

*„Systematische Untersuchung des Einflusses von Aluminiumdichte und  
Struktureigenschaften auf das Wassersorptionsverhalten von Zeolithen“*

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der RWTH Aachen  
University zur Erlangung des akademischen Grades einer Doktorin der Naturwissenschaften  
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

*Swaantje Maaz, M.Sc.*

aus

*Brunsbüttel*

Berichter: *Universitätsprofessorin Dr. Regina Palkovits*

*Universitätsprofessor Dr. Marcus Rose*

Tag der mündlichen Prüfung: *28. Februar 2020*

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek verfügbar.



Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juli 2014 bis Juni 2018 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie (ITMC) der RWTH Aachen University am Lehrstuhl für Heterogene Katalyse und Technische Chemie unter der Leitung von Prof. Dr. Regina Palkovits angefertigt.

## Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Swaantje Maaz, dass die vorliegende Doktorarbeit selbstständig verfasst wurde und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet wurden. Alle Stellen der Arbeit, die anderen Werken im Wortlaut oder Sinn nach entnommen wurden, sind unter Angabe der Quelle kenntlich gemacht worden.



*„Das Schönste, was wir erleben können, ist das Geheimnisvolle. Es ist das Grundgefühl, das an der Wiege von wahrer Kunst und Wissenschaft steht. Wer es nicht kennt und sich nicht mehr wundern, nicht mehr staunen kann, der ist sozusagen tot und sein Auge erloschen.“*

**Albert Einstein**



## Danksagung

Wenn ich an die letzten Jahre zurückdenke, wird mein Herz voll von Dankbarkeit für all die Unterstützung, die ich erfahren habe. Viele Menschen haben in unterschiedlichen Phasen auf ihre Art dazu beigetragen, dass diese Arbeit nun fertig vor mir liegt.

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Regina Palkovits bedanken für die Möglichkeit diese Arbeit in ihrem Arbeitskreis anzufertigen, sowie für die Betreuung und Unterstützung in den letzten Jahren. Danke für deine positive und pragmatische Art. Du hast es immer wieder geschafft, dass die scheinbar größten Probleme sich gar nicht mehr anfühlten wie Probleme, sondern eher wie spannende und durchaus lösbare Rätsel.

Prof. Dr. Marcus Rose danke ich für die freundliche Bereitschaft meine Arbeit als Zweitgutachter zu bewerten. Außerdem danke für die gemeinsamen Jahre Projektarbeit und dafür, dass deine Bürotür immer offen war, wenn ich eine Frage hatte.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich dem Bundesministerium für Bildung und Forschung im Rahmen des Projektes „TailorSorb“ („Materialforschung für die Energiewende“ im 6. Energieforschungsprogramm).

Mein Dank gilt der gesamten Analytikabteilung für die Messungen und die stete Bereitschaft gemeinsam Lösungen für Probleme zu finden. Hier danke ich insbesondere Karl Josef Vaeßen und Heike Bergstein.

Den Forschungsstudenten und Auszubildenden, mit denen ich arbeiten durfte, Sun Li, Ilana Bahcecioglu, Timon Lazaridis und Etta-Marie Mauer danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Ein großer Dank gebührt meinen Kollegen für die fachlichen Diskussionen, die stete Bereitschaft bei Schwierigkeiten eine helfende Hand zu reichen, die lustigen Küchenrunden und Doktorhutbastelnachmittage.

Mein größter Dank gilt meiner Familie, meinen Freunden und ganz besonders meinem Mann. Danke für euren Rückhalt, eure Unterstützung und euren Zuspruch. Danke von ganzem Herzen.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Verzeichnis der Abkürzungen und Formelzeichen</b>	<b>III</b>
<b>1 Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen und Stand der Forschung</b>	<b>5</b>
2.1 Adsorptionskältemaschinen	5
2.1.1 Funktionsweise	5
2.1.2 Geschichte	6
2.1.3 Wahl des Stoffpaares	7
2.1.4 Einschränkungen und Forschungsansätze	9
2.2 Adsorbentien	11
2.2.1 Zeolithe	11
2.2.2 Weitere Adsorbentien für den Einsatz mit dem Kühlmittel Wasser	19
2.3 Wassersorption	23
2.3.1 Mechanismus	23
2.3.2 Isothermentypen	24
2.3.3 Wassersorption an Zeolithen	26
2.3.4 Auswertung der Daten	28
<b>3 Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>30</b>
3.1 Modell zur Korrelation der Aluminiumdichte mit der Wasseraufnahme in Zeolithen	30
3.2 Wassersorption an Zeolithen	32
3.2.1 Vollisothermen	32
3.2.2 Porenfüllung	39
3.2.3 Beladungsänderungen	49
3.2.4 Einfluss des Gegenions	50
3.2.5 Einfluss unterschiedlicher Herstellungsverfahren in der Zeolith-Synthese	53
3.2.6 Einfluss von Mesoporen und Makroporen in der Zeolithstruktur	54
3.2.7 Einfluss der Hochtemperaturkalzinierung bei 800 °C	57
3.2.8 Evaluierung des Modells	60
3.2.9 Diskussion der Messunsicherheit	61
3.3 Empfehlungen für die Materialoptimierung	63
<b>4 Zusammenfassung</b>	<b>65</b>

<b>5 Experimenteller Teil</b>	<b>69</b>
5.1 Verwendete Chemikalien	69
5.1.1 Kommerzielle Zeolithe	69
5.1.2 Kommerzielle Chemikalien für Synthesen	70
5.2 Analytik	71
5.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)	71
5.2.2 Optische Emissionsspektrometrie (ICP-OES)	71
5.2.3 Stickstoffphysisorption	71
5.2.4 Wasserdampfphysisorption (Gleichgewicht)	71
5.2.5 Temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak (TPD-NH <sub>3</sub> )	72
5.3 Synthese der Adsorbentien	73
5.3.1 Vorbereitung kommerzieller Zeolithe	73
5.3.2 Mikroporöser Zeolith LTA-Na und LTA-Ca	73
5.3.3 Hierarchischer Zeolith LTA-Ca-meso	73
<b>6 Literaturverzeichnis</b>	<b>75</b>
<b>7 Abbildungsverzeichnis</b>	<b>79</b>
<b>8 Tabellenverzeichnis</b>	<b>81</b>
<b>A Anhang</b>	<b>83</b>
A.1 Analysedaten	83

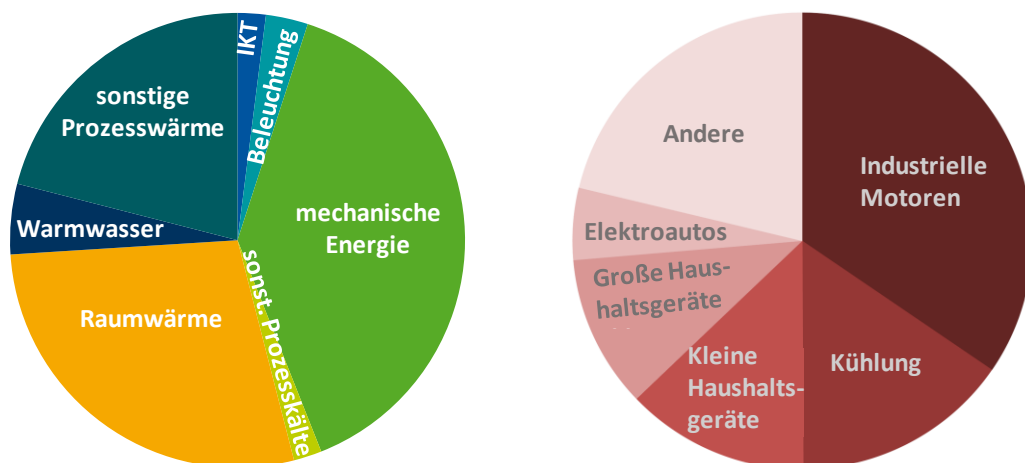
## Verzeichnis der Abkürzungen und Formelzeichen

AIPO .....	Alumophosphat
$A_{\text{zugängl}}$ .....	für ein Wassermolekül zugängliche Oberfläche
BET .....	Brunauer-Emmett-Teller (Modell)
bspw. ....	beispielsweise
bzw. ....	beziehungsweise
COP .....	<i>coefficient of performance</i>
d.h. ....	das heißt
et al. ....	et alii
EZ .....	Einheitszelle
ICP-OES .....	Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry
IUPAC .....	International Union of Pure and Applied Chemistry
IZA-SC .....	International Zeolite Association-Structure Commission
MOF .....	Metal-Organic Frameworks
NLDFT .....	Non-local density functional theory
$\text{NH}_3$ -TPD .....	Temperatur-programmierte Desorption von Ammoniak
PFD .....	Porenfüllungsgrad ( <i>pore filling degree</i> )
$p/p_0$ .....	Relativdruck
$Q_{\text{ads}}$ .....	Adsorptionswärme
$Q_{\text{con}}$ .....	Kondensationswärme
$Q_{\text{des}}$ .....	für Desorption benötigte Wärme
$Q_{\text{ev}}$ .....	Verdampfungskälte
SAPO .....	Silicoalumophosphat
SCP .....	<i>specific cooling power</i>
STP .....	Standard Temperatur und Druck
$S_{\text{BET}}$ .....	spezifische Oberfläche (bestimmt nach BET-Modell)
$S_{\text{meso}}$ .....	spezifische Oberfläche in den Mesoporen
$S_{\text{micro}}$ .....	spezifische Oberfläche in den Mikroporen

u.a. .... unter anderem  
 $V_{\text{micro}}$  ..... Mikroporenvolumen  
 $V_p$  ..... Gesamtporenvolumen  
z.B. .... zum Beispiel

# 1 Einleitung und Zielsetzung

In Zeiten steigender Energiepreise und sich verschärfender Klimaziele wird in sämtlichen Forschungsbereichen mit Hochdruck nach Alternativen und Lösungen gesucht, um die sichere Versorgung mit Ressourcen und Energie auch in Zukunft zu gewährleisten. Es stehen sowohl erneuerbare Technologien wie der Einsatz erneuerbarer Rohstoffe in der chemischen Industrie und die Nutzung von Wind- und Solarenergie als auch unkonventionelle Technologien im Fokus. Dabei können thermisch betriebene Kühler und Wärmepumpen eine Schlüsselrolle in der Erhöhung der Energieeffizienz im Bereich Heizung und Kühlung von Gebäuden übernehmen.<sup>[1]</sup> Die Kreisdiagramme in Abbildung 1-1 geben einen Überblick über die Dimensionen der Einsparmöglichkeiten in unterschiedlichen Bereichen. Links ist der Energieverbrauch in Deutschland nach Anwendungsbereichen dargestellt und verdeutlicht den großen Anteil der Raumwärme. Kühlung ist dagegen in Deutschland bisher kein großer Energieverbraucher. Global gesehen spielt die Kühlung allerdings bereits jetzt in wärmeren Ländern eine Rolle. Dieser Anteil wird in den nächsten Jahren noch weiter wachsen, wie das Kreisdiagramm rechts zeigt, welches die Ursachen des weltweiten Wachstums der Elektrizitätsnachfrage darstellt.



**Abbildung 1-1:** Energieverbrauch nach Anwendungsbereichen in Deutschland 2016<sup>[2]</sup> (links) und Ursachen des weltweiten Wachstums der Elektrizitätsnachfrage<sup>[3]</sup> (rechts).

Die Technik der Wärmeumwandlung ist nicht neu und wurde bereits in den 1920er Jahren das erste Mal kommerziell genutzt.<sup>[4]</sup> Allerdings waren die Systeme von damals ineffizient und wurden bald von den mechanischen Kompressoren abgelöst. Erst nach der Ölkrise in den 1970er Jahren wurde die Forschung in diesem Bereich wieder aufgenommen und erlebt in den letzten Jahrzehnten ein steigendes Interesse, was in den vielfältigen Vorteilen der Adsorptionswärmemetransformatoren begründet ist. Die Sorptionssysteme können Solarenergie oder Abwärme als primäre Energiequelle nutzen und die Energie kann lange Zeit ohne Verluste gespeichert werden. Zudem sind sie umweltfreundlich, leise und haben im Gegensatz zu den konventionellen Kompressormaschinen keine sich bewegenden Teile, wodurch sie langlebig und leicht zu warten sind. Des Weiteren können Adsorptionskältemaschinen bei tiefen Temperaturen betrieben werden, bei denen ihre Konkurrenten der Absorptionstechnik nicht funktionieren.<sup>[5]</sup> Außerdem kann durch eine Kombination von Solarthermie und Adsorptionskältemaschinen eine effiziente Nutzung der Solarenergie gewährleistet werden, denn die überschüssige Wärme kann direkt weiterverwendet werden und schützt nebenbei die Solarthermieanlage vor Überhitzung.<sup>[6]</sup>

Die Technologie der Adsorptionswärmeumwandlung bedient sich der physikalischen Effekte, die während der Adsorption von Wasserdampf (Adsorptiv) an einem porösen Feststoff (Adsorbens) auftreten. Wenn sich Wasserdampf an der Oberfläche des Materials anlagert, wird die Adsorptionsenthalpie in Form von Wärme freigesetzt, welche im Fall einer Wärmepumpe direkt genutzt oder im Fall der Kältemaschine an die Umgebung abgegeben werden kann.<sup>[1]</sup> Im luftleeren Raum zieht das Adsorbens den Wasserdampf an der Oberfläche eines Wasserreservoirs dabei mit einer solchen Heftigkeit an, dass das restliche Wasser aufgrund der hohen Verdampfungsenthalpie abkühlt.<sup>[7]</sup> Die entstehende Kälte kann ebenfalls je nach Anwendungsfall genutzt oder an die Umgebung abgegeben werden. Der Prozess der Adsorption läuft so lange ab, bis das Adsorbens komplett mit Wasserdampf beladen ist. Anschließend wird das Adsorbens während der Regenerationsphase durch Anwendung einer externen Wärmequelle erhitzt und so das Wasser aus dem porösen Material entfernt. Das Arbeitsmittel Wasser wird dann unter Abgabe der Kondensationswärme von der Gas- in die Flüssigphase überführt und der Prozess kann wieder von vorne ablaufen.<sup>[1]</sup> In einem kontinuierlichen Prozess müssen demnach immer zwei Adsorber arbeiten, die versetzt und abwechselnd die Adsorptions- und die Desorptionsphase durchlaufen. Der Adsorptionsprozess läuft dabei mehr oder weniger autark ab, denn die während der Desorption im zweiten Adsorber entstehende Kondensationswärme kann genutzt werden, um das Wasser zu verdampfen und so den Adsorptionsprozess zu beschleunigen. Für die Desorption werden dagegen höhere Temperaturen benötigt, welche über eine externe Wärmequelle bereitgestellt werden müssen.<sup>[8]</sup> Die Effizienz der Wärmepumpe bzw. Kältemaschine kann mittels des *coefficient of performance* (COP) bewertet werden, der sich aus dem Verhältnis der erbrachten Kälte- bzw.

---

Wärmeleistung und der dafür aufgewandten Energie errechnet.<sup>[5]</sup> Daraus wird direkt ersichtlich, dass es für einen effizienten Adsorptions-Desorptions-Prozess enorm wichtig ist, dass für die Desorption möglichst wenig Energie aufgewandt werden muss. Eine weitere wichtige Größe für die Beurteilung des Prozesses ist die *specific cooling power* (SCP), die die erbrachte Leistung mit der Zyklusdauer und der Masse des Adsorbens ins Verhältnis setzt.<sup>[5]</sup> Die Definition des SCP verdeutlicht, dass für die wirtschaftliche Nutzung eine niedrige Zyklusdauer und ein hoher Output von Energie pro Masse an Adsorbens ebenfalls sehr wichtig sind. Das ideale Adsorbens sollte demnach nicht zu hydrophil sein, damit das Wasser mit wenig Energieaufwand wieder desorbiert werden kann. Gleichzeitig sollte die erbrachte Energie pro Masse an Adsorbens möglichst hoch sein, was durch eine starke Wechselwirkung zwischen dem Adsorbens und dem Adsorptiv Wasser begünstigt wird.<sup>[9]</sup> Außerdem sollten sowohl die Adsorptions- als auch die Desorptionsphase möglichst schnell abgeschlossen sein, damit die Zyklusdauer gering ist und der Prozess häufiger pro Zeit durchgeführt werden kann.

Damit sich der Einsatz einer Adsorptionswärmemaschine wirtschaftlich lohnt, müssen die Systeme eine hohe Leistung erbringen und möglichst wenig Primärenergie verbrauchen. Eine Möglichkeit zur Optimierung besteht in der Verbesserung des Wärme- und Massetransport im Adsorber. Der Wärmetransport wird in Schüttungen von Adsorbens-Kügelchen sowohl in der Schüttung selbst als auch am Rande der Schüttung im Kontakt mit dem Wärmeaustauscher limitiert, bedingt durch die niedrige Dichte und die geringe Kontaktfläche. Ein verdichtetes Adsorbensbett ist wiederum hinderlich für den Massetransport und sorgt für einen Druckabfall über der Schüttung.<sup>[8]</sup> Materialeitig wurde hier in den letzten Jahren an Zusätzen im verdichteten Adsorbensbett und in der Schüttung, wie z.B. ausgedehntem Graphit oder Metallteilen geforscht.<sup>[10]</sup> Außerdem wurden große Erfolge mit der direkten Beschichtung des Wärmetauschers mit dem Adsorbens erzielt. Dafür wurde Zeolith direkt auf dem Wärmetauscher kristallisiert<sup>[11]</sup> oder in einer Schicht mit oder ohne Bindemittel auf der Oberfläche des Wärmetauschers aufgebracht<sup>[1, 12]</sup>. Das Beschichtungsverfahren ist der neueste Stand der Technik, leicht skalierbar und funktioniert auch mit unterschiedlichen Trägermaterialien und anderen Adsorbentien. Des Weiteren steht das Design des Wärmetauschers im Mittelpunkt der Forschungsbemühungen, wobei durch unkonventionelle Formen die Oberfläche und somit die Fläche zum Wärmetausch erhöht wird.<sup>[10]</sup>

Ein weiterer Bereich, der Raum für Verbesserung bietet, sind die porösen Materialien selbst. Die meisten der heute erhältlichen Sorptions-Kältemaschinen und -Wärmepumpen nutzen dabei Adsorbentien, die ursprünglich für die Nutzung in der Katalyse oder Gastrennung entwickelt und optimiert wurden.<sup>[13]</sup> Für die meisten Anwendungsfälle ist ein steiler Anstieg während der Adsorption in einem Relativdruckbereich von 0.05 – 0.3 entscheidend, da die Beladungsänderung in diesem Bereich mit der erzielbaren Leistung korreliert.<sup>[1]</sup> Zeolithe sind sehr hydrophil und zeigen eine hohe

Sorptionskapazität, benötigen aber durch die starke Wechselwirkung mit Wasserdampf Desorptionstemperaturen von 200 – 300 °C, die durch Abwärme oder Sonnenkollektoren nicht gewährleistet werden können. Zudem ist die Adsorption in der Regel bereits bei einem Relativdruck von 0.1 mehr oder weniger abgeschlossen. Weniger hydrophile oder mesoporöse Adsorbentien, wie viele Silikagele und Aktivkohlen, zeigen in der Adsorptionsphase durch die geringere Wechselwirkung wiederum nicht genügend Antriebskraft zum Ansaugen des Wasserdampfes.<sup>[9]</sup> Ein Großteil der Wassersorption findet hier erst bei Relativdrücken größer 0.5 statt. Die zeolithähnlichen AIPOs (Alumophosphate) und SAPOs (Silicoalumophosphate) adsorbieren Wasser mit einer niedrigeren Adsorptionswärme als Zeolithe, dafür genügen Temperaturen von 100 °C für die Desorption. Die AIPOs und SAPOs bewegen sich damit, je nach Struktur, von ihren Sorptionseigenschaften her zwischen den Zeolithen und Silikagelen.<sup>[14]</sup> Nichtsdestotrotz bieten die existierenden Adsorbentien bereits jetzt ein breites Spektrum an Adsorptionseigenschaften und so wurden in letzter Zeit bereits einige Sorptions-Wärmepumpen und -Kältemaschinen auf den Markt gebracht, u.a. von InvenSor, Fahrenheit, Vaillant, Viessmann und Mitsubishi Plastics.<sup>[1]</sup>

Parallel wird weiter an der Optimierung herkömmlicher Materialien und an der Erforschung neuer Adsorbentien, wie z.B. den vielversprechenden MOFs (Metal-Organic Frameworks) gearbeitet.<sup>[15]</sup> Dabei liegt der Fokus darauf, die Materialeigenschaften so einzustellen, dass die entsprechenden Sorptionseigenschaften optimal zum jeweiligen Prozess und dessen Rahmenbedingungen passen.<sup>[16]</sup> Obwohl es in diesem Bereich viele Forschungsbemühungen gibt, fehlt bisher eine systematische Grundlagenforschung, die die Zusammenhänge ganzheitlich betrachtet. Dabei ist es für eine gezielte Herstellung von Adsorbentien für Prozesse mit unterschiedlichen Bedingungen, welche u.a. durch die verwendete externe Wärmequelle und deren Temperaturniveau festgelegt werden, essentiell die Zusammenhänge zwischen der Struktur, den chemischen Eigenschaften und dem Sorptionsverhalten in der Wassersorption zu verstehen. Nur mit einem solchen grundlegenden Verständnis kann das ideale Adsorbens für einen beliebigen Prozess maßgeschneidert werden. Aus diesem Grund konzentriert sich diese Arbeit auf den Einfluss der Aluminiumdichte auf die Wassersorption an Zeolithen und berücksichtigt dabei detailliert weitere Faktoren, wie diverse physikalische Eigenschaften (spezifische Oberfläche, Porenvolumen, Porengröße). Außerdem wird die Wassersorption hier nicht nur zur Bewertung der Adsorbentien genutzt, sondern durch genaue Betrachtung und Auswertung der Sorptionsisothermen weitere Rückschlüsse auf die Eigenschaften der Materialien gezogen. Es werden Zeolithe der Strukturtypen MFI, FAU, BEA und MOR mit variierenden Si/Al-Verhältnissen untersucht. Zudem wird der Einfluss von unterschiedlichen Gegenionen sowie von Meso- und Makroporen auf die Wassersorption diskutiert und untersucht, inwiefern die Wassersorption von der Menge an vorhandenen Silanolgruppen auf der Oberfläche abhängt. Abschließend werden Empfehlungen für die Materialoptimierung gegeben.

## **2 Theoretische Grundlagen und Stand der Forschung**

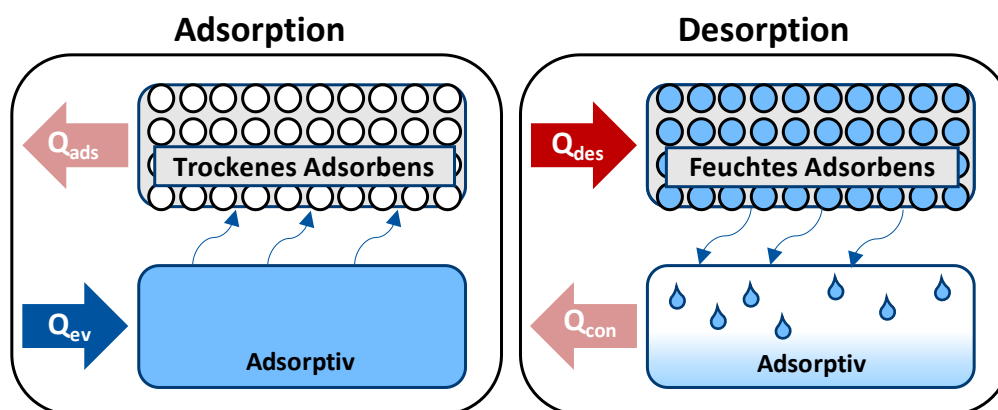
Dieses Kapitel gibt einen Einblick in die für diese Arbeit wichtigen Themengebiete. Dabei wird zunächst genauer auf die Geschichte und Funktionsweise der Adsorptionskältemaschinen eingegangen und diskutiert, welche Limitierungen es gibt und welche Lösungsansätze aktuell im Gespräch sind. Anschließend werden die für diese Technologie relevanten Adsorbentien vorgestellt, wobei das besondere Augenmerk auf den Zeolithen liegt, da diese Materialien Gegenstand der Forschungsbemühungen dieser Arbeit sind. Zum Schluss wird die Wassersorption als Analysemethode vorgestellt und ein Überblick über die bisherigen Erkenntnisse zur Wassersorption an Zeolithen gegeben.

### **2.1 Adsorptionskältemaschinen**

#### **2.1.1 Funktionsweise**

Für die Adsorptionskältemaschinen bzw. -wärmepumpen werden die Effekte ausgenutzt, die während der Anlagerung (Adsorption) eines Stoffes (Adsorptiv) an einen Feststoff (Adsorbens) ablaufen. Adsorbiert ein Molekül aus der Gasphase an der Oberfläche eines Feststoffes, so gibt es seine kinetische Energie und die Adsorptionsenthalpie in Form von Wärme ab. Diese Wärme kann genutzt oder an die Umgebung abgegeben werden, je nachdem ob es sich um eine Wärmepumpe oder eine Kältemaschine handelt. Wenn das Adsorbens sehr hydrophil ist, saugt dieses den Wasserdampf von der Oberfläche eines Wasserreservoirs mit einer solchen Kraft an, dass das restliche Wasser im Reservoir aufgrund der hohen Verdampfungsenthalpie abkühlt. Erfolgt dieser Prozess im luftleeren Raum, kann es sogar dazu kommen, dass das Wasser spontan gefriert. Diese Kälte kann ebenfalls genutzt oder an die Umgebung abgegeben werden. Am Ende der Adsorptionsphase ist das Adsorbens vollständig beladen und kann keinen weiteren Wasserdampf mehr aufnehmen. Um den Prozess von Neuem ablaufen lassen zu können, muss nun der Wasserdampf aus dem Adsorbens entfernt werden. Während der Desorptionsphase wird das Adsorbens erhitzt und der austretende Wasserdampf wieder im Wasserreservoir kondensiert. Die dabei freigesetzte Kondensationswärme kann wiederum im Wärmepumpenfall genutzt oder im Kältemaschinenfall an die Umgebung abgegeben werden. Da das Adsorbens nicht wie das Kältemittel in einer Kompressions-Wärmepumpe umgewälzt werden kann,

muss im Prozess immer zwischen Adsorption und Desorption gewechselt werden. Für eine kontinuierliche Prozessführung müssen zwei Adsorber gleichzeitig aber phasenversetzt arbeiten. Ein Adsorber befindet sich in der Adsorptionsphase, während der andere gerade die Desorptionsphase durchläuft. Die einzelnen Phasen sind in Abbildung 2-1 nochmal bildlich dargestellt.



**Abbildung 2-1: Bildliche Darstellung der Adsorptions- und Desorptionsphase in einem Adsorber.**<sup>[17]</sup>

Ein Adsorptionszyklus wie der oben dargestellte kann als Wärmepumpe betrieben werden, wobei die Adsorptionswärme  $Q_{ads}$  und die Kondensationswärme  $Q_{con}$  als Wärmequelle genutzt werden und Wärme mittlerer Temperatur generiert wird. Er kann aber auch für eine Kältemaschine genutzt werden, dann ist die Verdampfungskälte  $Q_{ev}$  die Kältequelle. Für die Desorption wird in jedem Fall eine externe Wärmequelle benötigt, die je nach eingesetztem Adsorbens unterschiedliche hohe Temperaturen  $Q_{des}$  liefern muss. Für viele Adsorbentien ist eine Temperatur von 100 °C ausreichend, die bspw. durch Abwärme oder Solarenergie bereitgestellt werden kann.<sup>[15]</sup> Für die Entfernung von Wasser aus Zeolith ist diese Temperatur jedoch zu niedrig. Für eine effektive Nutzung sind hier mindestens 200 °C erforderlich.<sup>[9]</sup>

### 2.1.2 Geschichte

Die Technologie der Adsorptionswärmemetransformation wurde vor fast 200 Jahren entdeckt, als Faraday 1823 im Zuge von Untersuchungen an flüssigem Ammoniak feststellte, dass die Adsorption von Ammoniak an Silberchlorid einerseits zu einer Hitzeentwicklung von über 100 °C führt und die Verdampfung des flüssigen Ammoniaks auf der anderen Seite Kälte produziert.<sup>[18]</sup> In den frühen Jahren des 19. Jahrhunderts gab es einige kommerzielle Anlagen, u.a. die Nutzung des Stoffpaares Schwefeldioxid-Silikagel nach Hulse und Müller, das für die Kühlung von Zugwaggons eingesetzt<sup>[19]</sup>, und das Stoffpaar Kohle-Methanol, womit ein Kühlschrank für den Hausgebrauch vertrieben wurde.<sup>[20]</sup> Bald darauf waren die elektrisch betriebenen Kompressormaschinen wirksam genug und die Adsorptionsmaschinen gerieten für einige Jahrzehnte in Vergessenheit. Erst nach der Ölkrise und

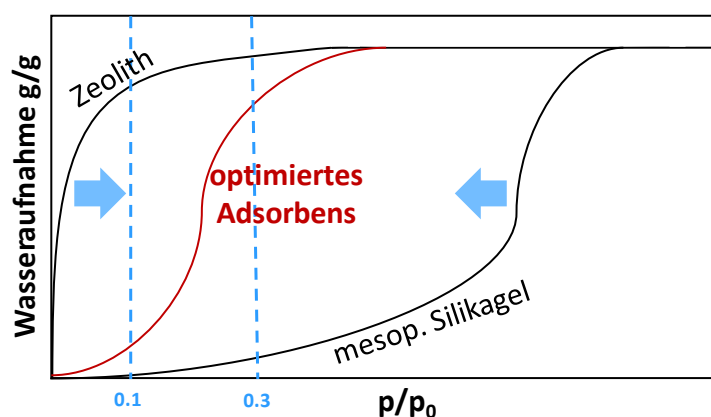
steigenden Energiepreisen Anfang der 1970er Jahre trat die Technologie als energieeffiziente Alternative wieder in den Fokus der Forschung. Die ersten Arbeiten aus dieser Zeit stammen von Tchernev und Meunier und beschäftigen sich mit Zeolithen<sup>[21]</sup> bzw. mikroporösen Adsorbentien<sup>[22]</sup>. Nichtsdestotrotz waren die meisten Hersteller zu dieser Zeit nicht erfolgreich und erst zu Beginn des neuen Jahrtausends führten das steigende Bewusstsein für die Umwelt und Sorgen um die Energiekosten zu weiteren Forschungsbemühungen.<sup>[18]</sup> Zunächst gab es ein großes Interesse für die Nutzung von Solarenergie in Adsorptionskälteanlagen und es wurden erste Anlagen, die auf dem Stoffpaar Wasser-Zeolith bzw. Wasser-Silikagel basierten, von SorTech (heute Fahrenheit) und InvenSor im kleinen Rahmen produziert. Vor etwa 10 Jahren wurde ein weiterer Markt erschlossen, als Vaillant 2009 und kurz darauf Viessmann gasbetriebene Wärmepumpen auf den Markt brachten, für die das Stoffpaar Wasser-Zeolith genutzt wird. Letztere weisen einen COP (*coefficient of performance*) von 1.35 auf und können damit eine Energieeinsparung von bis zu 30 % im Vergleich zu einem üblichen Haushaltsheizkessel erbringen.<sup>[23]</sup> Von den Wassesorptionseigenschaften her entsprechen die Materialien der FAM-Z-Familie (Funktionales Adsorbensmaterial Zeolith) am ehesten den Ansprüchen, eine möglichst hohe Beladungsänderung bei einer geringen Änderung des Relativdrucks zu erreichen.<sup>[15]</sup> Sie werden als AQSOA™ von Mitsubishi Plastics vermarktet. Im Jahr 2012 wurde eine Adsorptionskältemaschine vorgestellt, deren Wärmetauscher mit AQSOA™ beschichtet ist.<sup>[24]</sup> Es ist zu erwarten, dass die Attraktivität und Marktanteile der mittels Adsorption betriebenen Kältemaschinen und Wärmepumpen nur noch weiter steigen werden, je effizienter die Maschinen im Laufe der zukünftigen Entwicklungen und Optimierungen werden.<sup>[23]</sup>

### 2.1.3 Wahl des Stoffpaares

Bei der Wahl des Stoffpaares müssen unterschiedliche Aspekte berücksichtigt werden, die sowohl das Adsorbens als auch das Adsorptiv betreffen. Anhand der gewünschten Eigenschaften muss ein Paar ausgewählt werden, welches bei den jeweiligen Betriebsbedingungen die höchste Effizienz zeigt. Das ideale Adsorptiv sollte eine möglichst hohe Verdampfungsenthalpie aufweisen, da dies den Wirkungsgrad des Systems steigert.<sup>[8, 15]</sup> Ein hoher Dampfdruck zwischen 1 und 5 atm bei Betriebstemperatur sorgt dafür, dass Massentransportlimitierungen kein Problem sind und schnelle Zykluszeiten garantiert werden können.<sup>[25]</sup> Außerdem muss das Adsorptiv bei Betriebsbedingungen wieder aus der Gasphase kondensiert werden können. Um die mögliche Beladung des Adsorbens zu maximieren, ist es von Vorteil, wenn die Adsorptivmoleküle relativ klein sind. Abgesehen davon sollte das Adsorptiv keine Gefahr für die Umwelt darstellen und weder einen Beitrag zur Erderwärmung noch zum Ozonabbau leisten.<sup>[15]</sup> Es sollte idealerweise thermisch stabil, ungiftig und nicht entflammbar sein. Leider gibt es kein perfektes Adsorptiv, das alle diese Kriterien erfüllt. Die Adsorptive, die viele der Kriterien erfüllen und in Frage kommen, sind Wasser, Methanol, Ethanol und Ammoniak. Dabei

werden Methanol und Ammoniak insbesondere in Verbindung mit Aktivkohlen verwendet und Wasser in Verbindung mit Zeolithen und Silikagelen. Wasser kommt aus vielerlei Hinsicht dem perfekten Adsorptiv am nächsten, weist jedoch einen sehr geringen Dampfdruck auf und kann keine Temperaturen unterhalb von 0 °C generieren.<sup>[25]</sup>

Das Adsorbens sollte einerseits bei Betriebsbedingungen möglichst stabil sein und über viele Adsorptionszyklen hinweg konstante Leistung zeigen. Abgesehen davon ist hauptsächlich relevant, wie sich das Adsorptiv in Kontakt mit dem Adsorbens verhält und wie die entsprechende Adsorptionsisotherme aussieht. Diese sollte möglichst einen steilen Anstieg zeigen, was die thermodynamische Effizienz verbessert. Außerdem sollte die Isotherme eine Stufe aufweisen, so dass mittels einer geringen Änderung des Relativdrucks eine große Beladungsänderung erzielt und damit einhergehend viel Wärme freigesetzt wird. Dieser steile Anstieg in der Isotherme sollte idealerweise bei einem Relativdruck von  $p/p_0 < 0.3-0.4$  vorliegen, damit die Temperaturdifferenz zwischen dem Verdampfer und dem Kondensator in der Anlage nicht zu klein wird. Des Weiteren sollte die Isotherme während der Desorption keine Hysterese aufweisen, da dies die benötigte Desorptionstemperatur erhöht und gleichzeitig den COP verringert. Aus dem gleichen Grund sollte das Adsorptiv bei einem Relativdruck von  $p/p_0 = 0.05-0.1$  vollständig desorbiert sein, da ansonsten zu viel Energie während der Desorptionsphase zugeführt werden muss.<sup>[15]</sup> Eine beispielhafte Darstellung der Wasseradsorptionsisotherme eines optimierten Adsorbens im Vergleich mit den Referenzmaterialien hydrophiler Zeolith und mesoporöses Silikagel ist in Abbildung 2-2 zu sehen.



**Abbildung 2-2:** Wasseradsorptionsisothermen eines hydrophilen Zeoliths, eines mesoporösen Silikagels und eines optimierten Adsorbens.

Neben den hier beschriebenen physikalischen Adsorbentien gibt es chemische Adsorbentien, bei denen das Adsorptiv in einer chemischen Reaktion adsorbiert (bspw. einer Komplexbildung). Einige Beispiele für diese Art von Adsorbentien und die zugehörigen verwendeten Adsorptive sind

Metallchloride (Ammoniak)<sup>[26]</sup>, Salz- und Metallhydride (Wasserstoff)<sup>[25]</sup> und Metalloxide (Sauerstoff)<sup>[27]</sup>. Außerdem werden Kompositmaterialien erforscht, die diese beiden Aspekte vereinen. Sie bestehen aus einer porösen Matrix und einem chemischen Adsorbens und sollen den Masse- und Wärmetransfer verbessern, der aufgrund von Agglomeration und Aufquellen in chemischen Adsorbentien häufig problematisch ist.<sup>[28]</sup> Des Weiteren wird die Adsorptionskapazität des physikalischen Adsorbens durch den Zusatz der chemischen Komponente erhöht.<sup>[29]</sup>

In dieser Arbeit wird das Stoffpaar Wasser-Zeolith untersucht, da hydrophile Zeolithe aufgrund ihrer kristallinen, mikroporösen Struktur und dem hohen Vorkommen von Ionen in den Poren besonders hohe Adsorptionenthalpien aufweisen und somit trotz der damit verbundenen hohen Desorptionstemperaturen weiterhin attraktiv für die Optimierungsbemühungen sind.

#### **2.1.4 Einschränkungen und Forschungsansätze**

Die größte Herausforderung in der Optimierung der Adsorptionswärmepumpen und -kältemaschinen ist die Maximierung des COPs und des SCPs. Der COP beschreibt das Verhältnis aus erbrachter und aufgewandter Leistung. Um den COP zu erhöhen, müssen die energieintensiven Prozessschritte, wie z.B. die Desorptionsphase, optimiert werden. Der SCP beschreibt das Verhältnis von erbrachter Leistung zu Zyklusdauer und Adsorbensmasse und wird größer, wenn möglichst viel Leistung mit wenig Adsorbens in kurzer Zeit generiert wird.<sup>[5]</sup> Um die Zyklusdauer zu beschleunigen, muss der Wärmetransfer verbessert werden. Poröse Materialien weisen intrinsisch eine schlechte Wärmeleitung auf und der Wärmetransfer wird zusätzlich an der Grenzfläche zwischen Adsorbens und Wärmetauscher limitiert. Allerdings führen viele der Taktiken den Wärmetransfer zu verbessern, bspw. die Verdichtung des Adsorbensbetts mit Hilfe eines Bindemittels, auch zu einem schlechteren Massetransfer. Gleichzeitig wird durch Zusätze im Adsorbensbett der Anteil des aktiven Materials reduziert, was wiederum den COP negativ beeinflusst. Insofern muss bei einer Optimierung immer ein Kompromiss zwischen COP und SCP gefunden werden.<sup>[8]</sup> Nichtsdestotrotz gibt es unterschiedlichste Ansätze COP und SCP zu erhöhen und so dem Ziel einer effizienten durch Adsorption betriebenen Wärmepumpe oder Kältemaschine näher zu kommen.

Um den Wärme- und Massetransfer in Zeolithen zu verbessern, gibt es im Wesentlichen zwei Möglichkeiten. Das Zeolithpulver kann mit Hilfe eines Bindemittels zu Kügelchen verdichtet werden, wobei das Bindemittel im Laufe der Produktion selber zu Zeolith umgewandelt wird und somit die komplette Masse an Adsorbens aktiv nutzbar ist.<sup>[30]</sup> Eine andere Möglichkeit ist es, den Wärmetauscher direkt mit einer dünnen Lage Zeolith zu beschichten. In diesem Fall gibt es sowohl erfolgreiche Versuche, Zeolith direkt auf der Oberfläche des Wärmetauschers zu kristallisieren<sup>[11]</sup>, als auch Berichte, die ein anorganisches oder organisches Bindemittel<sup>[31]</sup> verwenden. Dabei zeigte sich,

dass die organischen Bindemittel in ihrer Temperaturstabilität limitiert sind, während die anorganischen Bindemittel zu brüchigen Beschichtungen führen. Hier sind auf Silanen basierende Bindemittel ein guter Kompromiss, da sie die Vorteile anorganischer und organischer Bindemittel vereinen.<sup>[32]</sup> Im direkten Vergleich schneiden die auf Bindemitteln basierenden Beschichtungen schlechter ab, da sie prinzipiell zu einem geringeren Verhältnis von Adsorbens zu Volumen führen.<sup>[1]</sup>

Ein anderer Ansatz zur Verbesserung der Performance ist die Optimierung des Wärmetauschers. Mit unterschiedlichen Aufbauten und Designs, wie bspw. dem Plattenwärmetauscher<sup>[33]</sup> oder dem spiralförmigen Plattenwärmetauscher<sup>[34]</sup>, können ein verbesserter Wärmeaustausch und kürzere Zykluszeiten erzielt werden. Auch der Einsatz von Wärmeleitungen im Adsorber führt zu einem verbesserten Wärmeaustausch.<sup>[35]</sup> Weitere Aspekte, die nicht außer Acht gelassen und trotzdem nur kurz erwähnt werden sollen, sind die Erforschung von neuen thermodynamischen Zyklen und die Entwicklung neuer Anlagenaufbauten.<sup>[8]</sup>

Die vorangegangenen Ausführungen verdeutlichen, dass es im Bereich der Adsorptions-Kältemaschinen und -Wärmepumpen viele Stellschrauben gibt, an denen gedreht werden kann, um die Effizienz zu optimieren. Die Stellschraube, mit der sich diese Arbeit hauptsächlich befasst, sind dabei die Adsorbentien selbst und auf sie, ihre Eigenschaften und ihr Potenzial wird in den Kapiteln 2.2 und 2.3 weiter eingegangen. An dieser Stelle soll nochmal betont werden, dass die Eigenschaften der Adsorbentien die möglichen Arbeitsbedingungen der Anlage mitbestimmen (wie in Kapitel 2.1.3 genauer erläutert) und dass die Optimierung der Adsorbentien ein Balance-Akt ist, da sie weder zu hydrophil noch zu hydrophob sein dürfen. Um die gemeinsamen Bemühungen verschiedener Disziplinen und Fachbereiche besser bündeln zu können, gibt es Vorschläge, eine Datenbank für Adsorbentien anzulegen<sup>[36]</sup> und eine Untersuchung, welche einige Adsorbentien hinsichtlich der Eignung für unterschiedliche Adsorptionswärmetransformationszyklen analysiert<sup>[16]</sup>.

## 2.2 Adsorbentien

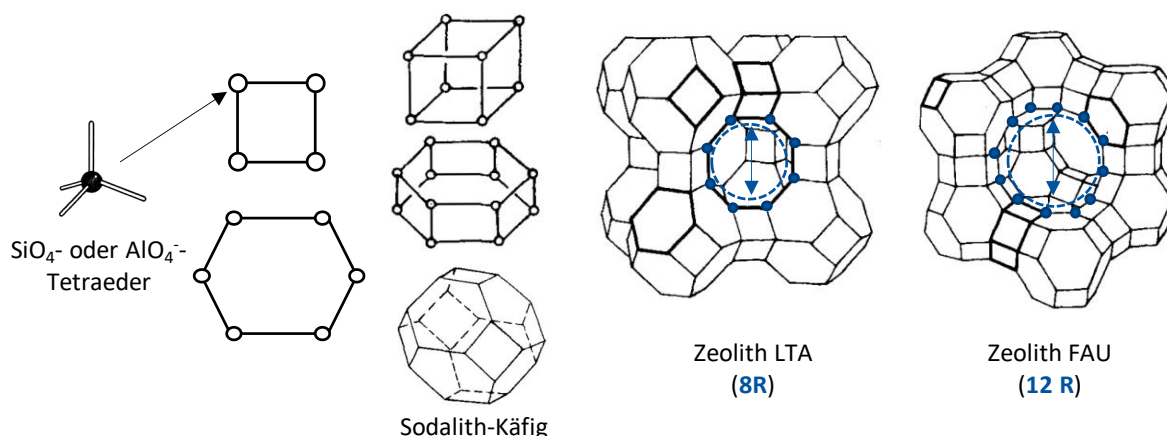
Für den Einsatz in Adsorptionskältemaschinen und -wärmepumpen kommen abhängig vom verwendeten Adsorptiv unterschiedliche Adsorbentien in Frage. In diesem Kapitel werden die bereits in kommerziellen Anlagen eingesetzten Adsorbentien vorgestellt (Zeolithe und Silikagele) und mögliche Optimierungsmaßnahmen diskutiert. Außerdem wird auf neuere Materialien eingegangen, die aufgrund ihrer Eigenschaften ein großes Potenzial für Adsorptionsanwendungen aufweisen. Dabei beschränkt sich dieses Kapitel auf die Adsorbentien, die in Verbindung mit Wasser als Stoffpaar in Frage kommen.

### 2.2.1 Zeolithe

Der Name Zeolith kommt von den griechischen Begriffen zein (sieden) und lithos (Stein) und beschreibt die hohe Wasserspeicherfähigkeit der Zeolithstruktur. Wird der Zeolith erhitzt, macht es durch das aus der Struktur verdampfende Wasser den Eindruck, als würde das Pulver sieden.

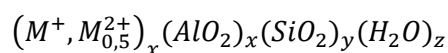
#### 2.2.1.1 Allgemeiner Aufbau und Eigenschaften

Zeolithe sind kristalline Aluminosilikate, von denen mehr als hundert Strukturen bekannt sind, darunter vierzig natürlich vorkommende. Zeolithe sind in der kleinsten Baueinheit aus  $\text{SiO}_4$ - und  $\text{AlO}_4$ -Tetraedern aufgebaut, die an den Ecken über ein Sauerstoffatom verknüpft sind und so hochgeordnete Systeme bilden. Silizium und Aluminium werden als T-Atome bezeichnet, da sie in den  $\text{TO}_4$ -Tetraedern sitzen und somit ein Teil des Zeolithgerüsts sind. Die Tetraeder können zu 18 weiteren Sekundärbausteinen kombiniert werden und diese zu dreidimensionalen Netzwerken, wodurch eine große Vielfalt an Zeolithstrukturen entsteht. Abbildung 2-3 zeigt beispielhaft, wie sich die Strukturen zusammensetzen. Zeolithe zeichnen sich insbesondere dadurch aus, dass ihre Struktur Hohlräume und Kanäle enthält (0,3 – 1,5 nm), und sie werden nach der Geometrie dieser unterschieden. Je nach Strukturtyp können die Hohlräume und Kanäle unterschiedlich groß und auf vielfältige Art und Weise angeordnet sein, was aus Abbildung 2-3 ersichtlich ist. Es gibt eng-, mittel- und großporige Zeolithe, deren Poren jeweils aus acht-, zehn- oder zwölfgliedrigen Ringen bestehen. Die Zeolithstruktur ist außerdem durch die negative Ladung am Aluminium hochgradig elektrostatisch geladen. Die negative Ladung wird durch unterschiedliche positive Gegenionen in den Hohlräumen und Kanälen ausgeglichen, am häufigsten sind das Alkali- und Erdalkali-Ionen.



**Abbildung 2-3:** Zusammensetzung der Zeolithtypen LTA und FAU aus sekundären Baueinheiten.<sup>[37]</sup>

In den Hohlräumen und Kanälen der hydrophilen Materialien befinden sich zudem viele Wassermoleküle. Im hydratisierten Zustand sind die Gegenionen und Wassermoleküle beweglich und leicht austauschbar. Eine allgemeine Strukturformel für Zeolithe kann demnach folgendermaßen dargestellt werden:<sup>[38]</sup>



Das Verhältnis der T-Atome beeinflusst, wie stark negativ die Struktur geladen ist. Dabei besagt die Löwenstein-Regel, dass eine direkte Verknüpfung von zwei AlO<sub>4</sub>-Tetraedern in der Struktur instabil ist. Somit kann das Verhältnis von Silizium zu Aluminium nie kleiner als eins sein. Abhängig vom Zeolithtyp sind unterschiedliche Si/Al-Verhältnisse synthetisch realisierbar (Tabelle 1).

**Tabelle 1:** Einige kommerziell erhältliche Zeolithtypen und ihre typischen Eigenschaften.<sup>[37]</sup>

Zeolith	Struktur	Porengröße	Si/Al-Verhältnis
A	LTA	8 Ring	1-1.3
ZSM-5	MFI	10 Ring	10-∞
X	FAU	12 Ring	1-1.5
Y	FAU	12 Ring	1.5-3
Mordenit	MOR	12 Ring	4-5
Beta	BEA	12 Ring	5-100

Durch die kleinen Poren im Mikroporenbereich (< 2 nm) und die elektrostatische Struktur sowie die vielen vorhandenen Kationen sind Zeolithe sehr gute Adsorbentien.

Die Materialforschung ist im Bereich der Zeolithe bereits weit vorangeschritten, da die Zeolithe schon seit Mitte der 1950er Jahre großtechnisch eingesetzt werden. Zunächst wurden sie als Adsorbens und Ionentauscher verwendet, ab 1959 dann aber auch in der Katalyse. Ab 1977 wurden Zeolithe dann auch in Waschmitteln eingesetzt und ersetzen damit die umweltschädlichen Phosphate in ihrer Funktion als Wasserenthärter. Der weltweite Bedarf an Zeolithen beträgt mehrere hunderttausend Tonnen pro Jahr, denn Zeolithe werden heutzutage wegen ihrer vielfältigen Eigenschaften in den unterschiedlichsten Bereichen eingesetzt. Aufgrund ihrer hohen Hydrophilie eignen sie sich als Trockenmittel, werden in Isolierglasfenstern eingebaut und zur Entfernung von Wasser in Gasen und Lösungsmitteln verwendet. Der hohe Anteil an negativer Ladung im Gitter und positiver Gegenionen in der Struktur macht Zeolithe zu exzellenten Ionentauschern, was beispielsweise in der Wasserenthärtung und der Entfernung von  $\text{NH}_4^+$  aus landwirtschaftlichen und industriellen Abwässern genutzt wird. Des Weiteren eignen sich Zeolithe aufgrund ihrer definierten Porengrößen zur Trennung von unterschiedlich großen Molekülen und können als Molekularsieb eingesetzt werden. Diese definierten Porengrößen können in der Katalyse auch die Reaktion kleinerer anstelle sperriger Moleküle begünstigen (Reaktandselektivität) und nur die Entstehung bestimmter Produkte ermöglichen, die weniger Platz einnehmen (Produktselektivität).<sup>[38]</sup> Diese Eigenheit wird in der Methylierung von Toluol zu Xylol genutzt. Das längliche p-Xylol kann aus den Poren herausdiffundieren, während die sperrigeren m- und o-Xylol nicht entweichen können. Bei den sauren Bedingungen im Zeolithen werden m- und o-Xylol jedoch nach und nach in p-Xylol umgewandelt, so dass eine selektive Katalyse zu p-Xylol stattfindet.<sup>[39]</sup> Außerdem werden Zeolithe als Katalysator u.a. in der Isomerisierung von n- zu iso-Paraffinen und im Cracking von Erdölfraktionen (Fluid Catalytic Cracking) verwendet. Neuerdings wird auch die starke Triebkraft der Adsorption von Wasser in Zeolithen genutzt. So können Zeolith-Kügelchen in Geschirrspülmaschinen den Trocknungsprozess übernehmen. Beim selbstkühlenden Bierfass wird dagegen das Prinzip der Verdampfungskühlung angewendet.<sup>[7]</sup>

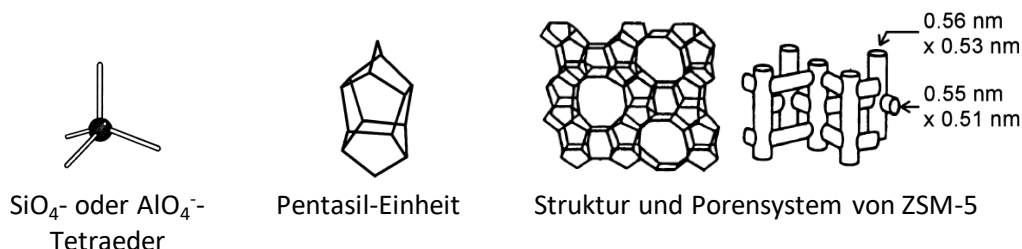
### 2.2.1.2 Strukturtypen

Die unterschiedlichen Strukturtypen der Zeolithe unterscheiden sich in der Anordnung der Hohlräume und Kanäle, in der Porengröße und in dem Si/Al-Verhältnis, das synthetisierbar ist. Dementsprechend sind nicht alle Zeolithtypen in sämtlichen Si/Al-Verhältnissen kommerziell verfügbar. In diesem Abschnitt sollen jene Strukturtypen genauer vorgestellt werden, die in dieser Arbeit untersucht werden.

#### **Zeolithtyp MFI**

Die Struktur des Typs MFI ist aus Fünfringen aufgebaut, die strukturell dem Methylcyclopentan entsprechen und wovon fünf die Pentasil-Einheit bilden. Daraus verknüpfte Ketten ergeben ein

zweidimensionales Porensystem, wobei sich lineare und zickzackförmige Poren mit linearen Poren kreuzen (siehe Abbildung 2-4). Es ergibt sich ein gleichförmigerer Strukturaufbau als bei den Zeolithen Y (Typ FAU) und A (Typ LTA), da sich hinter der Porenöffnung keine größeren Hohlräume befinden.<sup>[40]</sup>

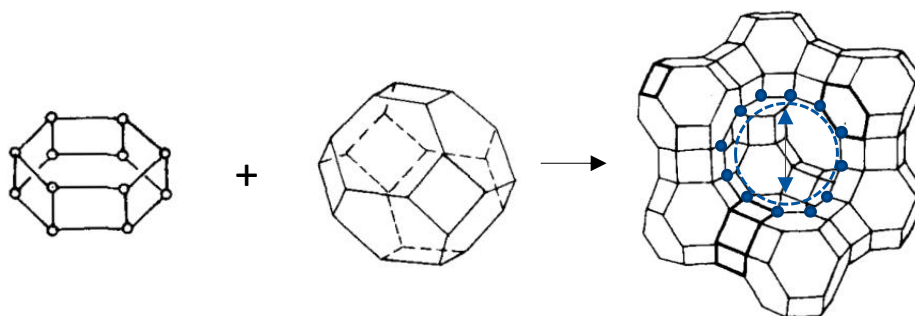


**Abbildung 2-4:** Strukturaufbau des Zeolith ZSM-5 vom Typ MFI.<sup>[37]</sup>

Die Porenöffnung beträgt 0,55 x 0,56 nm und beruht auf Ringen, die aus 10 Tetraedern aufgebaut sind. Damit liegt die Porengröße des Typs MFI in der Mitte zwischen dem engporigen LTA und den großporigen FAU, BEA und MOR. Der bekannteste Vertreter der MFI-Struktur ist der Zeolith ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-No. 5), der auch der Namensgeber für diesen Strukturtyp ist, denn MFI kommt von ZSM-5 (**five**). Dieser kann mit Si/Al-Verhältnissen von 12-∞ synthetisiert werden. Damit ist dieser Zeolithtyp siliziumreich und generell eher hydrophob.

### Zeolithtyp FAU

Der Faujasit erhielt seinen Namen zu Ehren des Geologen Barthélemy Faujas de Saint-Fond. Die Struktur des Faujasit setzt sich aus Sodalitheinheiten zusammen, die über hexagonale Prismen miteinander verbunden sind (siehe Abbildung 2-5). Der dazwischen entstehende Hohlraum ist größer als der α-Käfig im Gerüst des Zeolith LTA, wird als Kaverne bezeichnet und hat einen Durchmesser von 1,2 nm. Die größten Poren in der Struktur haben einen Durchmesser von 0,74 nm und werden durch Ringe von 12 Tetraedern gebildet. Damit zählt dieser Strukturtyp zu den weitporigen Zeolithen. Faujasite zeichnen sich außerdem durch eine große spezifische Oberfläche, enge Porengrößenverteilung und hohe thermische Stabilität aus.<sup>[40]</sup>



**Abbildung 2-5:** Strukturaufbau des Zeolith X und Y vom Typ FAU.<sup>[37]</sup>

Zeolith X und Y sind beides Faujasite, wobei Zeolith X ein Si/Al-Verhältnis von ca. 1 hat und Zeolith Y ein Verhältnis von ca. 2.5. Damit zählen diese ebenfalls zu den hydrophilen Zeolithen.

### Zeolithtyp LTA

Das Gerüst des Strukturtyps LTA (Zeolith A, Linde Typ A) besteht aus Sodalitheinheiten, die durch Würfel als Zwischenkörper verbunden sind. Die Struktur ist in Abbildung 2-6 dargestellt. Der entstehende Hohlraum zwischen acht Sodalitheinheiten wird  $\alpha$ -Käfig genannt und ist größer als der  $\beta$ -Käfig, aber kleiner als die Kaverne des Faujasit. Die Poren werden durch Ringe von acht Tetraedern gebildet, wobei der Porendurchmesser durch Kationenaustausch verändert werden kann. In der  $\text{Na}^+$ -Form beträgt der Porendurchmesser 0.4 nm, für  $\text{K}^+$  liegt der Durchmesser bei 0.3 nm und für  $\text{Ca}^{2+}$  bei 0.5 nm.<sup>[40]</sup> Der Zeolith A ist mit einem Si/Al-Verhältnis von 1.0 einer der hydrophilsten Zeolithe.

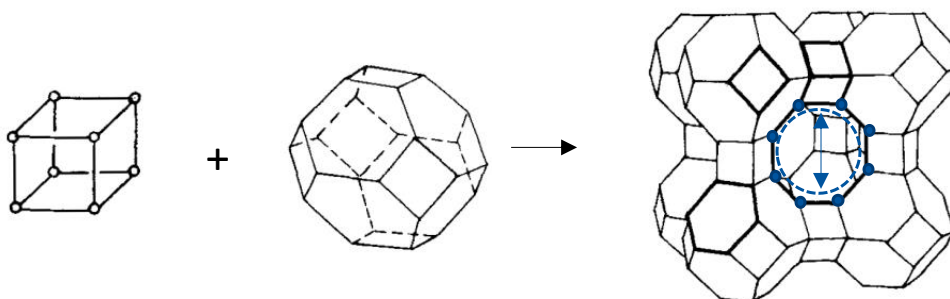


Abbildung 2-6: Strukturaufbau des Zeolith A vom Typ LTA.<sup>[37]</sup>

### Zeolithtyp BEA

Zeolithe vom Strukturtyp BEA haben ein dreidimensionales Porensystem mit Poren der Größe 0.66 x 0.67 nm und 0.56 x 0.56 nm, die jeweils aus Ringen von 12 Tetraedern gebildet werden. Die Struktur (Abbildung 2-7) besteht aus zwei polymorphen Formen, die zusammengewachsen sind und sich nur in der Stapelreihenfolge der Poren unterscheiden.

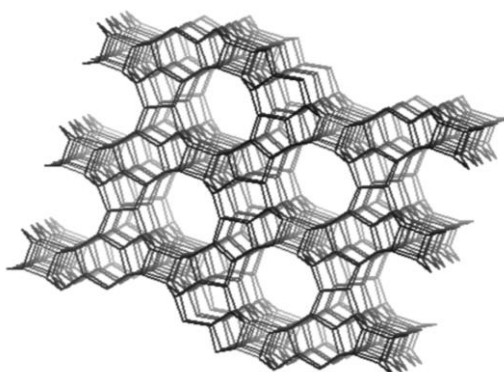


Abbildung 2-7: Porensystem des Strukturtyps BEA.<sup>[41]</sup>

Daraus resultiert eine teilweise gestörte Struktur, die viele Stapelfehler und Defektstellen aufweist.<sup>[42]</sup> Der Zeolith Beta zählt zu den eher siliziumreichen Zeolithen.

### Zeolithtyp MOR

Zeolithe des Strukturtyps Mordenit weisen ein eindimensionales Porensystem auf, wobei die Poren aus Ringen von 12 Tetraedern gebildet werden und einen Durchmesser von 0.70 x 0.65 nm haben (Abbildung 2-8). Die Struktur ist ebenfalls aus Ketten von Fünfringen aufgebaut. Außerdem sind Mordenite siliziumreiche Zeolithe und daher eher hydrophob.<sup>[43]</sup>

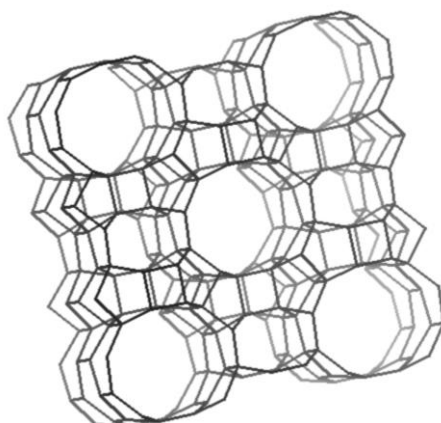
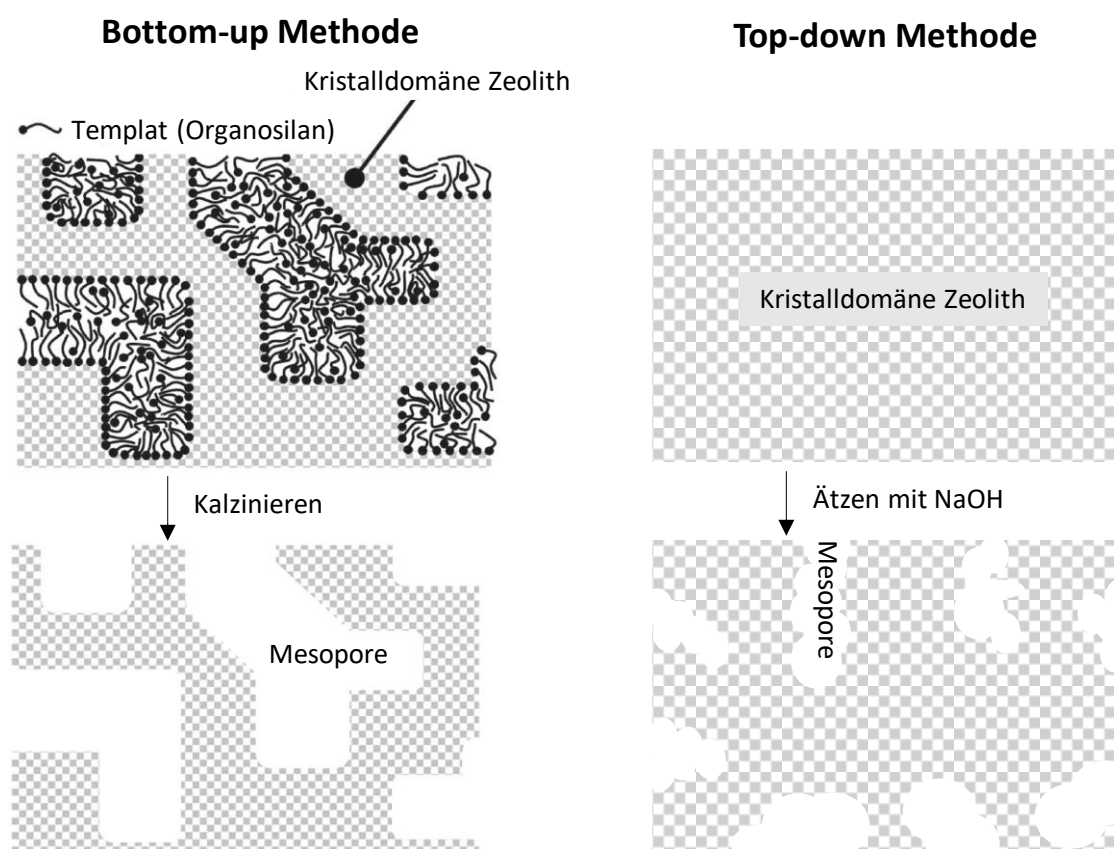


Abbildung 2-8: Porensystem des Strukturtyps MOR.<sup>[41]</sup>

#### 2.2.1.3 Modifizierung und Optimierungspotenzial

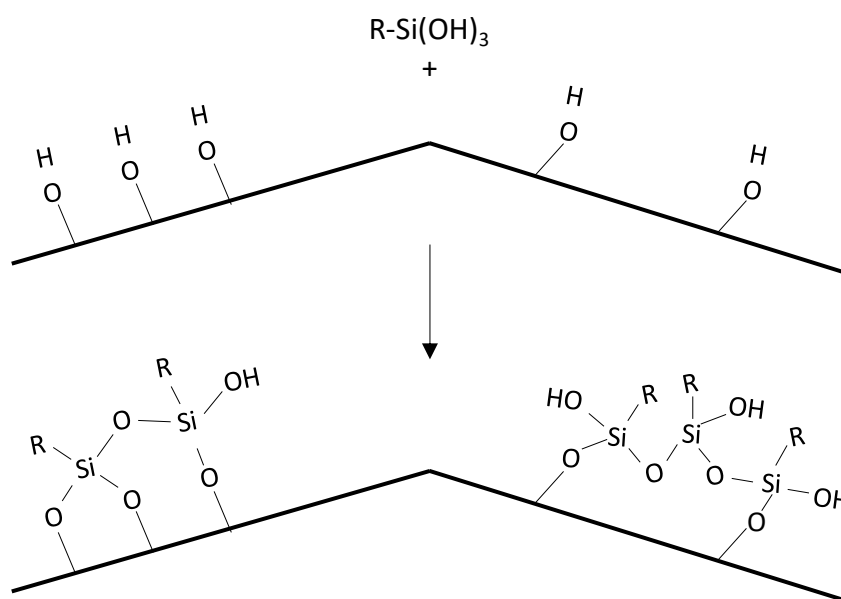
Die Effektivität von Zeolithen in der Katalyse ist in vielerlei Hinsicht bedingt durch die hohe Anzahl an Säurezentren, die geordnete Struktur und die damit verbundene enge Porengrößenverteilung. Außerdem sind die Porendurchmesser außerordentlich klein, was dazu führt, dass nur gewisse Molekülen die Poren passieren können, was wiederum in der selektiven Katalyse von Nutzen ist. Die kleinen Poren können allerdings auch ein Nachteil sein, denn sie führen häufig zu einer Stofftransportlimitierung. Aus diesem Grund wurde in den letzten Jahren verschärft an hierarchischen Zeolithen geforscht, die neben dem mikroporösen Porensystem (< 2 nm) auch größere Mesoporen (2 - 50 nm) in der Struktur aufweisen.<sup>[44]</sup> Mesoporen können durch den Einsatz von harten oder weichen Templaten bereits während der Zeolithsynthese in der Struktur integriert werden (Bottom-up-Methode) oder nach der Synthese bspw. durch Röhren in Säuren oder Basen in die Struktur hineingeätzt werden (Top-down-Methode), was in Abbildung 2-9 dargestellt ist. Während der postsynthetischen Behandlung werden Aluminium oder Silizium aus der Struktur herausgelöst und der Prozess wird entsprechend Dealuminierung oder Desilifizierung genannt.<sup>[45]</sup> Die zusätzlichen Mesoporen haben einen Einfluss auf die Eigenschaften in der Wassersorption, wie M. Thommes *et al.*

zeigen konnten. Die mesoporösen Zeolithe zeigen eine erhöhte Wasserkapazität bei hohem Relativdruck, was darauf zurückgeführt wird, dass die Oberfläche in den Mesoporen hydrophiler ist als in den Mikroporen. Dies wird damit erklärt, dass die Oberfläche durch die Behandlung mit Natriumhydroxid eine höhere Anzahl an polaren Gruppen wie Si-OH aufweist.<sup>[46]</sup> Die Techniken der Dealuminierung und Desilifizierung werden des Weiteren genutzt, um das Si/Al-Verhältnis der Zeolithe anzupassen und so Einfluss auf die Hydrophilie zu nehmen, denn die Zeolithe X, Y und A sind für die Nutzung in Adsorptionswärmepumpen oder -kältemaschinen mit Regenerationstemperaturen von 120 °C zu hydrophil. Die Dealuminierung von Zeolith Y durch Behandlung mit 300 – 700 °C heißem Wasserdampf führte zu einer Erhöhung des Si/Al-Verhältnis von 3 auf 6. Diese Veränderung ging bei einem Relativdruck von  $p/p_0 = 0.3$  mit einer Verringerung der Wasserkapazität um fast 50 % von 30 g/g auf 18 g/g einher.<sup>[47]</sup> Allerdings wurde in dieser Arbeit auf die Untersuchung der Struktur mittels Stickstoffphysisorption verzichtet und der Einfluss der Dampfbehandlung auf die Struktur somit vernachlässigt.



**Abbildung 2-9:** Einbringen von Mesoporen in einen mikroporösen Zeolith.<sup>[48]</sup> Reprinted (adapted) with permission from K. Cho, H. S. Cho, L.-C. de Ménorval, R. Ryoo, *Chemistry of Materials* 2009, 21, 5664-5673. Copyright 2009 American Chemical Society.

Eine weitere Methode, um die Hydrophilie der Zeolithe etwas abzuschwächen, ist die Funktionalisierung der Oberfläche mit Organosilanen (siehe Abbildung 2-10). Dabei chemisorbieren die Organosilane an Hydroxy-Gruppen auf der Oberfläche der Poren und es werden stabile Si-O-Bindungen gebildet. Die Funktionalisierung verringert die Hydrophilie der Oberfläche zum einen dadurch, dass die elektrostatische Ladung des Zeolithgerüsts durch die Bindung beeinflusst wird. Zum anderen wechselwirken die funktionellen Gruppen während der Wassersorption mit den Poren. Bonaccorsi *et al.* behandelten einen Zeolith A mit Dimethoxydimethylsilan und einen Zeolith X mit Propyltrimethoxysilan und erzielten damit eine deutliche Verschiebung der Isotherme im niedrigen Relativdruckbereich. Die Isotherme entsprach nach der Funktionalisierung nicht mehr einer Typ I-Isotherme, sondern ähnelte eher einer Typ V-Isotherme (siehe auch Kapitel 2.3.2 zur Klassifizierung der Isothermentypen).<sup>[49]</sup> Aufgrund der niedrigen Konzentration an Hydroxygruppen auf der Zeolithoberfläche ist die Funktionalisierung nicht flächendeckend, so dass der Einfluss im niedrigen Relativdruckbereich merkbar ist, aber nicht die Gesamtaufnahmekapazität des Zeoliths beeinflusst.<sup>[49]</sup> Nichtsdestotrotz bewegt sich die Verschiebung der Isotherme im Relativdruckbereich  $p/p_0 < 0.1$ . Ein ideales Adsorbens sollte den maximalen Anstieg in der Isotherme allerdings zwischen  $p/p_0 = 0.1 - 0.3$  aufweisen.



**Abbildung 2-10:** Verbindung der Organosilane mit den Silanolgruppen auf der Zeolithoberfläche.<sup>[49]</sup>

Außerdem beeinflussen die Gegenionen in der Struktur die Wasserkapazität des Zeoliths. Jänchen *et al.* führten an der  $Na^+$ -Form der Zeolithe X, Y und A einen Ionenaustausch mit Magnesium durch und konnten zeigen, dass dadurch nicht nur die Wasseraufnahmekapazität steigt, sondern dass der Ionenaustausch auch das Potenzial für eine höhere Speicherung von Energie bietet. Werden zwei monovalente  $Na^+$ -Ionen gegen ein bivalentes  $Mg^{2+}$ -Ion ausgetauscht, wird der freie Platz in den

Zeolithporen größer und das Material kann mehr Wasser aufnehmen. Außerdem wird Wasser durch die bivalenten Ionen stärker gebunden, was die gespeicherte Energie erhöht.<sup>[50]</sup>

## 2.2.2 Weitere Adsorbentien für den Einsatz mit dem Kühlmittel Wasser

### 2.2.2.1 Alumophosphate und Silicoalumophosphate (AIPOs und SAPOs)

Alumophosphate (AIPOs) haben eine zeolithähnliche Struktur und können mit neutralen Si-Zeolithen verglichen werden, wobei sie aus  $\text{AlO}_4^-$ - und  $\text{PO}_4^+$ -Tetraedern aufgebaut sind, so dass sich die Ladung ausgleicht und die Struktur der AIPOs neutral ist. Eine negative Ladung kann in das Gerüst integriert werden, indem teilweise  $\text{PO}_4^+$ -Bausteine gegen  $\text{SiO}_4$ -Bausteine ausgetauscht werden. Diese Materialien werden dann Silicoalumophosphate (SAPOs) genannt. Sie zeigen höhere Wasseraufnahmekapazitäten als die meisten Zeolithe und aufgrund der engen Porengrößenverteilung eine S-förmige Adsorptionsisotherme mit einem steilen Anstieg im für Adsorptionskältemaschinen interessanten Relativdruckbereich  $p/p_0 = 0.1 - 0.3$ . Sie sind unter hydrothermalen Bedingungen stabil und haben eine hohe Affinität zu polaren Adsorptiven, allerdings sind die Stabilität und die Hydrophilie stark abhängig von der Struktur und der Verteilung der Strukturbausteine und damit von der Art der Synthese.<sup>[13]</sup> Die Stabilität ist dabei abhängig vom Anteil und der Verteilung des Siliziums in der Struktur.<sup>[51]</sup> Letztgenannte kann durch den Einfluss unterschiedlicher Template und Siliziumquellen beeinflusst werden.<sup>[52]</sup> Um stabile AIPOs und SAPOs herzustellen, müssen daher in der Synthese teure Template eingesetzt werden. Die Form der Wassersorptionsisotherme kann durch das Einbringen von Metallionen (Kupfer, Chrom, Eisen, Nickel oder Magnesium) beeinflusst werden, wobei die Typ IV- oder Typ V-Isotherme sich mit steigendem Metallanteil zu einer Typ I-Isotherme wandelt (siehe Klassifizierung der Wassersorptionsisothermen in Kapitel 2.3.2). Dabei ist nicht die Art des Metallions entscheidend, sondern dessen Konzentration und Verteilung in der Struktur.<sup>[53]</sup> AIPOs und SAPOs werden bereits kommerziell hergestellt und eingesetzt, bspw. von SorTech<sup>[54]</sup> und Mitsubishi Plastics<sup>[55]</sup>. Nichtsdestotrotz sind diese Materialien sehr teuer in der Synthese, weshalb weiterhin mit Hochdruck an neuen und idealerweise templatfreien Syntheserouten geforscht wird.<sup>[56]</sup>

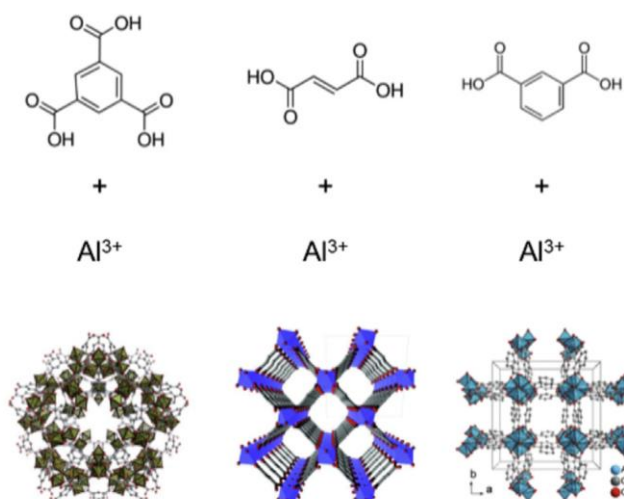
### 2.2.2.2 Silikagele

Silikagel hat die allgemeine Formel  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  und kann mittels Polymerisierung von Kieselsäure ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) oder durch Koagulation von Silikapartikeln synthetisiert werden, wobei sich die Silikagele der beiden Synthesarten in ihren Eigenschaften unterscheiden und außerdem die Synthesebedingungen wie Silikakonzentration, Temperatur und pH die Struktur beeinflussen. Da während der Polymerisation von Kieselsäure einige Si-OH-Gruppen nicht reagieren, gibt es auf der Oberfläche des Silikagels nicht kondensierte Si-OH-Gruppen, die für die hohe Hydrophilie dieser Materialklasse verantwortlich sind. Die Anzahl an Silanolgruppen auf der Oberfläche und die Struktur des Silikagels bestimmen dabei die

Wasseraufnahmekapazität.<sup>[57]</sup> Silikagele mit einer geringeren Korngröße haben im Vergleich eine höhere Oberfläche und ein größeres Porenvolumen und zeigen aus diesem Grund eine höhere Aufnahme an Wasser.<sup>[58]</sup> Außerdem wird die Wasseraufnahme durch die Porengrößenverteilung beeinflusst, wobei mikroporöse Silikagele mehr Wasser aufnehmen als mesoporöse Silikagele.<sup>[59]</sup> Eine weitere Möglichkeit, die Wasseraufnahme von Silikagelen zu verbessern, ist das Aufbringen eines hygroskopischen Salzes auf der Porenoberfläche mittels Imprägnieren. Diese Materialien werden Kompositmaterialien genannt und verbinden die Vorteile chemischer und physikalischer Adsorbentien. Das Silikagel stellt hier die Funktion der porösen Gastmatrix dar. Die aktiven Salze sind in der Regel Halogenide, Nitrate und Sulfate von Alkali- und Erdalkalimetallen, die schwach auf der Oberfläche des porösen Materials adsorbieren.<sup>[60]</sup> Aristov *et al.* zeigten, dass ein  $\text{CaCl}_2$ /Silika-Komposit bis zu 0.6 g/g Wasser aufnimmt und damit die Aufnahmekapazität des reinen mesoporösen Silikagels um das Fünffache überschreitet.<sup>[61]</sup> Dabei beeinflusst der Salzgehalt die Wasseraufnahmekapazität entscheidend, während die Natur des Salzes die Position des steilen Anstiegs in der Adsorptionsisotherme bestimmt. Auch die Synthesebedingungen während des Imprägnierens wirken sich später auf die Wassersorption aus, was damit begründet wird, dass innerhalb einer festen Zeitspanne mehr oder weniger Salz auf der Porenoberfläche adsorbiert. Weitere Faktoren, mit denen die Wasseraufnahmeigenschaften von Kompositmaterialien optimiert werden können, sind der Porendurchmesser der Gastmatrix und der Einsatz von binären Salzsystemen.<sup>[60]</sup>

### 2.2.2.3 Metal-Organic Frameworks (MOFs)

Metallorganische Gerüstverbindungen zeichnen sich durch eine bis heute unübertroffene Porosität und unterschiedlichste chemische Eigenschaften aus, die durch die unendlichen Kombinationsmöglichkeiten der Metallcluster und organischen Moleküle (Linker) entstehen (siehe Abbildung 2-11). Damit sind sie ideale Kandidaten, um ein maßgeschneidertes Adsorbens für einen gewünschten Adsorptionszyklus bzw. eine bestimmte Anwendung zu synthetisieren, denn die Adsorptionseigenschaften können in einem weiten Bereich eingestellt werden. Sie weisen hohe spezifische Oberflächen von bis zu  $4000 \text{ m}^2/\text{g}$  und Wasserkapazitäten von bis zu  $1.4 \text{ g/g}$  auf. Trotz Änderungen in der Struktur und den Sorptionseigenschaften bleibt die S-Form der Adsorptionsisotherme bestehen, da die Materialien aufgrund der hohen Kristallinität eine enge Porengrößenverteilung aufweisen. Hier sollen drei Aluminium basierte MOFs vorgestellt werden, die vielversprechende Sorptionseigenschaften in Kombination mit Wasser zeigen und die hinsichtlich der Kosten der Rohmaterialien, der Verfügbarkeit, der Toxizität und der Komplexität des Syntheseweges ausgewählt wurden.<sup>[1]</sup>



**Abbildung 2-11:** Die metallorganischen Gerüstverbindungen MIL-100(Al), Aluminiumfumarat und CAU-10-H.<sup>[1]</sup> Reprinted from S. K. Henninger, S.-J. Ernst, L. Gordeeva, P. Bendix, D. Fröhlich, A. D. Grekova, L. Bonaccorsi, Y. Aristov, J. Jaenchen, *Renewable Energy* 2017, 110, 59-68, Copyright 2017, with permission from Elsevier.

### MIL-100(Al)

MIL-100(Cr) wurde erstmals von Férey *et al.* synthetisiert<sup>[62]</sup>, später dann die isostrukturellen Verbindungen MIL-100(Fe)<sup>[63]</sup> und MIL-100(Al)<sup>[64]</sup>. Das MOF MIL-100(Fe) wurde als erstes der drei Typen von Küsgens *et al.* auf seine Wassersorptionseigenschaften hin untersucht.<sup>[65]</sup> Später wurden dann MIL-100(Fe) und MIL-100(Al) von Jeremias *et al.* hinsichtlich der Wassersorptionseigenschaften verglichen. Die Struktur von MIL-100(Al) weist Mesoporen der Größen 2.5 nm und 2.9 nm auf. Das Material zeigt in der Wassersorption eine mehrstufige Adsorption. Zunächst adsorbiert Wasser an den hydrophilen Metallionen, dann werden die kleineren und schließlich die größeren Mesoporen gefüllt. Die maximale Aufnahmekapazität liegt bei 0.5 g/g. MIL-100(Al) zeigt eine kleine Hysterese, diese fällt jedoch deutlich geringer aus als bei vielen anderen MOFs, u.a. dem isostrukturellen MIL-100(Fe).<sup>[17]</sup> Trotz der hohen Aufnahmekapazität und der guten Stabilität, ist MIL-100(Al) für Adsorptionskältemaschinen und -wärmepumpen nicht ideal, da der Großteil der Wasseraufnahme bei zu hohem Relativdruck  $p/p_0 > 0.25$  geschieht.<sup>[15]</sup>

### Aluminiumfumarat

Das MOF Aluminiumfumarat wurde 2007 von der BASF SE patentiert und kann mit kostengünstigen Edukten in einer einfachen wasserbasierten Synthese hergestellt werden.<sup>[1]</sup> Die Struktur von Aluminiumfumarat konnte von Alvarez *et al.* aufgeklärt werden<sup>[66]</sup> und die Wassersorptionseigenschaften wurden von Jeremias *et al.* untersucht<sup>[67]</sup>. Das Material zeigt einen

steilen Anstieg in der Wassersorption bei  $p/p_0 = 0.25$  und eine maximale Aufnahmekapazität von 0.45 g/g. Aluminiumfumarat zeigt sich über 4500 Zyklen in der Wassersorption stabil.

#### **CAU-10-H**

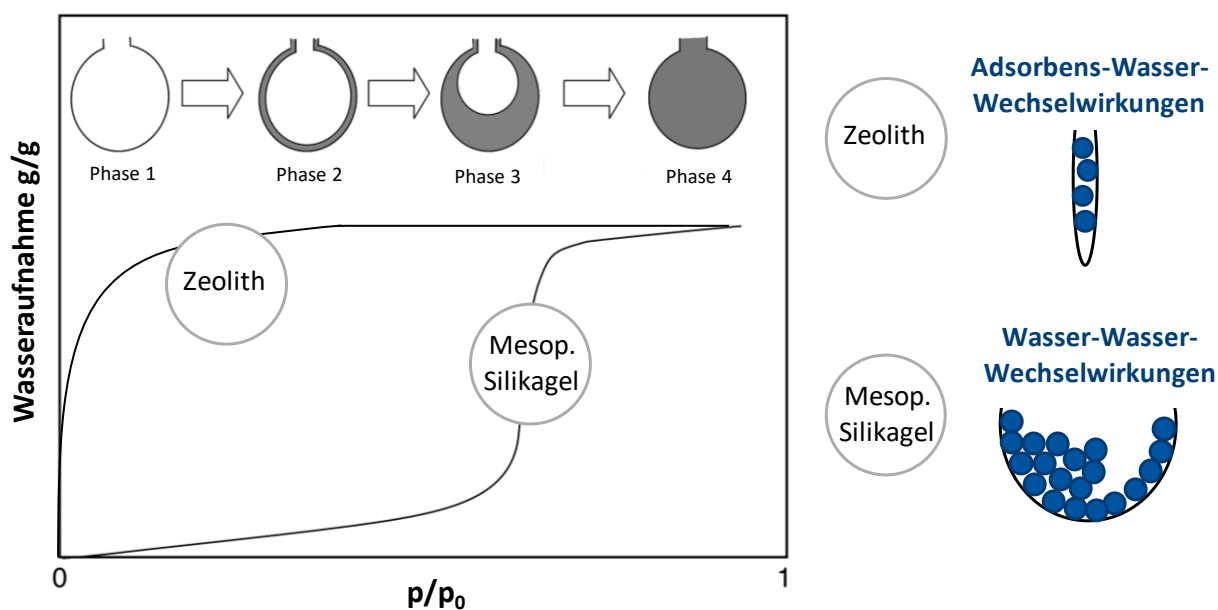
CAU-10-H ist ein Alumoisophthalat, dessen Synthese von Reinsch *et al.* erforscht wurde.<sup>[68]</sup> Die Wassersorptionseigenschaften wurden von Fröhlich *et al.* untersucht, wobei der steile Anstieg der S-förmigen Adsorptionsisotherme bei einem Relativdruck von  $p/p_0 = 0.2$  liegt. Die Aufnahmekapazität beträgt 0.33 g/g und das Material zeigt bei 25 °C nahezu keine Hysterese.<sup>[69]</sup> Das Material zeigt während der Wassersorption eine strukturelle Veränderung, die bei den metallorganischen Gerüststrukturen Atmen genannt wird.<sup>[70]</sup> Trotz oder aufgrund dieser strukturellen Flexibilität ist CAU-10-H über 10000 Ad- und Desorptionszyklen stabil.<sup>[1]</sup> Des Weiteren konnte CAU-10-H mit Hilfe eines Bindemittels erfolgreich auf einen metallischen Träger aufgetragen werden, was neben der Zyklenstabilität für eine Kommerzialisierung sehr wichtig ist.<sup>[71]</sup>

## 2.3 Wasserversorption

Die Wasserversorption wird als Analysetechnik gerne genutzt, um die Hydrophilie oder Hydrophobie eines Materials einzuschätzen, kann aber auch weitere Erkenntnisse über seine Oberflächenbeschaffenheit bringen. In diesem Kapitel wird auf den Mechanismus der Adsorption und Porenfüllung in unterschiedlichen Adsorbentien eingegangen und ein detaillierter Überblick über den Stand der Forschung der Wasserversorption an Zeolithen gegeben. Außerdem wird auf die Klassifizierung der Isothermentypen (IUPAC) eingegangen und erläutert, wie die Auswertung der Wasserversorptionsisothermen angegangen werden kann.

### 2.3.1 Mechanismus

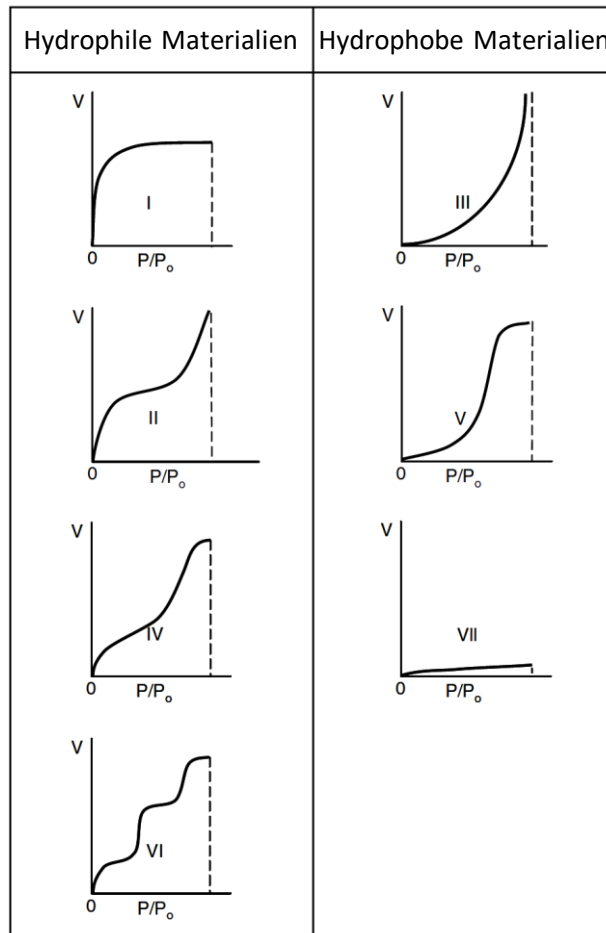
Die Adsorption von Stickstoff an einem porösen Material läuft mit steigendem Relativdruck stufenweise ab bis die Poren komplett mit Stickstoff gefüllt sind und eine Sättigung erreicht wird. Wasser ist im Gegensatz zu Stickstoff kein vollständig benetzendes Adsorptiv und die Benetzung der Oberfläche hängt stark von der Hydrophilie bzw. Hydrophobie der Oberfläche ab.<sup>[46]</sup> Wasser adsorbiert bei niedrigem Relativdruck an polaren Gruppen auf der Porenoberfläche, bspw. an SiOH-Gruppen in Silikagelen oder an Lewis- und Brönsted-Säuren sowie Defektstellen in Zeolithen. Die Adsorptionsenergie ist hier sehr hoch, da das Wasser direkt mit der Oberfläche wechselwirkt. Mit steigendem Relativdruck bilden sich anschließend Wasser-Cluster um die auf der Oberfläche adsorbierten Wassermoleküle, wobei die Adsorptionsenergie hier geringer ist, da es sich nur um Wasser-Wasser-Wechselwirkungen handelt. Die Poren eines hydrophilen, mikroporösen Zeoliths sind dagegen bei niedrigem Relativdruck aufgrund der starken Wechselwirkung mit der Oberfläche und der kleinen Porendurchmesser bereits komplett gefüllt. Hier dominieren die Adsorbens-Wasser-Wechselwirkungen.<sup>[57]</sup> Dieser Mechanismus ist in Abbildung 2-12 anschaulich am Beispiel eines mikroporösen, hydrophilen Zeoliths und eines mesoporösen Silikagels dargestellt.



**Abbildung 2-12:** Adsorption von Wasser an einem mikroporösen, hydrophilen Zeolith und einem mesoporösen Silikagel.<sup>[57]</sup>

### 2.3.2 Isothermentypen

Die Wassersorptionsisothermen geben Auskunft über die Hydrophilie des untersuchten Adsorbens. Anhand der Form der Adsorptionsisotherme können mit Hilfe der Klassifizierungen der IUPAC schnell erste Schlüsse über ein Material gezogen werden. Die IUPAC unterscheidet dabei hydrophile und hydrophobe Materialien und geht insgesamt auf sieben Typen von Wassersorptionsisothermen ein, wobei die Typen I, II, IV und VI auf ein hydrophiles Material und die Typen III, V und VII auf ein hydrophobes Material hindeuten (siehe Abbildung 2-13). Die Isothermen vom Typ I beschreiben sehr hydrophile, meist mikroporöse Materialien, deren Poren bereits bei sehr niedriger relativer Feuchte komplett mit Wasser gefüllt werden. Das Material ist anschließend gesättigt und nimmt kein weiteres Wasser mehr auf. Außerdem zeigen hydrophile Adsorbentien Isothermen vom Typ II und IV, die sich beide durch eine verhältnismäßig hohe Aufnahme von Wasser bei niedrigem und mittlerem Relativdruck auszeichnen. Die Isotherme vom Typ VI kommt selten vor, zeigt aber ebenfalls eine hohe Wasseraufnahme bei niedrigem  $p/p_0$  und anschließend ein stufenweises Adsorptionsverhalten, welches auf unterschiedlich starke Adsorbens-Wasser-Wechselwirkungen und somit auf unterschiedliche Adsorptionszentren auf der Oberfläche hindeutet. Die Isothermen vom Typ III und V beschreiben dagegen hydrophobe Materialien, die bei niedrigem Relativdruck wenig und teilweise bei mittlerem  $p/p_0$  moderat Wasser aufnehmen. Bei hohem Relativdruck steigt die Wasseraufnahme dann steil an.



**Abbildung 2-13:** Klassifizierung der Wasseradsorptionsisothermen nach der IUPAC.<sup>[57]</sup> Reprinted from E.-P. Ng, S. Mintova, *Microporous and Mesoporous Materials* 2008, 114, 1-26, Copyright 2008, with permission from Elsevier.

Beim Typ V ist dieser Anstieg bei hohem Relativdruck sehr plötzlich, was dadurch erklärt werden kann, dass die Oberfläche hydrophob ist und bei niedrigem Relativdruck nur sehr wenig Wasser adsorbiert, bis sich dann bei mittlerem Relativdruck Wassercluster bilden und die Oberfläche von einer Monoschicht bedeckt wird. Sehr hydrophobe Adsorbentien zeigen eine geringe Aufnahme von Wasser über den gesamten Relativdruckbereich und die Aufnahmekapazität liegt deutlich unter dem verfügbaren Porenvolumen, was durch den Isothermentyp VII veranschaulicht wird.<sup>[57]</sup> Wassersorptionsisothermen können eine Hysterese zwischen der Adsorptions- und Desorptionsisotherme aufweisen, d.h. der Verlauf der beiden Isothermen stimmt nicht überein, da die Desorption erst bei einem tieferen Relativdruck beginnt. Eine Hysterese tritt auf, wenn das Material Mesoporen enthält, die einen bestimmten kritischen Durchmesser überschreiten, wobei der kritische Durchmesser abhängig vom Adsorptiv und der Messtemperatur ist. In der Adsorptionsphase laufen die Poren aufgrund der Kapillarkondensation spontan voll, während im Laufe der Desorption die

Wassermoleküle nach und nach von der flüssigkeitsähnlichen Phase wieder in die Dampfphase übergehen.

Außerdem kann eine Hysterese auftreten, wenn größere Mesoporen nur über enge Mesoporen oder Mikroporen zugänglich sind, wodurch die Desorption verzögert auftritt.<sup>[72]</sup> Die Hysterese fällt in der Wassersorptionsisotherme prinzipiell breiter aus als in der Stickstoff- oder Argonsorption, da der thermodynamische Zustand von Wasser, im Vergleich mit Argon bei 87.3 K, in engen Mesoporen bei 298 K stärker unterkritisch ist. Porenkondensation und Adsorptionshysterese treten in der Wassersorption selbst noch bei einem Porendurchmesser von 3 nm bei 298 K auf, was darauf hinweist, dass sich Wasser bei dieser Porengröße noch unterhalb der Hysterese-kritischen Temperatur befindet.<sup>[73]</sup>

### 2.3.3 Wassersorption an Zeolithen

Aluminiumreiche Zeolithe sind aufgrund des elektrostatisch geladenen Gerüsts und der hohen Menge an Gegenionen stark hydrophile Adsorbentien und zeigen daher Wassersorptionsisothermen vom Typ I, die sich durch die hohe Wasseraufnahme bei niedrigem Relativdruck auszeichnen. Aluminiumarme Zeolithe weisen ein weniger stark geladenes Gerüst auf und sind daher hydrophob. Nichtsdestotrotz nehmen sogar Zeolithe, die gar kein Aluminium enthalten und deren Siloxan-Gerüst ( $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ) sehr unpolar ist, etwas Wasser auf.<sup>[74]</sup> Dies ist durch Defektstellen in der Struktur in Form von SiOH-Gruppen bedingt, an denen Wasser adsorbiert, woraufhin sich Wassercluster um diese Moleküle bilden.<sup>[75]</sup> Des Weiteren wird die Hydrophilie durch Defektstellen unterschiedlicher Art, die Beschaffenheit der Oberfläche und das Vorhandensein von Metallen im Zeolithgerüst beeinflusst, wobei letzterer Effekt durch die unterschiedliche Elektronegativität der eingebauten Metallatome verursacht wird.<sup>[57]</sup>

Bei sehr niedrigem Relativdruck adsorbiert Wasser zunächst an hydrophilen Zentren auf der Zeolithoberfläche, wie dem tetraedrisch koordinierten Aluminium (Lewis-Säurezentrum). Dabei können vier  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle pro Aluminium adsorbieren, wodurch sich ein Cluster von drei Wassermoleküle um ein  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ion bildet, was von unterschiedlichen Quellen beobachtet wurde. Zeolithe mit einem Si/Al-Verhältnis  $< 5$  zeigen dieses lineare Verhalten nicht, da die Dichte von Aluminium zu hoch ist und der Platz in den Poren limitiert ist.<sup>[76]</sup> An Brönsted-Säurezentren (überbrückenden Hydroxygruppen, Si-O(H)-Al) adsorbiert Wasser durch Bildung von  $\text{H}_3\text{O}^+$  und nicht durch Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung mit dem sauren Proton. Anschließend bilden sich mit steigendem Relativdruck wachsende Wassercluster durch die weitere Adsorption von Wasser an den bereits adsorbierten Molekülen.<sup>[57]</sup>

Ähnliches kann auch an den unterschiedlichen Defektstellen beobachtet werden. Defekte in der Struktur können dabei folgendermaßen unterschieden werden: Si-O<sup>-</sup>-Defekte, welche die Ladung der Kationen in den Poren ausgleichen, und Si-OH-Defekte. Letztere können durch Hydrolyse der Si-O-Si-Brücken, durch einen Stapelfehler während der Kristallisation oder durch eine Fehlstelle im Gerüst an der tetraedrisch koordinierten T-Position entstehen und auch auf der externen Oberfläche (terminale SiOH-Gruppen) vorkommen.<sup>[75]</sup> Die Defektstellen treten mit Wassermolekülen in Wechselwirkung und sobald die Anzahl von Wasser in den Hohlräumen erhöht ist, beginnt die Bildung von Wasserclustern.<sup>[57]</sup>

Abgesehen davon wird die Adsorption von Wasser an Zeolithen durch die Art des Gegenions beeinflusst, wobei die Wasseraufnahme mit steigendem Ionenradius aufgrund des damit sinkenden freien Volumens in den Poren abnimmt. Hunger *et al.* und Yang *et al.* konnten bei mit Alkalimetallionen ausgetauschten FAU-Zeolithen zeigen, dass die Kapazität von Li<sup>+</sup> zu Cs<sup>+</sup> stark abnimmt. Aus dem gleichen Grund nimmt auch der Ionenaustauschgrad Einfluss auf die Sorptionskapazität.<sup>[77]</sup> Der Ionenaustausch mit Erdalkalimetallionen und anderen zweifach positiv geladenen Ionen wurde von Jänchen *et al.* untersucht. Sie beobachteten, dass sich im Vergleich mit Alkalimetallionen ein größeres freies Volumen in den Poren ergibt, weil für den Ladungsausgleich weniger Ionen benötigt werden. So werden zwei Na<sup>+</sup>-Ionen durch ein Mg<sup>2+</sup>-Ion ersetzt.<sup>[50, 78]</sup>

Des Weiteren wird das Wasseraufnahmeverhalten von der Kristallstruktur und chemischen Zusammensetzung beeinflusst. Joshi *et al.* konnten zeigen, dass zwei Zeolithe der Strukturtypen LTL und FAU mit identischer Konzentration von Gegenionen einen unterschiedlichen basischen Charakter und unterschiedliche Polarisierungseigenschaften aufwiesen. Das hohe Polarisierungsvermögen des Zeolith X führt zu Wechselwirkungen zwischen Wassermolekülen und Sauerstoffatomen des Zeolithgerüsts sowie zu verstärkten Wasser-Wasser-Wechselwirkungen.<sup>[79]</sup> Allerdings werden in diesem Zusammenhang auch Unterschiede in der Struktur und insbesondere im Mikroporenvolumen erwähnt, und daher ist es schwer den Einfluss dieser beiden Effekte zu differenzieren.

Eine weitere Größe, die die Wasseraufnahme eines Zeoliths verändern kann, ist die Kristallgröße. Olson *et al.* beobachteten, dass zwei HZSM-5 Zeolithe mit Kristallgrößen von 50 nm und 1000-5000 nm bei gleichem Relativdruck unterschiedlich viel Wasser aufnehmen. So führt die kleinere Kristallgröße zu einer um 20-25 % erhöhten Wasseraufnahme über den gesamten Relativdruckbereich hinweg. Auch die Beladungsänderung im niedrigen Relativdruckbereich ist erhöht. Diese Unterschiede werden damit begründet, dass die kleinere Kristallgröße zu einer verhältnismäßig größeren externen Oberfläche führt und damit die Anzahl an terminalen SiOH-Gruppen größer ist (siehe auch Entstehung von Defektstellen weiter oben).<sup>[74]</sup>

### 2.3.4 Auswertung der Daten

In der Auswertung der Wassersorptionsdaten muss berücksichtigt werden, dass mit Wasser als Adsorptiv kaum eine einheitliche Benetzung der Oberfläche möglich ist. Dementsprechend gibt es, im Gegensatz zu Stickstoffsorptionsdaten, keine klare Unterscheidung zwischen den unterschiedlichen Bereich der Porenfüllung in der Isotherme. Der Vergleich einer Stickstoffsorptionsisotherme mit einer Wassersorptionsisotherme und der Vergleich der Wassersorptionsisothermen unterschiedlicher Materialien können zur qualitativen Auswertung der Daten genutzt werden und geben einen ersten Überblick über die Eigenschaften der Materialien. Für diese Art der Auswertung ist insbesondere die Verwendung der Isothermentypen nach IUPAC sehr nützlich.

Die Oberflächenchemie von Zeolithen kann über eine Hydrophobie-Kennziffer beurteilt werden, die von Stelzer *et al.* eingeführt wurde und durch die konkurrierende Adsorption in einem Wasser/Toluol- oder Wasser/Methylcyclohexan-Dampfgemisch bestimmt wird.<sup>[80]</sup> Thommes *et al.* stellten eine Hydrophilie-Kennziffer vor, für die die Adsorptionsisotherme eines Adsorptivs, das durch die Oberflächenchemie beeinflusst wird und die Oberfläche nicht unbedingt komplett benetzen muss (hier Wasser), mit der Adsorptionsisotherme eines vollständig benetzenden Adsorptivs (Kontaktwinkel 0 °, hier Stickstoff) verglichen wird. Der Vergleich wird bei einem Relativdruck von  $p/p_0 = 0.1$  und  $0.95$  durchgeführt, da in der Stickstoffsorption bei  $p/p_0 = 0.1$  die Mikroporen und bei  $p/p_0 = 0.95$  sowohl die Mikro- als auch die Mesoporen komplett gefüllt sind. Entsprechend können als Vergleichswerte aus der Stickstoffsorption das Mikroporenvolumen und das Gesamtporenvolumen genutzt werden. Durch den Vergleich des ermittelten Porenvolumens aus der Stickstoff- und der Wassersorption kann ein Porenfüllungsgrad (*pore filling degree*, PFD) berechnet werden. Dabei wird angenommen, dass die durchschnittliche Dichte von Wasser in den Poren der üblichen Dichte von Wasser entspricht ( $0.997 \text{ g/cm}^3$ ), was der Fall wäre, wenn Wasser die Oberfläche des Zeoliths komplett benetzen würde. Wäre dies der Fall, würde das Volumen an adsorbiertem Wasser bei einem bestimmten Relativdruck genau dem Volumen an adsorbiertem Stickstoff entsprechen. Wenn die Poren in der Wassersorption nicht vollständig benetzt werden und somit eine Differenz zur Stickstoffsorption sichtbar ist, wird deutlich, dass die Oberflächeneigenschaften die Wasseradsorption an Zeolithen beeinflussen. Ein ideales hydrophiles Material würde eine Benetzung von 100 % erreichen. Umso mehr die Benetzung im Vergleich zur Stickstoffsorption von 100 % abweicht, umso hydrophober ist das Material.<sup>[46]</sup>

Durch einen Vergleich der Porenfüllungsgrade bei niedrigem und hohem Relativdruck können auch Unterschiede in den Oberflächeneigenschaften der Mikro- und Mesoporen sichtbar gemacht werden. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Mikroporenfüllung bei einem eher hydrophoben Material mit unvollständiger Benetzung nicht schon bei einem Relativdruck von 0.1 komplett abgeschlossen ist,

sondern auch bei höheren Relativdrücken weiterläuft. Entsprechend wird dieser Anteil dann dem höheren Relativdruckbereich zugeordnet.

## 3 Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Modell zur Korrelation der Aluminiumdichte mit der Wasseraufnahme in Zeolithen

Um die Aluminiumdichte in den Zeolithen direkt mit der Wasseraufnahme korrelieren zu können und mehr über den Einfluss des Aluminiums zu erfahren, wurde ein Modell entwickelt, mit dessen Hilfe die Aluminiumdichte berechnet werden kann. Dafür wurde davon ausgegangen, dass nur an jenen Aluminiumatomen Wasser adsorbieren kann, die an der Oberfläche von Poren sitzen, deren Porendurchmesser groß genug für Wassermoleküle ist. Außerdem wurde vorausgesetzt, dass die Aluminiumatome ideal in der Struktur verteilt sind. Unter der Verwendung des Programms „Jmol“ zur räumlichen Darstellung der Zeolithstrukturen wurden die T-Atome bestimmt, die an der Oberfläche von Poren mit einem Durchmesser  $> 3 \text{ \AA}$  liegen und somit von einem Wassermolekül erreicht werden können. In Abbildung 3-1 sind die räumlichen Strukturen des Zeolith MFI mit eingefärbten T-Atomen (links) und die Kanäle in der Struktur von MFI (rechts) im Programm „Jmol“ dargestellt.

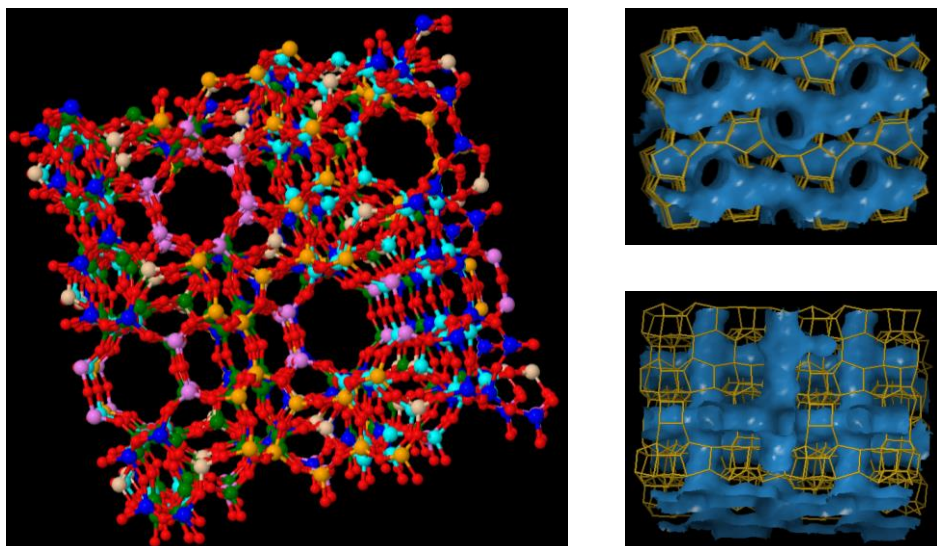


Abbildung 3-1: Darstellung der räumlichen Struktur von Zeolith MFI mit eingefärbten T-Atomen zur Bestimmung der zugänglichen T-Atome (links) und der Kanäle in der Struktur von MFI (rechts), Strukturmodelle zugänglich über die Daten der IZA-SC.<sup>[41]</sup>

Auf diese Art und Weise wurden die zugänglichen T-Atome für den Typ MFI (92 %) und auch die für die anderen Strukturtypen FAU (100 %), BEA (100 %) und MOR (83 %) bestimmt. Anschließend wurden die zugänglichen T-Atome pro Einheitszelle mit dem Si/Al-Verhältnis und der zugänglichen Oberfläche ( $A_{\text{zugängl.}}$ ) ins Verhältnis gesetzt und so ein Wert für Aluminium pro Fläche berechnet (siehe Formel 1). Für die Werte der zugänglichen Oberfläche pro Einheitszelle der unterschiedlichen Strukturtypen wurde auf die Rechnungen von M. M. J. Treacy *et al.* zurückgegriffen, die in der Datenbank der Structure Commission of the International Zeolite Association (IZA-SC) zur Verfügung stehen.<sup>[81]</sup> Zur Berechnung der Aluminiumdichte wird das mittels ICP-OES bestimmte Si/Al-Verhältnis verwendet.

$$\frac{Al}{nm^2} = \frac{\frac{T-Atome_{\text{zugängl. pro EZ}}}{\left(\frac{Si}{Al}\right)^{+1}}}{A_{\text{zugängl.}}} \quad (\text{Formel 1})$$

In Tabelle 2 sind die berechneten Werte einmal beispielhaft für ein Si/Al-Verhältnis von 1 aufgelistet. Dabei fällt auf, dass die Aluminiumdichte von MFI um 25 % höher ist als in allen anderen Strukturtypen. Da dies ein Effekt ist, den das Si/Al-Verhältnis nicht abbilden kann, werden in dieser Arbeit die Ergebnisse immer auf die theoretische Aluminiumdichte bezogen. So können auch Unterschiede zwischen den Strukturtypen berücksichtigt werden.

**Tabelle 2: Werte für die zugängliche Oberfläche  $A_{\text{zugängl.}}$ <sup>[81]</sup> und die zugänglichen T-Atome, sowie die daraus berechnete Aluminiumdichte für ein Si/Al-Verhältnis von 1 für die Strukturtypen BEA, FAU, LTA, MFI und MOR.**

Strukturtyp	$A_{\text{zugängl.}}$ [nm <sup>2</sup> ]	T-Atome <sub>zugängl.</sub> [pro EZ]	Al (für Si/Al = 1) [nm <sup>-2</sup> ]
BEA	7.79	63	4.04
FAU	23.21	191	4.12
LTA	2.89	24	4.16
MFI	7.99	88	5.51
MOR	4.84	40	4.13

## 3.2 Wassersorption an Zeolithen

Der Prozess der Adsorption von Wasser in den Poren der Zeolithe hängt stark von den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Zeolithe ab. Um ein Adsorbens für einen bestimmten Adsorptionswärme-Prozess maßschneidern zu können, ist es wichtig, die beeinflussenden Faktoren möglichst getrennt voneinander zu betrachten. Zu diesen zählen u.a. Si/Al-Verhältnis, BET-Oberfläche sowie Mikro- und Mesoporenvolumen. Das Ziel ist hierbei ein Verständnis darüber zu erlangen, welche dieser Größen den Verlauf der Wassersorptionsisotherme in welche Richtung beeinflusst. Um ein besseres Verständnis über diese Zusammenhänge zu erlangen, wurden für diese Arbeit kommerziell verfügbare Zeolithe unterschiedlicher Strukturtypen und Si/Al-Verhältnisse systematisch untersucht.

### 3.2.1 Vollisothermen

Für eine Vollisotherme werden Messpunkte im Bereich der relativen Feuchte von 10 bis 95 % aufgenommen. Stark hydrophile und hauptsächlich mikroporöse Zeolithe zeigen dabei bereits bei 10 % relativer Feuchte eine Sättigung in der Wasseraufnahme, während stark hydrophobe Zeolithe auch bei hoher relativer Feuchte nur wenig Wasser aufnehmen. Für einen ersten Überblick über die Wassersorptionseigenschaften der untersuchten Zeolithe mit unterschiedlichsten Si/Al-Verhältnissen und Struktureigenschaften werden daher zunächst die Wassersorptionsisothermen aller untersuchten Zeolithmaterialien genauer betrachtet.

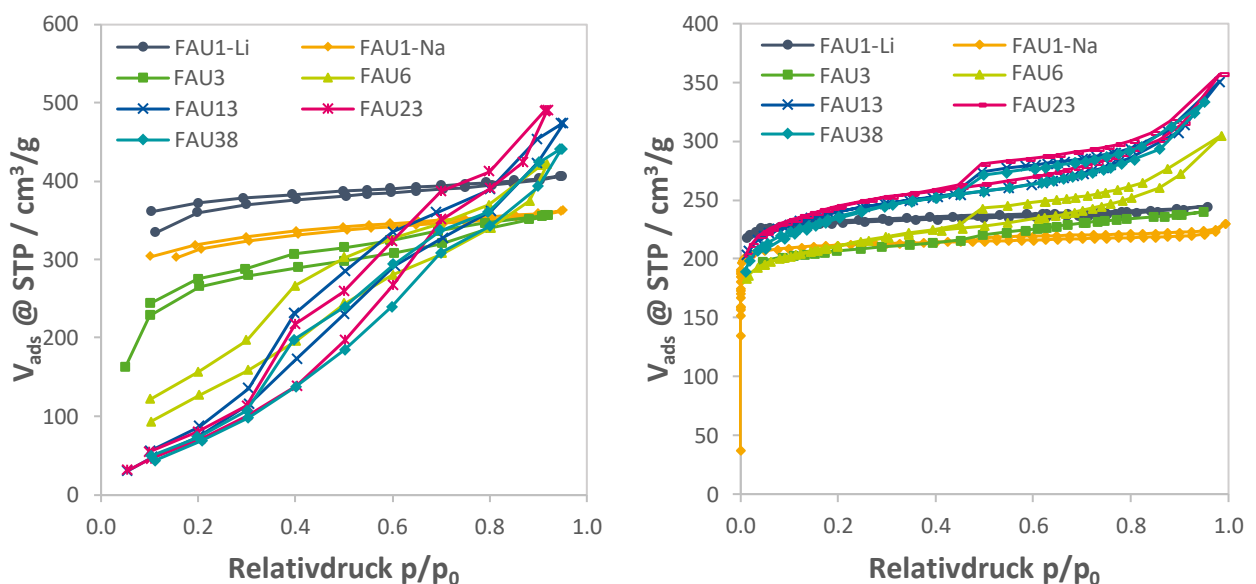
#### 3.2.1.1 FAU

Vom Strukturtyp FAU werden zwei Zeolith X-Materialien (Na<sup>+</sup>- und Li<sup>+</sup>-Form) und fünf Zeolith Y-Materialien mit Si/Al-Verhältnissen im Bereich von drei bis 38 (alle H<sup>+</sup>-Form) verglichen. Beim Betrachten der Stickstoffphysisorptionsisothermen in Abbildung 3-2 fällt direkt auf, dass nur die Materialien FAU1-Li, FAU1-Na und FAU3 Isothermen vom Typ I aufweisen und damit rein mikroporös sind. Alle anderen Materialien zeigen bei höheren Relativdrücken eine Hysterese und haben somit einen gewissen Anteil an Mesoporen in der Struktur, die vermutlich während der Dealuminierung in der Synthese entstehen. Die gezielte Entfernung von Aluminium aus der Zeolithstruktur wird angewandt, um das Si/Al-Verhältnis zu variieren.<sup>[82]</sup> Außerdem fällt auf, dass sich die Zeolithe FAU13, FAU23 und FAU38 von der Struktur her kaum unterscheiden (siehe Tabelle 3). Des Weiteren ist das freie Porenvolumen  $V_p$  von FAU1-Na deutlicher kleiner als das von FAU1-Li, was mit dem kleineren Ionenradius von Li<sup>+</sup> erklärt werden kann, der bei gleicher Ladung für mehr freien Raum in den Poren sorgt.

**Tabelle 3: Struktureigenschaften der untersuchten FAU-Zeolithe, <sup>a</sup> ICP-OES Analytik, <sup>b</sup>  $p/p_0 = 0.05 - 0.2$ , <sup>c</sup>  $p/p_0 = 0.95$ , <sup>d</sup> t-plot Methode  $p/p_0 = 0.2-0.4$ .**

Probe	Si/Al <sup>a</sup>	S <sub>BET</sub> <sup>b</sup> [m <sup>2</sup> /g]	V <sub>p</sub> <sup>c</sup> [cm <sup>3</sup> /g]	V <sub>micro</sub> <sup>d</sup> [cm <sup>3</sup> /g]	S <sub>micro</sub> <sup>d</sup> [m <sup>2</sup> /g]	S <sub>meso</sub> <sup>d</sup> [m <sup>2</sup> /g]
FAU1-Na	1	699.9	0.34	0.31	671.4	28.5
FAU1-Li	1	774.9	0.38	0.34	740.1	34.8
FAU3-Na	3	815.7	0.40	0.36	771.3	44.4
FAU3-NH4	3	719.5	0.36	0.31	678.9	40.6
FAU3	3	698.0	0.37	0.29	633.0	65.0
FAU6	6	715.1	0.47	0.26	561.94	153.2
FAU13	13	815.0	0.54	0.31	674.0	141.0
FAU23	23	832.9	0.55	0.31	678.5	154.4
FAU38	38	807.0	0.52	0.29	621.8	185.2

In Abbildung 3-2 (links) sind zudem die Wassersorptionsisothermen dargestellt. Es fällt auf, dass die Isothermen der Zeolithe FAU1-Li, FAU1-Na und FAU3 dem Typ I und damit den sehr hydrophilen Materialien zuzuordnen sind, während FAU6 eine Isotherme vom Typ IV aufweist (hydrophiles Material). Die Isothermen der Materialien FAU13, FAU23 und FAU38 sind vom Typ V und können somit den hydrophoben bzw. wenig hydrophilen Materialien zugeordnet werden. Diese Veränderungen des Wasseraufnahmeverhaltens verdeutlichen den starken Einfluss der Aluminiumdichte auf die Hydrophilie. Außerdem fällt auf, dass FAU1-Li über den gesamten Relativdruckbereich wesentlich mehr Wasser aufnimmt als FAU1-Na.



**Abbildung 3-2: Wassersorptionsisothermen bei 25 °C (links) und Stickstoffsorptionsisothermen bei -196 °C (rechts) der untersuchten Zeolithe vom Typ Faujasit.**

Das kann sowohl mit dem größeren Porenvolumen als auch mit dem leicht höheren Si/Al-Verhältnis und der damit einhergehenden erhöhten Hydrophilie der Oberfläche erklärt werden. Bei der Betrachtung der Zeolith Y-Materialien wird deutlich, dass sich das Sorptionsverhalten von FAU3 zu FAU6 bei  $p/p_0 < 0.4$  auffällig stark verändert, während die Veränderung hin zu FAU13 viel geringer ist. Dadurch wird offensichtlich, dass eine Halbierung der Aluminiumdichte nicht eins zu eins zu einer Halbierung der adsorbierten Menge an Wasser führen muss. Am interessantesten ist aber, dass sich das Sorptionsverhalten mit weiter steigendem Si/Al-Verhältnis nicht weiter ändert. Es wäre zu erwarten, dass sich eine zunehmend hydrophobere Oberfläche signifikant auf die Wassersorption auswirkt, aber die Menge an adsorbiertem Wasser von FAU13, FAU23 und FAU38 ist insbesondere im niedrigen Relativdruckbereich 0.1 – 0.3 gleich.

Bei höheren Relativdrücken zwischen 0.3 und 0.95 gibt es dann kleinere Abweichungen, die durch ein konkurrierendes Zusammenspiel von Hydrophilie und Porenvolumen erklärt werden können. Zunächst ist die Menge an adsorbiertem Wasser wie erwartet bei Zeolith FAU13 am höchsten. Ab einem Relativdruck von 0.7 wird FAU13 dann aber von der Probe FAU23 überholt, welche ein höheres Mesoporen- und Gesamtporenvolumen aufweist. FAU38 nimmt dagegen auch bei hohen Relativdrücken weniger Wasser auf als FAU13 und FAU23, was sowohl mit dem höchsten Si/Al-Verhältnis als auch mit dem geringeren Porenvolumen erklärt werden kann (siehe auch Tabelle 3). Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich FAU13, FAU23 und FAU38 im Relativdruckbereich 0.1 - 0.3 gleich verhalten. Im Relativdruckbereich 0.3 - 0.6 ist die Menge an adsorbiertem Wasser entsprechend der Hydrophilie der Oberfläche  $FAU13 > FAU23 > FAU38$ , während die Kapazität bei höheren Relativdrücken 0.7-0.95 mit dem Gesamtporenvolumen korreliert:  $FAU23 > FAU13 > FAU38$ .

### 3.2.1.2 MFI

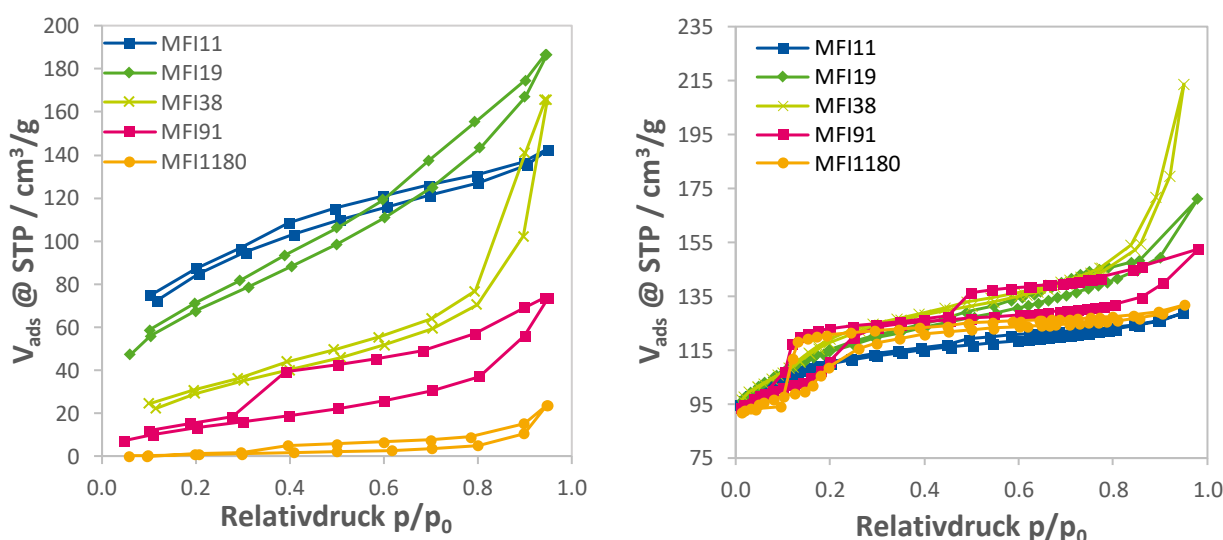
Die Poren der Zeolithe vom Strukturtyp MFI bestehen aus zehngliedrigen Ringen und sind somit etwas kleiner als beim Typ FAU. Die spezifischen Oberflächen und Porenvolumina sind deutlich kleiner (siehe auch Tabelle 4).

**Tabelle 4: Struktureigenschaften der untersuchten MFI-Zeolithe, <sup>a</sup> ICP-OES Analytik, <sup>b</sup>  $p/p_0 = 0.05 - 0.2$ , <sup>c</sup>  $p/p_0 = 0.95$ , <sup>d</sup> t-plot Methode  $p/p_0 = 0.2-0.4$ .**

Probe	Si/Al <sup>a</sup>	$S_{BET}^b$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_p^c$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{micro}^d$ [cm <sup>3</sup> /g]	$S_{micro}^d$ [m <sup>2</sup> /g]	$S_{meso}^d$ [m <sup>2</sup> /g]
MFI11	11	351.9	0.20	0.13	290.1	61.8
MFI14	14	304.3	0.17	0.12	269.7	34.6
MFI19	19	395.3	0.27	0.13	292.3	103.0
MFI38	38	408.9	0.33	0.13	290.7	118.2
MFI42	42	417.3	0.35	0.14	311.6	105.7

MFI91	91	376.9	0.24	0.12	271.8	105.1
MFI163	163	321.6	0.22	0.08	160.8	160.8
MFI1180	1180	370.8	0.20	0.11	134.4	236.4

Zudem können MFI-Zeolithe im Si/Al-Bereich von  $10 - \infty$  synthetisiert werden, sie sind also deutlich hydrophober als der übliche Zeolith Y. Das fällt auch bei der ersten Betrachtung der Wassersorptionsisothermen in Abbildung 3-3 auf. Während die FAU-Zeolithe bei niedrigen Relativdrücken  $50 - 350 \text{ cm}^3/\text{g}$  Wasser aufnehmen, sind es bei den MFI-Zeolithen im gleichen Relativdruckbereich  $0 - 100 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Bei hohem Relativdruck nehmen die FAU-Zeolithe zwischen  $350$  und  $490 \text{ cm}^3/\text{g}$  Wasser auf und die MFI-Zeolithe nur  $25 - 200 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Die untersuchten Zeolithe vom Strukturtyp MFI weisen eine hohe Variation des Si/Al-Verhältnisses ( $11 - 1180$ ) und eine weite Bandbreite von Wassersorptionseigenschaften auf. Alle MFI-Zeolithe liegen in der  $\text{H}^+$ -Form vor. Wie bei den FAU-Zeolithen fällt auch hier auf, dass die Wasseraufnahme bei niedrigem Relativdruck nicht direkt mit der Aluminiumdichte im Material korreliert. Die Menge an aufgenommenem Wasser variiert stark zwischen MFI11 und MFI19, während der Unterschied zwischen MFI38 und MFI163 verhältnismäßig klein ist, und das obwohl der Unterschied in der Aluminiumdichte beim zuletzt genannten Paar deutlich größer ist. Allerdings ändert sich das Wassersorptionsverhalten mit abnehmendem Si/Al-Verhältnis weiter und bleibt nicht wie bei den Zeolithen vom Typ FAU ab einem Verhältnis von 13 mehr oder weniger konstant. Die Zeolithe MFI11 und MFI19 sind laut IUPAC Definition hydrophile Materialien (Typ I bzw. Typ II), während bereits MFI38 (Typ IV) fast über den gesamten Relativdruckbereich deutlich weniger Wasser aufnimmt.



**Abbildung 3-3: Wassersorptionsisothermen bei 25 °C (links) und Stickstoffsorptionsisothermen bei -196 °C (rechts) der untersuchten Zeolithe vom Typ MFI.**

Die Zeolithe MFI91 und MFI1180 können nach IUPAC als sehr hydrophobe Materialien (Typ V bzw. Typ VII) bezeichnet werden. Sie nehmen bei niedrigem Relativdruck kein bis kaum Wasser auf und auch bei einer höheren relativen Feuchte steigt die Aufnahme nicht stark an, wie es beispielsweise bei MFI38 der Fall ist.

### 3.2.1.3 MOR

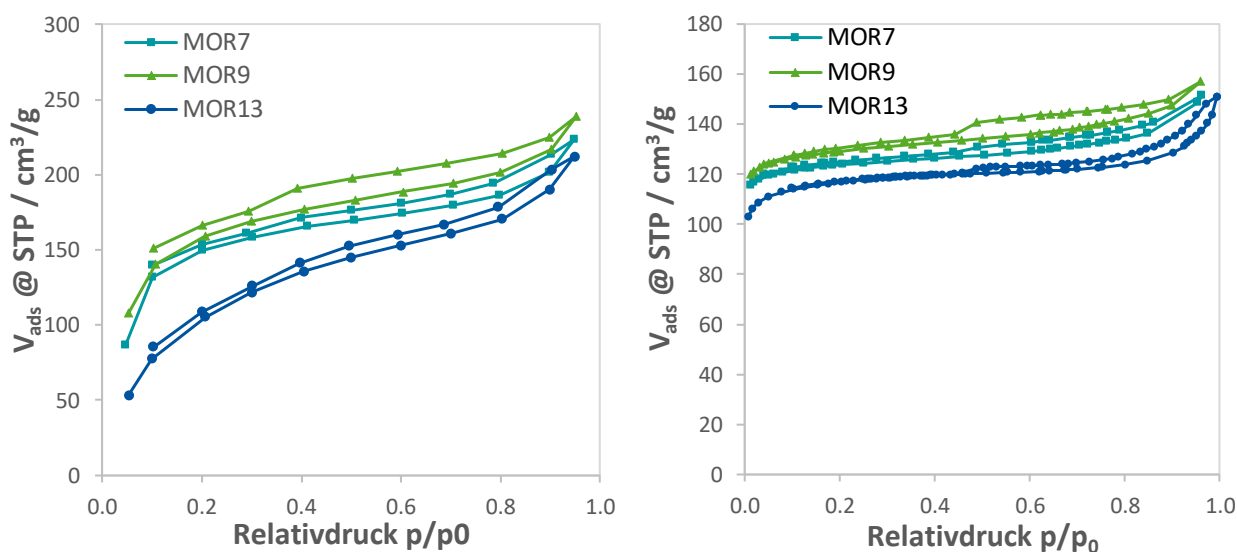
Es wurden Zeolithe vom Typ Mordenit mit Si/Al-Verhältnissen von 7, 9 und 13 untersucht. Die Poren von Mordenit-Zeolithen bestehen aus zwölfgliedrigen Ringen, wie beim Typ Faujasit. Die spezifischen Oberflächen und Porenvolumina sind jedoch deutlich geringer als bei den FAU-Materialien (siehe Tabelle 5), was sowohl in der Stickstoff- als auch in der Wassersorption sofort ersichtlich wird.

**Tabelle 5: Struktureigenschaften der untersuchten MOR-Zeolithe, <sup>a</sup> ICP-OES Analytik, <sup>b</sup>  $p/p_0 = 0.05 - 0.2$ , <sup>c</sup>  $p/p_0 = 0.95$ , <sup>d</sup> t-plot Methode  $p/p_0 = 0.2-0.4$ .**

Probe	Si/Al <sup>a</sup>	$S_{\text{BET}}^b$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_p^c$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{\text{micro}}^d$ [cm <sup>3</sup> /g]	$S_{\text{micro}}^d$ [m <sup>2</sup> /g]	$S_{\text{meso}}^d$ [m <sup>2</sup> /g]
MOR7	7	416.7	0.23	0.18	385.6	31.1
MOR9	9	436.2	0.24	0.18	395.7	40.5
MOR13	13	372.3	0.23	0.14	311.7	60.6

In Abbildung 3-4 rechts sind die Stickstoffsorptionsisothermen der drei Zeolithe dargestellt. Es fällt auf, dass MOR7 ein etwas kleineres Gesamt- und Mesoporenvolumen aufweist als MOR9, während MOR13 noch weniger Stickstoff aufnimmt als MOR7.

Bei der Betrachtung der Wassersorptionsisothermen in Abbildung 3-4 links ist zu erkennen, dass MOR7 über den gesamten Relativdruckbereich etwas weniger Wasser aufnimmt als MOR9. Dieses Verhalten ist unerwartet, denn MOR9 sollte etwas weniger hydrophil sein als MOR7 und damit weniger Wasser aufnehmen. In diesem Fall scheint der Unterschied in der Struktur einen größeren Einfluss zu haben als das Si/Al-Verhältnis. MOR13 nimmt deutlich weniger Wasser auf als MOR7 und MOR9, was aufgrund des niedrigeren Mikroporenvolumens und höheren Si/Al-Verhältnisses auch zu erwarten ist.



**Abbildung 3-4: Wassersorptionsisothermen bei 25 °C (links) und Stickstoffsorptionsisothermen bei 196 °C (rechts) der untersuchten Zeolithe vom Typ Mordenit.**

#### 3.2.1.4 BEA

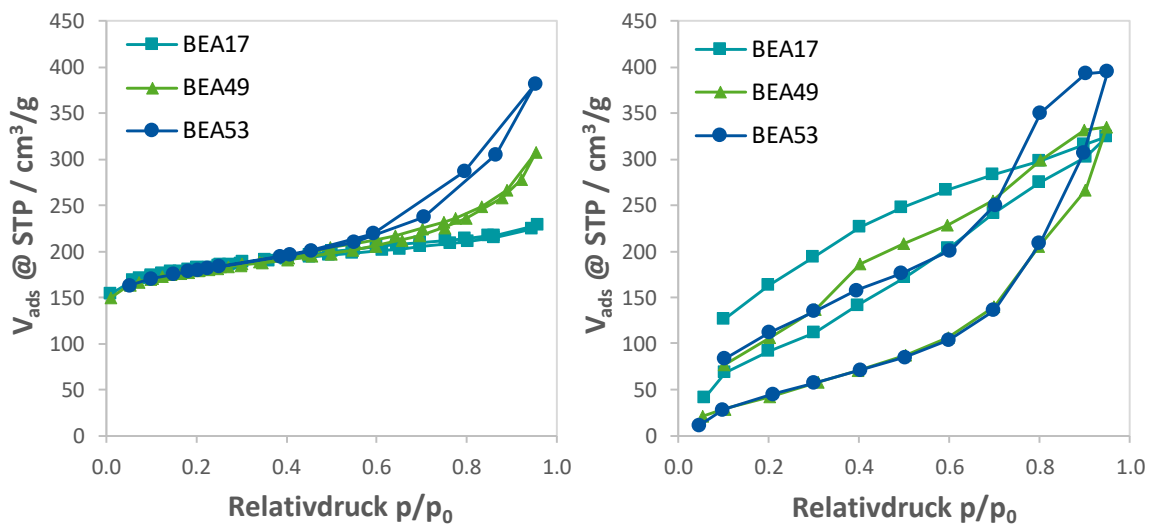
Es wurden drei Beta-Zeolithe mit den Si/Al-Verhältnissen 17, 49 und 53 untersucht. Die Ergebnisse der Stickstoffphysisorption (Abbildung 3-5 rechts) zeigen, dass die Mikroporenvolumina von BEA17, BEA49 und BEA53 zwischen den MOR und den FAU-Zeolithen liegen, wobei die Poren all dieser Strukturtypen auf zwölfgliedrigen Ringen basieren. Die BEA-Materialien unterscheiden sich bei den physikalischen Eigenschaften hauptsächlich im Anteil an Mesoporen und damit einhergehend im Gesamtporenvolumen, das stark variiert (siehe auch Tabelle 6).

**Tabelle 6: Struktureigenschaften der untersuchten BEA-Zeolithe, <sup>a</sup> ICP-OES Analytik, <sup>b</sup>  $p/p_0 = 0.05 - 0.2$ , <sup>c</sup>  $p/p_0 = 0.95$ , <sup>d</sup> t-plot Methode  $p/p_0 = 0.2-0.4$ .**

Probe	Si/Al <sup>a</sup>	$S_{\text{BET}}^b$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_p^c$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{\text{micro}}^d$ [cm <sup>3</sup> /g]	$S_{\text{micro}}^d$ [m <sup>2</sup> /g]	$S_{\text{meso}}^d$ [m <sup>2</sup> /g]
BEA17	17	612.2	0.35	0.23	488.9	123.3
BEA49	49	607.8	0.48	0.21	464.4	143.4
BEA53	53	589.6	0.59	0.19	398.6	191.0

In Abbildung 3-5 links sind die Wassersorptionsisothermen dargestellt. Auf den ersten Blick fällt auf, dass die Isothermen nicht schließen, was geschieht, wenn das adsorbierte Wasser bei der Messtemperatur nicht vollständig desorbiert. Interessanterweise tritt dies bei allen anderen untersuchten Zeolithtypen weniger auf als bei den Beta-Zeolithen und kann durch die Ergebnisse aus der Stickstoffphysisorption (Tabelle 6) nicht erklärt werden. Der einzige augenscheinliche Unterschied ist, dass es sich bei Zeolith Beta um ein Material mit Defekten der Struktur handelt. Diese Störungen

führen zu einer erhöhten Konzentration von SiOH- und SiO<sup>-</sup>-Gruppen, was mit einer erhöhten Hydrophilie einhergeht<sup>[83]</sup>, und scheinen so die Desorption zu erschweren. Abgesehen davon verhalten sich die BEA-Zeolithe in der Wassersorption wie erwartet. Das hydrophilste Material BEA17 nimmt fast über den gesamten Relativdruckbereich mehr Wasser auf als BEA49 und BEA53. Nur BEA53 nimmt bei einem Relativdruck von 0.95 mehr Wasser auf, verfügt aber auch über ein fast doppelt so großes Gesamtporenvolumen wie BEA17. Das Porenvolumen von BEA49 liegt zwischen den Werten von BEA17 und BEA53, wobei BEA49 genauso viel Wasser aufnimmt wie BEA17.



**Abbildung 3-5: Wassersorptionsisothermen bei 25 °C (links) und Stickstoffsorptionsisothermen bei -196 °C (rechts) der untersuchten Zeolithe vom Typ Beta.**

Hier wird erneut der entgegenwirkende Einfluss von Aluminiumdichte und Porenvolumen auf die Wasseraufnahme bei hohem Relativdruck sichtbar.

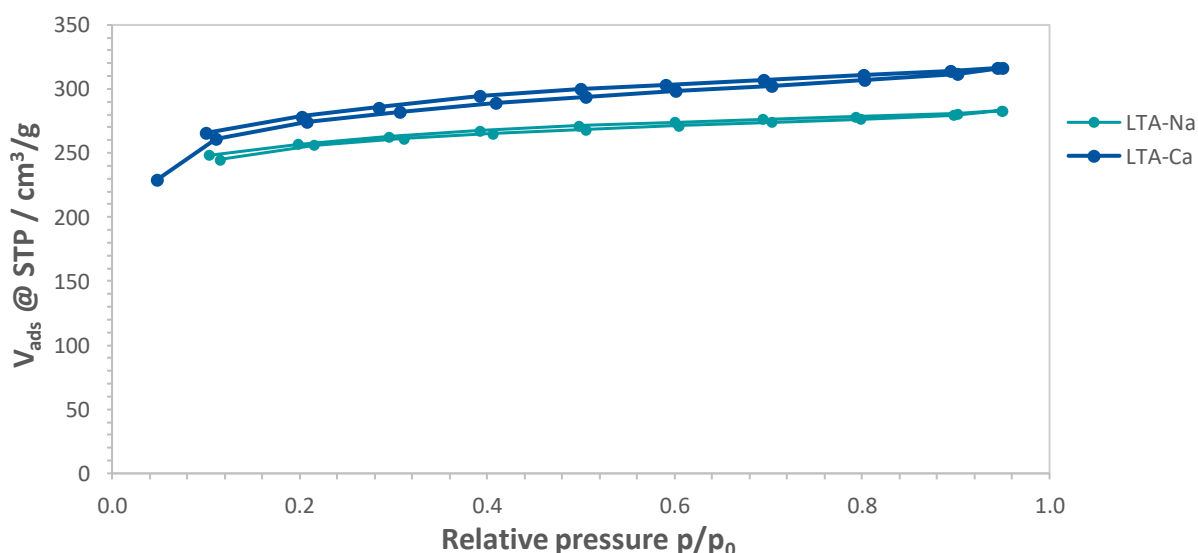
### 3.2.1.5 LTA

In Abbildung 3-6 sind die Wassersorptionsisothermen für Zeolith A in der Na<sup>+</sup>- und der Ca<sup>2+</sup>-Form dargestellt. Mit LTA-Na konnte keine Stickstoffsorptionsmessung durchgeführt werden, weil die Poren zu klein für das Adsorptiv Stickstoff sind.<sup>[48a]</sup> Um die Struktur von diesem Zeolith A dennoch analysieren zu können, wurde LTA-Na durch Ionenaustausch mit Ca<sup>2+</sup> zu LTA-Ca umgewandelt. Das Ca<sup>2+</sup>-Ion ist nicht nur kleiner als Na<sup>+</sup>, durch die zweifach positive Ladung werden auch weniger Ionen für einen Ladungsausgleich in der Zeolithstruktur benötigt, was beides zu einem größeren Freiraum in den Poren und damit zu größeren Poren führt. Die Struktureigenschaften sind in Tabelle 7 aufgeführt.

**Tabelle 7: Struktureigenschaften der untersuchten LTA-Zeolithe, <sup>a</sup> ICP-OES Analytik, <sup>b</sup>  $p/p_0 = 0.05 - 0.2$ , <sup>c</sup>  $p/p_0 = 0.95$ , <sup>d</sup> t-plot Methode  $p/p_0 = 0.2-0.4$ .**

Probe	Si/Al <sup>a</sup>	$S_{\text{BET}}^b$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_p^c$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{\text{micro}}^d$ [cm <sup>3</sup> /g]	$S_{\text{micro}}^d$ [m <sup>2</sup> /g]	$S_{\text{meso}}^d$ [m <sup>2</sup> /g]
LTA-Na	1	-	-	-	-	-
LTA-Ca	1	585.6	0.28	0.26	560.3	25.3

Somit gibt es nur von LTA-Ca Informationen über die Struktur, was den Vergleich und die Interpretation der Wassersorptionsisothermen erschwert. Nichtsdestotrotz ist zu erkennen, dass LTA-Ca über den gesamten Relativdruckbereich mehr Wasser aufnimmt als LTA-Na. Es ist mit den vorliegenden Daten allerdings nicht möglich zu klären, ob dies nur durch das erhöhte Porenvolumen zustande kommt, oder ob das andere Gegenion auch einen Einfluss auf die Menge an adsorbiertem Wasser hat.



**Abbildung 3-6: Wassersorptionsisothermen bei 25 °C der untersuchten Zeolithe vom Typ LTA.**

Im Vergleich mit Zeolith X (siehe Abbildung 3-2), welcher ein ähnlich niedriges Si/Al-Verhältnis aufweist, nimmt LTA-Ca weniger Wasser auf. Das lässt sich allerdings mit dem kleineren Porenvolumen von LTA-Ca erklären.

### 3.2.2 Porenfüllung

Ein reiner Vergleich der Wassersorptionsdaten vernachlässigt einen Aspekt, der die Menge an adsorbiertem Wasser ganz entscheidend mit beeinflusst: das vorhandene Porenvolumen. Um Materialien unabhängig von der Struktur miteinander vergleichen zu können, wird hier der Porenfüllungsgrad detaillierter betrachtet. Dafür wird das berechnete Volumen aus der Stickstoffsorption mit dem berechneten Volumen aus der Wassersorption für einen bestimmten Relativdruck miteinander ins Verhältnis gesetzt. Auf diese Weise kann bestimmt werden, zu welchem

Maße das vorhandene Porenvolumen in der Wassersorption gefüllt wird (Porenfüllungsgrad, engl. *pore filling degree* kurz PFD). So können Materialien mit unterschiedlicher Struktur direkt miteinander verglichen werden.

### 3.2.2.1 Porenfüllungsgrad bei $p/p_0 = 0.1$ (PFD(0.1))

Im niedrigen Relativdruckbereich bei  $p/p_0 = 0.1$  wird die Menge an adsorbiertem Wasserdampf hauptsächlich durch die chemischen Eigenschaften der Oberfläche beeinflusst, daher nimmt ein hydrophobes mikroporöses Material in diesem Bereich nur verschwindend geringe Mengen an Wasser auf. In Abbildung 3-7 ist jeweils der Porenfüllungsgrad des Zeolithtyps MFI (links) und FAU (rechts) bei einem Relativdruck von 0.1 gegen die theoretische Aluminium-Dichte aufgetragen. Generell zeigen die Graphen in Abbildung 3-7, dass der Porenfüllungsgrad bei niedrigem Relativdruck mit sinkender Aluminiumdichte abnimmt. Alle untersuchten MFI-Zeolithe haben eine theoretische Al-Dichte von  $< 1$  und können so direkt nur mit den Zeolithen FAU13, FAU 23 und FAU 38 verglichen werden. Hier wird dann jedoch direkt deutlich, dass fast alle MFI-Zeolithe in diesem Bereich größere Porenfüllungsgrade erzielen als die genannten FAU-Zeolithe, deren PFDs zwischen 10 und 12 % liegen, während die MFI-Zeolithe PFDs von bis zu 43 % erreichen.

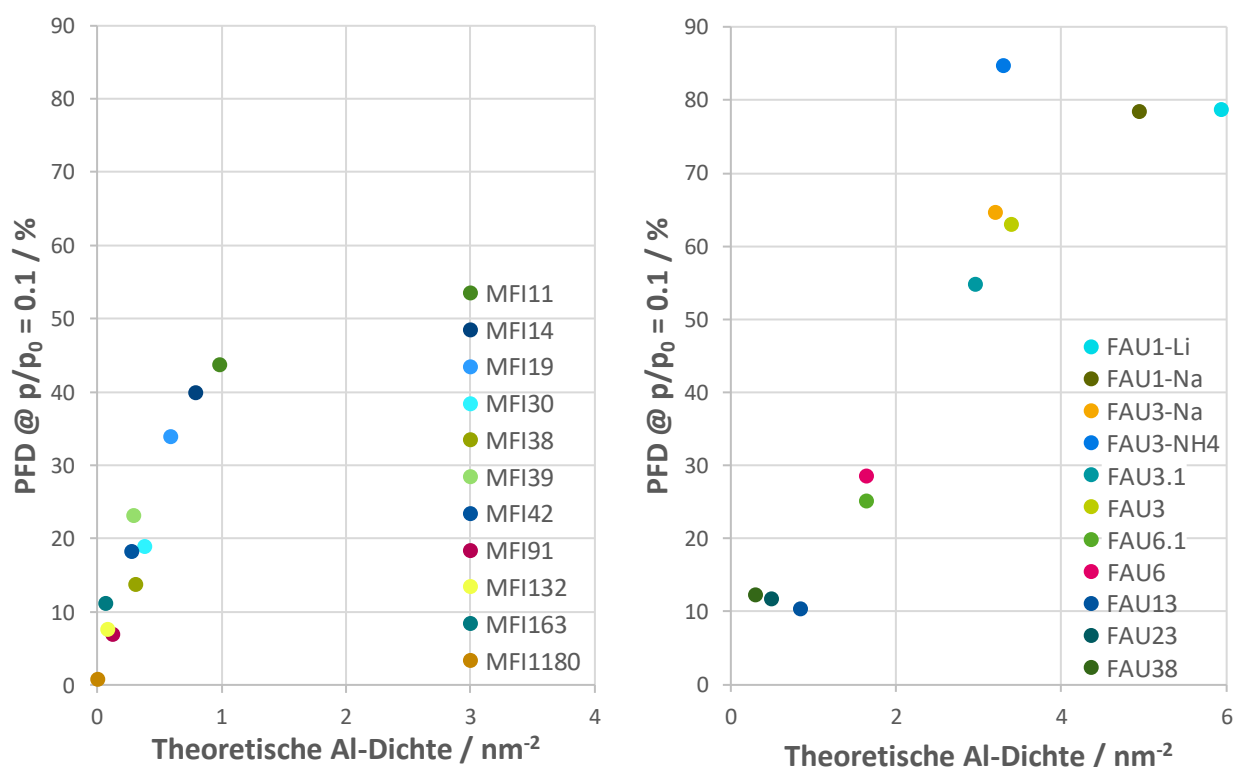
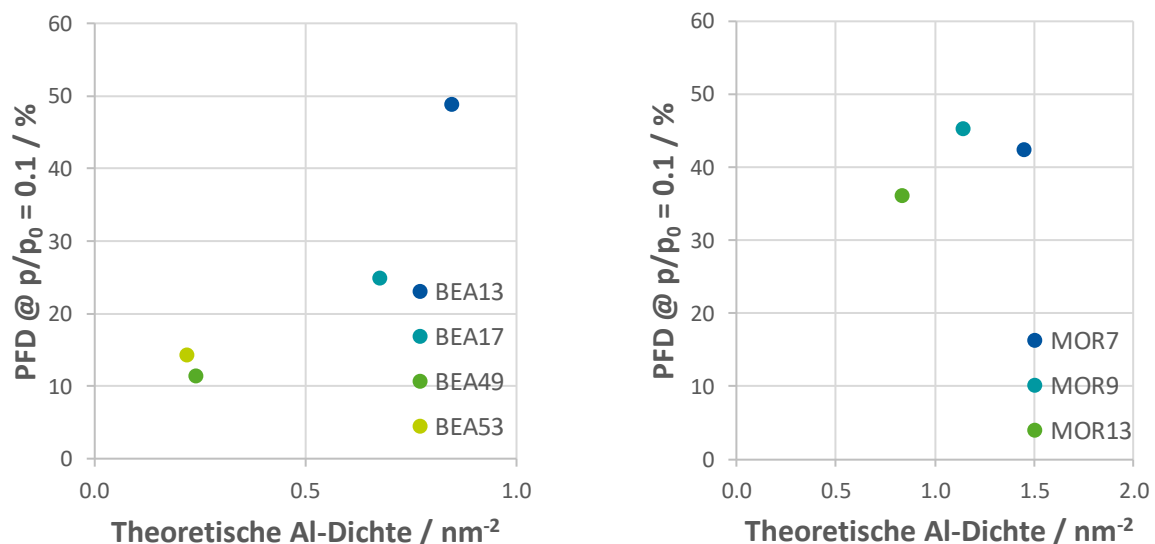


Abbildung 3-7: Unterschiede im Porenfüllungsgrad bei  $p/p_0 = 0.1$  für Zeolithe unterschiedlicher Si/Al-Verhältnisse des Typs MFI (links) und FAU (rechts).

Die MFI-Zeolithe sind also trotz ähnlicher Al-Dichte viel hydrophiler. Die hohe Hydrophilie von Zeolithen wird hauptsächlich durch die elektrostatisch geladene Gerüststruktur und die Vielzahl an ladungsausgleichenden Kationen in der Struktur verursacht. Aber auch Defekte in der Kristallstruktur und die Beschaffenheit der Oberfläche beeinflussen die Hydrophilie.<sup>[57]</sup> Es kann ausgeschlossen werden, dass die erhöhte Hydrophilie der MFI-Proben durch eine größere Anzahl von stark sauren Lewis- oder Brönsted-Säurezentren verursacht wird, denn selbst die aluminiumarme Probe FAU38 zeigt in der Temperaturprogrammierten Desorption von Ammoniak (NH<sub>3</sub>-TPD) einen ausgeprägten Peak bei 435 °C, was ein Hinweis auf starke Säurezentren ist<sup>[84]</sup>, und erzielt trotzdem nur einen PFD von 12 %. (siehe Abbildung A-2 und Abbildung A-3 im Anhang)

Des Weiteren ist in Abbildung 3-7 der bereits in Abschnitt 3.2.1.1 beschriebene Effekt zu beobachten, dass sich die Wasseraufnahme in den Proben FAU 13, FAU 23 und FAU 38 trotz ihres unterschiedlichen Si/Al-Verhältnisses nicht unterscheidet. Die PFDs dieser Materialien liegen alle bei 10 %. Beim Vergleich der Porenfüllungsgrade von FAU3-NH<sub>4</sub> und FAU3-Na können weitere unproportionale Zusammenhänge beobachtet werden, die auf den Einfluss des Gegenions und der Herstellungsart zurückzuführen sind und in den entsprechenden Abschnitten 3.2.4 und 3.2.5 diskutiert werden.

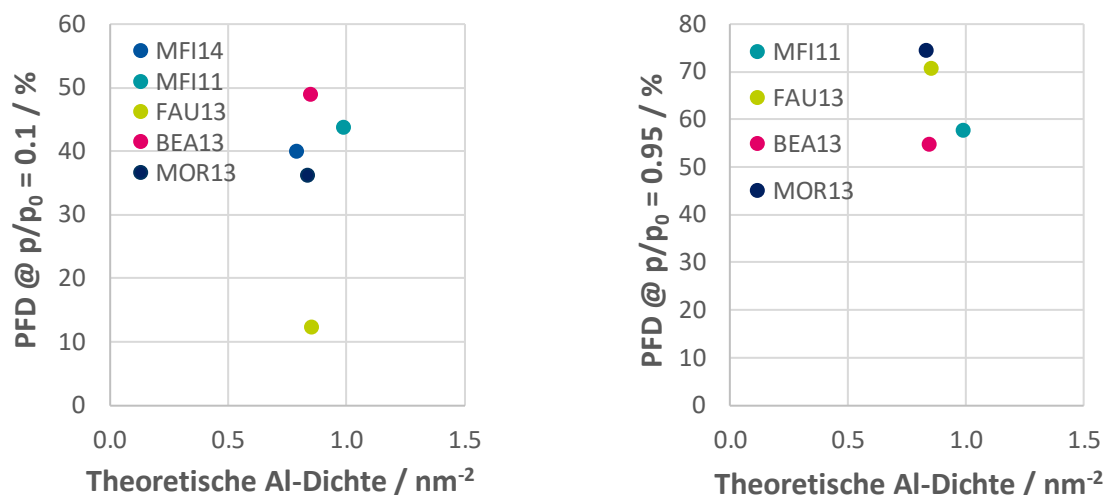
Abbildung 3-8 zeigt die Porenfüllungsgrade der Typen Beta (links) und Mordenit (rechts) bei niedrigem Relativdruck in Abhängigkeit von der theoretischen Aluminiumdichte. Generell trifft auch hier die Aussage zu, dass ein Abnehmen der Aluminiumdichte zu einer geringeren Wasseraufnahme führt.



**Abbildung 3-8: Unterschiede im Porenfüllungsgrad bei  $p/p_0 = 0.1$  für Zeolithe unterschiedlicher Si/Al-Verhältnisse des Typs BEA (links) und MOR (rechts).**

Durch Ausreißer wie MOR9 wird dennoch erneut deutlich, dass die Wassersorption in Zeolithen von vielen Faktoren abhängig ist und selten vollständig linear verläuft. An dieser Stelle sollte außerdem erwähnt werden, dass insbesondere im niedrigen Relativdruckbereich die Mengen an adsorbiertem Wasser mitunter sehr gering ist und Messfehler hier verhältnismäßig stärker ins Gewicht fallen.

Um detaillierter auf die Unterschiede der Zeolithstrukturen eingehen zu können, sind in Abbildung 3-9 die Porenfüllungsgrade bei  $p/p_0 = 0.1$  (PFD(0.1), links) und  $p/p_0 = 0.95$  (PFD(0.95), rechts) für einige Proben mit einem Si/Al-Verhältnis von ca. 15 dargestellt. In diesem direkten Vergleich wird deutlich, dass FAU13 bei niedrigem Relativdruck signifikant weniger Wasser adsorbiert als die vergleichbaren Proben der Typen MOR, MFI und BEA. Diese Beobachtung ist interessant, denn sie lässt sich nicht durch Hinzuziehen weiterer Materialeigenschaften erklären. Sowohl FAU als auch MOR und BEA weisen in ihrer Struktur zwölfgliedrige Ringe auf und verfügen somit über sehr ähnliche Porendurchmesser. Auch die Betrachtung der weiteren physikalischen Eigenschaften der Proben, wie spezifische Oberfläche und Mesoporenanteil (Tabelle 8) kann nicht erklären, wieso MOR13 bei niedriger relativer Feuchte fast dreifach und BEA13 mehr als viermal so viel Wasser adsorbiert wie FAU13. Das unterschiedliche Verhalten dieser Proben in der Wassersorption muss demnach in der Beschaffenheit der Oberfläche begründet liegen. Es ist möglich, dass BEA13 durch die Störung in der Struktur mehr Defektstellen und damit einhergehend mehr Silanolgruppen auf der Oberfläche enthält<sup>[42c]</sup>, was die Hydrophilie erhöhen würde. Ein Vergleich der Porenfüllungsgrade bei hohem Relativdruck ( $p/p_0 = 0.95$ ) in Abbildung 3-9 rechts veranschaulicht, dass sich bei hoher relativer Feuchte die Reihenfolge umkehrt, FAU13 weist einen um etwa 15 % höheren Porenfüllungsgrad auf als BEA13. Unter der Annahme, dass PFD(0.1) größtenteils die Wasseraufnahme in den Mikroporen beschreibt, deutet dies darauf hin, dass die Mikroporen in BEA13 hydrophiler sind als jene in FAU13, während die Mesoporen und die externe Oberfläche in FAU13 hydrophiler sind als in BEA13. Es ist allerdings auch möglich, dass die Mikroporenfüllung in FAU13 aufgrund der höheren Hydrophobie auch bei höherem Relativdruck weitergeht und sich dies in dem erhöhten PFD(0.95) widerspiegelt. Das Diagramm der  $\text{NH}_3$ -TPD der untersuchten Proben (Abbildung A-1 im Anhang) zeigt, dass sowohl FAU13 als auch BEA13 bei 390 °C einen Peak aufweisen, wobei derjenige von FAU13 wesentlich ausgeprägter ist. Von FAU13 desorbieren bei dieser Temperatur  $561 \mu\text{mol}(\text{NH}_3)/\text{g}(\text{Zeolith})$ , von BEA13 nur  $304 \mu\text{mol}(\text{NH}_3)/\text{g}(\text{Zeolith})$ . Dies lässt auf eine größere Anzahl an Brönsted- und stark sauren Lewis-Säurezentren auf der Oberfläche von FAU13 schließen und es könnte argumentiert werden, dass diese in der Probe FAU13 eher in den Mesoporen/der externen Oberfläche angesiedelt sind.



**Abbildung 3-9:** Unterschiede im Porenfüllungsgrad bei  $p/p_0 = 0.1$  (links) und  $p/p_0 = 0.95$  (rechts) für Zeolithe unterschiedlicher Gerüsttypen mit einem ähnlichen Si/Al-Verhältnis von ca. 15 und theoretischer Al-Dichte 0.6 – 1.0.

Nichtsdestotrotz zeigt auch BEA13 einen signifikanten Peak und allein mit den Ergebnissen der  $\text{NH}_3$ -TPD-Untersuchung lässt sich der vierfach höhere Porenfüllungsgrad von BEA13 im Vergleich zu FAU13 nicht erklären. Des Weiteren muss berücksichtigt werden, dass mittels  $\text{NH}_3$ -TPD nicht zwischen sauren Gruppen in den Mikro- und Mesoporen unterschieden werden kann.

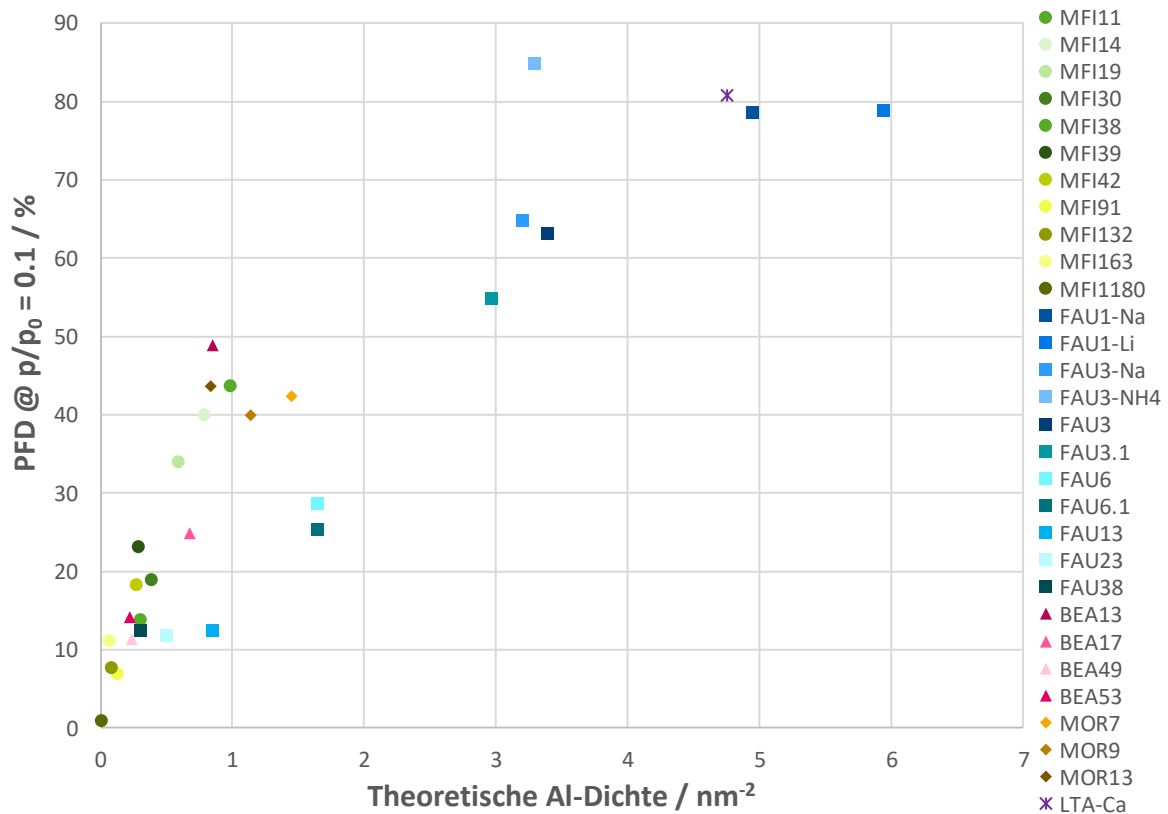
**Tabelle 8:** Struktureigenschaften einiger Zeolithproben mit einem Si/Al von ca. 15, <sup>a</sup> ICP-OES Analytik, <sup>b</sup>  $p/p_0 = 0.05 - 0.2$ , <sup>c</sup>  $p/p_0 = 0.95$ , <sup>d</sup> t-plot Methode  $p/p_0 = 0.2-0.4$ .

Probe	Si/Al <sup>a</sup>	$S_{\text{BET}}^b$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_p^c$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{\text{micro}}^d$ [cm <sup>3</sup> /g]	$S_{\text{micro}}^d$ [m <sup>2</sup> /g]	$S_{\text{meso}}^d$ [m <sup>2</sup> /g]
MFI11	11	351.9	0.20	0.13	290.1	61.8
MFI14	14	304.3	0.17	0.12	269.7	34.6
BEA13	13	475.7	0.45	0.16	342.4	133.3
FAU13	13	815.0	0.54	0.31	674.0	141.0
MOR13	13	372.3	0.23	0.14	311.7	60.6

Außerdem kann von den Ergebnissen der  $\text{NH}_3$ -TPD nur bedingt auf die realen Zustände während der Wasserdampfsorption geschlossen werden, da sich die Zeolithoberfläche ändert, sobald sie mit Wasserdampf in Berührung kommt.

Um einen Überblick über das Wasserdampfverhalten von Zeolithen unterschiedlicher Struktur bei niedriger relativer Feuchtigkeit zu gewährleisten, sind in Abbildung 3-10 die Porenfüllungsgrade bei niedrigem Relativdruck in Abhängigkeit der theoretischen Aluminiumdichte aller untersuchten

Zeolithproben dargestellt. Der Porenfüllungsgrad verläuft bei niedriger Aluminiumdichte  $< 1$  trotz einiger Ausreißer zunächst in linearer Abhängigkeit zu der theoretischen Aluminiumdichte. Aus diesem linearen Muster fallen ganz besonders die Faujasite mit einem Si/Al-Verhältnis von 6 und höher heraus. Während der lineare Zusammenhang zwischen dem Porenfüllungsgrad PFD(0.1) und der theoretischen Aluminiumdichte für Al-Dichten  $< 1$  außer für die Faujasite zu gelten scheint, lässt sich dies für Al-Dichten  $> 1$  nicht mehr sagen.



**Abbildung 3-10: Unterschiede im Porenfüllungsgrad bei  $p/p_0 = 0.1$  für Zeolithe unterschiedlicher Si/Al-Verhältnisse der Gerüsttypen MFI, FAU, BEA, MOR und LTA.**

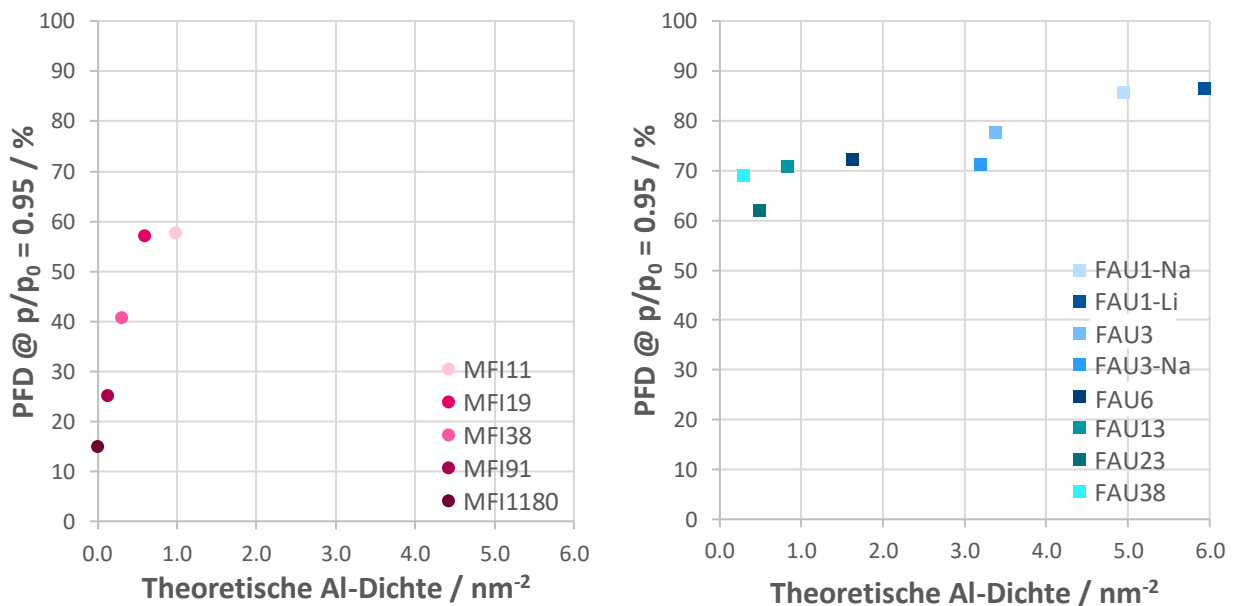
Dabei sollte jedoch auch berücksichtigt werden, dass alle untersuchten Proben mit einer Al-Dichte  $> 2$  vom Faujasit-Typ sind, da die anderen Strukturtypen nicht mit kleineren Si/Al-Verhältnissen erhältlich sind. Bei einer gesonderten Betrachtung des Verhaltens der FAU-Proben wird deutlich, dass auch hier eine lineare Abhängigkeit zur theoretischen Aluminiumdichte vorliegt. Nur die Proben FAU23, FAU38 und FAU3-NH4 sowie Na1-Li folgen diesem Muster nicht. Es scheint so zu sein, dass die Faujasit-Zeolithe sich im Wassersorptionsverhalten bei niedrigem Relativdruck von den anderen Strukturtypen unterscheiden. Trotz einer höheren Aluminiumdichte werden die Poren der Proben FAU13 und FAU6 um etwa 10-15 % weniger gefüllt als die der vergleichbaren Proben der Typen MFI, BEA und MOR. Erst ab einem Si/Al-Verhältnis  $> 13$  gleichen sie sich dem Verhalten der anderen Strukturtypen an. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass die Mikroporen der FAU-Zeolithe hydrophober sind. Dieser Effekt

scheint wiederum bei ohnehin stark hydrophoben Materialien wie FAU23 und FAU38 nicht mehr so stark ins Gewicht zu fallen, so dass diese sich eher verhalten wie die sonstigen untersuchten Materialien.

### 3.2.2.2 Porenfüllungsgrad bei $p/p_0 = 0.95$ (PFD(0.95))

Im hohen Relativdruckbereich bei  $p/p_0 = 0.95$  wird die Wassersorption in porösen Materialien hauptsächlich durch die Porenstruktur und in einem geringeren Maße durch die Oberflächeneigenschaften beeinflusst, so dass auch ein hydrophobes und eher mesoporöses Material hier eine hohe Wasseraufnahme zeigen kann.

In Abbildung 3-11 ist der Porenfüllungsgrad bei  $p/p_0 = 0.95$  in Abhängigkeit der theoretischen Aluminiumdichte der Strukturtypen MFI (links) und FAU (rechts) abgebildet. Beim Vergleich der beiden Diagramme muss zunächst bedacht werden, dass die Aluminiumdichte der FAU-Zeolithe zwischen 6 und  $0.5 \text{ nm}^{-2}$  variiert und die MFI-Zeolithe Aluminiumdichten von  $1 \text{ nm}^{-2}$  und kleiner aufweisen.

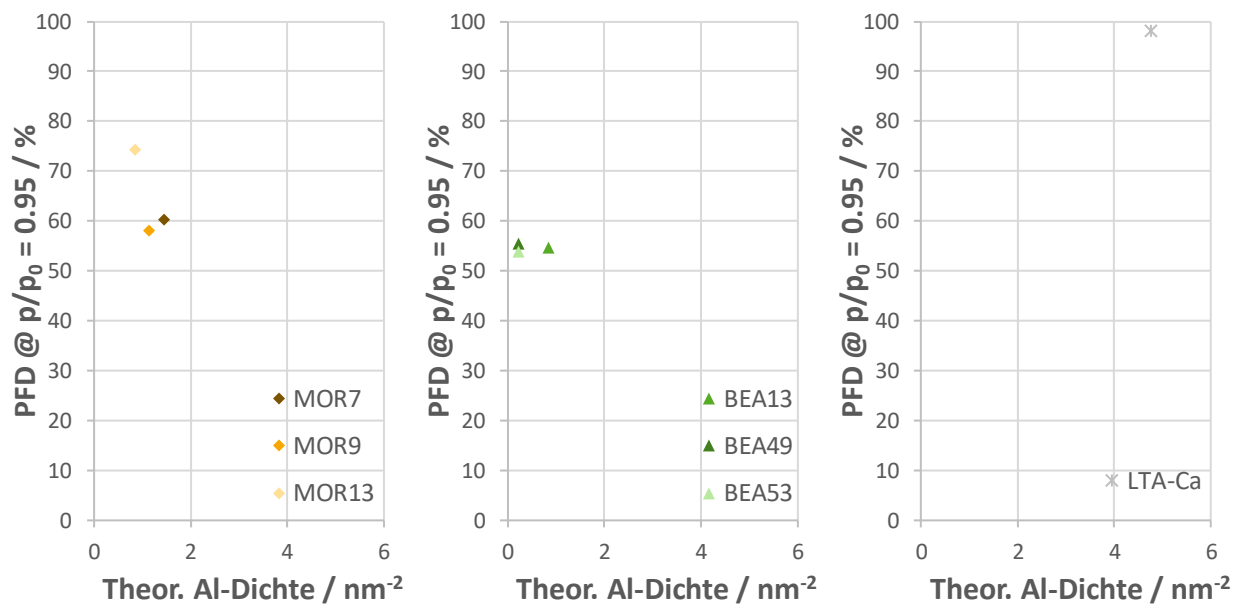


**Abbildung 3-11: Unterschiede im Porenfüllungsgrad bei  $p/p_0 = 0.95$  für Zeolithe unterschiedlicher Si/Al-Verhältnisse des Typs MFI (links) und FAU (rechts).**

Es fällt auf, dass der Porenfüllungsgrad der MFI-Zeolithe von 60 auf 15 % fällt, während der PFD(0.95) der FAU-Zeolithe trotz deutlich stärker abnehmender Aluminiumdichte von 90 nur auf knapp 70 % sinkt. Die Mesoporen und externe Oberfläche von FAU38 sind im Vergleich mit MFI38 deutlich hydrophiler (PFD(0.95) von 70 % bzw. 40 %). Dagegen sind die Mikroporen von FAU38 und MFI38 ähnlich hydrophob (Vergleich Abbildung 3-7, beide PFD(0.1) bei 12-14 %). Die Wasseraufnahme der FAU-Zeolithe bei hoher relativer Feuchte schwankt nicht so stark, da die Porenfüllungsgrade ab einer

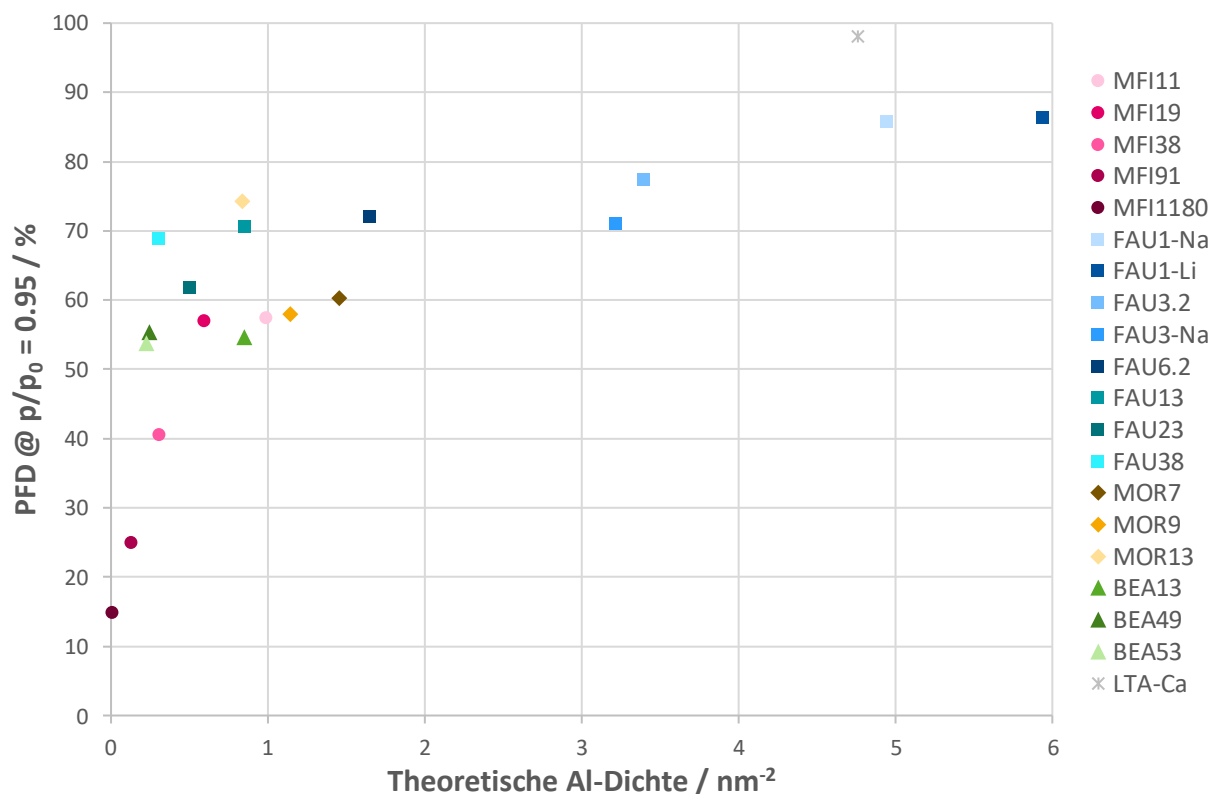
Al-Dichte < 4 relativ konstant sind. Bei den MFI-Zeolithen sinkt dagegen die Wasseraufnahme mit abnehmender Al-Dichte weiter.

Abbildung 3-12 zeigt die Diagramme der Porenfüllungsgrade PFD(0.95) in Abhängigkeit der theoretischen Aluminiumdichte der Zeolithtypen MOR (links), BEA (Mitte) und LTA (rechts). Es ist ersichtlich, dass einzig der stark hydrophile Zeolith LTA-Ca eine vollständige Benetzung von fast 100 % erreicht. Die Zeolithe vom Typ BEA und MOR bewegen sich dagegen im Bereich von PFD(0.95) = 50 – 60 %.



**Abbildung 3-12: Unterschiede im Porenfüllungsgrad bei  $p/p_0 = 0.95$  für Zeolithe unterschiedlicher Si/Al-Verhältnisse des Typs MOR (links), BEA (Mitte) und LTA (rechts).**

Für einen Überblick über den Zusammenhang zwischen Porenfüllungsgrad bei hoher relativer Feuchte und theoretischer Aluminiumdichte, der alle Strukturtypen miteinbezieht, sind in Abbildung 3-13 nochmal alle untersuchten Materialien abgebildet. Hieraus wird ersichtlich, dass die Wasseraufnahme in Zeolithen bei hohem Relativdruck durchaus nicht nur durch das vorhandene Porenvolumen beeinflusst wird. Ein besonders hydrophiler Zeolith wie LTA-Ca erreicht einen Porenfüllungsgrad von knapp 100 %, während die Poren eines besonders hydrophoben Zeoliths wie MFI1180 nur zu 15 % gefüllt werden. In dieser Darstellung wird erneut das unterschiedliche Verhalten der MFI- und FAU-Zeolithe deutlich. Ein Abnehmen der Al-Dichte von 6 auf  $<1 \text{ nm}^{-2}$  hat bei den Zeolithen des Typs FAU nur eine Schwankung von 26 % zur Folge, während beim MFI-Typ ein Abnehmen der Al-Dichte von 1 auf  $0.01 \text{ nm}^{-2}$  zu einer Änderung des Porenfüllungsgrades um 32 % führt.



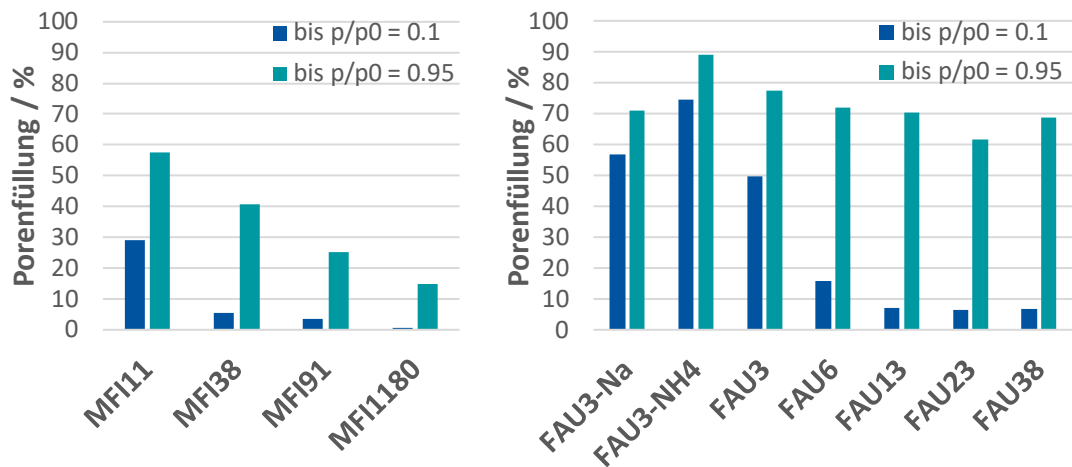
**Abbildung 3-13: Unterschiede im Porenfüllungsgrad bei  $p/p_0 = 0.95$  für Zeolithe unterschiedlicher Si/Al-Verhältnisse der Typen MFI, FAU, MOR, BEA und LTA.**

Die Übersicht erlaubt die Aussage, dass die Wasseraufnahme in moderat hydrophilen/hydrophoben Zeolithen hauptsächlich durch das vorhandene Porenvolumen beeinflusst wird, denn ein Großteil der untersuchten Materialien mit einer theoretischen Al-Dichte von  $0.2 - 1.6 \text{ nm}^{-2}$  hat einen Porenfüllungsgrad zwischen 55 und 70 %. Hier verhalten sich nur die sehr hydrophilen FAU- und LTA-Zeolithe und die sehr hydrophoben MFI-Zeolithe anders.

### 3.2.2.3 Anteilige Porenfüllung in den Mikroporen und im gesamten Porensystem

In den vorherigen Unterkapiteln wurde darauf eingegangen, in welchem Maße die Mikroporen und das komplette Porenvolumen bei niedriger und hoher relativer Feuchte gefüllt sind. Um ein besseres Verständnis über den Ablauf des Mechanismus der Wasserversorption in den unterschiedlichen Zeolithtypen zu gewinnen, soll außerdem die anteilige Porenfüllung bei den Relativdrücken  $p/p_0 = 0.1$  und  $p/p_0 = 0.95$  betrachtet werden. Abbildung 3-14 zeigt die prozentuale Porenfüllung der Zeolithe des Typs MFI (links) und FAU (rechts), wobei verglichen wird, zu welchem Maße das Gesamtporenvolumen bei einer relativen Feuchte von 10 % ( $p/p_0 = 0.1$ ) und 95 % ( $p/p_0 = 0.95$ ) gefüllt ist. Die Diagramme verdeutlichen, dass bei einer hohen Aluminiumdichte (kleines Si/Al-Verhältnis) mehr als 50 % des Gesamtporenvolumens bereits bei  $p/p_0 = 0.1$  gefüllt ist. Mit abnehmender Aluminiumdichte sinkt

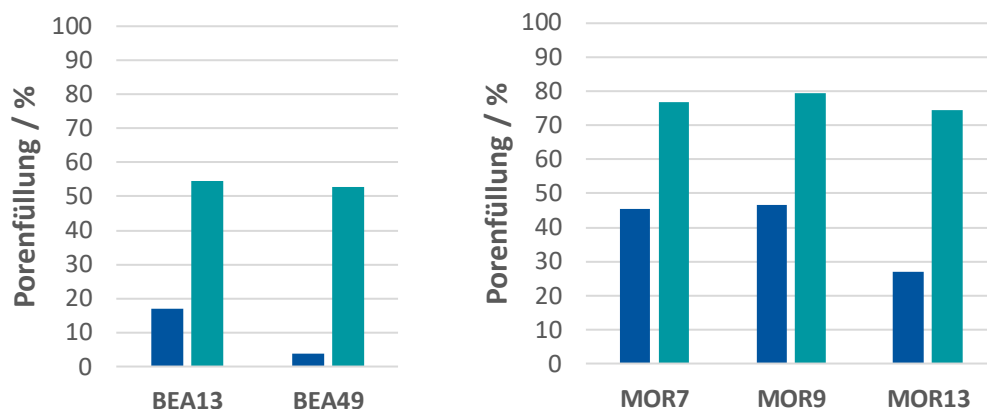
dieser Anteil deutlich auf < 10 %. Die Graphiken zeigen erneut das unterschiedliche Verhalten von MFI und FAU, auf das bereits in den Abschnitten 3.2.2.1 und 3.2.2.2 eingegangen wurde.



**Abbildung 3-14: Anteilige Porenfüllung bei den Relativdrücken  $p/p_0 = 0.1$  und  $p/p_0 = 0.95$  der Zeolithe MFI (links) und FAU (rechts).**

Zu ergänzen ist die Tatsache, dass bei der Wassersorption von MFI11 50 % des aufgenommenen Wasserdampfes bereits bei  $p/p_0 = 0.1$  adsorbieren, während bei FAU13 bei niedrigem Relativdruck nur 10 % der gesamten Wassermenge adsorbiert werden. Dies ist ein weiteres Indiz für eine stark unterschiedliche Hydrophilie der Oberfläche in den Mikroporen der Zeolithtypen MFI und FAU.

Die Porenfüllung in den Typen BEA und MOR zeigt einen ähnlichen Trend (siehe Abbildung 3-15), wobei die anteilige Wasseradsorption bei niedrigem Relativdruck in BEA13 und MOR13 bei 31 bzw. 36 % der Gesamtmenge an adsorbiertem Wasserdampf liegt.



**Abbildung 3-15: Anteilige Porenfüllung bei den Relativdrücken  $p/p_0 = 0.1$  und  $p/p_0 = 0.95$  der Zeolithe BEA (links) und MOR (rechts).**

Damit adsorbieren BEA13 und MOR13 anteilig mehr Wasserdampf bei einer relativen Feuchte von 0.1 als FAU13 (10 %), aber weniger als MFI11 (50 %). Da alle Proben eine ähnliche Aluminiumdichte aufweisen, kann dies nur durch eine unterschiedliche Verteilung des Aluminiums in den Mikro- und Mesoporen bzw. auf der externen Oberfläche oder durch unterschiedliche Sorptionsmechanismen aufgrund der Struktur der Porensysteme erklärt werden.

### 3.2.3 Beladungsänderungen

Die Beladungsänderung zwischen einem Relativdruck von 0.1 und 0.3 ist für viele Adsorptionskälteanwendungen kritisch, da in diesem Bereich der Sorptionsprozess gefahren wird. Ein niedrigere Beladung kann häufig nur mit höherem Einsatz von Energie (Wärme während der Desorption) erreicht werden und bei höheren Relativdrücken kann es bei mesoporösen Materialien zu einem spontanen und unkontrollierbaren Volllaufen der Poren kommen, weshalb u.a. in dem genannten Relativdruckbereich gearbeitet wird. Die Beladungsänderung beschreibt, wie stark sich die Menge an adsorbiertem Wasserdampf in diesem Bereich ändert und wird genutzt, um die Effektivität eines neuen Adsorbens im Vergleich zum Referenzmaterial zu beurteilen. In diesem Kapitel wird betrachtet, wie sich unterschiedliche physikalische und chemische Materialeigenschaften auf die Beladungsänderung auswirken. In Tabelle 9 sind die Beladungsänderungen der untersuchten Zeolithe im Bereich  $p/p_0 = 0.1 - 0.3$  aufgeführt. Es ist ersichtlich, dass die Beladungsänderung in sehr hydrophilen Zeolithen, wie FAU mit  $\text{Si/Al} = 1-3$ , eher gering ist. In diesen Materialien wird bereits bei geringer Luftfeuchte so viel Wasserdampf adsorbiert, dass die Oberfläche fast schon gesättigt ist, wodurch die Beladungsänderung zu  $p/p_0 = 0.3$  kleiner ausfällt. Die Beladungsänderung der Zeolithe des Typs FAU erreicht bei einem  $\text{Si/Al}$ -Verhältnis von 6-13 ein Maximum, was darauf zurückzuführen ist, dass die geringere Hydrophilie zu weniger Adsorption bei  $p/p_0 = 0.1$  führt. Die Hydrophilie ist aber noch hoch genug, so dass bei  $p/p_0 = 0.3$  eine deutlich höhere Menge an Wasser adsorbiert. Anschließend nimmt die Beladungsänderung wieder ab, da die zunehmende Hydrophobie zu einer insgesamt geringeren Adsorption führt. Das Maximum der Beladungsänderung liegt für alle Zeolithtypen bei einem  $\text{Si/Al}$ -Verhältnis von 11-19, so dass für eine Optimierung der Beladungsänderung zwischen  $p/p_0 = 0.1$  und 0.3 ein  $\text{Si/Al}$ -Verhältnis von 15 empfohlen werden kann.

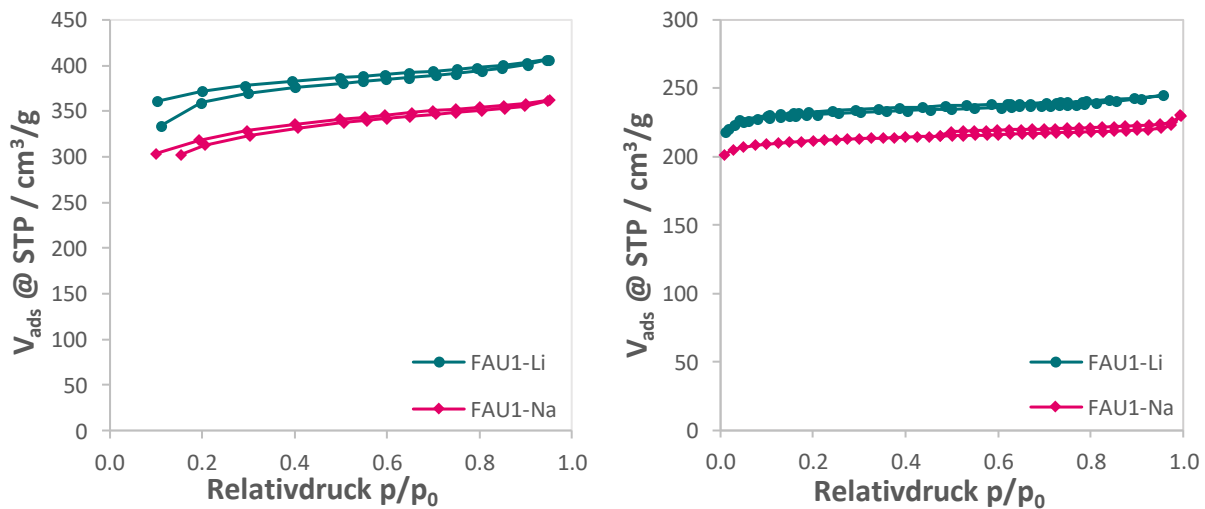
**Tabelle 9: Beladungsänderung  $\Delta V_{\text{ads}}$  einiger Zeolithe mit unterschiedlichem Si/Al-Verhältnis,  $\Delta V_{\text{ads}} = V_{\text{ads}@STP (p/p_0 = 0.3)} - V_{\text{ads}@STP (p/p_0 = 0.1)}$ .**

Probe	$\Delta V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]
FAU1-Li	35.7
FAU1-Na	21.1
FAU3-Na	21.0
FAU3-NH4	22.2
FAU3	51.3
FAU6	65.9
FAU13	68.1
FAU23	55.6
FAU38	54.8
MFI11	22.7
MFI19	22.8
MFI38	13.0
MFI91	5.8
MFI1180	2.9
MOR7	26.4
MOR9	28.9
MOR13	44.1
BEA17	43.4
BEA49	28.5
BEA53	28.6

### 3.2.4 Einfluss des Gegenions

In der Literatur wird vielfach berichtet, dass Ionenaustausch mit kleineren oder mehrfach positiv geladenen Ionen, wie z.B. Mg<sup>2+</sup> zu einer erhöhten Sorptionskapazität führt. Die Gegenionen nehmen in der Zeolithstruktur aufgrund ihrer unterschiedlichen Ionenradien mehr oder weniger Raum in den Poren ein und beeinflussen so das verfügbare Porenvolumen und somit auch die Wasseraufnahme. Ein zweifach positiv geladenes Gegenion erhöht das freie Porenvolumen, da hiervon weniger in der Struktur zum Ladungsausgleich benötigt wird.<sup>[57]</sup> In diesem Abschnitt wird der Einfluss des Gegenions noch aus weiteren Blickpunkten betrachtet. In Abbildung 3-16 sind die Isothermen der Wasser- (links) und Stickstoffsorption des Zeolith X in Li<sup>+</sup>- und Na<sup>+</sup>-Form dargestellt. Das größere Porenvolumen von FAU1-Li, bedingt durch den kleineren Ionenradius von Li<sup>+</sup> (siehe auch Tabelle 10), zeigt sich direkt durch das höhere adsorbierte Volumen in der Stickstoffsorption und ebenso in der Wassersorption. Die quasi identischen Porenfüllungsgrade PFD(0.1) und PFD(0.95) für die beiden Materialien festigen die Aussage, dass die höhere Aufnahmekapazität in der Wassersorption rein strukturell zu begründen ist. Um zu erläutern, ob ein unterschiedliches Gegenion die Beladungsänderung zwischen p/p<sub>0</sub> = 0.1 und

$p/p_0 = 0.3$  beeinflusst, sind in Tabelle 10 zudem die Beladungsänderungen der untersuchten Materialien aufgelistet.



**Abbildung 3-16: Wasserdampfadsorptionsisothermen bei 25 °C (links) und Stickstoffadsorptionsisothermen bei -196 °C (rechts) der Zeolithe FAU1-Li und FAU1-Na zur Veranschaulichung des Einflusses des Gegenions.**

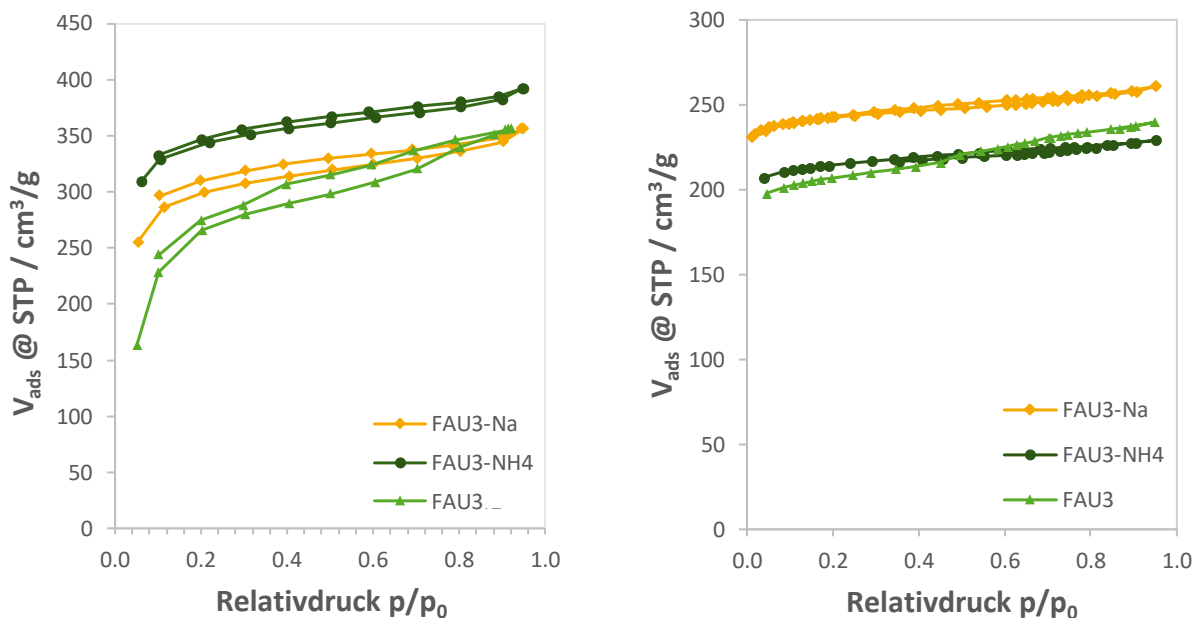
Die Beladungsänderung von FAU1-Li ist deutlich größer als die von FAU1-Na, was sich aber damit begründen lässt, dass der Messpunkt für FAU1-Na bei  $p/p_0 = 0.154$  lag, während der Messpunkt für FAU1-Li bei 0.111 lag. Da die Adsorption an hydrophilen Zeolithen im niedrigen Relativdruckbereich sehr steil verläuft, können diese kleinen Schwankungen der relativen Feuchte bereits zu solchen Abweichungen führen.

**Tabelle 10: Beladungsänderung  $\Delta V_{ads}$  und Porenfüllungsgrade bei  $p/p_0 = 0.1$  und 0.95 einiger Zeolithe zur Veranschaulichung des Einflusses des Gegenions in der Struktur.**

Probe	$\Delta V_{ads}$ [cm <sup>3</sup> /g]	PFD(0.1) [%]	PFD(0.95) [%]	Ionenradius <sup>[85]</sup> [pm]
FAU1-Li	35.7	78.7	86.3	76
FAU1-Na	21.1	78.4	85.6	102
FAU3-Na	21.0	64.6	71.0	102
FAU3-NH <sub>4</sub>	22.2	84.7	89.0	143
FAU3	51.3	63.0	77.4	154

Der Zeolith FAU3 wurde in drei unterschiedlichen Formen, der Na<sup>+</sup>-, der NH<sub>4</sub><sup>+</sup>- und der H<sup>+</sup>-Form, untersucht (siehe Abbildung 3-17). Es fällt auf, dass FAU3-Na mehr Stickstoff aufnimmt als FAU3-NH<sub>4</sub> und FAU3 und somit ein höheres Porenvolumen hat. Interessanterweise nimmt FAU3-NH<sub>4</sub> während der Wasserdampfadsorption deutlich mehr Wasser auf. Diese Unterschiede lassen sich am besten mit Hilfe der Porenfüllungsgrade in Tabelle 10 veranschaulichen. Hier zeigt sich, dass FAU3-NH<sub>4</sub> sowohl im

niedrigen als auch im hohen Relativdruckbereich bis zu 20 % höhere Porenfüllungsgrade erzielt als FAU3-Na und FAU3. Es ist wahrscheinlich, dass dieser Unterschied im Herstellungsverfahren begründet liegt. FAU3-Na wird durch Kristallisation von Aluminium- und Siliziumquellen gewonnen. Anschließend wird FAU3-NH<sub>4</sub> mittels Ionenaustausches aus FAU3-Na hergestellt. Es ist gut möglich, dass das Rühren in wässriger Lösung während dieses Syntheseschritts dazu führt, dass die Struktur leicht angegriffen wird und sich so Defektstellen mit SiOH-Gruppen an der Oberfläche bilden, an denen sich wiederum mehr Wasser anlagern kann. Um dann FAU3 in der H<sup>+</sup>-Form zu erhalten, wird FAU3-NH<sub>4</sub> bei höheren Temperaturen kalziniert, wodurch die NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ionen als Ammoniak entfernt werden und die sauren Zentren entstehen.<sup>[86]</sup> Zudem werden bei den hohen Temperaturen nebeneinanderliegende SiOH-Gruppen dehydratisiert und es entstehen Si-O-Si-Brücken.<sup>[87]</sup> Dadurch wird die Oberfläche wieder hydrophober und bei niedrigem Relativdruck wird weniger Wasser adsorbiert als in FAU3-Na und FAU3-NH<sub>4</sub>. Das Material ist dennoch sehr hydrophil, so dass bei einem Relativdruck von  $p/p_0 = 0.3$  deutlich mehr Wasser aufgenommen wird. Somit ist die Beladungsänderung für FAU3 deutlich höher als für FAU3-Na und FAU3-NH<sub>4</sub>. Der Einfluss des Gegenions liegt also, abgesehen vom Ionenradius und dem damit einhergehenden Einfluss auf das Porenvolumen, weniger in der Art des Gegenions als vielmehr im Herstellungsverfahren, was unbedingt bei der Materialoptimierung berücksichtigt werden sollte.



**Abbildung 3-17: Wassersorptionsisothermen bei 25 °C (links) und Stickstoffsorptionsisothermen bei -196 °C (rechts) der Zeolithe FAU3-Na, FAU3-NH<sub>4</sub> und FAU3 zur Veranschaulichung des Einflusses des Gegenions.**

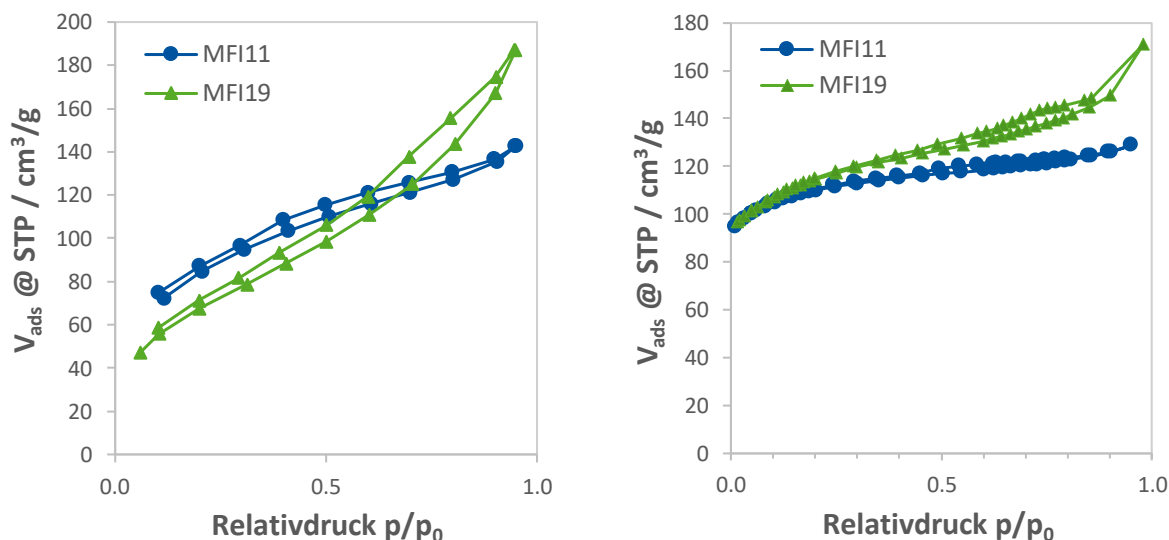
### 3.2.5 Einfluss unterschiedlicher Herstellungsverfahren in der Zeolith-Synthese

Im Laufe der Untersuchungen einer großen Vielfalt von Zeolithen mittels Wasserversorption fiel auf, dass sich Materialien, die von unterschiedlichen Herstellern als das gleiche Produkt verkauft werden, durchaus stark in den Eigenschaften in der Wasserversorption unterscheiden können. In Abbildung 3-18 sind die Stickstoff- und Wasserversorptionsisothermen der Materialien MFI11 und MFI19 abgebildet, die beide als ZSM-5 in der Ammonium-Form ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ ) von Clariant und Alfa Aesar angeboten werden. Die Struktureigenschaften der Materialien sind zudem in Tabelle 11 aufgelistet. Obwohl beide Materialien ein Mikroporenvolumen von  $0.13 \text{ cm}^3/\text{g}$  haben, weicht das Verhalten in der Wasserversorption bei niedrigem Relativdruck ab. MFI11 erzielt bei  $p/p_0 = 0.1$  einen Porenfüllungsgrad von 44 %, MFI19 dagegen nur 34 %. Dies deutet daraufhin, dass MFI11 hydrophiler ist als MFI19, was mit dem tatsächlich niedrigeren Si/Al-Verhältnis von MFI11 erklärt werden kann. Die Wasseraufnahme im hohen Relativdruckbereich unterscheidet sich ebenfalls, da das Mesoporenvolumen der Probe MFI19 fast doppelt so groß ist wie das von MFI11 und diese somit auch ein größeres Gesamtporenvolumen aufweist.

**Tabelle 11: Struktureigenschaften von MFI11 und MFI19, <sup>a</sup> ICP-OES Analytik, <sup>b</sup>  $p/p_0 = 0.05 - 0.2$ , <sup>c</sup>  $p/p_0 = 0.95$ , <sup>d</sup> t-plot Methode  $p/p_0 = 0.2-0.4$ , <sup>e</sup> NLDFT-Modell  $\text{N}_2$  auf Silica, <sup>f</sup> Beladungsänderung in der Wasserversorption zwischen  $p/p_0 = 0.1$  und  $0.3$ .**

Probe	Si/Al <sup>a</sup>	$S_{\text{BET}}^b$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_p^c$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{\text{micro}}^d$ [cm <sup>3</sup> /g]	$S_{\text{meso}}^d$ [m <sup>2</sup> /g]	$d_p^e$ [nm]	$\Delta V_{\text{ads}}^f$ [cm <sup>3</sup> /g]	PFD(0.1) [%]	PFD(0.95) [%]
MFI11	11	351.9	0.20	0.13	61.8	0.4	22.7	43.6	57.5
MFI19	19	395.3	0.27	0.13	103.0	0.4	22.8	33.8	57.0

Der Porenfüllungsgrad PFD(0.95) beider Proben ist gleich (57-58 %) und verdeutlicht, dass der Unterschied in der Hydrophilie bei hohem Relativdruck nicht mehr so stark ins Gewicht fällt. Interessanterweise ist auch die Beladungsänderung zwischen  $p/p_0 = 0.1$  und  $0.3$  für beide Materialien gleich. Bei  $p/p_0 = 0.3$  überwiegt also der Einfluss der geringeren Hydrophilie von MFI19 im Vergleich zu MFI11, während der Effekt des größeren Porenvolumens von MFI19 hier noch nicht genügend ins Gewicht fällt und somit nicht zu einer höheren Wasseraufnahme und einer damit einhergehenden höheren Beladungsänderung in MFI19 führt. Bei der Wahl eines Adsorbens für einen Adsorptionskälteprozess ist es demnach sinnvoll, Proben unterschiedlicher Hersteller zu berücksichtigen und deren Eigenschaften genau zu untersuchen.



**Abbildung 3-18:** Wassersorptionsisothermen bei 25 °C (links) und Stickstoffsorptionsisothermen bei -196 °C (rechts) der Zeolithe MFI11 und MFI19 zur Veranschaulichung des Einflusses der Herstellungsart.

### 3.2.6 Einfluss von Mesoporen und Makroporen in der Zeolithstruktur

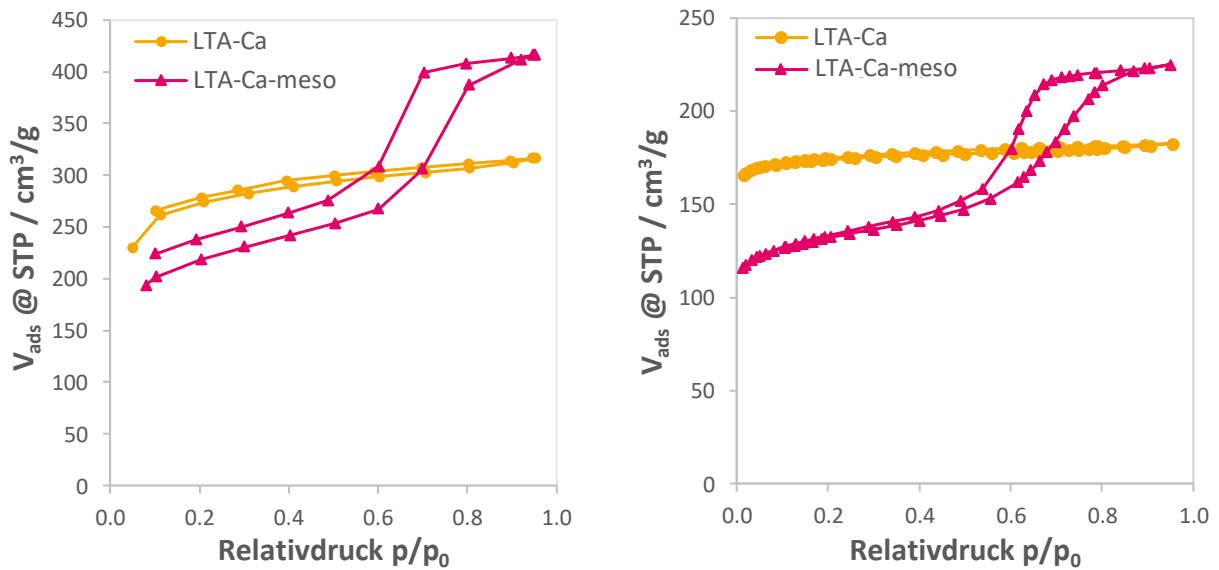
In der Literatur wird seit einigen Jahren intensiv an hierarchischen Zeolithen geforscht, die ein bimodales Porensystem bestehend aus Mikro- und Mesoporen oder sogar Mikro- und Makroporen aufweisen<sup>[88]</sup>. Es wurden Zeolithe des Typs LTA (mikro-/mesoporös) und MFI (mikro-/makroporös) untersucht, um den Einfluss eines bimodalen Porensystems auf die Wassersorption zu bewerten. LTA-meso in Na<sup>+</sup>-Form wurde entsprechend der Angaben von Ryoo *et al.*<sup>[89]</sup> synthetisiert und ein kristalliner Feststoff erhalten (siehe Röntgendiffraktogramm in Abbildung A-4 im Anhang). Dieser wurde anschließend durch Ionenaustausch in LTA-Ca-meso überführt. Die makroporösen MFI-Zeolithe wurden freundlicherweise von T. Weissenberger aus der Arbeitsgruppe von Prof. Schwieger (FAU Erlangen-Nürnberg) zur Verfügung gestellt.<sup>[90]</sup> In Abbildung 3-19 sind die Wasser- und Stickstoffsorptionsisothermen des mikroporösen LTA-Ca und des mikro-/mesoporösen LTA-Ca-meso dargestellt. Die Stickstoffisotherme von LTA-Ca ist nach der IUPAC-Definition dem Typ I zuzuordnen und ist charakteristisch für ein hydrophiles, mikroporöses Material. LTA-Ca-meso weist eine Isotherme vom Typ IV auf, die charakteristisch für ein hydrophiles, mesoporöses Material ist und sich durch das Auftreten einer Hysterese auszeichnet. Die Hysterese wird durch die spontane Kapillarkondensation des Wasserdampfes in den Mesoporen während der Adsorption und die erst bei tieferem Relativdruck beginnende Desorption verursacht.<sup>[72]</sup> Die schmale Form der Hysterese deutet auf eine enge Porengrößenverteilung der Mesoporen hin und mit Hilfe des NLDFT-Modells wurde ein durchschnittlicher Porendurchmesser von 7 nm berechnet. Tabelle 12 zeigt die Struktureigenschaften der beiden Materialien, woraus ersichtlich wird, dass die Oberfläche in den Mesoporen um das

Vierfache steigt, während die spezifische Oberfläche und das Mikroporenvolumen signifikant sinken und das Gesamtporenvolumen ebenfalls steigt. Der Effekt der Mesoporen ist auch in der Wasserdampfisotherme in Abbildung 3-19 links sichtbar, wo sich bei höherem Relativdruck ebenfalls eine Hysterese zeigt, die jedoch bei niedrigerem Relativdruck nicht komplett schließt. Dieser Effekt konnte bereits in Abschnitt 3.2.1.4 bei den Zeolithen des Typs BEA beobachtet werden, die ebenfalls ein hohes Mesoporenvolumen aufweisen. Außerdem zeigt sich das Verhalten in leichter Form bei FAU6 mit einer  $S_{\text{meso}}$  von  $153 \text{ m}^2/\text{g}$  (siehe Abschnitt 3.2.1.1). Im Vergleich mit den anderen Materialien scheint dieser Effekt der nicht schließenden Isotherme aufzutreten, wenn das Material über ein größeres Mesoporenvolumen in Kombination mit einer hydrophilen Oberfläche verfügt. Unterschreitet die Hydrophilie eine gewisse Grenze, ist die Desorption trotz eines hohen Mesoporenvolumens vollständig. Das wäre eine Erklärung für die unvollständige Desorption in den Materialien BEA, FAU6 und LTA-Ca-meso. Die Zeolithe des Typs BEA zeigen dieses Phänomen auch bei einer niedrigeren Aluminiumdichte, was daran liegen könnte, dass BEA eine gestörte Struktur mit vielen Defektstellen aufweist, an denen häufig SiOH-Gruppen auftreten.<sup>[42c]</sup> Diese sind Adsorptionsstellen für Wassermoleküle und erhöhen so die Hydrophilie. In Tabelle 12 sind zudem die Porenfüllungsgrade der beiden LTA-Zeolithe aufgelistet. Der Porenfüllungsgrad bei niedrigem Relativdruck ist für den mesoporösen Zeolith 20 % höher als für den rein mikroporösen Zeolithen. PFD(0.95) ist jedoch bei beiden Zeolithen ähnlich groß. Das bedeutet, dass LTA-Ca-meso bei niedrigem Relativdruck deutlich mehr Wasser aufnimmt als LTA-Ca. Ein Grund hierfür könnte sein, dass LTA-Ca-meso hydrophilere Mikroporen hat als LTA-Ca.

**Tabelle 12: Struktureigenschaften von LTA-Ca und LTA-Ca-meso, <sup>a</sup> ICP-OES Analytik, <sup>b</sup>  $p/p_0 = 0.05 - 0.2$ , <sup>c</sup>  $p/p_0 = 0.95$ , <sup>d</sup> t-plot Methode  $p/p_0 = 0.2-0.4$ , <sup>e</sup> NLDFT-Modell  $\text{N}_2$  auf Silica.**

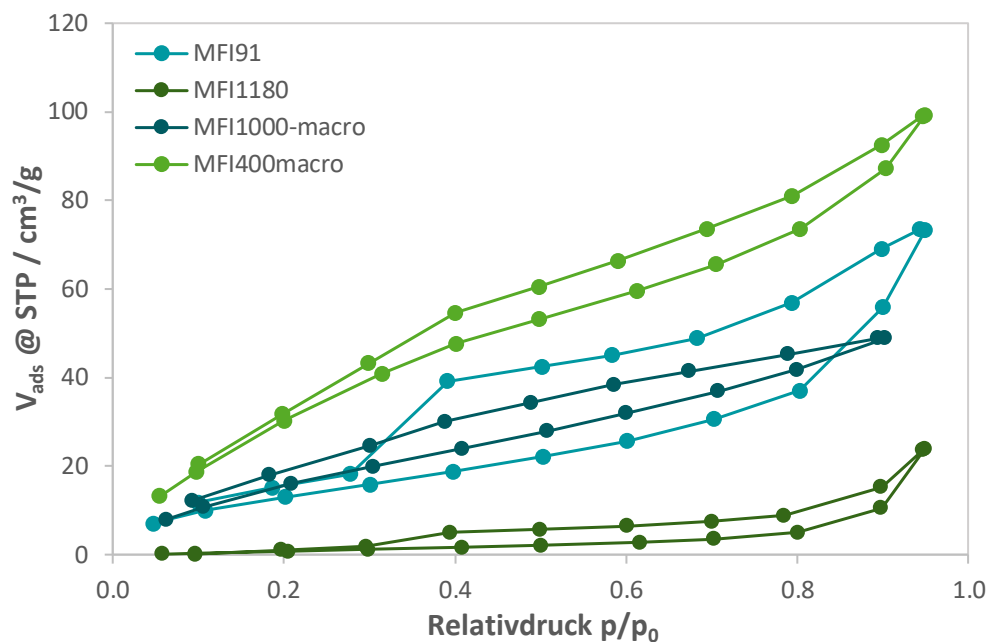
Probe	$S_{\text{BET}}^b$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	$V_p^c$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	$V_{\text{micro}}^d$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	$S_{\text{meso}}^d$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	$d_{\text{meso}}$ [nm]	$\Delta V_{\text{ads}}$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	PFD(0.1) [%]	PFD(0.95) [%]
LTA-Ca	585.6	0.28	0.26	25.3	-	21.0	80.8	98.1
LTAC-Ca-meso	445.7	0.35	0.16	106.5	7.0	28.7	101.3	95.7

Eine weitere Erklärung wäre, dass das Mesoporensystem die Diffusion von Wasser in die Poren von LTA-Ca-meso erleichtert und dadurch im Zeitrahmen der Messung mehr Wasser aufnimmt. Allerdings ist die Diffusion von Wasser in Zeolithen sehr schnell und die Differenz des Porendurchmessers ( $5 \text{ \AA}$ ) und des kinetischen Durchmessers von Wasser ( $2,7 \text{ \AA}$ ) groß genug, so dass dieser Effekt hier vernachlässigt werden kann.



**Abbildung 3-19:**Wassersorptionsisothermen bei 25 °C (links) und Stickstoffsorptionsisothermen bei -196 °C (rechts) der untersuchten Zeolithe vom Typ LTA.

In Abbildung 3-20 sind die Wassersorptionsisothermen einiger makroporöser Zeolithe und vergleichbarer mikroporöser MFI-Zeolithe (annähernd ähnliches Si/Al-Verhältnis) zu sehen. MFI1000-macro und MFI400-macro nehmen über den gesamten Relativdruckbereich deutlich mehr Wasser auf als die vergleichbaren rein mikroporösen Materialien. Außerdem zeigt MFI400-macro eine Beladungsänderung zwischen  $p/p_0 = 0.1$  und 0.3, die mit dem deutlich hydrophileren, mikroporösen MFI11 (Vergleich Abschnitt 3.2.1.2) mithalten kann.



**Abbildung 3-20:**Wassersorptionsisothermen bei 25 °C der untersuchten mikro-/makroporösen Zeolithe vom Typ MFI.

### 3.2.7 Einfluss der Hochtemperaturkalzinierung bei 800 °C

Einige ausgewählte Proben wurden bei einer Temperatur von 800 °C kalziniert, um den Einfluss der Oberflächenchemie auf das Wassersorptionsverhalten im niedrigen Relativdruckbereich besser zu verstehen. Da Zeolithe sehr temperaturstabil sind, bleibt die Struktur während der Kalzinierung erhalten, während benachbarte Silanolgruppen auf der Oberfläche dehydratisiert werden.<sup>[87]</sup> Durch einen Vergleich der Wassersorption vor und nach der Kalzinierung kann somit eine Aussage darüber getroffen werden, welchen Anteil die Silanolgruppen an der Wasseraufnahme haben. Es wurden Zeolithe der Strukturtypen FAU und MFI mit unterschiedlicher Aluminiumdichte untersucht. In Abbildung 3-21 sind die Wassersorptionsisothermen von FAU3, FAU6, FAU38 und den entsprechenden bei 800 °C kalzinierten Proben im Relativdruckbereich  $p/p_0 = 0.1 - 0.3$  gezeigt. Es wurden Geraden eingefügt, um einen direkten Überblick über die Veränderung der Beladungsänderung zu geben. Außerdem sind weitere Eigenschaften der Materialien in Tabelle 13 aufgelistet. Es ist ersichtlich, dass das Kalzinieren von FAU3 bei 800 °C zu einer geringeren Wasseraufnahme bei  $p/p_0 = 0.1$  führt, während die Menge an adsorbiertem Wasser sich bei höherem Relativdruck nicht verändert. Die hohe Hydrophilie ist demnach größtenteils unabhängig von den Silanolgruppen eher auf die hohe Aluminiumdichte im Material zurückzuführen. Da das Kalzinieren hauptsächlich zu einer geringeren Wasseraufnahme bei  $p/p_0 = 0.1$  führt und danach wieder gleich viel Wasser adsorbiert wird, kann durch das Kalzinieren die Beladungsänderung zwischen 0.1 und 0.3 verdoppelt werden.

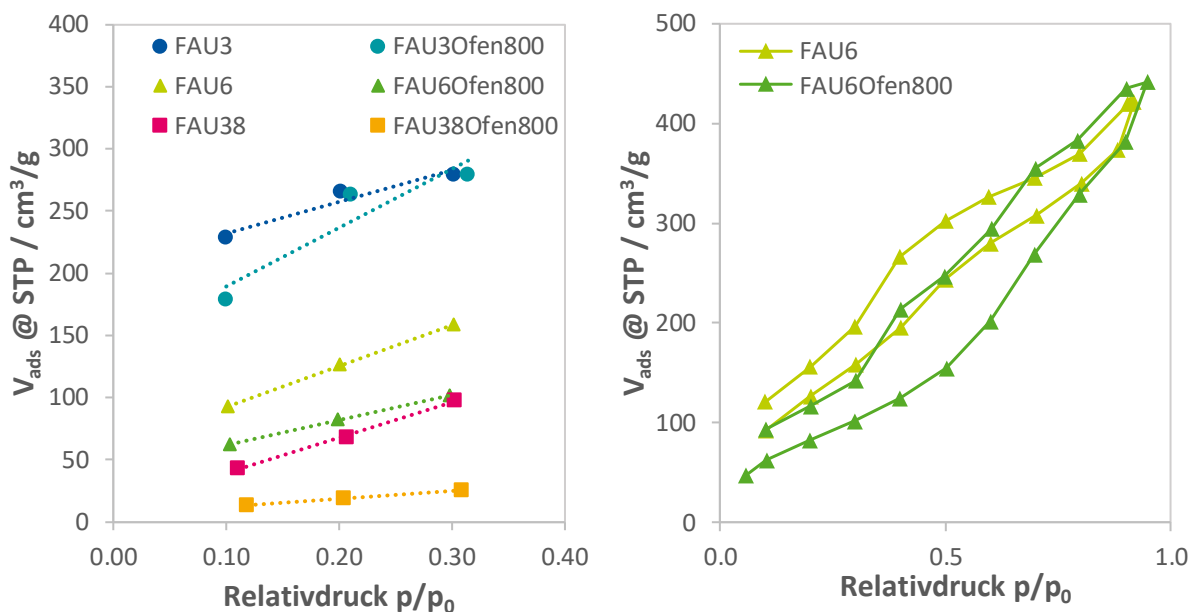


Abbildung 3-21: Wassersorptionsisothermen ( $p/p_0 = 0.1 - 0.3$ , 25 °C) der Zeolithe FAU3, FAU6, FAU38 und der entsprechenden bei 800 °C kalzinierten Proben (links) und Wassersorptionsisothermen bei 25 °C der Zeolithe FAU6 und FAU6Ofen800 (rechts).

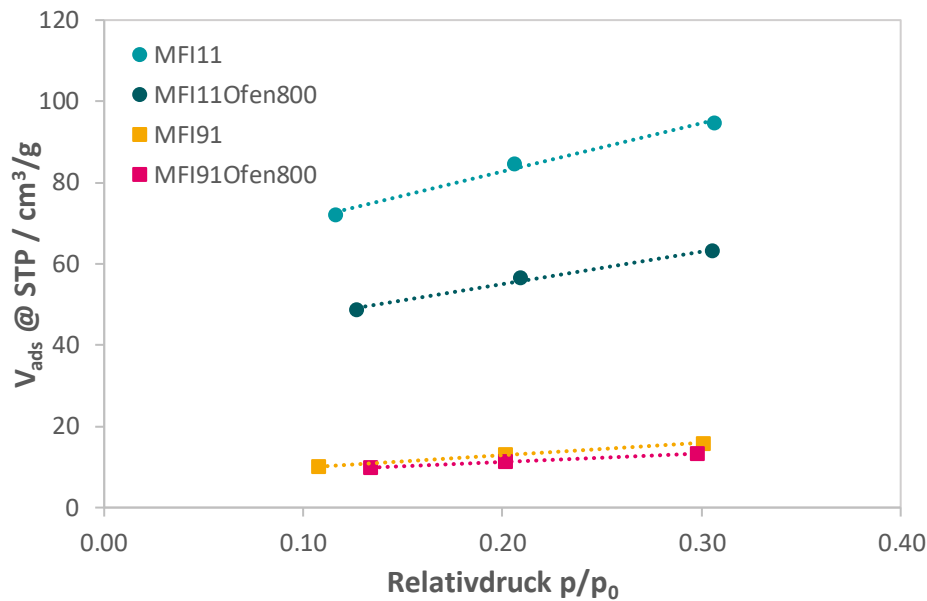
Der Vergleich der Wassersorptionsdaten von FAU6 und FAU6Ofen800 (siehe auch Abbildung 3-21, rechts) zeigt dagegen, dass die Kalzinierung hier bis zu einem Relativdruck von  $p/p_0 = 0.8$  zu einer niedrigeren Wasseraufnahme führt. Damit einhergehend ist die Beladungsänderung in FAU6Ofen800 auch niedriger als in FAU6.

In einem Zeolith mit einer niedrigeren Aluminiumdichte werden die Hydrophilie und die Wassersorption also deutlich stärker durch die Silanolgruppen beeinflusst. Erst ab einer relativen Feuchte von 80 % nehmen die beiden Materialien wieder gleich viel Wasser auf. Der Unterschied in der Oberflächenhydrophilie ist also deutlich genug, um bei  $p/p_0 = 0.1 - 0.7$  zu einer geringeren Aufnahme von Wasser zu führen, aber doch nicht groß genug, um eine Auswirkung bei  $p/p_0 = 0.95$  zu verursachen. Es ist auch möglich, dass im Laufe der Wasserdampfsorptionsmessung die Si-O-Si-Brücken teilweise wieder rehydratisiert werden und der Effekt somit wieder aufgehoben wird.

**Tabelle 13: Struktureigenschaften von FAU3, FAU6, FAU38 und der entsprechenden bei 800 °C kalzinierten Proben, <sup>a</sup> ICP-OES Analytik, <sup>b</sup>  $p/p_0 = 0.05 - 0.2$ , <sup>c</sup>  $p/p_0 = 0.95$ , <sup>d</sup> t-plot Methode  $p/p_0 = 0.2 - 0.4$ , <sup>e</sup> Beladungsänderung in der Wassersorption zwischen  $p/p_0 = 0.1$  und  $0.3$ .**

Probe	$S_{\text{BET}}^{\text{b}}$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_{\text{p}}^{\text{c}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{\text{micro}}^{\text{d}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$S_{\text{meso}}^{\text{d}}$ [m <sup>2</sup> /g]	PFD(0.1) [%]	PFD(0.95) [%]	$\Delta V_{\text{ads}}^{\text{e}}$ [cm <sup>3</sup> /g]
FAU3	698.0	0.37	0.29	65.0	63.0	77.4	51.3
FAU3Ofen800	632.4	0.35	0.27	57.6	46.3	82.9	100.5
FAU6	715.1	0.47	0.26	153.2	28.5	72.0	65.9
FAU6Ofen800	695.9	0.47	0.25	152.3	19.9	75.5	39.1
FAU38	807.0	0.52	0.29	185.2	12.2	68.8	13.0
FAU38Ofen800	813.0	0.52	0.27	229.5	3.6	54.6	12.3

Die Betrachtung der Isothermen von FAU38 und FAU38Ofen800 in Abbildung 3-21 zeigt, dass die kalzinierte Probe nicht nur im niedrigen Relativdruckbereich deutlich weniger Wasser aufnimmt, sondern auch bei  $p/p_0 = 0.95$ , wie der um 14 % niedrigere PFD(0.95) in Tabelle 13 aufzeigt. Die Beladungsänderung im Bereich 0.1-0.3 ändert sich nicht. Die Kalzinierung bei 800 °C und die damit einhergehende Verminderung der Silanolgruppen führt bei sehr hydrophoben Zeolithen offensichtlich dazu, dass insbesondere im niedrigen Relativdruckbereich kaum noch Wasser aufgenommen wird und verdeutlicht, dass das Wasser bei geringer relativer Feuchte in aluminiumarmen Zeolithen hauptsächlich an den Silanolgruppen auf der Oberfläche adsorbiert. Des Weiteren wurden zwei Zeolithe des Typs MFI mit unterschiedlicher Aluminiumdichte auf die gleiche Weise untersucht und die Wassersorptionsisothermen im niedrigen Relativdruckbereich sind in Abbildung 3-22 dargestellt. Die Struktureigenschaften in Tabelle 14 zeigen, dass die Zeolithstruktur durch die Kalzinierung nicht zerstört wird.



**Abbildung 3-22: Wassersorptionsisothermen ( $p/p_0 = 0.1 - 0.3$ ,  $25\text{ °C}$ ) der Zeolithe MFI11, MFI91 und der entsprechenden bei  $800\text{ °C}$  kalzierten Proben.**

Auch bei den Proben MFI11 und MFI11Ofen800 zeigt sich, dass die Abnahme der Silanolgruppen eine Verringerung in der Wasseraufnahme im niedrigen Relativdruckbereich verursacht. Der Porenfüllungsgrad PFD(0.95) veranschaulicht, dass das Aufnahmeverhalten bei hohem Relativdruck kaum beeinflusst wird. Damit wird deutlich, dass das Kalzinieren das Wasseraufnahmeverhalten eines mittelmäßig hydrophoben Zeolithen unabhängig vom Strukturtyp auf die gleiche Art und Weise beeinflusst (Vergleich FAU6). MFI91 ist das hydrophobste Material in der hier untersuchten Reihe und zeigt sowohl bei niedrigem als auch bei hohem Relativdruck nur sehr geringe Porenfüllungsgrade (siehe Tabelle 14). Das Wasser adsorbiert in Zeolithen mit einer so kleinen Aluminiumdichte hauptsächlich an den Silanolgruppen, so dass die Kalzinierung bei  $800\text{ °C}$  mit einer signifikant gesunkenen Wasseraufnahme einhergeht. Werden die Porenfüllungsgrade bei niedriger relativer Feuchte (PFD(0.1)) in Tabelle 13 und Tabelle 14 in Relation gesetzt, fällt außerdem auf, dass der PFD(0.1) der Proben FAU6 und FAU38 durch das Kalzinieren um ca. 70 % abnimmt, während der PFD(0.1) der Materialien FAU3, MFI11 und MFI91 nur um ca. 30 % sinkt. Offensichtlich sind die Silanolgruppen bei der sehr hydrophilen Probe FAU3 und bei den untersuchten MFI-Zeolithen nicht so entscheidend für die Wasseraufnahme bei niedrigem Relativdruck. Dies verdeutlicht erneut, dass die Wassersorption in FAU und in MFI durch unterschiedliche Faktoren gesteuert wird. Eine andere Erklärung für die beschriebene Diskrepanz wäre, dass FAU6 und FAU38 mehr Fehlstellen und damit einhergehend mehr Silanolgruppen als die restlichen Proben aufweisen.

**Tabelle 14: Struktureigenschaften von MFI11, MFI91 und der entsprechenden bei 800 °C kalzinierten Proben, <sup>a</sup> ICP-OES Analytik, <sup>b</sup>  $p/p_0 = 0.05 - 0.2$ , <sup>c</sup>  $p/p_0 = 0.95$ , <sup>d</sup> t-plot Methode  $p/p_0 = 0.2-0.4$ , <sup>e</sup> Beladungsänderung in der Wassersorption zwischen  $p/p_0 = 0.1$  und  $0.3$ .**

Probe	$S_{\text{BET}}^b$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_p^c$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{\text{micro}}^d$ [cm <sup>3</sup> /g]	$S_{\text{meso}}^d$ [m <sup>2</sup> /g]	PFD(0.1) [%]	PFD(0.95) [%]	$\Delta V_{\text{ads}}^e$ [cm <sup>3</sup> /g]
MFI11	698.0	0.37	0.29	65.0	43.6	57.5	22.7
MFI11Ofen800	632.4	0.35	0.27	57.6	29.4	51.3	14.5
MFI91	715.1	0.47	0.26	153.2	6.8	25.0	5.8
MFI91Ofen800	695.9	0.47	0.25	152.3	5.0	15.4	3.5

### 3.2.8 Evaluierung des Modells

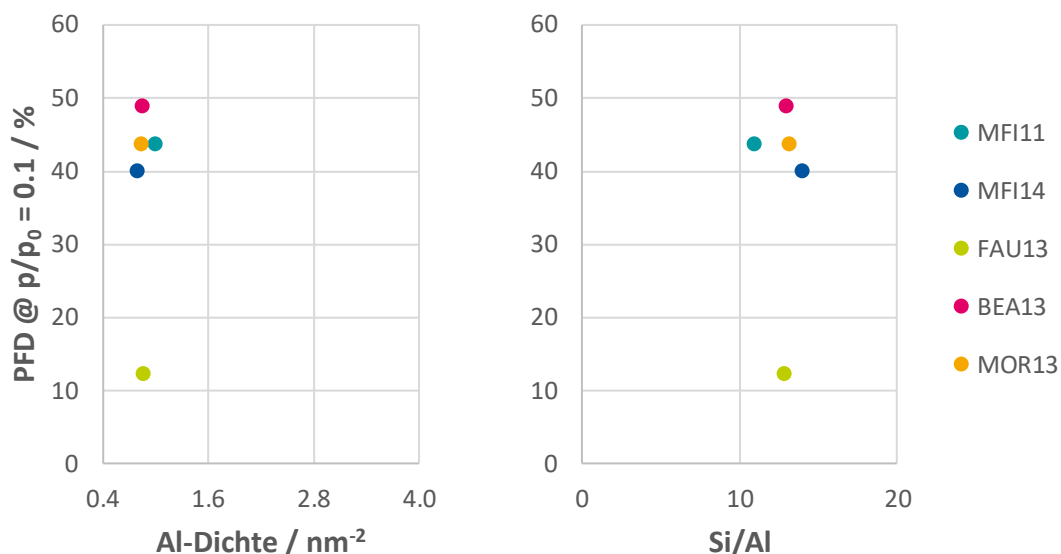
Die theoretische Aluminiumdichte wurde berechnet, um Unterschiede in der Aluminiumdichte bei Zeolithen mit gleichem Si/Al-Verhältnis zu berücksichtigen. Diese Unterschiede treten dadurch zu Tage, dass die Größe der Einheitszelle, die für Wassermoleküle zugängliche Fläche und die zugänglichen T-Atome je nach Strukturtyp variieren. Dies führt dazu, dass die Zeolithe des Typs MFI bei gleichem Si/Al-Verhältnis eine um 25 % höhere Aluminiumdichte aufweisen als die Typen FAU, BEA und MOR. Diese Unterschiede fallen jedoch bei den betrachteten Si/Al-Verhältnissen  $> 10$  kaum ins Gewicht. So beträgt die Aluminiumdichte von MFI mit einem Si/Al-Verhältnis von 10 genau 1.00 Al/nm<sup>2</sup>, die von FAU, BEA und MOR ca. 0.75 Al/nm<sup>2</sup> (siehe Tabelle 15).

**Tabelle 15: Struktureigenschaften von MFI11, MFI91 und der entsprechenden bei 800 °C kalzinierten Proben, <sup>a</sup> ICP-OES Analytik, <sup>b</sup>  $p/p_0 = 0.05 - 0.2$ , <sup>c</sup>  $p/p_0 = 0.95$ , <sup>d</sup> t-plot Methode  $p/p_0 = 0.2-0.4$ , <sup>e</sup> Beladungsänderung in der Wassersorption zwischen  $p/p_0 = 0.1$  und  $0.3$ .**

Strukturtyp	Al-Dichte (Si/Al = 10) [nm <sup>-2</sup> ]
BEA	0.73
FAU	0.75
LTA	0.76
MFI	1.00
MOR	0.75

Um die Unterschiede in der Darstellung der Aluminiumdichte bzw. des Si/Al-Verhältnisses zu zeigen, sind in Abbildung 3-23 die Porenfüllungsgrade PFD(0.1) der Zeolithe mit einer theoretischen Aluminiumdichte von 0.6 - 1.0 bzw. einem Si/Al-Verhältnis von ca. 15 dargestellt. Für eine wissenschaftlich korrekte Darstellung sind somit das Si/Al-Verhältnis und die Aluminiumdichte im Vergleich von Zeolithen unterschiedlicher Strukturtypen fast gleichwertig. Nichtsdestotrotz erlaubt die Verwendung der Aluminiumdichte in den Darstellungen dieser Arbeit eine direkte Beobachtung des

Einflusses des Aluminiums auf die Wasserversorption und kann den direkten Zusammenhang je nach Material sowohl verdeutlichen als auch widerlegen.



**Abbildung 3-23: Unterschiede im Porenfüllungsgrad bei  $p/p_0 = 0.1$  in Abhängigkeit der Aluminiumdichte (links) und in Abhängigkeit des Si/Al-Verhältnisses (rechts) der Zeolithe mit einem ähnlichen Si/Al-Verhältnis von ca. 15 bzw. theoretischer Al-Dichte 0.6 – 1.0.**

### 3.2.9 Diskussion der Messunsicherheit

Da die Messung der Wasserversorption an porösen Feststoffen von vielen Faktoren beeinflusst wird, ist es unmöglich für die Messdaten eine Fehlerfortpflanzung durchzuführen. Die Messunsicherheit wird von vielen Dingen beeinflusst und umfasst u.a. Temperaturunsicherheiten im Dewar, über den die Messtemperatur geregelt wird, und in der geräteinternen Temperierung der Dampfquelle. Außerdem spielen Druckunsicherheiten und Leckraten eine Rolle, die nur mit hohem Aufwand zwischen einzelnen Messungen kontrolliert werden können. Des Weiteren beeinflussen die Messmethode, die Kalibrierung und auch der gemessene Relativdruckbereich die Messunsicherheit. Hinzu kommt, dass bei Wasserversorptionsmessungen davon ausgegangen werden muss, dass die Eigenschaften der Probe durch den Kontakt mit Wasserdampf unter Umständen verändert werden. Aus diesem Grund sind Wiederholungsmessungen mit der gleichen Probe problematisch. Bei Wiederholungsmessungen unterschiedlicher Proben aus einem Batch wirken sich dagegen Inhomogenitäten in der Probe auf das Messergebnis aus. Der Gerätehersteller verweist darauf, dass bei Messungen mit einem Standard-Material die BET-Oberfläche mit einer Unsicherheit von 2-3 % angegeben wird. Diese Aussage gilt jedoch für Stickstoffphysisorptionsmessungen bei  $-196\text{ °C}$  und ist aus den oben angeführten Gründen nicht 1:1 auf Wasserversorptionsmessungen übertragbar. Insbesondere, wenn die Probe im niedrigen Relativdruckbereich nur sehr wenig Wasser aufnimmt, dürfte der Fehler auf die Messpunkte

verhältnismäßig größer sein, da hier kleine Unterschiede in der Menge an adsorbiertem Wasserdampf einen großen Einfluss auf den absoluten Wert haben.

### 3.3 Empfehlungen für die Materialoptimierung

Für die Materialoptimierung hinsichtlich eines Einsatzes als Adsorbens in einer Adsorptionskältemaschine sind einige Aspekte besonders wichtig, die überprüft werden sollten, bevor das Material aufwändigeren Eignungstests unterzogen wird. Bei der Wahl eines Adsorbens sollte unbedingt das Herstellungsverfahren berücksichtigt werden. Die Untersuchungen an drei Zeolith Y-Materialien in Na<sup>+</sup>-, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>- und H<sup>+</sup>-Form zeigten, dass sowohl das Wassersorptionsverhalten als auch die Beladungsänderung im fraglichen Relativdruckbereich stark variieren können (siehe Kapitel 3.2.4). Ein weiterer guter Indikator für die Eignung ist die Beladungsänderung in der Wassersorption im Relativdruckbereich  $p/p_0 = 0.1 - 0.3$ . Diese sollte möglichst groß sein, da dies der antreibende und energiebringende Schritt im Prozess ist. Das ideale Material wäre gerade so hydrophob, dass die Wasseraufnahme bei  $p/p_0 = 0.1$  niedrig ist, und doch so hydrophil, dass die Aufnahme bei  $p/p_0 = 0.3$  sehr hoch ist. Die untersuchten Zeolithe der Strukturtypen FAU, BEA, MOR und MFI zeigten alle ein Maximum der Beladungsänderung bei einem Si/-Al-Verhältnis von ca. 15 (siehe Kapitel 3.2.3), wobei die Beladungsänderung von FAU über BEA/MOR zu MFI sinkt.



## 4 Zusammenfassung

Diese Arbeit befasste sich mit dem Einfluss der Aluminiumdichte und weiterer struktureller Eigenschaften, wie spezifischer Oberfläche, Porenvolumen und Mikro-/Mesoporenanteil von Zeolithen auf deren Verhalten in der Wassersorption. Eine ganzheitliche Betrachtung ist notwendig, um die Zusammenhänge in Relation zu setzen und idealerweise eine Struktur-Eigenschaftsbeziehung aufzustellen, um dann mit diesem Wissen in Zukunft Adsorbentien gezielt für den Einsatz in Wärmepumpen oder Kältemaschinen maßschneidern zu können. Mit diesem Ziel wurden kommerzielle Zeolithe der Strukturtypen MFI, FAU, BEA und MOR (in der  $H^+$ -Form) detailliert mittels Stickstoffphysisorption und Wassersorption untersucht. Am Beispiel des Typs FAU wurde außerdem der Einfluss des Gegenions ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $H^+$ ) diskutiert. Des Weiteren wurde anhand einiger hierarchischer Zeolithe der Typen LTA und MFI der Einfluss von Meso- und Makroporen auf die Wassersorption veranschaulicht. Es wurde ein Modell entwickelt, um die theoretische Aluminiumdichte in Zeolithen unterschiedlicher Struktur zu berechnen. Dafür wurden die für ein Wassermolekül zugänglichen T-Atome bestimmt und mit der zugänglichen Oberfläche ins Verhältnis gesetzt und so eine Aluminiumdichte pro Quadratnanometer bestimmt. Alle betrachteten Werte wurden mit Bezug auf die Aluminiumdichte betrachtet, um deren Einfluss auf das Wassersorptionsverhalten zu bewerten.

Bei der Untersuchung der Wassersorptionsisothermen fiel auf, dass die untersuchten Zeolithe bereits einen breiten Bereich an Sorptionseigenschaften abdecken. So zeigten die untersuchten Zeolithe des Typs MFI mit einem Si/Al-Verhältnis zwischen 11 und 1180 Isothermen vom Typ I, IV, V und VII. Interessant war hier, dass die Zeolithe des Typs FAU mit einem Si/Al von 13, 23 und 38 im niedrigen Relativdruckbereich alle das gleiche Verhalten zeigten. Hier schien die Aluminiumdichte für das Wassersorptionsverhalten vollkommen irrelevant zu sein. Die Zeolithe des Typs MFI verhielten sich anders, die Aufnahme im niedrigen Relativdruckbereich sank bei einer Abnahme des Si/Al-Verhältnis von 11 zu 1180 kontinuierlich weiter. Die Zeolithe vom Typ FAU zeigten über den gesamten Relativdruckbereich eine deutlich höhere Aufnahme pro Gramm Adsorbens als die MFI-Zeolithe, was hauptsächlich auf die höhere verfügbare Oberfläche zurückgeführt werden konnte. Der Porenfüllungsgrad im niedrigen Relativdruckbereich, der sich aus dem Verhältnis der adsorbierten Menge an Wasser bei  $p/p_0 = 0.1$  und dem Mikroporenvolumen aus der Stickstoffsorption berechnet,

war nämlich für die MFI-Zeolithe bei gleichem Si/Al-Verhältnis bis zu viermal so hoch und deutete auf eine erhöhte Hydrophilie der Mikroporen hin. Der Porenfüllungsgrad im hohen Relativdruckbereich verdeutlichte wiederum, dass die externe Oberfläche bzw. die Mesoporen der FAU-Zeolithe hydrophiler sind. Es wurden die Porenfüllungsgrade PFD(0.1) für Zeolithe der Typen FAU, BEA, MOR und MFI mit einem Si/Al von ca. 13 verglichen. Dabei zeigte sich, dass der Wert von FAU13 weit hinter den anderen Typen zurücklag, während die Poren von BEA13 mehr als viermal so stark gefüllt waren. Dies wurde mit der höheren Anzahl von Defekten in der BEA-Struktur und der damit einhergehend hohen Konzentration von Silanolgruppen auf der Oberfläche begründet. Bei der Betrachtung der PFD(0.1) aller untersuchter Materialien fiel auf, dass die Zeolithe vom Typ BEA, MOR und MFI mit einer Al-Dichte  $< 1$  einen linearen Zusammenhang zwischen Aluminiumdichte und Porenfüllungsgrad zeigten. Die FAU-Zeolithe zeigten ebenfalls einen linearen Zusammenhang zwischen Al-Dichte und Porenfüllungsgrad, allerdings nur im Si/Al-Bereich von 1 bis 13. Vermutlich waren die Mikroporen bei höherem Si/Al so hydrophob, dass sich die Materialien eher wie die anderen Zeolithtypen verhielten. Auch im hohen Relativdruckbereich kann das Wassersorptionsverhalten der Zeolithe nicht verallgemeinert beschrieben werden. Die PFD(0.95) der FAU-Zeolithe bewegten sich relativ konstant im Bereich von 60 – 90 %, während die MFI-Zeolithe auch bei niedrigerer Aluminiumdichte weiter absinken von 60 auf 15 %. Für eine hohe Beladungsänderung im Relativdruckbereich 0.1-0.3, was ein wichtiges Kriterium in der Vorauswahl geeigneter Zeolithe für die Adsorptionswärmetransformation ist, zeigte sich, dass dieser Wert für alle Zeolithtypen bei einem Si/Al-Verhältnis von ca. 15 maximiert werden konnte. Außerdem konnte erläutert werden, dass die Unterschiede im Wassersorptionsverhalten von Zeolithen mit gleichem Si/Al-Verhältnis aber unterschiedlichem Gegenion im Falle der untersuchten Proben weniger auf die unterschiedliche elektrostatische Wirkung des Gegenions zurückzuführen sind. Vielmehr werden diese durch die strukturellen Unterschiede, bedingt durch unterschiedliche Ionenradien und Unterschiede in der Synthese, verursacht. In diesem Zusammenhang wurde auch gezeigt, dass Materialien, die von unterschiedlichen Herstellern als der gleiche Zeolith verkauft werden, sich in der Wassersorption stark unterscheiden können. Dies liegt ebenfalls in den strukturellen Unterschieden begründet, die bei verschiedenen Herstellungsverfahren offensichtlich auftreten und signifikant genug sind, um zu Abweichungen im Verhalten in der Wassersorption zu führen. Abschließend wurde untersucht, inwiefern vorhandene Silanolgruppen auf der Porenoberfläche zum Wassersorptionsverhalten beitragen. Dafür wurden ausgewählte Proben des Typs FAU und MFI mit jeweils hoher und niedriger Aluminiumdichte bei 800 °C kalziniert und die Auswirkungen auf die Wassersorption festgestellt. Das Kalzinieren verringerte den Porenfüllungsgrad PFD(0.1) der Proben des Typs MFI und der hydrophilen Proben des Typs FAU nur um 30 %, während der PFD(0.1) der hydrophoberen Proben des Typs FAU um 70 % sank. Dies verdeutlichte, dass der

---

Einfluss der Silanolgruppen an der Wassersorption insbesondere bei niedrigem Relativdruck sehr hoch sein kann.

Zusammenfassend konnte mit dieser Arbeit gezeigt werden, dass die Wassersorption an Zeolithen sehr komplex ist und von vielen entgegenwirkenden Effekten, wie der Aluminiumdichte, den unterschiedlichen strukturellen Eigenschaften, der Anzahl an Defekten bzw. Silanolgruppen auf der Oberfläche und dem Anteil an Meso- und Makroporen in der Struktur beeinflusst wird. Daher ist eine einfache Betrachtung der Wassersorptionskapazität (Beladung bei hohem Relativdruck), wie häufig in der Literatur gesehen, bei weitem nicht ausreichend, um über die Eignung eines Zeoliths für den Einsatz in einem Adsorptionswärmetransformator zu entscheiden.



## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Verwendete Chemikalien

#### 5.1.1 Kommerzielle Zeolithe

Tabelle 16: Auflistung der kommerziellen Zeolithe.

Probenname	Zeolith-Typ	Si/Al <sup>a</sup>	Kommerzieller Name <sup>b</sup>	Firma
FAU1-Na	FAU	1.4	Molecular sieves, 13X, powder (Na <sup>+</sup> )	Alfa Aesar
FAU1-Li	FAU	1.0	LiCZF2 (Li <sup>+</sup> )	Clariant
FAU3.1	FAU	3.0	CBV500 (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	Zeolyst
FAU6.1	FAU	6.2	CBV712 (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	Zeolyst
FAU3-Na	FAU	2.7	Zeolite Y, SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.1:1 (Na <sup>+</sup> )	Alfa Aesar
FAU3-NH <sub>4</sub>	FAU	2.7	Zeolite Y, SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.1:1 (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	Alfa Aesar
FAU3	FAU	2.5	Zeolite Y, SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.1:1 (H <sup>+</sup> )	Alfa Aesar
FAU6	FAU	6.2	Zeolite Y, SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 12:1 (H <sup>+</sup> )	Alfa Aesar
FAU13	FAU	12.9	Zeolite Y, SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 30:1 (H <sup>+</sup> )	Alfa Aesar
FAU23	FAU	22.7	Zeolite Y, SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 60:1 (H <sup>+</sup> )	Alfa Aesar
FAU38	FAU	38.0	Zeolite Y, SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 80:1 (H <sup>+</sup> )	Alfa Aesar
MFI11	MFI	11.0	NH4CZP30 (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	Clariant
MFI38	MFI	37.5	NH4CZP90 (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	Clariant
MFI91	MFI	90.9	NH4CZP200 (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	Clariant
MFI1180	MFI	1180.0	NH4CZP800 (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	Clariant
MFI14	MFI	14.1	HMFI25 (H <sup>+</sup> )	Clariant
MFI42	MFI	42.1	HMFI90 (H <sup>+</sup> )	Clariant
MFI163	MFI	162.6	HMFI400 (H <sup>+</sup> )	Clariant
MFI19	MFI	19.0	ZSM-5, SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 30:1 (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	Alfa Aesar
MFI30	MFI	29.8	ZSM-5, SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 50:1 (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	Alfa Aesar
MFI39	MFI	39.4	ZSM-5, SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 80:1 (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	Alfa Aesar
MFI132	MFI	131.6	ZSM-5, SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 200-400:1 (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	Alfa Aesar
BEA13	BEA	13.0	HCZB25 (H <sup>+</sup> )	Clariant
BEA17	BEA	16.5	HCZB30 (H <sup>+</sup> )	Clariant

BEA49	BEA	48.3	HCZB150 (H <sup>+</sup> )	Clariant
MOR7	MOR	7.2	HMOR14 (H <sup>+</sup> )	Clariant
MOR9	MOR	9.4	HMOR20.6 (H <sup>+</sup> )	Clariant
MOR13	MOR	13.2	HMOR40 (H <sup>+</sup> )	Clariant

<sup>a</sup>Si/Al-Verhältnis ermittelt mittels ICP-OES. <sup>b</sup>Gegenionen der kommerziellen Zeolithen bei Erhalt in Klammern.

## 5.1.2 Kommerzielle Chemikalien für Synthesen

**Tabelle 17: Auflistung der verwendeten kommerziellen Chemikalien in der Synthese.**

Chemikalie	Firma	Reinheit
Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Si·9H <sub>2</sub> O	Aldrich	≥ 98 %
NaOH	Chemsolute	≥ 99.5 %
AlNaO <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	technisch
<i>n</i> -Tetradecyldimethyl(3-trimethoxysilylpropyl)ammoniumchlorid	Fluorochem	50 % in Methanol

## 5.2 Analytik

### 5.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden an einem D5000 (Firma Siemens) mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung (Wellenlänge 0.154 nm) zwischen  $2\theta = 3 - 90^\circ$  bei einer Rate von  $0.02^\circ\text{s}^{-1}$  aufgenommen.

### 5.2.2 Optische Emissionsspektrometrie (ICP-OES)

Alle Zeolithe wurden mittels optischer Emissionsspektrometrie an einem Spectroflame der Firma Spectro Analytical Instruments untersucht, um die Zusammensetzung der Proben festzustellen und das Si/Al-Verhältnis zu bestimmen. Dafür wurden 30 mg Probe in 10 ml einer wässrigen Lösung aus Schwefel- und Flusssäure (800 ml H $_2$ O, 40 ml H $_2$ SO $_4$ , 160 ml HF) mittels Mikrowellenbehandlung in Lösung gebracht (10 min mit 600 W auf 120 °C, 20 min halten). Die Lösungen wurden mit Wasser auf 50 ml verdünnt und anschließend in das Spectroflame eingespritzt.

### 5.2.3 Stickstoffphysisorption

Die Porenstruktur aller Materialien wurde mittels Stickstoffphysisorption untersucht. Die Isothermen wurden an einem Quadrasorb SI der Firma 3P-Instruments gemessen. Zunächst wurden die fein gemahlene Pulver in die Messzelle überführt und im Degasser unter Vakuum ausgeheizt. Sehr hydrophile Materialien wurden für mindestens drei Stunden bei 300 °C ausgeheizt, bei hydrophoben Materialien war der Ausheiz-Prozess häufig schon früher abgeschlossen. Anschließend wurden die Isothermen bei -196 °C aufgenommen. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte mit der von 3P-Instruments zur Verfügung gestellten Software QuadraWin. Für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche wurde das BET-Modell im Relativdruckbereich  $p/p_0 = 0.05-0.2$  angewandt. Das Gesamtporenvolumen wurde anhand der Gurvich-Regel am höchsten gemessenen Relativdruck (0.95-0.98) bestimmt. Die Mikroporenanalyse erfolgte durch Anwendung des t-plot-Modells im Bereich  $p/p_0 = 0.2-0.4$ .

### 5.2.4 Wasserdampfphysisorption (Gleichgewicht)

Die Wasserdampfphysisorptionsmessungen wurden an einem Autosorb<sup>®</sup> iQ der Firma 3P-Instruments durchgeführt, welches statisch volumetrisch arbeitet. Die Vorbereitung der Proben erfolgte analog zur Vorgehensweise der Probenausheizung für die Stickstoffphysisorption (siehe 5.2.3). Die Temperatur der Wasserquelle (Reinstwasser) lag bei 50 °C, die Messtemperatur betrug 25 °C. Die Isothermen wurden im Relativdruckbereich von 0.05 bis 0.95 aufgenommen. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte mittels der Software ASiQWin, wobei das Porenvolumen bei unterschiedlichen Relativdrücken bestimmt wurde. Das auf diese Weise bestimmte Porenvolumen stimmt dabei nie mit dem

tatsächlichen Porenvolumen aus der Stickstoffphysisorption überein, da Wasser im Gegensatz zu Stickstoff ein nicht komplett benetzendes Adsorptiv ist. Die Daten werden jedoch genutzt, um Rückschlüsse über die Oberflächeneigenschaften der unterschiedlichen Materialien zu ziehen.

### **5.2.5 Temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak (TPD-NH<sub>3</sub>)**

Die Messungen der Temperatur-programmierten Desorption wurden von der Firma *ZetA Partikelanalytik GmbH* durchgeführt. Zur Vorbereitung wurden die Proben mit 10 K min<sup>-1</sup> auf 650 °C erhitzt. Für die Vorbehandlung der Proben wurde zunächst 5 min mit Helium gespült, dann unter Heliumfluss mit 10 K min<sup>-1</sup> auf 650 °C erhitzt und 15 min gehalten. Anschließend wurde die Probe auf 60 °C abgekühlt und dann unter Ammoniak-Fluss mit 10 K min<sup>-1</sup> auf 120 °C geheizt und 20 min gehalten. Danach wurde für 60 min bei 120 °C mit Helium gespült. Vor Start der Messung wurde der Ofen für 15 min ausgeschaltet und anschließend die Messung gestartet. Für die Messung wurde mit 10 K min<sup>-1</sup> auf 650 °C geheizt und 5 min gehalten.

## 5.3 Synthese der Adsorbentien

### 5.3.1 Vorbereitung kommerzieller Zeolithe

Die kommerziellen Zeolithe in  $\text{NH}_4^+$ -Form wurden durch Kalzinieren bei  $550\text{ }^\circ\text{C}$  ( $5\text{ K min}^{-1}$ , 5 h) in die Protonform umgewandelt.

### 5.3.2 Mikroporöser Zeolith LTA-Na und LTA-Ca

Die Synthese wurde entsprechend der Vorschrift von Ryoo *et al.* durchgeführt.<sup>[48a]</sup> Es wurden zwei Lösungen angesetzt. Die 1. Lösung enthielt  $10.530\text{ g Na}_2\text{O}_3\text{Si}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ( $37.05\text{ mmol}$ ),  $4.306\text{ g NaOH}$  ( $107.66\text{ mmol}$ ) und  $88.888\text{ g VE-Wasser}$  ( $4.934\text{ mol}$ ). Für Lösung 2 wurden  $4.746\text{ g AlNaO}_2$  ( $57.90\text{ mmol}$ ) in  $44.444\text{ g VE-Wasser}$  ( $2.467\text{ mol}$ ) gelöst. Anschließend wurden beide Lösungen in ein Nalgene-Fläschchen überführt und für 5 min von Hand kräftig geschüttelt. Danach wurde das Gemisch für 4 h bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde der weiße Feststoff abfiltriert und mit VE-Wasser gewaschen, bis der pH-Wert des Waschwassers neutral war. Dann wurde der Feststoff über Nacht bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet. Abschließend wurde das Pulver für 3 h bei  $550\text{ }^\circ\text{C}$  kalziniert ( $1\text{ K min}^{-1}$ ). Es wurden  $4.45\text{ g LTA-Na}$  erhalten. LTA-Ca wurde durch Ionenaustausch von LTA-Na mit  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung erhalten. Dafür wurden  $1.5\text{ g Zeolith}$  mit  $200\text{ ml } 1\text{ M Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -Lösung für 3 h bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert und bei  $90\text{ }^\circ\text{C}$  über Nacht getrocknet. Dieser Vorgang wurde insgesamt dreimal durchgeführt.

### 5.3.3 Hierarchischer Zeolith LTA-Ca-meso

Die Synthese wurde ebenfalls entsprechend der Vorschrift von Ryoo *et al.* durchgeführt.<sup>[48a]</sup> Es wurden, wie in Abschnitt 5.3.2 ausführlich beschrieben, zwei Lösungen angesetzt. Anschließend wurden beide Lösungen in ein Nalgene-Fläschchen überführt und für 5 min von Hand kräftig geschüttelt. Dann wurden  $1.314\text{ g}$  Templatlösung (50 % n-Tetradecyldimethyl(3-trimethoxy-silylpropyl)-ammoniumchlorid in Methanol,  $1.49\text{ mmol}$  Templat) hinzugefügt. Danach wurde das Gemisch für 4 h bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde der weiße Feststoff abfiltriert und mit VE-Wasser gewaschen, bis der pH-Wert des Waschwassers neutral war. Dann wurde der Feststoff über Nacht bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet. Abschließend wurde das Pulver für 3 h bei  $550\text{ }^\circ\text{C}$  kalziniert ( $1\text{ K min}^{-1}$ ). Es wurden  $6.29\text{ g LTA-Na-meso}$  erhalten. LTA-Ca-meso wurde durch Ionenaustausch von LTA-Na-meso mit einer  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung erhalten. Dafür wurden  $1.5\text{ g Zeolith}$  mit  $200\text{ ml } 1\text{ M Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -Lösung für 3 h bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert und bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  über Nacht getrocknet. Dieser Vorgang wurde insgesamt dreimal durchgeführt.



## 6 Literaturverzeichnis

- [1] S. K. Henninger, S.-J. Ernst, L. Gordeeva, P. Bendix, D. Fröhlich, A. D. Grekova, L. Bonaccorsi, Y. Aristov, J. Jaenchen, *Renewable Energy* **2017**, *110*, 59-68.
- [2] Bundesministerium für Wirtschaft u. Energie, Energiedaten: Gesamtausgabe, **2016**.
- [3] International Energy Agency, World Energy Outlook 2015, **2015**.
- [4] E. B. Miller, *Refrig. Eng.* **1929**, *17*, 103-108.
- [5] S. G. Wang, R. Z. Wang, X. R. Li, *Renewable Energy* **2005**, *30*, 1425-1441.
- [6] <https://fahrenheit.cool/einsatzbereiche/solare-kuehlung/> (abgerufen am 09.03.2019)
- [7] P. Maier-Laxhuber, R. Schmidt, A. Becky, R. Wörz, *KI Luft- und Kältetechnik* **2002**, *8*, 368-370.
- [8] R. E. Critoph, Y. Zhong, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part E: Journal of Process Mechanical Engineering* **2005**, *219*, 285-300.
- [9] Y. I. Aristov, *Applied Thermal Engineering* **2013**, *50*, 1610-1618.
- [10] J. K. Kiplagat, R. Z. Wang, T. X. Li, R. G. Oliveira, *International Journal of Air-Conditioning and Refrigeration* **2012**, *20*.
- [11] L. Bonaccorsi, E. Proverbio, A. Freni, G. Restuccia, *Journal of Chemical Engineering of Japan* **2007**, *40*, 1307-1312.
- [12] a) A. Li, K. Thu, A. B. Ismail, M. W. Shahzad, K. C. Ng, *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2016**, *92*, 149-157; b) P. B. Bendix, S. K. Henninger, H.-M. Henning, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2016**, *55*, 4942-4947.
- [13] S. K. Henninger, F. P. Schmidt, H. M. Henning, *Applied Thermal Engineering* **2010**, *30*, 1692-1702.
- [14] M. Fischer, *Phys Chem Chem Phys* **2016**, *18*, 15738-15750.
- [15] M. F. de Lange, K. J. Verouden, T. J. Vlugt, J. Gascon, F. Kapteijn, *Chem Rev* **2015**, *115*, 12205-12250.
- [16] Y. Aristov, *Applied Thermal Engineering* **2014**, *72*, 166-175.
- [17] F. Jeremias, A. Khutia, S. K. Henninger, C. Janiak, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10148-10151.
- [18] R. E. Critoph, *International Journal of Refrigeration* **2012**, *35*, 490-493.
- [19] a) G. Hulse, *Refrig. Eng.* **1929**, *17*, 41-54; b) E. Miller, *Am. Soc. Refrig. Eng.* **1929**, *17*, 103-108.
- [20] R. Plank, J. Kuprianoff, *Die Kleinkältemaschine*, Springer-Verlag, New York, **1948**.
- [21] D. I. Tchernev, in *Natural zeolite: occurrence, properties and use* (Eds.: L. B. Sand, F. A. Mumpton), Pergamon Press, Oxford, **1978**, pp. 479-485.
- [22] F. Meunier, B. Mischler, in *Sun II: proceedings of the international solar energy society, Vol. 1* (Eds.: K. W. Boer, B. H. Glemn), Pergamon Press, Oxford, **1979**, pp. 676-680.
- [23] F. Meunier, *Applied Thermal Engineering* **2013**, *61*, 830-836.
- [24] "Mitsubishi Plastics launches a compact adsorption chiller with the highest cooling capacity per volume in the world", **2012**, <https://www.m-chemical.co.jp/en/news/mpi/201203140474.html> (abgerufen am 18.03.2019).
- [25] L. W. Wang, R. Z. Wang, R. G. Oliveira, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2009**, *13*, 518-534.
- [26] Y. Zhong, R. E. Critoph, R. N. Thorpe, Z. Tamainot-Telto, Y. I. Aristov, *Applied Thermal Engineering* **2007**, *27*, 2455-2462.

- [27] Y. Kato, Y. Sasaki, Y. Yoshizawa, *Energy* **2005**, *30*, 2144-2155.
- [28] a) J. H. Han, K.-H. Lee, *Applied Thermal Engineering* **2001**, *21*, 453-463; b) C. Ho Lee, S. Ho Park, S. Hoon Choi, Y. Seok Kim, S. H. Kim, *Chemical Engineering Science* **2005**, *60*, 1401-1409.
- [29] L. Pino, Y. Aristov, G. Cacciola, G. Restuccia, *Adsorption* **1996**, *3*, 33-40.
- [30] J. Jänchen, K. Schumann, E. Thrun, A. Brandt, B. Unger, U. Hellwig, *International Journal of Low-Carbon Technologies* **2012**, *7*, 275-279.
- [31] A. Freni, A. Frazzica, B. Dawoud, S. Chmielewski, L. Calabrese, L. Bonaccorsi, *Applied Thermal Engineering* **2013**, *50*, 1658-1663.
- [32] A. Freni, L. Bonaccorsi, L. Calabrese, A. Capri, A. Frazzica, A. Sapienza, *Applied Thermal Engineering* **2015**, *82*, 1-7.
- [33] M. Li, R. Z. Wang, *Renewable Energy* **2003**, *28*, 613-622.
- [34] R. Z. Wang, J. Y. Wu, Y. X. Xu, Y. Teng, W. Shi, *Applied Thermal Engineering* **1998**, *18*, 13-23.
- [35] L. L. Vasiliev, *Applied Thermal Engineering* **2005**, *25*, 1-19.
- [36] Y. I. Aristov, *Applied Thermal Engineering* **2012**, *42*, 18-24.
- [37] F. Schwochow, L. Puppe, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 659-667.
- [38] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **2004**.
- [39] a) S. M. Csicsery, *Zeolites* **1985**, *4*, 202-213; b) J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1735.
- [40] J. Hagen, *Technische Katalyse*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [41] C. Baerlocher, L. B. McCusker, Database of Zeolite Structures, <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [42] a) J. B. Higgins, R. B. LaPierre, J. L. Schlenker, A. C. Rohrman, J. D. Wood, G. T. Kerr, W. J. Rohrbaugh, *Zeolites* **1988**, *8*, 446-452; b) G. H. Kuehl, H. K. C. Timken, *Microporous and Mesoporous Materials* **2000**, *35-36*, 521-532; c) H. Müller, G. Harvey, R. Prins, *Microporous and Mesoporous Materials* **2000**, *34*, 135-147.
- [43] A. Deer, R. Howie, W. S. Wise, J. Zussman, *Rock-forming minerals. Volume 4B: Framework silicates: silica minerals, feldspathoids and the zeolites Vol. 4B*, Geological Society Publishing House, Bath, **2004**.
- [44] J. Pérez-Ramírez, *Nature chemistry* **2012**, *4*, 250-251.
- [45] D. P. Serrano, J. M. Escola, P. Pizarro, *Chemical Society reviews* **2013**, *42*, 4004-4035.
- [46] M. Thommes, S. Mitchell, J. Pérez-Ramírez, *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 18816-18823.
- [47] T. H. Herzog, J. Jänchen, E. M. Kontogeorgopoulos, W. Lutz, *Energy Procedia* **2014**, *48*, 380-383.
- [48] a) K. Cho, H. S. Cho, L.-C. de Ménorval, R. Ryoo, *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 5664-5673; b) J. C. Groen, J. A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 2121.
- [49] L. Bonaccorsi, P. Bruzzaniti, L. Calabrese, E. Proverbio, *Microporous and Mesoporous Materials* **2016**, *234*, 113-119.
- [50] J. Jänchen, D. Ackermann, H. Stach, W. Brösicke, *Solar Energy* **2004**, *76*, 339-344.
- [51] J. Bauer, T. Selvam, J. Ofili, E. Che, R. Herrmann, W. Schwieger, in *From Zeolites to Porous MOF Materials - The 40th Anniversary of International Zeolite Conference, Proceedings of the 15th International Zeolite Conference*, **2007**, 837-844.
- [52] S. Askari, R. Halladj, M. Sohrabi, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2012**, *32*, 83-93.
- [53] J. Kornatowski, *Comptes Rendus Chimie* **2005**, *8*, 561-568.
- [54] J. Bauer, R. Herrmann, W. Mittelbach, W. Schwieger, *International Journal of Energy Research* **2009**, *33*, 1233-1249.
- [55] S. Shimooka, K. Oshima, H. Hidaka, T. Takewaki, H. Kakiuchi, A. Kodama, M. Kubota, H. Matsuda, *Journal of Chemical Engineering of Japan* **2007**, *40*, 1330-1334.
- [56] S. Askari, A. Bashardoust Siahmard, R. Halladj, S. Miar Alipour, *Powder Technology* **2016**, *301*, 268-287.
- [57] E.-P. Ng, S. Mintova, *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *114*, 1-26.
- [58] a) Y. I. Aristov, M. M. Tokarev, A. Freni, I. S. Glaznev, G. Restuccia, *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, *96*, 65-71; b) M. Ito, F. Watanabe, M. Hasatani, *Heat Transfer - Japanese Research* **1996**, *25*, 420-433.

- [59] B. Dawoud, Y. Aristov, *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2003**, *46*, 273-281.
- [60] L. G. Gordeeva, Y. I. Aristov, *International Journal of Low-Carbon Technologies* **2012**, *7*, 288-302.
- [61] Y. I. Aristov, M. M. Tokarev, G. Cacciola, G. Restuccia, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1996**, *59*, 325-333.
- [62] G. Férey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surblé, J. Dutour, I. Margiolaki, *Angewandte Chemie* **2004**, *116*, 6456-6461.
- [63] P. Horcajada, S. Surble, C. Serre, D. Y. Hong, Y. K. Seo, J. S. Chang, J. M. Greneche, I. Margiolaki, G. Férey, *Chem Commun (Camb)* **2007**, 2820-2822.
- [64] C. Volkringer, D. Popov, T. Loiseau, G. r. Férey, M. Burghammer, C. Riekel, M. Haouas, F. Taulelle, *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 5695-5697.
- [65] P. Kùsgens, M. Rose, I. Senkovska, H. Fröde, A. Henschel, S. Siegle, S. Kaskel, *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, *120*, 325-330.
- [66] E. Alvarez, N. Guillou, C. Martineau, B. Bueken, B. Van de Voorde, C. Le Guillouzer, P. Fabry, F. Nouar, F. Taulelle, D. de Vos, J. S. Chang, K. H. Cho, N. Ramsahye, T. Devic, M. Daturi, G. Maurin, C. Serre, *Angewandte Chemie* **2015**, *54*, 3664-3668.
- [67] F. Jeremias, D. Fröhlich, C. Janiak, S. K. Henninger, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 24073-24082.
- [68] H. Reinsch, M. A. van der Veen, B. Gil, B. Marszalek, T. Verbiest, D. de Vos, N. Stock, *Chemistry of Materials* **2012**, *25*, 17-26.
- [69] D. Fröhlich, S. K. Henninger, C. Janiak, *Dalton Trans* **2014**, *43*, 15300-15304.
- [70] S. Kaskel, *Chemie Ingenieur Technik* **2010**, *82*, 1019-1023.
- [71] D. Fröhlich, E. Pantatosaki, P. D. Kolokathis, K. Markey, H. Reinsch, M. Baumgartner, M. A. van der Veen, D. E. De Vos, N. Stock, G. K. Papadopoulos, S. K. Henninger, C. Janiak, *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, *4*, 11859-11869.
- [72] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure and Applied Chemistry* **2015**, *87*.
- [73] J. Rathouský, M. Thommes, in *From Zeolites to Porous MOF Materials - The 40th Anniversary of International Zeolite Conference, Proceedings of the 15th International Zeolite Conference*, **2007**, pp. 1042-1047.
- [74] D. H. Olson, W. O. Haag, W. S. Borghard, *Microporous and Mesoporous Materials* **2000**, *35-36*, 435-446.
- [75] H. Koller, R. F. Lobo, S. L. Burkett, M. E. Davis, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12588-12596.
- [76] a) N. Y. Chen, *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 60-64; b) A. Jentys, G. Warecka, M. Derewinski, J. A. Lercher, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 4837-4843.
- [77] a) B. Hunger, O. Klepel, C. Kirschhock, M. Heuchel, H. Toufar, H. Fuess, *Langmuir* **1999**, *15*, 5937-5941; b) S. Yang, A. Navrotsky, *Microporous and Mesoporous Materials* **2000**, *37*, 175-186.
- [78] H. Stach, J. Mugele, J. Jänchen, E. Weiler, *Adsorption* **2005**, *11*, 393-404.
- [79] P. N. Joshi, T. H. Kim, K. I. Kim, V. P. Shiralkar, *Adsorption* **2001**, *7*, 279-289.
- [80] J. Stelzer, M. Paulus, M. Hunger, J. Weitkamp, *Microporous and Mesoporous Materials* **1998**, *22*, 1-8.
- [81] M. D. Foster, I. Rivin, M. M. J. Treacy, O. Delgado Friedrichs, *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, *90*, 32-38.
- [82] M.-C. Silaghi, C. Chizallet, P. Raybaud, *Microporous and Mesoporous Materials* **2014**, *191*, 82-96.
- [83] O. Larlus, V. Valtchev, L. Delmotte, H. Kessler, *Studies in Surface Science and Catalysis* **2004**, *154*, 725-730.
- [84] M. Niwa, N. Katada, *Catalysis Surveys from Japan* **1997**, *1*, 215-226.
- [85] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **1976**, *A32*, 751.
- [86] P. A. Jacobs, E. M. Flanigen, J. C. Jansen, H. v. Bekkum, *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Elsevier Science, **2001**.
- [87] L. T. Zhuravlev, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2000**, *173*, 1-38.
- [88] K. Möller, T. Bein, *Chemical Society reviews* **2013**, *42*, 3689-3707.

- [89] M. Choi, H. S. Cho, R. Srivastava, C. Venkatesan, D. H. Choi, R. Ryoo, *Nature Materials* **2006**, 5, 718-723.
- [90] A. G. Machoke, A. M. Beltran, A. Inayat, B. Winter, T. Weissenberger, N. Kruse, R. Guttel, E. Spiecker, W. Schwieger, *Advanced Materials* **2015**, 27, 1066-1070.

## 7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Energieverbrauch nach Anwendungsbereichen in Deutschland 2016 <sup>[2]</sup> (links) und Ursachen des weltweiten Wachstums der Elektrizitätsnachfrage <sup>[3]</sup> (rechts).....	1
Abbildung 2-1: Bildliche Darstellung der Adsorptions- und Desorptionsphase in einem Adsorber. <sup>[17]</sup> .....	6
Abbildung 2-2: Wasseradsorptionsisothermen eines hydrophilen Zeoliths, eines mesoporösen Silikagels und eines optimierten Adsorbens. ....	8
Abbildung 2-3: Zusammensetzung der Zeolithtypen LTA und FAU aus sekundären Baueinheiten. <sup>[37]</sup> .....	12
Abbildung 2-4: Strukturaufbau des Zeolith ZSM-5 vom Typ MFI. <sup>[37]</sup> .....	14
Abbildung 2-5: Strukturaufbau des Zeolith X und Y vom Typ FAU. <sup>[37]</sup> .....	14
Abbildung 2-6: Strukturaufbau des Zeolith A vom Typ LTA. <sup>[37]</sup> .....	15
Abbildung 2-7: Porensystem des Strukturtyps BEA. <sup>[42]</sup> .....	15
Abbildung 2-8: Porensystem des Strukturtyps MOR. <sup>[42]</sup> .....	16
Abbildung 2-9: Einbringen von Mesoporen in einen mikroporösen Zeolith. <sup>[48]</sup> .....	17
Abbildung 2-9: Verbindung der Organosilane mit den Silanolgruppen auf der Zeolithoberfläche. <sup>[49]</sup> .....	18
Abbildung 2-10: Die metallorganischen Gerüstverbindungen MIL-100(Al), Aluminiumfumarat und CAU-10-H. <sup>[1]</sup> .....	21
Abbildung 2-11: Adsorption von Wasser an einem mikroporösen, hydrophilen Zeolith und einem mesoporösen Silikagel. <sup>[57]</sup> .....	24
Abbildung 2-12: Klassifizierung der Wasseradsorptionsisothermen nach der IUPAC. <sup>[57]</sup> .....	25
Abbildung 3-1: Darstellung der räumlichen Struktur von Zeolith MFI mit eingefärbten T-Atomen zur Bestimmung der zugänglichen T-Atome (links) und der Kanäle in der Struktur von MFI (rechts), Strukturmodelle zugänglich über die Daten der IZA-SC. <sup>[42]</sup> 30	30
Abbildung 3-2: Wassersorptionsisothermen bei 25 °C (links) und Stickstoffsorptionsisothermen bei -196 °C (rechts) der untersuchten Zeolithe vom Typ Faujasit. ....	33
Abbildung 3-3: Wassersorptionsisothermen bei 25 °C (links) und Stickstoffsorptionsisothermen bei -196 °C (rechts) der untersuchten Zeolithe vom Typ MFI. ....	35
Abbildung 3-4: Wassersorptionsisothermen bei 25 °C (links) und Stickstoffsorptionsisothermen bei -196 °C (rechts) der untersuchten Zeolithe vom Typ Mordenit. ....	37
Abbildung 3-5: Wassersorptionsisothermen bei 25 °C (links) und Stickstoffsorptionsisothermen bei -196 °C (rechts) der untersuchten Zeolithe vom Typ Beta. ....	38
Abbildung 3-6: Wassersorptionsisothermen bei 25 °C der untersuchten Zeolithe vom Typ LTA. ....	39
Abbildung 3-7: Unterschiede im Porenfüllungsgrad bei $p/p_0 = 0.1$ für Zeolithe unterschiedlicher Si/Al-Verhältnisse des Typs MFI (links) und FAU (rechts).....	40
Abbildung 3-8: Unterschiede im Porenfüllungsgrad bei $p/p_0 = 0.1$ für Zeolithe unterschiedlicher Si/Al-Verhältnisse des Typs BEA (links) und MOR (rechts). ....	41
Abbildung 3-9: Unterschiede im Porenfüllungsgrad bei $p/p_0 = 0.1$ (links) und $p/p_0 = 0.95$ (rechts) für Zeolithe unterschiedlicher Gerüsttypen mit einem ähnlichen Si/Al-Verhältnis von ca. 15 und theoretischer Al-Dichte 0.6 – 1.0.....	43
Abbildung 3-10: Unterschiede im Porenfüllungsgrad bei $p/p_0 = 0.1$ für Zeolithe unterschiedlicher Si/Al-Verhältnisse der Gerüsttypen MFI, FAU, BEA, MOR und LTA.....	44

Abbildung 3-11:	Unterschiede im Porenfüllungsgrad bei $p/p_0 = 0.95$ für Zeolithe unterschiedlicher Si/Al-Verhältnisse des Typs MFI (links) und FAU (rechts).....	45
Abbildung 3-12:	Unterschiede im Porenfüllungsgrad bei $p/p_0 = 0.95$ für Zeolithe unterschiedlicher Si/Al-Verhältnisse des Typs MOR (links), BEA (Mitte) und LTA (rechts).....	46
Abbildung 3-13:	Unterschiede im Porenfüllungsgrad bei $p/p_0 = 0.95$ für Zeolithe unterschiedlicher Si/Al-Verhältnisse der Typen MFI, FAU, MOR, BEA und LTA.....	47
Abbildung 3-14:	Anteilige Porenfüllung bei den Relativdrücken $p/p_0 = 0.1$ und $p/p_0 = 0.95$ der Zeolithe MFI (links) und FAU (rechts). 48	
Abbildung 3-15:	Anteilige Porenfüllung bei den Relativdrücken $p/p_0 = 0.1$ und $p/p_0 = 0.95$ der Zeolithe BEA (links) und MOR (rechts). 48	
Abbildung 3-16:	Wassersorptionsisothermen bei 25 °C (links) und Stickstoffsorptionsisothermen bei -196 °C (rechts) der Zeolithe FAU1-Li und FAU1-Na zur Veranschaulichung des Einflusses des Gegenions. ....	51
Abbildung 3-17:	Wassersorptionsisothermen bei 25 °C (links) und Stickstoffsorptionsisothermen bei -196 °C (rechts) der Zeolithe FAU3-Na, FAU3-NH4 und FAU3 zur Veranschaulichung des Einflusses des Gegenions. ....	52
Abbildung 3-18:	Wassersorptionsisothermen bei 25 °C (links) und Stickstoffsorptionsisothermen bei -196 °C (rechts) der Zeolithe MFI11 und MFI19 zur Veranschaulichung des Einflusses der Herstellungsart. ....	54
Abbildung 3-19:	Wassersorptionsisothermen bei 25 °C (links) und Stickstoffsorptionsisothermen bei -196 °C (rechts) der untersuchten Zeolithe vom Typ LTA.....	56
Abbildung 3-20:	Wassersorptionsisothermen bei 25 °C der untersuchten mikro-/makroporösen Zeolithe vom Typ MFI. 56	
Abbildung 3-21:	Wassersorptionsisothermen ( $p/p_0 = 0.1 - 0.3$ , 25 °C) der Zeolithe FAU3, FAU6, FAU38 und der entsprechenden bei 800 °C kalzierten Proben (links) und Wassersorptionsisothermen bei 25 °C der Zeolithe FAU6 und FAU6Ofen800 (rechts).....	57
Abbildung 3-22:	Wassersorptionsisothermen ( $p/p_0 = 0.1 - 0.3$ , 25 °C) der Zeolithe MFI11, MFI91 und der entsprechenden bei 800 °C kalzierten Proben. ....	59
Abbildung 3-23:	Unterschiede im Porenfüllungsgrad bei $p/p_0 = 0.1$ in Abhängigkeit der Aluminiumdichte (links) und in Abhängigkeit des Si/Al-Verhältnisses (rechts) der Zeolithe mit einem ähnlichen Si/Al-Verhältnis von ca. 15 bzw. theoretischer Al-Dichte 0.6 – 1.0. 61	
Abbildung A-1:	Diagramm der Temperaturprogrammierten Desorption von Ammoniak der Proben MOR13, FAU13, MFI11 und BEA13. 83	
Abbildung A-2:	Diagramm der Temperaturprogrammierten Desorption von Ammoniak der Proben FAU3, FAU13, FAU23 und FAU38. 84	
Abbildung A-3:	Diagramm der Temperaturprogrammierten Desorption von Ammoniak der Proben FAU3, FAU13, FAU23 und FAU38. 84	
Abbildung A-4:	Röntgendiffraktogramm der Probe LTA-Ca-meso. ....	85

## 8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Einige kommerziell erhältliche Zeolithtypen und ihre typischen Eigenschaften. <sup>[37]</sup> .....	12
Tabelle 2: Werte für die zugängliche Oberfläche $A_{\text{zugängl.}}$ <sup>[81]</sup> und die zugänglichen T-Atome, sowie die daraus berechnete Aluminiumdichte für ein Si/Al-Verhältnis von 1 für die Strukturtypen BEA, FAU, LTA, MFI und MOR.....	31
Tabelle 3: Struktureigenschaften der untersuchten FAU-Zeolithe, <sup>a</sup> ICP-OES Analytik, <sup>b</sup> $p/p_0 = 0.05 - 0.2$ , <sup>c</sup> $p/p_0 = 0.95$ , <sup>d</sup> t-plot Methode $p/p_0 = 0.2-0.4$ .....	33
Tabelle 4: Struktureigenschaften der untersuchten MFI-Zeolithe, <sup>a</sup> ICP-OES Analytik, <sup>b</sup> $p/p_0 = 0.05 - 0.2$ , <sup>c</sup> $p/p_0 = 0.95$ , <sup>d</sup> t-plot Methode $p/p_0 = 0.2-0.4$ .....	34
Tabelle 5: Struktureigenschaften der untersuchten MOR-Zeolithe, <sup>a</sup> ICP-OES Analytik, <sup>b</sup> $p/p_0 = 0.05 - 0.2$ , <sup>c</sup> $p/p_0 = 0.95$ , <sup>d</sup> t-plot Methode $p/p_0 = 0.2-0.4$ .....	36
Tabelle 6: Struktureigenschaften der untersuchten BEA-Zeolithe, <sup>a</sup> ICP-OES Analytik, <sup>b</sup> $p/p_0 = 0.05 - 0.2$ , <sup>c</sup> $p/p_0 = 0.95$ , <sup>d</sup> t-plot Methode $p/p_0 = 0.2-0.4$ .....	37
Tabelle 7: Struktureigenschaften der untersuchten LTA-Zeolithe, <sup>a</sup> ICP-OES Analytik, <sup>b</sup> $p/p_0 = 0.05 - 0.2$ , <sup>c</sup> $p/p_0 = 0.95$ , <sup>d</sup> t-plot Methode $p/p_0 = 0.2-0.4$ .....	39
Tabelle 8: Struktureigenschaften einiger Zeolithproben mit einem Si/Al von ca. 15, <sup>a</sup> ICP-OES Analytik, <sup>b</sup> $p/p_0 = 0.05 - 0.2$ , <sup>c</sup> $p/p_0 = 0.95$ , <sup>d</sup> t-plot Methode $p/p_0 = 0.2-0.4$ .....	43
Tabelle 9: Beladungsänderung $\Delta V_{\text{ads}}$ einiger Zeolithe mit unterschiedlichem Si/Al-Verhältnis, $\Delta V_{\text{ads}} = V_{\text{ads}}@STP (p/p_0 = 0.3) - V_{\text{ads}}@STP (p/p_0 = 0.1)$ .....	50
Tabelle 10: Beladungsänderung $\Delta V_{\text{ads}}$ und Porenfüllungsgrade bei $p/p_0 = 0.1$ und $0.95$ einiger Zeolithe zur Veranschaulichung des Einflusses des Gegenions in der Struktur.....	51
Tabelle 11: Struktureigenschaften von MFI11 und MFI19, <sup>a</sup> ICP-OES Analytik, <sup>b</sup> $p/p_0 = 0.05 - 0.2$ , <sup>c</sup> $p/p_0 = 0.95$ , <sup>d</sup> t-plot Methode $p/p_0 = 0.2-0.4$ , <sup>e</sup> NLDFT-Modell $N_2$ auf Silica, <sup>f</sup> Beladungsänderung in der Wassersorption zwischen $p/p_0 = 0.1$ und $0.3$ .....	53
Tabelle 12: Struktureigenschaften von LTA-Ca und LTA-Ca-meso, <sup>a</sup> ICP-OES Analytik, <sup>b</sup> $p/p_0 = 0.05 - 0.2$ , <sup>c</sup> $p/p_0 = 0.95$ , <sup>d</sup> t-plot Methode $p/p_0 = 0.2-0.4$ , <sup>e</sup> NLDFT-Modell $N_2$ auf Silica.....	55
Tabelle 13: Struktureigenschaften von FAU3, FAU6, FAU38 und der entsprechenden bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ kalzinierten Proben, <sup>a</sup> ICP-OES Analytik, <sup>b</sup> $p/p_0 = 0.05 - 0.2$ , <sup>c</sup> $p/p_0 = 0.95$ , <sup>d</sup> t-plot Methode $p/p_0 = 0.2-0.4$ , <sup>e</sup> Beladungsänderung in der Wassersorption zwischen $p/p_0 = 0.1$ und $0.3$ .....	58
Tabelle 14: Struktureigenschaften von MFI11, MFI91 und der entsprechenden bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ kalzinierten Proben, <sup>a</sup> ICP-OES Analytik, <sup>b</sup> $p/p_0 = 0.05 - 0.2$ , <sup>c</sup> $p/p_0 = 0.95$ , <sup>d</sup> t-plot Methode $p/p_0 = 0.2-0.4$ , <sup>e</sup> Beladungsänderung in der Wassersorption zwischen $p/p_0 = 0.1$ und $0.3$ .....	60
Tabelle 15: Struktureigenschaften von MFI11, MFI91 und der entsprechenden bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ kalzinierten Proben, <sup>a</sup> ICP-OES Analytik, <sup>b</sup> $p/p_0 = 0.05 - 0.2$ , <sup>c</sup> $p/p_0 = 0.95$ , <sup>d</sup> t-plot Methode $p/p_0 = 0.2-0.4$ , <sup>e</sup> Beladungsänderung in der Wassersorption zwischen $p/p_0 = 0.1$ und $0.3$ .....	60
Tabelle 16: Auflistung der kommerziellen Zeolithe.....	69
Tabelle 17: Auflistung der verwendeten kommerziellen Chemikalien in der Synthese.....	70



## A ANHANG

### A.1 Analysedaten

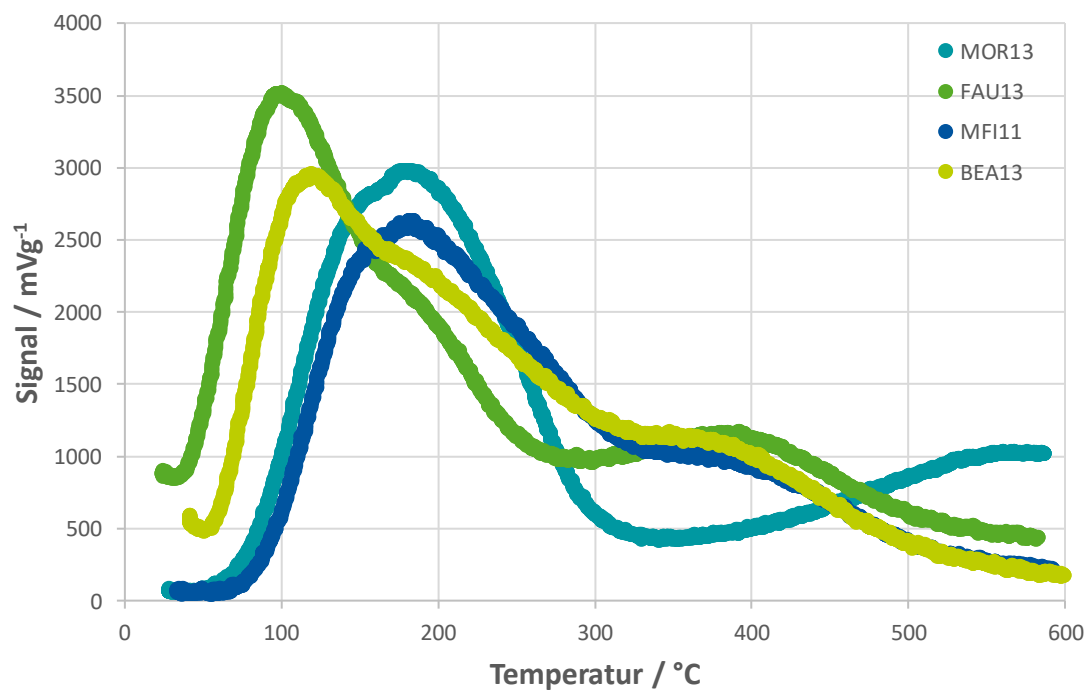


Abbildung A-1: Diagramm der Temperaturprogrammierten Desorption von Ammoniak der Proben MOR13, FAU13, MFI11 und BEA13.

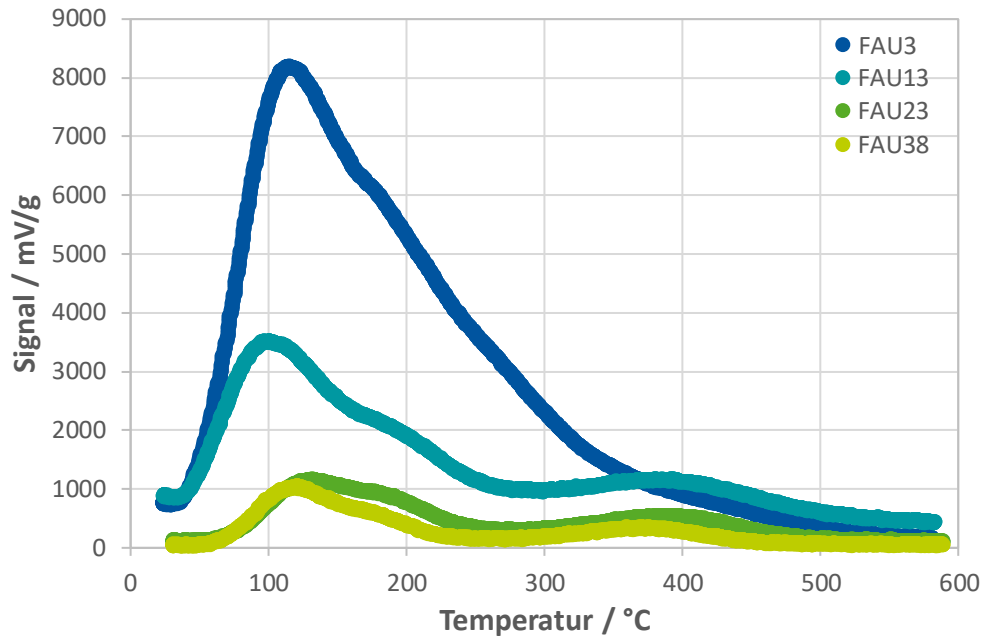


Abbildung A-2: Diagramm der Temperaturprogrammierten Desorption von Ammoniak der Proben FAU3, FAU13, FAU23 und FAU38.

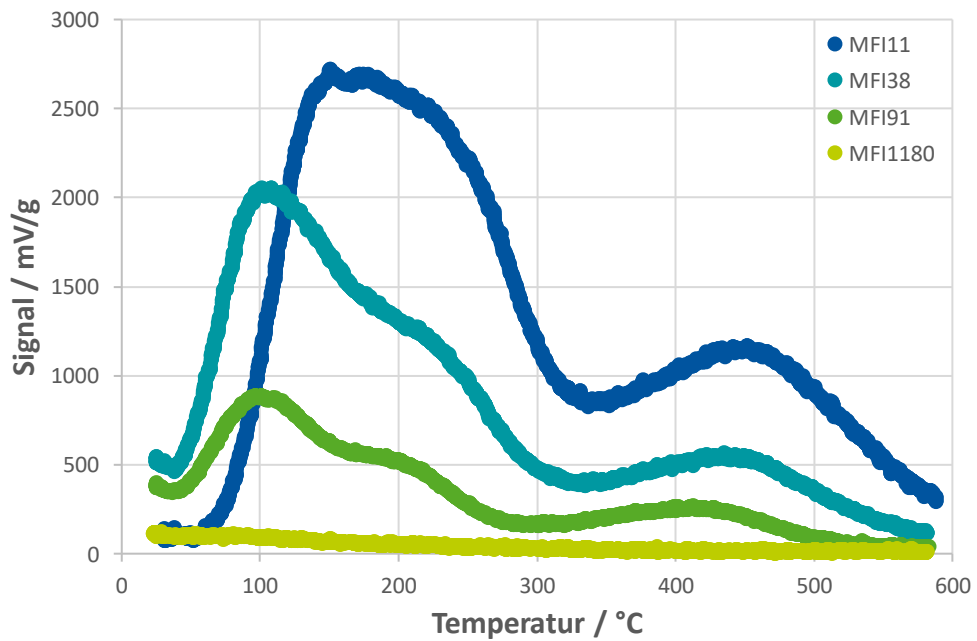
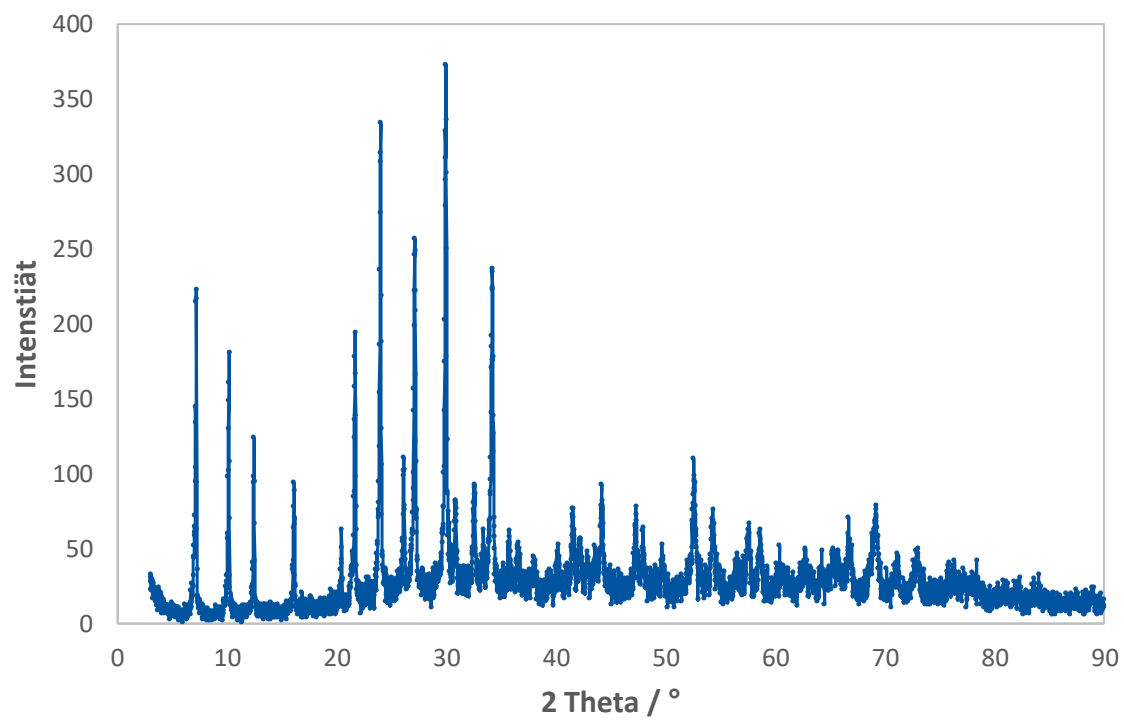


Abbildung A-3: Diagramm der Temperaturprogrammierten Desorption von Ammoniak der Proben FAU3, FAU13, FAU23 und FAU38.



**Abbildung A-4: Röntgendiffraktogramm der Probe LTA-Ca-meso.**