanoporöse Feststoffe. *Chemie Ingenieur Technik* 78, 9, 1299–1300.
- [22] Täffner, Tim 2011. *Adsorptive Abtrennung von Schadstoffen aus komplexen Rohgasen für Anwendungen in der Abluftbehandlung*. Verlag Dr. Hut.
- [23] VDI 3928, :2017-01 2017. Abgasreinigung durch Chemisorption. /nc/richtlinie/vdi\_3928-abgasreinigung\_durch\_chemisorption/ [Stand 2018-09-6].
- [24] World Health Organization (Hg.) 2000. *Air quality guidelines for Europe*. 2nd ed. Copenhagen: World Health Organization, Regional Office for Europe.
- [25] Zhang, PING u. a. 2006. Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von Dünnschichtfiltern am Beispiel der Kfz-Innenraumfilter. *Chemie Ingenieur Technik* 78, 12, 1837–1844.