

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges  
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum  
13. Dezember 2012 (13.12.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2012/168155 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*B01J 20/28* (2006.01) *B01D 71/32* (2006.01)  
*B01D 61/36* (2006.01) *C07C 45/78* (2006.01)  
*B01D 69/14* (2006.01) *C12P 7/06* (2006.01)  
*B01D 71/02* (2006.01) *D04H 13/00* (2006.01)

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KOCH, Achim**  
[DE/DE]; Poststrasse 2A, 85368 Moosburg (DE).  
**ZAVREL, Michael** [DE/DE]; Kleinstr. 58, 81379  
München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/060377

(22) Internationales Anmeldedatum:

1. Juni 2012 (01.06.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

11004778.4 10. Juni 2011 (10.06.2011) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **SÜD-CHEMIE AG** [DE/DE]; Lenbachplatz 6,  
80333 München (DE).

(74) Anwälte: **WIEDEMANN, Peter** et al.; Hoffmann · Eitle,  
Arabellastrasse 4, 81925 München (DE).

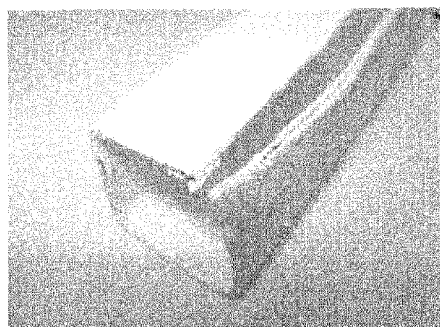
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,  
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,  
ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: COMPOSITE MATERIAL COMPOSED OF A POLYMER CONTAINING FLUORINE, HYDROPHOBIC ZEOLITE PARTICLES AND A METAL MATERIAL

(54) Bezeichnung : VERBUNDMATERIAL AUS FLUORHALTIGEM POLYMER, HYDROPHOBEN ZEOLITH-PARTIKELN UND METALLISCHEM WERKSTOFF

Abbildung 4



(57) Abstract: The invention relates to a composite material comprising a) a porous matrix of a polymer containing fluorine and having a percentage of tetrafluoroethylene monomer units of at least 95 mol% based on the total of monomer units, b) hydrophobic zeolite particles which are embedded in the matrix and around which matrix filaments extend, and c) at least one metal material. The invention further relates to the use of the composite material for adsorbing organic molecules from a gaseous or liquid mixture of substances that contains at least one organic component, and to a method for removing organic molecules from a gaseous or liquid mixture of substances.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verbundmaterial umfassend a) eine poröse Matrix aus einem fluorhaltigen Polymer mit einem Anteil von Tetrafluorethylen-Monomereinheiten von wenigstens 95 mol- % bezogen auf die gesamte Anzahl der Monomereinheiten, b) hydrophobe Zeolith-Partikel, welche in die Matrix eingebettet und von ihr umgarnt sind, und c) mindestens einen metallischen Werkstoff, die Verwendung des Verbundmaterials zur Adsorption von organischen Molekülen aus einem gasförmigen oder flüssigen Stoffgemisch enthaltend wenigstens eine organische Komponente und ein Verfahren zur Abtrennung von organischen Molekülen aus einem gasförmigen oder flüssigen Stoffgemisch.



**(84) Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,

RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Verbundmaterial aus fluorhaltigem Polymer, hydrophoben  
Zeolith-Partikeln und metallischem Werkstoff

Gebiet der Erfindung

5

Die Erfindung betrifft ein Verbundmaterial bestehend aus einem fluorhaltigen Polymer, hydrophoben Zeolith-Partikeln, und einem metallischen Werkstoff mit verbesserten mechanischen und thermischen Eigenschaften zur Adsorption von organischen Molekülen aus einem wässrigen Fluid.

10

Hintergrund der Erfindung

Die Trennung von flüssigen oder gasförmigen Stoffgemischen wird seit Jahrzehnten für eine Vielzahl von Anwendungen kommerziell bzw. industriell betrieben. Beispiele sind chromatographische analytische oder präparative Trennung (high pressure liquid chromatography, HPLC oder gas chromatography GC) mittels Festphasenextraktion (solid phase extraction, SPE), Trennung von Gasen oder Flüssigkeiten durch Pervaporation oder Dampfpermeation mit sog. MMMs (mixed matrix membranes), Trocknung von Gasen und Flüssigkeiten mit porösen hydrophilen Trockenmitteln und selektive Adsorptions-/Desorptionsprozesse an hydrophobem Zeolith. Da sich die Trockenmittel alleine, entweder in Pulver- oder Granulatform, für bestimmte Anwendungen unter Druck, mit hohen Druckgradienten oder mechanischen Belastungen nicht eignen würden, werden sie in der Regel auf Träger aufgebracht. Stand der Technik ist daher die Verwendung von Formkörpern, zur Maximierung der wirksamen Fläche bei möglichst kleiner Bauform. Dies sind in der Regel Membranen, die aus Verbünden sorptiv wirkender Materialien zusammen mit Polymeren aufgebaut werden.

Als Matrixpolymer hierfür eignet sich Polytetrafluorethylen (PTFE, Hersteller z.B. DuPont oder Dyneon - 3M) vor allem,

35

weil es fibrillierbar, thermisch stabil, chemisch inert und hydrophob ist, d.h. es ist zu stabilen und hochflexiblen Faservliesen verarbeitbar, im Arbeitstemperaturbereich von -250 bis +260°C verwendbar, nimmt weder Wasser auf, noch ist es löslich; zudem ist PTFE gegenüber Säuren und Laugen weitgehend inert.

PTFE ist teilkristallin und oberhalb der Phasenübergangstemperatur von 19°C fibrillierbar, d.h. durch die Anwendung von Scherkräften auf PTFE-Pulver, -Granulate oder die in der Dispersion enthaltenen PTFE-Kugeln lassen sich die im Material enthaltenen Kristallite zu dünnen Filamenten abspulen (dieser Effekt ist oberhalb von 30°C noch besser zu beobachten; hier liegt der zweite Phasenübergang von PTFE). Diese im besten Fall nur wenige Moleküllagen dicken Filamente sind imstande, durch geeignete Verarbeitungstechnik große Mengen Füllstoff zu umgarnen, einzubetten und festzuhalten, wodurch hochgradig vernetzte, hochgefüllte PTFE-Füllstoff-Komposite erhalten werden. Darüber hinaus verhaken und verschlaufen die Polymerfasern bei der Scherung miteinander, was dem Kompositmaterial eine gewisse mechanische Stabilität verleiht. Die Verarbeitbarkeit zu Filmen und Formkörpern kann allerdings aufgrund hoher benötigter Verformungskräfte abhängig vom Füllstoff stark behindert sein, weshalb es sich durchgesetzt hat, soweit möglich Gleitmittel zu verwenden (Wasser, Alkohole, Erdöldestillate, Kohlenwasserstoffe und andere Lösungsmittel), die den Verarbeitungsprozess erleichtern, die Fibrillierung unterstützen und das vorzeitige Zerstören/Zerreißen der Fasern durch zu starke Scherung unterbinden sollen. Nach der Formgebung wird das eingearbeitete Lösungsmittel in der Regel durch Erhitzen entfernt, wodurch ein zusätzlicher definierter Grad an Porosität zurückbleibt. Durch einen optionalen Sinterprozess des PTFE-Materials bei Temperaturen um 330°C, aber unter 360°C (beginnende Zersetzung) erhält das Kompositmaterial seine endgültige Stabilität und Formgebung.

Die Einbettung von Füllstoffen in fibrilliertes PTFE ist bekannt und wird in verschiedenen Patentdokumenten beschrieben.

5

Je nach Art des beschriebenen Zeolithen lassen sich die Patentdokumente des Stands der Technik wie folgt einteilen: JP 04048914 beschreibt die Herstellung eines Films mit feuchtigkeitsentziehender Funktion bestehend aus 1-10 Teilen fibrillierbarem Fluorpolymer (i.e. PTFE) und 100 Teilen feuchtigkeitsabsorbierendem Füller (Calciumchlorid, Zeolith, Aluminiumoxid oder Silica) mit Partikelgrößen  $<50\mu\text{m}$ , hergestellt durch Kneten und Herstellung von Folien. Optional wird ein Hilfsmittel eingesetzt (i.e. Wasser, Alkohol), welches den Fibrillierungsprozess unterstützt.

EP 1396175 beschreibt einen selbststützenden, Feuchtigkeit absorbierenden Film aus ultrahoch-molekularem (UHMW-) Polymer (MW $>1.000.000$  g/mol) mit eingebettetem Trockenmittel zum Schutz von elektrolumineszierenden Elementen vor Feuchtigkeit.

JP 63028428 beschreibt ein Trockenmittel bestehend aus PTFE, Zeolith und flüssigem Gleitmittel, welches durch Verkneten und Ausrollen in Formkörper überführt wird. Darüber hinaus wird ein hygroskopisches Metall- oder Alkalimetall-Salz (z.B. Lithiumchlorid) aus seiner ethanolischen Lösung auf der Oberfläche der Zeolithpartikel abgeschieden und das Material anschließend getrocknet. Es wird auch beschrieben, dass mit Vertiefungen versehene gerollte Folien Dampf in Längsrichtung passieren lassen können.

EP 0316159 beschreibt die Herstellung von Formkörpern zu Katalyse- oder Absorptionszwecken aus PTFE-Pulver oder -Dispersion und sorptiv wirksamem Füllstoff im Verhältnis 1:0.5-10 ggf. unter Verwendung eines flüssigen Gleitmittels, durch Vermischen der Komponenten zu einer Paste und

anschließendem Sintern bei  $>327^{\circ}\text{C}$ , wodurch ein selbsttragender Formkörper mit Oberfläche  $>50\text{ m}^2/\text{g}$  entsteht.

WO 2005/049700 beschreibt eine Methode zur Herstellung von  
5 PTFE-Füllstoff-Kompositen basierend auf aktivem Füllstoff  
(="Schermaterial") und 0.1-20 % w/w Polymerpartikel (mit  
Abmessungen Schermaterial  $>1\text{ }\mu\text{m}$  zu Polymerpartikel  $<1\text{ }\mu\text{m}$  5:1  
bis 2000:1). Die Methode besteht aus den Schritten: (a)  
10 Dispergieren des Materials unter intensivem Mischen zu einer  
teigigen Masse; (b) Ausrollen der Masse zu einer Matte; und  
(c) Falten der Matte und Auswalzen im Winkel  $45\text{-}135^{\circ}$  bezogen  
auf die vorherige Richtung, wobei überschüssiges  
Lösungsmittel vor oder nach dem Mischschritt entfernt wird  
und alle Schritte bei  $15\text{-}40^{\circ}\text{C}$  ausgeführt werden. Das  
15 Verbundmaterial kann als Adsorptionsfolie für Gase und  
Flüssigkeiten verwendet werden.

EP 0659469 beschreibt eine Membran bestehend aus PTFE und  
Zeolith A zur Trennung von Flüssigkeiten, z.B. Wasser/Ethanol  
20 mittels Pervaporation oder Dampfpermeation. Die Membran wird  
auf einem porösen Träger abgeschieden. Der verwendete  
hydrophile Zeolith hat ein Verhältnis  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  von 2-6:1.

JP 2010000435 beschreibt eine Kompositmembran bestehend aus  
25 Fluorpolymer (= poröser Träger, z.B. PTFE) und kristallinem  
Zeolithen, welcher nach Oberflächenbehandlung (Metallierung  
oder Hydrophilisierung) des Trägers in einem hydrothermalen  
Verfahren auf den Träger aufgebracht wird, zur Trennung von  
Flüssigkeiten (z.B. Wasser/Ethanol) oder Entzug von  
30 Restwasser aus  $>95\%$  Ethanol. Die feste Verankerung des  
Zeolithen auf der Fluorpolymer-Oberfläche wird trotz der  
eigentlichen Inkompatibilität der beiden Substanzen  
erfindungsgemäß erreicht und damit die Beständigkeit der  
Kompositmembran verbessert. Ergänzend beschreibt JP  
35 2010115610 das Einbringen von hochmolekularen Polymeren  
(Silikonkautschuk, Polyvinylalkohol, Polyacrylamid,  
Polyethylenglykol, Polyimid oder Polyamidimid oder seiner

Carbide) in Defektstellen der kristallinen Zeolith-Oberfläche zur Verbesserung der Trennleistung o.g. Komposite.

US20100038316 beschreibt einen Verbundkörper aus PTFE und Zeolith, der dadurch entsteht, dass auf eine PTFE-Lage ein Binder und/oder Zeolith aufgebracht wird und daher beide Bestandteile miteinander schichtweise verbunden ("bonded"=verklebt) werden. Es entstehen dadurch mindestens 2, höchstens 3 Schichten, die zusammen eine Membran bzw. einen Film aus den Bestandteilen PTFE, Kleber und Zeolith ergeben. Der Kleber (oder Binder) kann z.B. Polyvinylalkohol sein, welcher in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst, mit dem Zeolith vermischt und anschließend auf die PTFE-Lage aufgetragen wird. Der Zeolith kann auch so verändert sein, dass er katalytisch wirksam ist, z.B. durch Metallionen.

WO 07104354 beschreibt einen Packungsaufbau für die Säulenchromatographie (z.B. HPLC), welcher für die Auftrennung verschiedener Komponenten aus einem Fluid verwendet wird. Die Füllung besteht aus elastischem Polymer-Netzwerk, in welchem das eigentliche Füllmaterial eingelagert ist. Das elastische Netzwerk besteht aus mindestens einem der folgenden Stoffe: organisches oder anorganisches Material, Polymer, Gummi, Kautschuk, PTFE, expandiertes PP etc., das eigentliche Füllmaterial wiederum besteht z.B. aus Zeolith und/oder PTFE. Es wird außerdem ein Auflage-Element beansprucht, das das Füllmaterial umgeben kann oder sich oberhalb, unterhalb oder auf beiden Seiten des Füllmaterials befinden kann. Das Stützelement kann ein Edelstahl-Drahtsieb, Gewebe, Sinterkörper oder Filter sein. Die Verwendung eines Drahtsiebes wird als vorteilhaft bei der Entfernung von verdichtetem Packungsmaterial am Kopf der HPLC-Säule, sowie bei der Fertigung der Säule beschrieben.

EP 0 773 829 beschreibt Kompositmembranen aus fibrilliertem PTFE oder geblasenen Mikrofasern (Polyamid, Polyester, Polyurethan, Polyolefin etc.), in die unter Zuhilfenahme

eines flüssigen Gleitmittels zur Vereinfachung der  
Verarbeitbarkeit hydrophobes Molsieb mit Porendurchmesser  
5,5-6,2 Ångstrom im Verhältnis 40:1 bis 1:40 als selektives  
Sorptionsmedium ausschließlich zur Festphasenextraktion oder  
5 chromatographischen Trennung eingearbeitet ist. Die  
teigartige Masse wird biaxial kalandriert, wodurch sich  
schließlich nach dem Trocknen ein poröser Film ergibt, dessen  
Porosität von der Menge an Gleitmittel abgeleitet werden  
kann. Unter Festphasenextraktion ist der physikalische  
10 Trennprozess zwischen einer fluiden und einer festen Phase zu  
verstehen, wobei die zu isolierende (= analysierende)  
Komponente in einem Lösungsmittel gelöst ist. Es wird ferner  
innerhalb des Verfahrens ein thermischer Desorptionsschritt  
der entstandenen adsorbierten organischen Komponente  
15 beansprucht. In o.g. Patent werden u.a. die Patente US  
4153661, US 4460642 und US 5071610 des gleichen  
Patentinhabers zitiert, die in analoger Weise poröse  
faserförmige Membranen auf Basis von PTFE zur Einarbeitung  
von Sorbentien oder katalytisch wirksamen partikelförmigen  
20 Stoffen beschreiben.

Die vorliegende Erfindung soll ein Material zur Verfügung  
stellen, welches geeignet ist, organische Moleküle aus  
Fluiden (d.h. Gasen und Flüssigkeiten) zu adsorbieren, und  
25 dabei eine verbesserte Materialstabilität und erhöhte  
Standzeit in technischen Säulenpackungen, sowie eine hohe  
Adsorptionsleistung für die organischen Zielmoleküle, d.h.  
eine hohe Adsorptionskapazität, also die Fähigkeit, eine hohe  
Masse organischer Zielmoleküle pro Masseneinheit  
30 Adsorptionsmaterial zu adsorbieren, bei gleichzeitig  
niedriger Wasseradsorption aufweist. Von besonderer Bedeutung  
für die technische Anwendung sind ein möglichst niedriger  
Druckverlust durch die Anordnung des erfindungsgemäßen  
Materials in einem Fluidstrom, sowie gegenüber den im Stand  
35 der Technik beschriebenen Materialien verbesserte thermische  
Eigenschaften.

Zudem soll die Erfindung ein Verfahren zur Abtrennung von organischen Molekülen aus einem gasförmigen oder flüssigen Stoffgemisch zur Verfügung stellen.

- 5 Diese Aufgabe wird durch die im Folgenden beschriebene Erfindung gelöst.

### Beschreibung der Erfindung

- 10 In einem ersten Aspekt stellt die Erfindung ein Verbundmaterial bereit bestehend aus

a) einer porösen Matrix aus einem fluorhaltigen Polymer mit einem Anteil von Tetrafluorethylen-Monomereinheiten von  
15 wenigstens 95 mol-% bezogen auf die gesamte Anzahl der Monomereinheiten;

b) hydrophoben Zeolith-Partikeln, welche in die Matrix eingebettet und von ihr umgarnt sind, und  
20

c) mindestens einem metallischen Werkstoff;

d) optional wenigstens einer weiteren Komponente,

25 wobei

die Menge des metallischen Werkstoffs c) 1 bis 90 Gew.-% bezogen auf die Summe des Gewichts aller Bestandteile beträgt,  
30

das Verhältnis des Gewichts der Komponente a) zu der Summe des Gewichts der Komponenten b) und d) 2:98 bis 30:70 beträgt, und

35 das Verhältnis des Gewichts der Komponente b) zum Gewicht der Komponente d) 80:20 bis 100:0 beträgt.

In einem zweiten Aspekt stellt die Erfindung ein Verfahren bereit, das die Schritte

- a) Inkontaktbringen eines Stoffgemisches enthaltend  
5 wenigstens eine organische Komponente mit dem Verbundmaterial gemäß dem vorstehend beschriebenen ersten Aspekt, so dass die wenigstens eine organische Komponente an dem Verbundmaterial adsorbiert wird und ein beladenes Verbundmaterial erhalten wird;
- 10 b) Trennen des Stoffgemischs und des beladenen Verbundmaterials;
- c) Desorbieren der wenigstens einen organischen Komponente von dem beladenen Verbundmaterial
- 15 umfasst.

Bevorzugte Ausführungsformen werden nachstehend beschrieben und in den abhängigen Ansprüchen definiert.

## 20 - Erfindungsgemäßes Verbundmaterial

Nachfolgend werden die Komponenten a), b), c) und d) des erfindungsgemäßen Verbundmaterials erläutert.

- 25 Das erfindungsgemäße Verbundmaterial umfasst ein fluorhaltiges, fibrillierbares Polymer, bevorzugt PTFE, und einen hydrophoben Zeolithen, der zur Adsorption kleiner organischer Moleküle aus einem wässrigen Fluid geeignet ist. Zur Versteifung des Materials ist Metall in Form von
- 30 Metallgitter, -gewebe, -netz, gelochten oder gestanzten Metallplatten eingearbeitet. Es wurde überraschend gefunden, dass durch die Einarbeitung von Metall neben der mechanischen Stabilisierung eine nicht unerhebliche positive Änderung der thermischen Eigenschaften des Materials erreicht wird.

35

- a) Matrix aus fluorhaltigem Polymer

Die Matrix des Verbundmaterials besteht aus fluorhaltigem Polymer, d.h. einem Homo- oder Copolymer mit einem Anteil von Tetrafluorethylen-Monomereinheiten von wenigstens 95 mol-%. Das fluorhaltige Polymer ist fibrillierbar und kann durch  
5 Fibrillierung eine poröse Matrix bilden. Das fluorhaltige Polymer ist zudem chemisch inert und in Gegenwart von Wasser oder organischen Molekülen nicht quellbar. Vorzugsweise umfasst das fluorhaltige Polymer einen Anteil von Tetrafluorethylen-Monomereinheiten von wenigstens 99 mol-%.

10 Als Beispiele für das fluorhaltige Polymer können Polytetrafluorethylen (PTFE), Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Copolymer, Tetrafluorethylen-Chlortrifluorethylen-Copolymer, Tetrafluorethylen-Perfluor-  
15 (2,2-dimethyl-1,3-dioxol)-Copolymer und Tetrafluorethylen-Perfluor(C<sub>1-6</sub>-alkylvinylether)-Copolymer wie etwa Tetrafluorethylen-Perfluor(butenylvinylether)-Copolymer genannt werden. PTFE ist bevorzugt.

20 Das Polymer kann als Pulver oder Dispersion eingesetzt werden. Bevorzugt werden tensidfreie PTFE-Pulver verwendet, denn das Nichtvorhandensein von oberflächenaktiven Substanzen, die für die Haltbarkeit von PTFE-Dispersionen notwendig sind, eliminiert die unerwünschten Effekte der  
25 Reduktion der verfügbaren Zeolith-Oberfläche bzw. Erhöhung der Wasseradsorption durch ebensolche Tenside.

Diese Polymere sind gemäß den in EP 0 773 829 B1 (und darin zitierten Dokumenten des Stands der Technik) beschriebenen  
30 Verfahren fibrillierbar, so dass eine poröse und faserige Matrix gebildet wird.

#### b) Hydrophobe Zeolith-Partikel

35 Für das erfindungsgemäße Material sind insbesondere jene Sorbentien interessant, die geeignet sind, organische polare Moleküle aus wasserenthaltenden Fluiden zu sorbieren und

unter geeigneten Bedingungen wieder zu desorbieren, um sie anzureichern oder aufzureinigen.

Geeignet sind insbesondere hydrophobe Zeolithe, d.h. Zeolithe  
5 mit einem molaren  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis größer 100:1, bevorzugt größer 200:1, mehr bevorzugt größer 500:1. Diese Zeolithe sind für die Adsorption von organischen Molekülen wie Alkoholen (z.B. Ethanol, Butanol), Ethern, Ketonen (z.B. Aceton), Aldehyden (z.B. Acetaldehyd), Carbonsäuren (z.B. Essigsäure) und Carbonsäureestern (z.B. Ethylacetat) etc.  
10 generell gut geeignet. Die Bestimmung des  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisses erfolgt durch Röntgenfluoreszenzspektroskopie (XRF) einer bei 100 °C eine Stunde lang getrockneten Probe, die anschließend mit einem Bindemittel zu einer Tablette  
15 gepresst wird, durch Bestimmung des molaren Verhältnisses von Si:Al, das zum molaren Verhältnis  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  umgerechnet wird.

Um besonders gute Adsorptionseigenschaften aufzuweisen, d.h.  
20 eine große Anzahl organischer Moleküle pro Gewichtseinheit Zeolith adsorbieren zu können, sollten die Zeolithe eine große, durch die BET-Methode bestimmte Oberfläche pro Gewichtseinheit aufweisen. Für die vorliegende Erfindung geeignete Zeolithe weisen eine Oberfläche lt. BET-Methode von  
25  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  oder größer, bevorzugt  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  oder größer, noch bevorzugter von  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  oder größer auf.

Die Oberfläche wird mit einem vollautomatischen Stickstoffporosimeter der Firma Micromeritics Typ ASAP 2010  
30 unter Verwendung von Stickstoff als adsorbiertem Gas gemäß dem folgenden Verfahren nach DIN 66131 (Juli 1993) bestimmt. Die Probe wird im Hochvakuum auf die Temperatur von flüssigem Stickstoff abgekühlt. Anschließend wird kontinuierlich Stickstoff in die Probenkammern dosiert. Durch die Erfassung  
35 der adsorbierten Gasmenge als Funktion des Druckes wird bei konstanter Temperatur eine Adsorptionsisotherme ermittelt. In einem Druckausgleich wird das Analysengas schrittweise

entfernt und eine Desorptionsisotherme aufgenommen. Zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche und der Porosität nach der BET-Theorie werden die Daten gemäß DIN 66131 (Juli 1993) ausgewertet.

5

Unter diesen Gesichtspunkten bevorzugt sind Zeolithe der Typen Silicalit,  $\beta$ -Zeolith, Mordenit, Y-Zeolith, MFI-Zeolith, Ferrierit (FER-Zeolith), dealuminierter, ultrastabiler Zeolith Y (USY-Zeolith) und Erionit (ERI-Zeolith). Das  
10 erfindungsgemäße Verfahren lässt auch Mischungen dieser Zeolithe zu.

Es werden vorzugsweise Zeolith-Partikel der Teilchengröße ( $d_{50}$ ) von 0,5 bis 100  $\mu\text{m}$ , weiter bevorzugt von 1 bis 50  $\mu\text{m}$   
15 und besonders bevorzugt von 5 bis 25  $\mu\text{m}$  eingesetzt. Grundsätzlich nimmt mit abnehmender Teilchengröße die spezifische Oberfläche, d.h. die Oberfläche pro Masseneinheit zu. Eine große spezifische Oberfläche führt in der Regel zu einer hohen und damit vorteilhaften  
20 Adsorptionsgeschwindigkeit. Da die Handhabung und Verarbeitung eines Pulvers jedoch mit abnehmender Teilchengröße zunehmend schwierig und aufwendig wird, wäre es nicht vorteilhaft, sehr geringe Teilchengrößen zu wählen, wenngleich dies prinzipiell möglich ist.

25

Es kann ein einzelner Zeolith-Typ oder eine Mischung aus mehreren Zeolith-Typen eingesetzt werden. Der einzelne Zeolith-Typ oder die Zeolith-Typen können in einer einheitlichen Teilchengröße oder in mehreren Teilchengrößen  
30 eingesetzt werden.

#### c) Metallischer Werkstoff

Für das erfindungsgemäße Verbundmaterial eignen sich  
35 metallische Werkstoffe, d.h. reine Metalle und Legierungen, die in Gegenwart von Wasser und organischen Molekülen chemisch inert sind, d.h. nicht oder nur eingeschränkt mit

Wasser und/oder organischen Verbindungen reagieren.

Eingeschränktes Reagieren mit Wasser und/oder organischen Verbindungen bedeutet beispielsweise, dass eine Passivierung der Oberfläche des metallischen Werkstoffs auftritt, aber  
5 keine chemische Reaktion, die schließlich zum vollständigen Abbau des metallischen Werkstoffs führt.

Unter diesen Gesichtspunkten bevorzugt sind korrosionsfreie Metalle, besonders bevorzugt Edelstähle, die in der  
10 Lebensmittel- und chemischen Industrie verwendet werden, z.B. X2CrNi1911 (Werkstoffnummer = WNr. 1.4306), X12CrNi177 (WNr. 1.4310), oder X5CrNi1810 (WNr. 1.4301).

Die Form, in der der metallische Werkstoff in dem  
15 Verbundmaterial vorliegt, ist nicht beschränkt. Beispielsweise kann der metallische Werkstoff in flächiger Form, d.h. beispielsweise in Form von Metallgittern, -geweben, -netzen, sowie gelochten oder gestanzten Metallplatten oder -blechen, oder in Teilchenform, d.h.  
20 beispielsweise in Form von Pulvern oder Spänen, in dem Verbundmaterial vorliegen. Durch die als Beispiele genannten Strukturen wird sichergestellt, dass eine gute Verbindung zwischen Metall und Verbundmaterial erzielt wird. Der metallische Werkstoff kann in mehreren Formen in dem  
25 Verbundmaterial vorliegen, d.h. sowohl in Teilchenform als auch in flächiger Form.

Bei der Verwendung des metallischen Werkstoffs in flächiger Form wird eine Maschenweite bzw. Lochöffnung von 0,5-5 mm, insbesondere von 1-2 mm bevorzugt. Die Anzahl und Verteilung von Löchern pro Flächeneinheit ist nicht sonderlich  
30 beschränkt und wird durch Überlegungen des Fachmanns hinsichtlich der gewünschten Durchlässigkeit und der Stabilität bestimmt. Ebenso ist die Dicke des metallischen Werkstoffs in der eingesetzten flächigen Form nicht  
35 sonderlich beschränkt, sofern die gewünschte Dimensionsstabilität erreicht wird. Zu diesem Zweck beträgt

die Dicke des metallischen Werkstoffs gängigerweise 0,1-1 mm, bevorzugt 0,2-0,5 mm besonders bevorzugt 0,25 mm.

5 In dem erfindungsgemäßen Verbundmaterial beträgt die Menge des metallischen Werkstoffs c) 1 bis 90 Gew.-% bezogen auf die Summe aller Bestandteile des Verbundmaterials.

Vorzugsweise beträgt die Menge des metallischen Werkstoffs c) 5 bis 80 Gew.-%, weiter bevorzugt 10 bis 70 Gew.-%, am meisten bevorzugt 15 bis 65 Gew.-%, bezogen auf die Summe  
10 aller Bestandteile des Verbundmaterials.

d) Weitere Komponente

15 In dem erfindungsgemäßen Verbundmaterial können optional eine oder mehrere Komponenten vorhanden sein, die beispielsweise aus Hilfsstoffen, Tensiden, Gleitmitteln, Fällungskieselsäure, Silica, Aktivkohle, Pigmenten, Glaskugeln oder -fasern, Kunststofffasern, Fasern natürlichen Ursprungs, Tonmineralen wie etwa Bentonit ausgewählt sein  
20 können.

Das fluorhaltige Polymer a) liegt in einem Verhältnis zum Gesamtgewicht der hydrophoben Zeolith-Partikel b) und der optional vorhandenen weiteren Komponente d) von 2:98 bis  
25 30:70, vorzugsweise von 4:96 bis 20:80, weiter bevorzugt von 5:95 bis 15:85.

Das Verhältnis des Gewichts der hydrophoben Zeolith-Partikel b) zum Gewicht der Komponente d) beträgt 80:20 bis 100:0,  
30 d.h. die Komponente d) ist optional. Vorzugsweise beträgt das Verhältnis des Gewichts der hydrophoben Zeolith-Partikel b) zum Gewicht der Komponente d) 90:10 bis 100:0, weiter bevorzugt 95:5 bis 100:0.

35 In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt das Verhältnis des Gewichts des fluorhaltigen Polymers a) zum Gesamtgewicht der hydrophoben Zeolith-Partikel b) und der optional

vorhandenen weiteren Komponente d) in einem Bereich von 4:96 bis 20:80, weiter bevorzugt 5:95 bis 15:85, wobei das Verhältnis des Gewichts der hydrophoben Zeolith-Partikel b) zum Gewicht der Komponente d) 90:10 bis 100:0 beträgt.

5

**- Herstellung des erfindungsgemäßen Verbundmaterials**

Das Verbundmaterial wird durch Vermischen der Komponenten a), b), der optionalen weiteren Komponente(n) d) und des  
10 metallischen Werkstoffs c), sofern der metallische Werkstoff c) in einer geeigneten kleinteiligen Form, also beispielsweise in Pulverform, verwendet wird, in den oben genannten Mengen und anschließendem Kneten hergestellt, wobei sich unter Scherung die Fibrillierung des Polymers und  
15 Einarbeitung des Zeolithen in die poröse Polymermatrix einstellt [Abbildung 1]. Das Kneten wird bei Raumtemperatur oder vorzugsweise bei einer erhöhten Temperatur wie etwa 30 °C oder mehr, 50 °C oder mehr oder 70 °C oder mehr durchgeführt, da bei einer Temperatur in diesen Bereichen in  
20 der Regel eine bessere Verarbeitbarkeit und insbesondere eine bessere Fibrillierung des fluorhaltigen Polymers möglich ist. Die Temperaturobergrenze wird in erster Linie durch thermische Stabilität der in der Mischung enthaltenen Komponenten bestimmt. Unter diesem Gesichtspunkt ist in der  
25 Regel eine Verarbeitung bei einer Temperatur von nicht mehr als 200 °C bevorzugt, weiter bevorzugt von nicht mehr als 150 °C.

Um eine gute Mischbarkeit der Komponenten des  
30 Verbundmaterials zu erreichen, werden Polymer a) und Zeolith b) bevorzugt in Pulverform eingesetzt. Das Polymer a) kann beispielsweise auch in Form einer handelsüblichen Dispersion in Wasser eingesetzt werden. Solche handelsüblichen Dispersionen können Hilfsstoffe wie etwa Stabilisatoren,  
35 Tenside oder andere, die Oberflächenspannung verändernde Komponenten und/oder andere Hilfsstoffe enthalten.

Um den Misch- und Scherprozess zu erleichtern, kann als Gleitmittel Wasser oder Alkohol zugesetzt werden. Um später auf einen energie- und kostenintensiven Trockenschritt weitgehend verzichten zu können, wird aber bevorzugt mit  
5 möglichst wenig Flüssigkeit gearbeitet, d.h. außer der über die PTFE-Dispersion (maximal 40% der Dispersion) zugeführten Flüssigkeitsmenge wird kein Gleitmittel zugesetzt.

Nach dem Knetschritt wird das teig- bis vliesartige Produkt  
10 zwischen beheizten Walzen (Temperatur 60-150 °C) in mehreren Schritten biaxial zunächst zu einer Matte, dann zu einem Film ausgewalzt, wobei die Fibrillierung optimiert und eine homogene End-Schichtdicke von 0,3 bis 1 mm, bevorzugt 0,4-0,6 mm eingestellt wird. Geeignet für diesen Schritt ist ein  
15 beheizbares Kalander- oder Rollwalzsystem aus mindestens 2 Rollen, bevorzugt 4 Rollen oder mehr.

Ein geeignetes Verfahren zur Herstellung eines Verbundmaterials aus einem Polymer a) und einem Zeolith b)  
20 wird auch in EP 0 773 829 B1 und darin zitierten Dokumenten beschrieben.

Wenn ein metallischer Werkstoff in einer flächigen Form eingebracht werden soll, wird das so erhaltene Material in  
25 einem oder mehreren Schritten zwischen druckbelasteten Walzen in einem Laminator oder Kalander so mit dem metallischen Werkstoff in flächiger Form, z.B. Edelstahlgeflecht, verpresst, dass ein Verbund aus mindestens einer Lage des Materials und dem metallischen Werkstoff gebildet wird.  
30 Bevorzugt wird eine Lage des metallischen Werkstoffs zwischen zwei Lagen des Materials eingeschlossen [Abbildung 2]. Bevorzugt durchdringen sich beide Schichten des Materials durch die Öffnungen in dem flächigen metallischen Werkstoff hindurch, wodurch die Stabilität des Verbundes optimiert  
35 wird. Der Schritt des Verbindens des metallischen Werkstoffs und des Materials kann bei Raumtemperatur, vorteilhaft aber bei 70-250°C geschehen, um Restfeuchte zu vertreiben, die

beispielweise aufgrund der Verwendung von Wasser als Gleitmittel beim Mischen und/oder Kneten von fluorhaltigem Polymer a) und Zeolith-Partikeln b) wie oben beschrieben in dem Material vorliegen kann. Optional schließt sich ein  
5 Trocknungsschritt an.

Optional wird ein oder mehrere Heizelement(e) in das Material so eingebracht, dass die Wärmeenergie vom Heizelement an das metallische Material gut übertragen werden kann. Der  
10 metallische Werkstoff kann ggf. selbst die Funktion des Heizelementes übernehmen, z.B. durch Beheizung mittels magnetischer Induktion, elektrische Widerstandsheizung oder Wärmeaustausch. Durch das Heizelement kann die Adsorptions- und Desorptionstemperatur im Sinne der Prozessausbeute  
15 optimiert werden. Es dient außerdem zur Erleichterung der ggf. notwendigen Regeneration des Materials [Abbildung 3].

Das Verbundmaterial gemäß dem ersten Aspekt der Erfindung kann zur Adsorption von organischen Molekülen verwendet  
20 werden, die in einem gasförmigen oder flüssigen Stoffgemisch enthalten sind.

#### **- Verfahren zur Adsorption organischer Moleküle**

25 Nachstehend wird das Verfahren gemäß dem zweiten Aspekt der Erfindung beschrieben.

a) Inkontaktbringen eines Stoffgemischs, das wenigstens einen Typ organischer Moleküle enthält, mit dem Verbundmaterial  
30 gemäß dem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung.

Die Adsorption mindestens einer organischen Komponente, d.h. mindestens eines Typs organischer Moleküle, erfolgt aus einem Fluid, d.h. aus einem flüssigen oder gasförmigen  
35 Stoffgemisch, das wenigstens eine organische Komponente und bevorzugt Wasser enthält. Als nicht-organische Komponenten

können auch Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Wasserstoff, Kohlendioxid oder Stickstoff in dem Fluid vorliegen.

Bei der wenigstens einen organischen Komponente handelt es sich beispielsweise um eine Substanz aus einer der Substanzklassen Alkohole (z.B. Ethanol, Butanol), Ether (z.B. Methyl-tert-butylether oder Tetrahydrofuran) Ketone, (z.B. Aceton), Aldehyde (z.B. Acetaldehyd), Carbonsäuren (insbesondere C<sub>1-4</sub>-Carbonsäuren wie z.B. Essigsäure oder Propionsäure) und Carbonsäureester (z.B. Ethylacetat). Diese Substanzen werden bevorzugt fermentativ oder enzymatisch hergestellt. Besonders bevorzugt handelt es sich bei dieser Herstellung um eine ethanolische Gärung mittels Hefen oder Bakterien oder um eine sogenannte ABE-Fermentation mittels Bakterien, wobei letztere Aceton, Butanol und Ethanol (ABE) produzieren.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Fluid, das für die Adsorption verwendet wird, um ein gasförmiges Stoffgemisch, das durch Gas-Stripping einer wässrigen Lösung mit flüchtigen organischen Verbindungen der oben genannten Substanzklassen erhalten worden ist. Besonders bevorzugt handelt es sich bei der wässrigen Lösung um eine Fermentationslösung, ganz besonders bevorzugt um eine Fermentationslösung der oben genannten Fermentationsprozesse. Dieses Gas-Stripping wird besonders bevorzugt in-situ durchgeführt, wobei in-situ bedeutet, dass das Gas-Stripping während der Fermentation erfolgt. Das Gas-Stripping kann aber auch nach abgeschlossener Fermentation erfolgen. Das Gas-Stripping kann in einer mit dem Fermenter verbundenen externen Gas-Stripping-Vorrichtung erfolgen.

Das Verbundmaterial gemäß dem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird mit dem Stoffgemisch in Kontakt gebracht, so dass eine Adsorption der wenigstens mindestens einen organischen Komponente erfolgen kann. Beispielsweise kann das Verbundmaterial in einen Strom des gasförmigen oder flüssigen Stoffgemischs so eingebracht werden, dass das Stoffgemisch

über die Oberfläche des Verbundmaterials strömen kann, beispielsweise durch Anordnen des Verbundmaterials in einer geeigneten geometrischen Form in einer Säule, durch den ein Strom des Fluids geführt wird.

5

Durch Adsorption des wenigstens einen Typs organischer Moleküle an dem Verbundmaterial wird das Verbundmaterial mit dem wenigstens einen Typ organischer Moleküle beladen, so dass ein beladenes Verbundmaterial erhalten wird.

10

b) Das beladene Verbundmaterial wird von dem Stoffgemisch getrennt, nachdem das Verbundmaterial über einen Zeitraum, der für die Adsorption der wenigstens einen organischen Komponente ausreichend lang ist, mit dem Stoffgemisch in Kontakt gewesen ist, um eine ausreichende Beladung des Verbundmaterials zu erreichen. Wenn ein Strom des Fluids über die Packung des Verbundmaterials geführt wird, so dass Adsorption wenigstens einer darin enthaltenen organischen Komponente eintritt, bildet sich in der Regel ein Gradient der Beladung, d.h. der Konzentration der an dem Verbundmaterial adsorbierten organischen Komponente, in Strömungsrichtung aus. Das bedeutet, dass die Konzentration der an dem Verbundmaterial adsorbierten organischen Komponente in den stromaufwärts liegenden Bereichen des Verbundmaterials in der Regel höher ist als in den weiter stromabwärts liegenden Bereichen des Verbundmaterials.

30

c) Die wenigstens eine organische Komponente wird durch Desorption von dem Verbundmaterial getrennt.

Die Desorption kann

(a) durch Verdrängung mittels anderer Komponenten;

35 (b) thermisch, d.h. durch Erhöhung der Temperatur des Adsorptionsmittels (Temperature-Swing-Adsorptionsverfahren (TSA));

(c) durch das sogenannte Pressure-Swing-Adsorptionsverfahren (PSA), d.h. durch Absenkung des Druckes;

(d) durch eine Kombination der in (a) bis (c) genannten

5 Verfahren

erfolgen.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen  
10 Verfahrens wird bei der Desorption ein Spülgas verwendet. Bevorzugte Spülgase sind inerte Gase, besonders bevorzugt sind die Spülgase Luft, Kohlenstoffdioxid, Stickstoff, Edelgase oder Mischungen daraus. In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält das  
15 Spülgas Wasser. Besonders bevorzugt liegt die Temperatur des Spülgases oberhalb der Temperatur des Verbundmaterials.

Bevorzugt ist die Strömungsrichtung bei der Desorption umgekehrt zur Strömungsrichtung des Fluids bei der Adsorption  
20 d.h. so dass die Desorption entgegen dem bei der Adsorption entstandenen Gradienten der Konzentration der an dem Verbundmaterial adsorbierten organischen Komponente erfolgt.

#### **Kurze Beschreibung der Abbildungen**

25

Abbildung 1 ist eine schematische Darstellung eines Verbundmaterials aus PTFE und Zeolith (101 = Zeolithpartikel, 102 = netzartige PTFE-Fibrillen).

30 Abbildung 2 ist eine schematische Darstellung einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verbundmaterials, bestehend aus 103 = metallischem Werkstoff, 110 = PTFE-Zeolith-Komposit gemäß Abb. 1.

35 Abbildung 3 ist eine schematische Darstellung einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verbundmaterials,

bestehend aus 103 = metallischem Werkstoff, 110 = PTFE-Zeolith-Komposit gemäß Abb. 1, 104 = Heizelement.

Abbildung 4 zeigt beispielhaft zwei Ausführungsformen der  
5 erfindungsgemäßen Schicht-Formkörper gemäß Abb. 2.

### Beispiele

Das erfindungsgemäße Material wird anhand folgender, nicht  
10 einschränkender, Beispiele erläutert:

Beispiel 1: Herstellung eines PTFE-Zeolith-Verbundmaterials  
(nicht erfindungsgemäß)

15 25,1 g PTFE-Dispersion TE3893-N (ca. 60% PTFE Gehalt, DuPont)  
werden mit 150 g getrocknetem Zeolith (ZSM-5, H-Form;  
 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 800$ ; Hersteller: Süd-Chemie AG, Deutschland)  
vermischt (entspricht 9% w/w PTFE) und anschließend 45  
Minuten in einem Werner&Pfleiderer LUK 075 Laborknetter bei  
20 90°C geknetet, wobei sich unter Scherung die Fibrillierung  
des PTFE und Einarbeitung des Zeolithen einstellt.

Nach dem Knetschritt wird das vliesartige Produkt in einem  
Fetzel Kalandersystem zwischen beheizten Walzen (Temperatur  
25 70 °C) in mehreren Schritten biaxial zu einem Film mit einer  
Schichtdicke von 0,5 mm ausgewalzt, wobei die Fibrillierung  
optimiert wird.

Beispiel 2: Herstellung eines verstärkten PTFE-Zeolith-  
30 Verbundmaterials

Eine Lage Edelstahlgewebe 20x30cm (Material 1.431,  
Drahtstärke 0,25mm, Maschenweite 1,00 mm; Fa. Drahtweberei  
Gräfenthal GmbH, Gräfenthal) wird zwischen zwei Lagen  
35 filmartiges Material aus Beispiel 1 (Dicke 0.5mm, Abmessungen  
20x30cm) gebracht und die drei Lagen in einem Laminator der

Fa. Fetzl (Walzenspalt 0,5mm; Vorschub 1-1,4m/min) bei 60-70°C in zwei Durchgängen verpresst.

Beispiel 3: Adsorption von Ethanol aus einem Gasstrom

5

500 mL einer 5%(w/v)-Ethanol-Wasser-Lösung wurden für 24 Stunden mit einem Volumenstrom von 5,5 L/min gestrippt. Mit Hilfe eines Wasserbades (Heizplatte Firma IKA; RCT basic, Temperaturfühler Firma VWR; Typ VT5) wurde die Lösung auf  
10 30°C temperiert. Es wurde eine Membranpumpe (KNF-Neuberger, Deutschland; Typ: N86KT.18) und eine Gaswaschflasche (VWR, Deutschland) verwendet. Der Gasstrom wurde durch eine Glassäule (Firma Gassner-Glastechnik, Deutschland; Innendurchmesser: 6,3 cm; Gesamtlänge 36 cm) geleitet, welche  
15 mit 155,93 g des Verbundmaterials aus Beispiel 2 in gerollter Form gepackt war. Der Gasstrom wurde im Rahmen einer Kreislaufführung in die Gaswaschflasche rückgeführt, so dass das System geschlossen war. Die Glassäule wurde in einem Klimaschrank (Firma: Vötsch Industrietechnik, Deutschland; VC  
20 4043) bei einer Temperatur von 40 °C gehalten.

Nach 24 Stunden wurde ein Ende der Glassäule geschlossen und das andere Ende über Teflonschläuche an zwei Kühlfallen in Dewargefäßen (Firma: KGW Isotherm, Deutschland), die über  
25 flüssigen Stickstoff gekühlt wurden, und schließlich an eine Vakuumpumpe (Firma: VacuuBrand, Deutschland; Typ: CVC3000) angeschlossen. Die Glassäule wurde aus dem Klimaschrank genommen und mit Isoliermaterial ummantelt. Die Desorption startete sobald die Säule luftdicht mit dem Desorptionsaufbau  
30 verbunden war. Die Desorptionszeit betrug 20 Minuten bei 50 mbar Absolutdruck. Nach der Desorptionszeit wurde der Versuch gestoppt. Das Volumen des kondensierten Desorbats wurde bestimmt und die Ethanol-Konzentration gaschromatografisch gemessen.

35

Patentansprüche

1. Verbundmaterial bestehend aus

5 a) eine poröse Matrix aus einem fluorhaltigen Polymer mit einem Anteil von Tetrafluorethylen-Monomereinheiten von wenigstens 95 mol-% bezogen auf die gesamte Anzahl der Monomereinheiten;

10 b) hydrophobe Zeolith-Partikel, welche in die Matrix eingebettet und von ihr umgarnt sind, und

c) mindestens einen metallischen Werkstoff;

15 d) optional wenigstens einer weiteren Komponente,

wobei

die Menge des metallischen Werkstoffs c) 1 bis 90 Gew.-%  
20 bezogen auf die Summe des Gewichts aller Bestandteile beträgt,

das Verhältnis des Gewichts der Komponente a) zu der Summe des Gewichts der Komponenten b) und d) 2:98 bis 30:70  
25 beträgt, und

das Verhältnis des Gewichts der Komponente b) zum Gewicht der Komponente d) 80:20 bis 100:0 beträgt.

30

2. Verbundmaterial gemäß Anspruch 1, wobei das fluorhaltige Polymer Polytetrafluorethylen ist.

35 3. Verbundmaterial gemäß Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei das Verhältnis des Gewichts der Komponente a) zu der Summe

des Gewichts der Komponenten b) und d) 4:96 bis 20:80 beträgt.

5 4. Verbundmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Verhältnis der Komponente a) zu der Summe des Gewichts der Komponenten b) und d) 5:95 bis 15:85 beträgt.

10 5. Verbundmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Menge des metallischen Werkstoffs c) 5 bis 80 Gew.-% bezogen auf die Summe des Gewichts aller Bestandteile beträgt.

15 6. Verbundmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Menge des metallischen Werkstoffs c) 10 bis 70 Gew.-% bezogen auf die Summe des Gewichts aller Bestandteile beträgt.

20 7. Verbundmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei der metallische Werkstoff ein Stahl mit der Werkstoffnummer 1.4301 ist.

25 8. Verbundmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei der metallische Werkstoff in Form eines Drahtgewebes, eines Drahtgeflechts, einer mit Löchern versehenen Platte, in Form  
30 von Spänen oder in Pulverform vorliegt.

9. Verbundmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei der metallische Werkstoff elektrisch, magnetisch-induktiv  
35 oder durch einen Wärmetauschprozess beheizbar ist.

10. Verbundmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei der Zeolith eine Partikelgröße zwischen 0,5 und 100µm, aufweist.

5

11. Verbundmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei der Zeolith aus der Gruppe bestehend aus Silicalit, β-Zeolith, Mordenit, Y-Zeolith, MFI-Zeolith, Ferrierit (FER-Zeolith), dealuminiertem, ultrastabilem Zeolith Y (USY-Zeolith) und Erionit (ERI-Zeolith) und deren Mischungen ausgewählt ist.

12. Verbundmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei der Zeolith ein SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis von 100:1 oder größer aufweist.

13. Verbundmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei der Zeolith ein SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis von 200:1 oder größer aufweist.

14. Verwendung des Verbundmaterials gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Adsorption von organischen Molekülen aus einem gasförmigen oder flüssigen Stoffgemisch enthaltend wenigstens eine organische Komponente.

15. Verfahren zur Abtrennung von organischen Molekülen aus einem gasförmigen oder flüssigen Stoffgemisch enthaltend wenigstens eine organische Komponente umfassend die Schritte

a) Inkontaktbringen eines Stoffgemisches enthaltend wenigstens eine organische Komponente mit dem Verbundmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, so dass die wenigstens

eine organische Komponente an dem Verbundmaterial adsorbiert wird und ein beladenes Verbundmaterial erhalten wird;

b) Trennen des Stoffgemischs und des beladenen  
5 Verbundmaterials;

c) Desorbieren der wenigstens einen organischen Komponente von dem beladenen Verbundmaterial.

10

16. Verfahren gemäß Anspruch 15, wobei die Desorption in Schritt c) durch Verminderung des Drucks der das Verbundmaterial umgebenden Atmosphäre und/oder Erhöhung der Temperatur des Verbundmaterials bewirkt wird.

15

Abbildung 1:

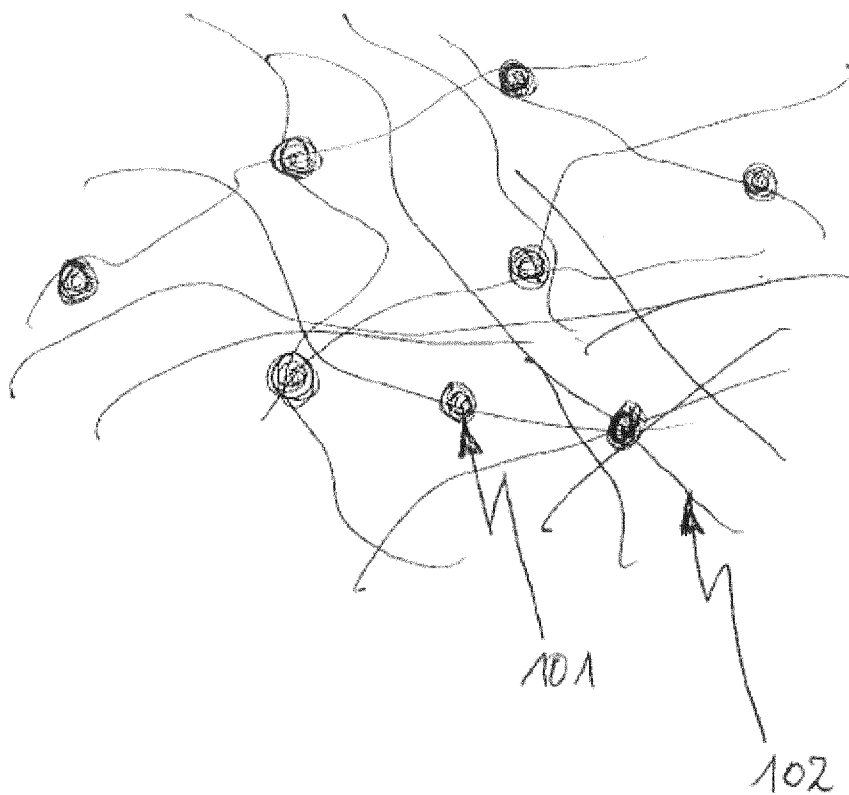


Abbildung 2:

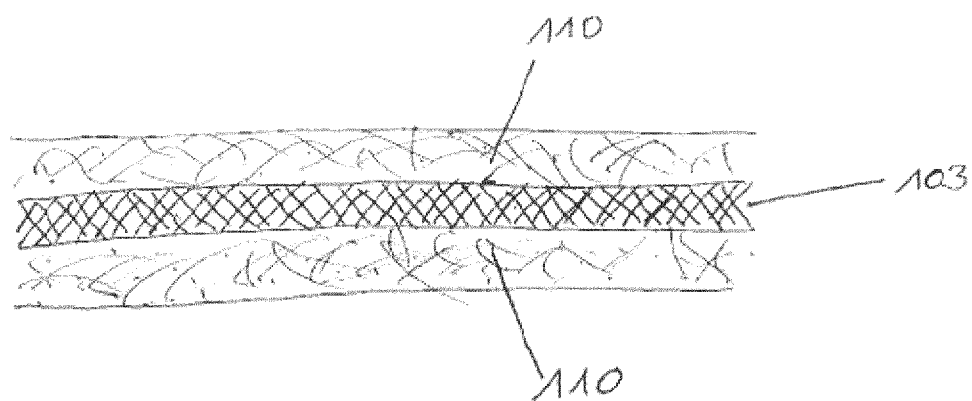


Abbildung 3

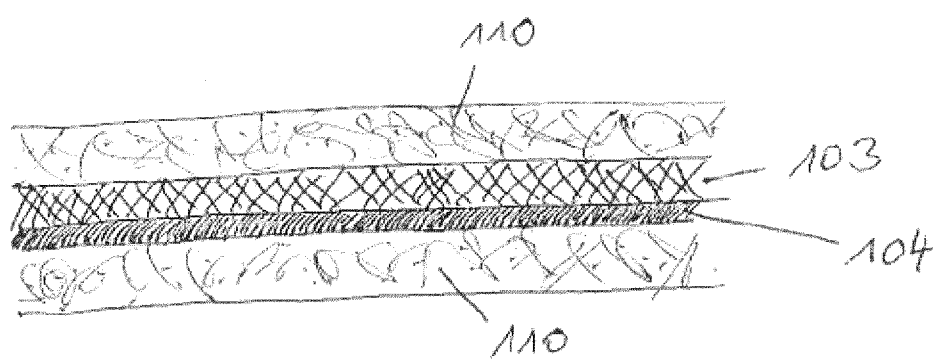
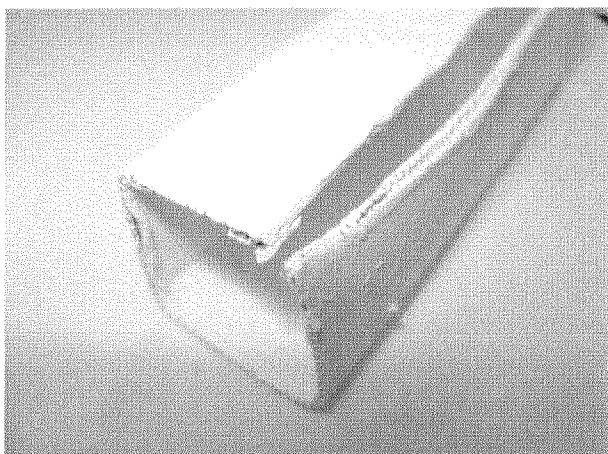
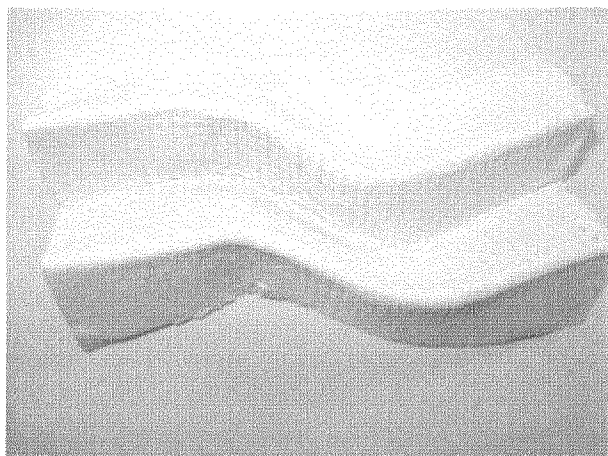


Abbildung 4



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2012/060377

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01J20/28 B01D61/36 B01D69/14 B01D71/02 B01D71/32  
C07C45/78 C12P7/06 D04H13/00

ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J B01D C07C C12P D04H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EP0-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                          | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | EP 0 443 853 A2 (MINNESOTA MINING & MFG [US]) 28 August 1991 (1991-08-28)<br>cited in the application<br>page 7, line 22 - line 26<br>page 7, line 33 - line 42<br>page 9, line 35 - line 40<br>page 10, line 42 - line 53<br>claims 1,9-11 | 1-16                  |
| Y         | EP 0 664 353 A1 (MINNESOTA MINING & MFG [US]) 26 July 1995 (1995-07-26)<br>claims 1,3<br>page 2, line 39 - line 40<br>page 4, line 12 - line 16<br>page 4, line 48 - line 50<br>-----<br>-/--                                               | 1-16                  |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 June 2012

Date of mailing of the international search report

05/07/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kaluza, Nicoleta

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2012/060377

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                         | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | US 4 515 892 A (CHEN NAI Y [US] ET AL)<br>7 May 1985 (1985-05-07)<br>column 4, line 1 - line 3<br>page 4, line 31 - line 33<br>page 6, line 65 - page 7, line 14<br>figure 1<br>claims 1-6 | 1-16                  |
| A         | -----<br>WO 2010/048709 A1 (SEFAR BDH INC [CA];<br>PARENT LUC [CA]; VIEVILLE SYLVAIN [FR])<br>6 May 2010 (2010-05-06)<br>the whole document                                                | 1-16                  |
| A         | -----<br>EP 0 773 829 A1 (MINNESOTA MINING & MFG<br>[US]) 21 May 1997 (1997-05-21)<br>cited in the application<br>the whole document<br>-----                                              | 1-16                  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/060377

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)  | Publication<br>date         |
|-------------------------------------------|---------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| EP 0443853                                | A2                  | 28-08-1991                  | AU 636703 B2 06-05-1993     |
|                                           |                     | AU 7028291 A 29-08-1991     |                             |
|                                           |                     | BR 9100726 A 29-10-1991     |                             |
|                                           |                     | CA 2035295 A1 24-08-1991    |                             |
|                                           |                     | CN 1054256 A 04-09-1991     |                             |
|                                           |                     | CS 9100446 A2 15-09-1991    |                             |
|                                           |                     | DE 69100213 D1 09-09-1993   |                             |
|                                           |                     | DE 69100213 T2 10-02-1994   |                             |
|                                           |                     | DK 0443853 T3 22-11-1993    |                             |
|                                           |                     | EP 0443853 A2 28-08-1991    |                             |
|                                           |                     | ES 2043431 T3 16-12-1993    |                             |
|                                           |                     | JP 2716879 B2 18-02-1998    |                             |
|                                           |                     | JP 6023266 A 01-02-1994     |                             |
|                                           |                     | MX 166623 B 22-01-1993      |                             |
|                                           |                     | US 5071610 A 10-12-1991     |                             |
| EP 0664353                                | A1                  | 26-07-1995                  | CA 2138078 A1 11-07-1995    |
|                                           |                     | EP 0664353 A1 26-07-1995    |                             |
|                                           |                     | JP 7205321 A 08-08-1995     |                             |
| US 4515892                                | A                   | 07-05-1985                  | NONE                        |
| WO 2010048709                             | A1                  | 06-05-2010                  | AU 2009310577 A1 06-05-2010 |
|                                           |                     | CN 102196851 A 21-09-2011   |                             |
|                                           |                     | EP 2361133 A1 31-08-2011    |                             |
|                                           |                     | JP 2012506764 A 22-03-2012  |                             |
|                                           |                     | KR 20110094014 A 19-08-2011 |                             |
|                                           |                     | US 2011206564 A1 25-08-2011 |                             |
|                                           |                     | WO 2010048709 A1 06-05-2010 |                             |
| EP 0773829                                | A1                  | 21-05-1997                  | AU 2696095 A 16-02-1996     |
|                                           |                     | CA 2193085 A1 01-02-1996    |                             |
|                                           |                     | DE 69505396 D1 19-11-1998   |                             |
|                                           |                     | DE 69505396 T2 10-06-1999   |                             |
|                                           |                     | EP 0773829 A1 21-05-1997    |                             |
|                                           |                     | JP 3055700 B2 26-06-2000    |                             |
|                                           |                     | JP H09512745 A 22-12-1997   |                             |
|                                           |                     | US 5529686 A 25-06-1996     |                             |
|                                           |                     | US 5635060 A 03-06-1997     |                             |
|                                           |                     | US 5639372 A 17-06-1997     |                             |
|                                           |                     | US 5738790 A 14-04-1998     |                             |
|                                           |                     | WO 9602322 A1 01-02-1996    |                             |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/060377

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. B01J20/28 B01D61/36 B01D69/14 B01D71/02 B01D71/32  
C07C45/78 C12P7/06 D04H13/00

ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherhierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

B01J B01D C07C C12P D04H

Recherhierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherhierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EP0-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                                                                                                                          | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| X          | EP 0 443 853 A2 (MINNESOTA MINING & MFG [US]) 28. August 1991 (1991-08-28)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Seite 7, Zeile 22 - Zeile 26<br>Seite 7, Zeile 33 - Zeile 42<br>Seite 9, Zeile 35 - Zeile 40<br>Seite 10, Zeile 42 - Zeile 53<br>Ansprüche 1,9-11 | 1-16               |
| Y          | EP 0 664 353 A1 (MINNESOTA MINING & MFG [US]) 26. Juli 1995 (1995-07-26)<br>Ansprüche 1,3<br>Seite 2, Zeile 39 - Zeile 40<br>Seite 4, Zeile 12 - Zeile 16<br>Seite 4, Zeile 48 - Zeile 50<br>-----<br>-/--                                                  | 1-16               |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Juni 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/07/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kaluza, Nicoleta

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/060377

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                                                                         | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| Y          | US 4 515 892 A (CHEN NAI Y [US] ET AL)<br>7. Mai 1985 (1985-05-07)<br>Spalte 4, Zeile 1 - Zeile 3<br>Seite 4, Zeile 31 - Zeile 33<br>Seite 6, Zeile 65 - Seite 7, Zeile 14<br>Abbildung 1<br>Ansprüche 1-6 | 1-16               |
| A          | -----<br>WO 2010/048709 A1 (SEFAR BDH INC [CA];<br>PARENT LUC [CA]; VIEUVILLE SYLVAIN [FR])<br>6. Mai 2010 (2010-05-06)<br>das ganze Dokument                                                              | 1-16               |
| A          | -----<br>EP 0 773 829 A1 (MINNESOTA MINING & MFG<br>[US]) 21. Mai 1997 (1997-05-21)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>das ganze Dokument<br>-----                                                             | 1-16               |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/060377

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentedokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|-----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0443853                                          | A2                            | 28-08-1991                        | AU 636703 B2 06-05-1993       |
|                                                     |                               | AU 7028291 A 29-08-1991           |                               |
|                                                     |                               | BR 9100726 A 29-10-1991           |                               |
|                                                     |                               | CA 2035295 A1 24-08-1991          |                               |
|                                                     |                               | CN 1054256 A 04-09-1991           |                               |
|                                                     |                               | CS 9100446 A2 15-09-1991          |                               |
|                                                     |                               | DE 69100213 D1 09-09-1993         |                               |
|                                                     |                               | DE 69100213 T2 10-02-1994         |                               |
|                                                     |                               | DK 0443853 T3 22-11-1993          |                               |
|                                                     |                               | EP 0443853 A2 28-08-1991          |                               |
|                                                     |                               | ES 2043431 T3 16-12-1993          |                               |
|                                                     |                               | JP 2716879 B2 18-02-1998          |                               |
|                                                     |                               | JP 6023266 A 01-02-1994           |                               |
|                                                     |                               | MX 166623 B 22-01-1993            |                               |
|                                                     |                               | US 5071610 A 10-12-1991           |                               |
| EP 0664353                                          | A1                            | 26-07-1995                        | CA 2138078 A1 11-07-1995      |
|                                                     |                               | EP 0664353 A1 26-07-1995          |                               |
|                                                     |                               | JP 7205321 A 08-08-1995           |                               |
| US 4515892                                          | A                             | 07-05-1985                        | KEINE                         |
| WO 2010048709                                       | A1                            | 06-05-2010                        | AU 2009310577 A1 06-05-2010   |
|                                                     |                               | CN 102196851 A 21-09-2011         |                               |
|                                                     |                               | EP 2361133 A1 31-08-2011          |                               |
|                                                     |                               | JP 2012506764 A 22-03-2012        |                               |
|                                                     |                               | KR 20110094014 A 19-08-2011       |                               |
|                                                     |                               | US 2011206564 A1 25-08-2011       |                               |
|                                                     |                               | WO 2010048709 A1 06-05-2010       |                               |
| EP 0773829                                          | A1                            | 21-05-1997                        | AU 2696095 A 16-02-1996       |
|                                                     |                               | CA 2193085 A1 01-02-1996          |                               |
|                                                     |                               | DE 69505396 D1 19-11-1998         |                               |
|                                                     |                               | DE 69505396 T2 10-06-1999         |                               |
|                                                     |                               | EP 0773829 A1 21-05-1997          |                               |
|                                                     |                               | JP 3055700 B2 26-06-2000          |                               |
|                                                     |                               | JP H09512745 A 22-12-1997         |                               |
|                                                     |                               | US 5529686 A 25-06-1996           |                               |
|                                                     |                               | US 5635060 A 03-06-1997           |                               |
|                                                     |                               | US 5639372 A 17-06-1997           |                               |
|                                                     |                               | US 5738790 A 14-04-1998           |                               |
|                                                     |                               | WO 9602322 A1 01-02-1996          |                               |