

Experimentelle und modellgestützte Charakterisierung von Adsorptionswärmeübertragern

vorgelegt von
Dipl.-Ing.
Ursula Wittstadt
geb. in Leonberg

von der Fakultät III – Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktorin der Ingenieurwissenschaften
- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Harald Kruggel-Emden

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Felix Ziegler

Gutachter: Dr. rer. nat. Ferdinand Schmidt

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 30. Mai 2018

Berlin 2018

„Alles Wissen und alles Vermehren unseres Wissens endet nicht mit einem Schlusspunkt, sondern mit einem Fragezeichen.“

Hermann Hesse (1877 – 1962)

Vorwort

Über einen Zeitraum von 10 Jahren habe ich mich nun mit der Entwicklung von Adsorptionswärmeübertragern beschäftigt. In dieser Zeit sind mehrere Produkte thermischer Adsorptionswärmepumpen- und Kältemaschinen mit Wasser als Arbeitsmittel in Deutschland auf den Markt gekommen oder befinden sich gerade in der Markteinführung (z. B. Gas-Zeolithheizgeräte der Firmen Vaillant GmbH & Co. KG und den Viessmann Werken GmbH & Co. KG sowie Adsorptionskältemaschinen der Firmen SorTech AG und Invensor GmbH).

In den Entwicklungsprojekten, die ich in dieser Zeit am Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE bearbeitet und geleitet habe, kam immer wieder die Frage auf: Können die Aussagen, die wir in Untersuchungen an beispielhaften, geometrisch einfachen Proben ableiten, auch auf die Vorgänge in einem geometrisch komplexen Adsorptionswärmeübertrager übertragen werden? Wie können daraus Empfehlungen abgeleitet werden, mit welchen Weiterentwicklungen (Änderungen an der Wärmeübertragergeometrie, den Eigenschaften des Adsorptionsmaterials oder der Beschichtungsmethode) die größten Verbesserungen erreicht werden?

So entstand parallel zu meiner Projektarbeit diese Arbeit, welche die Frage nach der Übertragbarkeit von Labormessungen auf die Entwicklung für die von der SorTech AG entwickelten SAPO-34-Schicht auf Lamellenwärmeübertragern untersucht und Verbesserungsmöglichkeiten an Adsorptionswärmeübertragern in thermisch angetriebenen Wärmepumpen und Kältemaschinen diskutiert.

Bedanken möchte ich mich bei:

- Prof. Dr. Felix Ziegler für die Bereitschaft, diese Arbeit zu betreuen. Durch seine offene Art und seine kritischen Fragen hat er sie bereichert.
- Dr. Ferdinand Schmidt für die Übernahme des Co-Referats. Ohne das von ihm initiierte Projekt „Thermisch angetriebene hoch-effiziente Kältemaschinen“ der Fraunhofer-Gesellschaft hätte ich diese Arbeit nicht durchführen können. Danke auch für die hilfreiche Kritik bei der Durchsicht dieser Arbeit.
- Der Abteilung TAS mit Prof. Dr. Hans-Martin Henning und Dr. Peter Schossig für das entgegengebrachte Vertrauen und die uneingeschränkte Unterstützung, wenn Freiräume für die Fertigstellung dieser Arbeit nötig waren.
- Der Gruppe Sorptionstechnologie-Komponenten mit Dr. Lena Schnabel für die kollegiale, fruchtbare Arbeitsatmosphäre.
- Dr. Gerrit Földner und Eric Laurenz, auf deren Vorarbeiten diese Arbeit aufbaut, für die inhaltlichen Diskussionen aller Art und ihre Hilfe bei den Tücken des Simulationsprogramms. Allen Kollegen und Kolleginnen der Abteilung TAS, die meine Arbeit über all diese Jahre mit inhaltlicher oder auch seelisch-moralischer Unterstützung begleitet haben.

- Den Studierenden Anna Jahnke, Marc Sosnowski, Kai Keller, Murad Özkulluk, Thorsten Müller, Heiko Steinkemper, Yudhi Lukito und Stefan Fischer für ihre Mitarbeit am Teststand und bei den Auswertungen.
- Der Fraunhofer-Gesellschaft für die Bereitstellung der Mittel im Projekt „WISA THOKA“, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.
- Der SorTech AG (heute: Fahrenheit GmbH) und insbesondere Dr. Ralph Herrmann für die Herstellung der untersuchten Wärmeübertrager. Ich freue mich, heute dort an der Entwicklung der neuen Generation der Kältemaschinen mitwirken zu können.
- Ein herzliches Dankeschön an Gerrit Földner, Felix Jeremias, Constanze Bongs und Jens Pfafferott fürs Korrekturlesen dieser Arbeit. Für das finale Lektorat möchte ich mich bei Peter Welk, Lektorat Freiburg bedanken, der so manchen „Babuschka-Satz“ entwirrt hat.
- Meiner Familie danke ich für den Rückhalt über all die Jahre, ohne die ich diese Arbeit niemals hätte abschließen können.

Kurzfassung

Adsorptionsprozesse können zur Wärme- oder Kälteerzeugung genutzt werden. Dafür kommen thermisch angetriebene Wärmepumpen oder Kältemaschinen zum Einsatz. Zentrale Komponenten dieser Anlagen sind Wärmeübertrager, die mit einem Adsorptionsmaterial befüllt oder beschichtet sind. Da Wärme – und Stofftransport in solchen Adsorptionswärmeübertragern stark gekoppelt sind, ist die gezielte Entwicklung dieser Bauteile aufwändig.

Ziel dieser Dissertation ist es, eine messtechnische Methode zur Charakterisierung von Adsorptionswärmeübertragern zu entwickeln. Mit dieser sollen Größen bestimmt werden, aus denen mit Hilfe von numerischen Methoden Empfehlungen für die Entwicklung verbesserter Adsorptionswärmeübertrager abgeleitet werden können.

Dafür wird ein Teststand entwickelt, in dem das Verhalten von Adsorptionswärmeübertragern während des Adsorptionsvorgangs zeitlich aufgelöst untersucht wird. Die Aufnahme des Adsorptivs (hier: Wasser) wird dabei mit einer Waage erfasst. Gleichzeitig wird die freigesetzte, über ein Wärmeträgerfluid abtransportierte Wärme bilanziert. Die in Rahmen dieser Arbeit untersuchten Prüflinge sind zwei baugleiche Lamellenwärmeübertrager, die mit unterschiedlichen Mengen des Zeolith verwandten Adsorptionsmaterials SAPO-34 beschichtet sind. Dieses ist unter partieller Auflösung der Aluminium-Lamellen des Wärmeübertragers direkt auf der Oberfläche aufgewachsen und bildet so eine dünne, kompakte Schicht. Die Adsorption wird durch einen Sprung des Dampfdrucks in der Messkammer initiiert und bei für die Anwendung typischen Temperaturen von 30 – 40 °C durchgeführt. Aus diesen Messungen kann mit Hilfe von Gleichgewichtsdaten des Stoffpaares SAPO-34/Wasser die auf dem Wärmeübertragern befindliche Trockenmasse des Adsorbens bestimmt werden. Die Reproduzierbarkeit der Messungen der Wasseraufnahme liegen deutlich unter der Unsicherheit der Wägung von ± 1 g Wasser. Ebenso kann eine mittlere spezifische Adsorptionenthalpie von 3250 kJ/kg bestimmt werden.

Anhand der experimentellen Ergebnisse wird ein numerisches Modell des Adsorptionswärmeübertragers auf Basis der Finiten-Elemente-Methode erstellt und validiert. Die Abbildung gelingt mit Einschränkungen, die insbesondere auf die Beschreibung der Sorptionsgleichgewichte und die Annahme einer konstanten Adsorptionenthalpie zurückzuführen sind. Für 35 °C gelingt die Beschreibung des Verhaltens gut.

Abschließend wird eine Methode vorgeschlagen, die eine Identifikation derjenigen Transportvorgänge ermöglicht, die den Adsorptionsprozess bestimmen. Die treibende Kraft für den Wärmetransport ist eine Temperaturdifferenz. Für den Stofftransport wird die treibende Kraft mit Hilfe des Zusammenhangs zwischen Temperatur einerseits und Druck und Beladung andererseits ebenfalls in Form einer Temperaturdifferenz dargestellt. Damit gelingt ein quantitativer Vergleich von Stoff- und Wärmetransportvorgängen. Mit der Identifizierung der den Adsorptionsvorgang bestimmenden Transportgröße, lassen sich Empfehlungen hinsichtlich der erfolgreichen Weiterentwicklung des untersuchten Adsorptionswärmeübertragers ableiten: Für die hier untersuchten Adsorptionswärmeübertrager bestimmt der Stofftransport im Adsorbens den Prozess, so dass eine Entwicklung hin zu Wärmeübertragern mit höheren Oberflächen und dünneren Schichten aussichtsreich erscheint.

Abstract

Adsorption processes can be used for the production of heat or cold. For this purpose, thermally driven heat pumps or chillers are used. Among the most important components are heat exchangers filled or coated with adsorption material. Heat and mass transfer are strongly coupled in these adsorption heat exchangers. Therefore, their development is a complex task.

This PhD thesis aims at the development of an experimental method to characterise adsorption heat exchangers. This characterisation allows for the identification of parameters from which numerical methods can be used to derive recommendations for the development of improved adsorption heat exchangers.

For this purpose, a test stand is being developed in which the behaviour of adsorption heat exchangers during the adsorption process is investigated in a time-resolved manner. The up-take of the adsorbent (here: water) is identified with a balance. At the same time, the heat released and removed via a heat transfer fluid is measured. The adsorption heat exchangers investigated in this study are two identical, fin-tube heat exchangers coated with different amounts of the zeolite-related adsorbent SAPO-34. This material is grown directly onto the heat exchanger surface under partial dissolution of the aluminium fins of the heat exchanger resulting in a thin, compact layer. The adsorption process is initiated by a jump in the vapour pressure inside the measuring chamber and is carried out at temperatures of 30 - 40 °C, which is a typical temperature range for the application. The dry mass of the adsorbent on the heat exchangers can be determined from these measurements with the aid of equilibrium data of the working pair SAPO-34/water. The reproducibility of the water adsorption measurements is significantly lower than the uncertainty of weighing (± 1 g water). An average specific adsorption enthalpy of 3250 kJ/kg can also be determined.

Based on the experimental results, a numerical model of the adsorption heat exchanger is developed using the method of finite elements. The model shows some limitations, which can be explained in particular with the description of the sorption equilibria and the assumption of a constant adsorption enthalpy. For an adsorption temperature of 35 °C, the model shows a good agreement with the experimental results.

Finally, a method is proposed to identify the transport processes that limit the adsorption process. The driving force for heat transfer is a temperature differences. For mass transfer, the driving force can be described in the form of a temperature difference as well: this is done by using the relationship between temperature, pressure, and loading. Thus, mass and heat transfer processes can be compared qualitatively. With the identification of the transport process that limits the adsorption process, recommendations can be derived regarding the most promising measures for further development: For the adsorption heat exchangers investigated here, the mass transport in the adsorbent determines the process. Therefore, a development towards heat exchangers with higher surfaces and thinner layers of adsorbent appears promising.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	v
Kurzfassung	vii
Abstract	i
Nomenklatur	v
1 Einleitung	1
1.1 Zielstellung der Arbeit	1
1.2 Methodik	3
1.3 Aufbau der Arbeit.....	5
2 Grundlagen und Stand der Wissenschaft	6
2.1 Adsorption: Stoff- und Wärmeübergang	6
2.1.1 Eigenschaften des Stoffpaars SAPO-34 / Wasser	7
2.1.2 Adsorptionsgleichgewicht	9
2.1.3 Isostere und beladungsabhängige Adsorptionseenthalpie.....	14
2.1.4 Wärme- und Stofftransport bei der Adsorption	18
2.2 Technische Umsetzung in Adsorptionswärmeübertragern	27
2.2.1 Bewertungsgrößen für Adsorptionswärmeübertrager	27
2.2.2 Experimentelle Charakterisierung der Kinetik der Wasseraufnahme	31
2.2.3 Adsorptionswärmeübertrager: Bauformen und deren Entwicklung	33
2.2.4 Modellierung von Adsorptionswärmeübertragern	37
3 Experimenteller Aufbau	42
3.1 Aufbau des Teststands	42
3.2 Messablauf für den Adsorptionsvorgang	44
3.2.1 Einstellen eines definierten Startzustands.....	46
3.2.2 Adsorption mit der Methode großer Drucksprünge (LPJ).....	46
3.2.3 Kriterium für das Erreichen der Endaufnahme	47
3.3 Bewertung der wichtigsten Messunsicherheiten	51
3.3.1 Unsicherheiten bei Messung der Wasseraufnahme	52
3.3.2 Reproduzierbarkeit der Messungen.....	53
3.4 Eigenschaften der charakterisierten Adsorptionswärmeübertrager	53
4 Ergebnisse der experimentellen Charakterisierung	57
4.1 Wasseraufnahme mit trockenem Adsorbens	57
4.1.1 Einfluss der Temperatur des Wärmeträgerfluids.....	58
4.1.2 Einfluss des Volumenstroms des Wärmeträgerfluids	60
4.2 Wasseraufnahme mit definierter Vorbeladung	65
4.3 Bestimmung der Adsorptionseenthalpie	73
4.4 Fazit: Experimentelle Charakterisierung	75

5	Modellierung des Adsorptionswärmeübertragers	76
5.1	Numerische Umsetzung des physikalischen Modells	76
5.1.1	Modell des Lamellenpakets (Sorptionsseite)	77
5.1.2	Modell der Rohrströmung (Wärmeträgerseite).....	79
5.1.3	Kopplung zwischen den Modellen „Lamellenpaket“ und „Rohrströmung“	81
5.2	Prüfung der Gitterunabhängigkeit	82
5.3	Sensitivitätsanalyse	84
5.3.1	Abschätzung der Streubreite unsicherer Parameter	84
5.3.2	Verwendete Abhängigkeiten zur Bewertung der Sensitivität	86
5.3.3	Parameteridentifikation	89
5.3.4	Modellgenauigkeit für die Kombination der identifizierten Parameter	93
5.4	Validierung des Modells an LPJ-Messungen mit Vorbeladung	95
5.4.1	Beschreibung der Gleichgewichtsbeladung	98
5.4.2	Gültigkeit des LDF-Parameters	98
5.5	Fazit: Modellierung von Adsorptionswärmeübertragern	102
6	Identifikation der den Adsorptionsprozess bestimmenden Transportprozesse	104
6.1	Methodischer Ansatz und Bewertungsgrößen.....	105
6.1.1	Temperaturdifferenzen beim Wärmetransport und deren Äquivalent für den Stofftransport	105
6.1.2	Wärme- und Stofftransportwiderstände	108
6.2	Anwendung der Methode auf die modellbasierte Auswertung der Experimente	110
6.3	Parameterstudie: Einfluss von konstruktiven Eigenschaften und Prozessbedingungen auf die Transportwiderstände	112
6.4	Fazit: Identifikation der Transportwiderstände	121
7	Zusammenfassung	123
7.1	Ergebnisse	123
7.2	Ausblick	127
A	Anhang.....	129
A.1	Details zu den verwendeten Sensoren.....	129
A.2	Unsicherheit des Waagensignals für die durchgeführten Messungen	130
A.3	Unsicherheit der Energiebilanz im Fluidkreis.....	136
A.4	Unsicherheit für die volumetrische Messung von Sorptionsgleichgewichten.....	137
A.4.1	Vorgehen bei der Messung und Angaben zur Messgenauigkeit.....	137
A.4.2	Unsicherheit bei der Bestimmung der Wasseraufnahme	139
A.5	Parametrisierung der Gleichgewichtsdaten für SAPO-34 / Wasser	140
A.6	Daten des Lamellen-Wärmeübertragers.....	141
A.7	Berechnung zu den Korrekturen des Massensignals	142
A.7.1	Berechnung des Auftriebs bei einer Druckänderung	142
A.7.2	Änderung des statischen Drucks während der Experimente	143
	Literaturverzeichnis.....	144

Nomenklatur

Abkürzungen	Bedeutung
AdWÜT	Adsorptionswärmeübertrager
COP	Coeffitient of Performance (engl. für Leistungszahl)
LDF	Linear Driving Force (engl. für lineare Triebkraft)
LPJ	Large Pressure Jump (engl. für großer Drucksprung)
LTJ	Large Temperature Jump (engl. für großer Temperatursprung)
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (engl. für Kernspinresonanzspektroskopie)
PST	Partial Support Transformation (engl. für partielle Trägertransformation)

Formelzeichen (lateinisch)	Einheit	Bedeutung
A	m^2/s	Temperaturleitfähigkeit
A	m	Abstand (der Lamellen)
A	J/kg	Adsorptionspotenzial
A_{xy}	m^2	Durchtrittsfläche für Stofftransport
B	m	Breite
C_p	$kJ/(kg \cdot K)$	spezifische Wärmekapazität
C_w	$kmol/m^3$	Wasserdampfkonzentration
C_p	kJ/K	Wärmekapazität
D	m	Durchmesser

D	m^2/s	Diffusionskoeffizient
H	m	Höhe
I		Anzahl der Rohre
K_f	-	Koeffizient der Freundlich-Isotherme
K_h	-	Koeffizient der Henry-Isotherme
K_l	-	Koeffizient der Langmuir-Isotherme
k_{LDF}	1/s	Proportionalitätskonstante des LDF-Ansatzes
l_{rohr}	m	Länge der Kernrohre
M	kg	Masse
m_f	1/Pa	Exponent der Freundlich-Isotherme
M	kg/kmol	molare Masse von Wasser
N	-	Anzahl der Lamellen
P	W	Leistung
P_v	W/m^3	volumenspezifische Leistungsdichte
P_{ade}	W/kg	auf die Trockenmasse bezogene Leistungsdichte
P	mbar	Druck
Q	J	Wärmemenge
R	m	Radius
S	m	Dicke einer Schicht / Abstand
S	$\text{J}/(\text{kg K})$	spezifische Entropie
T	s	Zeit
T	K bzw. °C	Temperatur
V	m^3	Volumen
W	m/s	Geschwindigkeit

W	m^3/kg	adsorbiertes Volumen pro Masse Adsorbens
X	m	kartesische Koordinate oder Länge in x-Richtung
X	g/g	spezifische Beladung
X_{mono}	g/g	Beladung einer Monolage
Y	M	kartesische Koordinate oder Länge in y-Richtung
Z	M	kartesische Koordinate oder Länge in z-Richtung

Formelzeichen (griechisch)	Einheit	Bedeutung
A	$\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$	Wärmeübergangskoeffizient
Γ		Tortuositätsfaktor
Γ	-	thermodynamischer Darken-Faktor
H	Pa s	dynamische Viskosität
Λ	$\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$	Wärmeleitfähigkeit
Λ	M	freie Weglänge
N	m^2/s	kinematische Viskosität
$v_{\text{ads},X50}$	$1/\text{s}$	Adsorptionsgeschwindigkeit (bez. t_{50})
Ξ	-	relative Beladung
P	kg/m^3	Dichte
T	S	Zeitkonstante
Ψ	m^3/m^3	Porosität
Y	-	Verhältnis, genutzt für Masse und Wärmekapazität

Indizes	Bedeutung
Ada	Adsorbat
Ade	Adsorbens
Adi	Adsorptiv
Ads	Adsorption
Des	Desorption
dT, vap	Aufheizterm, Verdampfer
Eff	effektiv
Ende	Endzeitpunkt (einer Messung)
Fl	flüssige Phase (des Adsorptivs)
Km	Kältemaschine
K	Kontakt
Kond	Kondensator
Lam	Lamelle
me	Metall
por	Poren
rohr	Rohr
schicht	Schicht
spez	spezifisch
start	Startzeitpunkt (einer Messung)
trb	treibende Kraft
uml	Umlenkung
V	Volumen
vap	Wasserdampf

Verd	Verdampfer
Vis	viskos
Wp	Wärmepumpe
Wüt	Wärmeübertrager
Wtf	Wärmeträgerfluid
*	Gleichgewicht

Dimensionslose Kennzahlen	Formel	Bezeichnung
Re	$\frac{w \cdot d_{Rohr}}{\nu}$	Reynoldszahl
Pr	$\frac{\nu}{a}$	Prandtlzahl
Nu	$\frac{\alpha \cdot d_{Rohr}}{\lambda_{fl}}$	Nußeltzahl

Konstanten	Wert	Einheit	Bezeichnung
Π	3,14	-	Pi
k_B	$1,38 \cdot 10^{23}$	J/K	Boltzmann-Konstante
R	8,314	kJ/(mol K)	allgemeine Gaskonstante

1 Einleitung

Die Adsorption von Gasen an Feststoffen ist mit einer Wärmefreisetzung gekoppelt, die technisch zur Wärmetransformation genutzt werden kann und so Anwendung in thermisch angetriebenen Wärmepumpen und Kältemaschinen findet.

Energiewirtschaftlich vorteilhaft ist der Einsatz von sonst ungenutzter Abwärme als Antrieb für die Wärmetransformation auf Basis der Adsorption, was insbesondere im industriellen Bereich in Frage kommt. Auch für die Kälte- und Wärmeversorgung von Gebäuden in Kombination mit solarthermischen Anlagen eignen sich solche Systeme.

Wie aus den Untersuchungen von *Henning und Palzer (2014)* hervorgeht, kann die thermisch angetriebene Wärmetransformation einen Beitrag leisten, um die von der Bundesregierung festgelegten Ziele eines deutlich erhöhten Anteils an erneuerbaren Energien sowie einer deutlichen Reduktion des Primärenergieverbrauchs zu erreichen. Die Klimaschutzziele für das Jahr 2050 können dann wirtschaftlich erreicht werden, wenn in einem künftigen Energiemix rund 8 % des Wärmebedarfs über thermisch angetriebene Wärmetransformatoren gedeckt werden. Dies entspricht einer installierten Gesamtleistung von rund 15 GW_{th} und einer Wärmebereitstellung von 34 TWh_{th}/a im Jahr 2050. Das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (*BMWE 2014*) berichtet, dass der Anteil erneuerbarer Energien am Endenergieverbrauch für Wärme heute bei rund 12 % liegt. Darin liegt der Anteil von Wärmepumpen bei unter 10 %, wobei davon heute nur ein verschwindend geringer Anteil thermisch angetrieben wird. Aus energiewirtschaftlicher Sicht besteht hier Handlungsbedarf hin zu einem wachsenden Anteil von mit erneuerbaren Energien (oder Abwärme) betriebenen Wärmetransformatoren. Der Bundesverband Wärmepumpe (*BWP 2011*) sieht in der Sanierung des Gebäudebestands Marktchancen für Gas-Wärmepumpen mit Leistungen von durchschnittlich 30 kW_{th} und erwartet kontinuierliche Effizienzsteigerungen der durchschnittlichen Jahresarbeitszahl von heute 1,3 auf 1,5 bis 2030. Die installierte Wärmepumpenleistung steigt demnach von 4,7 GW_{th} im Jahr 2010 – je nach energiepolitischem Szenario – bis auf 25 bis 40 GW_{th} im Jahr 2030, wobei Gas-Wärmepumpen einen zunehmenden Anteil am Wärmepumpenmarkt einnehmen werden. Diese drei Studien unterscheiden zwar nicht zwischen Ad- und Absorptionstechnologie und fokussieren auf den Wärmemarkt, zeigen aber das enorme Potenzial für Adsorptionswärmepumpen und -kältemaschinen in einem künftigen Energieversorgungskonzept für die Bundesrepublik Deutschland.

Die laufende Weiterentwicklung von thermisch angetriebenen Wärmetransformatoren und die Option, niedrig-exergetische Energiequellen zur Wärme- und Kälteversorgung einzusetzen, stellen die Frage nach einer Optimierung der Stoff- und Wärmeübertragung in der zentralen Komponente des Wärmetransformators – dem Adsorptionswärmeübertrager.

1.1 Zielstellung der Arbeit

Standortbestimmung. Für die Entwicklung von Adsorptionswärmepumpen und -kältemaschinen spielt die technische Gestaltung des Adsorptionswärmeübertragers eine zentrale Rolle. Insbesondere das Zusammenspiel zwischen dem Ad- und dem Desorptionsverhalten des

Sorptionsmaterialien sowie den Eigenschaften des Wärmeübertragers und dessen bauliche Umsetzung sind Themen zahlreicher Forschungsarbeiten der letzten Jahre.

Die Kombination von Sorptionsmaterial (Adsorbens) und Arbeitsmittel (Adsorptiv) muss dabei an die Temperaturrandbedingungen der Anwendung angepasst sein. Das obere Temperaturniveau für die Desorption wird über die zur Verfügung stehende Hochtemperatur-Wärmequelle bestimmt. Das untere Temperaturniveau wird durch die Temperatur der Niedertemperatur-Wärmequelle (für die Verdampfung des Arbeitsmittels) bestimmt und legt damit den Dampfdruck fest, bei dem die Adsorption stattfindet. Wird der Adsorptionswärmeübertrager in einer Wärmepumpe eingesetzt, so ist das Temperaturniveau des Heizungssystems (Mitteltemperatur-Wärmesenke) bestimmend für das Temperaturniveau der Adsorption sowie der Kondensation während der Desorptionsphase. Wird er hingegen in einer Kältemaschine eingesetzt, so bestimmt die zur Verfügung stehende Rückkühltemperatur (Mitteltemperatur-Wärmesenke) das Temperaturniveau von Adsorption und Kondensation. Für eine hohe Effizienz des Systems muss das Sorptionsmaterial so gewählt werden, dass es bei diesem Temperaturniveau eine möglichst große Menge des Arbeitsmittels aufnehmen kann. Gleichzeitig muss das Arbeitsmittel auf dem zur Verfügung stehenden Temperaturniveau für die Desorption wieder ausgetrieben werden können.

Für die Abwärmenutzung auf niedrigem Temperaturniveau ($< 100\text{ °C}$) und den Einsatz in Niedertemperaturheizsystemen ($< 40\text{ °C}$) oder Kühlanwendungen ($> 5\text{ °C}$) sind in den vergangenen Jahren Materialien entwickelt worden, die im Vergleich zum Standardmaterial Silicagel eine hohe Aufnahmekapazität für Wasser aufweisen (*Henninger et al. 2012*). Insbesondere das Stoffpaar Silico-Aluminio-Phosphat (SAPO-34) / Wasser wird von zahlreichen Autoren untersucht, da dieses Material vermehrt in Adsorptionswärmepumpen oder Kältemaschinen eingesetzt wird. Es wurde daher auch im Rahmen dieser Arbeit untersucht.

Motivation. In der praktischen Entwicklung von thermisch angetriebenen Adsorptionswärmepumpen und -kältemaschinen stellt sich die Frage nach der Übertragbarkeit von (kleinskaligen) Ergebnissen aus dem Labor auf (großskalige) Anwendungen. Das betrifft in besonderem Maße die Entwicklung von Adsorptionswärmeübertragern, da sich hier komplexe Wärme- und Stoffübertragungsmechanismen überlagern.

Tabelle 1.1: Abgrenzung kleinskaliger und großskaliger Proben

	kleinskalig	großskalig
Abmessungen	einige cm	einige 10 cm
Wärmeabfuhr	über Kontakt zu thermostatisierter Platte	Über integrierte fluidführende Strukturen
Beispiel	beschichtetes Blech	Wärmeübertrager

Experimentelle Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten neuer Materialien oder verbesserter Trägerstrukturen werden oft zunächst an kleinen Proben durchgeführt. Diese haben Abmaße im cm-Bereich – im Folgenden „Laborproben“ genannt –, und ihre Wärmeabfuhr erfolgt über eine thermostatisierte Platte (*Dawoud et al. 2002; Aristov et al. 2006; Schnabel 2009; van Heyden et al. 2009; Frazzica et al. 2014; Földner 2015*). Die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf das Verhalten eines Adsorptionswärmeübertragers erweist sich allerdings als nur eingeschränkt möglich, da in der vereinfachten Geometrie der Laborproben sich die Wege für den Wärme- und Stofftransport

deutlich unterscheiden können. So wirkt sich beispielsweise der Kontaktwiderstand zwischen Adsorbenschicht und wärmeabführender Platte stark auf die Temperaturentwicklung während der Adsorption und damit auf die Aufnahme des zu adsorbierenden Stoffes aus (*Schnabel 2009*). Zudem unterscheidet sich die Wärmeübertragung bei komplexeren geometrischen Strukturen deutlich von der eindimensionalen, nahezu idealen Wärmeübertragung in den Laborproben. Ebenso sind in Adsorptionswärmeübertragern ausgeprägte lokale Unterschiede im Schichtaufbau zu erwarten, die an Laborproben weitgehend ausgeschlossen werden können, da diese sich wegen ihrer geringen Abmaße und einfachen Geometrie besser beschichten lassen.

Die Zeitkonstanten, über welche die Dynamik des Prozesses beschrieben wird, variieren teilweise stark. So findet *Dawoud (2013)* bei einem Vergleich des Adsorptionsverhaltens von unterschiedlichen Schichtdicken auf Laborproben und ganzen Wärmeübertragern, dass in Adsorptionswärmeübertragern in der gleichen Zeit (jeweils bezogen auf die Zeit bis zur Endbeladung) nur etwas mehr als der halbe Beladungsumsatz erreicht wird wie in der Laborprobe. Als mögliche Gründe werden Unterschiede im Verhältnis der thermischen Massen von Adsorptions- und Trägermaterial sowie in der Wärmeübertragung innerhalb der untersuchten Proben genannt. Auch für Schüttungen von Silicagel berichtet *Aristov et al. (2012)* einen deutlichen Anstieg der Zeitkonstanten in (großen) Adsorptionswärmeübertragern um das Zwei- bis Sechsfache im Vergleich zur Adsorptionskinetik von Laborproben. Er führt neben den bei *Dawoud (2013)* erwähnten Gründen eine mögliche Begrenzung durch die Verdampferleistung oder ungünstige Betriebsbedingungen auf.

Fragestellung. Daraus leiten sich die folgenden Leitfragen ab, die im Rahmen dieser Arbeit beantwortet werden sollen:

- Inwiefern ist es möglich, mit Hilfe von experimentellen und rechnerischen Untersuchungen die Ergebnisse von Messungen an Laborproben auf reale Systeme (Adsorptionswärmeübertrager) zu übertragen?
- Gelingt es in einem experimentellen Aufbau mit definierten Randbedingungen, komplette Adsorptionswärmeübertrager unter geeigneten Betriebsbedingungen zu charakterisieren?

Zielstellung. Im Rahmen dieser Arbeit soll eine Methode zur messtechnischen Charakterisierung von Adsorptionswärmeübertragern entwickelt werden und die damit identifizierten Größen aus dem Labor auf numerische Methoden übertragen werden. Gelingt dies, so können Handlungsempfehlungen für die Entwicklung verbesserter Adsorptionswärmeübertrager abgeleitet werden.

1.2 Methodik

Ein besonderer Fokus bei der wissenschaftlichen Auseinandersetzung mit diesen Fragestellungen liegt auf der Bewertung von Unsicherheiten und des Umgangs mit Parametern, charakteristischen Größen und Stoffwerten, die sich einer exakten messtechnischen Bestimmung bzw. theoretischen Berechnung entziehen. So lassen sich die in Adsorptionswärmeübertragern verwendeten Sorptionsmaterialien nur über aufwändige Modelle beschreiben, deren Parametrisierung nicht vollständig zur Verfügung steht (insb. Δh_{ads} und Sorptionsgleichgewichte). Gleichzeitig ist die

Beschreibung des Wärme- und insb. Stofftransports in bzw. an Sorptionsmaterialien wegen deren Kopplung und den sich überlagernden Mechanismen unsicher (insb. k_{LDF} und α_k). Zudem ist die Masse des Adsorbens m_{ade} bei konsumtiv aufkristallisierten Adsorptionswärmeübertragern nicht über eine einfache Messung bestimmbar.

Parallel zur Unsicherheit bei der Modellbildung ist die Messunsicherheit zu berücksichtigen, zumal die Messung einerseits unter dynamischen Randbedingungen und andererseits bei verhältnismäßig kleinen treibenden Kräften abläuft.

Aus den beiden in Kapitel 1.1 formulierten Leitfragen zur messtechnischen Charakterisierung von Adsorptionswärmeübertragern und zur Übertragbarkeit von Messungen an Laborproben auf ganze Adsorptionswärmeübertrager lassen sich die folgenden Thesen ableiten:

Unsicherheit

- Aus diesen Unsicherheiten in experimenteller und modellhafter Beschreibung von Adsorptionswärmeübertragern kann jeweils ein Vertrauensbereich definiert werden, in dessen Grenzen ein Abgleich zwischen Messung und Modell gelingt.

zum Sorptionsmaterial / zur Beschichtung

- These: Das Sorptionsgleichgewicht kann für das untersuchte Stoffpaar SAPO-34 / Wasser in ausreichender Genauigkeit mit einer generalisierten charakteristischen Kurve beschrieben werden.
- These: Die konsumtive Aufkristallisation liefert sehr kompakte Schichten, die sich für den Einsatz in Adsorptionswärmeübertragern eignen.
- These: Das Stofftransportverhalten der in dieser Arbeit untersuchten Sorbensschicht auf einem Wärmeübertrager entspricht dem von Földner (2015) für Laborproben beschriebenen Verhalten.

zur Methode und zur Charakterisierung

- These: Eine auf beliebige Adsorptionswärmeübertrager übertragbare Messmethode kann entwickelt werden, um den zeitlichen Verlauf der Adsorption reproduzierbar zu charakterisieren.
- These: Die Trockenmasse des Adsorbens kann aus der Messung von Zustandsgrößen heraus mit einer Beschreibung der Sorptionsgleichgewichte bestimmt werden.
- These: Die Adsorptionsenthalpie kann in ausreichender Genauigkeit anhand der Messung mit Hilfe einer Energiebilanz über das Wärmeträgerfluid bestimmt werden.
- These: Die treibenden Kräfte und limitierenden Transportwiderstände können aus einer Analyse der experimentellen Daten heraus mit Hilfe eines Simulationsmodells identifiziert und daraus Empfehlungen für die Verbesserung von Adsorptionswärmeübertragern abgeleitet werden.

1.3 Aufbau der Arbeit

In *Kapitel 2* werden zunächst die für das Verständnis dieser Arbeit nötigen Grundlagen der Adsorption vorgestellt. Die Eigenschaften des zur Anwendung kommenden Stoffpaars SAPO-34 / Wasser werden darin beschrieben. Bei der Darstellung der Wärme- und Stofftransportvorgänge während der Adsorption wird vertiefend auf das lineare Triebkraftmodell (auch LDF-Modell, engl. für linear driving force) eingegangen, das später für die Beschreibung des Adsorptionsvorgangs im Modell verwendet wird.

Für die Charakterisierung der Adsorptionswärmeübertrager wurde ein Experiment entwickelt (*Jahnke 2008; Wittstadt et al. 2008*), dessen Aufbau in *Kapitel 3* vorgestellt wird. Hier werden auch die Messunsicherheiten analysiert, die beiden untersuchten Adsorptionswärmeübertrager beschrieben und die entwickelte Messroutine vorgestellt.

Die Ergebnisse der experimentellen Charakterisierung der Adsorptionswärmeübertrager werden in *Kapitel 4* dargestellt und diskutiert: Hier wurden Experimente zur Dynamik des Adsorptionsvorgangs, zur Bestimmung der aufgebrauchten Trockenmasse des Sorptionsmaterials und zur Bestimmung der Adsorptionsenthalpie durchgeführt. Dabei wird der Einfluss von Temperatur und (Dampf-)Druck auf das Adsorptionsverhalten und die Wärmeübertragung für beide Prüflinge untersucht.

In *Kapitel 5* wird ein Simulationsmodell des Adsorptionswärmeübertragers entwickelt. Darin werden die Gleichungen für den Wärme- und Stofftransport mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode gelöst. Die Geometrie des Wärmeübertragers wird prozessseitig zweidimensional und wärmeträgerseitig eindimensional abgebildet. Auf Grundlage einer Sensitivitätsanalyse werden zunächst die den Prozess bestimmenden und mit Unsicherheit behafteten unabhängigen Parameter bestimmt. Mit den Ergebnissen einer Versuchsreihe mit Variationen des wärmeträgerseitigen Volumenstroms können diese Parameter dann identifiziert werden. Die Validierung erfolgt anhand von zwei unabhängigen Versuchsreihen mit Variationen der Temperatur und der Trockenmasse. Damit steht neben den experimentellen Ergebnissen auch ein numerisches Modell zur Beschreibung ganzer Adsorptionswärmeübertrager zur Verfügung.

In *Kapitel 6* wird eine Methode vorgeschlagen, die eine Identifikation derjenigen Transportvorgänge ermöglicht, die den Adsorptionsprozess bestimmen. Sie wird zunächst nach einer simulationsgestützten Auswertung ausgewählter Experimente (aus *Kapitel 4*) für die Analyse der untersuchten Adsorptionswärmeübertrager verwendet. In einer Simulationsstudie mit dem vorgestellten Modell (aus *Kapitel 5*) werden sowohl Auslegungs- als auch Betriebsparameter variiert. Eine Analyse dieser rechnerischen Ergebnisse zeigt, wie sich diese Parameter auf die einzelnen Transportprozesse auswirken. Daraus werden Empfehlungen für die Weiterentwicklung der untersuchten Adsorptionswärmeübertrager abgeleitet.

In *Kapitel 7* werden die Ergebnisse der Arbeit zusammengefasst sowie ein Ausblick auf weiterführende Forschungsfragen gegeben.

2 Grundlagen und Stand der Wissenschaft

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen vorgestellt, die für das Verständnis und die Entwicklung von Adsorptionswärmeübertragern nötig sind. Zunächst werden die Grundlagen des Adsorptionsvorgangs und die Eigenschaften des in dieser Arbeit untersuchten Adsorbens und Arbeitsmittels diskutiert sowie die Grundlagen des Wärme- und Stofftransports erläutert. Anschließend wird der Stand der Wissenschaft bei der Entwicklung und Bewertung von Adsorptionswärmeübertragern dargestellt.

Hinweis zur Nomenklatur: Im Folgenden werden die beiden Begriffe „Dampf“ und „Gas“ für das Adsorptiv Wasser in der dampfförmigen Phase verwendet. Dabei beschreibt der Begriff „Dampf“ (z. B. im Wort „Dampfraum“) den Stoff, während der Begriff „Gas“ die thermodynamische Beschreibung des stark verdünnten Wasserdampfs als ideales Gas (z. B. im Wort „Gasadsorption“) beschreibt.

2.1 Adsorption: Stoff- und Wärmeübergang

Als Adsorption wird die Anlagerung eines Stoffes aus einer fluiden Phase an einer festen Oberfläche bezeichnet. Dabei wird der Stoff in der fluiden Phase Adsorptiv, der Feststoff Adsorbens und die an der Oberfläche adsorbierte Phase als Adsorbat bezeichnet (Kast 1988). Die Umkehrung des Prozesses heißt Desorption. In der vorliegenden Arbeit werden nur Adsorptionsvorgänge untersucht. In *Abbildung 2.1* ist der Vorgang der Adsorption für den Fall der Gasadsorption an porösen Feststoffen schematisch dargestellt.

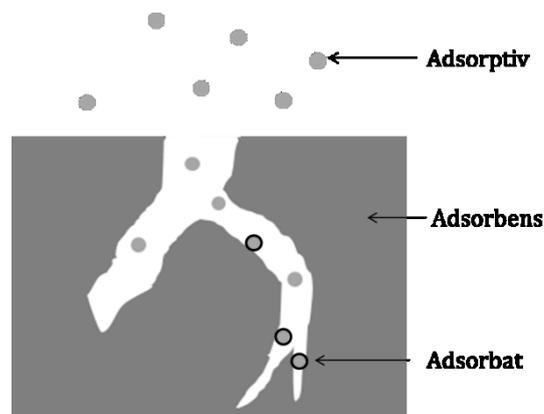


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Adsorption von Gasmolekülen an einem porösen Feststoff (nach Sattler 2005)

Je nach Art der Bindung an die Oberfläche wird zwischen Physisorption und Chemisorption unterschieden. Während bei der Chemisorption das Adsorbat durch chemische Bindungen an die Oberfläche gebunden wird, die eine um eine Größenordnung höhere Bindungsenergie mit sich bringen, wirken bei der Physisorption Van-der-Waals-Kräfte. Hier sind das Adsorbat und das Adsorptiv chemisch identisch und die Bindungen meist vollständig reversibel. Daher tritt hier nur selten eine Hysterese zwischen Ad- und Desorptionsprozess auf (IUPAC 1997). Bei sehr hohen

Beladungen kann eine Kapillarkondensation auftreten. Hier sind die Poren so weit mit Adsorbat gefüllt, dass sich Menisken ausbilden, die eine Dampfdruckerniedrigung und damit eine Kondensation hervorrufen.

Beim Stoffpaar SAPO-34 / Wasser findet ausschließlich Physisorption ohne Kapillarkondensation statt. Daher wird im Folgenden lediglich auf diesen Mechanismus eingegangen.

2.1.1 Eigenschaften des Stoffpaares SAPO-34 / Wasser

SAPO-34 gehört zu der den Zeolithen verwandten Materialklasse der Silica-Aluminophosphate. Es setzt sich aus Silicium, Aluminium, Phosphor und Sauerstoff zusammen. Die Gitterstruktur entspricht dem Isotyp CHA (Chabasit), siehe *Abbildung 2.2, links*. Eine ausführliche Beschreibung dieses Materials ist in *Henninger (2008)* zu finden.

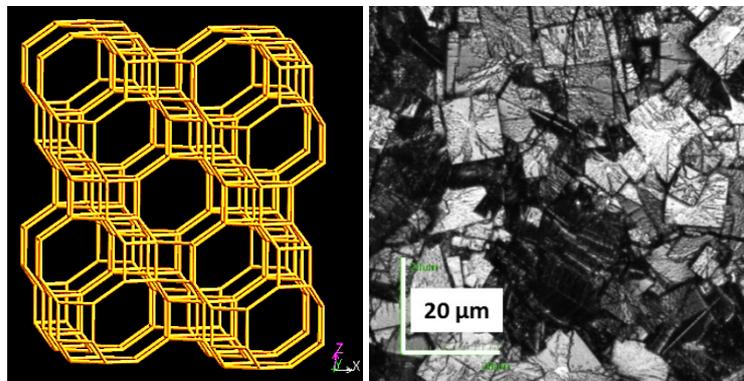


Abbildung 2.2: Links: Dreidimensionale Gerüststruktur des Isotyps CHA (Chabasit) auf atomarer Ebene, ©2007 Structure Commission of the International Zeolite Association. Rechts: lasermikroskopische Aufnahme von Kristallverbänden von SAPO-34, aufkristallisiert auf Aluminium. Diese Abbildung wird noch einmal in Kapitel 3.4 (dort *Abbildung 3.8*) gezeigt.

Gleichgewichtsdaten von SAPO-34 / Wasser sind von *Henninger et al. (2010)*, *Jänchen und Stach (2012)*, *Keller (2012)* sowie *Goldsworthy (2014)* veröffentlicht worden. Die Daten weisen eine relativ große Streuung auf. Dies ist in erster Linie damit zu begründen, dass unterschiedliche Synthesen zur Herstellung verwendet wurden. In *Abbildung 2.3* sind beispielhaft die von *Keller (2012)* experimentell ermittelten Isothermen für die Adsorption von Wasser an SAPO-34 dargestellt. Sie haben einen ausgeprägt S-förmigen Verlauf und entsprechen damit am meisten dem Typ V der Einteilung nach IUPAC (siehe *Abbildung 2.5* im folgenden *Abschnitt 2.1.2*). Dies erschwert zusätzlich die Messung, da sich geringe Abweichungen in der Temperatur stark auf die Messergebnisse auswirken. So zeigen *Henninger et al. (2011a)* den Streubereich solcher Messungen an unterschiedlichen Apparaturen und mit unterschiedlichen Methoden. Für das Stoffpaar SAPO-34 / Wasser treten Streuungen im Bereich von 30 % auf. Im steilen Anstieg der Beladung sind bis zu 50 % Streuung zu beobachten, da sich hier bereits kleine Abweichungen in Temperatur oder Druck stark auf die Beladung auswirken.

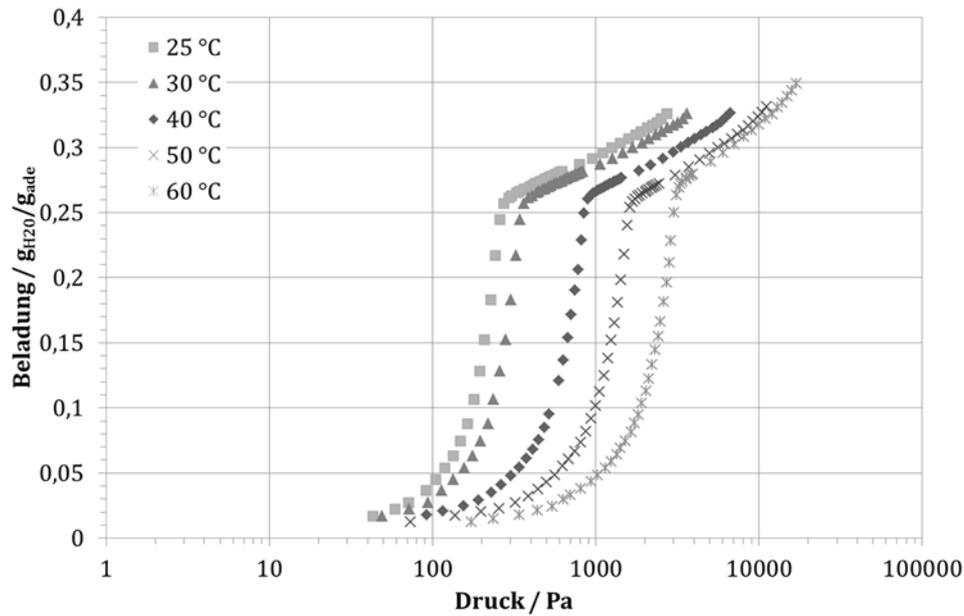


Abbildung 2.3: Isothermen für SAPO-34 (Keller 2012), mit Hilfe eines volumetrischen Verfahrens gemessen, siehe Anhang A.4.

Der steile Anstieg der Isotherme in einem engen Druckbereich macht SAPO-34 zu einem Erfolg versprechenden Material für thermisch angetriebene Wärmepumpen und Kältemaschinen: Im Vergleich zum bislang als Standard-Adsorbens eingesetzten Silicagel kann SAPO-34 bei typischen Betriebsbedingungen mehr als die dreifache Menge an Wasser aufnehmen: Silicagel mit 0,041 g/g gegenüber SAPO-34 mit 0,2 g/g (Henninger et al. 2010). In *Abbildung 2.4* ist der typische Arbeitsbereich beispielhaft für eine Adsorptionskältemaschine dargestellt.

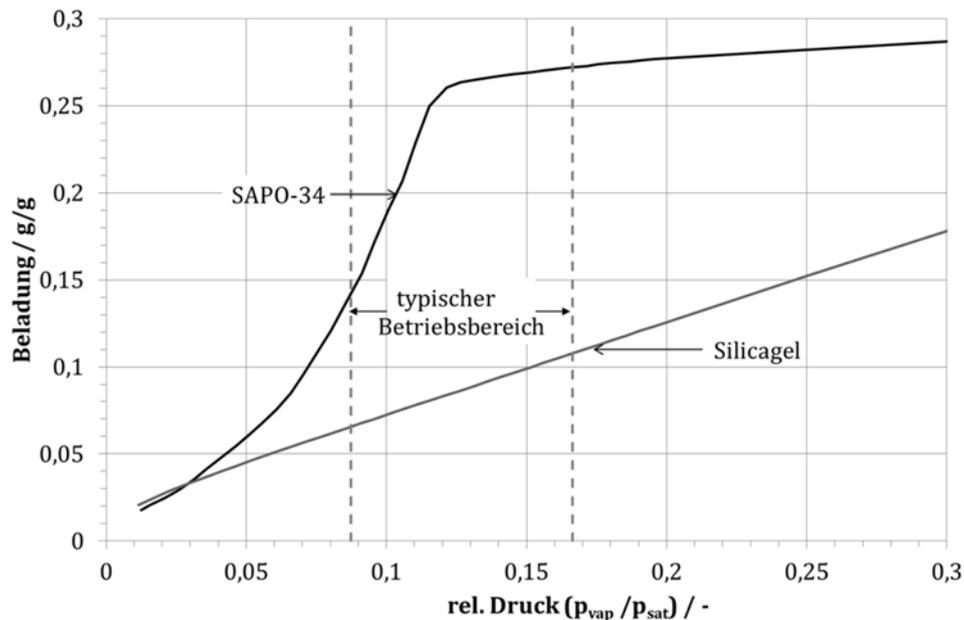


Abbildung 2.4: Form der Adsorptionsisothermen von Wasser an SAPO-34 und Silicagel bei 40 °C aus Messdaten von Keller (2012) und Núñez (2001). Beispielhaft ist der relevante Betriebsbereich für die Anwendung in einer Adsorptionskältemaschine mit Desorption bei 95 °C/74 mbar und Adsorption bei 40 °C/12 mbar eingezeichnet.

Für den praktischen Einsatz ist aber auch relevant, dass die thermisch-mechanische Langzeitstabilität des Materials bei der Adsorption von Wasser nicht für alle Varianten gegeben ist (*Bauer et al. 2007; Henninger et al. 2011b; Chen et al. 2014*). Unterschiedliche Syntheserouten scheinen sich hier zu unterscheiden. Durch Inhomogenität kann es unter Einwirkung von Wasserdampf bei der Adsorption zu Entfernung des Siliciums aus dem Kristallgitter kommen, wodurch dessen Struktur zerstört wird und das Material seine Adsorptionsfähigkeit verliert (*Lutz et al. 2012*). Die in dieser Arbeit verwendete Syntheseroute für SAPO-34 ergibt eine mit Wasser stabile Struktur.

2.1.2 Adsorptionsgleichgewicht

Das Gleichgewicht zwischen adsorbierter und Gasphase wird häufig in Form von Isothermen dargestellt. Diese zeigen die Beladung X in Masse Adsorbat pro Masse trockenen Adsorbens als Funktion des Drucks des Adsorptivs in der Gasphase für unterschiedliche Temperaturen:

$$X = f(p)|_{T=const} \quad (2.1)$$

Nach IUPAC können die an unterschiedlichen Materialpaarungen beobachteten Adsorptionsisothermen in sechs Klassen eingeteilt werden. In *Abbildung 2.5* sind diese Kurvenformen schematisch dargestellt.

Typ I ist typisch für mikroporöse Adsorbentien wie Zeolithe, bei denen auch bei Sättigungsdampfdruck nur eine monomolekulare Belegung beobachtet wird. Typ II wird bei amorphen Materialien oder Materialien mit breiter Porenradienverteilung beobachtet. Durch den kontinuierlichen Übergang zwischen Mono- und Mehrlagenadsorption bildet sich hier ein S-förmiger Verlauf aus. Ein Beispiel hierfür ist Silicagel (*Henninger 2008*). Diese beiden Typen sind die am häufigsten beobachteten Charakteristika technischer Sorbentien.

Typ IV entspricht Typ II, zeigt jedoch eine Hysterese: Desorptions- und Adsorptionsverhalten sind unterschiedlich. Dies ist bei mesoporösen Adsorbentien zu beobachten.

Liegt Typ III oder Typ V vor, so wird das Adsorptiv erst bei hohen Drücken nennenswert adsorbiert, die Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Adsorbens für niedrige Drücke ist gering. Ein Beispiel für Typ V ist die Adsorption von Wasser an hydrophoben Adsorbentien wie Aktivkohle. Auch das in dieser Arbeit untersuchte Adsorbens SAPO-34 lässt sich am besten in diese Kategorie einordnen.

Typ VI ist die schrittweise verlaufende Adsorption mehrerer Monolagen auf nicht-porösen Oberflächen. Dieser Fall tritt sehr selten auf.

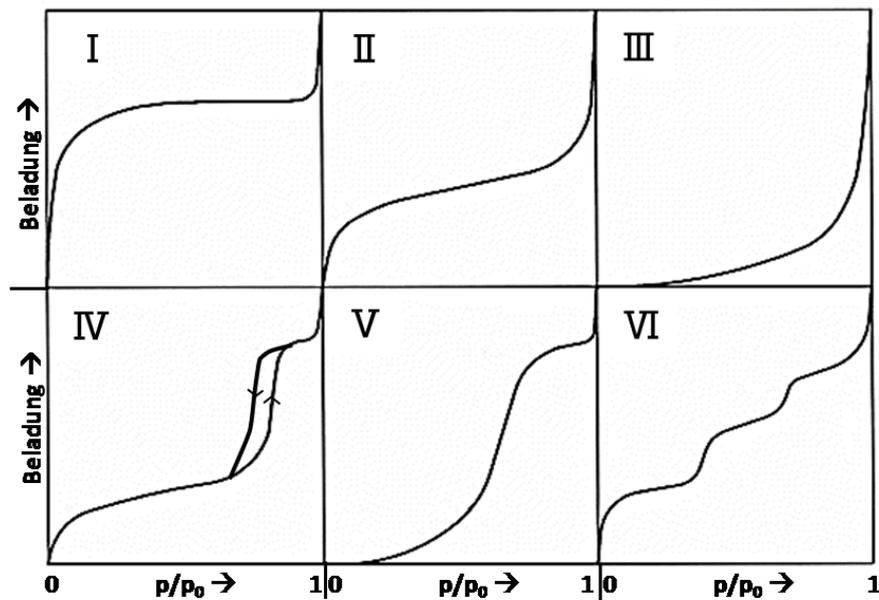


Abbildung 2.5: Klassifizierung der Isothermen nach IUPAC (nach Bart und von Gemmingen (2000)). Sie stellen den Verlauf der Beladungszunahme des Adsorbens mit steigendem Relativdruck (Verhältnis von Dampfdruck zu Sättigungsdampfdruck) des Adsorptivs dar.

Für die Beschreibung der Isothermen wurden zahlreiche Modellansätze entwickelt. Einige davon werden im Folgenden vorgestellt und hinsichtlich ihrer Eignung zur Beschreibung des Adsorptionsverhaltens des Stoffpaares SAPO-34 / Wasser geprüft. Eine gute Übersicht über weitere, hier nicht beschriebene Isothermen-Modelle und deren Anwendbarkeit auf das Adsorptionsverhalten von Zeolithen geben *Llano-Restrepo und Mosquera (2009)*.

Lineare Adsorptionsisotherme

Eine lineare Adsorptionsisotherme wird häufig aufgrund ihrer Einfachheit verwendet, obwohl diese lediglich für sehr geringe Beladungen mit dem realen Verhalten übereinstimmt. Sie wird häufig als „Henry-Isotherme“ bezeichnet.

$$X(T) = K_h(T) \cdot p \quad (2.2)$$

Diese Beschreibung eignet sich nicht für praktische Anwendungen in Wärmetransformatoren bei relativen Beladungen zwischen 0,15 und 0,8 bzw. zur Auswertung der Messungen mit einem größeren Bereich der relativen Beladung zwischen 0,05 und 0,9 (siehe *Kapitel 4*).

Empirischer Potenzansatz

Einen einfachen empirischen Potenzansatz schlägt *Freundlich (1907)* vor:

$$X(T) = K_f(T) \cdot p^{1/m(T)} \quad (2.3)$$

mit $0.02 < 1/m < 1$ (*Kast 1988*) und dem Freundlich-Koeffizienten K_f . Für $m = 1$ geht diese Beschreibung in die Henry-Isotherme über. Der Ansatz von *Freundlich* bildet ab, dass mit

zunehmendem Druck weniger Adsorptiv adsorbiert wird, und eignet sich daher besonders für Typ-I-Isothermen.

Modell von Langmuir und dessen Erweiterung

Das von *Langmuir* vorgeschlagene Modell nach Gl. (2.4) basiert auf der Vorstellung der Adsorption einer Monolage, bei der jeder Adsorptionsplatz mit derselben Wahrscheinlichkeit besetzt wird und keine Wechselwirkungen zwischen den Molekülen des Adsorbats stattfinden.

$$X(T) = X_{mono}^*(T) \cdot \frac{K_l(T) \cdot p}{1 + K_l(T) \cdot p} \quad (2.4)$$

mit der Beladung einer Monolage X_{mono}^* und dem Langmuir-Koeffizienten K_l .

Eine Erweiterung der Langmuir- stellt die BET-Isotherme dar, die diese auf die Adsorption mehrerer Lagen erweitert. Das Langmuir-Modell eignet sich zwar für Typ I, nicht aber für Typ V bzw. das Stoffpaar SAPO-34 / Wasser. Eine Anpassung dieses Ansatzes wird von *Llano-Restrepo und Mosquera (2009)* diskutiert. Die von *Hill (1960)* vorgestellte Erweiterung eignet sich am besten für die Anwendung auf Zeolithe.

Modell von Dubinin für mikroporöse Strukturen und dessen Modifikation

Während die oben angeführten Modelle die Anlagerung an einer Oberfläche betrachten, geht *Dubinin (1971)* davon aus, dass bei mikroporösen Sorptionsmaterialien, bei denen der Moleküldurchmesser des Adsorptivs im Bereich der Porendurchmesser liegt, das Porenvolumen die bestimmende Größe darstellt. Wegen der im Verhältnis zum Moleküldurchmesser des Adsorptivs kleinen Porenvolumina erscheint dieses Modell zunächst für das Stoffpaar SAPO-34 / Wasser (Typ V) gut geeignet.

Dubinin nutzt die Potenzialtheorie nach *Polanyi (1929)*, die besagt, dass die Adsorption durch ein Kräftefeld des Adsorbens hervorgerufen wird, das auf das Adsorbat wirkt. *Dubinin* formuliert dieses Potenzial allerdings über thermodynamische Zusammenhänge, ohne die in den Poren wirkenden Kräfte näher zu beschreiben. Das sich daraus ergebende Adsorptionspotenzial A entspricht der Differenz des chemischen Potenzials des Adsorptivs in der adsorbierten und der flüssigen, mit dem Dampfraum im Gleichgewicht stehenden Phase.

$$A(T, p) = \mu_{ada} - \mu_{fl} = \frac{R \cdot T}{M} \cdot \ln \left(\frac{p_{sat}(T)}{p} \right) \quad (2.5)$$

Die Gleichgewichtsbeladung X^* wird durch das auf die Masse des Adsorbens bezogene adsorbierte Volumen W bestimmt und ist die charakteristische Größe des Dubinin-Modells. W ist von der Temperatur und vom Adsorptionspotenzial A abhängig.

$$X^*(p, T) = W(A, T) \cdot \rho_{ada}(T) \quad (2.6)$$

Die Adsorbatdichte ρ_{ada} ist messtechnisch nicht erfassbar und wird meist mit der Dichte der flüssigen Phase gleichgesetzt (*Henninger 2008*).

Aus diesem Modellansatz wird eine sogenannte „charakteristische Kurve“ abgeleitet, siehe *Abbildung 2.6*. Dabei wird angenommen, dass das differentielle Adsorptionspotenzial bei konstanter Porenfüllung bzw. adsorbiertem Volumen unabhängig von der Temperatur ist.

$$\left. \frac{\partial A}{\partial T} \right|_W = 0 \quad (2.7)$$

Ist diese Voraussetzung erfüllt, so ergibt sich ein eindeutiger Zusammenhang, in dem das adsorbierte Volumen nur noch vom Adsorptionspotenzial abhängt.

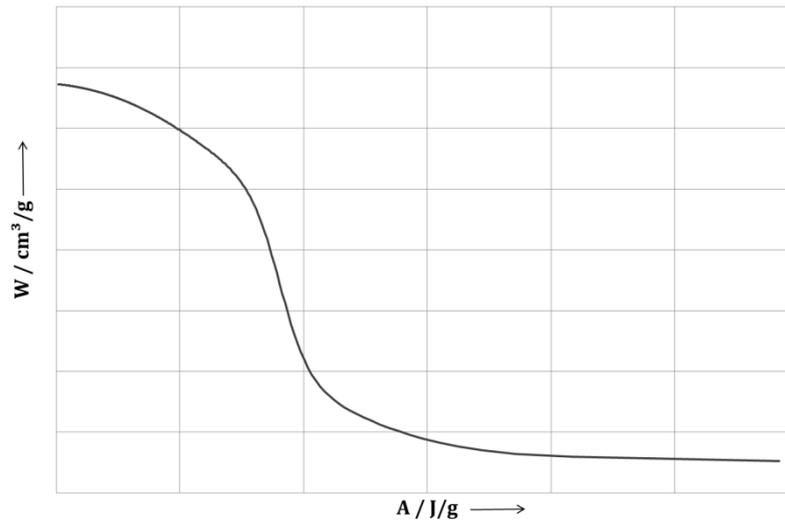


Abbildung 2.6: Typischer Verlauf der charakteristischen Kurve $W(A)$ für zeolithartige Materialien

In einem Bereich, in dem die Temperaturinvarianz gemäß Gl. (2.7) erfüllt ist, kann somit bei Kenntnis der Adsorbatdichte die Charakteristik einer Kombination von Adsorbens und Adsorptiv – im Folgenden „Arbeitspaar“ genannt – aus den Daten einer einzigen Isotherme bestimmt werden. Vorteilhaft erweist sich diese einfache Formulierung auch für die Verwendung in Simulationsrechnungen.

Die Abhängigkeit $W = f(A)$ kann über theoretische oder auch semi-empirische Zusammenhänge hergeleitet werden (*Kast 1988*). Soll aber mit der Abhängigkeit zwischen adsorbiertem Volumen und Adsorptionspotenzial keine Aussage über den Zusammenhang zwischen den chemisch-physikalischen Eigenschaften des Adsorbens und seinem Gleichgewichtsverhalten gemacht werden, so genügt eine generische Form wie sie z. B. *Núñez (2001)* vorschlägt. Die Form der Funktion wird dabei so gewählt, dass sie den Verlauf der charakteristischen Kurve möglichst gut beschreibt (bester Fit), und hat keine weitere physikalische Bedeutung.

Beschreibung des Gleichgewichts für das Stoffpaar SAPO-34 / Wasser

Bisher wurde in der Literatur noch kein eindeutig vorteilhaftes Modell für die Beschreibung der Isothermen von SAPO-34 / Wasser vorgestellt. *Keller (2012)* hat daher mehrere Modelle zur Beschreibung der in *Abbildung 2.3* dargestellten Isothermen für SAPO-34 / Wasser verglichen. Das von *Restrepo und Mosquera (2009)* vorgeschlagene Isothermenmodell nach *Hill (1960)* erreicht die beste Übereinstimmung. Für geringe Beladungen ($X^* < 0,08 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{ade}}$) ergeben sich dennoch deutliche Abweichungen. Der phänomenologische Ansatz einer Beschreibung in Anlehnung an die

Clausius-Clapeyron'schen Gleichung (wie bereits von *Cacciola und Restuccia (1995)* verwendet) eignet sich ebenfalls in weiten Teilen. Abweichungen treten auch hier bei niedrigen Beladungen auf; zusätzlich wird der Übergang in den linearen Bereich bei hohen Beladungen nicht gut beschrieben. Mit einer generischen Form der charakteristischen Kurve gelingt ebenfalls eine Beschreibung. Die Abweichungen sind hier für die betrachteten Isothermen etwa doppelt so groß wie bei den anderen Modellansätzen.

Földner (2015) verwendet für die Untersuchung der Adsorptionskinetik von dünnen Schichten von SAPO-34 auf Aluminiumträgern eine generalisierte Form der charakteristischen Kurve nach *Dubinin*, die *Núñez (2001)* für SAPO-34 / Wasser (Material „FAM-Z02“ der Firma Mitsubishi) parametrisiert hat, siehe *Anhang A.5*. Diese beschreibt das spezifische adsorbierte Volumen W als eine Funktion des Adsorptionspotenzials A in Form eines Quotienten zweier Polynome 5. Ordnung.

$$W(A) = \frac{a + c \cdot A + e \cdot A^2 + g \cdot A^3 + i \cdot A^4 + k \cdot A^5}{1 + b \cdot A + d \cdot A^2 + f \cdot A^3 + h \cdot A^4 + j \cdot A^5} \quad (2.8)$$

In *Abbildung 2.7* ist diese charakteristische Kurve im Vergleich zu am *Fraunhofer ISE* gemessenen Isothermen aufgetragen (*Keller 2012*). Diese stammen aus volumetrischen Messungen, die an pulverförmigem SAPO-34 aus der Syntheseroute der *SorTech AG* durchgeführt wurden. Unsicherheitsbetrachtungen für diese Messungen sind in *Anhang A.4* zu finden. Es ist zu erkennen, dass die in der Modellvorstellung von *Dubinin* geforderte Temperaturinvarianz in Gl. (2.7) für das Materialpaar SAPO-34 / Wasser im Bereich des steilen Anstiegs nicht gegeben ist, da die Messwerte insbesondere in diesem Bereich eine Abweichung für die einzelnen Isothermen erkennen lassen.

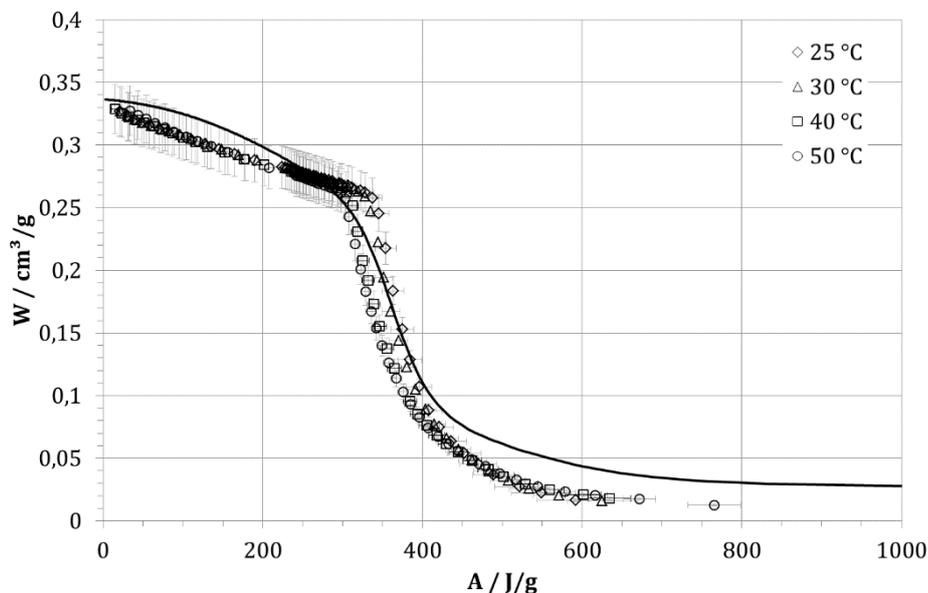


Abbildung 2.7: Vergleich von Messdaten für die Gleichgewichtsbeladung nach Gl. (2.8) mit der für die Berechnungen verwendeten charakteristischen Kurve für das Stoffpaar SAPO-34 / Wasser. Siehe *Anhang A.4* zur Berechnung der Messunsicherheit.

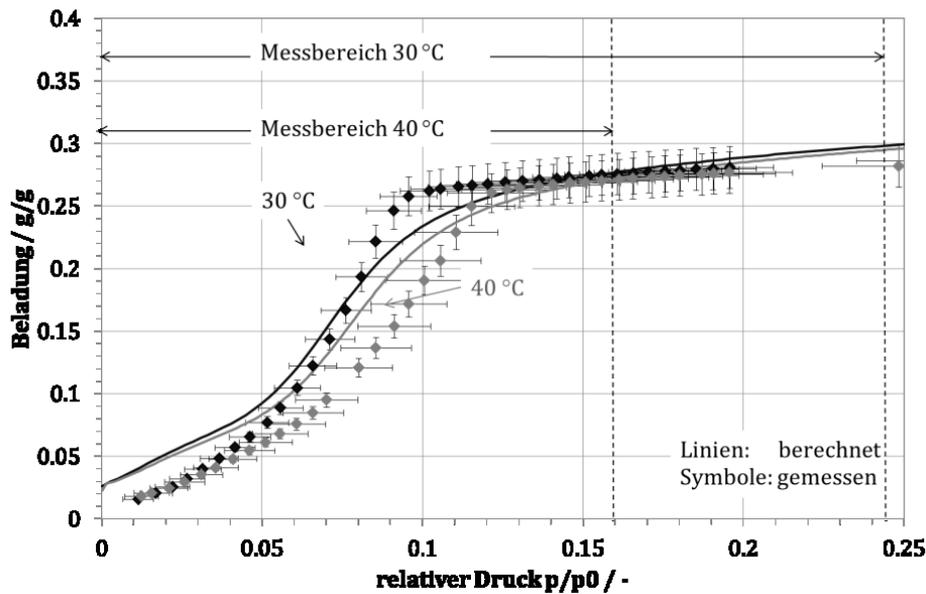


Abbildung 2.8: Vergleich von Messung (Rauten) und Modell (Linien): Beladungsverlauf für 30 °C- und 40 °C-Isotherme für das Stoffpaar SAPO-34 / Wasser. Siehe Anhang A.4 zur Berechnung der Messunsicherheit.

Abbildung 2.8 zeigt diese Daten in Form der Beladung über dem relativen Druck beispielhaft für den in dieser Arbeit betrachteten Temperatur- und Druckbereich. Die Form der vermessenen Isothermen ist stufenförmiger als die aus der charakteristischen Kurve abgeleiteten Isothermen. Im Bereich hoher Beladungen ist ein linearer Verlauf zu beobachten, der in der Parametrisierung der charakteristischen Kurve nicht beschrieben wird. Auch unterscheidet sich das gemessene Verhalten insbesondere für niedrige Drücke bzw. Beladungen stark vom Modell. Dies ist erklärbar, da bei der Bestimmung der Parameter für Gl. (2.8) andere Messdaten zugrunde lagen (Núñez 2001). Durch eine Anpassung der Parameter an die nun vorliegenden Daten von Keller (2012) ließe sich mit hoher Wahrscheinlichkeit eine bessere Abbildung der Messwerte erreichen.

Nach reiflicher Überlegung wird für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen dennoch keine weitere Anpassung der Gleichgewichtsbeschreibung vorgenommen, um eine Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen von Földner (2015) zu gewährleisten.

Die Gleichgewichtsdaten finden in dieser Arbeit bei der Bestimmung des Endpunkts einer Messung und der messtechnischen Bestimmung der Trockenmasse des Adsorbens (siehe Abschnitt 4.1.1) sowie bei der Berechnung der Adsorption mit dem in Kapitel 5 beschriebenen Simulationsmodell Anwendung. In Kapitel 6 fließt die Gleichgewichtsbeschreibung in die Bewertung der treibenden Kräfte des Adsorptionsprozesses ein. Auswirkungen der Unzulänglichkeiten der Gleichgewichtsbeschreibung sind also an mehreren Stellen in dieser Arbeit zu erwarten.

2.1.3 Isostere und beladungsabhängige Adsorptionseenthalpie

Lagert sich ein Molekül des Adsorptivs an der Oberfläche des Adsorbens an, so wird Wärme frei. Diese freigesetzte Wärme ist abhängig von der Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorptiv und somit eine Funktion der Beladung.

Die Adsorptionenthalpie wird messtechnisch meist bei verschiedenen Temperaturen und Drücken bestimmt. Es hat sich etabliert, die Adsorptionenthalpie über die Gleichgewichtsbeschreibung aus Gl. (2.1) für konstante Beladung anzugeben (Czeslik *et al.* 2010). Ist die isostere Adsorptionenthalpie für verschiedene Beladungen bekannt, so kann wiederum ihre Beladungsabhängigkeit beschrieben werden.

Berechnung der isosteren Adsorptionenthalpie aus Gleichgewichtsdaten

Im Folgenden wird dargestellt, wie die isostere Adsorptionenthalpie aus Gleichgewichtsdaten zum einen über eine Analogie zur Clausius-Clapeyron-Gleichung und zum anderen aus der Formulierung für das Adsorptionsgleichgewicht nach *Dubin* bestimmt werden kann.

Wird von einem inerten Adsorbens und einem Phasengleichgewicht zwischen Gasphase und adsorbierter Phase ausgegangen, so sind die chemischen Potentiale der adsorbierten (Index: *ada*) und der Gasphase (Index: *vap*) sowie deren differenzielle Änderung gleich.

$$\mu_{ada} = \mu_{vap} \quad (2.9)$$

$$d\mu_{ada} = d\mu_{vap} \quad (2.10)$$

Das chemische Potenzial entspricht für ein Einstoffsystem der Gibbs'schen Freien Enthalpie *g*, weshalb Gl. (2.10) auch wie folgt formuliert werden kann:

$$dg_{ada} = dg_{vap} \quad (2.11)$$

Mit Einsetzen der Gibbs'schen Fundamentalgleichung für ein Einstoffsystem mit der Stoffmenge *n* in mol

$$dg = -s \cdot dT + v \cdot dp + \mu \cdot dn \quad (2.12)$$

ergibt sich aus Gl. (2.11) für eine isostere Zustandsänderung ($X = const.$) und damit $dn = 0$

$$-s_{ada} \cdot dT + v_{ada} \cdot dp = -s_{vap} \cdot dT + v_{vap} \cdot dp \quad (2.13)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{(s_{vap} - s_{ada})}{(v_{vap} - v_{ada})} \quad (2.14)$$

Wird das Volumen des Adsorbats gegenüber jenem des dampfförmigen Adsorptivs vernachlässigt ($v_{ada} \ll v_{vap}$) und die thermische Zustandsgleichung für ideale Gase

$$v_{vap} = \frac{R \cdot T}{p} \quad (2.15)$$

zur Beschreibung der Dampfphase genutzt, so ergibt sich aus Gl. (2.14) folgende Formulierung:

$$(s_{vap} - s_{ada}) \cdot dT = R \cdot T \cdot \frac{1}{p} dp \quad (2.16)$$

Mit $dp/p = d(\ln(p/p_0))$ kann Gl. (2.16) folgendermaßen umgeformt werden:

$$\frac{d(\ln p/p_0)}{dT} = \frac{s_{vap} - s_{ada}}{R \cdot T} \quad (2.17)$$

Aus der Fundamentalgleichung der Thermodynamik für Einstoffsysteme (wegen der Annahme eines inerten Adsorbens) folgt mit $dp = 0$ im Gleichgewichtszustand:

$$dh = T \cdot ds \text{ bzw. } \Delta h = T \cdot \Delta s \quad (2.18)$$

Ein Einsetzen in Gl. (2.17) liefert schließlich die AdsorptionSENTHALPIE einer isothermen Zustandsänderung:

$$\Delta h_{ads}(X) = h_{vap}(X) - h_{ada}(X) = R \cdot T^2 \cdot \left. \frac{d(\ln p/p_0)}{dT} \right|_{X=const} \quad (2.19)$$

Wird Gl. (2.19) umgestellt, so ergibt sich mit $dT/T^2 = -d(1/T)$ ein Ausdruck, mit dessen Hilfe die AdsorptionSENTHALPIE aus der Steigung der Isosteren in einem $\ln p$ - $1/T$ -Diagramm grafisch bestimmt werden kann:

$$\Delta h_{ads}(X) = -R \left. \frac{d(\ln p/p_0)}{d(1/T)} \right|_{X=const} \quad (2.20)$$

In Abbildung 2.9 ist diese Auftragung für das Stoffpaar SAPO-34 / Wasser dargestellt.

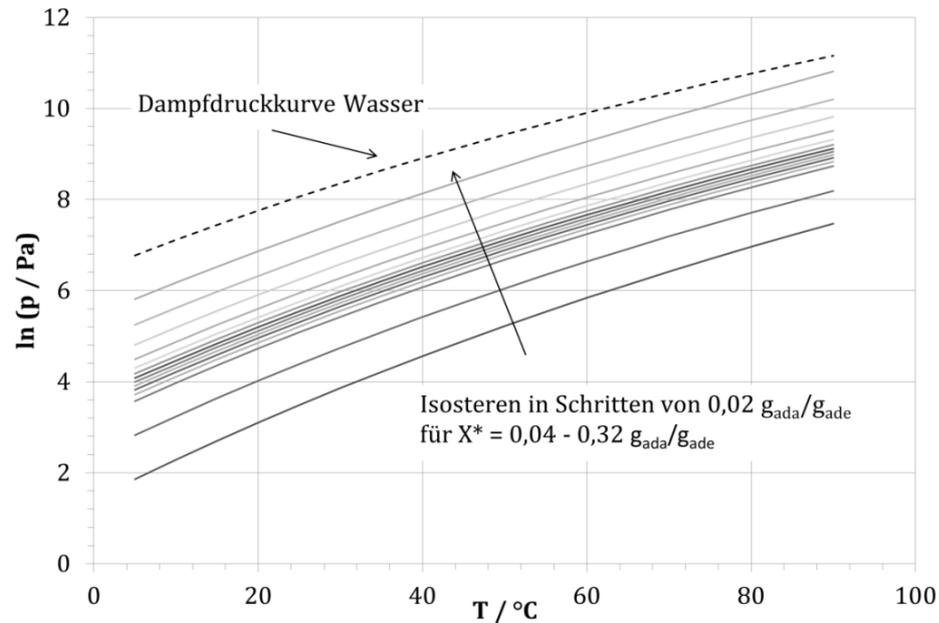


Abbildung 2.9: Sorptionsgleichgewicht für das Stoffpaar SAPO-34 / Wasser nach der generalisierten charakteristischen Kurve gemäß Anhang A.5.

Eine weitere Möglichkeit ist es, die Adsorptionenthalpie aus der Formulierung für das Adsorptionsgleichgewicht nach *Dubin* herzuleiten (*Füldner 2015*):

$$\Delta h_{ads} = \Delta h^{LV}(T) + A - T \left. \frac{\partial A}{\partial T} \right|_{X=const} \quad (2.21)$$

Das Adsorptionspotenzial A beschreibt das Gleichgewicht zwischen adsorbierter und flüssiger Phase gemäß Gl. (2.5). Da die Adsorption aber aus der Gasphase heraus stattfindet, muss für die Berechnung der Adsorptionenthalpie zusätzlich die Verdampfungsenthalpie Δh^{LV} berücksichtigt werden. Der letzte Term aus Gl. (2.21) entspricht nach *Hauer (2002)* dem Term $T\Delta s$ und berücksichtigt den Unterschied der freien flüssigen sowie der adsorbierten Phase. Sein Anteil an der Adsorptionenthalpie ist klein und kann vernachlässigt werden.

Aus der Literatur bekannte Werte für die beladungsabhängige Adsorptionenthalpie

Abbildung 2.10 zeigt einen Vergleich von aus der Literatur bekannten Werten. Alle Quellen – mit Ausnahme der aus den Isosteren bestimmten – weisen einen starken Abfall der beladungsabhängigen Adsorptionenthalpie $\Delta h_{ads}(X)$ für niedrige Beladungen ($< 0,05$ g/g) auf. Darüber hinaus weisen die vorgestellten Modelle keinen einheitlichen Verlauf über den technisch relevanten Beladungsbereich auf. Hier werden mit der Beladung sowohl steigende als auch fallende Verläufe beobachtet. Plausibel erscheint zunächst eine mit der Beladung fallende Adsorptionenthalpie, da die Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und den Molekülen des Adsorptivs mit der zunehmenden Beladung abnehmen. *Goldworthy (2014)* vermutet, dass mit steigender Beladung bzw. Füllung der Poren Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen zum Tragen kommen, die einen Anstieg der Adsorptionenthalpie mit der Beladung bedingen.

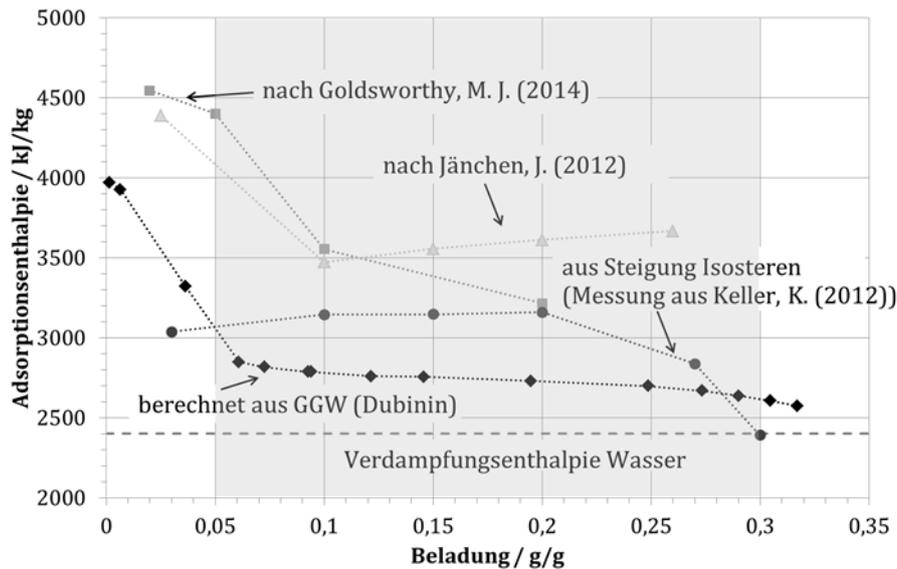


Abbildung 2.10: Zusammenstellung der beladungsabhängigen spezifischen Adsorptionenthalpie bei 35 °C aus unterschiedlichen Quellen. Der für die Untersuchungen in dieser Arbeit relevante Beladungsbereich ist grau hinterlegt.

Kritische Analyse zur Bestimmung der Adsorptionenthalpie

Beide rechnerischen Ansätze nach Gl. (2.20) bzw. Gl. (2.21) beschreiben die isostere Adsorptionenthalpie nur in der Genauigkeit, in der auch das Gleichgewichtsverhalten des untersuchten Stoffpaars bekannt ist. Für das untersuchte Stoffpaar treten bei der messtechnischen Bestimmung der Gleichgewichtsdaten große Unsicherheiten auf, siehe *Anhang A.4*.

Die in der Literatur vorgestellten Modelle für die beladungsabhängige Adsorptionenthalpie unterscheiden sich sowohl in der Größenordnung als auch im qualitativen Verlauf über die Beladung.

Aufgrund dieser Diskrepanzen (in Modell und Literaturwerten) wird in dieser Arbeit eine konstante, nicht beladungsabhängige Adsorptionenthalpie angenommen. Diese wird einerseits als integraler Wert aus Experimenten bestimmt, siehe *Kapitel 4.3*. Andererseits wird die Adsorptionenthalpie über eine (modellbasierte) Parameteridentifikation bestimmt werden, siehe *Abschnitt 5.3.3*. Somit wird keine der oben dargestellten Möglichkeiten zur Ableitung der isosteren Adsorptionenthalpie aus den Gleichgewichtsdaten und ihrer Beschreibung genutzt. Da sich diese beiden hier bestimmten Werte mit 3250 ± 250 kJ/kg (aus Messung) und mit 3500 kJ/kg (aus Parameteridentifikation) nur geringfügig unterscheiden, ist diese Annahme zumindest plausibel. Inwieweit sich diese Vereinfachung auf die Validität des Simulationsmodells auswirkt, wird in *Kapitel 5* betrachtet.

2.1.4 Wärme- und Stofftransport bei der Adsorption

Bei der Adsorption finden unterschiedliche Stoff- und Wärmetransportvorgänge statt, die aufgrund der Temperatur und Druckabhängigkeit des Adsorptionsgleichgewichts stark gekoppelt sind. Im Folgenden werden diese Prozesse mit einem Fokus auf dem in dieser Arbeit untersuchten

Aufbau einer kompakten, planen Adsorbensschicht dargestellt (Kast 1988; Bathen und Breitbach 2001).

Wärmetransport

In Adsorptionswärmeübertragern findet Wärmetransport in Form von

- Wärmeleitung im Adsorbens und in der Wärmeübertragerstruktur,
- Wärmetransport über Kontaktflächen (zwischen Adsorbens und der Wärmeübertragerstruktur sowie innerhalb der Wärmeübertragerstruktur),
- einem konvektiven Wärmeübergang von der Wärmeübertragerstruktur an das Wärmeträgerfluid sowie vom Adsorbens an den Dampf und
- Wärmetransport durch Strahlung

statt. In *Abbildung 2.11* sind diese Vorgänge sowie die die wichtigsten Transportgrößen beispielhaft in Richtung der z-Koordinate dargestellt.

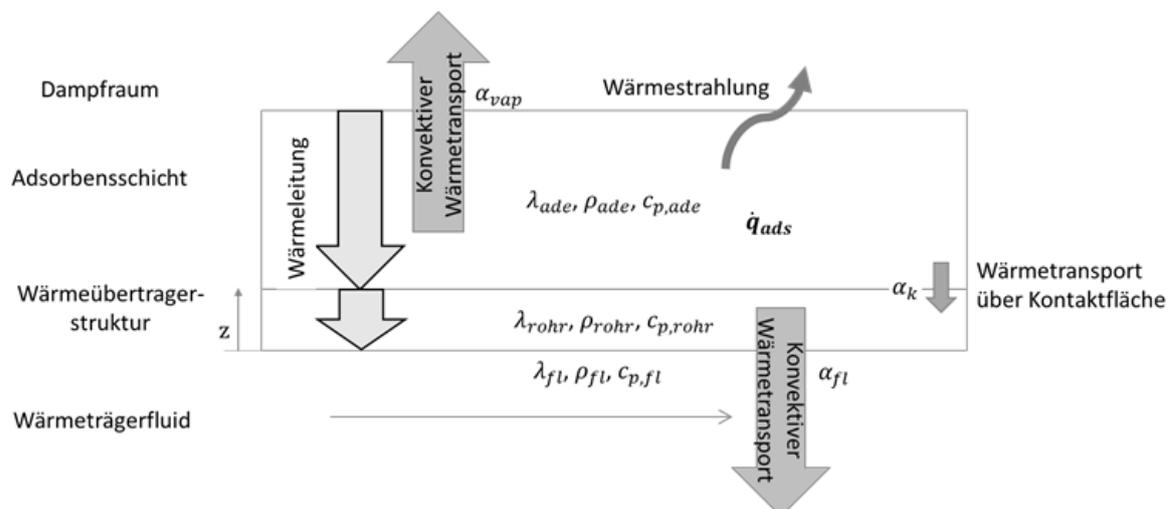


Abbildung 2.11: Darstellung der wichtigsten Wärmetransportvorgänge bei Freisetzung des Wärmestroms \dot{q}_{ads} während der Adsorption an einer kompakten Adsorbensschicht sowie deren Abtransport. Hinweis: In dieser vereinfachten, eindimensionalen Darstellung wird die geometrische Anordnung im realen Wärmeübertrager nicht wiedergegeben.

Wärmeleitung im Adsorbens und in der Wärmeübertragerstruktur. Die Wärmestromdichte in W/m^2 in einem Feststoff wird mit Hilfe des Fourier'schen Gesetzes unter der Annahme einer homogenen, also in alle Raumrichtungen identischen Wärmeleitfähigkeit λ wie folgt berechnet:

$$\dot{q} = -\lambda \cdot \text{grad } T \quad (2.22)$$

Damit kann die Energiebilanz für eine dreidimensionale Adsorbensschicht wie folgt formuliert werden:

$$c_{p,ade} \cdot \rho_{ade} \cdot \frac{\partial T(x, y, z)}{\partial t} = -\lambda_{ade} \cdot \text{div}(\text{grad } T) + \dot{q}_{ads}(x, y, z) \quad (2.23)$$

mit der Adsorptionswärme \dot{q}_{ads} pro Volumen einer Adsorbenschicht als Wärmequelle bzw. -senke:

$$\dot{q}_{ads}(x, y, z) = \Delta h_{ads} \cdot \rho_{ade} \cdot \frac{\partial X(x, y, z)}{\partial t} \quad (2.24)$$

Da in der Wärmeübertragerstruktur selbst keine Wärmequelle bzw. -senke zu berücksichtigen ist, ergibt sich hierfür die folgende Formulierung:

$$c_{p, str} \cdot \rho_{str} \cdot \frac{\partial T(x, y, z)}{\partial t} = -\lambda_{str} \cdot \text{div}(\text{grad } T) \quad (2.25)$$

Wärmetransport über Kontaktflächen. An der Kontaktfläche zwischen zwei festen Materialien – hier Wärmeübertragerstruktur und Adsorbens – tritt ein thermischer Kontaktwiderstand auf, da die Oberflächen nicht ideal glatt sind, sondern Unebenheiten aufweisen (*Herwig 2000*). Der Kehrwert dieses Widerstands wird als „thermischer Übergangskoeffizient α_k “ bezeichnet. Äquivalent zur Beschreibung des Wärmeübergangs von einer Wand an ein Fluid kann man den Wärmetransport über eine solche Kontaktfläche wie folgt beschreiben:

$$\dot{q}_k = \alpha_k \cdot (\bar{T}_{ade} - \bar{T}_{wüt}) \quad (2.26)$$

Konvektiver Wärmeübergang von der Wärmeübertragerstruktur an das Wärmeträgerfluid sowie vom Dampf an das Adsorbens. Der Wärmeabtransport während der Adsorption erfolgt im Adsorptionswärmeübertrager konvektiv über eine Fluidströmung. Der Wärmestrom an der Rohrwand \dot{q}_{rohr} wird nach dem Newton'schen Gesetz über in Strömungsrichtung gemittelte Temperaturen (hier für Rohr und Fluid) berechnet:

$$\dot{q}_{rohr} = \alpha_{wtf} \cdot (\bar{T}_{rohr} - \bar{T}_{wtf}) \quad (2.27)$$

Der Wärmeübergangskoeffizient α_{wtf} kann über die Nußelt-Zahl für den jeweiligen Fall berechnet werden. Diese wird als Funktion der Reynolds- und der Prandtl-Zahl angegeben:

$$Nu = \frac{\alpha_{wtf} \cdot d_{rohr}}{\lambda_{wtf}} = f(Re, Pr) \quad (2.28)$$

In dieser Arbeit wird für die Berechnung der Nußelt-Zahl die folgende Korrelation verwendet:

$$\begin{aligned} Nu_i &= \frac{\alpha_{wtf} \cdot d_{rohr}}{\lambda_{wtf}} \\ &= 0.012 \cdot (Re_{wtf}^{0.87} - 280) \cdot Pr_{wtf}^{0.4} \cdot \left(1 + \frac{d_{rohr}}{L_{rohr}}\right)^{2/3} \end{aligned} \quad (2.29)$$

mit

$$Re_{wtf} = \frac{w_{wtf} \cdot d_{rohr}}{v_{wtf}} \quad (2.30)$$

$$Pr_{wtf} = \frac{v_{wtf} \cdot \rho_{wtf} \cdot c_{p,wtf}}{\lambda_{wtf}} \quad (2.31)$$

Die Funktion ist für den Übergangsbereich ($2300 < Re < 10^4$) und die voll ausgebildete turbulente Strömung ($Re > 10^4$) bei Prandtl-Zahlen von 1,5 – 500 gültig (VDI Wärmeatlas, 2010) und deckt den gesamten Bereich der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Messungen am Adsorptionswärmeübertrager ab.

Der konvektive Wärmeübergang zwischen Dampfraum und Adsorbens kann bei Adsorptionsvorgängen in geschlossenen Systemen vernachlässigt werden (Schnabel 2009).

Wärmetransport durch Strahlung. Der Wärmetransport über Strahlung kann vernachlässigt werden, da die Temperaturdifferenzen gering sind.

Stofftransport

Der Stofftransport bei der Adsorption von Gasen an porösen Feststoffen basiert auf mehreren Mechanismen, die sowohl nacheinander als auch gleichzeitig stattfinden, siehe *Abbildung 2.12*.

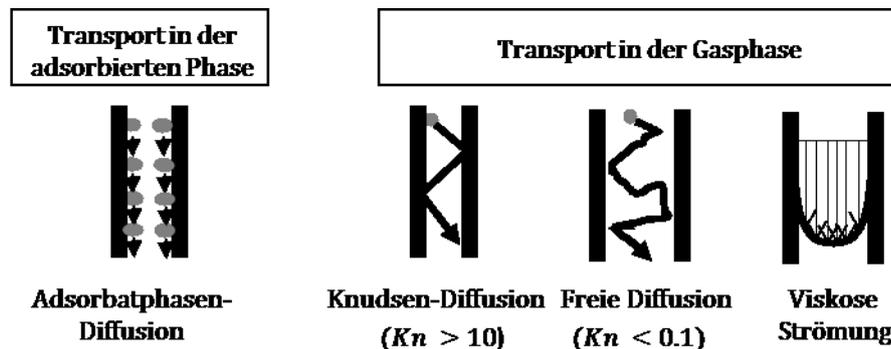


Abbildung 2.12: Stofftransportmechanismen bei der Adsorption eines gasphasigen Adsorptivs an einem porösen Adsorbens. Die Porengeometrie ist hier vereinfacht als Kanal dargestellt.

In *Abbildung 2.13* ist die den folgenden Überlegungen zugrunde liegende Geometrievorstellung dargestellt: Das Adsorptiv wird gasförmig über Makroporen an die mikroporöse Oberfläche des Adsorbens transportiert und dort adsorbiert. Von dort erfolgt der Transport in der adsorbierten Phase.

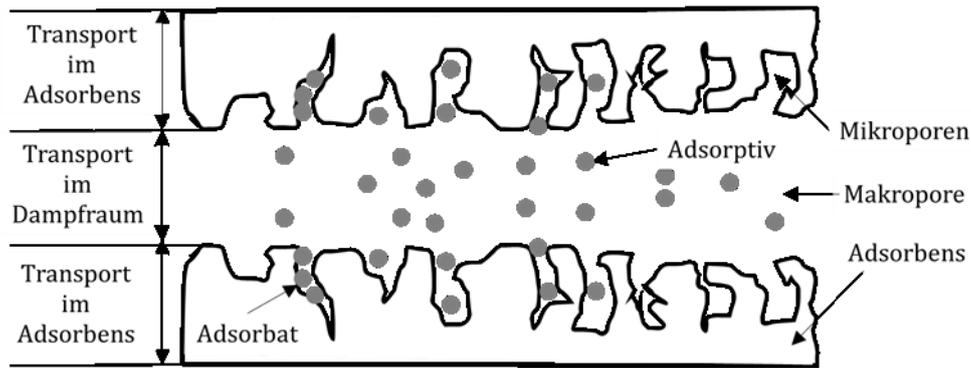


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung des Stofftransports während der Adsorption eines Adsorptivs.

Stofftransport in den Makroporen. In den Makroporen findet Stofftransport in der Gasphase statt. Hier überlagern sich viskose Strömung und Diffusion. Als dimensionslose Kenngröße für die Einordnung der Diffusionsprozesse in der Gasphase wird die Knudsen-Zahl (Kn) genutzt. Sie ist das Verhältnis der mittleren freien Weglänge Λ des Adsorptivs zum Porendurchmesser d_{por} .

$$Kn = \frac{\Lambda}{d_{por}} \quad (2.32)$$

Dabei berechnet sich die mittlere freie Weglänge eines Gases wie folgt:

$$\Lambda = \frac{k_B \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot d_{adi}^2 \cdot p} \quad (2.33)$$

mit der Boltzmann-Konstante k_B und dem Moleküldurchmesser des Adsorptivs d_{adi} . Für $Kn > 10$ herrscht Knudsen-Diffusion vor.

Für die viskose Strömung kann der resultierende Stoffstrom über das Gesetz von Darcy (Kast, 1988) beschrieben werden, welches für die laminare Strömung in porösen Medien gilt:

$$\dot{m}(x, y, z) = -A_{spez} \cdot D_{vis} \cdot \frac{M}{R \cdot T} \cdot \text{grad}(p_{vap}(x, y, z)) \quad (2.34)$$

Hierbei ist die spezifische Fläche A_{spez} der Strömungsquerschnitt der Makropore in m^2 . Der Permeabilitätskoeffizient D_{visc} ist eine Funktion der Porengeometrie, der Stoffeigenschaften des Gases und des Drucks:

$$D_{vis} = \rho_{vap} \frac{d_{por}^2}{32 \cdot \eta_{vap} \cdot \gamma} \cdot p_{vap} \quad (2.35)$$

mit der Dichte ρ_{vap} , der Viskosität η_{vap} und dem Tortuositätsfaktor γ .

Die treibende Kraft von Diffusionsprozessen ist ein Gradient in der Konzentration c . Die resultierende Massenstromdichte bei Knudsen-Diffusion wird wie folgt berechnet (Bathen und Breitbach 2001):

$$\dot{m}(x, y, z) = -D_{kn} \cdot A_{spez} \cdot \text{grad}(c(x, y, z)) \quad (2.36)$$

mit dem Knudsen-Diffusionskoeffizienten D_{kn} in m^2/s

$$D_{kn} = \psi \cdot \frac{4}{3} \cdot \frac{d_{por}}{\gamma} \cdot \sqrt{\frac{R \cdot T}{2\pi \cdot M}} \quad (2.37)$$

Als spezifische Fläche A_{spez} wird der Querschnitt der Pore eingesetzt.

Für die genaue Beschreibung der einzelnen Transportvorgänge sowie die Vorgehensweise bei der Berechnung von überlagertem Stofftransport bei der Adsorption sei an dieser Stelle auf die Arbeiten von Földner (2015) verwiesen. Angelehnt an dessen Ausführungen ist in *Abbildung 2.14* der effektive Diffusionskoeffizient, der die Überlagerung von viskoser Strömung und Knudsen-Diffusion beschreibt, als Funktion des Dampfdrucks berechnet.

$$D_{eff} = D_{vis} + D_{kn} \quad (2.38)$$

Mit steigendem Druck gewinnt der viskose Anteil an Bedeutung. Für typische Betriebsdrücke in Adsorptionswärmepumpen bzw. -kältemaschinen ($p > 1000 \text{ Pa}$) und einem Porendurchmesser von $0,7 \text{ mm}$, der relevanten geometrische Abmessung für den Dampfraum des in *Kapitel 4* und *5* untersuchten Adsorptionswärmeübertragers, ist die Knudsen-Diffusion dort vernachlässigbar.

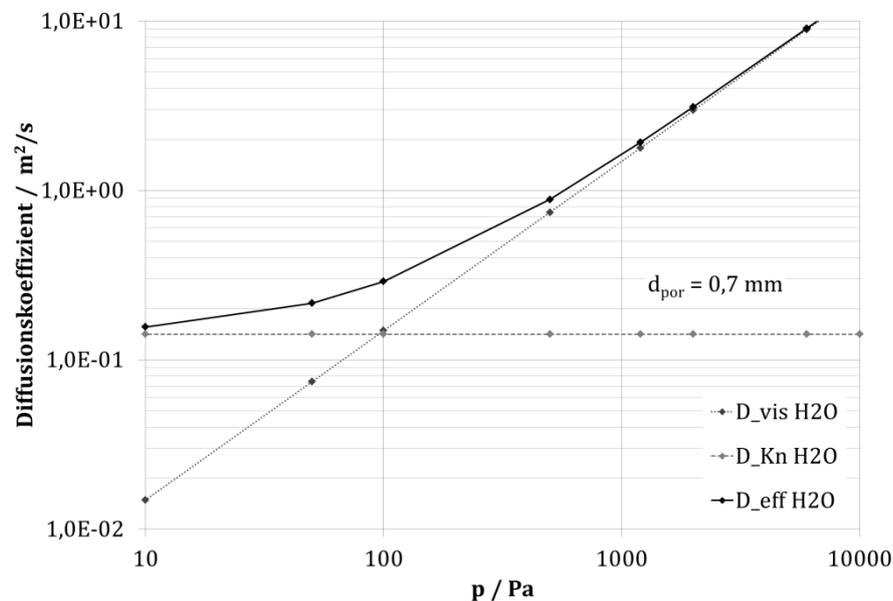


Abbildung 2.14: Effektiver Diffusionskoeffizient für die Strömung in einer Makropore (entsprechend dem Dampfraum zwischen den Lamellen der in Kapitel 4 und 5 untersuchten Lamellenwärmeübertrager (mit $\psi = 1$, $\gamma = 1$ und $d_{por} = 0,7 \text{ mm}$ (halber Lamellenabstand)) in Anlehnung an Földner (2015).

Stofftransport in den Mikroporen. Mikroporöse Adsorbentien, zu denen auch das in dieser Arbeit untersuchte SAPO-34 gehört, haben typische Porenradien im Bereich unter 1 nm . Die Diffusionsvorgänge sind hier stark durch die Wechselwirkungskräfte zwischen Adsorbens und

Adsorptiv beeinflusst und können nicht allein durch Kenntnis der Porengeometrie berechnet werden. Sie müssen für das jeweilige Stoffpaar aufwändig entweder experimentell oder über molekulare Simulationen bestimmt werden (Kärger und Valiullin 2013; Kolokathis 2015). Stallmach (2016) identifiziert über unterschiedliche Messverfahren Diffusionskoeffizienten für die in dieser Arbeit untersuchte Schicht aus SAPO-34 auf Aluminium. Diese liegen in der Größenordnung von 10^{-11} m²/s und sind damit um etliche Größenordnungen kleiner als der effektive Diffusionskoeffizient des Stofftransports in den Makroporen (Größenordnung 1 m²/s).

Tabelle 2.1 zeigt die Größenordnung der Diffusionskoeffizienten und der daraus abgeleiteten Zeitkonstanten für den Stofftransportprozess. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Hauptwiderstand für den Stofftransport im Adsorbens liegt: Die Zeitkonstante ist hier um den Faktor 10^5 größer. Der Stofftransportwiderstand im Gasraum zwischen den Lamellen des betrachteten Wärmeübertragers kann also vernachlässigt werden.

Tabelle 2.1: Abschätzung der Größenordnung der Diffusionskoeffizienten und der daraus abgeleiteten Zeitkonstanten für den Stofftransport für die in dieser Arbeit untersuchten, mit SAPO-34 beschichteten Lamellenwärmeübertrager, siehe Kapitel 3.4.

Größenordnung von	Makroporen			Mikroporen
	D_{vis}	D_{kn}	$D_{eff} = D_{vis} + D_d$	D_{adi}
Diffusionskoeffizient in m ² /s	0,1	1	1	10^{-11}
Max. Weglänge L in mm			100	0,1
Zeitkonstante in s (= L ² /D)			0,01	1000

Homogener Ansatz: Lineares Triebkraftmodell. Wegen dieser komplexen Überlagerung zeitlich und lokal unterschiedlicher Transportmechanismen (wie oben beschrieben) wird häufig vereinfachend ein homogener Ansatz gewählt (Sircar und Hufton 2000). Dabei wird nicht der Stofftransport des Gases durch die Poren an den Adsorptionsplatz beschrieben, sondern ein konstanter Stoffdurchgangskoeffizient k benutzt. Als treibende Kraft wird dabei die Beladungsdifferenz zwischen der Beladung des Adsorbens $\bar{X}(t)$ und der Gleichgewichtsbeladung $X^*(t)$ genutzt. Dieser Ansatz wird als lineares Triebkraftmodell mit k_{LDF} in 1/s bezeichnet. Für die in Abbildung 2.15 dargestellte Geometrie kann dieser wie folgt formuliert werden:

$$\frac{\partial X(x, y, z)}{\partial t} = k_{LDF} \cdot (X^*(x, y, z, t) - X(x, y, z, t)) \quad (2.39)$$

Mit der Annahme reiner Adsorbatphasendiffusion im Adsorbens kann der Proportionalitätsfaktor k_{LDF} für den isothermen Fall für eine ebene Schicht als Funktion des Diffusionskoeffizienten und der Schichtdicke des Adsorbens s_{ade} beschrieben werden (Herleitung siehe Fuldner 2015):

$$k_{LDF} = \frac{3 \cdot D_{eff}}{s_{ade}^2} \quad (2.40)$$

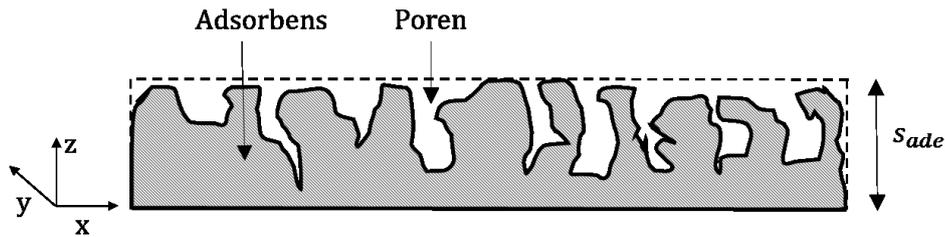


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung des Bilanzraums für den Stofftransport.

Hinweis: Die Beladung steht über das ideale Gasgesetz sowohl mit dem Druck p als auch mit der Konzentration c in Beziehung. Somit ist es möglich, die drei Größen ineinander umzurechnen und damit die Stofftransportgleichungen (Gl. (2.34), (2.36) und (2.41)) jeweils mit derselben treibenden Kraft zu beschreiben.

$$X = \frac{V \cdot M}{m_{ade}} \cdot c = \frac{V \cdot M}{R \cdot T \cdot m_{ade}} \cdot p \quad (2.41)$$

Der in Gl. (2.39) dargestellte Ansatz wurde ursprünglich von *Glueckauf (1955)* für die Beschreibung der Kinetik für die Chromatographie vorgeschlagen. Für seine Herleitung (*Nieken 2007; Bongs 2013*) wird ein quadratisch-parabolisches Profil für die Beladung zugrunde gelegt. Dies impliziert, dass sich der Adsorptionsvorgang gleichmäßig von außen nach innen fortsetzt. Das Modell geht zudem von der Annahme einer linearen Sorptionsisotherme aus. Für viele Stoffpaare ist diese Annahme nur bedingt gültig. Auch wenn der intrapartikuläre Stofftransport – also der Stofftransport im Adsorbens – für den Adsorptionsvorgang bestimmend ist, kann es zu deutlichen Abweichungen kommen.

Daher schlägt *Georgiou (2004)* ein nicht-lineares Triebkraftmodell vor, das über einen Exponenten die Nichtlinearität der Isothermen berücksichtigt. Auch andere Autoren haben zuvor empirische Modifikationen des LFD-Modells vorgeschlagen (*Do und Rice 1986; Do und Mayfield 1987; Buzanowski und Yang 1989; Buzanowski und Yang 1991*). Jedoch wird damit der Vorteil der mathematischen Einfachheit aufgegeben. *El-Sharkawy (2011)* schlägt eine von Temperatur und Zeitverlauf und damit von der Beladung abhängige Korrektur vor, die die mathematisch einfache Form beibehält, jedoch zwei zusätzlich zu bestimmende Exponenten einführt. Die Autoren zeigen, dass mit dieser Beschreibung für den Fall niedriger Beladungen und hoher Beladungsänderung (zu Beginn der Adsorption) eine maximale Abweichung von nur 7 % gegenüber der Beschreibung über Fick'sche Diffusion erreicht werden kann. Dies wird als deutlicher Fortschritt zum Ausgangspunkt gewertet. Es bleibt allerdings unklar, wie gut die Fick'sche Diffusion auf experimentelle Daten anwendbar ist.

Trotz der stark vereinfachenden Annahmen wird das LDF-Modell in vielen Arbeiten ohne weitere Anpassungen erfolgreich verwendet. *Sircar und Hufton (2000)* gehen der Frage nach, warum und in welchen Fällen der Ansatz erfolgreich auch ohne Korrekturen angewandt werden kann. Sie vergleichen dazu das Verhalten bei isobarer Adsorption mit der Annahme reiner Fick'scher Diffusion und dem LDF-Modell. Dabei unterschätzt das LDF-Modell die Beladungsänderung für kurze und überschätzt sie für längere Zeiten. Für alle Ansätze gilt die Annahme, dass das Adsorbens in seinen Eigenschaften homogen ist und daher mit einem einzigen Stofftransportparameter beschrieben werden kann. Da in der Realität eine mehr oder weniger

ausgeprägte Heterogenität vorherrscht, zeigt die experimentell bestimmte Sorptionscharakteristik bereits eine Mittelung über diese Ungleichverteilung. Mit der Annahme von unterschiedlichen Porenradialverteilungen zeigen *Sircar und Hufton (2000)*, dass für den heterogenen Fall die Beschreibung über das Fick'sche Gesetz sowie den LDF-Ansatz zu nahezu identischem Adsorptionsverhalten führen kann. *Aristov et al. (2008)* weisen darauf hin, dass die Betriebsbedingungen für Adsorptionswärmeübertrager sich deutlich von durchströmten Schüttungen in Stofftrennungskolonnen unterscheiden und daher die Anwendbarkeit für den jeweiligen Fall genau zu betrachten ist.

Chahbani et al. (2002) betrachten eine Schüttung in einem Rohr und vergleichen die Auswirkung unterschiedlicher Beschreibungen für den Stofftransport im Partikel. Der Stofftransportwiderstand im Dampfraum wird dabei allerdings nicht berücksichtigt. Wird eine instantane Einstellung des Gleichgewichts angenommen, der Stofftransportwiderstand also auch im Partikel vernachlässigt, so wird die Adsorptionsgeschwindigkeit – wie zu erwarten – überschätzt, während das lineare Triebkraftmodell sie unterschätzt. Am Beispiel der Leistungszahl (COP, siehe Gl. (2.43)) ergibt sich für das lineare Triebkraftmodell für unterschiedliche Betriebsbedingungen eine Abweichung im Bereich von -7 % bis -36 %. Die Autoren weisen darauf hin, dass daher für jede Konfiguration (insb. Geometrie, Stoffpaar und Betriebsbedingungen) zu prüfen ist, inwiefern Vereinfachungen in der Beschreibung des Stofftransports das Ergebnis beeinflussen. Hierauf gehen auch *Hong et al. (2014)* ein und zeigen am Beispiel einer Silicagel-Schüttung in eines Lamellen-Rohrs, dass die Dynamik des Stofftransports innerhalb des Adsorbens für einen breiten Bereich mit dem LDF-Ansatz deutlich unterschätzt wird. Für den Fall kleiner Partikeldurchmesser des Adsorbens, eines steigenden Diffusionskoeffizienten sowie für lange Adsorptionszeiten geht diese Abweichung gegen null. Eine allgemeingültige Aussage über die Anwendbarkeit des linearen Triebkraftmodells ist also auch hier nicht möglich.

Fazit. Das lineare Triebkraftmodell beschreibt nicht exakt die Stofftransportvorgänge, die die Kinetik von Adsorptionswärmeübertragern bestimmen. Eine genauere Modellabbildung gelingt nur mit der Berechnung des Stofftransports im Adsorbens. Um diesen besser abbilden zu können, müssen aber die zugrunde liegenden Mechanismen des Stofftransports sowie die zugehörigen Diffusionskoeffizienten bekannt sein. Da diese aufgrund der starken Kopplung von Stoff- und Wärmetransport schwer zugänglich sind, sind die Stofftransportparameter mit einer großen Unsicherheit behaftet. Darüber hinaus sind kaum Daten zur Beladungsabhängigkeit der effektiven Diffusionskoeffizienten verfügbar. Da also eine physikalisch exakte Beschreibung des Stofftransports aufgrund ungenauer Stoffwerte ohnehin nicht möglich ist, wird häufig mit dem LDF-Ansatz ein mathematisch einfacher Ansatz gewählt.

Die detaillierte Abbildung der Adsorbenschicht und der dort stattfindenden Stofftransportvorgänge stehen nicht im Mittelpunkt dieser Arbeit. Hier soll auf die Ergebnisse von *Földner (2015)* aufgebaut werden. Er untersucht die gleiche Adsorbenschicht (Adsorbens, Dicke, Herstellungsverfahren, Hersteller), jedoch an geometrisch einfachen Laborproben. Weiterführend soll nun untersucht werden, ob bei der Verwendung der von *Földner (2015)* bestimmten effektiven Diffusionskoeffizienten für den Stofftransport in der Adsorbatphase eine Abbildung des Verhaltens von Adsorptionswärmeübertragern mit Hilfe des LDF-Ansatzes gelingt, wenn die Wärmetransportvorgänge und die thermischen Massen detailliert abgebildet werden, siehe *Kapitel 5*.

2.2 Technische Umsetzung in Adsorptionswärmeübertragern

Bei der Entwicklung von Adsorptionswärmeübertragern sind das (technische) Aufbringen des Adsorbens auf den Wärmeübertrager sowie die Entwicklung von für ihn geeigneten geometrischen Strukturen von großer praktischer Bedeutung. Dabei spielt neben der Optimierung des Stoff- und Wärmetransports auch der sich daraus ergebende zeitliche Verlauf der Aufnahme des Arbeitsmittels eine zentrale Rolle für die Systemeffizienz (insb. Aufheiz- und Abkühlverluste) und Leistungsdichte (insb. Zykluszeit).

Die Arbeitsweise von Adsorptionswärmeübertragern wird durch Simulationsmodelle beschrieben, die für die Auslegung und Optimierung genutzt werden. Dabei ist es zuerst wichtig, geeignete Bewertungsgrößen zu definieren, die den Grad der Zielerreichung beschreiben. In den darauf folgenden Abschnitten werden Forschungsergebnisse für Adsorptionswärmeübertrager mit dem Arbeitsmittel Wasser vorgestellt.

2.2.1 Bewertungsgrößen für Adsorptionswärmeübertrager

Bei der Entwicklung von Adsorptionswärmeübertragern muss sowohl der gasseitige Stofftransport als auch der gas- und fluidseitige Wärmetransport berücksichtigt werden. Auch soll der Anteil der im Sorptionsprozess nicht aktiven thermischen Massen – wie das Metall des Wärmeübertragers oder der Binder im Sorptionsmaterial – möglichst gering gehalten werden, da der Adsorptionswärmeübertrager zwischen Adsorption und Desorption thermisch zyklert wird. Mit einem höheren Anteil an thermisch nicht aktivem Material sinkt die Effizienz des Prozesses wegen der damit verbundenen Abkühl- und Aufheizverluste.

Die sich aus den Aspekten Wärmetransport, Stofftransport und thermischen Massen ergebenden Optimierungsziele für Adsorptionswärmeübertrager sind teilweise gegenläufig: So kann zum Beispiel eine kompakte Adsorbenschicht zu einer Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit führen, gleichzeitig aber einen verlangsamten Stofftransport in die Adsorbenschicht nach sich ziehen. Eine erhöhte Leistungsdichte durch beschleunigten Stoff- bzw. Wärmetransport kann die Effizienz des Sorptionsprozesses reduzieren, wenn diese Verbesserungen zu einem höheren Anteil an thermischen (Tot-)Massen führen.

In der Literatur gibt es eine Vielzahl von Bewertungsgrößen, die das Ziel haben, das Adsorptionsverhalten unterschiedlicher Proben vergleichen zu können – vom reinen Adsorbens über Adsorptionswärmeübertrager bis hin zu ganzen Adsorptionswärmepumpen oder -kältemaschinen. Die folgenden Bewertungsgrößen eignen sich gut, um das Verhalten von Adsorptionswärmeübertragern zu beschreiben. Über die Teilkomponente Adsorptionswärmeübertrager hinausgehende Betrachtungen zu ganzen Modulen und Geräten sind bei Kühn (2013) und Freni et al. (2015b) zu finden.

Mittlere Leistung

Das instationäre Verhalten und die zyklische Betriebsweise verlangen eine praktische Definition, wie die mittlere Leistung zu berechnen ist: Sie wird als Nutzwärmemenge $\Delta Q_{\text{nutz},i}$ pro Zeitintervall Δt_i angegeben:

$$\bar{P}_{t_i} = \frac{\Delta Q_{nutz,i}}{\Delta t_i} \quad (2.42)$$

Für Messungen in einer Anordnung als Wärmepumpe oder Kältemaschine wird meist die Dauer eines Zyklus (mit Ad- und Desorptionsprozess) als Intervall gewählt. Wird keine zyklische Charakterisierung vorgenommen, so muss das Intervall in geeigneter Form angegeben werden.

Leistungsdichte

Um zu beurteilen, wie gut eine bestimmte Adsorptionswärmeübertrager-Bauart das Sorptionsmaterial ausnutzt, wird die mittlere Leistung auf die Trockenmasse des eingesetzten Adsorbens bezogen:

$$\bar{P}_{t_i,ade} = \frac{\bar{P}_{t_i}}{m_{ade}} \quad (2.43)$$

Für die Entwicklung von Geräten ist häufig auch das Bauvolumen von Interesse. Dazu wird die volumenspezifische Leistungsdichte $\bar{P}_{t_i,V}$ als weitere Referenzgröße verwendet:

$$\bar{P}_{t_i,V} = \frac{\bar{P}_{t_i}}{V_{AdWÜT}} \quad (2.44)$$

Dabei ist jeweils anzugeben, bei welchen Betriebsbedingungen die Messungen durchgeführt wurden und auf welchen Zeitraum bzw. für welchen Vorgang diese Leistungsdichte angegeben wird.

Leistungszahl / Coefficient of Performance (COP)

Wird ein Adsorptionswärmeübertrager in einer Adsorptionskältemaschine oder -wärmepumpe eingesetzt, so ist eine wichtige Bewertungsgröße die Leistungszahl (engl. für Coefficient of Performance, COP). Diese setzt den Nutzen (erzeugte Kälte Q_{verd} bzw. Wärme während der Adsorption) ins Verhältnis zur hierfür aufgewendeten Energie Q_{des} während der Desorption, siehe Gl. (2.45) und (2.46). Diese Größe ist für die Beurteilung der zyklischen Betriebsweise wichtig und muss immer mit den Temperaturrandbedingungen sowie der Dauer eines Ad-/Desorptionszyklus angegeben werden. In dieser Arbeit werden keine Zyklen gemessen oder berechnet. Da in einigen der in *Abschnitt 2.2.3* dargestellten Untersuchungen diese Kenngröße verwendet wird, soll sie hier dennoch definiert werden.

$$COP_{km} = \frac{Q_{verd}}{Q_{des}} \quad (2.45)$$

$$COP_{wp} = \frac{Q_{ads} + Q_{kond}}{Q_{des}} \quad (2.46)$$

Verhältnis der verschiedenen Wärmekapazitäten im Adsorptionswärmeübertrager

Beim zyklischen Betrieb spielen auch die thermischen Massen des Bauteils eine große Rolle. Diese wirken sich – wegen der Aufheiz- und Abkühlverluste im zyklischen Betrieb – auf die Effizienz des gesamten Prozesses aus. Als Kenngröße hierfür kann das Verhältnis Υ zwischen den thermischen Massen des im Sorptionsprozess aktiven Materials (Adsorbens) und den nicht aktiven Materialien (Wärmeübertrager und Wärmeträgerfluid) verwendet werden.

$$\Upsilon_{C_{p,ade-me}} = \frac{C_{p,ade}}{C_{p,me} + C_{p,wtf}} = \frac{c_{p,ade} \cdot m_{ade}}{c_{p,me} \cdot m_{me} + c_{p,wtf} \cdot m_{wtf}} \quad (2.47)$$

Diese Kennzahl wird oft auch verkürzt nur durch das Massenverhältnis von Adsorbens und Wärmeübertrager angegeben, ohne dabei die thermische Masse des Wärmeübertragerfluids sowie die sich unterscheidenden Wärmekapazitäten von Metall und Adsorbens zu berücksichtigen. Genaugenommen sollten die Wärmemengen, die fürs Aufheizen und Abkühlen verwendet werden, ins Verhältnis zur Ad-/Desorptionswärme gesetzt werden, die für eine bestimmte Temperaturrandbedingung gilt. Dies ist jedoch in der Literatur so nicht zu finden. Da in den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen keine Zyklen betrachtet werden, wird dieser Aspekt hier jedoch nicht weiter diskutiert.

Spezifische Beladungszeiten

In der Literatur werden unterschiedliche charakteristische Aufnahmezeiten t_i vorgeschlagen, die auch direkt zur Beurteilung der Dynamik des Adsorptionsvorgangs genutzt werden können (Dawoud et al. 2002; Schnabel 2009). Wird die Adsorption für eine sprunghafte Änderung von Druck oder Temperatur gemessen oder berechnet, so gibt es kein eindeutig definiertes Zeitintervall. Daher wird häufig die Zeit verwendet, bei der ein gewisser Prozentsatz der Wasseraufnahme im Gleichgewichtszustand erreicht wird. Meist wird die 90 %-Beladungszeit t_{90} angegeben, wobei auch andere Beladungszustände (z. B. 50 % oder 80 %) nicht unüblich sind:

$$t_{90} = t(\xi = 0.90) \quad (2.48)$$

Dabei ist ξ die relative Beladungsänderung. Diese setzt die zum Zeitpunkt t erreichte Beladungsänderung ins Verhältnis zur maximalen Beladungsänderung bei Erreichen der Gleichgewichtsbeladung X^* .

$$\xi(t) = \frac{X(t) - X(t=0)}{X^* - X(t=0)} \quad (2.49)$$

Dawoud (2013) schlägt vor, die Dauer zwischen den Zeitpunkten auszuwerten, an denen 15 % und 80 % der Endaufnahme erreicht werden. Während dieser „Anstiegszeit“ werden die Beladungszustände überstrichen, die auch in einem typischen zyklischen Betrieb überstrichen werden.

$$\Delta t_{80-15} = t(\xi = 0.80) - t(\xi = 0.15) \quad (2.50)$$

Darauf basierend wird hier vorgeschlagen, die während der Anstiegszeit umgesetzte Adsorptionswärme als Bezugsgröße zu nutzen und darüber die mittlere Leistung während der Anstiegszeit Δt_{80-15} zu berechnen.

$$\bar{P}_{ads,80-15} = \frac{\Delta Q_{ads,80-15}}{\Delta t_{80-15}} = \frac{\Delta h_{ads} \cdot (m_{ada}(t_{80}) - m_{ada}(t_{15}))}{\Delta t_{80-15}} \quad (2.51)$$

Damit wird zum einen die Adsorptionsgeschwindigkeit im für die Anwendung relevanten Beladungsbereich berücksichtigt. Zum anderen wird die für ein Stoffpaar charakteristische Adsorptionsenthalpie bei der Berechnung der Leistungsdichte explizit berücksichtigt. Diese Größe kann – wie in Gl. (2.43) und (2.44) gezeigt – mit der Trockenmasse des Adsorbens oder dem Volumen des Adsorptionswärmeübertragers skaliert werden, um unterschiedliche Adsorptionswärmeübertrager-Bauformen zu vergleichen.

Sorptionsgeschwindigkeit

Neben der Leistungsdichte und den spezifischen Beladungszeiten verwendet *Dawoud (2013)* als weitere Größe zur Beurteilung die Adsorptionsgeschwindigkeit $v_{ads,X50}$, welche die Beladungsänderung während der 50 %-Anstiegszeit ins Verhältnis zu dieser setzt:

$$v_{ads,X50} = \frac{X_{50} - X_0}{t_{50}} \quad (2.52)$$

Charakteristische Zeitkonstante

Als weitere Möglichkeit einer charakteristischen Zeitkonstante führen *Aristov et al. (2008)* eine Größe τ ein, die aus einem exponentiell abklingenden Anstieg der adsorbierten Menge bei der Adsorption abgeleitet wird. Die so bestimmte Zeitkonstante entspricht in ihrer Form dem Kehrwert der Konstante k_{LDF} des linearen Triebkraftmodells, siehe Gl. (2.40).

$$\frac{m_{ada}(t) - m_{ada}(t_0)}{m_{ada}^* - m_{ada}(t_0)} = 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.53)$$

Es ist zu beachten, dass ein direkter Vergleich dieser Zeitkonstante für unterschiedliche Messungen nur dann Sinn macht, wenn sich alle zeitlichen Verläufe der Wasseraufnahme mit ähnlicher Genauigkeit über den exponentiellen Verlauf abbilden lassen, also über die Form des linearen Triebkraftmodells beschrieben werden können.

Fazit

Während bei der Messung ganzer Ad- und Desorptionszyklen die Angabe spezifischer Leistungen der Leistungszahl (COP) sowie eines Verhältnisses der thermischen Massen in der Literatur weitgehend konsistent verwendet werden, variieren bei der Beurteilung des Adsorptionsverhaltens nach einem Sprung von Druck oder Temperatur die zur Beurteilung herangezogenen Größen. Während die spezifischen Beladungszeiten und die spezifische Zeitkonstante lediglich die Zeit bis zum Erreichen eines Gleichgewichts beurteilen, bezieht die Sorptionsgeschwindigkeit auch den dabei erreichten absoluten Beladungshub in die Beurteilung

mit ein. Bisher gibt es hierfür kein einheitliches Vorgehen. Da keine der hier vorgestellten Bewertungsgrößen allein ein ausreichendes Bild der Adsorptionscharakteristik ergibt, werden in dieser Arbeit mehrere der hier vorgestellten Größen verwendet.

2.2.2 Experimentelle Charakterisierung der Kinetik der Wasseraufnahme

Die unterschiedlichen Messmethoden zur Bestimmung des zeitlichen Ablaufs der Adsorption (Kinetik der Wasseraufnahme) unterscheiden sich in der verwendeten Messgröße und in der Größe und Art der untersuchten Proben, die für die Bestimmung der Wasseraufnahme verwendet werden. Außerdem kommen unterschiedliche Versuchsabläufe zum Einsatz. Im Folgenden sollen relevante Messmethoden für die thermische Nutzung des Adsorptionsvorgangs vorgestellt werden.

Die Aufprägung eines Drucksprungs, in dessen Folge Adsorption stattfindet, verwenden zahlreiche Autoren, um die pro Zeit adsorbierte Wassermenge zu bestimmen. Diese Methode wird im Folgenden als Methode des großen Drucksprungs (LPJ für engl. „large pressure jump“) bezeichnet. Als Messgröße nutzen *Strauss (1992)*, *Dawoud et al. (2002)*, *Dawoud und Aristov (2003)* sowie *Schnabel (2009)* die Änderung des Drucksignals in einem konstanten Volumen. Dabei wird die Probe in einer evakuierten Kammer mit definiertem Volumen auf einer temperierten Platte platziert. Über ein Ventil ist es mit einem zweiten Volumen verbunden, das Wasserdampf bei einem definierten Druck enthält. Zu Messbeginn wird das Ventil geöffnet und die Probe beginnt den Wasserdampf zu adsorbieren, wodurch der Druck in der Kammer sinkt. Die frei werdende Adsorptionswärme wird an ein Wärmeträgermedium abgeführt. *Ahamat und Tierney (2010)* nutzen hierfür ein thermoelektrisches Element.

Da im realen Betrieb die Adsorption nicht – wie bei der LPJ-Methode – quasi-isotherm, sondern quasi-isobar abläuft, schlagen *Aristov et al. (2008)* vor, die Kinetik bei konstantem Druck zu untersuchen und die Adsorption aufgrund eines Temperatursprungs (engl. LTJ für large temperature jump) zu initiieren. Der Messaufbau unterscheidet sich dabei nicht grundsätzlich von dem oben beschriebenen LPJ-Aufbau. Anstatt eines Drucksprungs im Dampfraum wird lediglich ein Temperatursprung über die temperierte Platte aufgeprägt. Die Zeitkonstante dieses Temperatursprungs muss dabei deutlich kleiner sein als die des zu untersuchenden Adsorptionsvorgangs, damit sie die Wasseraufnahme während der Adsorption nicht maßgeblich beeinflusst.

Wenn die Wasseraufnahme durch die Auswertung des Drucksignals bestimmt werden soll, kann der Vorgang lediglich quasi-isobar sein. Bei diesem Messaufbau müssen Probenmenge und zur Verfügung stehendes Dampfvolumen also so aufeinander abgestimmt sein, dass sich während der Messung der Druck nur geringfügig verringert. *Aristov et al. (2008)* argumentieren, dass in einem entsprechend dimensionierten Messaufbau lediglich geringe Druckänderungen auftreten (2-3 mbar bei Dampfdrücken von 12-42 mbar), der Vorgang also nahezu isobar verläuft. Gleichzeitig können die Druckänderungen noch mit vertretbaren Unsicherheiten ausgewertet werden. Letztlich beschränkt sich die Probenmenge im Aufbau von *Aristov et al. (2008)* bei den von ihnen untersuchten Sorptionsmaterialien auf ca. 100 mg. Diese Messmethode ist bei Adsorptionswärmeübertragern mit um den Faktor 10^3 größeren Adsorbensmengen praktisch nicht durchführbar.

Neben der Druckänderung kann als Messgröße auch die Änderung eines Massensignals für die Charakterisierung der Adsorptionskinetik verwendet werden. Für die Untersuchung von kleinen Probenmengen werden thermogravimetrische Aufbauten genutzt, wie sie primär für die Bestimmung von Gleichgewichtsdaten genutzt werden, z. B. bei *Kast und Jokisch (1972)* oder *Kwapinski und Tsotsas (2004)*. Da hier die Wärmezu- bzw. -abfuhr lediglich über einen thermostatisierten Dampfraum bzw. einen Gasstrom realisiert wird, eignet sie sich für die Charakterisierung von Schüttungen oder auch der Kinetik bei offenen, luftgekühlten Sorptionssystemen. Wird – wie in dieser Arbeit – die Wärmeabfuhr vom Adsorbens über ein Wärmeträgerfluid sowie eine Wärmeübertragerstruktur realisiert, so läuft die Adsorption deutlich schneller ab. Die mit thermogravimetrischen Aufbauten bestimmte Dynamik wird daher für die spätere Anwendung wenig aussagekräftig sein.

Für die Untersuchung ganzer Adsorptionswärmeübertrager in geschlossenen Systemen sind daher in unterschiedlichen Forschungseinrichtungen Messaufbauten entwickelt worden, die eine Waage für die Erfassung der Adsorptionsdynamik verwenden.

Mit dem Fokus, unterschiedliche Kombinationen aus Wärmeübertragerstrukturen und Schüttungen von Adsorbentien zu untersuchen, nutzt *Oertel (2001)* einen Aufbau, in dem eine Hebelkonstruktion die Massenänderung während der Ad- und Desorption von der vakuumdichten Hülle des Adsorptionswärmeübertragers auf eine Waage überträgt. Der Versuchsablauf entspricht dem in einer Wärmepumpe bzw. Kältemaschine realisierten Kreislauf mit je einer isobaren Ad-/Desorptionsphase und einer isosteren Aufheiz-/Abkühlphase. Nachteilig wirkt sich bei diesem zyklischen Versuchsablauf die mechanische Rückwirkung von Umschaltvorgängen im Thermostatkreis auf das Massensignal aus.

Die Untersuchung von Adsorptionswärmeübertragern mit deutlich schnellerer Dynamik wird durch eine Integration der Waage in den Dampfraum des Versuchsaufbaus möglich, da die thermische Trägheit des Aufbaus dadurch deutlich reduziert werden kann.

Sapienza et al. (2014) nutzen das Massensignal von zwei Wägezellen innerhalb einer Vakuumkammer. Der Versuchsaufbau ist dabei auf die Charakterisierung mittels LTJ-Messungen ausgelegt: Dem Adsorptionswärmeübertrager werden Temperaturrampen über ein Wärmeträgerfluid aufgeprägt, während der Druck durch eine Verdampfer-/Kondensatoreinheit konstant gehalten wird. Heiz-/Kühlraten von ca. 0,6 K/s werden erreicht, was für typische Randbedingungen einer Dauer des Temperatursprungs von ca. 100 s entspricht. Dies erscheint für eine Gesamtdauer des Adsorptionsvorgangs von 1000 s als ausreichend.

In der vorliegenden Arbeit wird ein ähnlicher Messaufbau verwendet, der aber auf einen Drucksprung ausgelegt ist. Die Beschreibung dieses Aufbaus ist in *Kapitel 3.1* zu finden.

Tabelle 2.2 gibt einen Überblick über die Eigenschaften der drei Aufbauten, die für die Charakterisierung von Adsorptionswärmeübertragern für thermische Anwendungen in geschlossenen Systemen unter Nutzung eines Massensignals verwendet werden.

Tabelle 2.2: Übersicht über gravimetrische Messmethoden zur Charakterisierung von Adsorptionswärmeübertragern für thermische Anwendungen in geschlossenen Systemen

Quelle	Wägebereich	Messunsicherheit	Messmethode
Oertel (2001)	k.A. $\pm 0,05$ g	k.A. / $\pm 0,5$ g	Temperaturzyklen
Sapienza et al. (2014)	5 – 600 g $\pm 0,1$ g	k.A. / k.A.	LTJ
eigener Aufbau	0 – 8200 g $\pm 0,01$ g	± 1 g / $\pm 0,5$	LPJ

2.2.3 Adsorptionswärmeübertrager: Bauformen und deren Entwicklung

In der Literatur ist eine Vielzahl unterschiedlicher Ansätze zu finden, wie Wärmeübertrager und Sorptionsmaterial vorteilhaft miteinander kombiniert werden können. Einen Überblick über die in der Literatur vorgeschlagenen Bauformen von Adsorptionswärmeübertragern geben Lambert und Jones (2003) sowie Sharafian und Bahrami (2014). Diese Arbeiten umfassen ein breites Spektrum von Spiralwärmeübertragern (Wang et al. 1998), Rohrbündelwärmeübertragern (Dechang et al. 2005), Doppelrohr- (Zhang 2000), Rippenrohr- (Freni et al. 2007; Dawoud et al. 2011), Platten- oder Lamellenwärmeübertragern mit Rund- oder Flachrohren. Das Sorptionsmaterial wird pulverförmig oder pelletisiert als lose Schüttung eingebracht oder als Schicht auf die Oberfläche des Wärmeübertragers aufgebracht.

Aus der Analyse der spezifischen Vor- und Nachteile dieser Bauformen wird als Erfolg versprechende Variante eines Adsorptionswärmeübertragers eine Konstruktion auf Basis eines Lamellenwärmeübertragers (Bräuer 2007) und der Aufkristallisation des Adsorbens (Bauer et al. 2009) genutzt. Die genaue Analyse eines solchen Wärmeübertragers ist Inhalt dieser Arbeit, die Hinweise auf aussichtsreiche Weiterentwicklungen von Adsorptionswärmeübertragern dieser Bauart geben soll.

Im Folgenden werden einzelne Ansätze betrachtet, die zur Verbesserung von Adsorptionswärmeübertragern genutzt werden können:

- Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit des Sorptionsmaterials.** Aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit des Sorptionsmaterials, die in der Größenordnung von Dämmstoffen ($0,1 - 0,2$ W/(m K) für Zeolithe) liegt, werden verschiedene Möglichkeiten untersucht, diese zu erhöhen. Bei einer Schüttung kann die Wärmeleitfähigkeit durch Einbringen von Material mit höherer Leitfähigkeit wie Metallspänen (Demir et al. 2010) oder Metallrippen (Zhang 2000) verbessert werden. Auch Komposita aus nicht-metallischen Materialien (wie Graphit oder Polyanilin) führen zu einer erhöhten Wärmeleitfähigkeit (Wang et al. 1999). Die zusätzlich eingebrachten Materialien wirken sich allerdings nachteilig auf die thermische (Tot-)Masse aus. Als weitere Möglichkeit schlagen Wang et al. (1999) vor, das Sorptionsmaterial zu verdichten, was aber den Stofftransport im Adsorbens maßgeblich reduziert. All diese Maßnahmen können die Wärmeleitung nur geringfügig verbessern: Sie bleibt in allen genannten Untersuchungen bei unter 1 W/(m K). Diese Ansätze wurden daher für die Entwicklung von Adsorptionswärmeübertragern in den letzten Jahren kaum weiterverfolgt.
- Verbesserung des Kontakts zwischen losem Sorptionsmaterial und Wärmeübertrageroberfläche.** In Schüttungen, bei denen im schlechtesten Fall

(kugelförmige Partikel) nur Punktkontakt besteht, wird versucht, die Kontaktfläche durch geringe Partikeldurchmesser zu erhöhen. *Aristov et al. (2012)* untersuchen Partikelgrößen von 0,2 bis 1,8 mm Durchmesser. Dabei finden sie heraus, dass für Durchmesser unter 1 mm lediglich das Verhältnis der Wärmeübertrageroberfläche zur Adsorbensmasse über die erreichte Wärmeleistung entscheidend ist. Bei größeren Partikeldurchmessern sinkt die Leistung mit zunehmender Partikelgröße, was ein Hinweis darauf ist, dass nun der Stofftransport innerhalb des Sorptionsmaterials relevant wird. *Santamaria et al. (2014)* können diese Erkenntnis auf der Ebene von Adsorptionswärmeübertragern bestätigen. Für die kleinen Partikelgrößen ist es also möglich, ohne Verringerung der Leistung unterschiedliche Kombination von Partikelgrößen und -lagen für einen bestimmten Wärmeübertrager zu verwenden, solange dieselbe Masse an Adsorbens eingebracht wird.

- **Direkt auf die Wärmeübertrageroberfläche aufgebrachtes Sorptionsmaterial.** Um den Kontakt gegenüber einer reinen Schüttung weiter zu verbessern, kann zum einen das Sorptionsmaterial in pelletisierter Form auf die Oberfläche des Wärmeübertragers aufgeklebt oder als Schicht auf die Oberfläche aufgebracht werden (*Bauer et al. 2009*). *Pino et al. (1997)* berechnen, dass bei flächig kontaktierten Schichten im Vergleich zu Pellets und einer Schichtdicke von 3 mm der Wärmetransport um den Faktor 3 bis 8 verbessert wird. Daraus wird abgeleitet, dass die Leistungsdichte einer Adsorptionswärmepumpe von 100 W/kg um das Vierfache erhöht wird. Allerdings wird der Stofftransport hier nicht betrachtet. Andere Autoren untersuchen ebenfalls den Einsatz von Adsorbenschichten im Millimeterbereich (*Lang et al. 1996; Guillemot et al. 1993; Restuccia et al. 2002; Tamainot-Telto und Critoph 1997*), wobei allerdings der Massentransport in die Adsorbenschicht gegenüber einer Schüttung deutlich verschlechtert wird und damit keine deutliche Verbesserung der Leistungsdichte erreicht werden kann.
- **Oberflächenvergrößerungen auf der Dampfseite.** Durch Oberflächenvergrößerungen auf der Dampfseite des Wärmeübertragers wird es möglich, auch mit Schichtdicken von deutlich unter 1 mm – und damit kurzen Wegen für den Wärme- und Stofftransport – größere Mengen von Adsorbens pro Volumen des Adsorptionswärmeübertragers aufzubringen. Dafür eignen sich Bauformen, wie sie für die Wärmeübertragung von flüssigen auf gasförmige Medien eingesetzt werden, da hier die deutlich niedrigeren Wärmeübergangskoeffizienten auf der Gasseite ebenfalls eine Oberflächenvergrößerung verlangen. Dies erreicht man mit berippten Rohren, klassischen Lamellenwärmeübertragern oder Flachrohr-Lamellenwärmeübertragern sowie Wärmeübertragern mit Wabenstrukturen (*Restuccia et al. 2004; Freni et al. 2007; Dawoud 2013; Bauer et al. 2009; Lang et al. 1996; Oertel 2001; Freni et al. 2015a*).
- **Reduktion des Binderanteils:** Binderbasierte Beschichtungen erlauben generell relativ hohe Schichtdicken auch bis in den mm-Bereich, bei denen allerdings der Anteil des Binders beachtet werden muss. *Freni et al. (2015a)* beschichten einen Flachrohr-Lamellenwärmeübertrager mit einer Schicht von 100 µm. *Dawoud et al. (2010)* vergleichen eine 300 µm und eine 500 µm dicke Schicht von SAPO-34 auf berippten Rohren. Eine dickere Schicht führt erwartungsgemäß zu einer Steigerung der Effizienz, verringert aber die Leistungsdichte.
- **Beschichtung auf Wärmeübertragerstrukturen ohne Binder.** Im Vergleich zu suspensionsbasierten Schichten mit Binderanteil werden bei der direkten Beschichtung auf Wärmeübertragerstrukturen geringere Schichtdicken umgesetzt (meist < 100 µm).

Vorteilhaft erweist sich hier aber die gute Anbindung an die Wärmeübertrageroberfläche sowie die geringere thermische (Tot-)Masse, da kein Bindermaterial nötig ist.

- **Konsumtive Aufkristallisation.** *Bauer et al. (2009)* vergleichen die Beschichtung von Aluminium mit einer Klebung aus Silicagel, eine binderbasierte Schicht, die mittels Dip-Coating sowie einer direkten Aufkristallisation von SAPO-34 auf Aluminium aufgebracht wird. Die Adsorption von Wasser läuft am schnellsten bei der direkt aufgetragenen Schicht bei vergleichbarem Beladungshub ab. Auf einem Lamellenwärmeübertrager mit einem Volumen von 30 Litern werden nach der Desorption bei 85 °C und 5400 Pa Dampfdruck 90 % der Wasseraufnahme bei 30 °C und 1700 Pa Dampfdruck nach 180 s erreicht. Hierbei erreicht die volumetrische Leistungsdichte $\bar{P}_{V,AdW\ddot{U}T} = 350 \text{ W/l}$, die auf die Adsorbensmasse bezogene Leistungsdichte $\bar{P}_{m,AdW\ddot{U}T} = 560 \text{ W/kg}$. Die Leistungszahl COP für die Kühlanwendung liegt bei 0,6.
- **Schichtdicken bei der direkten Aufkristallisation.** Aufgrund einer Untersuchung unterschiedlicher Schichtdicken empfiehlt *Bauer (2012)* für eine optimale Leistungsdichte des Adsorbens eine Schichtdicke von 80 µm SAPO-34, da bei höheren Werten eine Limitierung durch Diffusion in die Schicht zu beobachten ist. *Tatlier et al. (2014)* untersuchen den Einfluss der Schichtdicke bei der Aufkristallisation von Zeolith A auf Edelstahl. Bei einer Variation von 58 µm bis 176 µm zeigt sich ein Optimum für dieses Material bezüglich der Adsorptionsgeschwindigkeit für Schichtdicken zwischen 130 µm und 140 µm. Daraus wird ersichtlich, dass eine Aussage über die optimale Schichtdicke unter den untersuchten Randbedingungen nur für das betrachtete Stoffpaar gültig ist und nicht verallgemeinert werden kann.
- **Dreidimensionale poröse Strukturen.** Eine weitere Verbesserung sollte erreichbar sein, wenn nicht ebene, sondern dreidimensionale poröse Strukturen mit hoher Oberfläche beschichtet werden. Denn in feinen Strukturen kann auch mit sehr dünnen Schichten (20 – 150 µm) viel Sorptionsmaterial pro Bauvolumen eingebracht und somit eine höhere volumetrische Leistungsdichte erreicht werden (*Wittstadt et al. 2017*). Gleichzeitig verbessert sich die Effizienz des Gesamtsystems, da ein günstigeres Massenverhältnis nach Gl. (2.47) erreicht wird. *Bauer et al. (2009)* verwenden die konsumtive Aufkristallisation, bei der das Kristallwachstum von SAPO-34 unter Verwendung des Wärmeübertragermaterials (hier also Aluminium Al) geschieht, auch zur Beschichtung von Druckgusschwämmen und versinterten Metallfasern aus Aluminium. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen eine Schichtdicke von 90 µm. *Wittstadt et al. (2015)* stellen (ebenfalls auf Basis dieser Adsorbenschicht) ein Kompositmaterial auf versinterten Aluminium-Fasern vor. *Bonaccorsi et al. (2007)* kristallisieren Zeolith 4A auf Kupferschwämme sowie Zeolith Y auf kommerziell erhältliche Aluminiumschwämme auf. Sie erreichen einen Massenanteil von 15 bis 17 %. Die Sorptionsgleichgewichte entsprechen dem von Standard-Zeolithmaterialien. Die Autoren entwickeln den Prozess auch für das Adsorbens SAPO-34. Auf Aluminiumschwämmen mit einer Porosität von 93 % erreichen sie einen Massenanteil von 15 %. Über die Adsorptionskinetik wird keine Aussage gemacht. *Atakan et al. (2013)* beschichten Zeolith A auf Metallfaserplatten aus Kupfer und Edelstahl. Die Probenpräparation führt zu unterschiedlichen Adsorbensmengen, wobei keine Angabe zur mittleren Schichtdicke erfolgt. Die Autoren vermuten jedoch einen positiven Einfluss der Wärmeleitfähigkeit des Substrats und der Schichtdicke des Adsorbens. So zeigt eine dünne Schicht auf der Kupferfaserprobe eine 1,3 – 2,3-fach höhere Leistungsdichte ($\bar{P}_{V,t80}$). Auch die Verwendung von Graphitschaum

mit einer Wärmeleitfähigkeit von 24 W/(m K) als Substrat für eine Schicht aus SAPO-34 erweist sich als aussichtsreiche Möglichkeit für neue Konzepte für Adsorptionswärmeübertrager. *Bonaccorsi et al. (2013a)* erreichen eine Beschichtung mit einem Massenanteil von bis zu 20 Gew.-%. Die Sorptionsgleichgewichte entsprechen denen eines separat hergestellten SAPO-34-Pulvers. Allerdings stehen hier die Untersuchung der Sorptionskinetik und die Integration in einen Wärmeübertrager noch aus.

Tabelle 2.3 gibt eine Übersicht über die Arbeiten, die sich mit beschichteten Trägerstrukturen beschäftigt haben.

Tabelle 2.3: Übersicht zu mit Adsorbens beschichteten Trägerstrukturen für Adsorptionswärmeübertrager

	Adsorbens/Adsorptiv	Substrat	Schichtdicke <i>S_{ade}</i>	Massenverhältnis <i>m_{ade}/m_{str}</i>
<i>(Lang et al. 1996)</i>	Zeolith / Wasser	Al-Blech, Al-Waben	3 mm	k.A.
<i>(Bonaccorsi et al. 2013a)</i>	SAPO-34 / Wasser	Graphit	k.A.	0,2
<i>(Freni et al. 2007)</i>	SWS-1 / Wasser	Al-Rippenrohr	k.A.	0,29
<i>Bauer (2009)</i>	SAPO-34 / Wasser	Al-Blech	20 – 120 µm	k.A.
	SAPO-18 / Wasser	Al-Schwamm / Faser		
	AIPO-5 / Wasser	Lamellen-WÜT		
	Silicagel / Wasser	Lamellen-WÜT		
<i>(Tatlier et al. 2014)</i>	Zeolith A / Wasser	Edelstahlblech	58 – 176 µm	k.A.
<i>(Dawoud et al. 2010)</i>	SAPO-34 / Wasser	Al-Blech Al-Wärmeübertrager	150 – 500 µm	0,10 – 0,17
<i>(Freni et al. 2015a)</i>	SAPO-34 / Wasser	Al	100 µm	0,17
<i>(Atakan et al. 2013)</i>	Zeolith 4A / Wasser	Metallfasern (Cu, Edelstahl)	k.A.	k.A.
	Zeolith X / Wasser			
<i>(Bonaccorsi et al. 2007)</i>	Zeolith 4A / Wasser	Metallschaum (Cu, Al)	10 µm	0,17
	Zeolith Y / Wasser			
<i>(Bonaccorsi et al. 2013b)</i>	Zeolith A / k.A.	Edelstahlblech	k.A.	k.A.
	Zeolith Y / k.A.	Cu-Blech		
	SAPO-34 / k.A.	Al-Blech		
<i>(Wittstadt et al. 2015)</i>	SAPO-34 / Wasser	Al-Fasern	45 µm	0,32
		Al-Fasern / Flachrohr		0,18
<i>(Scheffler et al. 2004)</i>	Zeolith / Wasser	Al-Schaum	k.A.	k.A.

Einen Überblick über die in der Literatur vorgeschlagenen Adsorptionswärmepumpen und -kältemaschinen sowie deren charakteristische Kenndaten sind bei *Meunier (1998)*, *Lambert und Jones (2003)*, *Critoph und Zhong (2005)*, *Demir et al. (2008)*, *Dawoud et al. (2010)*, *Wang et al. (2011)* sowie *Sharafian und Bahrami (2014)* zu finden. Da sich die Randbedingungen wie Arbeitspaare, Zykluszeiten und Temperaturniveaus stark unterscheiden und gleichzeitig die

Betriebsweise des Verdampfers und Kondensators die Ergebnisse stark beeinflusst, ist ein direkter Vergleich aus der Literatur heraus nicht möglich.

2.2.4 Modellierung von Adsorptionswärmeübertragern

In der Literatur sind zahlreiche Modelle für Adsorptionswärmeübertrager zu finden. Da die Stoff- und Wärmetransportvorgänge stark gekoppelt sind, werden Simulationsrechnungen dafür verwendet, den Einfluss unterschiedlicher Parameter zu untersuchen, die sich experimentell entweder nicht getrennt betrachten lassen oder deren experimentelle Variation zu aufwändig ist. Als Ergebnis können Hinweise gegeben werden, an welcher Stelle eine Optimierung des Bauteils sinnvoll ist. Auch dienen solche Modelle der Vorhersage von erreichbaren Leistungen und Wirkungsgraden neuartiger Adsorptionswärmeübertrager-Konzepte, deren technische Umsetzung noch aussteht, oder der Bewertung von unterschiedlichen Einsatzbereichen bzw. unter verschiedenen Betriebsbedingungen.

Eine Übersicht über Arbeiten zur Simulation von geschlossenen Adsorptionswärmepumpen bzw. -kältemaschinen ist bei *Yong und Sumathy (2002)* und *Pesaran et al. (2016)* zu finden. Beide nutzen dabei die folgende Klassifizierung:

- **Thermodynamische Modelle.** Diese Modelle basieren auf einfachen Energiebilanzen und der Beschreibung des (thermodynamischen) Gleichgewichts des verwendeten Arbeitspaars. Die Geometrie und thermischen Massen des Adsorptionswärmeübertragers werden hier nicht detailliert betrachtet. Ebenso wenig wird die Dynamik der Wärme- und Stofftransportprozesse berücksichtigt.
- **Effektivparameter-Modelle.** Diese Modelle beinhalten Massen- und Energiebilanzen sowie die Beschreibung des Gleichgewichts des Arbeitspaars. Eine geometrische Auflösung erfolgt nicht. Die Reduktion des Modells auf Effektivparameter (hier: globale Wärme- und Stoffübergangswiderstände) erfolgt auf unterschiedlichen Stufen, wobei sich die Bestimmung der Effektivparameter oftmals als schwierig erweist. Diese Modelle eignen sich, um verschiedene Adsorptionswärmeübertrager-Entwürfe zu vergleichen.
- **Detaillierte Wärme- und Stofftransportmodelle.** Hier werden Wärme- und Stofftransport explizit abgebildet. Es existieren ein-, zwei- und dreidimensionale Modelle. Je nach Fokus werden Stoff- und Wärmetransportvorgänge bzw. die Geometrie detailliert abgebildet. Die Verwendung von Parametern mit physikalischer Bedeutung bietet gegenüber den Effektivparameter-Modellen den Vorteil einer besseren Übertragbarkeit auf andere Modelle. Diese werden hauptsächlich für Empfehlungen zur Entwicklung einer speziellen Geometrie des Adsorptionswärmeübertragers genutzt.

Für die Fragestellung dieser Arbeit eignen sich die Betrachtungen mit thermodynamischen und Effektivparameter-Modellen nicht, weil eine (1) zeitlich und (2) örtlich aufgelöste sowie gleichzeitig (3) getrennte Bewertung der Stoff- und Wärmetransportvorgänge gefordert ist, um konkrete Maßnahmen zur Verbesserung an Adsorptionswärmeübertragern ableiten zu können.

Im Folgenden wird die Modellierung von Adsorptionswärmeübertragern mit Hilfe detaillierter Wärme- und Stofftransportmodelle aus der Literatur vorgestellt, wobei der Fokus auf örtlich aufgelösten dynamischen Modellen liegt.

Modelle mit losem Sorptionsmaterial

Viele Autoren modellieren Adsorptionswärmeübertrager auf Basis von berippten Rohren oder Lamellenwärmeübertragern mit Schüttungen aus Pellets des Sorptionsmaterials. Ziel dieser Untersuchungen ist es meist, eine Kombination von Wärmeübertragergeometrie und losem Sorptionsmaterial zu finden, bei der ein Optimum aus Wirkungsgrad und spezifischer Nutzleistung erreicht wird.

- Meist werden dabei der Stofftransport im Sorptionsmaterial über das lineare Triebkraftmodell sowie der Dampftransport in der Schüttung über das Darcy-Gesetz beschrieben (*Leong und Liu 2004; Çağlar et al. 2013; Mahdavikhah und Niazmand 2013*). Einige Autoren vernachlässigen jedoch den Dampftransportwiderstand in der Schüttung (*Alam et al. 2000; Chua et al. 2004; Gong et al. 2011; Ilis et al. 2011*). Oft wird eine zweidimensionale geometrische Auflösung gewählt, wobei sich die Raumrichtungen je nach Fokus der Untersuchung unterscheiden. *Zhang und Wang (1999)* sowie *Mahdavikhah und Niazmand (2013)* bilden den Adsorptionswärmeübertrager dreidimensional ab und können so Druckgradienten in der Pelletschicht untersuchen.
- Für den Wärmetransport im Adsorptionswärmeübertrager ist zum einen die Konfiguration innerhalb der Schüttung, zum anderen deren Kontakt zur Oberfläche des Wärmeübertragers zu berücksichtigen. Meist werden beide Prozesse über eine Wärmeleitfähigkeit der Adsorbensschüttung und einen Kontaktwiderstand zwischen Schüttung und Wärmeübertrager abgebildet (*Marletta et al. 2002; Restuccia et al. 2002; Chua et al. 2004; Freni et al. 2015b*) oder über einen Effektivparameter für beide Vorgänge beschrieben (*Alam et al. 2000*). Für die Beschreibung des Wärmetransports ins Fluid werden gängige Korrelationen für den Wärmeübergang in Rohren genutzt.
- *Leong und Liu (2004)* weisen darauf hin, dass laut einer experimentellen Untersuchung von *Zhu und Wang (2002)* der Kontaktwiderstand der Pellets erst ab einer Schüttungshöhe von unter 0,4 mm relevant wird, und vernachlässigen daher diese Komponente. Auch in den Arbeiten anderer Autoren wird dieser Widerstand nicht berücksichtigt (*Ilis et al. 2011; Gong et al. 2014*). Die Wärmeleitfähigkeit der Schüttung beschreiben *Leong und Liu (2004)* mit einem Modell von *Hsu et al. (1995)*, bei dem die Porosität der Schüttung sowie die Wärmeleitfähigkeit der Partikel und des Arbeitsmittels in die Berechnung mit eingehen. *Hong et al. (2016)* nutzen für den Kontaktwiderstand eine temperaturabhängige Beschreibung, die auf experimentellen Daten nach *Zhu und Wang (2002)* basiert.
- Eine detaillierte Bewertung der Anordnung weniger Schichten von Adsorbenspartikeln auf einer Wärmeübertragerfläche erfolgt in den Arbeiten von *Freni et al. (2012)* mit kugelförmigen und bei *Mitra et al. (2015)* mit zylindrischen Pellets. Beide Modelle stimmen gut mit Messungen von *Aristov (2013)* bzw. *Glaznev und Aristov (2010)* überein. Es zeigt sich, dass der Abstand zur wärmeabführenden Fläche den Prozess stark bestimmt. Der positive Einfluss von Lamellen zur Oberflächenvergrößerung zeigt sich, wenn diese die mittlere Weglänge für den Transport der Adsorptionswärme an die wärmeabführende Fläche verkürzen.
- *Hong et al. (2015)* nutzen ihr Modell, um die optimale Konfiguration für einen Lamellenwärmeübertrager mit einer Silicagel-Schüttung und Wasser als Adsorptiv zu identifizieren. Dabei werden Geometrie-, Stofftransport- und Betriebsparameter mit Hilfe

statistischer Versuchsplanung variiert. Die Ergebnisse dieser Variation stimmen mit Blick auf ihren Einfluss auf Leistungsdichte und Leistungszahl COP mit denen anderer Autoren überein. In einer weiterführenden Arbeit übertragen *Hong et al. (2016)* dies auf die Geometrie eines Plattenwärmeübertragers. Basierend auf den Ergebnissen einer Parametervariation schlagen sie eine Auslegung vor, die im Vergleich zur Geometrie eines Lamellenwärmeübertragers eine höhere Leistungsdichte (+15,7 %) aufweist. Allerdings geschieht dies auf Kosten der Effizienz (-19,9 %). Eine direkte Validierung an experimentellen Daten erfolgt in diesen Arbeiten nicht.

- *Riffel et al. (2010)* bilden ein beripptes Rohr mit einer Schüttung zweidimensional ab. Die treibende Kraft für den Stofftransport ist in diesem Modell eine Druckdifferenz. Die Identifikation der Stoff- und Wärmetransportparameter erfolgt am experimentell bestimmten Adsorptionsverhalten eines Lamellenwärmeübertragers, der mit Silicagel bzw. einem nicht näher beschriebenen Zeolith befüllt ist. Dazu wird der in *Kapitel 3.1* vorgestellte Teststand genutzt. Die Temperaturen für Adsorption (18-40 °C) und Desorption (65-90 °C) sowie der Volumenstrom des Wärmeträgerfluids (0,5-5 l/min) werden variiert. Das Modell bildet alle Experimente für beide Sorptionsmaterialien mit einer Abweichung von unter 20 % ab. Um zu zeigen, dass dieses Modell nicht nur für die Adsorption während eines Drucksprungs, sondern auch für den zyklischen Betrieb in einer Anlage gilt, erfolgt eine Validierung mit experimentellen Daten (Leistungsdichte und Effizienz) einer Adsorptionskältemaschine von *Chang et al. (2007)*. Für die Leistungsdichte liegt die Abweichung zwischen Simulation und Messdaten ebenfalls unter 20 %. Die Effizienz wird dagegen weniger gut vorhergesagt.
- *Oertel (2001)* entwickelt in seiner Dissertation ein zweidimensionales Modell für eine Schüttung in verschiedenen berippten Rohrgeometrien. Über die Entwicklung der berechneten Temperaturprofile wird auf Beschränkungen im Bereich des Stoff- bzw. Wärmetransports rückgeschlossen. Die Temperaturentwicklung wird allerdings nicht mit experimentellen Daten validiert. Das Modell wird genutzt, um das Verhalten des Adsorptionswärmeübertragers mit den beiden Arbeitspaaren Silicagel/Wasser und Silicagel/Methanol zu vergleichen. Aufgrund der geringeren Adsorptionsenthalpie sind schnellere Zyklen möglich und die Leistungsdichte steigt. Allerdings wird durch die ebenfalls geringere Verdampfungsenthalpie von Methanol ein geringerer COP erreicht.
- *Saha et al. (2009)* nutzen Simulationen, um Vorhersagen über das Potenzial von modifiziertem, mit Salz imprägniertem Silicagel (SWS-1L) nach *Aristov et al. (2006)* für den Einsatz in einer Kältemaschine mit zwei abwechselnd betriebenen Adsorptionswärmeübertragern zu machen. Dabei erfolgt deren zweidimensionale Abbildung. Die Wärmeübertrager für Verdampfung und Kondensation werden über ein Effektivparameter-Modell mit einem festen Wärmeübergangswiderstand beschrieben. Als Ergebnis zeigt sich, dass die mit Salz imprägnierte Variante eine höhere Effizienz aufweist, da das Material unter den gleichen Randbedingungen eine höhere Wasseraufnahme zeigt.

Modelle mit Beschichtungen

In den folgenden Arbeiten werden nicht Schüttungen, sondern unterschiedliche Beschichtungen auf Wärmeübertragern in Simulationsmodellen untersucht. Diese unterscheiden sich zwar nicht grundsätzlich von den Arbeiten im Bereich Schüttungen, sollen aber im Sinne einer besseren Übersicht separat aufgeführt werden.

- *Lang et al. (1996)* entwickeln ein eindimensionales Modell einer kompakten Adsorbenschicht. Mit acht Knoten in Richtung der Schichtdicke kann die 10 mm starke Schicht ausreichend genau aufgelöst werden: bei einer höheren Auflösung ändern sich die berechneten Temperatur- und Konzentrationsprofile nicht mehr. Aus einer Variation der effektiven Wärmeleitung des Materials sowie des Wärmetransport- und Diffusionskoeffizienten, bei dem Knudsen-Diffusion angenommen wird, leiten die Autoren ab, dass das Einbringen einer Metallstruktur in die Adsorbenschicht die Wärmeleitfähigkeit maßgeblich erhöhen kann und damit eine deutliche Beschleunigung des Adsorptionsvorgangs erreicht werden sollte. Das Modell ist auch auf Schüttungen übertragbar. Hier zeigt sich wegen der hohen Porosität einer Schüttung im Vergleich zu einer kompakten Schicht zunächst eine sehr hohe Adsorptionsrate, die aber im weiteren Verlauf durch einen schlechteren Wärmetransport aus der Schüttung heraus gehemmt wird. Experimentelle Untersuchungen an einer Schüttung sowie Schichten von 3 mm Dicke mit Additiven, durch die der Stoff- und Wärmetransport in der Schicht beeinflusst wird, bestätigen diese Tendenz. Eine Validierung des Modells wird anhand dieser Daten allerdings nicht vorgenommen. In seiner Dissertation untersucht *Westerfeld (1996)* auf Basis dieses Modells eine gesamte Wärmepumpe. Der Adsorptionswärmeübertrager hat bei ihm eine Wabenstruktur und ist mit Zeolith beschichtet.
- *Miltkau und Dawoud (2002)* bilden ebenfalls eine Adsorbenschicht ab, wobei auch im Dampfraum über dem Adsorbens die Massenbilanz gelöst wird. Das Volumen des Dampfraums beeinflusst den Beladungshub während der Ad- und der Desorptionsphase, da eine Druckänderung für ein bestimmtes Volumen gemäß dem idealen Gasgesetz nur durch eine Änderung der Stoffmenge im Dampfraum erfolgen kann. Diese muss in der Abkühlphase nach der Desorption vom Adsorbens aufgenommen werden. Ist das Volumen größer, so wächst die aufzunehmende Stoffmenge. Damit wird der Beladungshub und ergo direkt auch die thermische Effizienz des Prozesses reduziert, die hier durch die Leistungszahl COP ausgedrückt wird. Die Autoren empfehlen anhand dieser Untersuchungen eine maximale Schichtdicke von 2,5 mm sowie eine Reduktion des Dampfraums im Adsorptionswärmeübertrager.
- *Restuccia et al. (2002)* entwickeln ein eindimensionales Modell einer Sorptionsschicht auf einem Rohr. Denselben Aufbau bilden *Marletta et al. (2002)* in einem zweidimensionalen Modell ab. Eine Weiterentwicklung erfolgt durch *Freni et al. (2009)*, indem zusätzlich Anteile von Bindermaterialien berücksichtigt werden und ein auf ein Rohr aufgebrachter Schwamm aus Kupfer direkt beschichtet wird. Der Fokus dieser Untersuchungen liegt im Vergleich unterschiedlicher Methoden zum Einbringen von Adsorptionsmaterial in den Wärmeübertragerstrukturen: (1) direkt auf das Kupferrohr aufkristallisierte Adsorbenschicht im Vergleich zu (2) einer Schüttung und (3) einer binderbasierten Beschichtung. Hierbei wird der Widerstand für den Wärmetransport an der Grenzfläche zwischen Rohr und Sorptionsmaterial variiert. Die bessere thermische Ankopplung einer direkten Aufkristallisation mit $1500 \text{ W/m}^2 \text{ K}$ gegenüber einer Schüttung mit $20 \text{ W/m}^2 \text{ K}$ oder einer dichten Pulverschicht mit $800 \text{ W/m}^2 \text{ K}$ führt in Kombination mit der verbesserten Wärmeleitfähigkeit durch den Kupferschwamm von 27 W/(m K) gegenüber der Schüttung mit $0,09 \text{ W/(m K)}$ oder der dichten Pulverschicht mit $0,3 \text{ W/(m K)}$ zu einer Erhöhung der Leistungsdichte. Den Stofftransport im Dampfraum beschreiben *Restuccia et al. (2002)* sowie *Freni et al. (2009)* mit dem Darcy'schen Modell, während *Marletta et al. (2002)* zusätzlich eine Überlagerung mit Fick'scher Diffusion annehmen. Inwieweit

dieser Ansatz den Stofftransport korrekt beschreibt, wird allerdings in diesen Arbeiten nicht diskutiert.

- *Földner (2015)* modelliert den Stoff- und Wärmetransport in einem Kompositmaterial aus Metallfasern, die mit SAPO-34 beschichtet sind (*Wittstadt et al. 2015*). Die dünne Adsorbenschicht entspricht in etwa derjenigen, die auch auf den in *Kapitel 3.4* dieser Arbeit beschriebenen Adsorptionswärmeübertragern aufgebracht ist. Dabei wird eine eindimensionale Abbildung für den Wärmetransport gewählt, während der Stofftransport in einer zweidimensionalen Geometrie abgebildet wird. Diese werden über eine Temperaturrandbedingung gekoppelt. So gelingt eine physikalische Beschreibung des Stofftransports im hierarchischen System der makroskopischen Transportporen und der mikroskopischen Poren des Sorptionsmaterials. Der makroskopische Dampftransport wird als eine Überlagerung von viskoser Strömung und Knudsen-Diffusion abgebildet. Für den Transport in den Mikroporen wird Diffusion in der Adsorbatphase angenommen.
- *Földner et al. (2012)* nutzen dieses Modell, um den Stofftransportkoeffizienten für das lineare Triebkraftmodell zu bestimmen. Als treibende Kraft wird hier die Differenz zwischen Wasserdampfdruck und einem Druckäquivalent angesetzt. Dieses Druckäquivalent wird aus einer Gleichgewichtsbeschreibung nach *Dubin* anhand der Beladung und der Temperatur berechnet. Eine gute Übereinstimmung des zyklischen Verhaltens der beiden Modelle zeigt sich, wenn unterschiedliche Koeffizienten für die Ad- und die Desorptionsphase eines Zyklus angenommen werden. Eine experimentelle Überprüfung erfolgt in dieser Arbeit nicht.

Einige dieser Ansätze widersprechen sich, andere sind nahezu identisch. Dabei zeigt sich, dass die a priori festgelegten Hauptaspekte (geometrische Auflösung, Detaillierung der Abbildung des Wärme- und Stofftransports etc.) teilweise die Aussage des Modells deutlich beeinflussen.

Das in *Kapitel 5* vorgestellte Modell baut auf den Arbeiten von *Schnabel (2009)* und *Földner (2015)* auf. Während bei *Földner* der Stofftransport detailliert abgebildet wird, steht hier die geometrische Abbildung des Wärmeübertragers, insbesondere im Hinblick auf den Wärmetransport im Vordergrund. Das in dieser Arbeit entwickelte Modell ist dadurch gekennzeichnet, dass

- der Stoff- und Wärmetransport auf der Lamelle zweidimensional modelliert wird, wobei der Stofftransport in Form eines linearen Triebkraftmodells abgebildet wird;
- das Rohr (wärmeträgerseitig) eindimensional modelliert wird, wobei Wärmeleitfähigkeit und -kapazität in Strömungsrichtung homogenisiert werden;
- die bestimmenden Stoff- bzw. Systemparameter in einer Form vorliegen, die eine Anpassung an experimentell bestimmbare Größen einfach zulässt.

Damit genügt das Modell den oben formulierten Anforderungen an die örtliche und zeitliche Auflösung und ermöglicht eine getrennte Bewertung der Stoff- und Wärmetransportvorgänge.

3 Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel wird der Teststand beschrieben. Die Messvorschrift zur Bestimmung des zeitlichen Adsorptionsverhaltens wurde unter Berücksichtigung einer Fehleranalyse der wichtigsten Einflussgrößen entwickelt. Abschließend werden die untersuchten Adsorptionswärmeübertrager vorgestellt.

3.1 Aufbau des Teststands

Der Teststand wurde im Rahmen dieser Arbeit entworfen und aufgebaut (Jahnke 2008; Sosnowski 2008), um die Wärme- und Stofftransporteigenschaften eines primärseitig mit Sorptionsmaterial beschichteten und sekundärseitig vom Wärmeträgermedium (hier: Wasser) durchströmten Adsorptionswärmeübertrager zu untersuchen. Der Aufbau ist in *Abbildung 3.1* schematisch dargestellt.

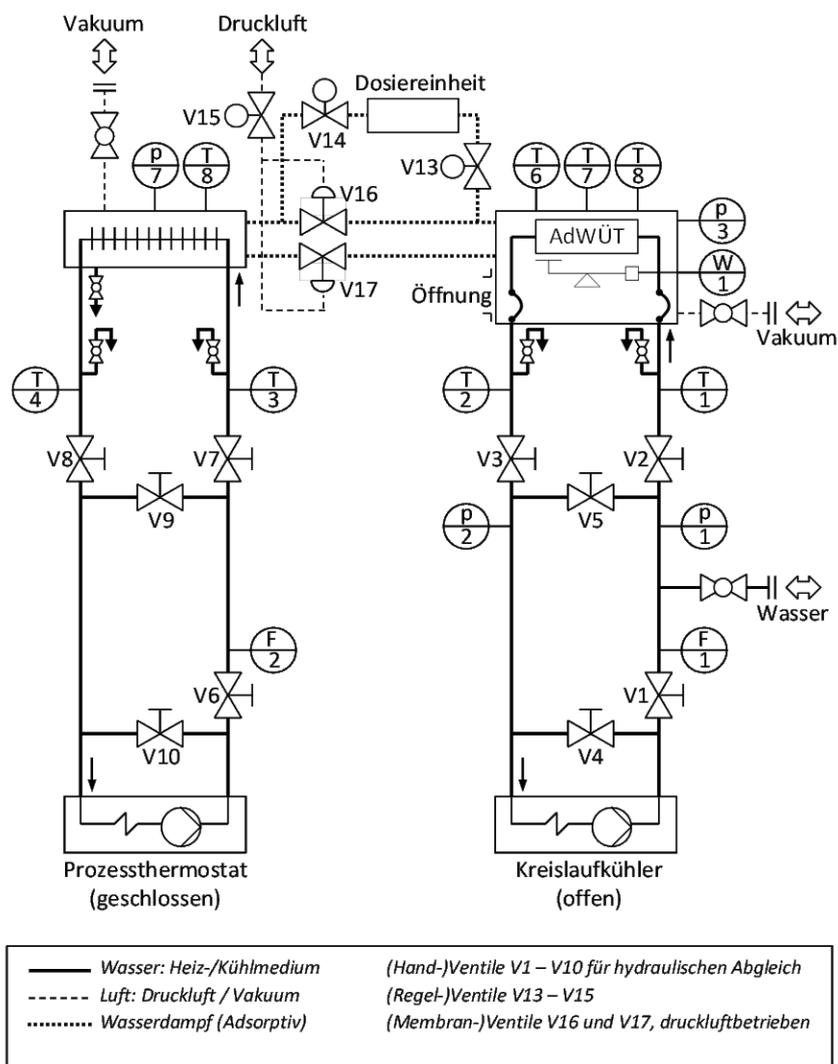


Abbildung 3.1: RI-Schema des Teststands zur Charakterisierung von Adsorptionswärmeübertragern.

Die zu untersuchenden Adsorptionswärmeübertrager werden ohne Mantel in einer Vakuumkammer (Messkammer, siehe *Abbildung 3.2*) vermessen. Hier befindet sich eine Waage (Produkt: WZA 8202 von Sartorius), die nach dem Messprinzip der elektromagnetischen Kraftkompensation arbeitet und mit welcher der zeitliche Verlauf der Wasseraufnahme bzw. -abgabe des Adsorbens während der Ad- bzw. Desorption direkt bestimmt wird.

Die detaillierte Analyse der Messunsicherheit des in diesem Abschnitt beschriebenen Messaufbaus ist in *Kapitel 3.3* zu finden. Eine Übersicht aller verwendeten Sensoren sowie deren Genauigkeit bieten *Tabelle 7.1* und *Anhang A.1*.

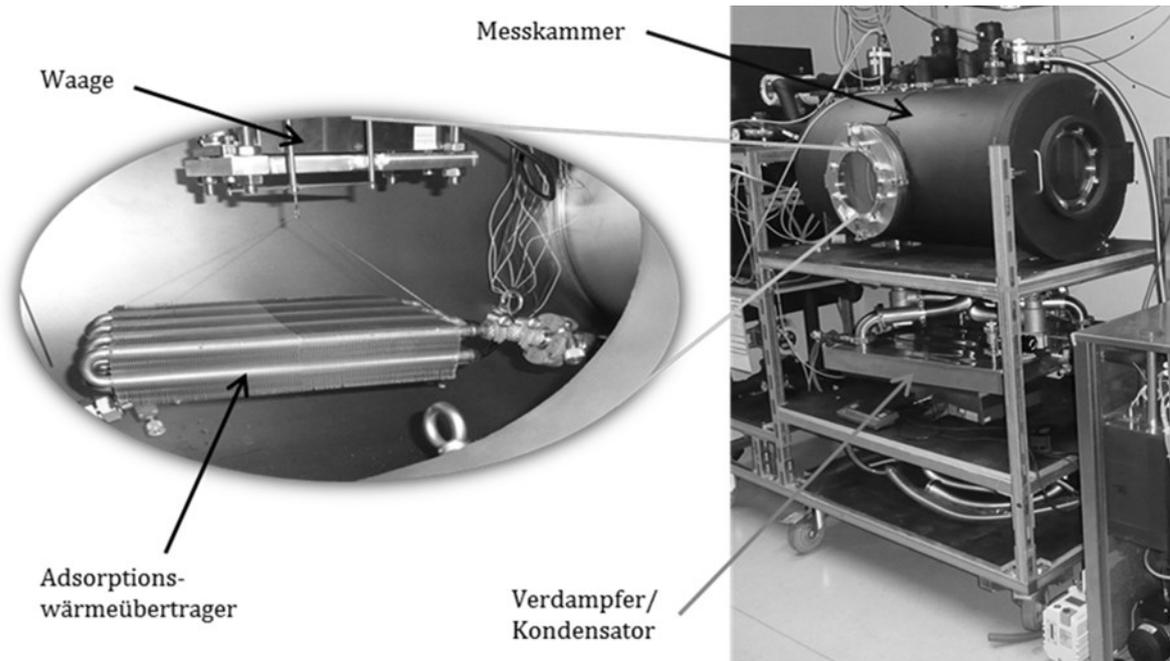


Abbildung 3.2: Teststand (rechts) mit Blick ins Innere der Messkammer mit Prüfling (Adsorptionswärmeübertrager) (links). Die Aufhängung erfolgt möglichst spannungsfrei mit Drähten an einem Gestell, das mit einer Kugel auf der Waage gelagert ist.

Das Adsorptiv (hier: Wasser) wird während des Adsorptionsvorgangs in einem Wärmeübertrager, der unter der Messkammer angebracht ist, verdampft bzw. während der Desorption kondensiert. Um einen möglichst großen Strömungsquerschnitt für den Wasserdampf zur Verfügung zu stellen, ist die Verbindung zwischen Verdampfer und Messkammer mit zwei Rohrleitungen realisiert. Die dort eingebrachten Ventile (V16 und V17) werden über ein gemeinsames Steuerventil (V15) pneumatisch geschaltet, so dass die beiden Verbindungen zeitgleich geöffnet werden. Mit dieser Öffnung wird der Ad- bzw. Desorptionsvorgang gestartet.

Da das Adsorptionsverhalten vom Dampfdruck und der Temperatur abhängig ist, müssen diese Größen erfasst werden. Der Dampfdruck in der Vakuumkammer (p_3) und der Verdampfer/Kondensator-Einheit (p_4) wird mit kapazitiven Drucksensoren (Produkt: *Baratron Type 628B* von *MKS*) gemessen. Die Temperatur des zu verdampfenden flüssigen Kältemittels wird mit Pt100-Stabsensoren erfasst. Durch einen Vergleich mit der Dampfdruckkurve kann so überprüft werden, ob sich durch Undichtigkeiten oder Korrosion Fremdgas angesammelt haben. Zur Messung von Temperaturen innerhalb der Vakuumkammer kommen frei platzierbare Dünnschicht-Temperatursensoren ($T_6 - T_8$) zum Einsatz. Diese Temperaturen werden genutzt,

um den Einfluss der Kammerwand auf die Messung sowie die Temperaturbelastung der in der Kammer angebrachten Waage beurteilen zu können.

Für eine Bilanzierung der ein- und austretenden Wärmeströme wird die Temperatur in den Wärmeträgerkreisen des Adsorptionswärmeübertragers bzw. der Verdampfer/Kondensator-Einheit jeweils am Eintritt und am Austritt mittels Pt100-Widerstandstemperatursensoren in Vierleiter-Technik gemessen (T_1 und T_2 bzw. T_3 und T_4). Die Volumenströme werden mit Hilfe von magnetisch-induktiven Durchflussmessern (Produkt: *Promag 50H* von *Endress+Hauser*) erfasst.

Gleichzeitig ist der Absolutdruck von Interesse, da er sich auf das Waagensignal auswirkt. Dieses wird am Eintritt (p_1) und Austritt (p_2) des Fluids aus der Messkammer mit Hilfe von piezoresistiven Drucktransmittern (Produkt: *ATM* von *SPS AG*) ermittelt.

Um beim Start der Adsorption einen Dampfdruck und damit eine definierte Beladung $> 0 \text{ g}_{\text{ada}}/\text{g}_{\text{ade}}$ einstellen zu können, ist ein Dosiervolumen zwischen der Messkammer und der Verdampfer/Kondensator-Einheit angebracht. Nach Öffnen des Ventils V14 zum Verdampfer wird die Dosiereinheit mit Dampf befüllt. Danach schließt das Ventil V14, und das Ventil zur Messkammer V13 wird geöffnet, so dass der auf Verdampferdruck befindliche Wasserdampf in die evakuierte Messkammer gelangt. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis dort der gewünschte Dampfdruck (und damit die bei der jeweiligen Adsorptionstemperatur gewünschte Anfangsbeladung) erreicht wird. Es können Startdrücke von bis zu ca. 2300 Pa eingestellt werden. Diese Begrenzung entspricht dem Wasserdampfdruck bei einer Umgebungstemperatur von 20 °C. Bei Überschreiten dieses Drucks würde Wasser in der Messkammer kondensieren, da deren Wand nicht temperiert wird. Die Einstellung des Startdrucks kann in diesen Grenzen mit einer großen Auflösung (Schritte von 10 Pa) erfolgen, da das Volumen der Messkammer um mehr als den Faktor 2000 größer ist als dasjenige der Dosiereinheit. Ein Vorteil gegenüber der direkten Einstellung der Startbeladung über den Verdampfer ist, dass auch sehr kleine Startdrücke eingestellt werden können, bei denen der Verdampfer mit dem Kältemittel Wasser bereits einfrieren würde.

Die Messwerterfassung und Steuerung erfolgt über einen PC mit Hilfe der Software *LabVIEW*. Die Signale der Temperatursensoren werden über einen analogen Datenlogger (Produkt: *34970A* von *Agilent Technologies*) erfasst. Das Messsignal der Waage wird über eine RS272-Schnittstelle direkt an das Messdatenerfassungsprogramm übertragen. Die Übertragung der Messwerte für Druck und Volumenstrom erfolgt über einen Analog/Digital-Wandler (Produkt: *ICP 7019R* von *ICP DAS*). Die Ventile V13 bis V15 werden über Digital-I/O-Module (Produkte: *ICP 7063D* und *ICP 7065D* von *ICP DAS*) angesteuert.

3.2 Messablauf für den Adsorptionsvorgang

In *Abbildung 3.7* ist beispielhaft der Verlauf einer Messung abgebildet. Diese beinhaltet die Desorption, das Einstellen eines definierten Startzustands sowie die eigentliche Messung des Adsorptionsverhaltens von diesem Zustand aus. In den folgenden Abschnitten wird der Messablauf detailliert beschrieben. Die Messergebnisse sowie deren Diskussion und Auswertung werden in *Kapitel 4* vorgestellt.

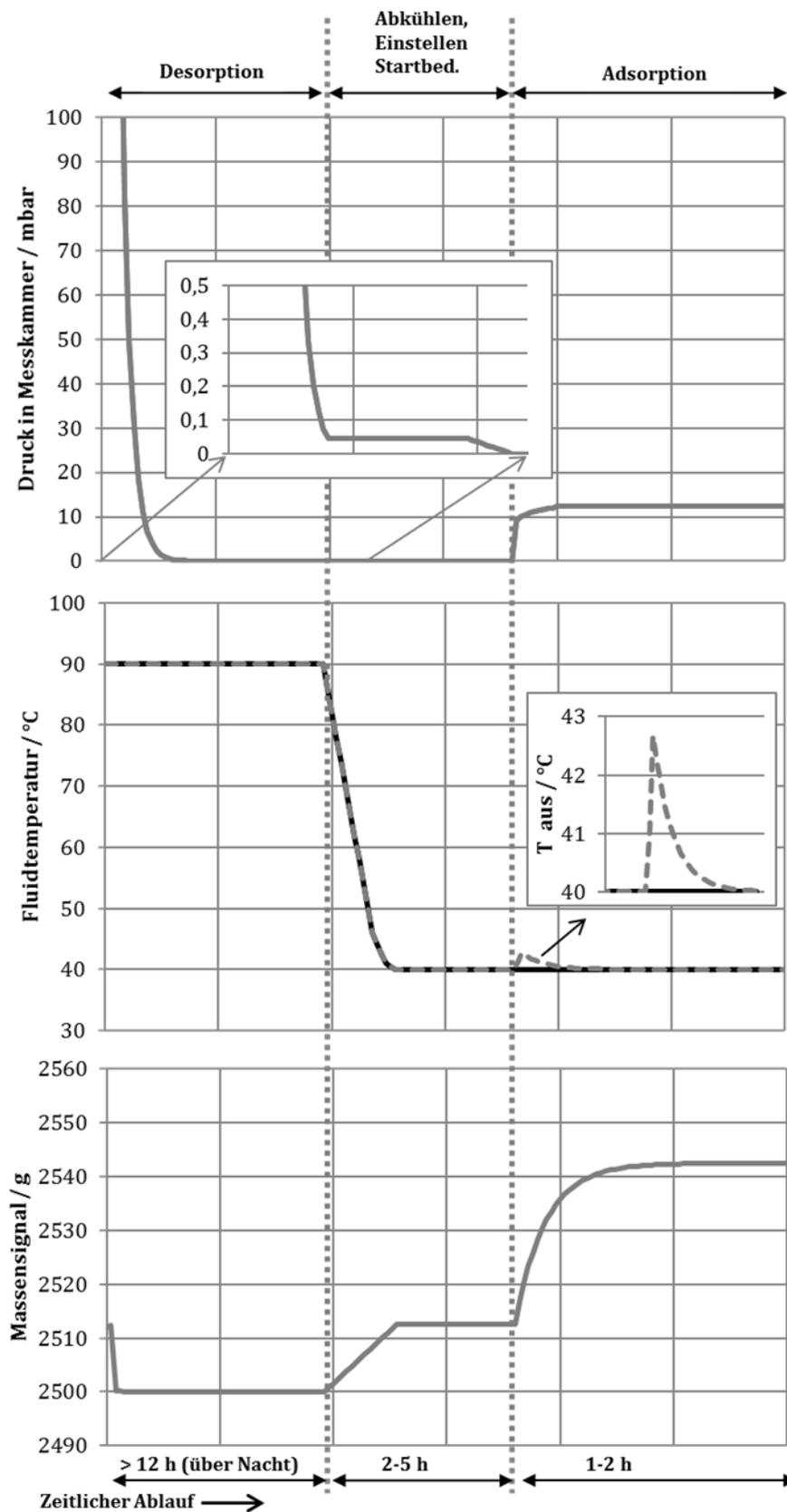


Abbildung 3.3: Beispielhafter Verlauf einer Messung. 1: Desorption, 2: Einstellen von Startbedingungen, 3: Adsorption aufgrund eines großen Drucksprungs (LPJ). Die x-Achse gibt die ungefähre Dauer eines Vorgangs an.

3.2.1 Einstellen eines definierten Startzustands

Nach Einbau des Adsorptionswärmeübertragers in die Messkammer wird diese mit Hilfe einer Vakuumpumpe über Nacht evakuiert. Gleichzeitig wird der Adsorptionswärmeübertrager über den Wärmeträgerkreislauf auf 90 °C temperiert und somit das aus der Umgebungsluft bzw. aus einem vorhergehenden Adsorptionsvorgang angelagerte Adsorbat desorbiert. Liegen Druck- und Massensignal mindestens eine Stunde lang im Vertrauensbereich der Messung, so wird die Fluidtemperatur auf die für die Adsorptionsmessung gewünschte Temperatur abgesenkt, bis auch hier ein stationärer Zustand erreicht ist, der nur noch im Rahmen der Temperaturstabilität der Thermostate ($\pm 0,1$ K) schwankt. Diese Schwankungen zeigen keine messbaren Auswirkungen auf den Druck in der Messkammer und das Massensignal.

In diesem Zustand ist die Beladung des untersuchten Sorptionsmaterials SAPO-34 nahe Null (siehe *Abbildung 2.3*), so dass im Folgenden von vollständiger Desorption ausgegangen werden kann. In den in *Kapitel 4.1* beschriebenen Experimenten startet die Adsorption von diesem Zustand aus. Die Experimente in *Kapitel 4.2* werden dagegen mit einer Startbeladung ausgeführt ($X \neq 0 \text{ g}_{\text{ada}}/\text{g}_{\text{ade}}$). Dafür wird nach Desorption und Einstellen der Adsorptionstemperatur über das Dosiervolumen der Druck in der Messkammer eingestellt und so ein reproduzierbarer, definierter Startzustand für den Adsorptionsvorgang erreicht. Welcher Beladung dieser Startpunkt entspricht, ist allerdings nur im Rahmen der unsicheren Angaben zu Trockenmasse des Adsorbens, der Gleichgewichtsdaten sowie die von deren Beschreibung möglich. Die Bilanzierung des zudosierten Wasserdampfs ist ebenfalls stark fehlerbehaftet, da dieser dampfförmig und in vielen kleinen Schritten erfolgt. Eine genaue quantitative Angabe zur eingestellten Startbeladung ist somit schwierig. Im Folgenden wird daher das Eindosieren hauptsächlich zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit des Startzustands genutzt. Eine grobe Einordnung, welchem Zustand dies für bestimmte Temperaturrandbedingungen in einer Kältemaschine bzw. Wärmepumpe entspricht, kann jedoch vorgenommen werden, siehe *Kapitel 4.2*.

3.2.2 Adsorption mit der Methode großer Drucksprünge (LPJ)

Zu Beginn der Adsorption befindet sich der Adsorptionswärmeübertrager auf der für die Messreihe gewählten Adsorptionstemperatur und beim gewählten Startdruck. Die Wärmeträgerseite durchströmt ein konstanter Volumenstrom. Durch das Öffnen der Verbindung zum Verdampfer wird ein Drucksprung hervorgerufen, das Adsorbens beginnt zu adsorbieren. Die Waage detektiert eine Gewichtszunahme aufgrund des angelagerten Adsorbats. Der Abtransport der frei werdenden Adsorptionswärme ist im Verlauf des Temperatursignals an einer Erhöhung der Fluidtemperatur am Austritt des Adsorptionswärmeübertragers sichtbar, siehe *Abbildung 3.3*. Die Temperatur des Adsorbens kann leider in diesem Messaufbau nicht erfasst werden, da die Messung von Oberflächentemperaturen im Vakuum nur mit großer Unsicherheit möglich ist. Die für geometrisch einfach aufgebaute Proben bewährte Messung über einen Infrarot-Sensor (*Földner, 2015*) lässt sich bei der Charakterisierung ganzer Adsorptionswärmeübertrager aufgrund ihrer komplexen Geometrie nicht umsetzen. In dieser Arbeit wird daher ein Modell zur Auswertung genutzt, mit dem die Temperatur der Adsorbens rechnerisch bestimmt werden kann, siehe *Kapitel 5*.

3.2.3 Kriterium für das Erreichen der Endaufnahme

Die maximal erreichte bzw. erreichbare Adsorbatmenge ist für die experimentelle Bestimmung des Adsorptionsverhaltens eine wichtige Größe. Da sich der Adsorptionsprozess mit der Annäherung an den Gleichgewichtszustand wegen der abnehmenden treibenden Kräfte deutlich verlangsamt, ist eine scharfe Bestimmung des Endpunkts kaum möglich. Da sich aber die charakteristischen Zeitkonstanten auf diesen Endpunkt beziehen (z. B. t_{90}), ist eine einheitliche Vorgehensweise nötig, um die unterschiedlichen Messungen vergleichen zu können. Da sich die Dynamik für unterschiedliche Versuchsbedingungen (wie Temperatur, Druck, Startbeladung, Wärmeabfuhr, Adsorbatmenge) und bei unterschiedlichen Bauarten sowie Adsorbensmengen unterscheidet, müsste ein fester Messzeitraum die längstmögliche Versuchsdauer berücksichtigen. Dies bringt jedoch Nachteile mit sich:

- Die Dauer einer Versuchsreihe verlängert sich deutlich.
- Bei langer Messdauer und nur noch geringen Änderungen der Messsignale ist der Einfluss von Änderungen der Umgebungsbedingungen zu beachten. Auch muss eine Drift des Waagensignals in Betracht gezogen werden.
- Die Integration kleiner, fehlerhaft erfasster Wärmeströme führt zu einer großen Unsicherheit in der Energiebilanz des Wärmeträgerfluids.

Daher wird für die nachfolgend beschriebenen Messungen in dieser Arbeit der Ansatz für ein einheitliches Abbruchkriterium vorgeschlagen. Dieses wird genutzt, um bereits während der Versuchsdurchführung zu prüfen, ob die Adsorption abgeschlossen ist, und um den für die Auswertungen genutzten Messzeitraum festzulegen.

Die Grundidee basiert auf der folgenden Überlegung: Ist das Experiment abgeschlossen, so sollte das Waagensignal konstant sein. Wird der Versuch aus den oben genannten Gründen vor Erreichen eines konstanten Massensignals abgebrochen, so muss es ein einheitliches Abbruchkriterium geben, um sicherzustellen, dass der „Hauptvorgang“ der Adsorption (der für die Anwendung relevante Beladungsanstieg) abgeschlossen ist.

Als Kriterium wird die aufgrund von Druck- und Temperaturänderungen erwartete Wasseraufnahme innerhalb eines bestimmten Zeitintervalls gewählt.

Dazu wird die Änderung von Dampfdruck und Temperatur im Zeitintervall Δt betrachtet. Dieses wird bei bereits durchgeführten Experimenten anhand der 90 %-Beladungszeit $t_{90,+}$ der Messdaten eines Vorversuchs mit langer Messdauer ermittelt, deren Ende durch Beobachtung des Massensignals am Teststand festgelegt wird.

$$\Delta t = \frac{1}{2} \cdot t_{90,+} \quad (3.1)$$

Nun wird mit Hilfe der Gleichgewichtsbeziehung für das untersuchte Arbeitspaar eine „Gleichgewichts-Beladungsänderung“ ΔX^*_i während dieses Zeitintervalls berechnet, die sich dadurch ergibt, dass Druck und Temperatur in der Messkammer während der Messung ja tatsächlich nicht konstant sind. Da die Temperatur des Adsorbens nicht messtechnisch erfasst wird, wird als Messsignal die Austrittstemperatur des Wärmeträgerfluids verwendet (T_2 in

Abbildung 3.1), da diese von den erfassten Temperatursignalen der Temperatur des Adsorbens während der Adsorption am nächsten kommt.

$$\Delta X^*_i = X^*_{i+1}(p(t_i + \Delta t), T_{wtf}(t_i + \Delta t)) - X^*_i(p(t_i), T_{wtf}(t_i)) \quad (3.2)$$

Diese Beladungsänderung wird mit der tatsächlich über die Waage detektierten verglichen. Um den Einfluss von Schwankungen zu reduzieren und damit die numerische Stabilität des Algorithmus zu erhöhen, erfolgt zuvor eine Glättung des Temperatur-, des Druck- und des Massensignals mittels gleitendem Durchschnitt mit einem Zeitfenster, das deutlich kleiner ist als Δt in Gl. (3.2).

Sinkt die gemessene Massenzunahme ΔX_{exp} in einem bestimmten Zeitintervall Δt_i unter diejenige aus der Änderung der Beladung X^*_i , die sich allein durch Schwankungen der Randbedingungen ergibt,

$$\Delta X_{exp}(\Delta t_i) \leq \Delta X^*_i(\Delta t_i) \quad (3.3)$$

so wird der Endzeitpunkt der Messung t_{ende} festgelegt, der im Folgenden für die Auswertung der Messdaten verwendet wird.

$$t_{ende} = \sum_1^i \Delta t_i \quad (3.4)$$

Abbildung 3.4 zeigt beispielhaft für eine Messung den Verlauf der Beladungsänderung zur Bestimmung des einheitlich vereinbarten Abbruchkriteriums.

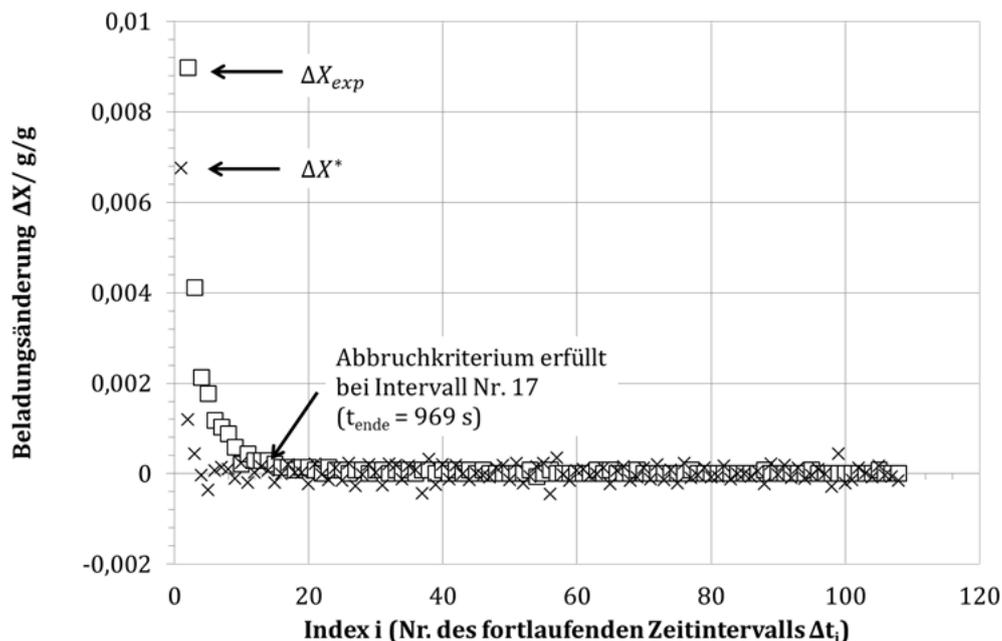


Abbildung 3.4: Beispielhafter Verlauf der für das Abbruchkriterium nach Gl. (3.3) verwendeten Größen für die Messung DD-2 an AdWÜT 1 mit einer Gesamtversuchsdauer von 6561 s (ca. 2 h).

In *Abbildung 3.5* werden die mit Hilfe dieses Kriteriums bestimmten Zeitpunkte t_{ende} für die Endaufnahme beispielhaft für alle an *AdWÜT 1* durchgeführten Messungen mit Vorbeladung gezeigt. Es ist zu erkennen, dass sich diese für die Messungen unterscheiden und nicht von der Gesamtdauer der Messreihe abhängen.

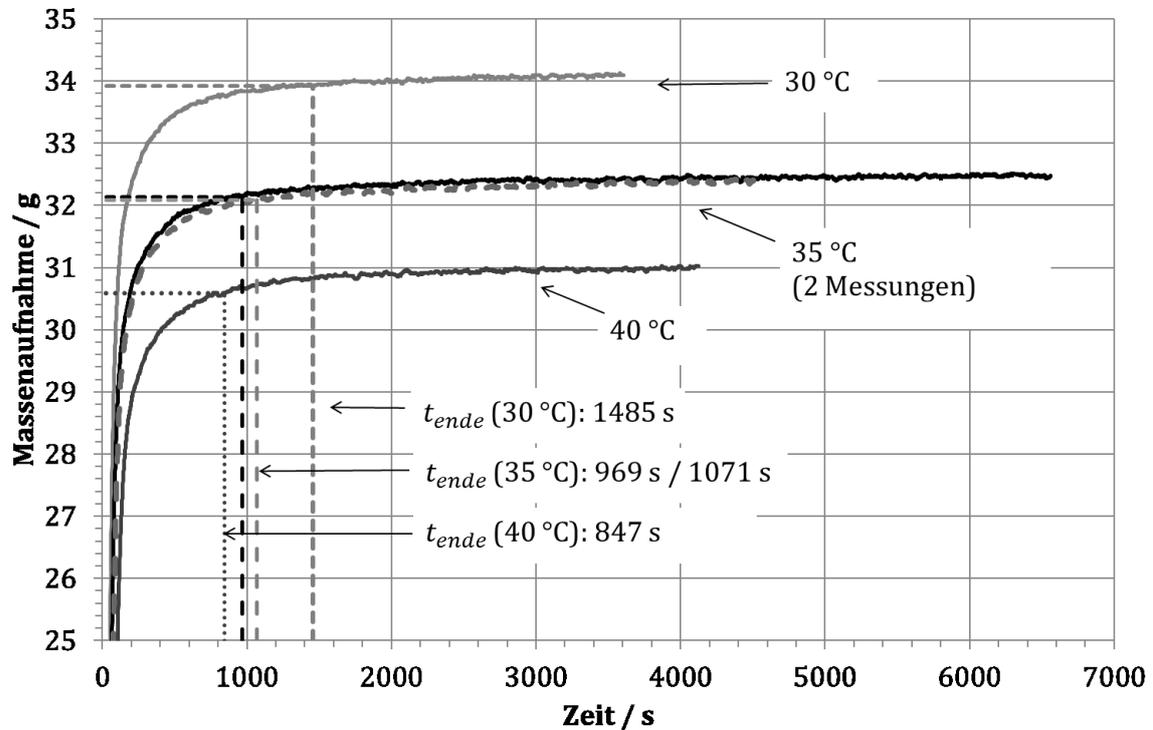


Abbildung 3.5: Beispielhafte Darstellung für die Bestimmung des Zeitpunkts der Endaufnahme: Verlauf des Massensignals (nicht geglättet) über der Zeit für *AdWÜT 1* bei Adsorption mit Startbeladung.

Abbildung 3.6 zeigt die Ergebnisse der automatisierten Auswertungsroutine beispielhaft für eine Messung. Dargestellt ist hier die Regression des Massesignals als Verzögerungsglied erster Ordnung, siehe Gl. (2.53), unter Berücksichtigung aller während der Messung aufgenommenen Datenpunkte im Vergleich zu der lediglich bis t_{ende} durchgeführten Regression. Diese beiden Regressionskurven weisen einen nahezu identischen Verlauf mit einer guten Übereinstimmung mit den Messdaten zu Beginn und am Ende auf – sowie einer deutlichen Abweichung im mittleren Bereich, was darauf hinweist, dass die Annahme einer linearen Triebkraft für den Stofftransport nur bedingt gültig ist. Nun stellt sich die Frage, ob durch die Anwendung des Abbruchkriteriums die relevanten Größen zur Charakterisierung verfälscht werden.

Im *unteren Bild* von *Abbildung 3.6* ist deutlich zu erkennen, dass mit der Anwendung des Abbruchkriteriums der typische Arbeitsbereich mit relativen Beladungen von 15 bis 80 % gut abgedeckt wird, ohne dass schwankende Umgebungsbedingungen bei längerem Auswertungszeitraum (im *oberen Bild*) die Auswertung im relevanten Bereich beeinflussen. Zusätzlich werden zur besseren Orientierung die t_{50} -Zeit (typischerweise für die Sorptionsgeschwindigkeit verwendet, siehe Gl. (2.52)) und die t_{63} -Zeit (entspricht der Zeitkonstante τ) gezeigt.

Vorteilhaft wirkt sich zudem aus, dass der Bereich großer relativer Beladungen (größer als ca. 95 %) bei Erreichen der Sättigung (hier im Bereich zwischen ca. 200 und 1000 s) in der Auswertung unberücksichtigt bleibt. Hier überlagern um eine Größenordnung langsamere Ausgleichsprozesse innerhalb des Adsorbens den anfangs schnellen Adsorptionsprozess. Diese Ausgleichsprozesse treten erst bei einer hohen Beladung auf und sind zeitinvariant. Sie können daher nicht durch ein weiteres, elementares Übertragungselement höherer Ordnung in Gl. (2.53) berücksichtigt werden. Da diese Ausgleichsprozesse in der technischen Anwendung ohnehin keine praktische Rolle spielen, sollen sie hier unberücksichtigt bleiben, was durch das Abbruchkriterium bereits erfüllt wird.

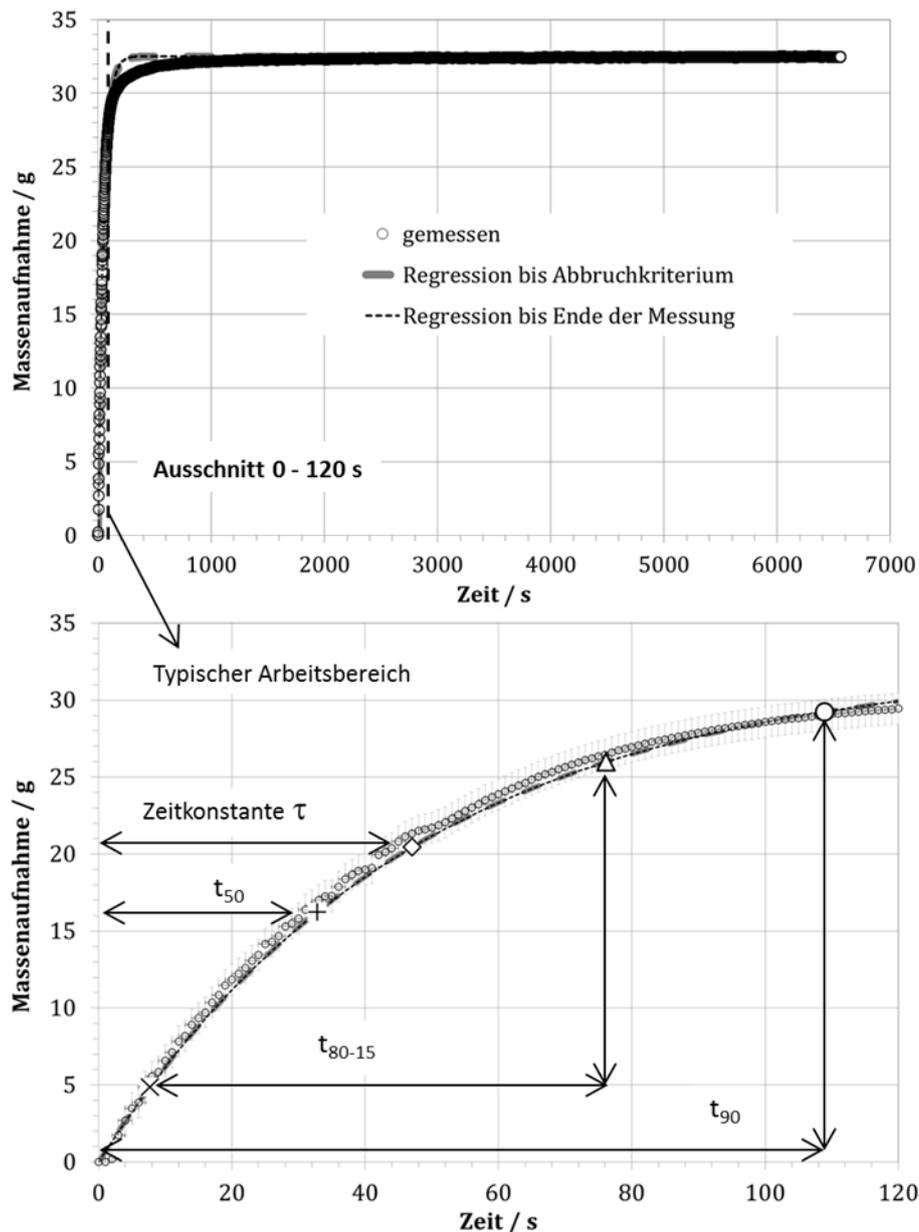


Abbildung 3.6: Regression der Messdaten mit Verzögerungsglied erster Ordnung (AdWÜT 1, 35 °C mit Vorbeladung, 1. Messung, siehe Gl. (2.43). Unten: Ausschnitt für Zeitbereich 0 – 120 s bei gleicher Skalierung der y-Achse.

Der Hauptanstieg und damit die für das Adsorptionsverhalten relevante Dynamik wird mit dem über das Abbruchkriterium nach Gl. (3.3) bestimmten Auswertungszeitraum für alle Messungen

erfasst. Da der Gleichgewichtszustand nur sehr langsam erreicht wird, ist trotz unterschiedlicher Endaufnahmezeiten t_{ende} der Einfluss des Abbruchkriteriums auf die so bestimmte Endaufnahme sehr gering. Die Differenzen in der Endaufnahme (siehe *Abbildung 3.7*) liegen unterhalb von 2 % der insgesamt gemessenen Wasseraufnahme.

Damit erweist sich das für alle Messungen einheitlich vereinbarte Abbruchkriterium als praktikabel und nützlich, um die Vergleichbarkeit unterschiedlicher Messungen im relevanten Beladungsbereich deutlich zu verbessern.

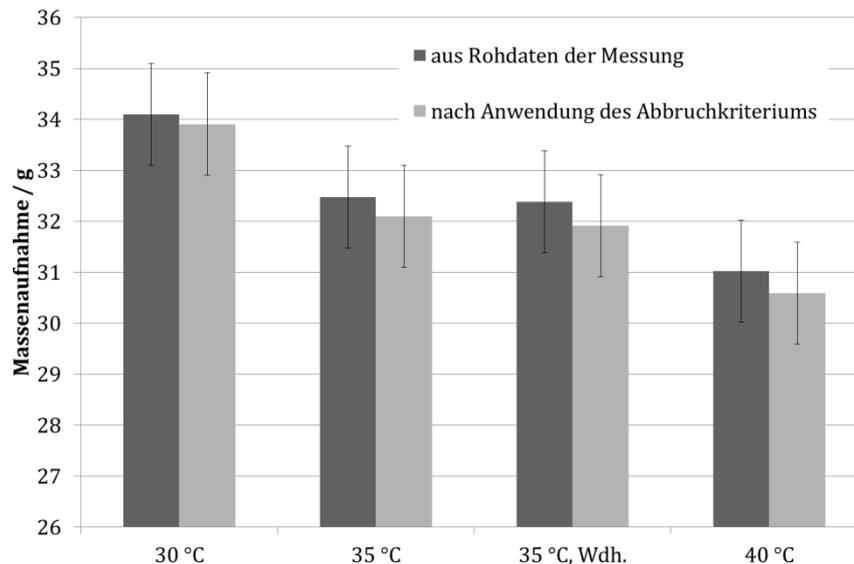


Abbildung 3.7: Erreichte Wasseraufnahme aus den Rohdaten und nach Anwendung des Abbruchkriteriums, siehe Gl. (3.1), beispielhaft für Messungen an AdWÜT 1. Die Unterschiede liegen innerhalb der Messunsicherheit der Wasseraufnahme, siehe Abschnitt 3.3.1.

3.3 Bewertung der wichtigsten Messunsicherheiten

Für die hier durchgeführten Messungen sind zum einen die Messfehler der verwendeten Messgeräte (wie Druck-, Temperatur-, Volumenstromsensoren) sowie der Wägung zu bestimmen, siehe *Tabelle 7.1* in *Anhang A.1*. Für die tatsächlich im Messaufbau auftretenden Fehler sind jedoch nicht nur die Unsicherheiten der Geräte und Sensoren selbst relevant. Daher werden in den folgenden Abschnitten die auf die Messergebnisse wirkenden Unsicherheiten im Versuchsaufbau mit besonderem Blick auf die Eignung der gewählten Messroutine betrachtet.

Bei der Untersuchung der Sorptionskinetik – hier dem zeitlichen Verlauf der Wasseraufnahme von einem Gleichgewichtszustand in einen anderen – ist zusätzlich die Kenntnis der Sorptionsgleichgewichte wichtig. Auch hier sind Unsicherheiten in der Messung sowie in der modellhaften Abbildung zu beachten.

Darüber hinaus ist zu überprüfen, inwieweit die Messungen reproduzierbar sind.

Diese Aspekte werden in den folgenden Abschnitten eingehend diskutiert, um daraus relative Fehler für Messung (*Kapitel 4*) und Simulation (*Kapitel 5*) abzuleiten.

Die Berechnungen zur Unsicherheit der Energiebilanz über den Wärmeträgerkreis sind in *Anhang A.2* zu finden.

3.3.1 Unsicherheiten bei Messung der Wasseraufnahme

Da die Wasseraufnahme durch direktes Wiegen des Adsorptionswärmeübertrager bestimmt wird, ist für die Betrachtung der Unsicherheit die genaue Untersuchung des Verhaltens der Waage im Testaufbau nötig. Im Rahmen der Konzipierung und des Aufbaus des Teststands hat *Jahnke (2008)* zahlreiche Untersuchungen zu Parametern gemacht, die das Waagensignal während einer Messung beeinflussen können. Die wichtigsten Einflussparameter sind:

- Durchströmung des Wärmeübertragers mit unterschiedlichen Volumenströmen und bei unterschiedlichen Fluidtemperaturen;
- statischer Druck des Wärmeträgerfluids;
- Druck und Temperatur in der Messkammer.

Im Folgenden werden die Zusammenhänge qualitativ beschrieben. Eine quantitative Analyse ist in *Anhang A.2* zu finden. Um den Einfluss dieser Parameter auf das Waagensignal und damit die Unsicherheiten bei der Messung der Wasseraufnahme zu verringern, werden die folgenden Maßnahmen für die Versuchsdurchführung getroffen:

- Um Schwankungen im statischen Druck des Wärmeträgerfluids zu vermeiden, werden die Messungen bei konstantem Volumenstrom durchgeführt und keine Ventile im Kreislauf geschaltet. Außerdem wird der Einfluss der Temperaturänderung im Fluid auf den statischen Druck dadurch verringert, dass der Fluidkreis des Adsorbers (anders als bei *Jahnke (2008)*) mit einem offenen Thermostat betrieben wird.
- Die Adsorption nach einem Drucksprung wird bei möglichst konstanter Temperatur des Wärmeträgerfluids durchgeführt. Der Adsorptionswärmeübertrager wird vor Beginn der Messung auf Adsorptionstemperatur abgekühlt. Die frei werdende Adsorptionswärme wird durch einen hohen Volumenstrom des Wärmeträgerfluids abgeführt, um so die Temperaturerhöhung auch während der Messung möglichst gering zu halten.

Da die Änderung des Dampfdrucks in der Kammer die Ursache des zu untersuchenden Adsorptionsvorgangs ist, ist sie während der Messung zwingend notwendig. Damit muss der Einfluss des Dampfdrucks bzw. dessen Änderung auf das Waagensignal in die Unsicherheit der Bestimmung der Wasseraufnahme aufgenommen werden, siehe *Anhang A.2*.

Dass die Kammerwand nicht temperiert ist kann sich auf die Entwicklung der Temperatur in der Messkammer auswirken. Der Temperaturverlauf wird über einen an der Wand der Messkammer angebrachten Sensor erfasst, um so Abweichungen unterschiedlicher Messverläufe beurteilen zu können. Bei ähnlichem Versuchsablauf (z. B. ähnliche Dauer von Desorptionsphase und -temperatur) zeigt auch der Verlauf der Kammerwand ein ähnliches Verhalten, so dass der Einfluss der Kammerwand bei standardisiertem Versuchsablauf für unterschiedliche Messungen gleich ist. Wegen der großen thermischen Masse ändert sich die Temperatur der Kammerwand innerhalb einer typischen Dauer für die Wasseraufnahme während der Adsorption kaum (siehe hierzu auch

die Definition des t_{90} -Abbruchkriteriums in *Abschnitt 3.2.3*), so dass ihr Einfluss auf das Waagensignal zu vernachlässigen ist.

Um den nicht vermeidbaren Einfluss der hier genannten Größen auf das Waagensignal am Testaufbau zu quantifizieren, wurden Messungen an einem nicht mit Sorptionsmaterial beschichteten Wärmeübertrager durchgeführt. Dabei ist der Wärmeübertrager baugleich zu den in *Kapitel 4* untersuchten Adsorptionswärmeübertragern. Ebenso identisch erfolgt der Einbau in den Teststand. Auf Basis der Schwankungsbreite der Einflussgrößen während der Messungen kann eine Unsicherheit von ± 1 g für das Waagensignal bestimmt werden, siehe *Anhang A.2*. Dies entspricht für eine typische Messung an den hier untersuchten Adsorptionswärmeübertragern einer Unsicherheit von 3 % für die Wasseraufnahme am Ende des Adsorptionsvorgangs.

3.3.2 Reproduzierbarkeit der Messungen

Die Reproduzierbarkeit der Messungen innerhalb ihres Vertrauensbereichs muss gewährleistet werden.

Die Wiederholung der Messung bei 35 °C in *Abbildung 3.5* zeigt beispielhaft eine gute Reproduzierbarkeit. So wird auch in *Kapitel 4* die Reproduzierbarkeit der einzelnen Messungen nachgewiesen. Bei der späteren Auswertung in *Kapitel 5.4* wird die Reproduzierbarkeit aller Messungen über die einheitliche Auswertung mit in sich konsistenten Ergebnissen (insb. Parameteridentifikation) nachgewiesen.

In *Kapitel 6.4* gelingt schließlich eine in sich konsistente Beschreibung der den Adsorptionsprozess limitierenden Einflussfaktoren, die wiederum nur auf der Basis reproduzierbarer Messdaten möglich ist.

3.4 Eigenschaften der charakterisierten Adsorptionswärmeübertrager

In dieser Arbeit wird das Adsorptionsverhalten von zwei baugleichen Wärmeübertragern untersucht. Zum Einsatz kommt eine Bauart, die einem kommerziell verfügbaren Lamellen-Wärmeübertrager entspricht. Die Rohre sind aus Kupfer, während die Lamellen aus Aluminium gefertigt sind.

Das Wärmeträgerfluid (Wasser) wird durch ein Rohr in 16 Pässen durch den Adsorptionswärmeübertrager geführt. Mit dieser Bauart wird für den jeweiligen Volumenstrom die maximal mögliche Fluidgeschwindigkeit an der Rohrinne erreicht, da keine Strömungsaufteilung in mehrere Pässe erfolgt. Damit wird für die gegebene Rohrgeometrie auch der maximal mögliche Wärmeübergangskoeffizient erreicht.

Beim Adsorptionsmaterial handelt es sich um eine dünne Schicht ($< 50\mu\text{m}$) von SAPO-34, die über einen von der *SorTech AG (Halle)* patentierten Aufkristallisationsprozess (*Schwieger 2006*) direkt auf der Oberfläche des Wärmeübertragers aufgewachsen ist, siehe *Abbildung 3.8*. Diese in-situ-Aufkristallisation bedient sich der Methode der partiellen Trägertransformation (engl. PST für partial support transformation), bei der ein Reaktionspartner (hier: Aluminium) aus der

Trägerstruktur gelöst wird und die übrigen Reaktionspartner aus der Reaktionslösung zugeführt werden.

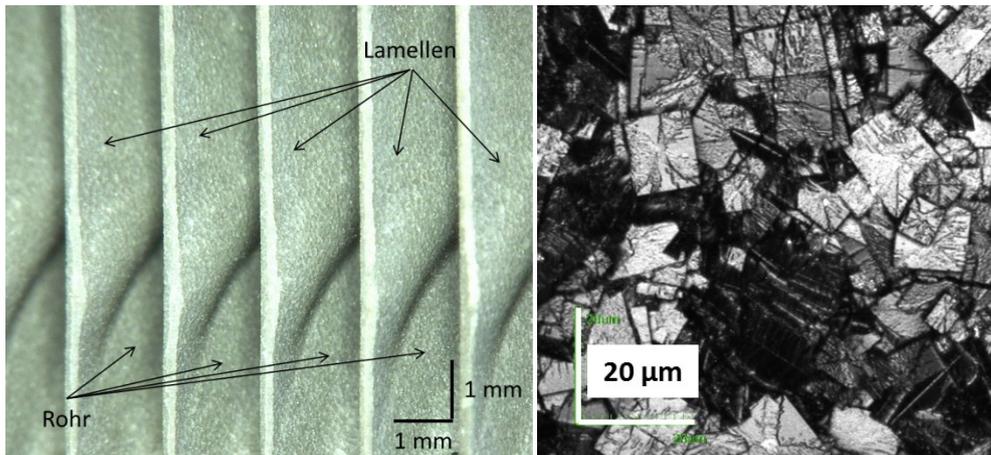


Abbildung 3.8: Links: Seitlicher Blick in den Lamellenzwischenraum (lichtmikroskopische Aufnahme). Rechts: Kristallstruktur auf der Oberfläche (lasermikroskopische Aufnahme).

Diese Aufkristallisation führt zu einer sehr dichten, festhaftenden Adsorbenschicht. Durch die teilweise Auflösung des Trägermaterials ergibt sich eine Oberflächenvergrößerung an der Kontaktstelle zwischen Adsorbens und Wärmeübertrager, was zusammen mit der direkten Ankopplung (stoffliche Bindung) einen sehr guten Wärmeübergang ermöglicht. Dies ist in *Abbildung 3.9* dargestellten Schnittbild deutlich zu erkennen. *Bauer (2012)* zeigt, dass diese aufkristallisierte SAPO-34-Schicht mit $1,32 \text{ mm}^2/\text{s}$ eine viermal höhere Temperaturleitfähigkeit als eine suspensionsbasierte SAPO-34-Beschichtung mit $0,31 \text{ mm}^2/\text{s}$ aufweist.

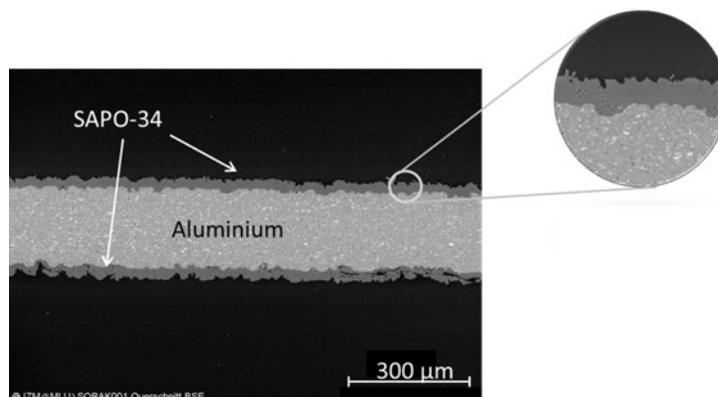


Abbildung 3.9: Querschnitt einer mittels PST-Verfahren auf ein Aluminiumblech aufgetragenen Schicht von SAPO-34 (Quelle: SorTech AG).

Die wichtigsten Eigenschaften der beiden in dieser Arbeit untersuchten Adsorptionswärmeübertrager sind in *Tabelle 3.1* zusammengefasst. Diese unterscheiden sich lediglich in der Menge des aufgetragenen Adsorbens. Da die Adsorbenschicht in beiden Fällen sehr dünn ist, sind die Adsorptionswärmeübertrager (AdWÜT 1 und AdWÜT 2) optisch nicht voneinander zu unterscheiden. *Abbildung 3.10* zeigt beispielhaft AdWÜT 2.

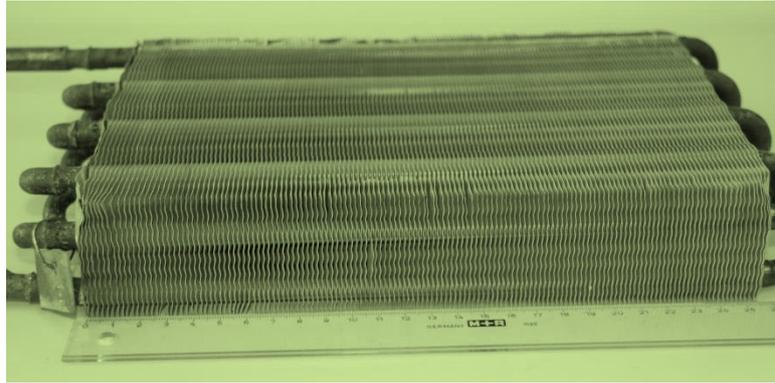


Abbildung 3.10: Adsorptionswärmeübertrager (hier: AdWÜT 2). Abmessungen des Lamellen-Pakets: 176 mm x 50 mm x 256 mm mit einem Lamellenabstand von 1,6 mm.

Die Unsicherheit für die Angabe der auf die Wärmeübertrager aufgetragenen Adsorbensmenge wird vom Hersteller mit ca. 20 % angegeben. Für AdWÜT 2 stimmt diese Angabe gut mit den Ergebnissen der Messungen zur Bestimmung der Trockenmasse überein. Für AdWÜT 1 weicht sie deutlich weiter ab. Gründe hierfür werden in *Kapitel 4.1* diskutiert.

Das Verhältnis zwischen aktivem (Adsorbens) und passivem Material (Metall) ist aufgrund der Tatsache, dass ein Teil des Lamellenmaterials in Adsorbens umgewandelt wird, nicht aus der Masse des unbeschichteten Wärmeübertragers und der aufgetragenen Adsorbensmasse zu bestimmen.

Zunächst wird die Gesamtmasse des Adsorptionswärmeübertragers im vollständig desorbierten Zustand gemessen. Aus der Gesamtmasse bei vollständiger Adsorption kann dann die Masse des Adsorbats bei Wägebbedingungen (bei T und p) im jeweiligen Gleichgewichtszustand bestimmt werden. Die Trockenmasse des Adsorbens ergibt sich dann mit der Masse des Adsorbats aus der Gleichgewichtsbeladung $X = f(T,p)$. Damit fließen sowohl die Messunsicherheiten als auch die Ungenauigkeit der Gleichgewichtsbeschreibung durch die generalisierte charakteristische Kurve nach *Anhang A.5* in die Bestimmung der Trockenmasse ein.

Tabelle 3.1: Eigenschaften der beiden untersuchten Adsorptionswärmeübertrager im Vergleich (mit Messwerten aus Kapitel 4). Weitere Angaben zum Lamellenwärmeübertrager sind in Anhang A.6 zu finden.

Eigenschaft	AdWÜT 1	AdWÜT 2
Bauart	Cu-Al-Lamellenwärmeübertrager	
Maße	176 mm x 50 mm x 406 mm	
Volumen	2,3 l	
Wärmeübertragerfläche	2,6 m ²	
Rohrdurchmesser/-wandstärke	9 mm / 0,3 mm	
Lamellenabstand	1,6 mm	
Abstand Rohrreihen (Breite, Höhe)	25 mm, 21,65 mm	
Lamellenstärke	0,2 mm	
Durchströmung (Wärmeträgerfluid)	Seriell (1 Rohr, 16 Pässe)	
Fluidvolumen	0,3 l	
Masse		
Metall	1096 g	1117 g
Adsorbens (Herstellerangabe)	190 ± 38 g	120 ± 24 g
Adsorbens (gemessen)	130 ± 4,5 g*	115 ± 4,4 g*
Spezifische Masse		
pro AdWÜT-Fläche (H'angabe)	73 g/m ²	46 g/m ²
pro AdWÜT-Fläche (gemessen)	51 g/m ² *	44 g/m ² *
pro AdWÜT-Volumen (H'angabe)	84 g/l	53 g/l
pro AdWÜT-Volumen (gemessen)	59 g/l*	50 g/l*
Verhältnis thermischer Massen		
Adsorbens / Metall	0,119	0,103
Adsorbens / (Metall + Fluid)	0,052	0,053
Fluid / Gesamtmasse	0,532	0,531

*aus LPJ-Messung, siehe Kapitel 4.1

4 Ergebnisse der experimentellen Charakterisierung

Das Adsorptionsverhalten der beiden Adsorptionswärmeübertrager wurde im in *Kapitel 3.1* beschriebenen Teststand experimentell untersucht. Dabei wurden Startbeladungen, Adsorptionstemperaturen und Volumenströme des Wärmeträgermediums variiert.

Die Messung bei unterschiedlichen Startbeladungen wird herangezogen, um das Adsorptionsverhalten unter praxisnahen Bedingungen (bei geringerem Adsorptionspotenzial) bewerten zu können.

Der Einfluss der Wärmeabfuhr über das Wärmeträgerfluid wird beispielhaft durch Messungen bei unterschiedlichen Volumenströmen des Wärmeträgerfluids an einem Adsorptionswärmeübertrager untersucht. Diese werden in *Abschnitt 5.3.3* zur Parameteridentifikation herangezogen.

Der Einfluss der treibenden Kräfte auf das Adsorptionsverhalten wird beispielhaft durch Messungen bei unterschiedlichen Adsorptionstemperaturen an beiden Adsorptionswärmeübertragern analysiert. Diese Messungen werden u. a. in *Kapitel 5.4* zur Modellvalidierung herangezogen.

In den folgenden Unterkapiteln werden die experimentellen Ergebnisse vorgestellt sowie die Wasseraufnahme, deren zeitlicher Verlauf und die Adsorptionseenthalpie aus diesen Daten bestimmt.

4.1 Wasseraufnahme mit trockenem Adsorbens

Um die Trockenmasse des Adsorbens zu ermitteln und mit den Herstellerangaben vergleichen zu können, wurden Adsorptionsmessungen durchgeführt, bei denen die Adsorptionswärmeübertrager – wie in *Kapitel 3.2* beschrieben – zuvor vollständig desorbiert wurden (Versuche VP-1 – VP-12, siehe *Tabelle 4.1*). Die am Ende der Adsorption aufgenommene Wassermenge wird experimentell im Teststand ermittelt. Mit Hilfe der Gleichgewichtsdaten kann daraus die (aktive) Trockenmasse des Adsorbens bestimmt werden. Da die Unsicherheit dieser Daten – wie in *Abschnitt 2.1.2* diskutiert – insbesondere im niedrigen Beladungsbereich groß ist, wurden hierfür die Messungen nach vollständiger Desorption benutzt. Die Trockenmasse ist damit genauer zu bestimmen, weil eine Startbeladung von 0 g/g angenommen werden kann und damit nur die höhere Genauigkeit der Gleichgewichtsdaten im beladenen Zustand in die Rechnung eingeht. Die Messungen wurden bei einem Volumenstrom des Wärmeträgerfluids von 15 l/min für den Verdampfer/Kondensator und von 5, 10 und 12,5 l/min für den Adsorptionswärmeübertrager durchgeführt. Als Adsorptionstemperatur werden mit 30, 35 und 40 °C typische Werte für die praktische Anwendung gewählt.

Tabelle 4.1: Übersicht der Versuchsbedingungen bei der Wasseraufnahme bei trockenem Adsorbens (Versuche VP-1 – VP-12, Dampfdruck in Messkammer bei Start der Messung: 0,0 mbar)

Nr.	Adsorptionswärmeübertrager	$\dot{V}_{wtf,AdWÜT}$	T_{wtf}	$p_{verd/kond}$
VP-1	AdWÜT 1	10 l/min	35 °C	12,3 mbar
VP-2	AdWÜT 1	10 l/min	40 °C	12,3 mbar
VP-3	AdWÜT 1	10 l/min	40 °C	12,3 mbar
VP-4	AdWÜT 1	10 l/min	35 °C	12,2 mbar
VP-5	AdWÜT 1	12,5 l/min	35 °C	12,3 mbar
VP-6	AdWÜT 1	5,1 l/min	35 °C	12,3 mbar
VP-7	AdWÜT 2	10 l/min	30 °C	12,3 mbar
VP-8	AdWÜT 2	10 l/min	30 °C	12,3 mbar
VP-9	AdWÜT 2	10 l/min	35 °C	12,3 mbar
VP-10	AdWÜT 2	10 l/min	40 °C	12,4 mbar
VP-11	AdWÜT 2	10 l/min	30 °C	12,4 mbar
VP-12	AdWÜT 2	10 l/min	40 °C	12,3 mbar

4.1.1 Einfluss der Temperatur des Wärmeträgerfluids

Abbildung 4.1 zeigt für alle durchgeführten Messungen die am Ende des Messzeitraums t_{ende} erreichte Wasseraufnahme während der Adsorption für die drei Temperaturniveaus. Die Wiederholungsmessungen zeigen, dass die Ergebnisse im Rahmen der Messunsicherheit reproduzierbar sind. AdWÜT 1 hat eine etwas größere Adsorbensmenge und zeigt daher eine höhere Wasseraufnahme als AdWÜT 2. Das Temperaturverhalten ist bei beiden Adsorptionswärmeübertragern erwartungsgemäß gleich, da sie mit demselben Adsorptionsmaterial beschichtet sind.

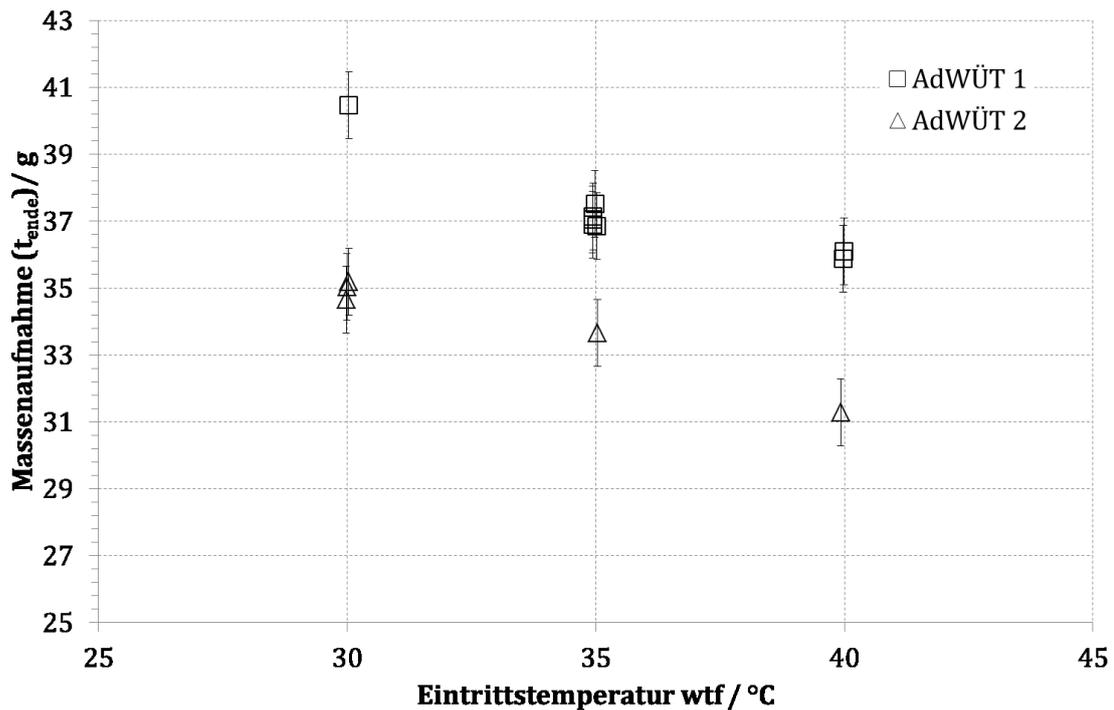


Abbildung 4.1: Wasseraufnahme am Ende des Messzeitraums bei vollständig trockenem Adsorbens und einer Eintrittstemperatur des Wärmeträgerfluids in den Adsorptionswärmeübertrager von 30 °C, 35 °C und 40 °C.

Unter der Annahme, dass sich der Adsorptionswärmeübertrager am Ende der Messung im Gleichgewicht befindet und das Adsorbens vor Beginn der Messung vollständig getrocknet wurde ($X_{start} = 0 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ pro g}_{\text{ade}}$), kann nun aus der Gleichgewichtsbeladung bei Druck und Temperatur am Ende der Messung die Trockenmasse des Adsorbensmaterials bestimmt werden:

$$m_{ade} = \frac{m_{AdWÜT}(t_{ende}) - m_{AdWÜT}(t = 0 \text{ s})}{X^*(p_{ende}, T_{ende}) - X_{start}} \quad (4.1)$$

Das Ergebnis dieser Berechnung ist in *Abbildung 4.2* dargestellt. Eine Mittelung über alle an einem Adsorptionswärmeübertrager durchgeführten Messungen ergibt eine Trockenmasse von $129,5 \text{ g} \pm 1,0 \text{ g}$ für AdWÜT 1 und von $114,8 \text{ g} \pm 0,5 \text{ g}$ für AdWÜT 2.

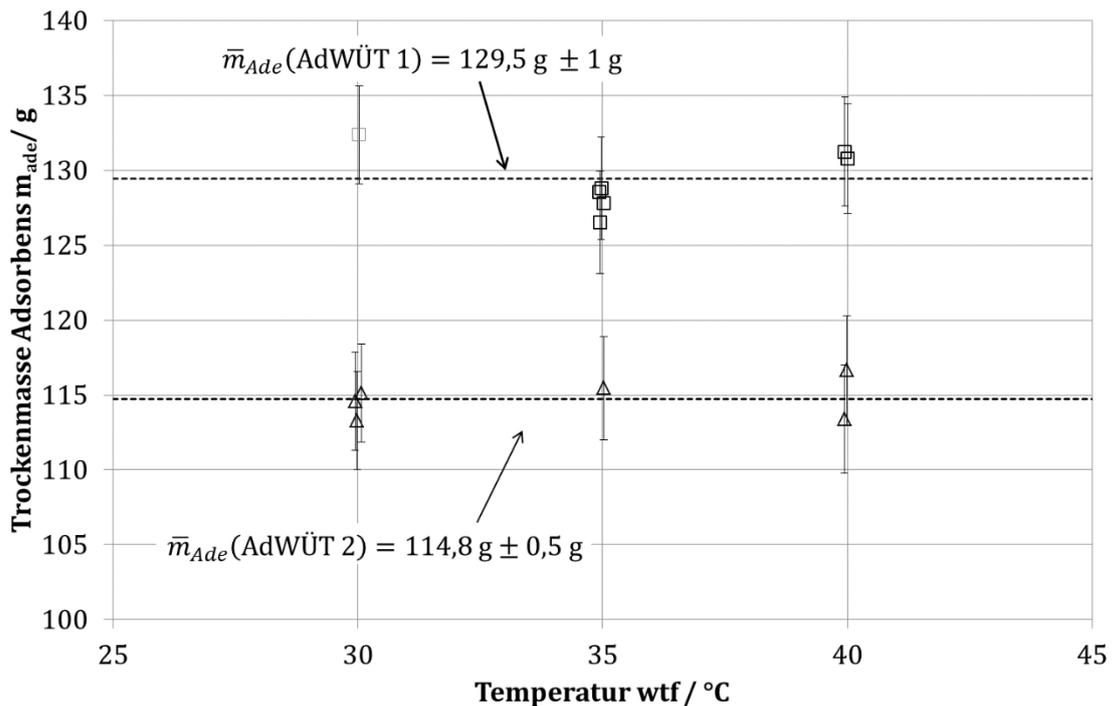


Abbildung 4.2: Aus der Gleichgewichtsbeladung berechnete Trockenmasse des Adsorbens mit Fehlerbalken.

Beide Werte liegen unter der vom Hersteller angegebenen Trockenmasse nach *Tabelle 3.1*. Mögliche Gründe hierfür sind

- der Verlust von Adsorbens bei Transport bzw. Einbau im Teststand,
- eine Adsorption von Fremdstoffen, die bei der verwendeten Desorptionstemperatur von 90 °C nicht reversibel ist,
- die Verwendung unterschiedlicher Gleichgewichtsdaten bei der Berechnung der Trockenmasse und/oder
- die Veränderung der Gitterstruktur durch Relaxation während der ersten Zyklen nach der Kalzinierung (*Wragg et al. 2010*).

Da die Wasseraufnahme der Messungen gut reproduzierbar ist und die daraus bestimmten Trockenmassen für alle untersuchten Temperaturen in sich konsistent sind, werden im Folgenden diese statt der vom Hersteller angegebenen Trockenmassen verwendet.

4.1.2 Einfluss des Volumenstroms des Wärmeträgerfluids

Die während der Adsorption frei werdende Wärme wird über das Wärmeträgerfluid abgeführt. Dabei ist die Wahl des Volumenstroms nach oben und unten limitiert:

- Ist der Volumenstrom zu gering, so ist die Kinetik der Wasseraufnahme stark durch die Wärmeabfuhr limitiert und erlaubt somit keine Beurteilung der Vorgänge auf der Adsorptionsseite.

- Nach oben ist der Volumenstrom durch die zur Verfügung stehende Pumpe beschränkt. Zudem wird der Volumenstrom dadurch begrenzt, dass das Waagensignal bei hohen Volumenströmen deutlich stärker schwankt und damit die Messung ungenauer wird.
- Des Weiteren führen hohe Volumenströme zu geringen Temperaturdifferenzen zwischen Ein- und Austritt auf der Fluidseite. Dies wirkt sich zwar positiv auf den Fehler des Waagensignals aus, siehe *Abschnitt 3.3.1*. Gleichzeitig sollte die tatsächliche Temperaturdifferenz aber deutlich oberhalb des Messfehlers liegen, damit eine Auswertung der Energiebilanz über den Fluidkreis möglich ist, siehe *Anhang A.3*.

Dazu wurde beispielhaft am AdWÜT 1 eine Volumenstromvariation zwischen 5 l/min und dem maximalen Volumenstrom von 12,5 l/min bei 35°C durchgeführt.

Da die Adsorptionswärmeübertrager auf der Fluidseite lediglich ein Rohr in mehreren Pässen durch das Lamellenpaket führen, findet keine Aufteilung des Volumenstroms auf mehrere Rohre statt. Damit ist die Strömung im Rohr mit $Re > 10^4$ für alle gewählten Volumenströme turbulent. So ergeben sich Nußelt-Zahlen zwischen 100 und 230, siehe *Abbildung 4.3*. Daraus wiederum ergeben sich bei 35 °C Wärmeübergangskoeffizienten im Rohr von ca. 7000 bis 16000 W/(m²K).

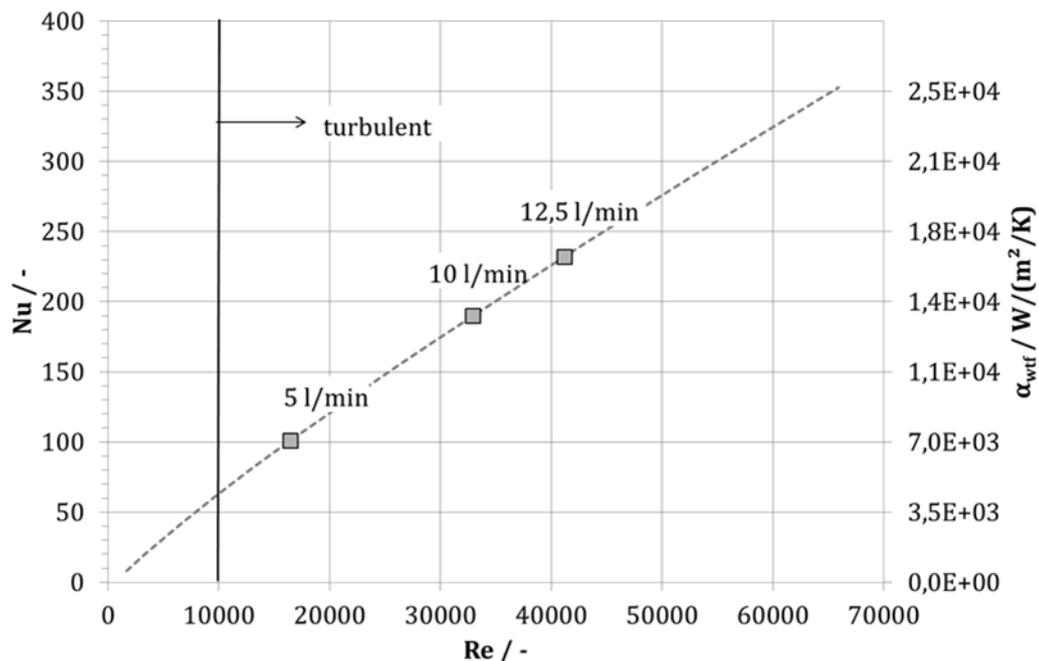


Abbildung 4.3: Nußelt-Zahl (Nu) der Rohrströmung als Funktion der Reynolds-Zahl (Re) für Volumenströme von 5 l/min, 10 l/min und 12,5 l/min. Es wurde die in Gl. (2.29) angegebene Korrelation für Überschlagsrechnungen verwendet (VDI Wärmeatlas, 2010).

Abbildung 4.4 zeigt nur einen geringen Einfluss des Volumenstroms auf die Wasseraufnahme, wobei die Abweichung der Messung mit 5 l/min von den Messungen mit 10 und 12,5 l/min in der Größenordnung des Wägefehlers von ± 1 g liegt.

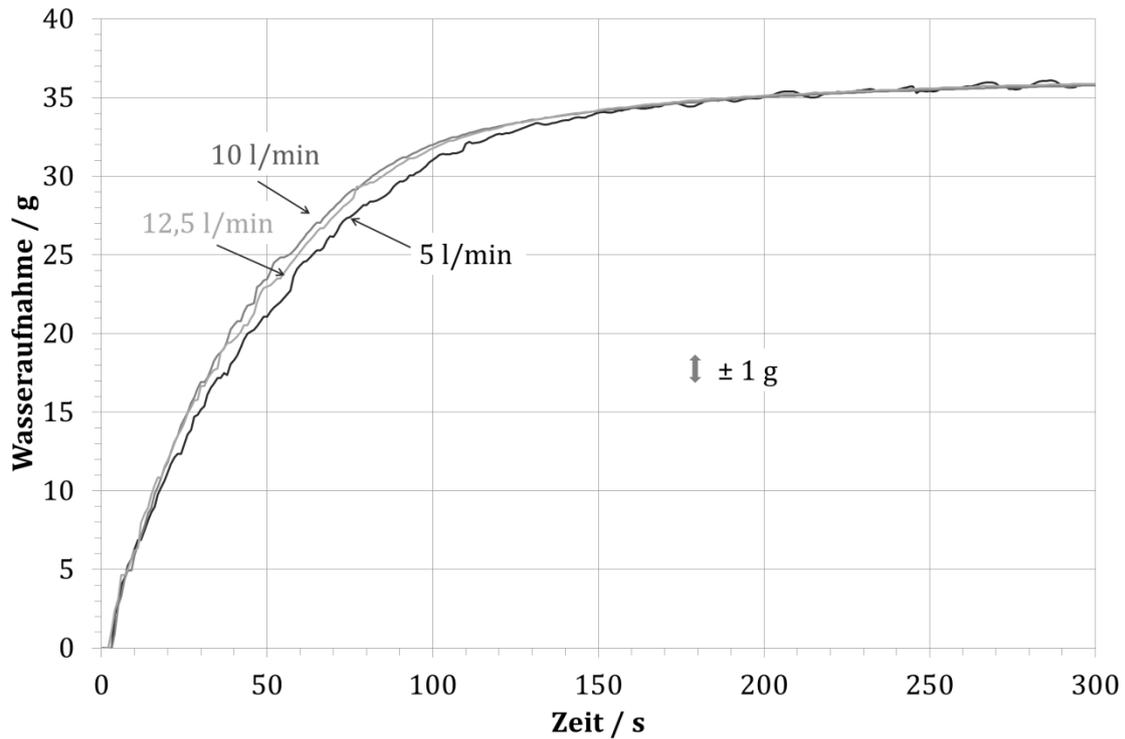


Abbildung 4.4: Zeitlicher Verlauf der Wasseraufnahme für Fluidvolumenströme von 5 l/min, 10 l/min und 12,5 l/min.

Deutlich sensibler reagiert die Austrittstemperatur des Fluids auf eine Erhöhung des Volumenstroms. Der steigende Wärmeübergangskoeffizient sowie der erhöhte Wärmekapazitätsstrom auf der Fluidseite führen zu einem verringerten Maximum der Austrittstemperatur, siehe *Abbildung 4.5*. Dieses Verhalten wirkt sich auch auf die Eintrittstemperatur aus. Der nicht komplett vom Thermostat kompensierte Wärmeeintrag während des Adsorptionsvorgangs führt zu einem leichten Überschwingen der Eintrittstemperatur, was sich seinerseits wieder auf die Austrittstemperatur auswirkt.

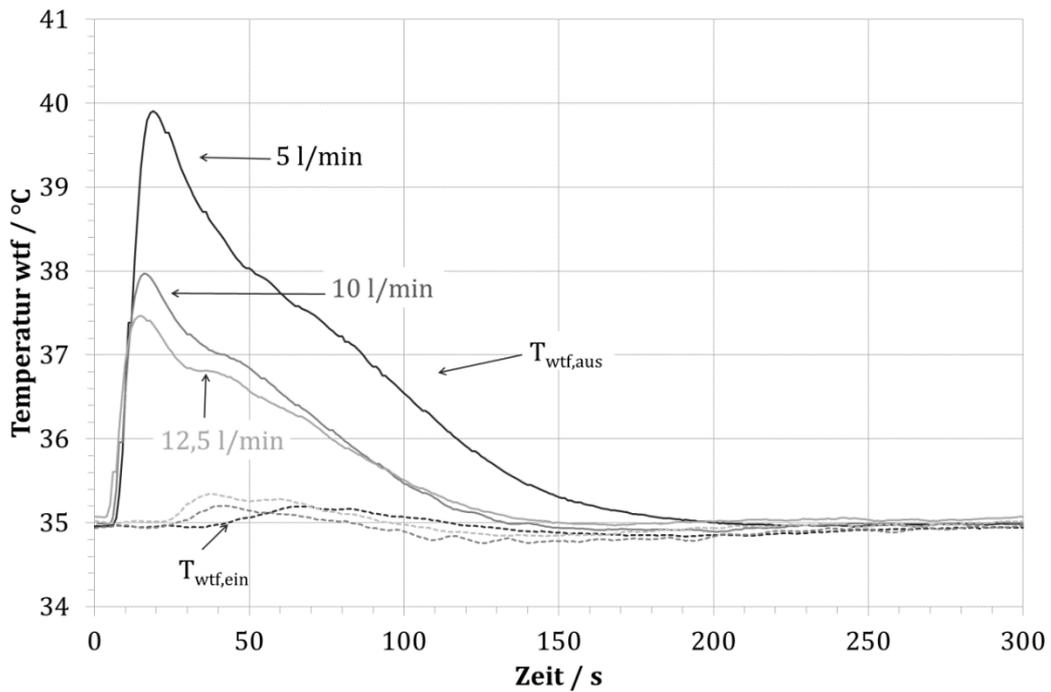


Abbildung 4.5: Zeitlicher Verlauf der Ein- und Austrittstemperatur des Wärmeträgerfluids für Volumenströme von 5 l/min, 10 l/min und 12,5 l/min. Der Fehlerbalken von $\pm 0,04$ K ist nicht dargestellt.

Sowohl der verbesserte Wärmeübergang als auch der höhere Wärmekapazitätsstrom verringern die Zeitkonstante, was an einem früheren Zeitpunkt der Temperaturspitze in *Abbildung 4.6* zu erkennen ist.

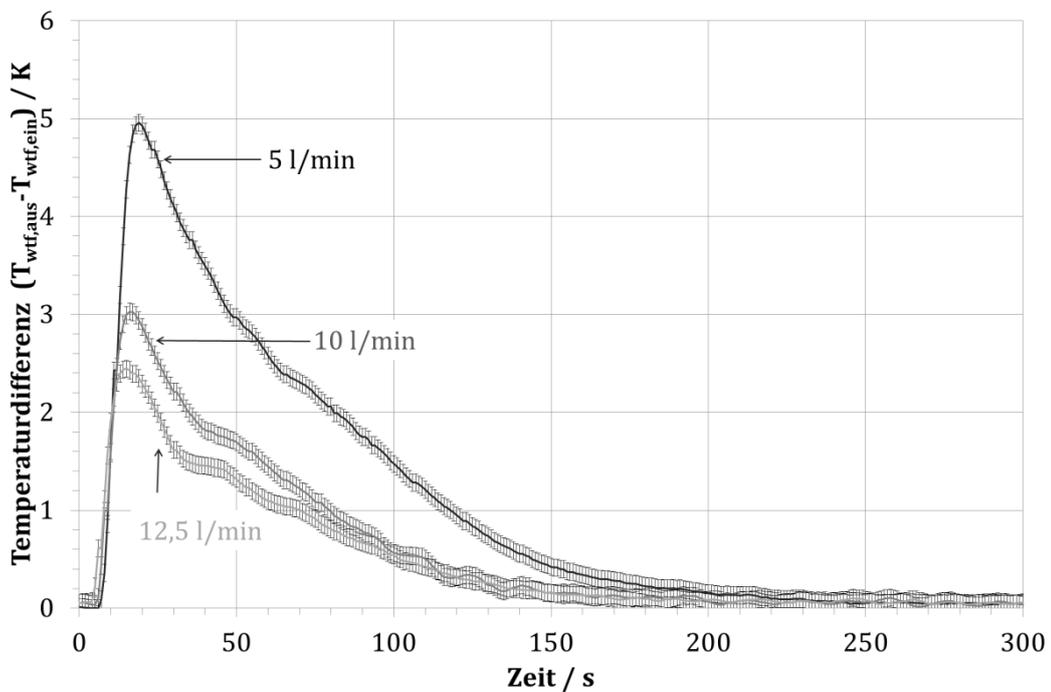


Abbildung 4.6: Zeitlicher Verlauf der Temperaturdifferenz zwischen Ein- und Austritt des Wärmeträgerfluids für Volumenströme von 5 l/min, 10 l/min und 12,5 l/min.

Abbildung 4.7 zeigt die Abhängigkeit des Temperaturmaximums für variable Volumenströme vom Volumenstrom.

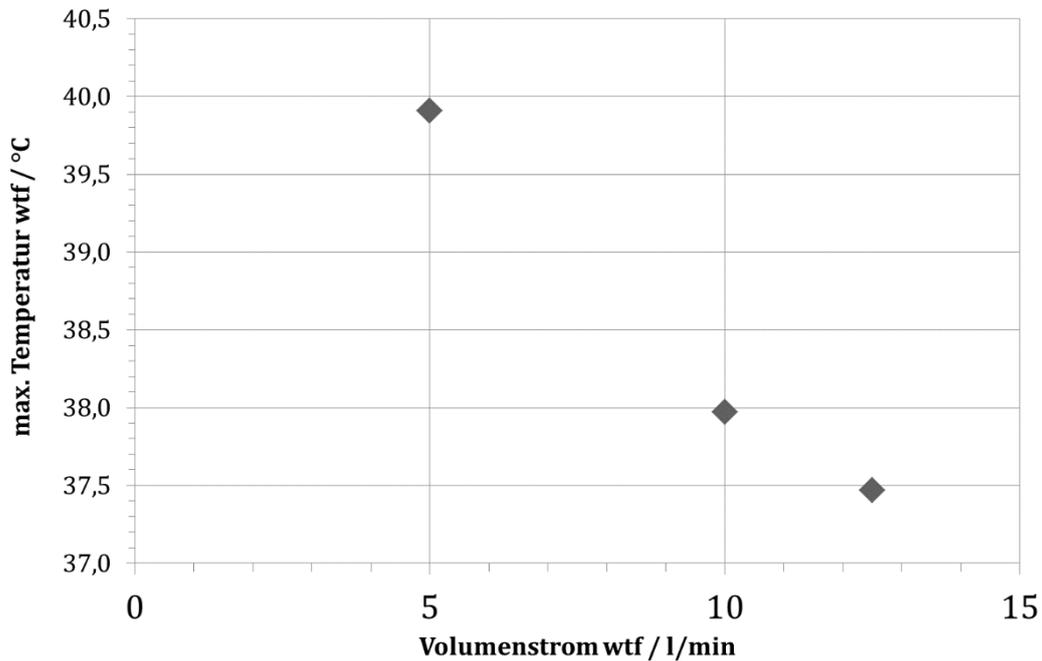


Abbildung 4.7: Maximale Temperatur des Wärmeträgerfluids für Volumenströme von 5 l/min, 10 l/min und 12,5 l/min.

Um zu überprüfen, ob die gemessenen Temperaturverläufe in sich schlüssig sind, wird die Energiebilanz auf der Fluidseite herangezogen: Da die Wasseraufnahme im Gleichgewichtszustand nicht vom Fluidvolumenstrom abhängt, muss die während des Adsorptionsvorgangs abgeführte Wärmemenge für alle Versuche gleich sein, die mittlere abgeführte Leistung allerdings mit dem Fluidvolumenstrom steigen.

Abbildung 4.8 zeigt, dass dies für die oben beschriebenen Messungen gilt. Während die insgesamt abgeführte Wärmemenge für alle Volumenströme bei ca. 120 kJ liegt, steigt die mittlere Leistung von 540 W bei $\dot{V}_{wtf} = 5 \text{ l/min}$ auf 715 W bei $\dot{V}_{wtf} = 12,5 \text{ l/min}$.

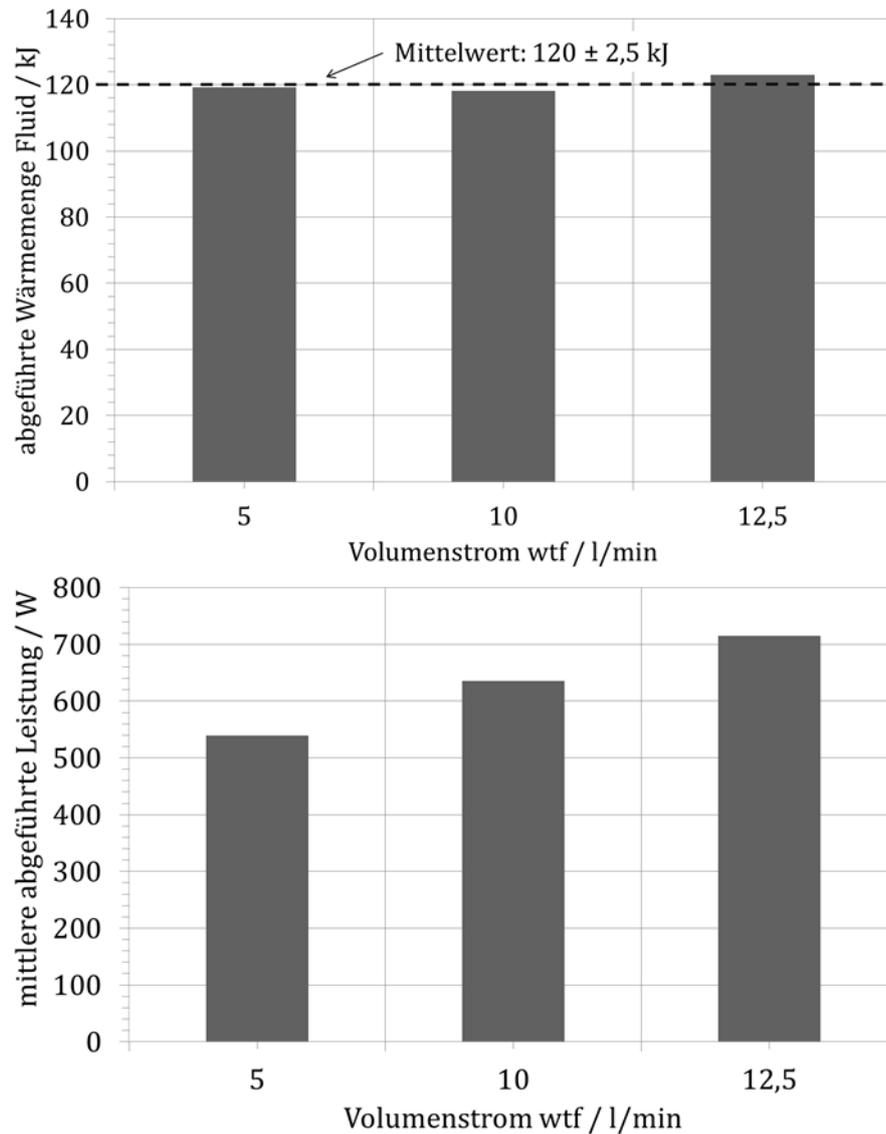


Abbildung 4.8: Abgeführte Wärmemenge (oben) sowie mittlere abgeführte Leistung (unten) für die Wasseraufnahme bei einem Fluidvolumenstrom von 5 l/min, 10 l/min und 12,5 l/min.

Weiterführende Schlussfolgerung. Für die folgenden Versuche wurde ein Volumenstrom von 10 l/min gewählt, um einerseits eine möglichst geringe Änderung der Fluidtemperatur während der Messung zu gewährleisten. Andererseits liegen hierbei die Temperaturdifferenzen zwischen Ein- und Austritt deutlich außerhalb des Fehlerbalkens von $\pm 0,1$ K und erlauben damit eine Bilanzierung der Energiemenge über den Fluidkreis.

4.2 Wasseraufnahme mit definierter Vorbeladung

Eine zweite Messreihe mit den Experimenten DD-1 bis DD-9 untersucht die Adsorption bei vorbeladenem Adsorbens, siehe *Tabelle 4.2*. Dazu wird die Anfangsbeladung über das Zudosieren von geringen Dampfmengen aus dem Verdampfer in die Messkammer eingestellt, siehe zur praktischen Umsetzung *Abschnitt 3.2.1* und *Abbildung 3.1*. Dabei gilt für den Druck p_{start} :

$$p_{start} = p^*(X_{start}, T_{ads}) \quad (4.2)$$

mit

$$X_{start} = X^*(T_{des}, p_0(T_{ads})) \quad (4.3)$$

Die Vorbeladung X_{start} entspricht damit dem Beladungszustand, der sich nach der Desorption einstellt. Da bei der praktischen Anwendung in Wärmepumpen bzw. Kältemaschinen das Temperaturniveau des Kondensators während der Desorption ungefähr dem des Adsorbers während der Adsorption (T_{ads}) entspricht, wird für die Berechnung von X_{start} der Sättigungsdampfdruck des jeweiligen Adsorptionsexperiments gewählt. Die Startbeladung unterscheidet sich damit für die Experimente mit unterschiedlicher Adsorptionstemperatur. In *Abbildung 4.9* ist das Vorgehen zur Bestimmung des Startdrucks graphisch dargestellt.

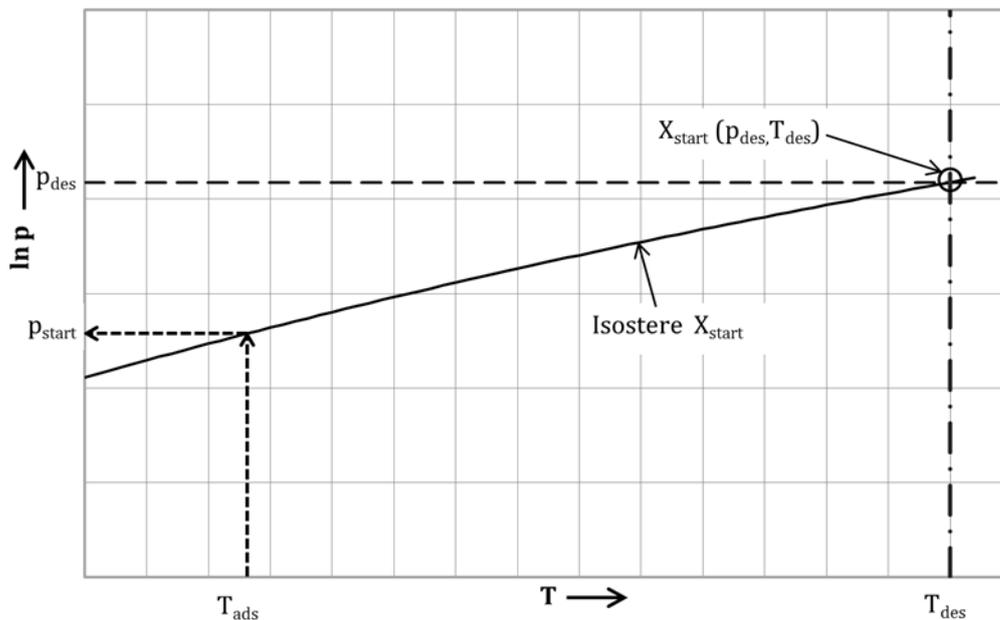


Abbildung 4.9: Graphische Darstellung des Vorgehens zur Bestimmung des Startdrucks für eine Messung mit definierter Vorbeladung.

Die Startbeladung entspricht also in etwa der niedrigsten Beladung in einer realen Anwendung. Trotzdem darf aus den dabei experimentell ermittelten Zeiten für die Wasseraufnahme nicht direkt auf die Dynamik des Adsorptionsprozesses im zyklischen Betrieb bei der Anwendung einer Wärmepumpe oder Kältemaschine geschlossen werden, da hier kein Druck-, sondern ein Temperatursprung bzw. Temperaturrampen die Adsorption bzw. Desorption erzwingen.

Bezüglich der Endaufnahme kann für die Messungen mit definierter Vorbeladung grundsätzlich das gleiche Verhalten beobachtet werden wie bei den Messungen am vollständig desorbierten Adsorbens:

- *Abbildung 4.10* zeigt, dass die Wasseraufnahme mit steigender Temperatur abnimmt.

- Die absolute Wasseraufnahme der beiden Adsorptionswärmeübertrager unterscheidet sich entsprechend der darauf aufgetragenen Adsorbensmenge geringfügig, ebenfalls *Abbildung 4.10*.
- Die Messungen sind im Rahmen der Messgenauigkeit sehr gut reproduzierbar.
- Die Wasseraufnahme liegt bei den Messungen mit Vorbeladung niedriger als bei der Adsorption an trockenem Adsorbens, da der Beladungshub geringer ist, vergleiche *Abbildung 4.10* mit *Abbildung 4.1*.
- *Abbildung 4.11* zeigt, dass der Beladungshub – entsprechend der Gleichgewichtscharakteristik – mit steigender Temperatur sinkt. Ein Vergleich der aus der Gleichgewichtsbeschreibung berechneten Beladungsänderung zeigt, dass diese zwar für 35 °C gut mit der gemessenen Beladungsänderung für beide Wärmeübertrager übereinstimmt, für die Temperaturen 30 °C und 40 °C aber Abweichungen aufweist. Diese Unzulänglichkeit wird sich im Folgenden auch auf die Abweichungen zwischen Messung und Simulation auswirken, siehe *Kapitel 5.4*.

Tabelle 4.2: Übersicht der Versuchsbedingungen bei der Wasseraufnahme mit definierter Startbeladung bei einem Volumenstrom des Wärmeträgerfluids von 10 l/min.

Nr.	Adsorptionswärmeübertrager	$T_{wtf,ads}$	$p_{verd/kond}$	$p_{start,mess}^*$
DD-1	AdWÜT 1	30 °C	12,30 mbar	0,70 mbar
DD-2	AdWÜT 1	35 °C	12,36 mbar	1,10 mbar
DD-3	AdWÜT 1	40 °C	12,29 mbar	1,49 mbar
DD-4	AdWÜT 1	35 °C	12,34 mbar	1,10 mbar
DD-5	AdWÜT 2	30 °C	12,33 mbar	0,70 mbar
DD-6	AdWÜT 2	35 °C	12,33 mbar	1,10 mbar
DD-7	AdWÜT 2	35 °C	12,32 mbar	1,11 mbar
DD-8	AdWÜT 2	40 °C	12,36 mbar	1,50 mbar
DD-9	AdWÜT 2	40 °C	12,34 mbar	1,51 mbar

***Hinweis:** Die Berechnung erfolgte grundsätzlich gemäß der in *Abbildung 4.9* dargestellten Vorgehensweise, allerdings unter Verwendung einer anderen Gleichgewichtsbeschreibung für SAPO-34 / Wasser. Die daraus resultierenden Startdrücke wurden für die Arbeit übernommen, um ihre Vergleichbarkeit mit vorangegangenen Messungen am selben Teststand zu gewährleisten.

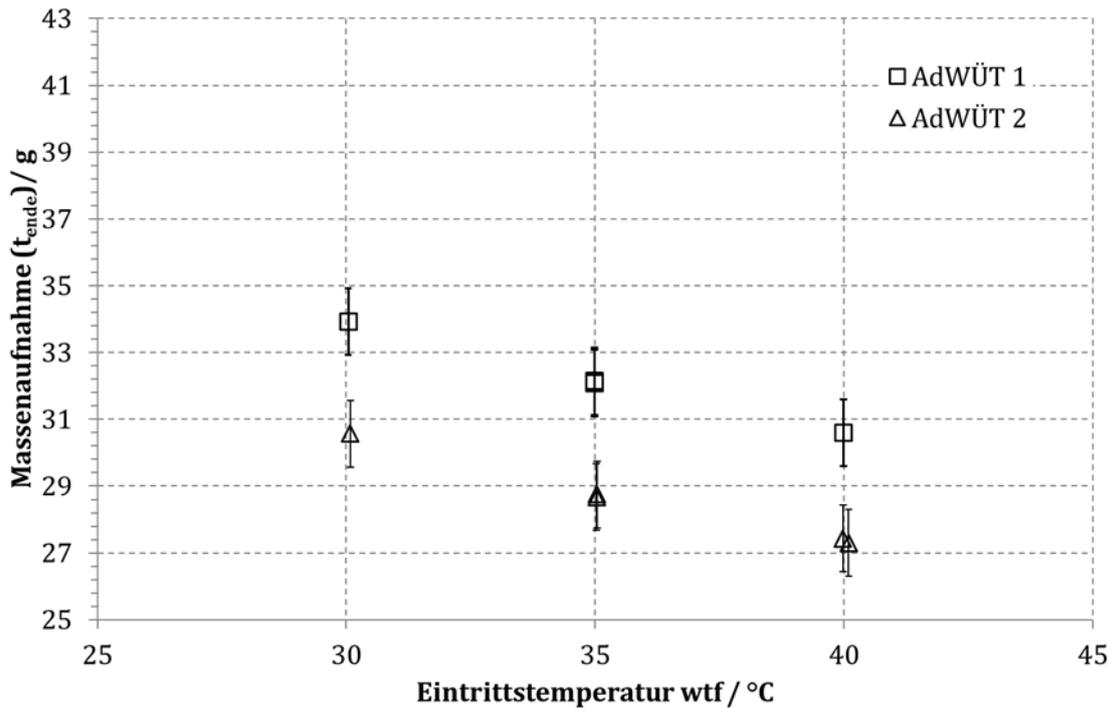


Abbildung 4.10: Wasseraufnahme am Ende des Messzeitraums mit vorbeladenem Adsorbens bei einer Eintrittstemperatur des Wärmeträgerfluids in den Adsorptionswärmeübertrager von 30 °C, 35 °C und 40 °C.

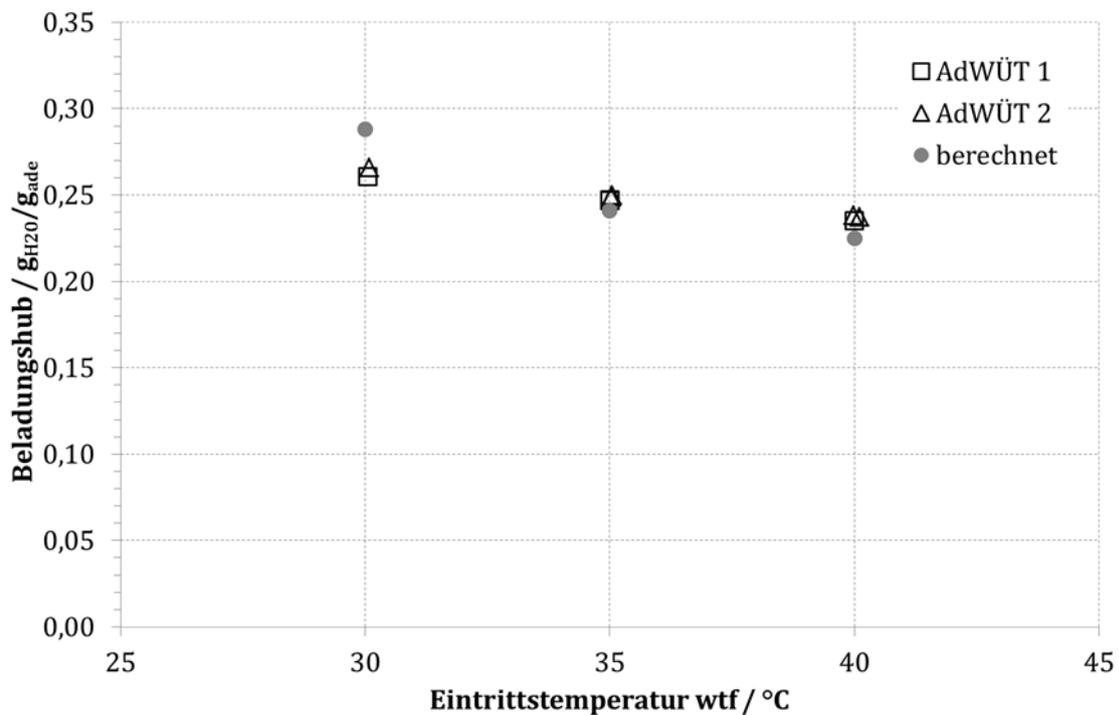


Abbildung 4.11: Beladungszunahme für die Adsorption bei unterschiedlichen Temperaturen des Wärmeträgerfluids. Für die berechneten Werte wurde die Gleichgewichtsbeschreibung gemäß Anhang A.5 verwendet.

Abbildung 4.12 zeigt den zeitlichen Verlauf der Wasseraufnahme, wobei hier die Reproduzierbarkeit deutlich geringer ist als für die Endaufnahme. Dies scheint ein systematischer Fehler zu sein, da Wiederholungsmessungen immer eine langsamere Wasseraufnahme zeigen.

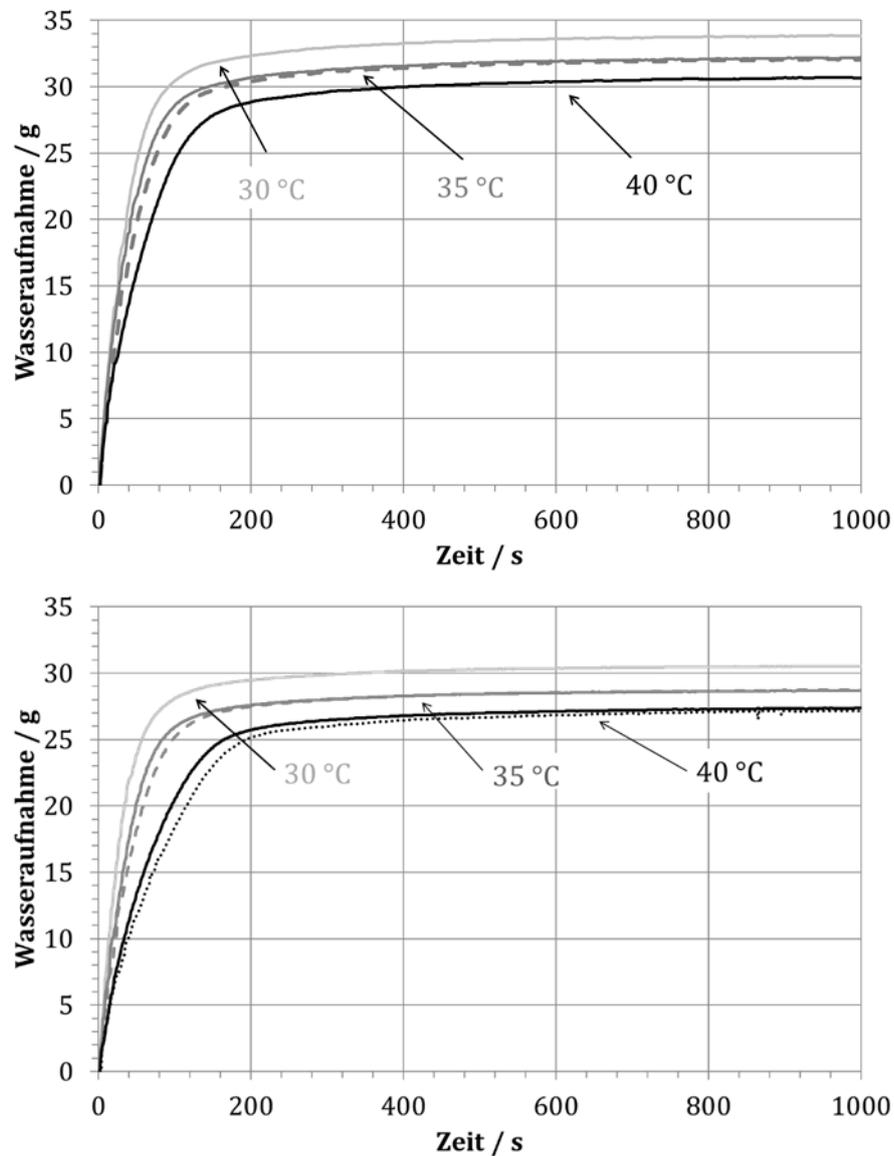


Abbildung 4.12: Zeitlicher Verlauf der Wasseraufnahme bei Fluidtemperaturen von 30–40 °C, oben: AdWÜT 1, unten: AdWÜT 2. Wiederholungsmessungen sind als gestrichelte oder gepunktete Linien gekennzeichnet.

Quantitativ zeigt sich eine langsamere Wasseraufnahme bei Wiederholungsmessungen in den charakteristischen Beladungszeiten t_{90} und t_{80-15} , siehe Abbildung 4.13. Ein Grund hierfür kann die Veränderung des Wärmeübertragerverhaltens sein, z. B. durch Kupferoxidschichten im Rohr oder eine (mechanische) Verschlechterung des Kontakts zwischen Lamelle und Rohr.

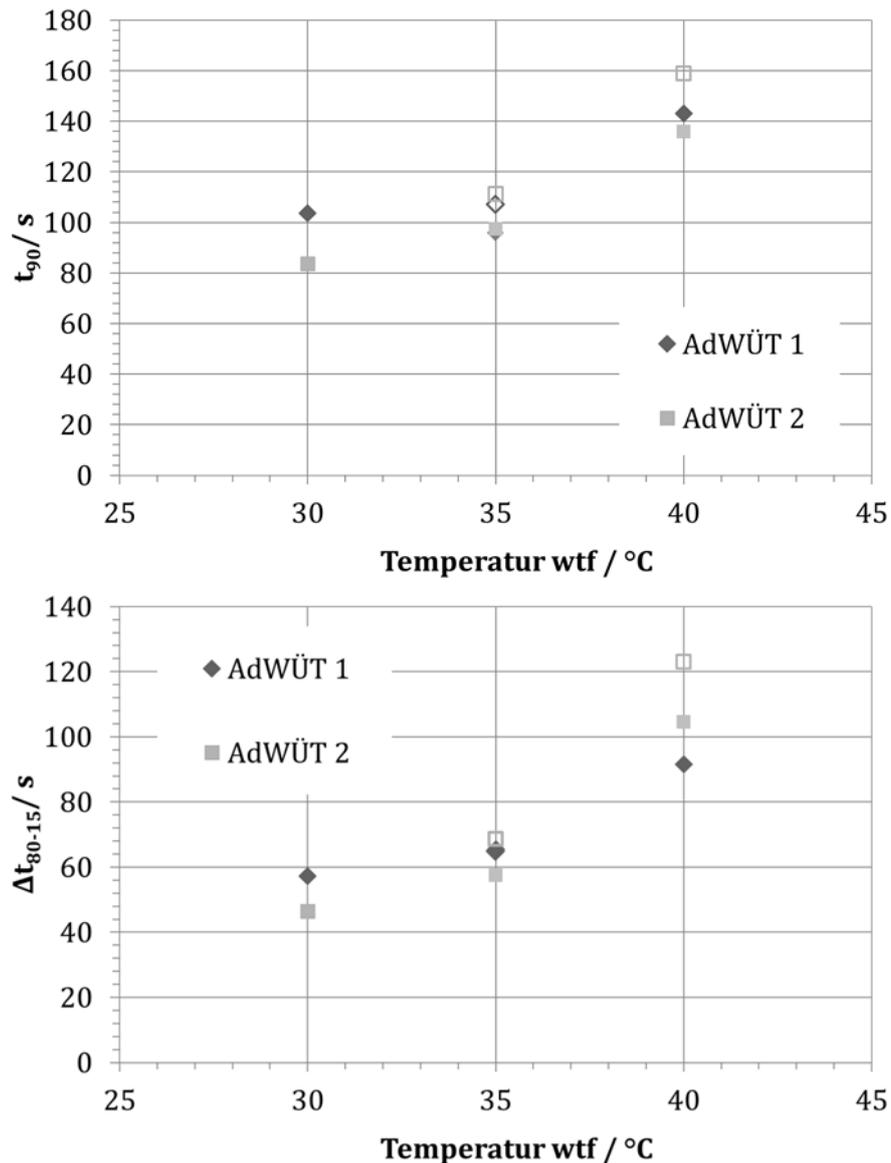


Abbildung 4.13: Charakteristische Zeiten für Messungen an AdWÜT 1 und AdWÜT 2, oben: t_{90} , unten: Δt_{80-15} . Wiederholungsmessungen sind hier mit offenen Symbolen dargestellt.

Auch für die Endaufnahme ist über die Zeit eine leichte Abnahme zu beobachten. Dies kann aufgrund von Verlusten geringer Mengen an Adsorbens passieren. Vermutlich haben auch der Kontakt mit Umgebungsluft beim Öffnen der Messkammer und eine leicht veränderte Einbausituation einen Einfluss auf das Aufnahmeverhalten des Adsorbens. Insgesamt liegen die Abweichungen aber für alle Wiederholungsmessungen mit unter 20 % innerhalb der Messunsicherheit.

Erwartungsgemäß unterscheidet sich die Temperaturabhängigkeit der charakteristischen Zeitkonstanten t_{90} bzw. Δt_{80-15} für AdWÜT 1 und AdWÜT 2 nicht. Auch die Sorptionsgeschwindigkeit v_{X50} und die mittlere Wärmeleistung $\bar{P}_{ads,80-15}$ gemäß Gl. (2.51) ist bei beiden Prüflingen sehr ähnlich, siehe *Abbildung 4.14*.

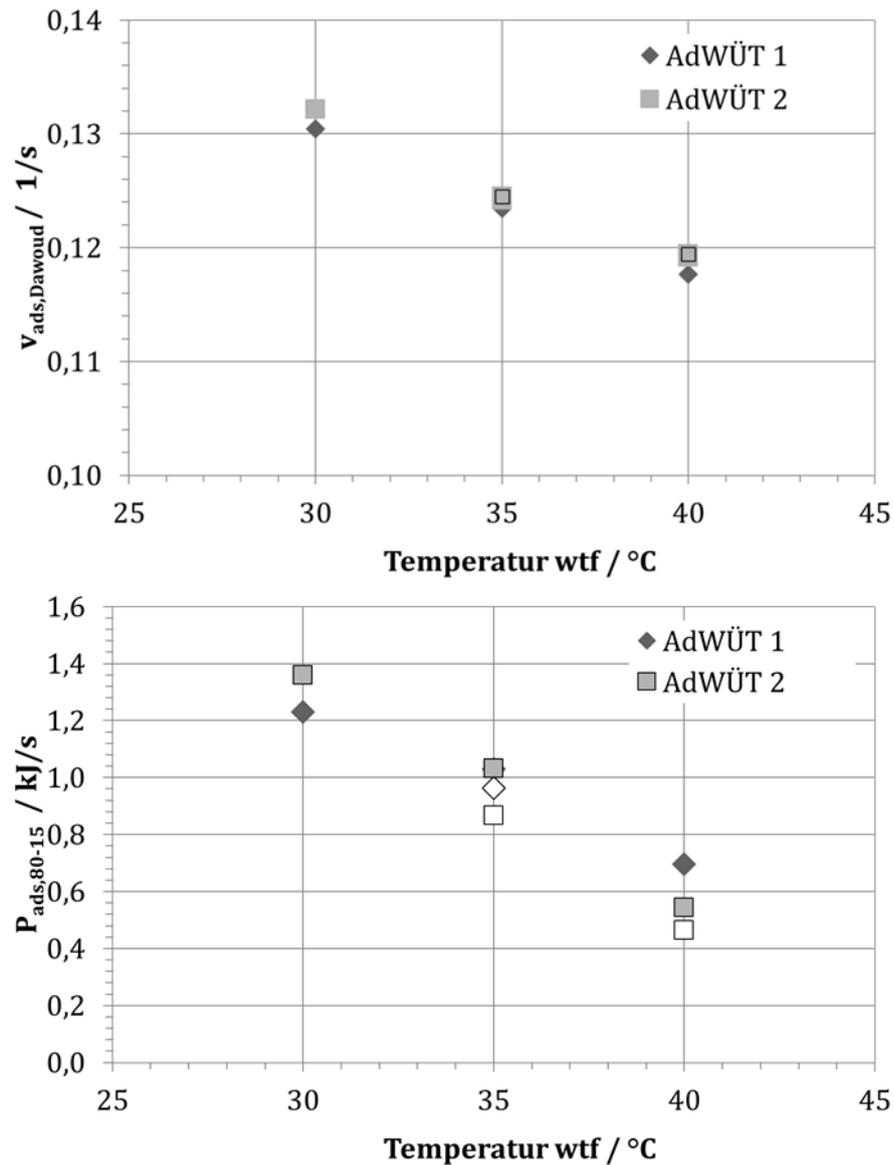


Abbildung 4.14: Sorptionsgeschwindigkeit nach Dawoud (oben, siehe Gl. (2.52)) und Leistungskennzahl für Zeitraum Δt_{80-15} (unten, siehe Gl. (2.51)). Wiederholungsmessungen sind mit offenen Symbolen dargestellt.

Abbildung 4.15 zeigt, dass die während der Adsorption abgeführte Wärme zu einem Temperaturpeak in der Austrittstemperatur führt. Die Temperaturerhöhung des Wärmeträgerfluids liegt für den untersuchten Temperaturbereich zwischen 1,5 K und 3 K. Die unterschiedlichen Mengen an Sorptionsmaterial auf den beiden Adsorptionswärmeübertragern wirken sich nicht stark auf den Temperaturverlauf im Fluid aus. Der hohe Volumenstrom auf der Fluidseite gewährleistet einen guten Wärmeabtransport, während sich die adsorbierte Wassermenge kaum unterscheidet (< 10 %). Die Eintrittstemperatur kann durch die Thermostate nicht während der gesamten Messdauer konstant gehalten werden, der Temperaturanstieg bleibt jedoch unter 1 K. Die Änderung der Eintrittstemperatur wirkt sich aber deutlich erkennbar auch auf die Austrittstemperatur aus.

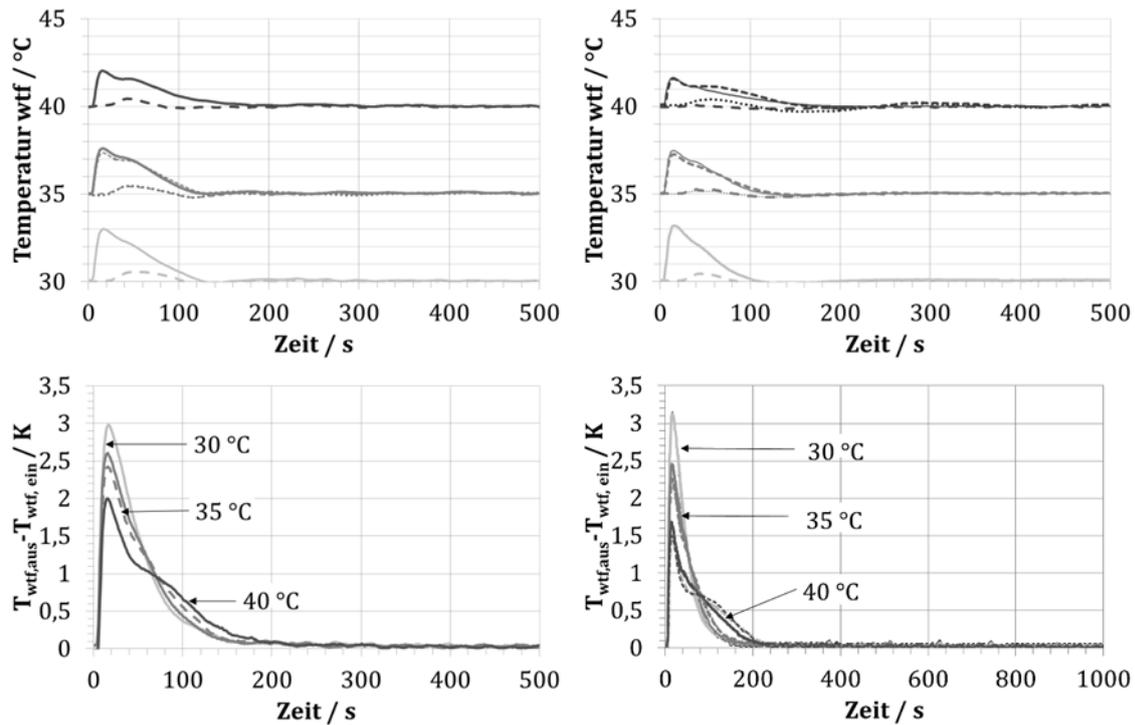


Abbildung 4.15: Zeitlicher Verlauf der Eintrittstemperatur (durchgezogene Linie) und der Austrittstemperatur (gestrichelte Linie) sowie die Differenz zwischen Ein- und Austrittstemperatur des Wärmeträgerfluids während der Adsorption, links: AdWÜT 1, rechts: AdWÜT 2. Wiederholungsmessungen sind gestrichelt gekennzeichnet.

Aus der gemessenen Temperaturdifferenz und dem Volumenstrom lässt sich die während des Temperaturpeaks an das Fluid abgegebene Wärmemenge bestimmen, siehe Gl. (7.1) in *Anhang A.3*. Dazu wird die Wärmemenge über die Zeit integriert, in der die Temperaturdifferenz des Wärmeträgerfluids über den Adsorptionswärmeübertrager im Vertrauensbereich der Messung liegt. Da sich nach dem Peak annähernd der gleiche stationäre (Anfangs-)Zustand einstellt, gibt es keine Änderung der inneren Energie des Fluids. Wärmeverluste an die Umgebung können vernachlässigt werden, da das Wärmeträgerfluid innerhalb der Messkammer geführt wird.

Mit steigender Fluidtemperatur und sinkender Adsorbensmasse (siehe Adsorbensmasse für AdWÜT 1 und AdWÜT 2 in *Tabelle 3.1*) nimmt die adsorbierte Wassermenge und damit die abgeführte Wärme erwartungsgemäß ab, siehe *Abbildung 4.16*.

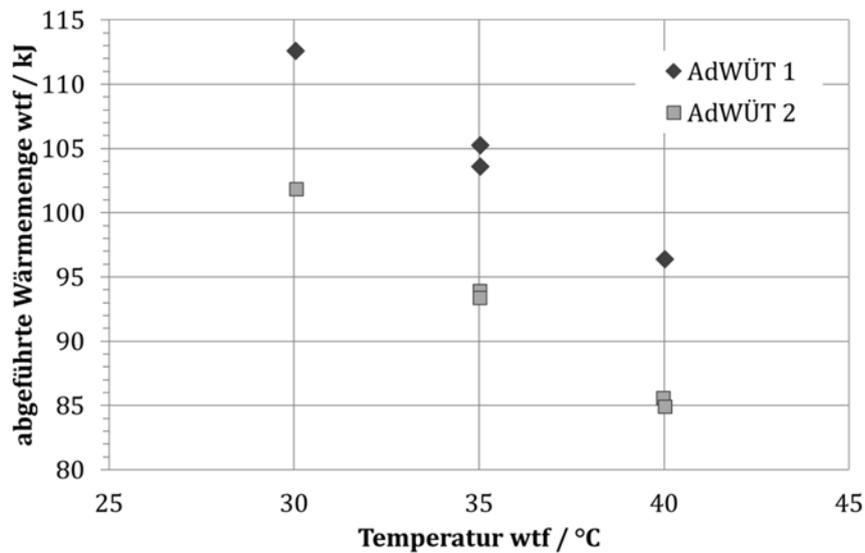


Abbildung 4.16: An das Wärmeträgerfluid abgeführte Wärmemenge während der Adsorption an vorbeladenem Adsorbens für AdWÜT 1 (130 g SAPO-34) und AdWÜT 2 (115 g SAPO-34). Der Fehler in der Energiebilanz mit ca. 0,12 kJ ist zu vernachlässigen.

4.3 Bestimmung der Adsorptionsenthalpie

Aus den Messwerten für die Wasseraufnahme und der Energiebilanz des Wärmeträgerfluids kann die spezifische Adsorptionsenthalpie bestimmt werden. Dies gilt typischerweise für die ersten 150 – 200 s der Messung. Bezieht man die in *Kapitel 4.2* bestimmte gesamte Wärmemenge auf die adsorbierte Wassermenge, so ergibt sich eine Adsorptionsenthalpie von 3250 ± 250 kJ/kg, siehe *Abbildung 4.17*.

Im betrachteten Temperaturbereich ist eine leichte Temperaturabhängigkeit zu beobachten. Physikalisch begründet müsste die Adsorptionsenthalpie mit höheren Temperaturen steigen. Hier allerdings scheint die Adsorptionsenthalpie mit steigender Temperatur zu sinken. Das ist vermutlich auf höhere Wärmeverluste bei höherer Fluidtemperatur zurückzuführen. Die beobachtete Temperaturabhängigkeit liegt jedoch im Bereich der Messunsicherheit.

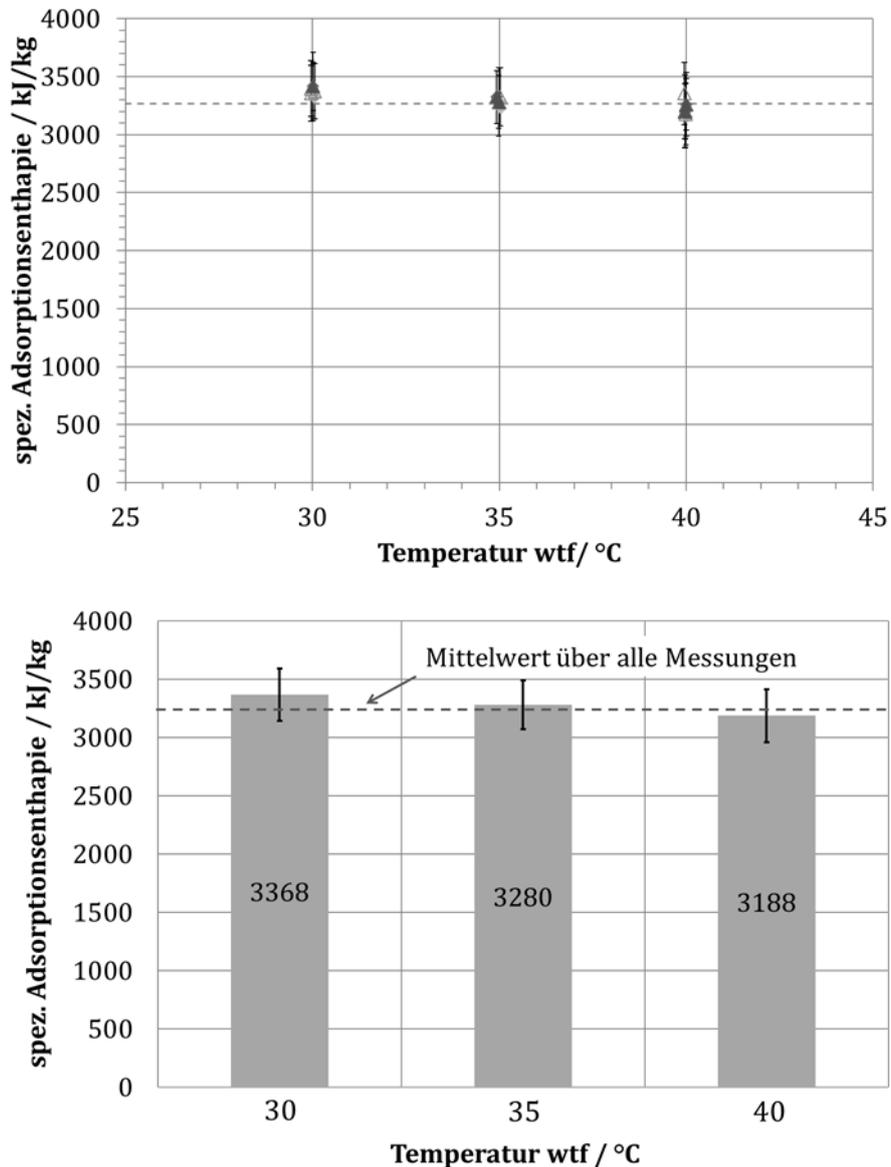


Abbildung 4.17: Spezifische Adsorptionseenthalpie, berechnet aus der gemessenen Wasseraufnahme und der während der Adsorption ans Fluid abgegebenen Wärmemenge; oben: für alle Messungen, unten: Mittelwert für die Messungen bei der jeweiligen Temperatur.

Dieser Wert von 3250 ± 250 kJ/kg passt gut zu den Werten von ca. 3150 kJ/kg für den mittleren Beladungsbereich, wie sie aus der Steigung der Isosteren für SAPO-34-Pulver der SorTech AG (Halle) (Keller 2012) bestimmt werden können. Die aus der Gleichgewichtsbeschreibung nach der Dubinin-Korrelation (Wittstadt et al. 2015) abgeleiteten Werte liegen mit 2750 kJ/kg hingegen deutlich niedriger. Daher wird im Folgenden die Adsorptionseenthalpie nicht aus der Gleichgewichtsbeschreibung nach Dubinin berechnet, siehe Gl. (2.21), sondern der hier ermittelte Mittelwert benutzt.

4.4 Fazit: Experimentelle Charakterisierung

Mit dem in *Kapitel 3* beschriebenen Messaufbau kann die Wasseraufnahme der untersuchten Adsorptionswärmeübertrager reproduzierbar gemessen werden. Die Abweichungen von Wiederholungsmessungen liegen deutlich unter dem Fehler von ± 1 g Wasser.

Auch die Energiebilanz über das Wärmeträgerfluid ist gut auswertbar. In Wiederholungsmessungen zeigt sich die Reproduzierbarkeit der dynamischen Kennwerte (z. B. Zeitkonstanten) mit einer Abweichung von unter 20 %. Der Grund für die Verlangsamung des Prozesses in Wiederholungsmessungen kann aus den verfügbaren experimentellen Daten nicht abgeleitet werden. Vermutet wird eine Erhöhung des Widerstands für den Wärmetransport durch Kupferoxidschichten im Rohr oder eine Verschlechterung des Kontakts zwischen Rohr und Lamellen durch thermische und mechanische Belastung oder durch Korrosion an den Kontaktstellen nach Ein- und Ausbau. Hier besteht noch Forschungsbedarf.

Die untersuchten Adsorptionswärmeübertrager (AdWÜT 1 und AdWÜT 2) unterscheiden sich bei der aktiven Adsorbensmasse nur geringfügig. Daher ist das Verhalten der Kinetik sehr ähnlich. Es scheinen keine Veränderungen der den Prozess bestimmenden Größen mit der veränderten Adsorbensmasse einherzugehen.

Die Volumenstromvariation des Wärmeträgerfluids zeigt, dass sich die Dynamik der Wasseraufnahme ab einem Volumenstrom von 10 l/min nicht weiter verändert. Die übrigen Messreihen wurden daher bei 10 l/min durchgeführt.

Bei der Variation der Fluidtemperatur (30 °C – 40 °C) nimmt die erreichte Endbeladung des Adsorbens mit steigender Temperatur ab. Aus einem Vergleich mit den für das Stoffpaar SAPO-34 / Wasser vorliegenden Gleichgewichtsdaten lässt sich für beide Adsorptionswärmeübertrager eine konsistente Trockenmasse des Adsorbens bestimmen.

Aus einer Energiebilanz über das Wärmeträgerfluid kann die mittlere Adsorptionenthalpie bestimmt werden. Dies ist hilfreich, da Literaturwerte und aus der verwendeten Gleichgewichtsbeschreibung abgeleitete Werte teilweise stark voneinander abweichen. Es ist anzumerken, dass eine verbesserte Beschreibung der Sorptionsgleichgewichte, aus der die beladungsabhängige Adsorptionenthalpie berechnet werden kann, dem hier gewählten Vorgehen vorzuziehen ist.

5 Modellierung des Adsorptionswärmeübertragers

Der Adsorptionswärmeübertrager wird mit den wesentlichen Wärme- und Stofftransporteigenschaften modelliert und geometrisch mit Hilfe der FEM-Methode abgebildet.

In den folgenden Abschnitten wird die Modellierung (mit Sensitivitätsanalyse, Parameteridentifikation und Validierung) für die untersuchten Adsorptionswärmeübertrager vorgestellt. Dieses Modell kann innerhalb der durch die Validierung definierten Grenzen Vorhersagen über das zeitliche Adsorptionsverhalten einer bestimmten Wärmeübertragergeometrie machen. In *Kapitel 6* wird dieses Modell verwendet, um die den Adsorptionsvorgang bestimmenden Prozesse zu identifizieren und zu quantifizieren.

5.1 Numerische Umsetzung des physikalischen Modells

Das Modell wird mit der Methode der Finiten Elemente in der Software *Comsol Multiphysics*[®] (*Comsol 2016*) implementiert. Dabei werden zwei Modelle gekoppelt gelöst: das Modell des Lamellenpakets und der Rohre, siehe *Abschnitt 5.1.1*; und das Modell der Strömung des Wärmeträgerfluids, siehe *Abschnitt 5.1.2*. Bei der Umsetzung der in *Kapitel 2.1* beschriebenen Theorie werden in der Modellbildung die folgenden Vereinfachungen getroffen:

- Die dreidimensionale Geometrie des Adsorptionswärmeübertragers wird auf zwei Dimensionen reduziert, siehe *Abschnitt 5.1.1*.
- Das Verhalten des Wärmeübertragerfluids wird als eindimensionale Strömung durch ein gerades Rohr abgebildet. Der Richtungswechsel in den Rohrkrümmern und dessen Einfluss auf die Strömung wird nicht betrachtet, siehe *Abschnitt 5.1.2*.
- Die Wärmeleitung in Strömungsrichtung des Wärmeübertragerfluids wird in allen Teilkomponenten (Rohrwand, Lamelle, Adsorbens) des Adsorptionswärmeübertragers vernachlässigt. Dies ist wegen der sehr guten Wärmeleitfähigkeit der Kupferrohre sowie der geringen Dicke der beschichteten Lamellen eine gute Näherung. Diese vereinfachende Annahme ist Voraussetzung dafür, dass das Lamellenpaket homogenisiert betrachtet werden kann, siehe *Abschnitt 5.1.1*.
- Im Dampfraum zwischen den Lamellen wird keine Strömung modelliert. Der Transport des Wasserdampfes an die Oberfläche der Adsorbenschicht wird als ideal angenommen. Der an der Oberfläche anstehende Druck entspricht dem Dampfdruck im Dampfraum. Damit wird es auch möglich, eine Homogenisierung des Lamellenpakets durchzuführen.
- Das Verhalten des Wasserdampfes wird mit der thermischen Zustandsgleichung idealer Gase beschrieben.
- Das Adsorbens ist thermisch ideal an die Lamelle angekoppelt und verhält sich inert, also ohne Änderung der Stoffparameter oder der Stoffstruktur.
- Die Adsorptionenthalpie wird als konstant angenommen.

- Für den häufig beschriebenen Fall einer Kugelschüttung des Adsorbens sind der Kontaktwiderstand für den Wärmetransport zwischen den Adsorbenspartikeln sowie der Kontakt zu einer Wärmeübertrageroberfläche schlecht, so dass sich große Temperaturgradienten ausbilden und dieser Wärmeübergang den Prozess bestimmt (Ruthven 1984). Für eine direkt auf einer Wärmeübertrageroberfläche aufgewachsene dünne Adsorbenschicht ist dies nicht der Fall (Bauer 2012). Daher kann angenommen werden, dass die Lamellen und die Adsorbenschicht dieselbe Temperatur haben.

5.1.1 Modell des Lamellenpakets (Sorptionsseite)

In *Abbildung 5.1* ist die Geometrie des Wärmeübertragers als Modell dargestellt. In den Raumrichtungen x und y werden die Bereiche „Lamelle“ und „Rohr“ definiert, in denen die Wärme- und Stofftransportgleichungen gekoppelt gelöst werden. Über den Kontaktwiderstand α_k sind diese beiden Bereiche miteinander gekoppelt. Das Wärmeübertragerfluid in den Rohren und dessen Strömung wird in einem eindimensionalen Modell in der Raumrichtung z getrennt abgebildet, siehe *Abschnitt 5.1.2*. Dabei indizieren die an den Rohrdurchführungen angebrachten Zahlen den Verlauf der Fluidströmung. In Rohr 1 strömt das Wärmeträgerfluid ein, kommt durch Rohr 3 wieder zurück, tritt in Rohr 4 wieder ein usw. Über Rohr 16 verlässt das Wärmeträgerfluid den Adsorptionswärmeübertrager. Die Kopplung von Rohr 1 im Modell des Lamellenpakets erfolgt dann mit Abschnitt 1 der Strömung des Wärmeträgerfluids etc., siehe *Abbildung 5.3*.

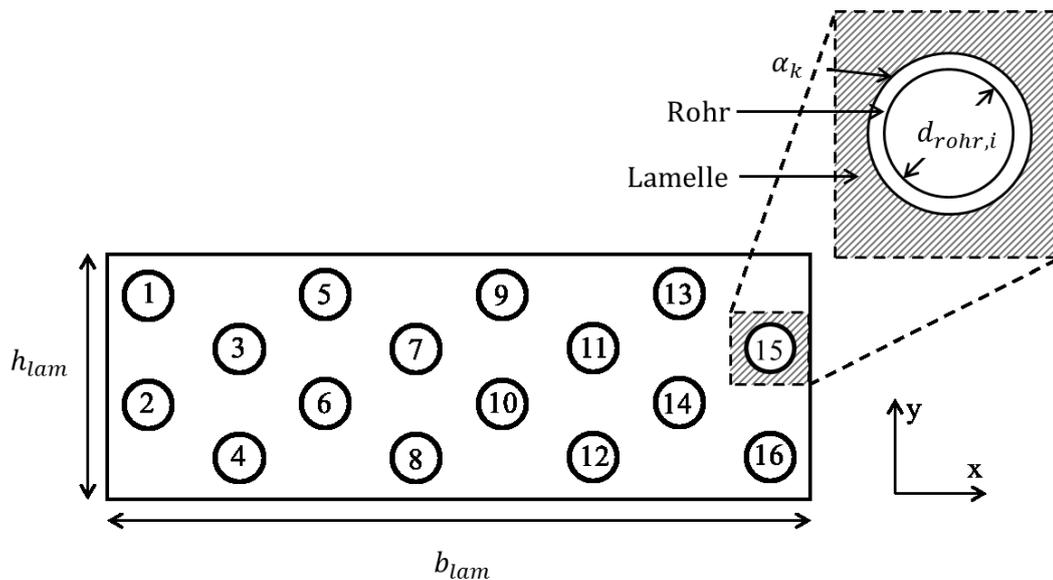


Abbildung 5.1: Im Modell abgebildete Geometrie des Adsorptionswärmeübertragers (ohne Rohrströmung des Wärmeübertragerfluids). Die Zahlen indizieren den Verlauf von dessen Strömung, die in *Abschnitt 5.1.2* beschrieben wird. Die genauen Maße sind *Anhang A.6* zu entnehmen.

Homogenisierung

Die Abbildung des gesamten Wärmeübertragers – und nicht nur einer einzelnen Lamelle – erfolgt über eine Homogenisierung, die sich der Beschreibung mittels Effektivwerten bedient, wie sie für poröse Stoffe häufig Anwendung finden.

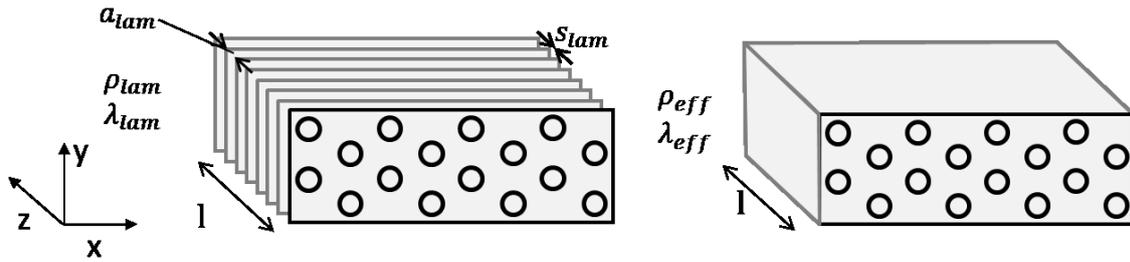


Abbildung 5.2: Darstellung der Modellbildung über eine Homogenisierung des Wärmetransports auf der Dampfseite. Links: heterogenes Modell. Rechts: homogenes Modell. Der Wärmetransport wird zweidimensional abgebildet, wobei der Wärmeeintrag ins Fluid in z-Richtung homogen über die Tiefe l erfolgt. l entspricht dann gerade dem Abstand zwischen zwei Fluidknoten, siehe Abschnitt 5.1.2.

Die Energiebilanz wird für die Bereiche „Lamelle“ und „Rohr“ mit effektiven Stoffdaten für den homogenen Block aus Lamellen, Sorbens, Lücken und Rohrwänden separat unter der Vernachlässigung des Wärmetransports durch langwellige Strahlung an den Dampfraum gelöst.

$$C_{eff,v} \cdot \frac{\partial T(x,y)}{\partial t} = \lambda_{eff} \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) + \dot{q} \quad (5.1)$$

Diese Energiebilanz ist auf das homogene Volumen V_{hom} bezogen.

$$V_{hom} = A_{lam} \cdot l_{rohr} \quad (5.2)$$

Dabei ist die Länge l_{rohr} die Länge der mit Lamellen bestückten Rohre.

$$l_{rohr} = n \cdot (s_{lam} \cdot a_{lam}) \quad (5.3)$$

Dabei ist n die Anzahl, s_{lam} die Dicke und a_{lam} der Abstand der Lamellen.

Die Lamellenfläche A_{lam} beinhaltet die Rohrwände und wird wie folgt berechnet:

$$A_{lam} = (b_{lam} \cdot h_{lam}) - \left(i \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d_{rohr,i}^2 \right) \quad (5.4)$$

mit der Breite der Lamellen b_{lam} , deren Höhe h_{lam} , der Anzahl der Rohre i und deren Innendurchmesser $d_{rohr,i}$.

Die Definition der effektiven homogenen Wärmekapazität $C_{eff,v}$ und der Wärmeleitfähigkeit λ_{eff} , wie sie in die Energiebilanz (siehe Gl. (5.1)) eingesetzt werden, erfolgt jeweils für die Bereiche „Rohr“ und „Lamelle“:

$$C_{eff,v} = \begin{cases} \frac{l_{rohr} + l_{uml}}{l_{rohr}} \cdot \rho_{Cu} \cdot c_{p,Cu} & , Rohr \\ \frac{1}{a_{lam}} \cdot (s_{lam} \cdot \rho_{Al} + 2 \cdot s_{ade} \cdot \rho_{ade}) \cdot c_{p,Al} & , Lamelle \end{cases} \quad (5.5)$$

$$\lambda_{eff} = \begin{cases} \lambda_{Cu} & , \text{Rohr} \\ \frac{s_{lam}}{a_{lam}} \cdot \lambda_{Al} & , \text{Lamelle} \end{cases} \quad (5.6)$$

An dieser Stelle sei noch einmal ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Adsorbenschicht aufgrund des geringen Wärmeleitwiderstandes in z-Richtung nicht aufgelöst wird.

Die während der Adsorption freiwerdende Wärme wird als homogen verteilte, auf das Volumen V_{hom} bezogene Wärmequelle $\dot{q}_{ads}(x, y)$ abgebildet. Eine ebenfalls auf dieses Volumen bezogene Wärmesenke $\dot{q}_{dT,vap}$ berücksichtigt die Energie, welche für die Erwärmung des Dampfes von Verdampfertemperatur auf die Temperatur benötigt wird, die am Adsorptionsplatz herrscht. Im Bereich der Rohre sind diese Terme Null.

$$\dot{q} = \begin{cases} 0 & \text{für alle Rohre} \\ \dot{q}_{ads} - \dot{q}_{dT,vap} & \text{für alle Lamellen} \end{cases} \quad (5.7)$$

Die Stärken der Wärmequelle \dot{q}_{ads} und der Wärmesenke $\dot{q}_{dT,vap}$ sind über die Adsorptionenthalpie Δh_{ads} und die spezifische Wärmekapazität des Dampfes an die Wasseraufnahme $\partial X / \partial t$ gekoppelt. Die Adsorptionenthalpie wird – wie bereits erwähnt – als konstant angenommen und ist daher keine Funktion der Beladung:

$$\dot{q}_{ads} = \Delta h_{ads} \cdot \rho_{ade,eff} \cdot \frac{\partial X(x, y)}{\partial t} \quad (5.8)$$

$$\dot{q}_{dT,vap} = \rho_{ade,eff} \cdot \frac{\partial X(x, y)}{\partial t} \cdot c_{p,vap} \cdot (T_{verd} - T(x, y, t)) \quad (5.9)$$

mit der effektiven Adsorbendichte $\rho_{ade,eff} = m_{ade} / V_{hom}$ und der zeitlichen Änderung der Beladung des Adsorbens $\partial X / \partial t$.

Lineares Triebkraftmodell und der Parameter k_{LDF}

Die zeitliche Beladungsänderung wird über ein lineares Triebkraftmodell (siehe Einführung in *Abschnitt 2.1.4*) abgebildet:

$$\frac{\partial X(x, y)}{\partial t} = k_{LDF} \cdot (X^*(x, y, t) - X(x, y, t)) \quad (5.10)$$

Der Parameter k_{LDF} wird dabei wahlweise fest vorgegeben oder aus einem effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} und der Schichtdicke des Adsorbens berechnet, siehe Gl. (2.41).

5.1.2 Modell der Rohrströmung (Wärmeträgerseite)

Die Strömung des Wärmeträgerfluids wird in einem eindimensionalen Modell in Form einer Pfropfenströmung gesondert abgebildet. Der Wärmetransport wird berücksichtigt. Die Impulsbilanz wird nicht gelöst. Um das zeitliche Verhalten des Modells mit dem des Adsorptionswärmeübertragers im Teststand vergleichen zu können, werden auch die adiabaten

$$\bar{T}_{wtf,i} = \frac{T_{wtf,i,aus} + T_{wtf,i,ein}}{2} \quad (5.13)$$

Diese einfache Mittelung kann vorgenommen werden, da die Temperaturdifferenz zwischen Ein- und Austritt in den einzelnen Rohrabschnitten nur gering ist ($< 0,2$ K).

Die Wärmestromdichte von der Rohrwand ins Fluid wird mit $\alpha_{wtf,i}$ aus Gleichung (2.29) bestimmt:

$$\bar{q}_{wtf,i} = \alpha_{wtf,i} \cdot (\bar{T}_{wand,i} - \bar{T}_{wtf,i}) \quad (5.14)$$

Die Mittelung der Wandtemperatur erfolgt dabei über die innere Mantelfläche des Rohres in den Raumkoordinaten x und y für den jeweiligen Rohrabschnitt i (mit $i \geq 1$) in Raumrichtung z . Dabei liegen die Werte für x und y auf dieser Kreisscheibe bzw. dem Rohrumfang und werden hier mit x_u und y_u bezeichnet. (Da die Werte in kartesischen Koordinaten vorliegen, bezeichnen x und y lediglich „Positionen“ und keine zusammenhängende Fläche.)

$$\bar{T}_{wand,i} = \int_0^{x_u} \int_0^{y_u} \int_{l_{i-1}}^{l_i} \frac{T_{wand}(x, y, z)}{\pi \cdot d_{rohr} \cdot (l_i - l_{i-1})} dx dy dz \quad \forall (x_u, y_u) \in \text{Rohrumfang} \quad (5.15)$$

5.1.3 Kopplung zwischen den Modellen „Lamellenpaket“ und „Rohrströmung“

Die Kopplung zwischen den beiden Teilmodellen „Lamellenpaket“ und „Rohrströmung“ erfolgt über die Wärmestromdichte $\bar{q}_{wtf,i}$, nach Gl. (5.14). Diese ist im Modell „Lamellenpaket“ als Wärmesenke auf der Innenwand der jeweiligen Rohröffnung und im Modell „Rohrströmung“ als Wärmequelle für den jeweiligen Rohrabschnitt i definiert. In *Abbildung 5.3* ist dies beispielhaft für Rohrabschnitt 3 dargestellt.

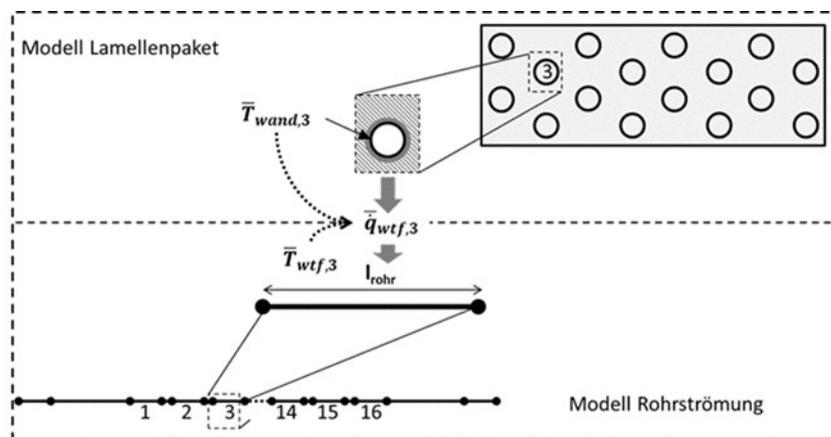


Abbildung 5.4: Darstellung der Kopplung des Modells der Rohrströmung mit dem des Lamellenpakets über den Wärmestrom auf der Rohrinneite (beispielhaft für Rohrabschnitt 3) und die Wandtemperatur.

5.2 Prüfung der Gitterunabhängigkeit

Um ein Gitternetz für die in den vorherigen Abschnitten beschriebenen Geometrien „Lamellenpaket“ und „Rohrströmung“ zu erzeugen, wird die im Programm *Comsol Multiphysics*[®] zur Verfügung stehende Funktion für die automatische Vernetzung benutzt. Dabei stehen vier Stufen der Gitterauflösung zur Auswahl: grob, mittel, fein und sehr fein. Im Folgenden wird anhand ausgewählter, sensitiver Größen überprüft, welche dieser Stufen für die Lösung der Modelle eine ausreichende Genauigkeit ergibt. Da die beiden Modelle immer gekoppelt gelöst werden, werden auch für die Untersuchung der Gitterunabhängigkeit die Gitternetze für beide Modelle gleichzeitig verfeinert.

Lamellenpaket, zweidimensional

Für das zweidimensionale Modell „Lamellenpaket“ wird als Vergleichsgröße der Maximalwert der Lamellentemperatur herangezogen, da sich Änderungen in der örtlichen Auflösung besonders stark auf die berechnete Maximaltemperatur auswirken.

Die Gitterabhängigkeit ist nur gering ausgeprägt, siehe *Abbildung 5.5*. Es ergibt sich eine maximale Änderung von 0,54 % zwischen dem gröbsten und dem feinsten Gitter. Die Auflösung mit 18.000 Gitterelementen erreicht eine ausreichende Genauigkeit und wird im Folgenden für die Berechnungen verwendet.

Rohrströmung, eindimensional

Für das eindimensionale Modell „Rohrströmung“ wird der maximale Wert der Wärmestromdichte über die Rohrwand im ersten Rohrabschnitt für die Überprüfung der Gitterunabhängigkeit verwendet. Denn am Eintritt in den Wärmeübertrager sind in der Fluidströmung die größten Wärmestromdichten dort zu erwarten, wo die größten Temperaturdifferenzen zwischen Lamelle und Fluid auftreten. Ab etwa 100 Gitterelementen wird eine ausreichende Genauigkeit erreicht, siehe *Abbildung 5.6*.

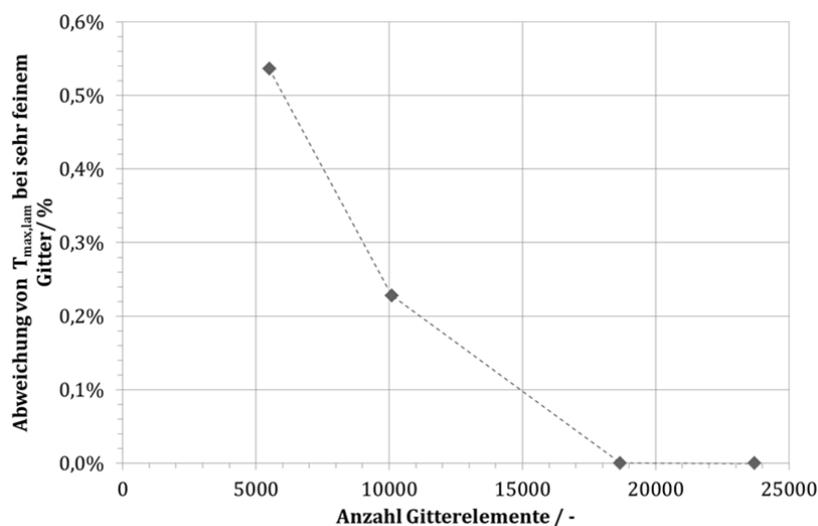


Abbildung 5.5: Prozentuale Abweichung der maximalen von der mit sehr feiner Gitterauflösung (hier mit 23700 Elementen) berechneten Lamellentemperatur. Die Datenpunkte entsprechen von links nach rechts den Auflösungsstufen des Gitters: „grob“, „mittel“, „fein“ und „sehr fein“.

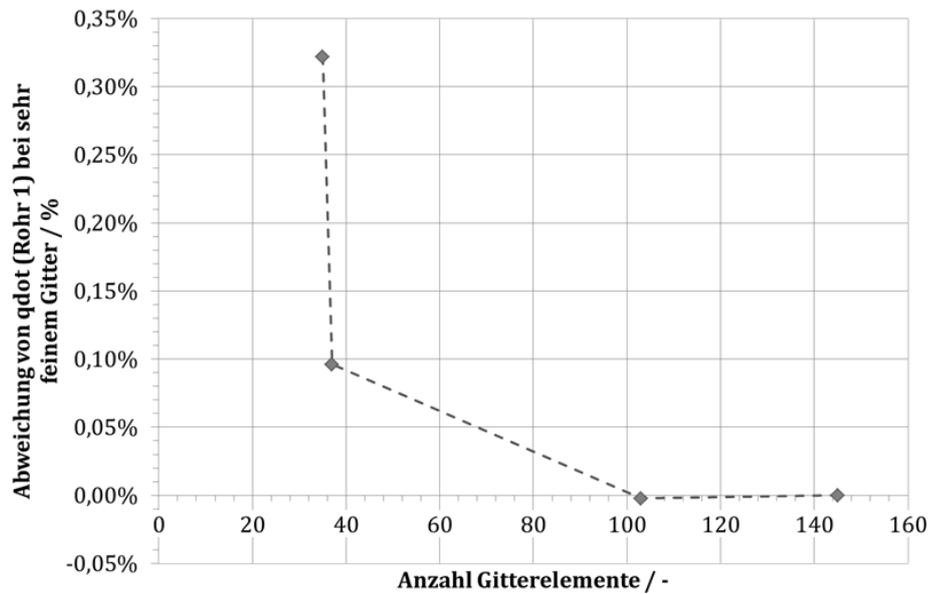


Abbildung 5.6: Prozentuale Abweichung der maximalen berechneten Wärmestromdichte in Rohrabschnitt 1 von der mit sehr feiner Gitterauflösung berechneten (hier 145 Elemente). Die Datenpunkte entsprechen von links nach rechts den Auflösungsstufen des Gitters: „grob“, „mittel“, „fein“ und „sehr fein“.

Fazit: Räumliche Diskretisierung

Für die folgenden Berechnungen wird für die Lamellen-Geometrie ein x,y-Gitter mit 18.673 Elementen gewählt. Die Gesamtlänge des Rohres einschließlich der Umlenkungen und Anschlussstücke wird in 103 Elemente aufgeteilt. Dies entspricht bei 16 Rohren (unter Berücksichtigung der Umlenkungen) einer örtlichen Auflösung der Einzelabschnitte l_i in je sechs Elemente.

5.3 Sensitivitätsanalyse

Im Folgenden wird das Modell – unter Zugrundelegung der ausgewählten Gitterauflösung, siehe oben – auf die Sensitivität wichtiger Parameter hin untersucht:

- Dazu werden zunächst unsichere Parameter festgelegt.
- In einem zweiten Schritt werden die Korrelationen zwischen den unsicheren Parametern (insb. Δh_{ads} , k_{LDF} , α_k und m_{ade}) und denjenigen Größen bestimmt, die zur Modellvalidierung herangezogen werden (insb. t_{90} , m_{ada} , $T_{wtf,aus}$ und Q_{wtf}) und die höchste Sensitivität aufweisen.
- Die wichtigsten Parameter werden dann in einem Bereich variiert, der durch Literaturwerte sowie die Vertrauensbereiche aus der Fehlerbetrachtung (siehe *Kapitel 3.3*) festgelegt wird.

5.3.1 Abschätzung der Streubreite unsicherer Parameter

Das Simulationsmodell beinhaltet einige Parameter, deren Wert gar nicht oder zumindest nicht genau bekannt ist. Für die Abschätzung der Streubreite dieser unsicheren Parameter und von deren Auswirkungen auf die Simulationsergebnisse werden die Adsorptionsmessungen verwendet, bei denen die Adsorption bei unterschiedlichen Volumenströmen des Wärmeträgerfluids erfolgt (siehe *Abschnitt 4.1.2*). Dabei werden hier die Eintrittstemperatur sowie der Druck in der Messkammer aus den experimentell ermittelten Daten vorgegeben. Die Austrittstemperatur des Wärmeträgerfluids sowie die Wasseraufnahme während des Adsorptionsvorgangs werden berechnet und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Im Folgenden werden für die einzelnen Größen nochmals die bereits in vorherigen Kapiteln diskutierten Streubreiten und Unsicherheiten dargelegt. Eine Übersicht über die daraus abgeleiteten Werte für die Parametervariation gibt *Tabelle 5.1*.

Adsorptionseenthalpie Δh_{ads}

Wie in *Abschnitt 2.1.3* diskutiert, schwanken die Angaben über die Beladungsabhängigkeit in der Literatur stark. Für die Simulation wird daher die Adsorptionseenthalpie als konstant angenommen. Als unterer Wert wird die Kondensationseenthalpie von Wasser (2.500 kJ/kg), als oberer Wert werden (in Anlehnung an die von *Jänchen und Stach (2012)* veröffentlichten Werte) 4.000 kJ/kg angenommen. Eine Berechnung aus der hier verwendeten Korrelation für die Gleichgewichtsdaten ergibt 2.800 kJ/kg, während andere Gleichgewichtsmessungen zu etwas höheren Werten (3.000 – 3.100 kJ/kg) führen. Auch die experimentell ermittelte Adsorptionseenthalpie liegt mit 3.250 kJ/kg in dieser Größenordnung.

Trockenmasse des Adsorbens m_{ade}

Die Trockenmasse des Adsorbens bestimmt die Wasseraufnahmekapazität des Adsorptionswärmeübertragers. Ihre Bestimmung ist – wie in *Kapitel 3.4* diskutiert – mit einer Unsicherheit von $\pm 20\%$ behaftet. Dies entspricht für den hier untersuchten Adsorptionswärmeübertrager mit einer Trockenmasse von 130 g einer maximalen Variation von ± 25 g.

Parameter des linearen Triebkraftmodells k_{LDF}

Der LDF-Parameter k_{LDF} , der für die Berechnung des Stofftransports über das lineare Triebkraftmodell verwendet wird, bestimmt den zeitlichen Verlauf der Wasseraufnahme. Er wird gemäß Gl. (2.40) über den effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} und die Schichtdicke s_{ade} bestimmt. Als Ausgangspunkt dient die von *Füldner (2015)* bestimmte Größenordnung für den Mikroporendiffusionskoeffizienten an Proben im Labormaßstab, die aus einer dünnen Schicht von SAPO-34 besteht, die auf unterschiedliche Aluminiumträger (Blech, versinterte Metallfaserstruktur) aufkristallisiert wurde. Die Größenordnung ($10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$) stimmt auch mit Literaturwerten zur Wasserdiffusion in ähnlichen Adsorbentien überein (*Bär et al. 1998; Chanajaree et al. 2011*). *Füldner (2015)* vermutet die Diffusion in der Adsorbatphase als bestimmenden Mechanismus für den Stofftransport, da der mittlere Porendurchmesser mit 0,4 nm in der Größenordnung der Molekülgröße von Wasser liegt.

Die von *Karger und Valiullin (2013)* beschriebene Temperatur- bzw. Beladungsabhängigkeit von k_{LDF} kann nicht genau genug bestimmt werden, siehe *Abschnitt 5.3.3*. Daher wird k_{LDF} als konstant angenommen. Er wird in einem Bereich gesucht, der durch den effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} im Vertrauensbereich von $\pm 50\%$ und durch die Schichtdicke s_{ade} im Vertrauensbereich von $\pm 20\%$ eingegrenzt wird. Damit liegt k_{LDF} nach Gl. (2.40) in einem Bereich zwischen 0,012 1/s und 0,038 1/s. Dies entspricht einer Zeitkonstante $\tau = 1/k_{LDF}$ von 26 bis 83 s.

Thermischer Übergangskoeffizient Rohr/Lamelle α_k

Anders als in der üblichen Anwendung eines Lamellen-Wärmeübertragers als Gas/Flüssig-Wärmeübertrager, bei dem der Hauptwiderstand für die Wärmeübertragung meist auf der Gasseite liegt, kann auch der Kontaktwiderstand zwischen Rohr und Lamelle begrenzend wirken, da die abzuführende Wärme direkt auf der Lamelle frei wird. Der Kontaktwiderstand kann – je nach Herstellungsmethode – deutlich schwanken. *Critoph et al. (1996)* beschreiben, dass ein Spalt von 0,01 mm zwischen Rohr und Lamelle bereits einen Anstieg des Gesamtwiderstandes für die Wärmeübertragung von 10 % bewirken kann. Auch Korrosion kann diesen deutlich verändern (*Zhao et al. 2012*). Experimentell bestimmte Werte des thermischen Übergangskoeffizienten α_k (als Kehrwert des Kontaktwiderstands) für typische Geometrien liegen zwischen 5.000 und 15.000 W/(m² K) (*Jeong et al. 2004; Jeong et al. 2006*). Dieser Bereich wird für die hier durchgeführte Sensitivitätsuntersuchung verwendet.

Volumenstrom \dot{V}_{wtf}

Der Volumenstrom selbst gilt nicht als unsicherer Parameter. Eine Sensitivitätsanalyse wird jedoch herangezogen, um ausschließen zu können, dass experimentelle Daten zur Parameteridentifikation herangezogen werden, die bei einem für die Parameteridentifikation ungünstig gewählten Volumenstrom erfasst wurden.

Tabelle 5.1: Variationsbereich für Parameter der Sensitivitätsanalyse für AdWÜT 1.

Parameter	Einheit	Basis	minimal	maximal
Adsorptionenthalpie h_{ads}	kJ/kg	3.000	2.500	4.000
	Δ zu Basis		-17 %	+33 %
Masse Adsorbens m_{ade}	g	130	105	155
	Δ zu Basis		-20 %	+20 %
therm. Übergangskoeffizient Lamelle – Rohr α_k	W/(m ² K)	10.000	5.000	15.000
	Δ zu Basis		-50 %	+50 %
Stoffübergangskoeffizient k_{LDF}	1/s	0,025	0,012	0,038
	Δ zu Basis		-50 %	+50 %
Volumenstrom Fluid \dot{V}_{wtf}	l/min	10	5	15
	Δ zu Basis		-50 %	+50 %

5.3.2 Verwendete Abhängigkeiten zur Bewertung der Sensitivität

Eine Sensitivitätsanalyse zeigt, wie stark sich die Unsicherheit der vier oben identifizierten Parameter auf die mit dem Modell errechneten Ergebnisse auswirken. So werden die Observablen identifiziert, die sich aufgrund ihrer Sensitivität besonders gut für den Vergleich zwischen Messung und Simulation eignen. Dabei ist natürlich zu berücksichtigen, dass diese Größen aus den Messdaten bestimmbar sein müssen.

Als Observablen bieten sich die vier unabhängigen Messgrößen Wasseraufnahme m_{ada} , Beladungszeit t_{90} , maximale Fluidtemperatur am Ausgang $T_{wtf,max}$ und die abgegebene Wärmemenge Q_{wtf} an. In *Abbildung 5.7* ist deren Sensitivität auf die in *Abschnitt 5.3.1* festgelegten unsicheren Parameter (h_{ads} , k_{LDF} , m_{ade} und \dot{V}_{wtf}) dargestellt. Dabei wurde im Rechenmodell jeweils ein Parameter in seinem möglichen Wertebereich variiert (siehe *Tabelle 5.1*), während die übrigen konstant auf dem als Basis angenommenen Wert bleiben.

In *Abbildung 5.2* können die folgenden Beobachtungen gemacht werden:

Wasseraufnahme m_{ada}

Die Gesamtwasseraufnahme m_{ada} wird im Wesentlichen von der Trockenmasse des Adsorbens m_{ade} beeinflusst, siehe *Abbildung 5.7*. Der Einfluss der Gleichgewichtsdaten auf die Wasseraufnahme wurde detailliert in *Abschnitt 2.1.1* diskutiert.

Beladungszeit t_{90}

Erwartungsgemäß zeigt sich die Beladungszeit t_{90} hauptsächlich auf Änderungen des LDF-Parameters sensitiv.

Maximale Temperatur des Wärmeträgerfluids am Ausgang $T_{wtf,max}$

Die maximal auftretende Fluidtemperatur $T_{wtf,max}$ wird bei gleichbleibender Wärmeabfuhr maßgeblich durch den Volumenstrom \dot{V}_{wtf} bestimmt. Demgegenüber führt der

Kontaktwiderstand α_k im variierten Bereich nur zu geringen Änderungen von $\pm 0,1$ K in der maximal auftretenden Fluidtemperatur $T_{\text{wtf,max}}$.

Abgegebene Wärmemenge Q_{wtf}

Die während des Adsorptionsvorgangs an das Wärmeträgerfluid abgegebene Wärmemenge Q_{wtf} ist abhängig von der Adsorptionenthalpie Δh_{ads} und der Adsorbensmasse m_{ade} . Da die Trockenmasse des Adsorbens m_{ade} mit guter Genauigkeit über die Gesamtwasseraufnahme m_{ada} bestimmt werden kann, steht die an das Wärmeträgerfluid abgegebene Wärmemenge Q_{wtf} als Observable zur Parameteridentifikation zur Verfügung.

Thermischer Übergangskoeffizient Lamelle – Rohr α_k

Der thermische Übergangskoeffizient zwischen Lamelle und Rohr α_k wirkt sich im als relevant identifizierten Bereich auf keine der vier Observablen stark aus.

Fazit aus der Betrachtung der Sensitivitäten:

Für den Vergleich zwischen Messung und Simulation wird die für den zu bestimmenden Parameter sensitivste Größe zur Beurteilung herangezogen, und zwar wird

- für die Adsorptionenthalpie Δh_{ads} die abgegebene Wärmemenge Q_{wtf} ,
- für die Trockenmasse des Adsorbens m_{ade} die Wasseraufnahme m_{ada} und
- für den Parameter des linearen Triebkraftmodells k_{LDF} die Beladungszeit t_{90}

verwendet. Da sich Änderungen des thermischen Übergangskoeffizienten auf keine der Observablen auswirken, wird dieser ohne weitere Untersuchungen auf seinen Basiswert festgelegt.

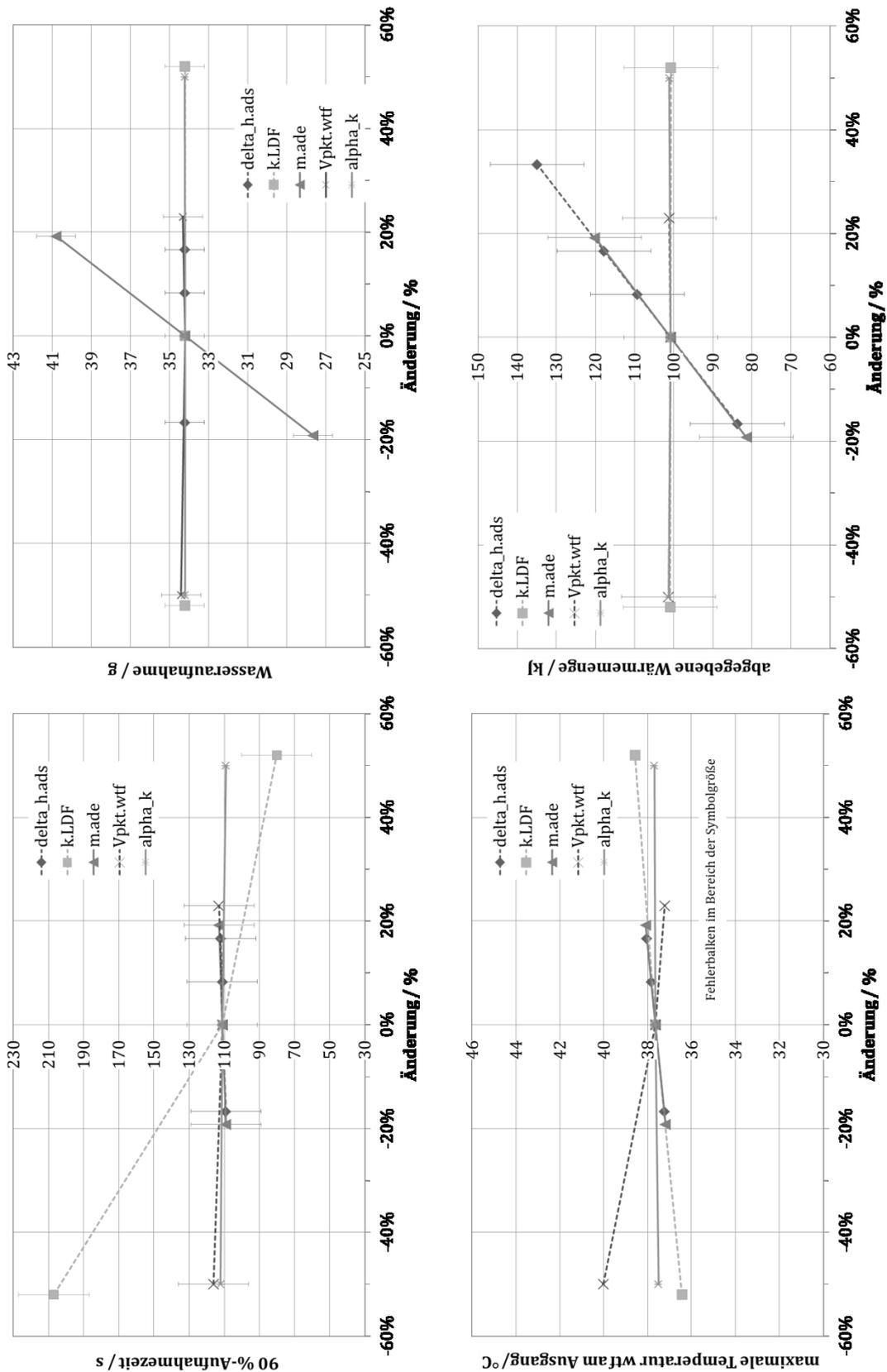


Abbildung 5.7: Sensitivität charakteristischer Größen auf Änderungen der Modellparameter Adsorptionsenthalpie, LDF-Parameter, Kontaktwiderstand Lamelle – Rohr, Trockenmasse des Adsorbens und Prozessparameter Fluidvolumenstrom. Die bei 0 % als Basis gewählten Werte (vor einer Parameteridentifikation) sowie deren Variationsbreite sind in Tabelle 5.1 zu finden.

5.3.3 Parameteridentifikation

Die Parametervariation wird in dem durch *Tabelle 5.1* definierten Größenbereich durchgeführt. Als Vergleichsgröße werden die Messdaten der Experimente VP-5 – VP-7 gemäß *Tabelle 4.1* mit variierenden Volumenströmen verwendet, da dies die einzigen Versuche sind, bei denen der Volumenstrom variiert wurde (5, 10 und 12,5 l/min), sich damit der Wärmeabtransport wesentlich verändert und die Abbildung des Übertragungsverhaltens des Wärmeübertragers im Modell am besten beurteilt werden kann.

Zur Beurteilung werden Beträge der relativen Abweichungen zwischen Simulation und Experiment für die Größen der adsorbierten Wassermasse m_{ada} , der 90 %-Beladungszeit t_{90} und der ans Fluid abgegebenen Wärmemenge Q_{wtf} definiert, und zwar:

$$f_{m,ada} = \frac{|m_{ada,sim}(t_{ende}) - m_{ada,exp}(t_{ende})|}{m_{ada,exp}(t_{ende})} \quad (5.16)$$

$$f_{t,90} = \frac{|t_{90,sim} - t_{90,exp}|}{t_{90,exp}} \quad (5.17)$$

$$f_{Q,wtf} = \frac{|Q_{wtf,sim} - Q_{wtf,exp}|}{Q_{wtf,exp}} \quad (5.18)$$

Da α_k – mangels Sensitivität auf die einzelnen Messgrößen – nicht über eine Parameteridentifikation bestimmt wird, wird im Folgenden $T_{wtf,max}$ nicht als Observable verwendet.

Die Parametervariation erfolgt für drei Werte für k_{LDF} , drei Werte für m_{ade} und fünf Werte für Δh_{ads} . Dies ergibt unter Berücksichtigung der drei verwendeten Volumenströme \dot{V}_{wtf} 135 Variationen mit den in *Tabelle 5.1* vereinbarten Minimal-, Basis- und Maximalwerten.

In den folgenden Abbildungen werden die Simulationsergebnisse jeweils im Vergleich zur Messung gezeigt. Die erste Grafik zu m_{ade} enthält demnach 135 Datenpunkte. Nach Identifikation von m_{ade} enthält die zweite Grafik zu k_{LDF} also 45 Datenpunkte und die dritte Grafik zu Δh_{ads} nach Identifikation von k_{LDF} nur noch 15 Datenpunkte. Dieses Vorgehen ist nicht theoretisch begründet. Es ist anzumerken, dass damit nur eine grobe Einordnung gelingt.

Trockenmasse des Adsorbens m_{ade}

In *Abbildung 5.8* ist der Betrag der relativen Abweichung der Wasseraufnahme in Modell und Experiment $f_{m,ada}$ dargestellt. Die 135 Datenpunkte erscheinen in der Darstellung als ein Wert, da die relativen Fehler für einzelne Variationen nahezu identisch sind. Die beste Übereinstimmung ergibt sich für eine Trockenmasse von 130 g, da diese bereits aus einem Vergleich der Messwerte mit den auch im Modell verwendeten Gleichgewichtsdaten bestimmt wurde, siehe *Abschnitt 4.1.1*.

Während die Trockenmasse bei Schüttungen allein aus dem konstruktiven Aufbau nahezu fehlerfrei bestimmt werden kann, kann m_{ade} bei konsumtiv aufkristallisierten Adsorbentien allein mit

Hilfe der im Experiment gemessenen (Gesamt-)Wasseraufnahme unter Zuhilfenahme der Gleichgewichtsbeschreibung bestimmt werden. Die hohe Abweichung zwischen Experiment und Simulation von rund 28 % bei bestmöglicher Parameterkombination ist auf die unterschiedlichen Anfangsbedingungen bei der Berechnung der Trockenmasse m_{ade} zurückzuführen (im Experiment ohne Vorbeladung und in der Simulation mit Vorbeladung entsprechend der Beschreibung des Sorptionsgleichgewichts). Der minimal erreichte Fehler von 28 % ist in diesem Sinne ein Offset ohne Einfluss auf das gefundene Optimum für m_{ade} . Er äußert sich in einer systematisch unterschätzten Wasseraufnahme in der Simulation für die jeweilige Trockenmasse, die für Messungen mit Vorbeladung weniger stark ausgeprägt ist, siehe *Abbildung 5.12* und *Abbildung 5.14*.

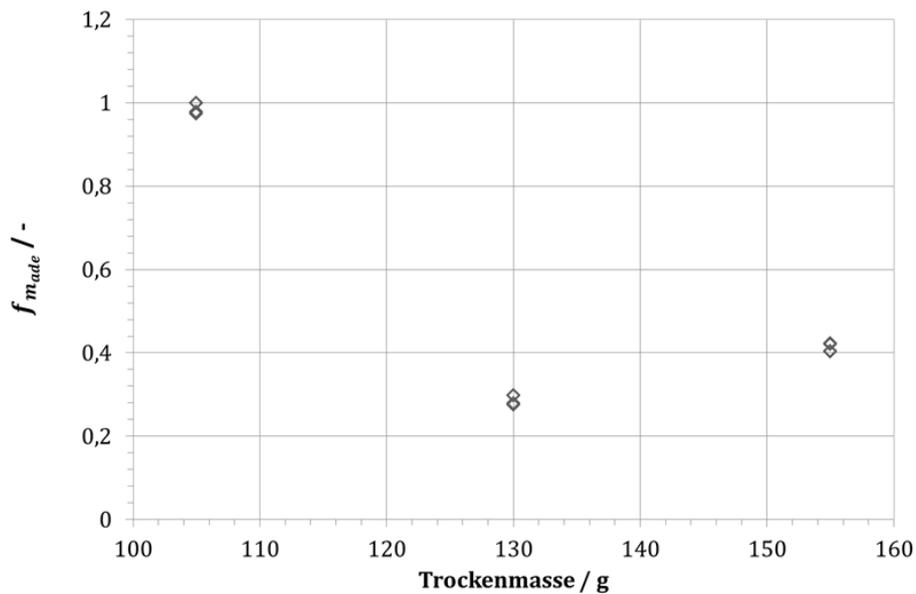


Abbildung 5.8: Relativer Fehler $f_{m_{ade}}$ der Gesamtwasseraufnahme für unterschiedliche Trockenmassen. Die Abweichung zwischen errechnetem und gemessenem Wert wird auf die jeweilige, im Experiment bestimmte Gesamtwasseraufnahme $m_{ada,exp}$ bezogen.

Parameter des linearen Triebkraftmodells k_{LDF}

Der LDF-Parameter wird unter Berücksichtigung der oben bestimmten Trockenmasse m_{ade} identifiziert. Als relevanter Parameter wird dabei die Zeit bis zum Erreichen von 90 % der Endbeladung t_{90} herangezogen, siehe *Abschnitt 5.3.2*. Der kleinste relative Fehler bzw. die beste Übereinstimmung ergibt sich für einen Wert von 0,025 1/s, siehe *Abbildung 5.9*. Auch hier erweist sich der Basiswert als gute Wahl, der aufgrund von Vorarbeiten von *Füldner (2015)* gewählt wurde, siehe *Abschnitt 5.3.1*.

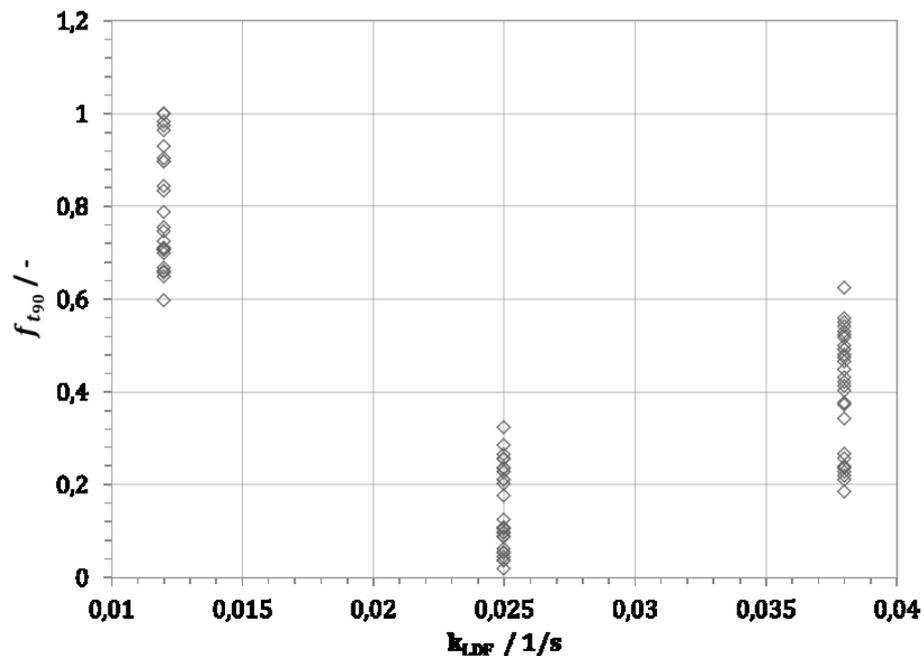


Abbildung 5.9: Relativer Fehler $f_{t_{90}}$ der 90 %-Aufnahmezeit t_{90} für unterschiedliche LDF-Parameter für eine Trockenmasse von 130 g. Die Abweichung zwischen errechnetem und gemessenem Wert wird auf die jeweilige, im Experiment bestimmte 90 %-Aufnahmezeit $t_{90,exp}$ bezogen.)

Adsorptionseenthalpie Δh_{ads}

Die Adsorptionseenthalpie Δh_{ads} beeinflusst in gleicher Weise wie die Trockenmasse des Adsorbens m_{ade} die an das Wärmeträgerfluid abgegebene Wärme Q_{wtf} . Da die Trockenmasse des Adsorbens m_{ade} sowohl mit der Waage (siehe *Kapitel 4.1*) als auch aus einer Parameteridentifikation über die Beladungszeit t_{90} heraus eindeutig bestimmt werden kann, steht die an das Fluid abgegebene Wärme Q_{wtf} als unabhängige Vergleichsgröße zur Verfügung. Die Parameteridentifikation liefert eine spezifische Adsorptionseenthalpie im Bereich von 3500 kJ/kg, siehe *Abbildung 5.10*.

Kritische Diskussion: Die Adsorptionseenthalpie wird hier also lediglich grob über eine Parameteridentifikation bestimmt und stimmt nicht mit der Steigung der Isosteren überein, siehe Gl. (2.20). Damit ist eine in sich konsistente Beschreibung mit dem verwendeten Gleichgewichtsmodell nicht gegeben. Würde das Simulationsmodell nun auch für die Simulation von Zyklen verwendet werden, so ist aus den in *Abschnitt 2.1.3* vorgestellten Gleichungen leicht zu entnehmen, dass sich in den Energie- und Entropiebilanzen deutliche Fehler ergeben würden. Wie in *Abschnitt 4.3* diskutiert, liefern andere theoretische oder halb-empirische Modellansätze keine besseren Ergebnisse als die von der Gleichgewichtsbeschreibung unabhängige Bestimmung

über einen Modell-/Experiment-Vergleich. Trotzdem wird die Parametrisierung der Gleichgewichtsbeschreibung anhand der generalisierten charakteristischen Kurve beibehalten, um die Vergleichbarkeit mit Vorarbeiten von Földner (2015) zu gewährleisten, siehe Abschnitt 2.1.2.

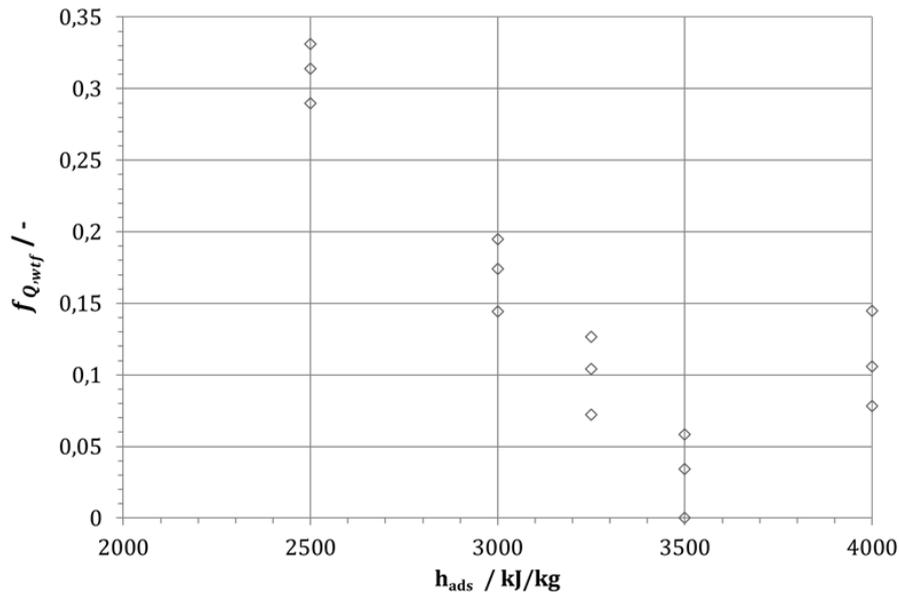


Abbildung 5.10: Relativer Fehler $f_{Q_{wtf}}$ der ans Fluid abgegebenen Wärmemenge Q_{wtf} für unterschiedliche Adsorptionseenthalpien für eine Trockenmasse von 130 g und $k_{LDF} = 0,025$ 1/s. Die Abweichung zwischen errechnetem und gemessenem Wert wird auf die jeweilige, im Experiment bestimmte Wärmemenge $Q_{wtf,exp}$ bezogen.

In Tabelle 5.2 sind die Ergebnisse der Parameteridentifikation aufgeführt. Es zeigt sich, dass die aus Messungen und Literaturwerten gewählten Werte einen guten Ausgangspunkt bilden. Lediglich der für die Adsorptionseenthalpie bestimmte Wert unterscheidet sich von seinem Basiswert.

Tabelle 5.2: Ergebnisse der Parameteridentifikation: Ermittelte Parameter sowie die relative Abweichung zwischen Simulation und Experiment der zugehörigen Observablen (f).

Parameter	Symbol	Wert	Observable	f
Trockenmasse des Adsorbens	m_{ade}	130 g	m_{ade}	0,28 *
LDF-Parameter	k_{LDF}	0,025 s ⁻¹	t_{90}	0,14
spez. Adsorptionseenthalpie	Δh_{ads}	3500 kJ/kg	Q_{wtf}	0,03
Übergangskoeffizient	α_k	10000 W/m ² K	-	-

* Dieser Fehler kann durch Anpassung der Anfangsbedingungen in der Simulation auf nahezu Null reduziert werden. Auf diese Anpassung wird hier verzichtet, da die Übereinstimmung bei Messungen mit Vorbeladung deutlich besser ist.

5.3.4 Modellgenauigkeit für die Kombination der identifizierten Parameter

Aus einer mathematisch-formalen Sicht heraus kann argumentiert werden, dass nur eine multivariate Optimierung einen global optimalen Parametersatz liefert. Die Qualität des bestmöglichen Parametersatzes aus der einfaktoriellen Parameteridentifikation soll hier mit Hilfe eines Vergleichs zwischen Simulation und Experiment plausibilisiert werden. Dies wird beispielhaft für die Wasseraufnahme m_{ada} und die Austrittstemperatur $T_{wtf,aus}$ gemacht.

Wasseraufnahme m_{ada}

Abbildung 5.12 zeigt den zeitlichen Verlauf der gemessenen und der simulierten Wasseraufnahme. Der gemessene Verlauf der Wasseraufnahme weicht deutlich vom berechneten ab. Die Simulation unterschätzt die Wasseraufnahme. Diese Abweichung zwischen Messung und Simulation, die für alle betrachteten Volumenströme des Wärmeträgerfluids gleichermaßen beobachtet wird, kann in ihrer Größenordnung auf die Unzulänglichkeiten der verwendeten Gleichgewichtsbeschreibung zurückgeführt werden. Diese liefert insbesondere für die hier verwendeten Messungen mit trockenem Adsorbens eine etwas zu hohe Startbeladung (ca. 0,02-0,025 g/g, siehe Abbildung 2.8). Dies entspricht für die Trockenmasse von 130 g einer Abweichung von -2,6 g bis -3,3 g in der Wasserbeladung. Diese Vermutung wird in Kapitel 5.4 bestätigt: bei Messungen mit Vorbeladung ergibt sich eine deutlich bessere Übereinstimmung für die simulierte und die gemessene Wasseraufnahme, siehe Abbildung 5.14.

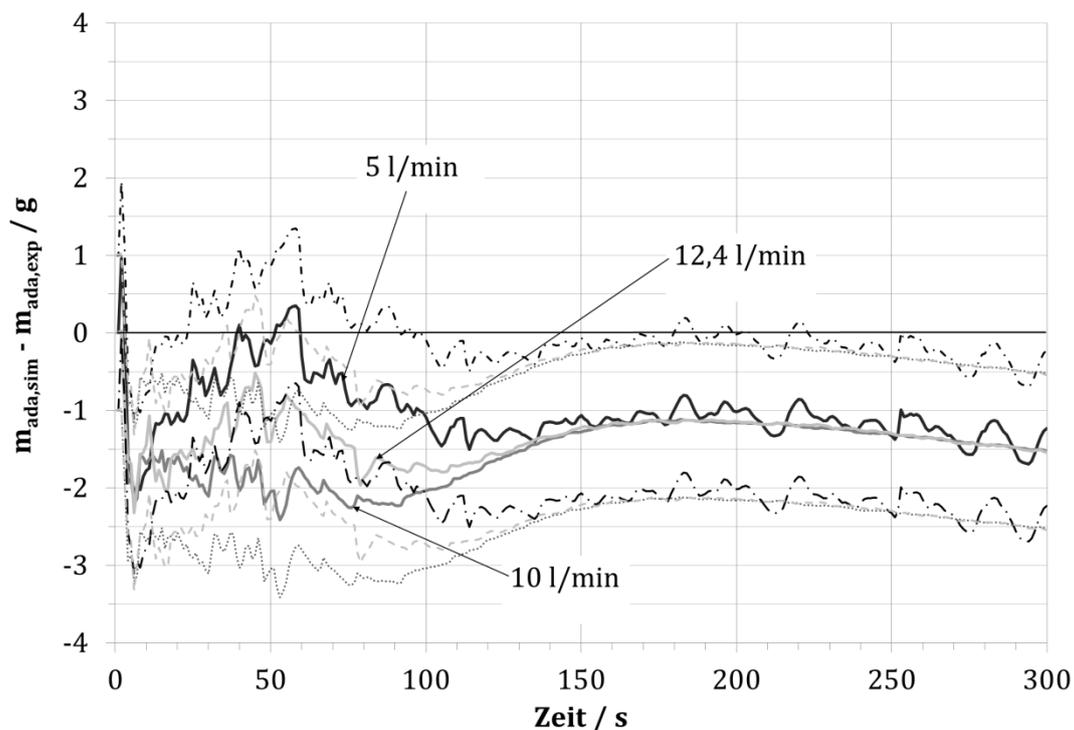


Abbildung 5.11: Massenaufnahme in AdWÜT 1 – Abweichung zwischen Simulation und Experiment. Die nicht-durchgezogenen Linien berücksichtigen einen Fehler von ± 1 g bei der Bestimmung der Wasseraufnahme.

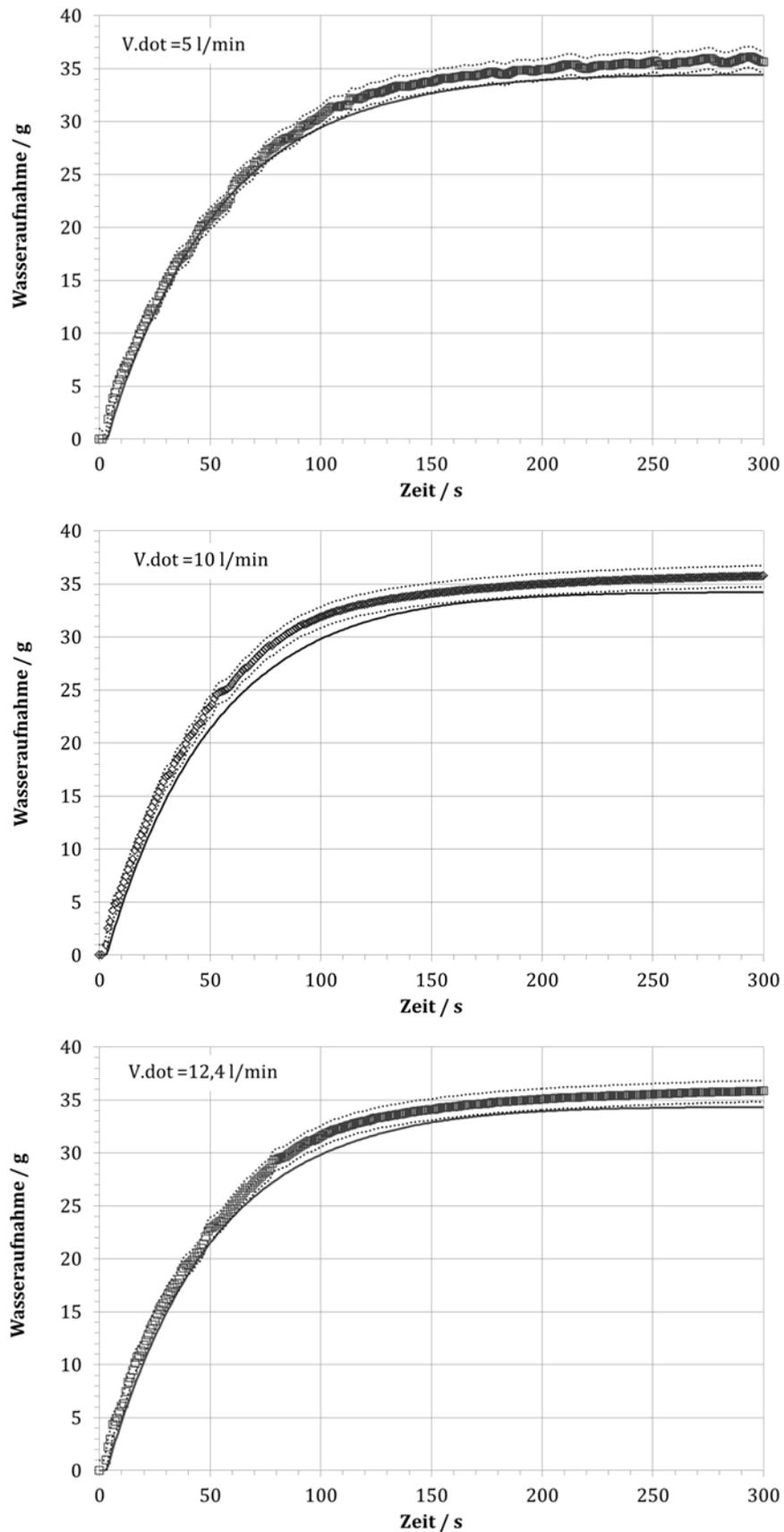


Abbildung 5.12: Zeitlicher Verlauf der Wasseraufnahme (Symbole: Experiment, gepunktete Linien: Fehlerbalken, durchgezogene Linien: Simulation) für die Variation des Volumenstroms von 5 l/min bis 12,4 l/min bei 35 °C AdWÜT 1. Für die Simulation werden die in Tabelle 5.2 aufgeführten Parameter verwendet.

Austrittstemperatur $T_{\text{wtf,aus}}$

Abbildung 5.13 zeigt den zeitlichen Verlauf der gemessenen und der simulierten Austrittstemperatur aus der Simulation und der Messung. Eine sehr gute Übereinstimmung wird für hohe Volumenströme erreicht. Hier werden sowohl der Zeitpunkt als auch die Höhe des Temperaturpeaks in sehr hoher Genauigkeit abgebildet. Auch für niedrige Volumenströme bleibt die Abweichung unter 1 K.

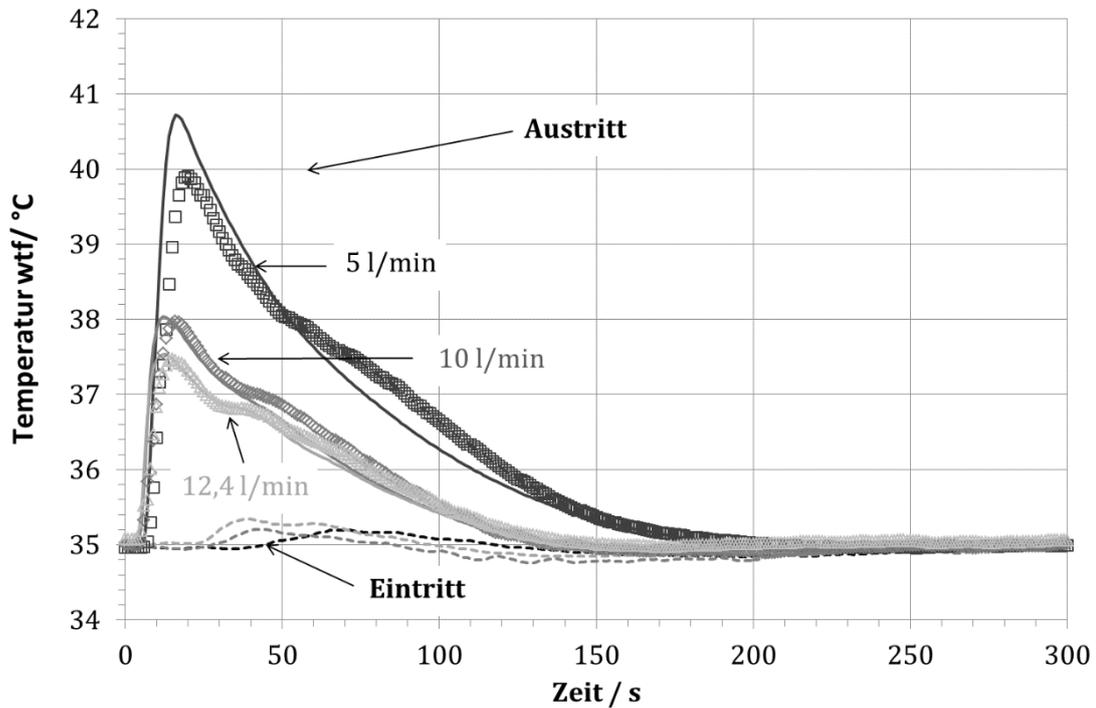


Abbildung 5.13: Zeitlicher Verlauf der Fluidtemperatur in AdWÜT 1 (Symbole: Austritt/Experiment, Linien: Austritt/Simulation, gestrichelte Linien: Eintritt/Experiment). Für die Simulation werden die in Tabelle 5.2 aufgeführten Parameter verwendet.

5.4 Validierung des Modells an LPJ-Messungen mit Vorbeladung

Das Modell wird anhand der Messdaten aus den Experimenten DD 1 – DD 9 validiert. Als sensitive Vergleichsgrößen werden die Austrittstemperatur des Wärmeträgerfluids $T_{\text{wtf,aus}}$ und die Wasseraufnahme m_{ada} während des Adsorptionsvorgangs gewählt.

Abgrenzung zur Parameteridentifikation: Während die Modellparameter mit Messungen an AdWÜT 1 ohne Vorbeladung und für unterschiedliche Volumenströme bestimmt wurden, wird das Modell an AdWÜT 1 und 2 mit Vorbeladung und bei konstantem Volumenstrom, aber unterschiedlichen Temperaturen validiert.

Wasseraufnahme m_{ada} bei 35 °C

Die Wasseraufnahme wird für die Messung mit Vorbeladung gut abgebildet, da hier – im Gegensatz zu den Messungen ohne Vorbeladung – der Einfluss der fehlerhaften Beschreibung der

Gleichgewichtsbeladung für sehr niedrige Startdrücke bzw. -beladungen nicht zum Tragen kommt. Die Simulation der Wasseraufnahme liegt innerhalb des Fehlerbalkens der Messungen für beide Adsorptionswärmeübertrager, siehe *Abbildung 5.14*.

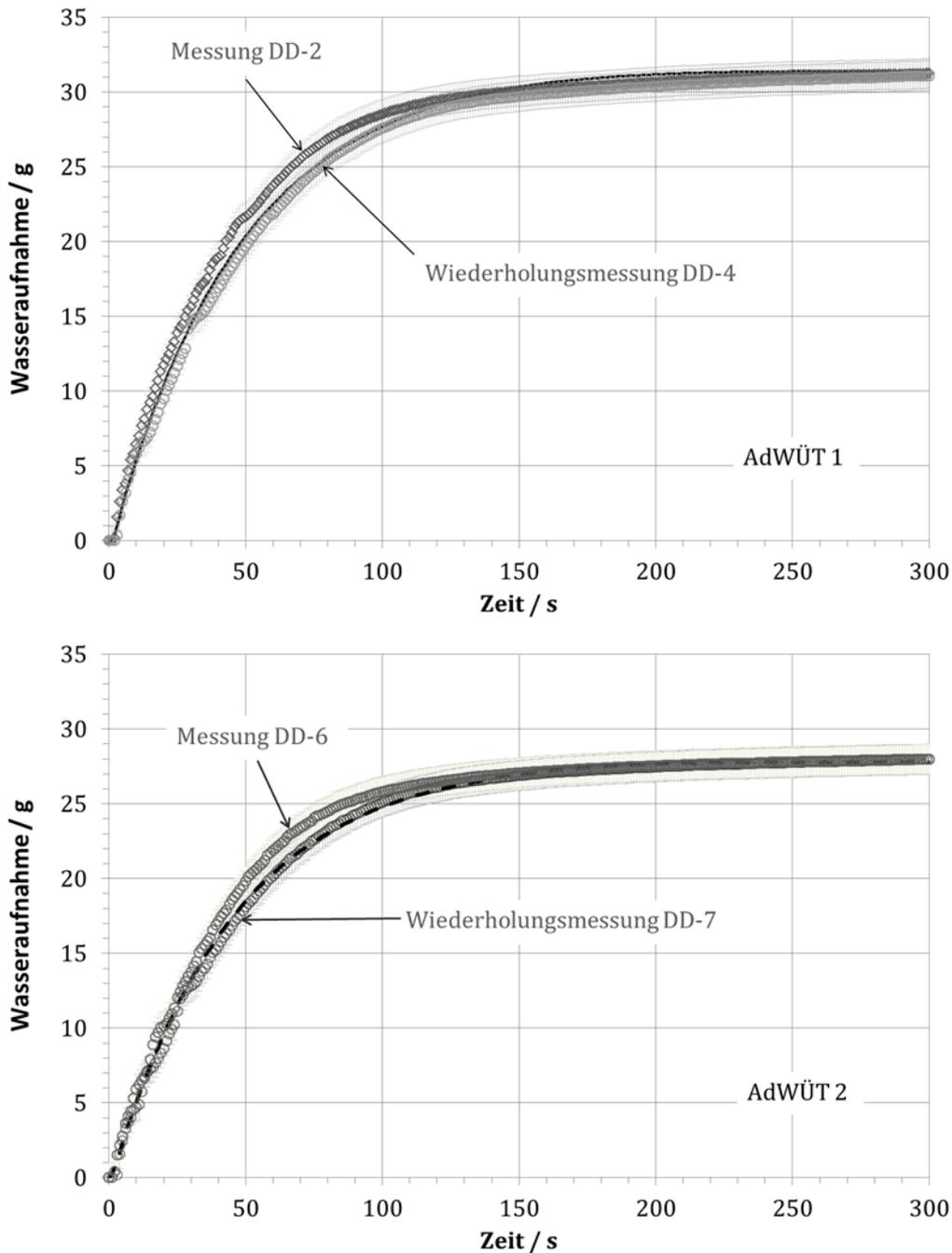


Abbildung 5.14: Zeitlicher Verlauf der Wasseraufnahme (Symbole: Experiment, Linien: Simulation). Oben: AdWÜT 1 bei 35 °C mit Vorbeladung. Unten: AdWÜT 2 bei 35 °C mit Vorbeladung.

Wasseraufnahme m_{ada} bei 30 und 40 °C

Vergleicht man jedoch die Simulationsergebnisse bei Adsorptionstemperaturen von 30 °C und 40 °C für AdWÜT 1 und AdWÜT 2 in *Abbildung 5.15*, so ist eine deutliche Abweichung zu erkennen. Die Dynamik der Wasseraufnahme wird im Bereich des steilen Anstiegs bei 30 °C vom Modell unterschätzt, während sie bei 40 °C überschätzt wird.

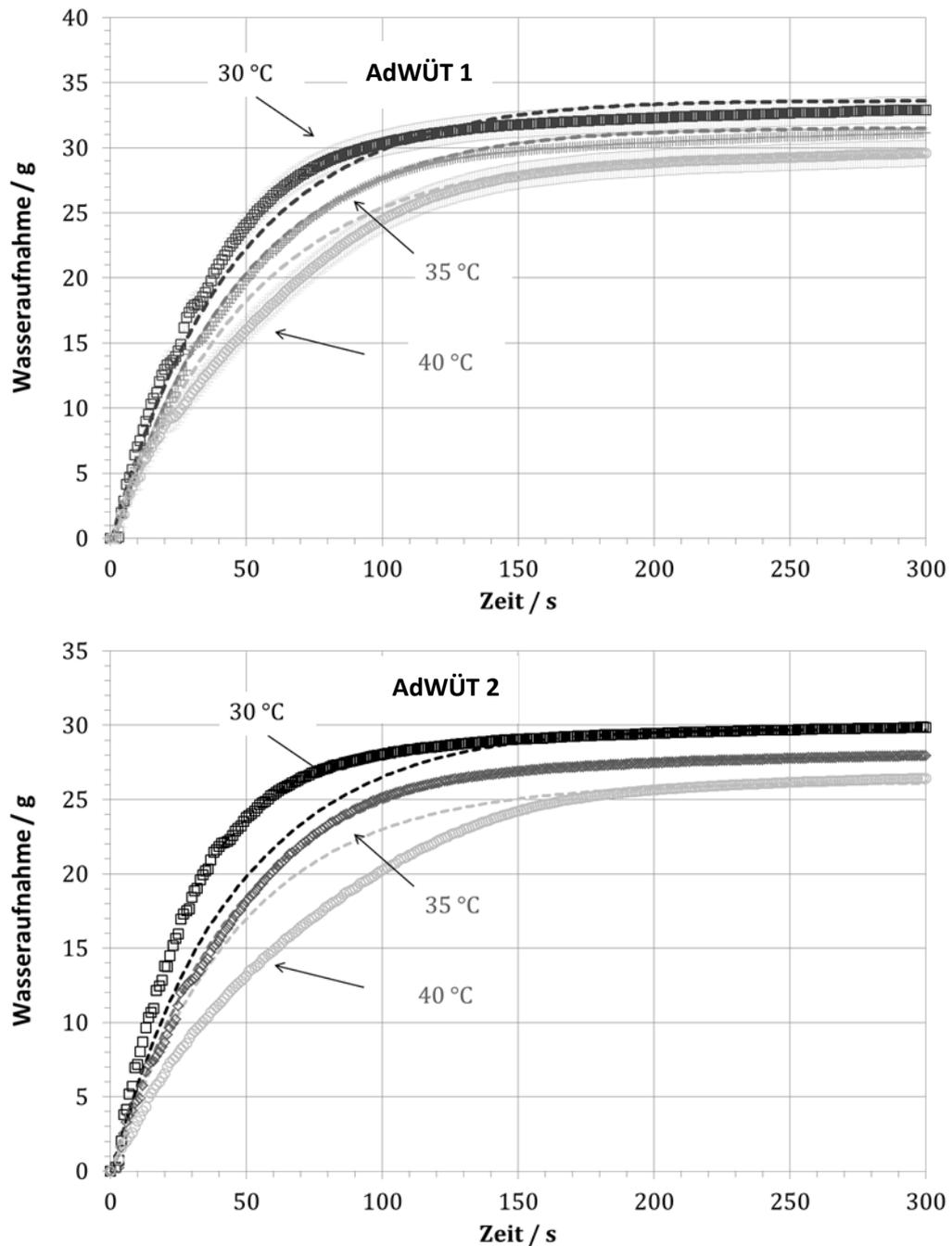


Abbildung 5.15: Wasseraufnahme, Vergleich zwischen Simulation (gestrichelte Linien) und Experiment (Symbole). Oben: AdWÜT 1. Unten: AdWÜT 2.

Im Folgenden werden mögliche Ursachen für das unterschiedliche Temperaturverhalten diskutiert. Diese sind vor allem in denjenigen Größen zu suchen, die bei der Berechnung der Wasseraufnahme im Modell verwendet werden. Dies sind die Gleichgewichtsbeladung $X^*(T,p)$ und der LDF-Parameter. Im Folgenden wird der Frage nachgegangen, welche Gründe es im Modell für diese Unterschiede bei den Temperaturen 30 °C und 40 °C geben kann.

5.4.1 Beschreibung der Gleichgewichtsbeladung

In die Berechnung der Wasseraufnahme im Simulationsmodell geht die Gleichgewichtsbeladung in Gl. (5.10) linear ein. In *Abbildung 5.16* ist die Abweichung der berechneten Gleichgewichtsbeladung zu der an SAPO-34-Pulver gemessenen für die Isothermen bei 30 °C und bei 40 °C aufgetragen. Leider liegen für 35 °C keine Messungen vor, so dass hier kein Vergleich möglich ist. Es ist deutlich zu sehen, dass in einem großen Anteil des mit dem Drucksprung überstrichenen Bereichs die Gleichgewichtsbeladung – und damit auch die den Prozess antreibende Beladungsdifferenz – bei 30 °C unter- bzw. bei 40 °C überschätzt wird. Dies passt zur in *Abbildung 5.15* beobachteten Abweichung zwischen berechneter und gemessener Sorptionsdynamik und ist (wie in *Abschnitt 2.1.2* dargelegt) zu erwarten. Es bleibt daher festzuhalten, dass eine genauere Gleichgewichtsbeschreibung wünschenswert und für eine bessere Abbildung der Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsdynamik unumgänglich ist.

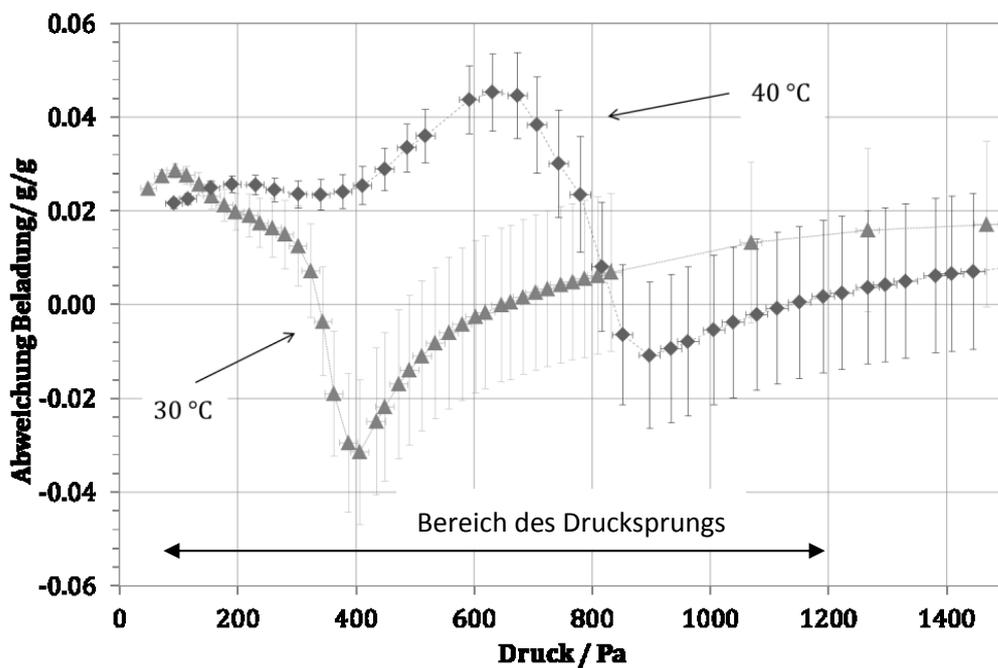


Abbildung 5.16: Abweichung zwischen den über die Dubinin-Korrelation berechneten und den experimentell bestimmten Beladungen von SAPO-34 für die Isothermen bei 30 °C und 40 °C. Die Berechnungen zu den Fehlerbalken sind in Anhang A.4 zu finden.

5.4.2 Gültigkeit des LDF-Parameters

Für die Berechnungen des Stofftransports wird das lineare Triebkraftmodell verwendet, siehe *Abschnitt 2.1.4*. Dabei wird als treibende Kraft der Beladungsgradient gewählt und der Stofftransport-Parameter k_{LDF} als konstant angenommen. Dieser wird aus dem geometrischen Faktor 3 für eine ebene Schicht, den effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} in Gl. (2.40) sowie die Dicke s_{ade} der Adsorbenschicht bestimmt. Bei der Herleitung dieses Zusammenhangs in Gl. (2.39) werden mehrere vereinfachende Annahmen getroffen. Im Folgenden werden deren Auswirkungen auf die Qualität der Simulationsergebnisse diskutiert.

Annahme einer linearen Sorptionsisotherme

Die Annahme einer linearen Sorptionsisotherme ist für das hier verwendete Material nur bedingt gültig. Für die Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten für den Mikroporetransport von Wasser in SAPO-34 zeigen *Stallmach et al. (2016)*, dass der effektive Transportkoeffizient D_{eff} beladungsabhängig ist, während der Diffusionskoeffizient D_{adi} weitgehend konstant bleibt. Die beiden Koeffizienten hängen über jenen des thermodynamischen Darken-Faktors Γ zusammen: Diese Abweichung kann durch die Berücksichtigung (*Kärger et al. 2010*) korrigiert werden.

$$D_{eff} = \Gamma \cdot D_{adi} \quad (5.19)$$

Mit:
$$\Gamma = \left. \frac{d(\ln p)}{d(\ln X)} \right|_T \equiv \left. \frac{X/p}{dX/dp} \right|_T \quad (5.20)$$

Für nicht-lineare Sorptionsisothermen kann dieser Faktor also eine Rolle spielen. Im Folgenden wird für die im Modell verwendete Gleichgewichtsbeschreibung geprüft, ob der Grund für die Abweichungen zwischen Simulation und Messung bei 30 °C und 40 °C auf diesen in der Berechnung von k_{LDF} (nach Gl. (2.40) direkt proportional zum Diffusionskoeffizienten D_{adi}) nicht berücksichtigten Faktor zurückgeführt werden kann.

Für die Isothermen, die sich aus der im Modell verwendeten Dubinin-Korrelation ergeben, liegt der Darken-Faktor in einem Bereich zwischen 0,1 und 1,7, wobei er stark beladungsabhängig, aber nahezu temperaturunabhängig ist, siehe *Abbildung 5.17*. Der effektive Diffusionskoeffizient wird also in Teilen überschätzt (Darken-Faktor < 1) bzw. unterschätzt (Darken-Faktor > 1).

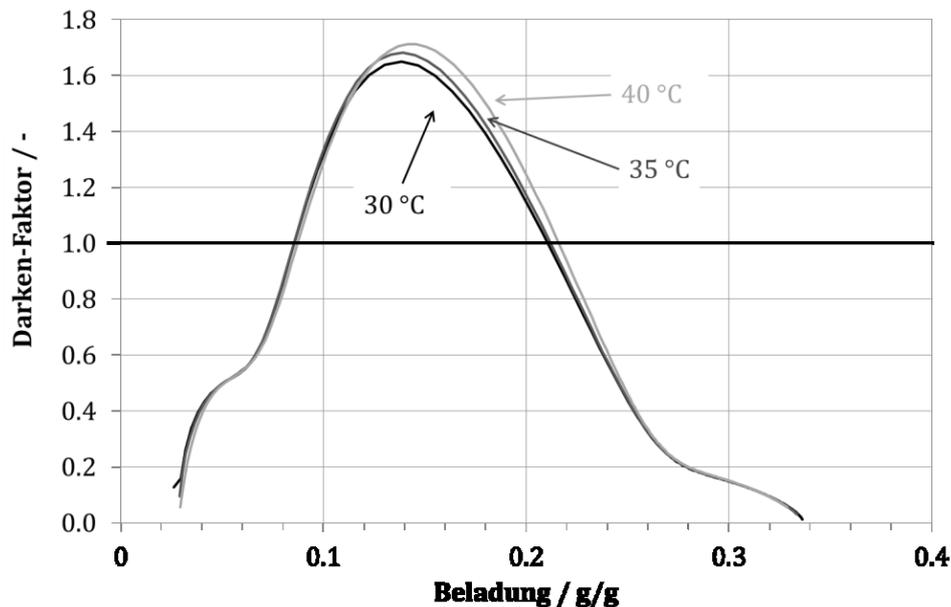


Abbildung 5.17: Verlauf des Darken-Faktors als Funktion der Beladung für die Isothermen 30 °C, 35 °C und 40 °C.

Abbildung 5.18 zeigt die gemessene Wasseraufnahme sowie die Darken-Faktoren über dem Dampfdruck in der Messkammer am Beispiel der Messungen mit AdWÜT 2. Es zeigt sich, dass im

praktisch relevanten Druckbereich, in dem die Wasseraufnahme stattfindet, die Darken-Faktoren nahezu druckunabhängig sind und damit auch den Beladungsverlauf bei unterschiedlichen Temperaturen nicht nennenswert verändern. Ebenso wenig ändert der Darken-Faktor sein Vorzeichen. Seine Variation erklärt damit – trotz seiner breiten Streuung – nicht die Abweichungen zwischen Simulation und Messung bei 30, 35 und 40 °C.

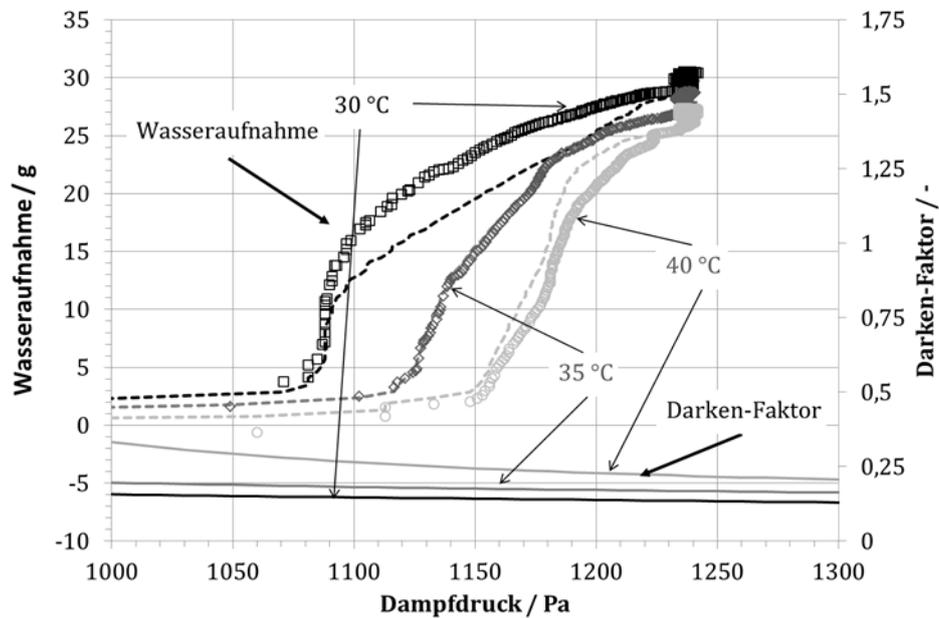


Abbildung 5.18: Verlauf der Wasseraufnahme (Symbole: gemessen, gestrichelte Linien: berechnet) und des Darken-Faktors für die Isothermen 30 °C, 35 °C und 40 °C (durchgezogene Linien) im für die Wasseraufnahme relevanten Bereich des Dampfdrucks am Beispiel der Messungen an AdWÜT 2 mit Vorbeladung.

Annahme einer isothermen Adsorption

Bei der Herleitung des effektiven Diffusionskoeffizienten D_{adi} für den LDF-Ansatz wird angenommen, dass die Adsorption isotherm verläuft. Dies ist jedoch nur bei idealer Wärmeabfuhr der Fall. *Abbildung 5.19* zeigt den nicht-isothermen Verlauf einer simulierten Adsorption: Bei 30 °C ist der Temperaturanstieg auf der Lamelle in der Simulation am höchsten, während er bei 35 °C um ca. 1 K und bei 40 °C weitere 1,5 K niedriger ausfällt. Zunächst liegt also die Vermutung nahe, dass die Vorhersage für 40 °C am besten gelingen sollte.

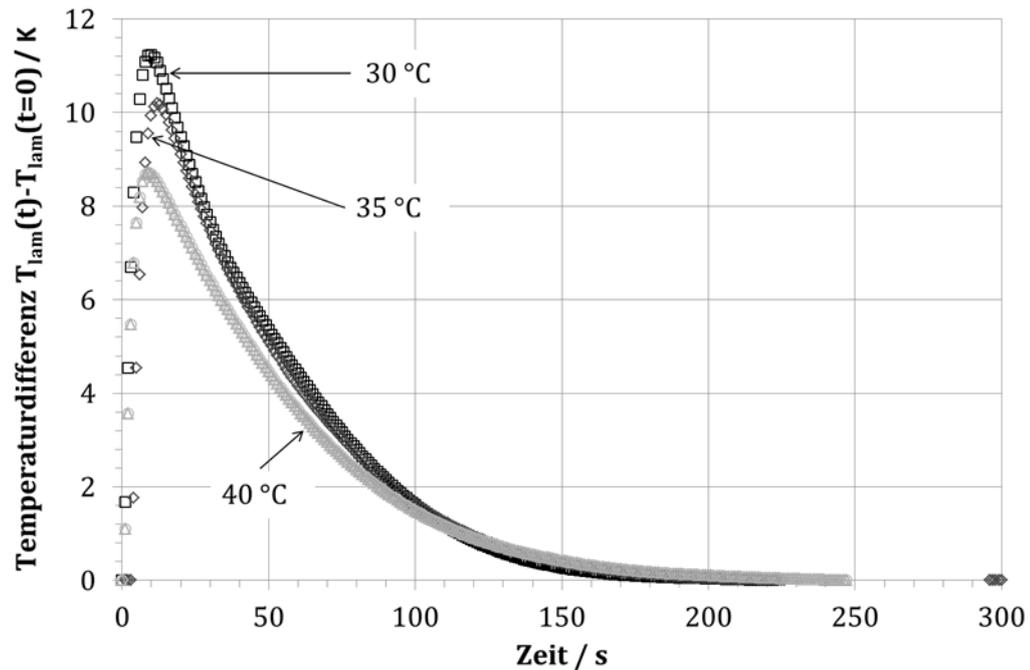


Abbildung 5.19: Abweichung der (maximalen) Lamellentemperatur von deren Startwert in der Simulation, als Maß für die Abweichung vom isothermen Verlauf verwendet. Beispielhaft wurden hier die Eingangsgrößen ($T_{wtf,ein}$, p_{vap} , \dot{V}_{wtf} und m_{ade}) der Messungen an AdWÜT 2 mit Vorbeladung in der Simulation vorgegeben.

Betrachtet man jedoch *Abbildung 5.20*, so ergibt sich ein anderes Bild: Der Gradient $\partial X^*/\partial T$ im betrachteten Bereich für 30 °C und 35 °C mit ca. 0,003 g/(g K) ist nur sehr klein. Erst mit steigenden Temperaturen auf über 40 °C am Adsorptionsort ändert sich die Steigung $\partial X^*/\partial T$ deutlich. Ein Unterschied zwischen isothermer und nicht-isothermer Adsorption ist also bei diesen höheren Adsorptionstemperaturen zu beobachten. So dreht sich hier der zunächst vermutete Einfluss des nicht-isothermen Verhaltens auf die Wasseraufnahme um. Damit können die gegenläufigen Abweichungen zwischen Simulations- und Messergebnissen bei qualitativ 30 °C und 40 °C erklärt werden.

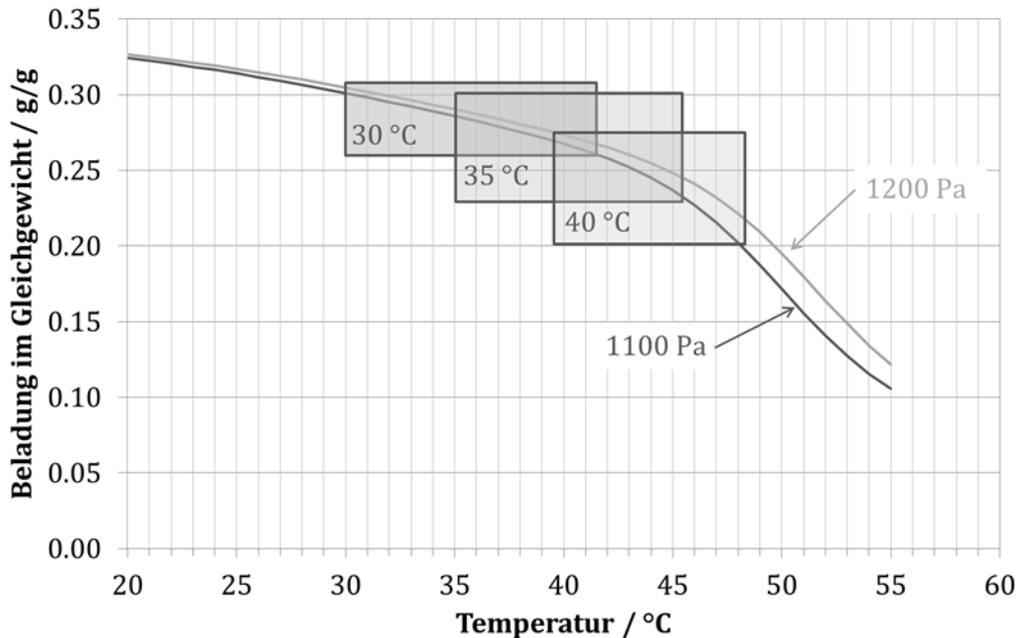


Abbildung 5.20: Isobare Gleichgewichtsbeladung des Stoffpaares SAPO-34 / Wasser. Die in der Simulation während der Adsorption überstrichenen Temperatur- und Druckbereiche sind grau hinterlegt.

Annahme einer konstanten Adsorptionsenthalpie Δh_{ads}

Die Adsorptionsenthalpie wird als konstant angenommen. Berechnet man sie mit Hilfe der in der Simulation verwendeten Gleichgewichtsbeschreibung nach *Dubin*, so sinkt sie mit zunehmender Beladung. Messungen von *Goldsworthy (2014)* bestätigen dieses Verhalten, siehe *Abbildung 2.10*. So ist auch für das Stoffpaar SAPO-34 / Wasser eine mit zunehmender Beladung sinkende Adsorptionsenthalpie zu begründen, da in vielen mikroporösen Adsorbentien die hoch- vor den niedrigerenergetischen Plätzen besetzt werden.

Dementsprechend überschätzt das Modell (mit konstanter Adsorptionsenthalpie) die während der Adsorption freiwerdende Wärme bei Messungen mit höherer Beladung (hier: 30 °C) und damit auch den Temperaturanstieg im Material. Dies wiederum führt dazu, dass die Wasseraufnahmegeschwindigkeit (in *Abbildung 5.15*) für die Messungen bei 30 °C unterschätzt wird. In gleicher Weise kann erklärt werden, warum im Modell die während der Adsorption freiwerdende Wärme bei Messungen mit niedrigerer Beladung (hier: 40 °C) überschätzt wird.

5.5 Fazit: Modellierung von Adsorptionswärmeübertragern

Das vorgestellte Simulationsmodell eines Adsorptionswärmeübertragers bildet dessen Verhalten nur bedingt gut ab. Für seine Anwendung für die Entwicklung von Adsorptionswärmeübertragern sind daher folgende Aspekte zu berücksichtigen:

- Für hohe Volumenströme des Wärmeträgerfluids \dot{V}_{wtf} wird die Temperaturentwicklung darin gut abgebildet. Die vereinfachende Annahme einer Pfropfenströmung führt bei niedrigen Volumenströmen zu Abweichungen zwischen simulierter und gemessener Austrittstemperatur, siehe *Abbildung 5.13*.
- Die Beschreibung der Sorptionsgleichgewichte zeigt einen großen Einfluss auf die Modellgenauigkeit. Insbesondere wird die Temperaturabhängigkeit über die verwendete charakteristische Kurve nicht gut abgebildet. Auf eine Anpassung durch deren neue Parametrierung oder die Verwendung eines gänzlich anderen Modellansatzes für die Gleichgewichtsbeschreibung wird hier aber verzichtet, um im Rahmen dieser Arbeit die Vergleichbarkeit mit Vorarbeiten von *Földner (2015)* beizubehalten. Da sich die Gleichgewichtsbeschreibung leicht ersetzen lässt, ist in Zukunft eine erfolgreiche Weiterentwicklung des Modells mit einer verbesserten Gleichgewichtsbeschreibung möglich.
- Die vereinfachende Annahme einer konstanten Adsorptionsenthalpie Δh_{ads} lässt sich damit begründen, dass die damit einhergehende Modellunsicherheit gerade im Vertrauensbereich der Messung liegt, wobei die Trockenmasse des Adsorbens m_{ade} und die Adsorptionsenthalpie Δh_{ads} nicht unabhängig bestimmbar sind. Eine mit steigender Beladung linear fallende Adsorptionsenthalpie liefert zweifelsohne eine höhere Modellgenauigkeit. Im Rahmen einer umfangreichen Analyse konnte dafür aber keine belastbare Datengrundlage bereitgestellt werden: In *Abschnitt 2.1.3* wird das Modell physikalisch beschrieben und mit Literaturdaten verglichen, in *Kapitel 4.3* integral aus Messungen bestimmt und in *Abschnitt 5.3.1* nach modellbasierter Messdatenauswertung schließlich zu 3.500 kJ/kg bestimmt.
- Wegen des großen Einflusses der Unzulänglichkeiten in der Gleichgewichtsbeschreibung auf die Simulationsergebnisse fällt die Beurteilung schwer, ob die vereinfachende Annahme eines konstanten Parameters k_{LDF} gerechtfertigt ist.
- Es scheint möglich zu sein, Erkenntnisse zum effektiven Diffusionskoeffizienten der dünnen SAPO-34-Schicht der simulationsbasierten Auswertung von einer geometrisch einfachen Laborproben auf die Wärmeübertragergeometrie zu übertragen: Wird der *Földner (2015)* an Laborproben bestimmte Wert für den effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} benutzt, um gemäß Gl. (2.40) den Parameter k_{LDF} zu berechnen, kann das Verhalten der Adsorptionswärmeübertrager (mit den oben genannten Einschränkungen) gut abgebildet werden. So kann D_{eff} an kleinen Proben bestimmt und in der simulationsbasierten Identifikation des Stofftransportparameters k_{LDF} genutzt werden. Das reduziert den experimentellen und numerischen Aufwand deutlich. Einen ähnlichen Ansatz beschreiben *Földner et al. (2012)*.

Trotz der oben genannten Einschränkungen kann das Modell die experimentellen Daten aus der Messung an den beiden Adsorptionswärmeübertragern so weit abbilden, dass für diese grobe Auslegungen möglich sind. Insbesondere kann die Kenntnis der Temperatur der beschichteten Lamellen im folgenden Kapitel dafür verwendet werden, die den Adsorptionsprozess bestimmenden Transportprozesse anhand von Temperaturdifferenzen zu identifizieren, die am Teststand nicht experimentell bestimmt werden können.

6 Identifikation der den Adsorptionsprozess bestimmenden Transportprozesse

In Adsorptionswärmeübertragern sind Stoff- und Wärmetransportvorgänge stark gekoppelt. Oft stellt sich hier die Frage, an welchen Stellen eine Weiterentwicklung dieser Komponente am sinnvollsten ist. Es ist daher von Interesse, diejenigen Transportprozesse zu identifizieren, die den Adsorptionsprozess bestimmen. Ist beispielsweise die Wärmeabfuhr über das Wärmeträgerfluid begrenzend, so werden sich Maßnahmen zur Verbesserung des Stofftransports nicht positiv auswirken. Im Folgenden wird ein Ansatz für die Analyse vorgeschlagen, der zum Ziel hat, die aussichtreichsten Verbesserungsmaßnahmen ohne aufwändige Simulationsstudien zu identifizieren.

Wärmeleitung und Kontaktwiderstände bestimmen den Wärmetransport in Adsorptionswärmeübertragern, wobei ihre treibenden Kräfte Temperaturdifferenzen sind. Als treibende Kräfte für den Stofftransport können – je nach vorherrschendem Stofftransportprozess – Konzentrations-, Druck- oder Beladungsdifferenzen wirken. *Ziegler (1997)* zeigt, dass diese treibenden Kräfte bei Sorptionsvorgängen in bestimmten Grenzen über das Phasengleichgewicht als Druck- oder Temperaturdifferenzen definiert werden können. *Laurenz (2012)* und *Földner (2015)* schlagen vor, als lineare treibende Kraft für den Stofftransport ein Temperaturdifferenz-Äquivalent anzusetzen. Mit dieser Vereinfachung und der weiteren Annahme einer seriellen Verschaltung von Stoff- und Wärmetransportwiderständen können die Einflüsse des Stoff- und des Wärmetransports gegeneinander bewertet werden. Im Folgenden soll nun der Versuch unternommen werden, diesen vereinfachenden Ansatz auf die in dieser Arbeit untersuchten Adsorptionswärmeübertrager anzuwenden. Dazu werden im Folgenden zunächst Größen hergeleitet, mit denen die einzelnen Wärme- und Stofftransportvorgänge beurteilt werden sollen. Mit diesen Bewertungsgrößen werden dann die Experimente aus *Kapitel 4* interpretiert. Sie eignen sich auch, um mit Hilfe des in *Kapitel 5* entwickelten Modells Adsorptionswärmeübertrager mit unterschiedlichen Wärmeübertragerstrukturen und Stoffpaarungen auszulegen. Auf Basis eines mit SAPO-34 beschichteten Lamellenwärmeübertragers wird gezeigt, wie dieser Ansatz auf die technische Auslegung eines Adsorptionswärmeübertragers angewendet werden kann.

Abgrenzung zur Optimierung. Für eine konkrete Wärmepumpe/Kältemaschine kann ein Adsorptionswärmeübertrager nur entweder für eine hohe Effizienz (ausgedrückt in der Leistungszahl COP) oder eine hohe Leistungsdichte optimiert werden. Das Optimum kann dabei nur unter Berücksichtigung der konkreten Temperaturrendbedingungen bestimmt werden, die sich aus der Anwendung und der Integration in ein Gesamtsystem ergeben. Effizienz und Leistungsdichte sind dabei unabhängige Zielgrößen. Daher muss eine Zielfunktion für die Optimierung definiert oder eine sogenannte Pareto-Front für die besten Kombinationen in einer aufwändigen Parametervariation bestimmt werden (*Földner 2015*).

Abgrenzung zur Systemanalyse. Die Optimierung der Effizienz vermindert üblicherweise die Leistungsdichte, während die Optimierung der Leistungsdichte meist eine Minderung der Effizienz zur Folge hat. So führt beispielsweise eine Optimierung der Leistungsdichte über geringe Schichtdicken des Adsorbens zu einem Anstieg des prozentualen Anteils der nicht thermisch aktiven Masse, was sich negativ auf die Effizienz auswirkt. Zudem hängt diese stark von weiteren

Komponenten (neben dem Adsorptionswärmeübertrager) und der Prozessführung (insb. prozessinterne Wärmerückgewinnung) ab. Diese Systembetrachtungen sind ausdrücklich nicht Gegenstand dieser Arbeit.

6.1 Methodischer Ansatz und Bewertungsgrößen

In den folgenden Abschnitten werden die Größen beschrieben, die sich aus der Modellvorstellung von in Serie verschalteten Widerständen für den Wärme- und Stofftransport in Adsorptionswärmeübertragern ergeben. Damit wird der Versuch unternommen, die Transportvorgänge der in dieser Arbeit untersuchten Adsorptionswärmeübertrager vergleichend zu analysieren, um sie dann gezielt weiterentwickeln und – in Kombination mit anderen Berechnungswerkzeugen zur Systemanalyse – auch optimieren zu können.

6.1.1 Temperaturdifferenzen beim Wärmetransport und deren Äquivalent für den Stofftransport

In *Abbildung 6.1* werden die Temperaturen und Temperaturäquivalente (siehe unten) aus Simulation und Messung schematisch dargestellt. In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Größen sowie die dabei getroffenen Annahmen und Vereinfachungen detailliert beschrieben.

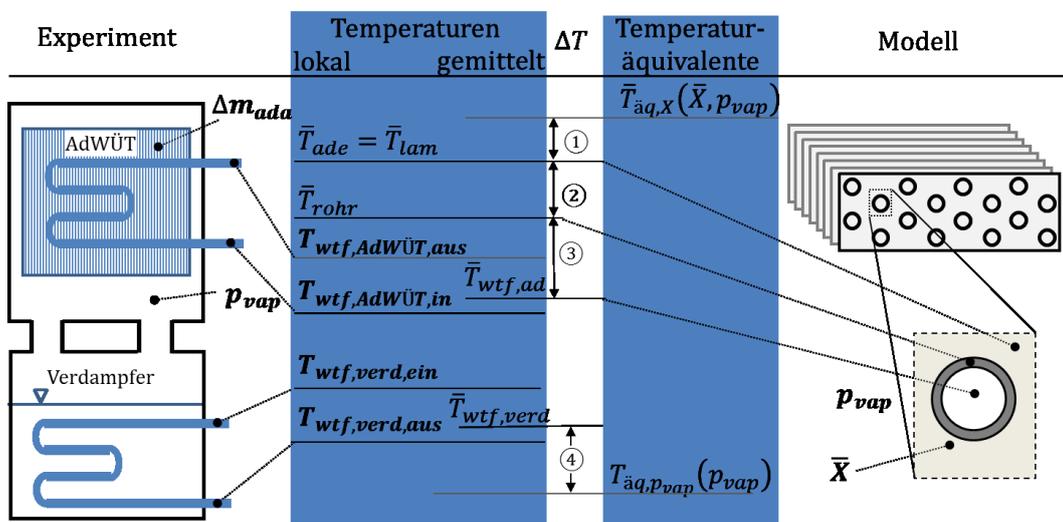


Abbildung 6.1: Darstellung der relevanten Temperaturen sowie deren Äquivalenten in Experiment und Modell. Der methodische Ansatz zu ihrer Berechnung wird im Abschnitt **Stofftransport** beschrieben. Fett: gemessene Größen, übrige Größen: berechnet. Die daraus resultierenden treibenden Temperaturdifferenzen sind mit Zahlen gekennzeichnet und werden im Text näher erläutert. Die Temperaturäquivalente für den Stofftransport sind für eine bessere Übersichtlichkeit am oberen und unteren Rand eingezeichnet. Dies entspricht nicht ihrem tatsächlichen Wert.

Wärmetransport. Für den Wärmetransport sind Temperaturdifferenzen die treibenden Kräfte. Der Quotient aus der Temperaturdifferenz und einem übertragenen Wärmestrom ergibt den Widerstand für diesen Transportvorgang. Für das Adsorptionswärmeübertrager-Modell sind

Wärmeübergangswiderstände zwischen Wärmeträgerfluid und Rohr sowie zwischen Rohr und Lamelle abgebildet. Der Wärmeübergang zwischen Adsorbens und Lamelle wird als ideal angenommen, da die Adsorbenschicht direkt in das Aluminium der Lamelle hineingewachsen ist (konsumtive Aufkristallisation, siehe *Abbildung 3.9*). Da die Adsorbenschicht gleichzeitig sehr dünn ist, kann angenommen werden, dass die Lamellentemperatur der Adsorbenstemperatur entspricht (*Földner 2015*). Im Simulationsmodell wird hier daher nicht örtlich in Schichttiefe (z-Richtung) aufgelöst gerechnet, siehe *Kapitel 5.1.1*.

$$T_{ade} = T_{lam} \quad (6.1)$$

Das Simulationsmodell gibt für jeden Zeitpunkt ein Temperaturfeld in der x-y-Ebene aus. Daraus wird hier für die beiden Bereiche „Lamelle“ und „Rohr“ eine örtliche Mittelung der Temperatur für den jeweiligen Zeitpunkt angesetzt.

$$\bar{T}_{lam}(t) = \frac{\int T_{lam}(t) \cdot dA_{lam}}{A_{lam}} = \bar{T}_{ade}(t) \quad (6.2)$$

$$\bar{T}_{rohr}(t) = \frac{\int T_{rohr}(t) \cdot dA_{rohr}}{A_{rohr}} \quad (6.3)$$

Für das Wärmeträgerfluid wird entlang der eindimensional abgebildeten Rohrströmung in x-Richtung integriert und über die 16 Rohrabschnitte mit der Länge l_{rohr} summiert:

$$\bar{T}_{wtf}(t) = \frac{\sum_{i=1}^{16} \left(\int_{x=0}^L T_{wtf,i}(x, t) dx \right)}{16 \cdot l_{rohr}} \quad (6.4)$$

Stofftransport. Der Stofftransport vom Dampfraum in die Mikroporen des Adsorbens wird im LDF-Ansatz von der Differenz zwischen mittlerer und Gleichgewichtsbeladung beim herrschenden Dampfdruck sowie der lokalen Adsorbenstemperatur bestimmt, siehe Gl. (5.10). Dadurch kann zwar zwischen Stofftransportwiderständen für unterschiedliche Adsorptionswärmeübertrager und variierenden Betriebsbedingungen unterschieden werden, ein Vergleich mit den auftretenden Wärmetransportwiderständen ist aber nicht möglich. Ein Ansatz ist es, wie oben angedeutet, diesen Zusammenhang über ein Temperaturdifferenz-Äquivalent herzustellen. Dies ist unter Zuhilfenahme des Sorptionsgleichgewichts möglich.

Für die Anwendung dieses Ansatzes wird im hier betrachteten Modell zunächst die zum jeweiligen Zustand des Adsorbens (Beladung und Druck) gehörige Temperatur berechnet. Dabei wird angenommen, dass sich das Adsorptionsgleichgewicht an der Grenze zum Dampfraum instantan einstellt und es keine Druckgradienten im Dampfraum gibt.

$$T(x, y, t) = f[X(x, y, t), p_{vap}(t)] \quad (6.5)$$

Die Simulation liefert zunächst die lokale Verteilung der Beladung. Auch hier wird nun eine örtliche Mittelung über die Lamellenfläche A_{lam} vorgenommen:

$$\bar{X}(t) = \frac{\int X(x, y, t) \cdot dA_{lam}}{A_{lam}} \quad (6.6)$$

Mit der so berechneten mittleren Beladung \bar{X} kann nun ein Temperaturäquivalent $\bar{T}_{\text{äq},X}$ mit Hilfe der Funktion für das Sorptionsgleichgewicht berechnet werden, siehe Gl. (6.7). Das Vorgehen zur Bestimmung der Temperaturäquivalente ist in *Abbildung 6.2* graphisch in einem $\ln(p)$ - $(-1/T)$ -Diagramm dargestellt.

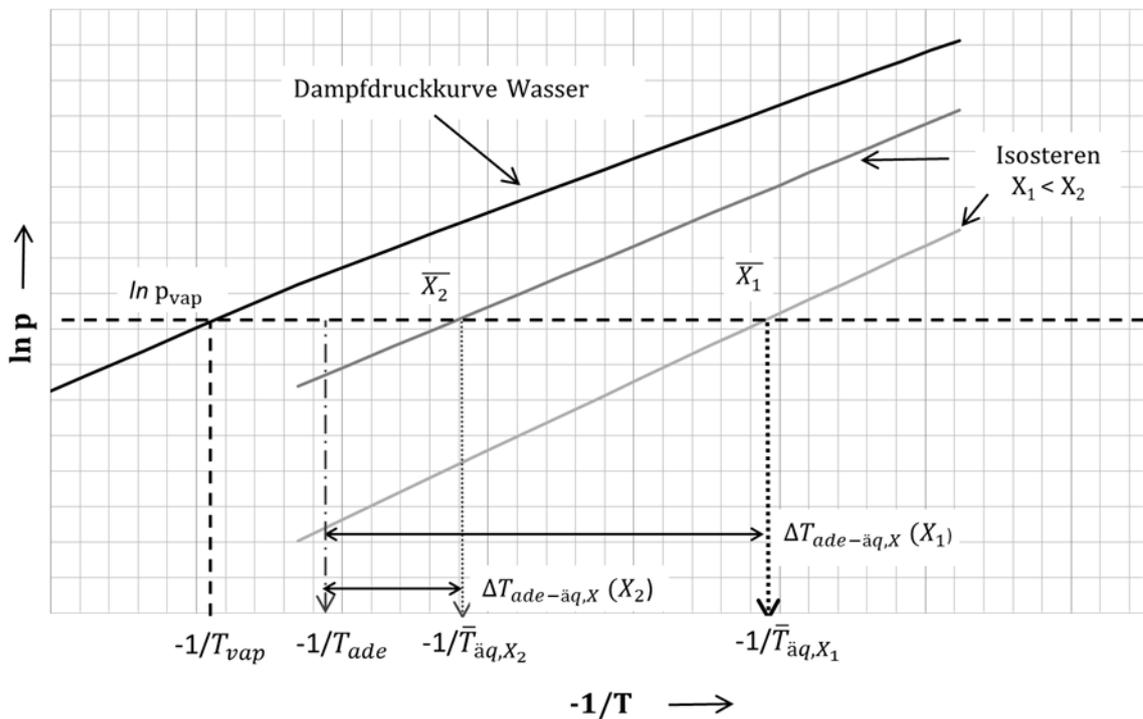


Abbildung 6.2: **Zur Berechnung des Temperaturäquivalents:** Ausgehend von der mittleren Beladung des Adsorbens \bar{X} wird über den Schnittpunkt der Isostere mit dem Dampfdruck p_{vap} das Temperaturäquivalent $\bar{T}_{\text{äq},X_i}$ für den betrachteten Zustand bestimmt (1: geringe Beladung, 2: hohe Beladung). Für eine geringe Beladung (X_1) ergibt sich somit ein niedrigeres Temperaturäquivalent $\bar{T}_{\text{äq},p^*}$ als für eine hohe Beladung (X_2) und damit eine höhere treibende Temperaturdifferenz für den Adsorptionsvorgang, vgl. ① in *Abbildung 6.1* sowie Gl. (6.10).

$$\bar{T}_{\text{äq},X}(t) = T^*(\bar{X}(t), p_{vap}(t)) \quad (6.7)$$

Dieses Temperaturäquivalent wird lediglich für die Berechnung von treibenden Temperaturdifferenzen benutzt, siehe Gl. (6.10). Es ist nicht mit tatsächlich auftretenden Temperaturen zu verwechseln und nur im Zusammenhang mit dem Stofftransport zu verwenden.

Mit den Temperaturen (aus Simulation und Messung) sowie den berechneten Temperaturäquivalenten können nun Temperaturdifferenzen bestimmt werden. Unter der oben erläuterten Annahme, dass diese als lineare treibende Kräfte für den Wärme- und Stofftransport zur Verfügung stehen, können diese dann verglichen werden. Die treibenden Temperaturdifferenzen für den Wärmetransport werden

- zwischen Fluid und Rohr als $\Delta T_{wtf-rohr}$, ③ in Abbildung 6.1, sowie
- zwischen Rohr und Lamelle als $\Delta T_{rohr-lam}$, ② in Abbildung 6.1,
- definiert. Die treibenden Temperaturdifferenzen für den Stofftransport werden
- zwischen dem Adsorbens und seinem Temperaturäquivalent auf der Lamelle als $\Delta T_{ade-\ddot{a}q,X}$, ① in Abbildung 6.1.,

definiert.

$$\Delta T_{wtf-rohr}(t) = \bar{T}_{rohr}(t) - \bar{T}_{wtf}(t) \quad (6.8)$$

$$\Delta T_{rohr-lam}(t) = \bar{T}_{lam}(t) - \bar{T}_{rohr}(t) \quad (6.9)$$

$$\Delta T_{ade-\ddot{a}q,X}(t) = \bar{T}_{\ddot{a}q,X}(t) - \bar{T}_{ade}(t) \quad (6.10)$$

Mit diesem Ansatz für die äquivalente Temperaturdifferenz für den Stofftransport können nun Stoff- und Wärmetransport direkt in ihrer Größenordnung verglichen werden.

In *Abbildung 6.4* sind die zeitlichen Verläufe dieser Temperaturdifferenzen beispielhaft dargestellt.

Damit steht nun ein Ansatz zur Verfügung, bei dem die treibenden Kräfte für den Stoff- und Wärmetransport einheitlich über Temperaturdifferenzen beschrieben werden können. Somit können Wärme- und Stofftransport innerhalb eines Adsorptionswärmeübertragers für eine bestimmte Variante (z. B. Geometrie, Trockenmasse, Betriebsbedingungen) miteinander verglichen werden. Sollen allerdings Varianten betrachtet werden, bei denen sich die übertragenen Wärme- und Stoffströme ändern, so müssen die hierbei auftretenden Widerstände zeitlich aufgelöst betrachtet werden.

6.1.2 Wärme- und Stofftransportwiderstände

Mit Hilfe der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Temperaturdifferenzen können aus den Wärmeströmen die (örtlich gemittelten) Transportwiderstände bestimmt werden. Zu Gunsten einer besseren Lesbarkeit wird in den folgenden Gleichungen deren Kehrwert, der kA -Wert berechnet, welcher üblicherweise für die Beschreibung von Wärmedurchgängen verwendet wird:

$$\bar{kA}_{wtf-rohr}(t) = \frac{\bar{Q}_{rohr}(t)}{\Delta T_{wtf-rohr}(t)} \quad (6.11)$$

$$\bar{kA}_{rohr-lam}(t) = \frac{\bar{Q}_{lam}(t)}{\Delta T_{rohr-lam}(t)} \quad (6.12)$$

$$\bar{kA}_{ade-\ddot{a}q,X}(t) = \frac{\bar{Q}_{ads}(t)}{\Delta T_{ade-\ddot{a}q,X}(t)} \quad (6.13)$$

Dabei ist \bar{Q}_{rohr} der vom Rohr zum Wärmeträgerfluid und \bar{Q}_{lam} der von der Lamelle zum Rohr übertragene Wärmestrom. \bar{Q}_{ads} stellt den aufgrund der Adsorption frei werdenden Wärmestrom dar.

Der zeitliche Verlauf der örtlich gemittelten Übergangswiderstände \bar{kA} ist in *Abbildung 6.3* dargestellt.

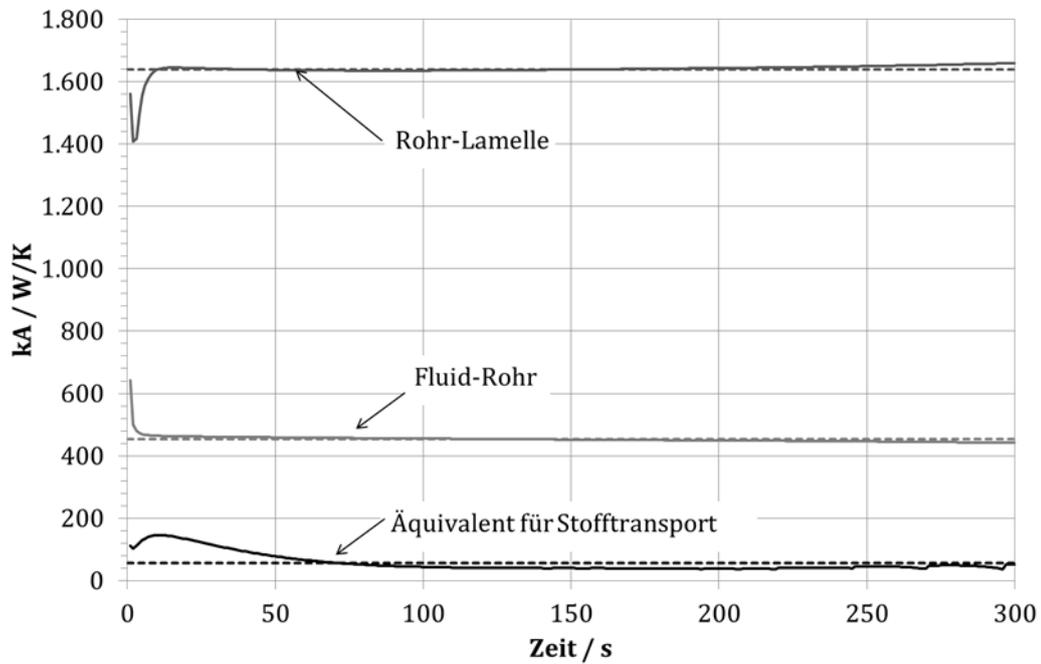


Abbildung 6.3: Zeitlicher Verlauf der örtlich gemittelten kA -Werte (durchgezogene Linien) und deren Mittelwert (gestrichelte Linien) für LPJ bei 35 °C mit Vorbeladung.

Die Übergangskoeffizienten sind insbesondere zu Beginn der Adsorption nicht konstant. Es wird vermutet, dass dies auf das stark instationäre Verhalten und auf nicht exakt ausgeglichene Energiebilanzen zurückzuführen ist. Über eine Mittelwertbildung kann als erste Abschätzung dennoch ein für die einzelnen Übergänge charakteristischer kA -Wert gebildet werden. Dazu werden die kA -Werte im Folgenden zeitlich über die Messdauer gemittelt:

$$\bar{kA}_{wtf-rohr,gew.} = \frac{\int_{t=0}^{t_{ende}} \bar{kA}_{wtf-rohr}(t) \cdot dt}{\int_{t=0}^{t_{ende}} dt} \quad (6.14)$$

$$\bar{kA}_{rohr-lam,gew.} = \frac{\int_{t=0}^{t_{ende}} \bar{kA}_{rohr-lam}(t) \cdot dt}{\int_{t=0}^{t_{ende}} dt} \quad (6.15)$$

$$\bar{kA}_{ade-\ddot{a}q,mittel} = \frac{\int_{t=0}^{t_{ende}} \bar{kA}_{ade-\ddot{a}q,x}(t) \cdot dt}{\int_{t=0}^{t_{ende}} dt} \quad (6.16)$$

Der Kehrwert der Transportkoeffizienten entspricht dem Widerstand des jeweiligen Transportprozesses. Für den Vergleich unterschiedlicher Varianten eines

Adsorptionswärmeübertragers ist insbesondere der Gesamtwiderstand aller Transportprozesse von Interesse:

$$\frac{1}{\overline{kA}_{ges}} = \frac{1}{\overline{kA}_{\ddot{a}q,mittel}} + \frac{1}{\overline{kA}_{wtf-Rohr,mittel}} + \frac{1}{\overline{kA}_{rohr-lam,mittel}} \quad (6.17)$$

Im Folgenden werden diese Widerstände in den in dieser Arbeit untersuchten Adsorptionswärmeübertragern bestimmt, und ihr Einfluss wird analysiert.

6.2 Anwendung der Methode auf die modellbasierte Auswertung der Experimente

Die detaillierte Beschreibung des Wärme- und Stofftransports im Simulationsmodell stellt die Temperaturen innerhalb des Adsorptionswärmeübertragers zur Verfügung, die messtechnisch nicht zugänglich sind. Mit Hilfe einer modellbasierten Auswertung von Experimenten ist es damit möglich, den Einfluss der unterschiedlichen Transportvorgänge innerhalb des Adsorptionswärmeübertragers auf dessen Adsorptionsverhalten zu vergleichen. Diese Vorgänge sind:

- Stofftransport vom Dampfraum ins Adsorbens
- Wärmetransport von der Lamelle ins Rohr
- Wärmetransport vom Rohr ans Fluid

Dieses Unterkapitel wendet die in *Kapitel 6.1* vorgestellte Methode zur modellbasierten Auswertung des Adsorptionsverhaltens von Adsorptionswärmeübertragern beispielhaft für die beiden Prüflinge AdWÜT 1 und AdWÜT 2 an.

Abbildung 6.4 zeigt den zeitlichen Verlauf der nach Gl. (6.8) bis (6.10) berechneten Temperaturdifferenzen für die Experimente bei einer Temperatur des Wärmeträgerfluids von 35 °C mit definierter Vorbeladung (DD-2 und DD-6, siehe *Tabelle 4.2*). Die Auswahl der Experimente erfolgte vor dem Hintergrund, dass für diese die geringsten Abweichungen zwischen Simulation und Experiment auftreten, siehe *Kapitel 5.4*. Es ist zu erkennen, dass die treibende Kraft für den Stofftransport über den gesamten Zeitraum des Adsorptionsvorgangs hinweg den Prozess bestimmt. Für die Abfuhr der Adsorptionswärme ist die Temperaturdifferenz zwischen Rohr und Lamelle bestimmender als diejenige zwischen Wärmeträgerfluid und Rohrwand. Erwartungsgemäß werden die treibenden Temperaturdifferenzen nach Abschluss des Adsorptionsvorgangs null: Für den Adsorptionsvorgang ist keine Triebkraft mehr vorhanden.

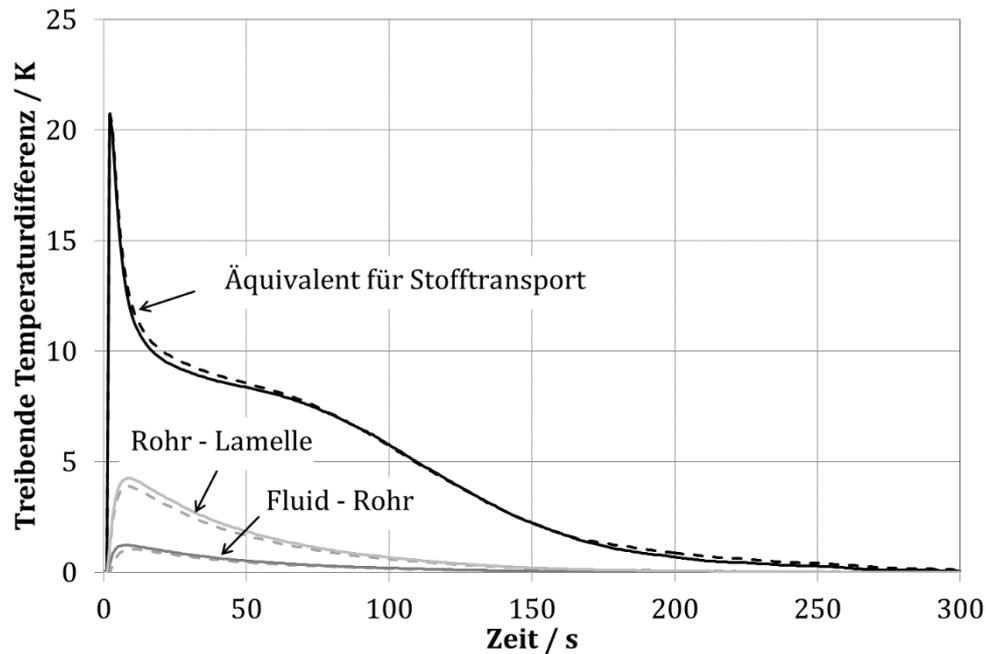


Abbildung 6.4: Zeitlicher Verlauf der treibenden Temperaturdifferenz für LPJ bei 35 °C mit Vorbelastung für AdWÜT 1 (durchgezogene Linie) und AdWÜT 2 (gestrichelte Linie).

Tabelle 6.1 stellt die gemittelten Bewertungsgrößen für die beiden experimentell untersuchten Adsorptionswärmeübertrager beispielhaft für die Experimente DD-2 und DD-6 zusammen.

Tabelle 6.1: Bewertungsgrößen nach modellbasierter Datenauswertung für die Messungen bei 35 °C mit Vorbelastung für AdWÜT 1 und AdWÜT 2.

	$\bar{k}A_{wtf-rohr,gew.}$	$\bar{k}A_{rohr-lam,gew.}$	$\bar{k}A_{aq,p^*-sat,gew.}$	
AdWÜT 1	1653	451	59	W/K
AdWÜT 2	1654	435	53	W/K
	$1/\bar{k}A_{wtf-rohr,gew.}$	$1/\bar{k}A_{rohr-lam,gew.}$	$1/\bar{k}A_{aq,p^*-sat,gew.}$	
AdWÜT 1	$0,6 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$17,1 \cdot 10^{-3}$	K/W
AdWÜT 2	$0,6 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$18,6 \cdot 10^{-3}$	K/W
	kA_{ges}		$\frac{1}{kA_{ges}}$	
AdWÜT 1	50,4	W/K	$19,8 \cdot 10^{-3}$	K/W
AdWÜT 2	46,5	W/K	$21,5 \cdot 10^{-3}$	K/W

Es ist deutlich zu erkennen, dass die beiden untersuchten Wärmeübertrager sich in ihrer Charakteristik nicht unterscheiden: Für beide liegt die Hauptlimitierung im Stoff- und nicht im Wärmetransport. Der Unterschied in der flächenspezifischen Adsorbensmenge von 7 g/m² scheint zu gering zu sein, um sich hier auszuwirken. Dies erscheint plausibel, da es rechnerisch einer Änderung der mittleren Schichtdicke um nur 3 µm (von 30 µm auf 33 µm) entspricht.

Fazit. Aus dieser Analyse der treibenden Temperaturdifferenzen folgt, dass sich die beiden mit Hilfe einer simulationsgestützten Versuchsauswertung charakterisierten Adsorptionswärmeübertrager AdWÜT 1 und AdWÜT 2 nur marginal unterscheiden. In beiden Fällen stellt der Stofftransport den bestimmenden Widerstand dar.

6.3 Parameterstudie: Einfluss von konstruktiven Eigenschaften und Prozessbedingungen auf die Transportwiderstände

Im Folgenden wird das Adsorptionsverhalten bei 35 °C mit Vorbeladung bewertet. Dazu werden die Eingangsgrößen konstant gehalten. Anders als im vorhergehenden Abschnitt werden hier keine konkreten Experimente betrachtet, sondern eine Parametervariation im Simulationsmodell durchgeführt. Das bedeutet, dass in der Simulation eine konstante Eintrittstemperatur ($T_{\text{wtf, ein}} = 35 \text{ °C}$), ein konstanter Volumenstrom ($\dot{V}_{\text{wtf}} = 10 \text{ l/min}$) und ein fest definierter Drucksprung LPJ (von 1,1 nach 12 mbar) berücksichtigt werden, während diese Werte in der Messung leicht variieren. Im Folgenden wird zunächst der Standardfall näher betrachtet, bevor die Auswirkungen von einigen konstruktiven Eigenschaften und Prozessbedingungen auf das Adsorptionsverhalten und die Transportwiderstände diskutiert werden.

Vergleichsbasis: Adsorptionsverhalten von AdWÜT 1 in der numerischen Simulation

In *Abbildung 6.5* sind die über die Zeit gemittelten Transportwiderstände für eine Adsorption bei 35 °C dargestellt. Der Stofftransport bestimmt mit etwa 85 % den Gesamtwiderstand. Die Wärmetransportwiderstände haben einen deutlich geringeren Anteil am Gesamtwiderstand (Lamelle – Rohr: 10 %, Rohr – Fluid: 5 %).

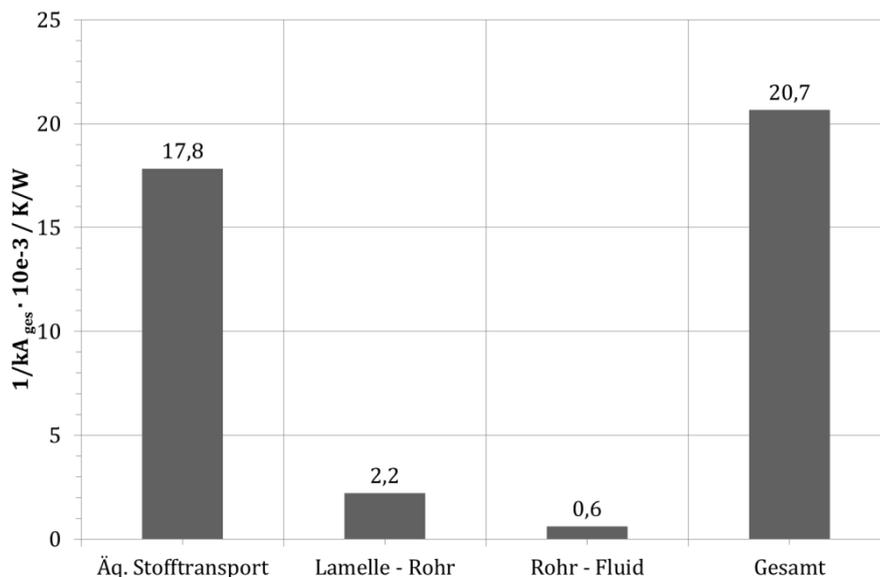


Abbildung 6.5: Transportwiderstand der unterschiedlichen Transportprozesse bei Adsorption durch LPJ bei 35 °C.

Variation von konstruktiven Eigenschaften und Prozessbedingungen in der numerischen Simulation

Mit der Betrachtung von Transportwiderständen können – anders als beim ausschließlichen Vergleich der Temperaturdifferenzen – die den Prozess bestimmenden Widerstände auch für unterschiedliche Prüflinge und Versuchsbedingungen identifiziert werden. Dazu werden im Folgenden Eigenschaften des Adsorptionswärmeübertragers (hier: Lamellenstärke und LDF-Parameter) sowie Prozessbedingungen (hier: Volumenstrom des Wärmeträgerfluids) variiert, siehe *Tabelle 6.2*. Eine Variation der Adsorptionstemperatur wird nicht betrachtet, da das verwendete Simulationsmodell diese Änderungen nicht realistisch abbildet, siehe *Kapitel 5.4*.

Tabelle 6.2: Betrachtete Einflussgrößen für die Verteilung der Widerstände. Der Basiswert für die vorgenommene Variation ist fett markiert.

Eigenschaft	Bereich
Lamellenstärke	0,1 mm, 0,2 mm , 0,3 mm
Zeitkonstante $1/k_{LDF}$	0,16 s ⁻¹ , 0,10 s ⁻¹ , 0,05 s ⁻¹ , 0,026 s⁻¹
Volumenstrom	2,5 l/min, 5 l/min, 10 l/min , 12,3 l/min

In den folgenden Abschnitten wird der Einfluss dieser Größen auf das Adsorptionsverhalten zunächst am zeitlichen Verlauf der Wasseraufnahme sowie der Wärmeumsatz während der Anstiegszeit t_{80-15} für die jeweils variierten Parameter diskutiert. Dann erfolgt die Auswertung über die in *Kapitel 6.1.1* definierten Widerstände: Hier wird zunächst der Gesamtwiderstand bestimmt. Wie stark welcher Transportprozess die Adsorption limitiert, wird über die prozentuale Verteilung des Gesamtwiderstands auf die Einzelwiderstände dargestellt.

Auslegungsgröße „Lamellenstärke“. Als ein Freiheitsgrad bei der Adsorberentwicklung steht die Lamellenstärke zur Verfügung. Sie beeinflusst hauptsächlich den Wärmetransport innerhalb der Lamelle sowie von der Lamelle aufs Rohr. Der Einfluss auf die Dynamik des Adsorptionsvorgangs ist aufgrund der Stofftransportlimitierung hier jedoch gering. Die Wasseraufnahme und die mittlere Leistung unterscheiden sich kaum, siehe *Abbildung 6.6*.

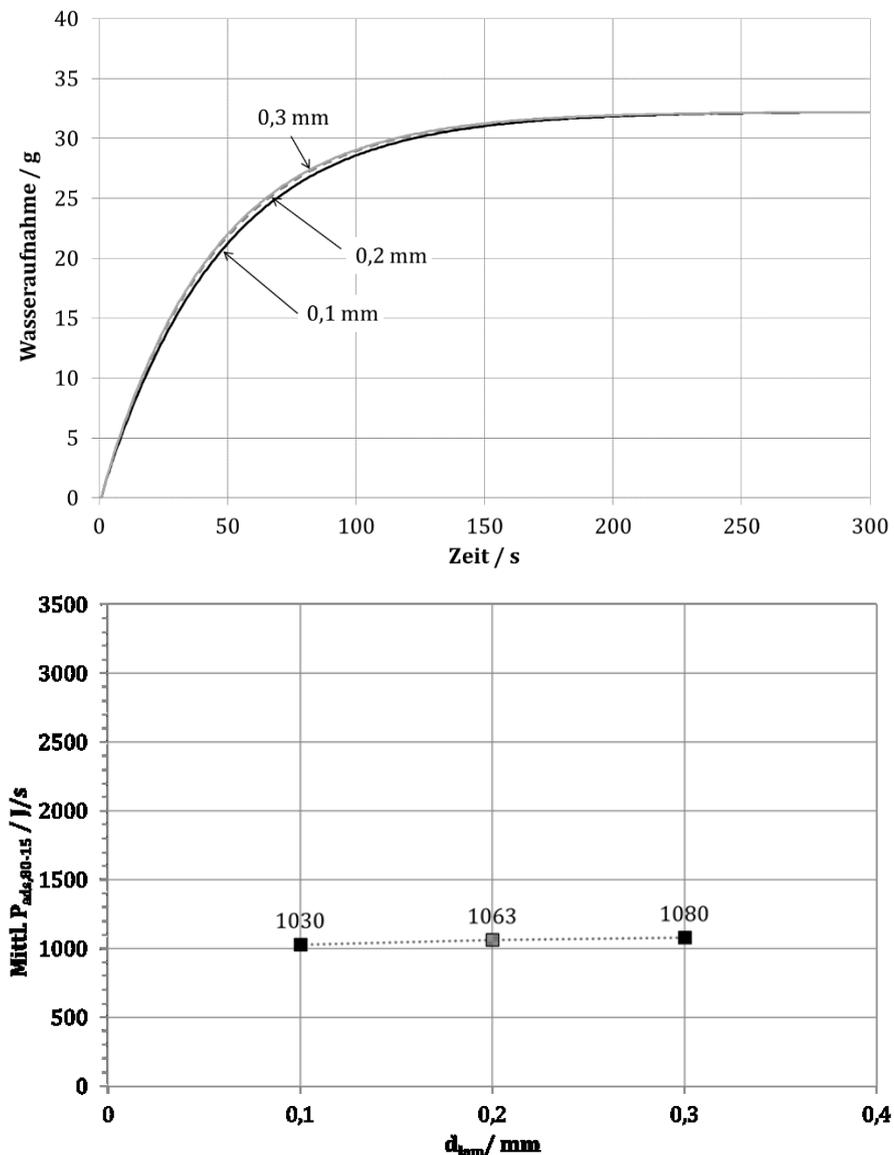


Abbildung 6.6: Einfluss der Lamellenstärke auf den zeitlichen Verlauf der Wasseraufnahme (oben) sowie den Wärmeumsatz während der Anstiegszeit t_{80-15} (unten) bei 35 °C. Der Basisfall ist grau gekennzeichnet.

Der Gesamtwiderstand sinkt, wie zu erwarten, mit steigender Lamellenstärke. Allerdings ist zu beachten, dass damit auch die thermisch nicht aktive Masse im Adsorptionswärmeübertrager steigt, was sich negativ auf die Effizienz im zyklischen Betrieb auswirkt. Durch die Steigerung der thermischen Masse verschiebt sich aber auch der Temperaturpeak hin zu niedrigeren Temperaturen, was wiederum einem günstigeren Gleichgewichtszustand entspricht: Das Adsorbens kann dabei mehr Wasser aufnehmen. Dementsprechend zeigt *Abbildung 6.7* einen mit der Lamellenstärke sinkenden, auf die Wasseraufnahme bezogenen Gesamttransportwiderstand.

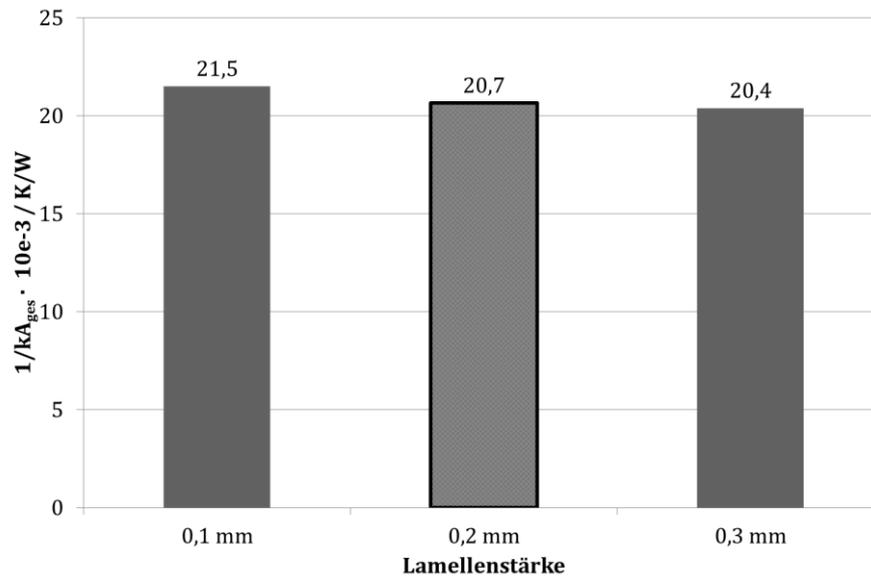


Abbildung 6.7: Einfluss der Lamellenstärke auf den Gesamttransportwiderstand bei Adsorption durch LPJ bei 35 °C. Schwarzer Rahmen: Basisfall.

Abbildung 6.8 zeigt, dass der prozentuale Anteil des Stofftransports steigt, was sich aus dessen sinkender treibender Temperaturdifferenz nicht direkt ableiten lässt. Die Relevanz der einzelnen Widerstände verschiebt sich jedoch für die betrachtete Variation der Lamellenstärke nicht. Für eine Verbesserung des Adsorptionswärmeübertragers eignet sich daher diese Maßnahme eher nicht.

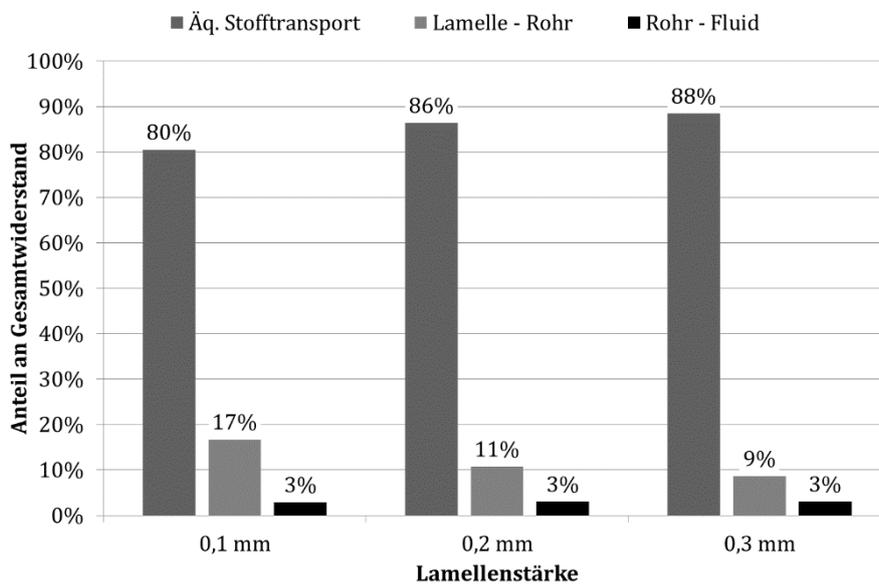


Abbildung 6.8: Einfluss der Lamellenstärke auf die Verteilung der einzelnen Widerstände bei Adsorption durch LPJ bei 35 °C.

Auslegungsgröße „ k_{LDF} “. Da der Stofftransport bei den hier betrachteten Adsorptionswärmeübertragern deren Adsorptionsverhalten bestimmt (siehe *Abbildung 6.5*), hat eine Variation des Parameters k_{LDF} , der die Dynamik des Stofftransports beschreibt, einen großen Einfluss auf den Gesamtwiderstand. In der hier vorgenommenen Variation (0,026 1/s bis 0,16 1/s) wird die Trockenmasse des Adsorbens konstant gehalten, so dass dies einer Steigerung des effektiven Diffusionskoeffizienten von $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ auf $6 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, nicht aber einer Schichtdickenänderung in Gl. (2.40) entspricht. Die Wasseraufnahme läuft mit steigendem Diffusionskoeffizienten deutlich schneller ab, und der Wärmeumsatz wird während der Anstiegszeit von 15 % auf 80 % Beladung verdreifacht, siehe *Abbildung 6.9*.

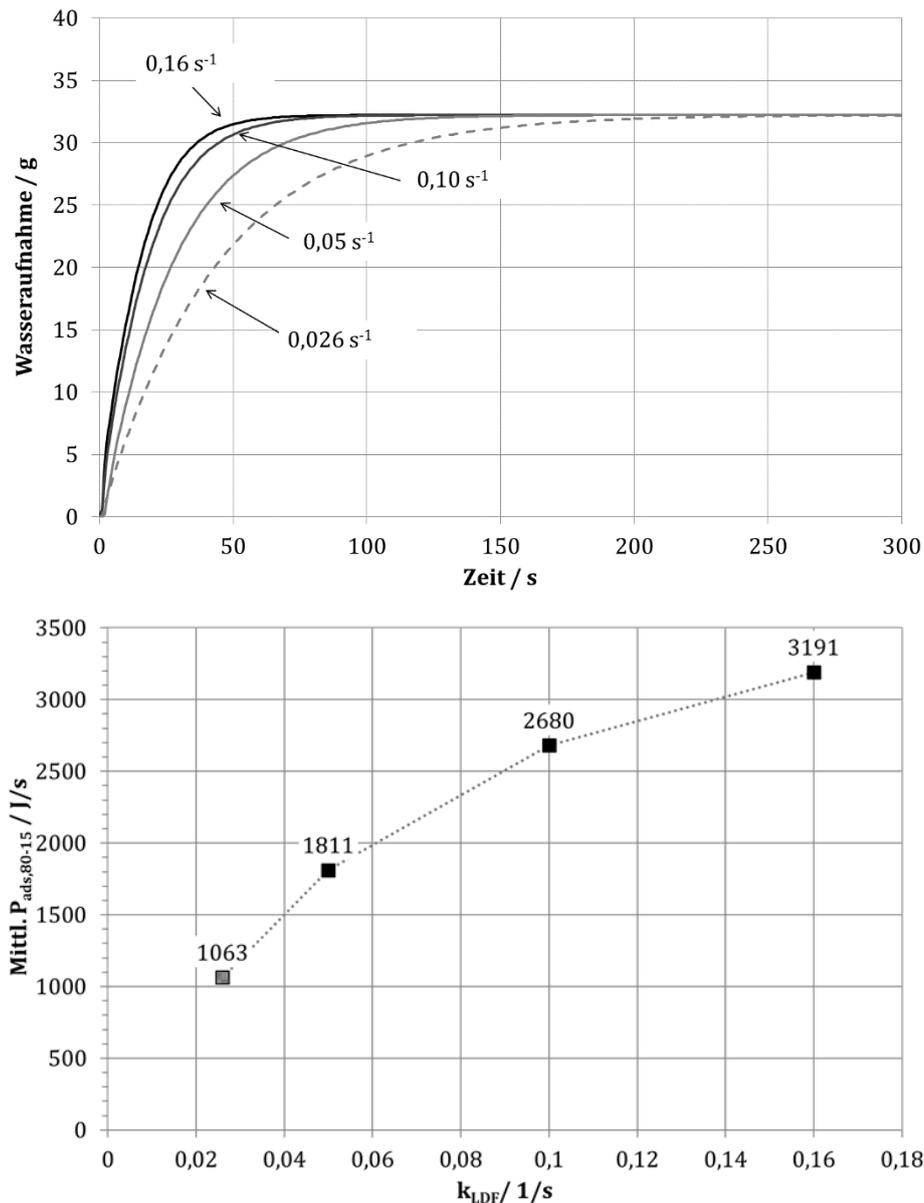


Abbildung 6.9: Einfluss des LFD-Parameters auf den zeitlichen Verlauf der Wasseraufnahme (oben) sowie den Wärmeumsatz während der Anstiegszeit t_{80-15} (unten) bei 35 °C. Der Basisfall ist grau gekennzeichnet.

Abbildung 6.10 zeigt eine deutliche Zunahme des Gesamttransportwiderstands mit fallendem k_{LDF} . Eine geringere Zeitkonstante verringert den Stofftransportwiderstand deutlich. Im variierten

Bereich ist damit eine Leistungssteigerung um den Faktor 3 möglich. Eine Vergrößerung von k_{LDF} kann technologisch beispielsweise durch eine Oberflächenvergrößerung der Lamellen erreicht werden. So kann dieselbe Menge an Adsorbens mit einer geringeren Schichtdicke aufgebracht werden, was zu einer deutlichen Steigerung von k_{LDF} führt, da die Schichtdicke hier quadratisch eingeht, vergleiche Gl. (2.40).

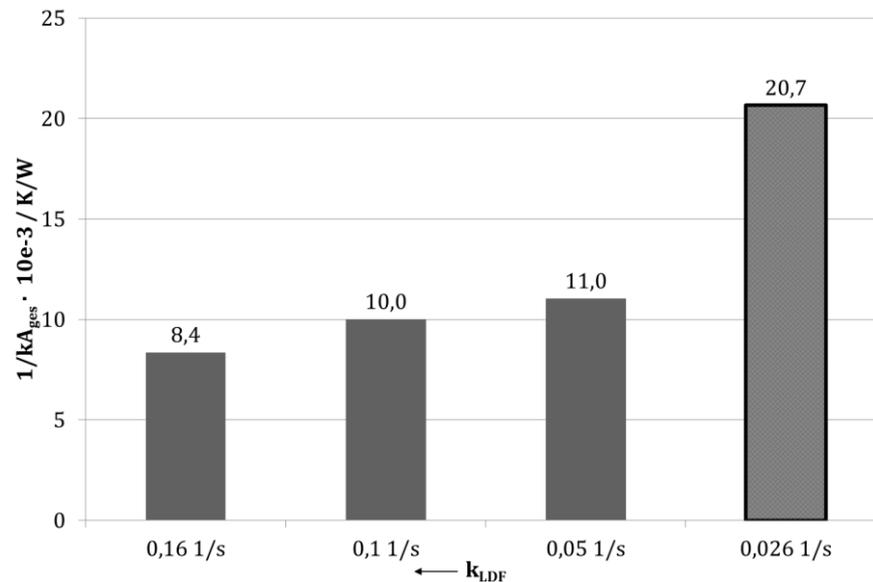


Abbildung 6.10: Einfluss des LDF-Parameters auf den Gesamttransportwiderstand bei Adsorption durch LPJ bei 35 °C. Schwarzer Rahmen: Basisfall. Hinweis: Die x-Achse ist von kleinen zu großen Zeitkonstanten und entsprechend von großen zu kleinen Werten für k_{LDF} skaliert.

Betrachtet man die prozentuale Verteilung der Teilwiderstände (siehe *Abbildung 6.11*), so steigt der Anteil des Wärmetransportwiderstands bei einer k_{LDF} -Vergrößerung von 0,026 1/s auf 0,16 1/s von 11 % auf 31 % des Gesamtwiderstands an. Der Wärmeabtransport ins Fluid gewinnt nun nicht an Bedeutung. Daraus lässt sich ableiten, dass die Konstruktion des Wärmeübertragers für weitere Entwicklungsmaßnahmen erst relevant wird, wenn der Stofftransport über den hier betrachteten Bereich hinaus verbessert wird.

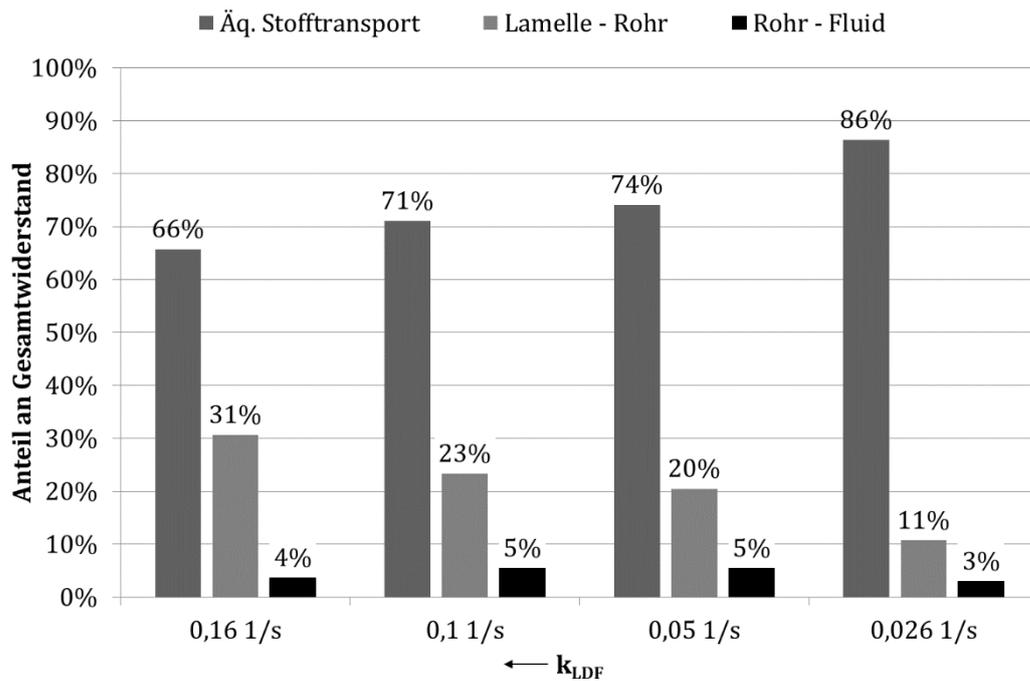


Abbildung 6.11: Einfluss des LDF-Parameters auf die Verteilung der einzelnen Widerstände bei einem LPJ bei 35 °C. Hinweis: Die x-Achse ist von kleinen zu großen Zeitkonstanten und entsprechend von großen zu kleinen Werten für k_{LDF} skaliert.

Prozessgröße „Volumenstrom“. Mit steigendem Volumenstrom des Wärmeträgerfluids wird der Adsorptionsprozess schneller, siehe *Abbildung 6.12*.

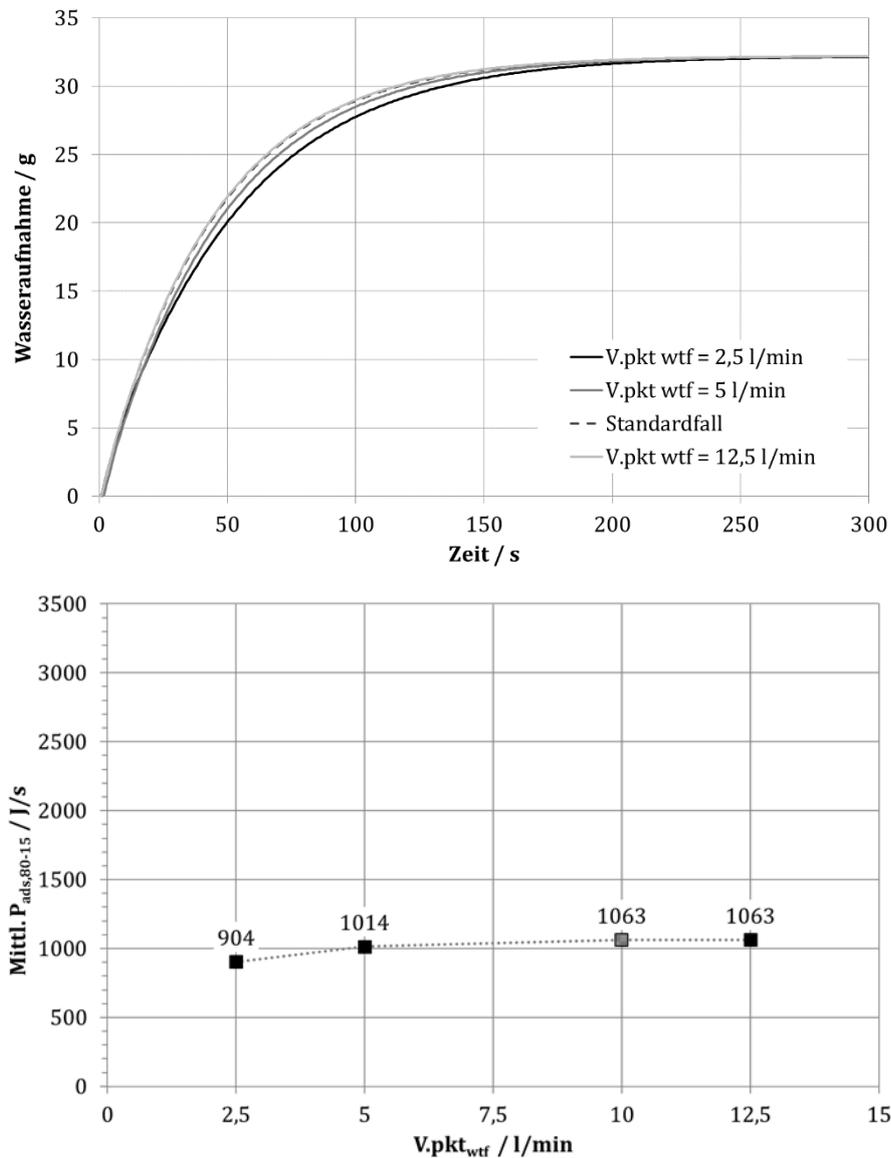


Abbildung 6.12: Einfluss des Fluidvolumenstroms auf den zeitlichen Verlauf der Wasseraufnahme (oben) sowie den Wärmeumsatz während der Anstiegszeit t_{80-15} (unten) bei 35 °C. Der Basisfall ist grau gekennzeichnet.

Der Gesamtwiderstand ist nahezu unabhängig vom Volumenstrom des Wärmeträgerfluids. Erst ab einer Reduktion von 12,5 l/min auf 2,5 l/min wird ein leichter Einfluss sichtbar, siehe *Abbildung 6.13*.

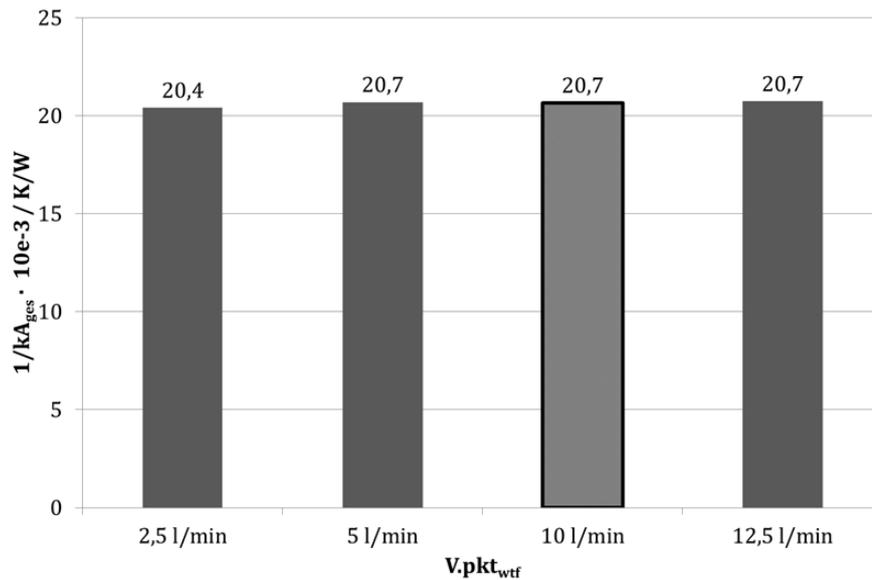


Abbildung 6.13: Einfluss des Wärmeträgerfluidvolumenstroms auf den Gesamttransportwiderstand (bei Adsorption durch LPJ bei 35 °C). Schwarzer Rahmen: Basisfall.

Eine Reduktion des Volumenstroms von 12,5 l/min auf 10 l/min wirkt sich auf die Verteilung der Transportwiderstände nur minimal aus. Auch bei einer weiteren Halbierung auf 5 l/min steigt der Anteil des Widerstands für den Wärmeabtransport ins Wärmeträgerfluid nur auf 5 % an und bleibt damit immer noch deutlich unter denen für den Stofftransport (84 %) sowie den Wärmetransport über die Lamelle und in die Rohrwand (11 %). Erst ab einer Reduktion auf 2,5 l/min, was einem Viertel des Nennvolumenstroms entspricht, erreicht der Widerstand die Größenordnung des Wärmetransportwiderstands zwischen Lamelle und Rohr. Der Widerstand für den Stofftransport bleibt auch hier der bestimmende, siehe *Abbildung 6.14*.

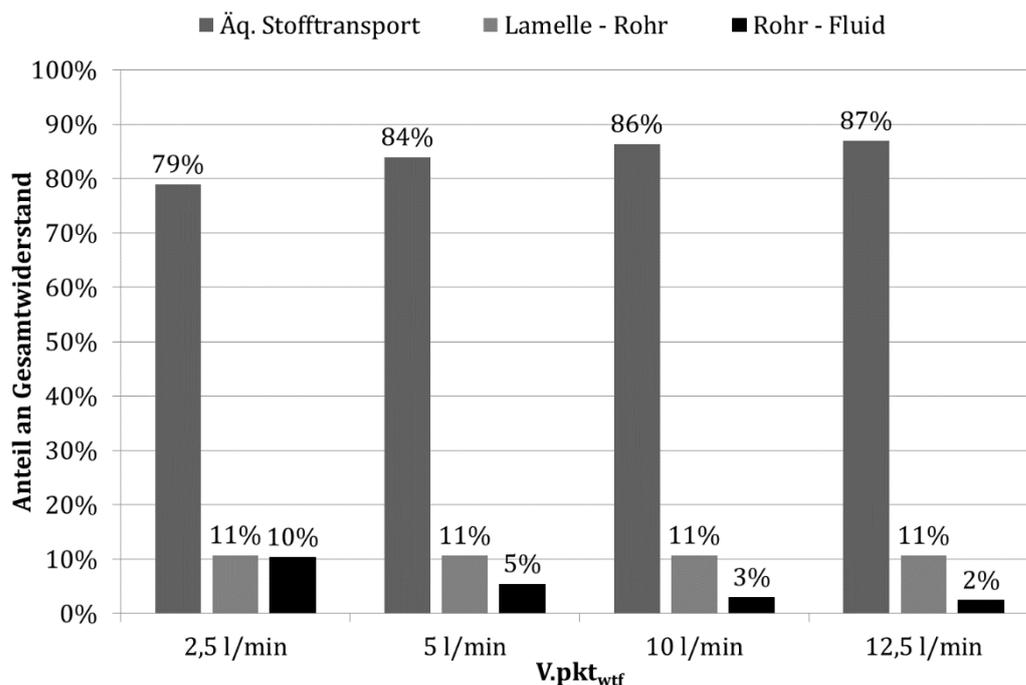


Abbildung 6.14: Einfluss des Wärmeträgerfluidvolumenstroms auf die Verteilung der einzelnen Widerstände bei Adsorption durch LPJ bei 35 °C.

Fazit. Die Anwendung der Methode zur modellbasierten Charakterisierung von Adsorptionswärmeübertragern kann auf die Simulation angewendet werden, um den Einfluss von konstruktiver Gestaltung und Prozessbedingungen vergleichend analysieren zu können. Insbesondere die Betrachtung der prozentualen Anteile der einzelnen Widerstände am Gesamtwiderstand zeigt, welche Maßnahme für eine Weiterentwicklung des Wärmeübertragers am aussichtsreichsten ist.

6.4 Fazit: Identifikation der Transportwiderstände

Die in diesem Kapitel vorgestellte Analyse des Adsorptionsverhaltens auf Basis von Temperaturäquivalenten kann für die Entwicklung von Adsorptionswärmeübertragern genutzt werden:

- Die Anwendung der modellbasierten Bewertungsmethode eignet sich, um auf Basis von Messungen die Widerstände zu identifizieren, die den Adsorptionsprozess bestimmen (und limitieren). Hier konnten für AdWÜT 1 und AdWÜT 2 beispielhaft die Transportwiderstände innerhalb der Vertrauensbereiche für Messung und Modellierung quantifiziert werden. Da weder in den Versuchsbedingungen noch im Modell spezifische Bedingungen für den Aufbau des Adsorptionswärmeübertragers oder das Stoffpaar berücksichtigt werden, ist die Methode auch auf andere aufkristallisierte Adsorptionswärmeübertrager übertragbar. Es ist allerdings kritisch zu prüfen, ob die getroffenen Vereinfachungen weiterhin gelten und die relevanten Widerstände im Modell abgebildet werden. So kann beispielsweise bei enger ausgeführten Trägerstrukturen als den hier abgebildeten Lamellen mit 1,6 mm Abstand ein zusätzlicher Widerstand für den Dampftransport an die Adsorbensoberfläche auftreten, der dann auch mit in die Betrachtungen einfließen muss.
- Mit der hier vorgestellten modellbasierten Bewertungsmethode gelingt die Identifikation der den Adsorptionsprozess bestimmenden Widerstände. Hier wurde beispielhaft der Einfluss von konstruktionsbedingten Größen und Prozessbedingungen auf die Transportwiderstände am Beispiel eines Lamellenwärmetauschers und für das Stoffpaar SAPO-34 / Wasser ähnlich zu AdWÜT 1 bzw. AdWÜT 2 gezeigt.
- Bei den beiden untersuchten Adsorptionswärmeübertragern liegt der Hauptwiderstand im Stofftransport in der Adsorbenschicht. Damit sind Maßnahmen, die diesen Widerstand reduzieren, am aussichtsreichsten für eine Verbesserung des Adsorptionswärmeübertragers. Für die hier durchgeführte Variation des Parameters k_{LDF} , der die Dynamik des Stofftransports beschreibt, wird eine Leistungssteigerung um den Faktor drei erreicht, siehe *Abbildung 6.9*. Dies kann praktisch durch Änderungen im Schichtaufbau bei der Aufkristallisation (Steigerung des Diffusionskoeffizienten) oder durch Vergrößerung der äußeren Oberfläche des Wärmeübertragers (Verringerung der Schichtdicke) umgesetzt werden.
- Der Kontaktwiderstand zwischen Rohr und Lamelle stellt in der Analyse den nächstgrößeren Widerstand dar. Verbesserungen können hier erreicht werden, wenn Wärmeübertrager eingesetzt werden, die eine stoffschlüssige Anbindung der oberflächenvergrößernden an die fluidführende Struktur haben. Diese (meist gelöteten)

Verbindungen weisen einen deutlich geringeren Widerstand für den Wärmetransport auf als die rein mechanische Anbindung, wie sie in Lamellenwärmeübertragern vorherrscht.

- Der für die Experimente gewählte Volumenstrom von 10 l/min ist ausreichend, um die Adsorptionswärme abzutransportieren. Erst bei einer Reduktion auf ein Viertel dieses Werts erreicht der Transportwiderstand vom Rohr ins Wärmeträgerfluid die Größenordnung der übrigen Wärmetransportwiderstände. Für die praktische Anwendung heißt dies, dass elektrische Energie für Pumpen eingespart werden kann, was sich positiv auf den elektrischen Wirkungsgrad der Wärmepumpen/Kältemaschinen auswirkt.

7 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit untersucht das Adsorptionsverhalten von mit SAPO-34 beschichteten Lamellenwärmeübertragern sowie das Zusammenspiel von Sorptionsmaterial, Wärmeübertragercharakteristik und Prozessbedingungen. Dabei werden die prozessbestimmenden Transportwiderstände bestimmt.

7.1 Ergebnisse

Die Ergebnisdarstellung folgt den in *Kapitel 1.2* formulierten Thesen.

Unsicherheit

Die Unsicherheit wird in dieser Arbeit in zweierlei Hinsicht betrachtet: für den experimentellen Versuchsaufbau und für die Gleichgewichtsdaten.

Die Unsicherheit für die experimentelle Bestimmung der Wasseraufnahme wird auf Basis einer Analyse der wichtigsten Einflussparameter auf das Waagsignal bestimmt. Aus Messreihen an einem Wärmeübertrager ohne Sorptionsmaterial kann dabei eine Unsicherheit in der Bestimmung der aufgenommenen Wassermenge von ± 1 g identifiziert werden. Dies entspricht für die untersuchten Adsorptionswärmeübertrager einem prozentualen Fehler von ca. 3 %. Die Wiederholung von Messungen nach einem längeren Zeitraum zeigt eine gute Reproduzierbarkeit der während eines Adsorptionsvorgangs erreichten Wasseraufnahme (0,5 g). Allerdings wird – reproduzierbar für alle Wiederholungsmessungen – eine Verlangsamung der Dynamik des Adsorptionsprozesses beobachtet. Da sich die absolut erreichte Wasseraufnahme nicht ändert, wird die Ursache hierfür in einer Änderung der Wärmeübertragungseigenschaften (Kontaktwiderstand zwischen Lamelle und Rohr, Oxidschichten auf Rohrrinnenseite) vermutet. Dies kann mit den zur Verfügung stehenden Daten allerdings nicht nachgewiesen werden.

Für die Energiebilanz, die für die Bestimmung der Adsorptionsenthalpie verwendet wird, ist aufgrund einer Analyse der Unsicherheit des Messaufbaus eine Unsicherheit von 60 J zu berücksichtigen. Die Integration dieses Werts über die Messdauer eines typischen Adsorptionsvorgangs ergibt eine Unsicherheit von ca. 5 % der abgeführten Energiemenge.

Die Gleichgewichtsdaten – also die maximal mögliche Beladung bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen – werden an mehreren Stellen verwendet. Daher wird der Vertrauensbereich sowohl für ihre experimentelle Bestimmung als auch für die Gleichgewichtsbeschreibung diskutiert.

These: Das Sorptionsgleichgewicht kann in ausreichender Genauigkeit mit einer generalisierten charakteristischen Kurve beschrieben werden.

Für die Beschreibung des Sorptionsgleichgewichts des Stoffpaars SAPO-34 / Wasser wird eine generalisierte charakteristische Kurve nach *Núñez (2001)* verwendet. Diese überschätzt die Beladung für den Temperaturbereich der Desorption und beschreibt die Temperaturabhängigkeit

fehlerhaft. Dies führt dazu, dass das Modell mit den bei 35 °C bestimmten Parametern die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme bei 40 °C überschätzt und bei 30 °C unterschätzt. Daher sind keine Aussagen zum Adsorptionsverhalten bei unterschiedlichen Temperaturen auf Basis des Simulationsmodells z. B. zur numerischen Beschreibung ganzer Zyklen möglich. Damit ist die gewählte Beschreibung für das Sorptionsgleichgewicht (insbesondere mit der Parametrisierung von *Núñez (2001)*) nicht ausreichend genau.

Der Wunsch nach einer Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen von *Földner (2015)* zum Stofftransportkoeffizienten in der Adsorbenschicht rechtfertigt in dieser Arbeit die Verwendung dieser Gleichgewichtsbeschreibung dennoch. Allerdings sollte zukünftig bei Untersuchungen des Stoffpaars SAPO-34 der *SorTech AG* eine angepasste Parametrisierung der charakteristischen Kurve oder eine geeignetere Gleichgewichtsbeschreibung (z. B. auf Basis der statistischen Thermodynamik) verwendet werden.

These: Die konsumtive Aufkristallisation liefert sehr kompakte Schichten, die sich für den Einsatz in Adsorptionswärmeübertragern eignen.

Als Prüflinge werden zwei baugleiche Standard-Lamellenwärmeübertrager untersucht, die aus Kupferrohren für die Führung des Wärmeträgerfluids (Wasser) bestehen und auf denen Lamellen aus Aluminium als Oberflächenvergrößerung aufgebracht sind. Das Sorptionsmaterial ist direkt auf den Lamellen aufgewachsen. Die Adsorbenschicht weist eine sehr gute Ankopplung an die Oberfläche des Wärmeübertragers auf: Eine Mikroskopaufnahme zeigt den direkten stofflichen Kontakt zwischen Trägermaterial und Adsorbens (SAPO-34). Der Adsorptionsvorgang ist schnell abgeschlossen. Wegen des äußerst kompakten Schichtaufbaus bestimmt trotz der geringen Schichtdicke (im Mittel 30 – 40 µm) der Stofftransport im Adsorbens den Adsorptionsprozess.

Die Schichtdicke sollte also im Hinblick auf den Stofftransport eher geringer gewählt werden. Da eine Aussage zur optimalen Schichtdicke nur in Kombination mit der Untersuchung ganzer Adsorptionszyklen (Ad- und Desorption) aussagekräftig für die Entwicklung von Adsorptionswärmeübertragern, dies aber nicht Bestandteil dieser Arbeit ist, kann dazu keine quantitative Aussage getroffen werden.

These: Das Stofftransportverhalten der in dieser Arbeit untersuchten Sorbenschicht auf einem Wärmeübertrager entspricht dem von *Földner (2015)* für Laborproben beschriebenen Verhalten.

In dieser Arbeit wird der Stofftransport über ein lineares Triebkraftmodell beschrieben. Der Transportparameter k_{LDF} kann aus der Schichtdicke und einem effektiven Diffusionskoeffizienten heraus bestimmt werden. Wird der von *Földner (2015)* an Laborproben bestimmte Diffusionskoeffizient verwendet, so ergibt sich die beste Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation für die in dieser Arbeit charakterisierten Adsorptionswärmeübertrager. Zwischenzeitlich konnte der Diffusionskoeffizient am gleichen Material auch mit Hilfe von NMR-Messungen experimentell bestätigt werden (*Stallmach, 2016*).

These: Eine auf beliebige Adsorptionswärmeübertrager übertragbare Messmethode kann entwickelt werden, um den zeitlichen Verlauf der Adsorption reproduzierbar zu charakterisieren.

Die Adsorption wird durch einen Drucksprung in der Messkammer herbeigeführt (Methode des großen Drucksprungs, LPJ-Methode), der über die Öffnung eines Ventils zwischen der Messkammer und der Verdampfereinheit hervorgerufen wird. Für die Charakterisierung des zeitlichen Verlaufs der Adsorption – der sog. „Adsorptionskinetik“ – wird eine Messmethode entwickelt, die die Wasseraufnahme während der Adsorption aus der Gewichtszunahme des gesamten Adsorptionswärmeübertragers über eine Waage bestimmt. Dabei ermöglichen der quasi-isotherme Versuchsablauf und ein konstanter Volumenstrom des Wärmeträgerfluids während der Messung eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Dies wird anhand von Wiederholungsmessungen gezeigt. Auch liefert die experimentelle Untersuchung des Adsorptionsverhaltens der beiden Adsorptionswärmeübertrager AdWÜT 1 und AdWÜT 2 ein sehr ähnliches dynamisches Verhalten, das den sich nur gering unterscheidenden Adsorbensmassen entspricht: Die charakteristischen Zeitkonstanten steigen gleichermaßen mit der Adsorptionstemperatur an.

Die Mess- und Auswertungsmethode ist nicht auf die hier untersuchten Adsorptionswärmeübertrager beschränkt: Sowohl die Wärmeübertragergeometrie als auch andere Adsorbenschichten oder Schüttungen können untersucht werden. Ebenso können andere Adsorbentien verwendet werden. Eine Untersuchung unterschiedlicher Adsorbensmassen auf einer Wärmeübertragergeometrie (Lamellen-Wärmeübertrager) wurde in dieser Arbeit erfolgreich durchgeführt.

Im Rahmen anderer, teilweise unveröffentlichter Arbeiten konnte das hier vorgeschlagene Vorgehen erfolgreich auf komplexe Geometrien (mit Oberflächenvergrößerungen durch Metallfasern, -schwämme oder -gestricke) und andere Adsorbentien (z. B. metallorganische Gerüstverbindungen) sowie Beschichtungsmethoden (*Bendix et al. 2016*) übertragen werden.

These: Die Trockenmasse des Adsorbens kann aus der Messung von Zustandsgrößen heraus mit einer Beschreibung der Sorptionsgleichgewichte bestimmt werden.

Die auf den Wärmeübertrager aufgebrachte Adsorbensmasse ist aufgrund der teilweisen Umwandlung des Trägermaterials im Sorptionsmaterial nur schwer bestimmbar (Unsicherheiten größer als 20 %). Daher werden die Trockenmassen für die beiden untersuchten Adsorptionswärmeübertrager zum Vergleich aus LPJ-Messungen ohne Vorbeladung unter Zuhilfenahme der Gleichgewichtsbeschreibung bestimmt. Daraus ergeben sich 130 g für AdWÜT 1 und 115 g für AdWÜT 2. Da diese Werte für unterschiedliche Adsorptionstemperaturen konsistent im Rahmen des Vertrauensbereichs der Messung bestimmt werden können, ist die Methode zur Bestimmung der Trockenmasse des Adsorbens grundsätzlich geeignet.

Nachteilig ist, dass für diese Bestimmung eine gute Kenntnis der Sorptionsgleichgewichte des verwendeten Stoffpaars nötig ist. Da bei den LPJ-Experimenten ein breiter Beladungsbereich überschritten wird, muss die Beschreibung der Gleichgewichtsdaten für einen breiten Bereich gelten, was insbesondere wegen des stark nicht-linearen Verhaltens des Stoffpaars SAPO-34 / Wasser nicht einfach zu erreichen ist.

These: Die Adsorptionseenthalpie kann in ausreichender Genauigkeit anhand der Messung mit Hilfe einer Energiebilanz über das Wärmeträgerfluid bestimmt werden.

Die aus einer Energiebilanz über das Wärmeträgerfluid bestimmte (globale) Adsorptionseenthalpie für das Stoffpaar SAPO-34 / Wasser von 3190 bis 3370 kJ/kg liegt im Bereich der verfügbaren Literaturwerte von 2500 bis 4400 kJ/kg (*Jänchen und Stach 2012; Keller 2012; Goldsworthy 2014*), jedoch deutlich über den Werten, die aus der verwendeten Gleichgewichtsbeschreibung abgeleitet wurden (2600 – 3000 kJ/kg). Die Parameteridentifikation der modellgestützten Auswertung der Messdaten ergibt eine Adsorptionseenthalpie von 3500 kJ/kg. Da weder aus den zur Verfügung stehenden Messdaten noch aus der Literatur eine konsistente Beschreibung der Beladungsabhängigkeit der Adsorptionseenthalpie für das Stoffpaar SAPO-34 / Wasser zur Verfügung steht, wird dieser Wert im Modell als konstant angenommen.

Diese vereinfachende Annahme schränkt die Aussagefähigkeit des Modells hier auf die Adsorptionstemperatur von 35 °C ein, die für die Bestimmung der Adsorptionseenthalpie gewählt wurde. Das Modell kann jedoch um eine Temperatur- und Beladungsabhängigkeit erweitert werden, was nicht im Fokus dieser Arbeit liegt.

These: Die treibenden Kräfte und limitierenden Transportwiderstände können aus einer Analyse der experimentellen Daten heraus mit Hilfe eines Simulationsmodells identifiziert und daraus Empfehlungen für die Verbesserung von Adsorptionswärmeübertragern abgeleitet werden.

Um die treibenden Kräfte für Stoff- und Wärmetransport vergleichen zu können, wird ein Temperaturäquivalent für den Stofftransport benutzt, das aus dem Zusammenhang zwischen Druck und Temperatur für einen Beladungszustand abgeleitet wird. Anhand einer Analyse der treibenden Temperaturdifferenzen (einschließlich deren Äquivalenten für den Stofftransport) werden schließlich die Widerstände identifiziert, die den Adsorptionsprozess bestimmen.

Im Simulationsmodell können die Prozesse innerhalb des Adsorptionswärmeübertragers durch die örtliche Auflösung detaillierter untersucht und in ihrer Größenordnung miteinander verglichen werden. Insbesondere sind hier Temperaturen und Wärmeströme – und damit auch Transportwiderstände – bestimmt worden, die einer rein experimentellen Analyse nicht zugänglich sind. Der Stofftransport in der Adsorbenschicht erweist sich hierbei mit einem Anteil von 68 % am Gesamttransportwiderstand als der bestimmende Parameter für das Adsorptionsverhalten des Wärmeübertragers. Der Wärmetransport über die Lamelle sowie von der Lamelle auf das Rohr liegt mit jeweils 14 % des Gesamtwiderstands in der gleichen Größenordnung, während der Abtransport von der Rohrwand ins Fluid mit 4 % den geringsten Einfluss hat.

So kann der Fokus einer zukünftigen Weiterentwicklung von Adsorptionswärmeübertragern gezielt auf die Verbesserung der Eigenschaften gelegt werden, die den Stofftransport beeinflussen.

7.2 Ausblick

Technische Weiterentwicklung. Die effektivste Maßnahme bei einer Weiterentwicklung der in dieser Arbeit untersuchten Adsorptionswärmeübertrager ist es, den Widerstand für den Stofftransport in der Sorptionschicht z. B. über einen erhöhten effektiven Diffusionskoeffizienten zu verringern. Dies sollte über einen gradierten Schichtaufbau geschehen, um zu vermeiden, dass die Ankopplung der Sorptionschicht an die Lamelle verschlechtert wird.

Als weitere Möglichkeit für die Verringerung des Stofftransportwiderstands kommt die Reduktion der Dicke der aufgetragenen Adsorbenschicht in Frage. Um das Massenverhältnis zwischen Wärmeübertrager und Sorptionsmaterial nicht zu verschlechtern, sollten hier Trägermaterialien mit großen Oberflächen verwendet werden. Vielversprechende Ergebnisse konnten mit einem auf Aluminium-Fasern basierenden Kompositmaterial erzielt werden (*Wittstadt et al. 2015*).

Außerdem ist aus technologischer Sicht zu berücksichtigen, dass eine dichte Schicht direkt auf der Oberfläche wichtig ist, um eine Korrosion des Aluminiums zu vermeiden.

Anwendung auf neue Adsorptionswärmeübertrager. Die modellbasierte Datenauswertung wird im Rahmen dieser Arbeit nicht auf unterschiedliche Wärmeüberbauarten oder andere Stoffpaarungen angewendet. Die Übertragbarkeit auf andere aufkristallisierte Adsorptionswärmeübertrager ist aber gegeben, weil weder die experimentelle Methode noch die numerische Modellierung auf ein bestimmtes Konzept oder eine bestimmte Gleichgewichtsbeschreibung festgelegt ist. Die modellbasierte Datenauswertung kann für die ingenieurmäßige Dimensionierung und die praktische Auslegung verwendet werden.

Da das für die Auswertung verwendete Simulationsmodell die Anpassung sowohl der Gleichgewichtsbeschreibung und Adsorptionseenthalpie als auch der übrigen Stoffdaten wie Dichte, Wärmeleitung und spezifische Wärmekapazität erlaubt, kann es auch auf neue Sorptionsmaterialien angewendet werden. Sind für das verwendete Stoffpaar ausreichend Materialdaten und Korrelationen verfügbar, so können diese problemlos in das Modell integriert werden.

Verbessertes Modell für die Gleichgewichtsbeschreibung und die Adsorptionseenthalpie. Die Gleichgewichtsbeschreibung nach *Dubin* in Form einer generalisierten charakteristischen Kurve führt in dieser Arbeit zu teilweise erheblichen Abweichungen zwischen Simulation und Experiment. Eine auf Messdaten des (von der *SorTech AG* hergestellten) SAPO-34 angepasste Parametrisierung der charakteristischen Kurve sollte hier bereits eine deutliche Verbesserung ergeben. Da die im *Dubin*-Ansatz geforderte Temperaturinvarianz der Isothermen für SAPO-34 / Wasser nicht ausreichend erfüllt ist, sollte die Verwendung anderer Modellansätze – z. B. die von *Keller (2012)* vorgeschlagenen – zu einer weiteren Verbesserung der Vorhersagefähigkeit des Simulationsmodells führen.

Die Modellierung von Adsorptionseenthalpie und Sorptionsgleichgewicht ist voneinander abhängig. Für das Stoffpaar SAPO-34 / Wasser sollte eine Gleichgewichtsbeschreibung entwickelt werden, in der auch die Beladungsabhängigkeit der Adsorptionseenthalpie abgebildet wird. Weitere Messkampagnen mit Fokus auf die Adsorptionseenthalpie sollten dabei eine verlässliche Datengrundlage für eine bessere Beschreibung liefern.

Verwendung der Transportwiderstände in Berechnungsmodellen zum zyklischen Betrieb von Wärmepumpe/Kältemaschine bzw. in Systemsimulationen. In dieser Arbeit wurde ausschließlich die Adsorption (mit der LPJ-Methode) bewertet. In einem nächsten Schritt sollten auch Desorptionsvorgänge mit dem modellbasierten Ansatz analysiert werden. Damit kann überprüft werden, ob sich die Empfehlungen, die hier aus der Untersuchung des Adsorptionsverhaltens abgeleitet wurden, auch in der Kombination von Ad- und Desorption im zyklischen Betrieb einer Wärmepumpe/Kältemaschine als vorteilhaft erweisen. Da die LPJ-Methode für die Untersuchung der Desorption nur eingeschränkt eingesetzt werden kann, ist eine LTJ-Messung vielversprechend.

Die mit der modellbasierten Datenauswertung bestimmten Bewertungsgrößen können in numerischen Modellen verwendet werden. Damit gelingt eine Verknüpfung von Labormessung und Systemsimulation, wodurch praxisrelevante Optimierungsvorschläge erarbeitet werden können. Diese Arbeit liefert die Grundlagen dafür. Eine theoretische Herleitung für die Methode zur Bestimmung der Transportwiderstände steht noch aus.

Das numerische Modell selbst beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Adsorptionenthalpie nicht gut. Damit ist dieses Modell kaum geeignet, um Adsorptionswärmeübertrager in thermischen Zyklen zu simulieren. Schon bei Adsorptionstemperaturen zwischen 30 °C und 40 °C sind die Modellabweichungen so groß, dass die Fehler über einen kompletten Adsorptionszyklus zwischen 30 °C und 90 °C hinweg zu groß werden, um mit der Simulation verlässliche Aussagen zu machen. Sollen aus der modellbasierten Datenauswertung nicht nur Bewertungsgrößen (für andere Berechnungen und Modelle) abgeleitet, sondern ein allgemeingültiges Modell bereitgestellt werden, so müsste das Rechenmodell entsprechend erweitert werden.

A Anhang

A.1 Details zu den verwendeten Sensoren

Table 7.1 stellt die verwendeten Sensoren vor. Da die Temperatursensoren inklusive der gesamten Messkette kalibriert wurden, muss hier kein zusätzlicher systematischer Fehler durch die Messwerterfassung berücksichtigt werden. Bei den über das ICP-Modul erfassten Messgrößen ist der Fehler von 0,1 % des eingestellten Messbereichs bereits berücksichtigt.

Table 7.1: Übersicht der verwendeten Sensoren, deren Messbereich und Genauigkeit.

Messgröße	Sensortyp	Messbereich	Genauigkeit
Temperatur WÜT-Fluid	Stabsensoren Widerstandsthermometer Pt 100 (4-Leiter-Schaltung), Genauigkeit Klasse B	-200 °C ... 850 °C	
T1		10 ... 95 °C*	± 0,044 K
T2		10 ... 95 °C*	± 0,043 K
T3		5 ... 35 °C*	± 0,054 K
T4		5 ... 35 °C*	± 0,078 K
Druck WÜT Fluid	Piezoresistive Relativdrucksensoren		
P1, P2		0 – 4000 mbar	≤ 0,1 % v. M. ±5 mbar**
Volumenstrom WÜT Fluid	Magnetisch induktive Durchflussmesser		
Vp 1, Vp2		0 – 30 l/min	± 0,2 % v. M.*** ± 0,02 l/min**
Druck in Messkammer	Kapazitive Absolutdrucksensoren		
p1, p2		0,01 – 100 mbar	± 0,25 % v. M. ± 0,1 mbar**
Massenänderung des Messobjekts	Waage mit elektromagnetischer Kraftkompensation		
Mp1		0 – 8200 g	± 0,01 g****

* Temperaturbereich für Kalibrierung

** Fehler der Messwerterfassung durch ICP-Modul

*** für geringe Strömungsgeschwindigkeiten bis zu 2,5 % v. M.

**** siehe hierzu auch *Abschnitt 3.3.1*.

A.2 Unsicherheit des Waagensignals für die durchgeführten Messungen

Zur Quantifizierung der Unsicherheit des Waagensignals für die Messung der adsorbierten Wassermenge dienen Messungen, bei denen der Wärmeübertrager in der evakuierten Messkammer mit einem Volumenstrom von 10 l/min durchströmt wird. Durch Öffnen des Ventils zum Verdampfer (V16 und V17) wird ein Drucksprung von 16,5 mbar aufgegeben. Die Fluidtemperatur wird bei der ersten Messung vom Temperaturniveau der Desorptionsphase (hier: 90 °C) auf dasjenige der Adsorptionsphase (hier: 40 °C) abgekühlt. In einer weiteren Messung wird die Fluidtemperatur während der gesamten Messdauer konstant gehalten, siehe *Abbildung 7.1*.

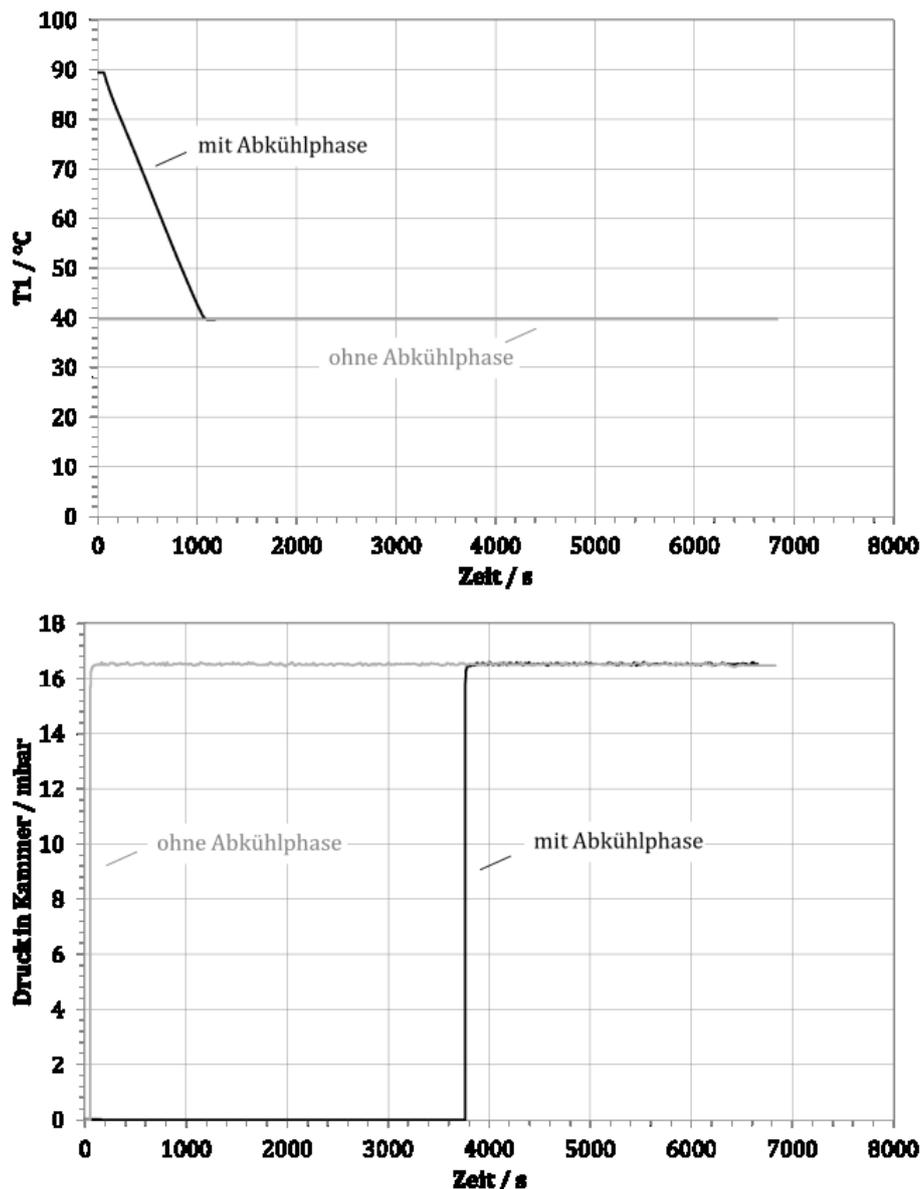


Abbildung 7.1: Zeitlicher Verlauf der Fluidtemperatur am Eintritt des Wärmeübertragers (oben) und des Drucks in der Kammer (unten) beim Wiegen des unbeschichteten Lamellenwärmeübertragers (Dummy) bei einem Drucksprung von 0 auf 16,5 mbar.

In *Abbildung 7.2* ist der zeitliche Verlauf des Waagensignals für die beiden Messungen aus *Abbildung 7.1* dargestellt. Obwohl keine Wasseraufnahme stattfindet (Wärmetauscher ohne Sorptionsmaterial), registriert die Waage in beiden Fällen eine Gewichtsänderung. In den folgenden Abschnitten wird der Verlauf des Massensignals im Hinblick auf die unterschiedlichen Prozessparameter diskutiert und deren Einfluss auf das Waagensignal quantifiziert.

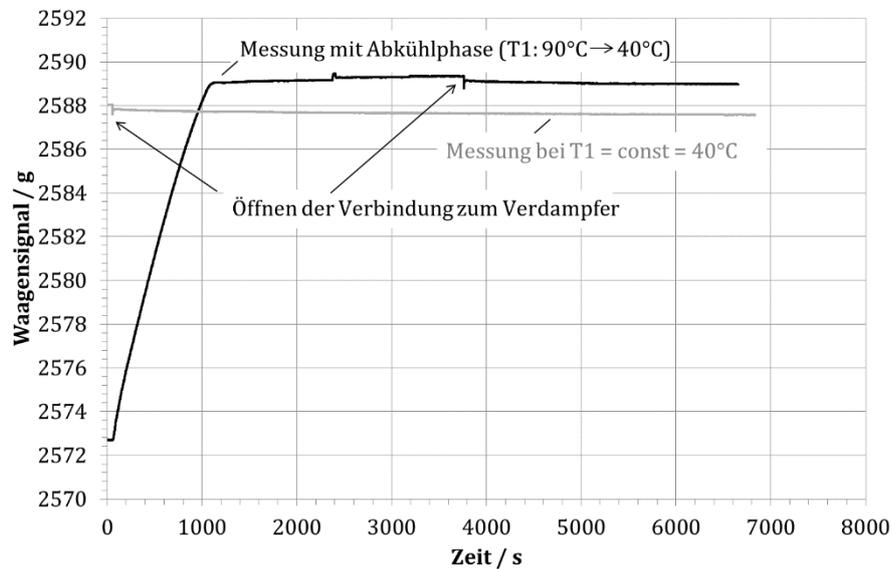


Abbildung 7.2: Zeitlicher Verlauf des Waagensignals beim Wiegen des unbeschichteten Lamellenwärmeübertragers (Dummy) bei einem Drucksprung von 0 auf 16,5 mbar mit (schwarz) und ohne (grau) Abkühlphase.

Einfluss des Drucksprungs in der Messkammer

Der Drucksprung wirkt sich bei beiden Messungen auf das Waagensignal aus. Für eine bessere Vergleichbarkeit wird in *Abbildung 7.3* die Änderung des Waagensignals gegenüber seinem Wert 50 Sekunden vor der Öffnung des Ventils zum Verdampfer für eine Dauer von 100 Sekunden aufgetragen. Mit leichtem Unterschwingen pendelt sich der Wert auf eine Abweichung von -0,2 g gegenüber dem Waagensignal vor Ventilöffnung ein. Nimmt man das Volumen des Wärmeübertragers inklusive Anschlüssen mit ca. 2 l als Basis, so liegt die durch Auftrieb vorgetäuschte Massenänderung eine Größenordnung unter der in der Messung beobachteten (0,02 g – 0,03 g, Berechnung siehe *Anhang A.7.1*). Eine Korrektur des Signals kann damit physikalisch begründet nicht durchgeführt werden. Damit muss dieser Effekt in seiner Größenordnung in die Unsicherheit des Waagensignals eingehen.

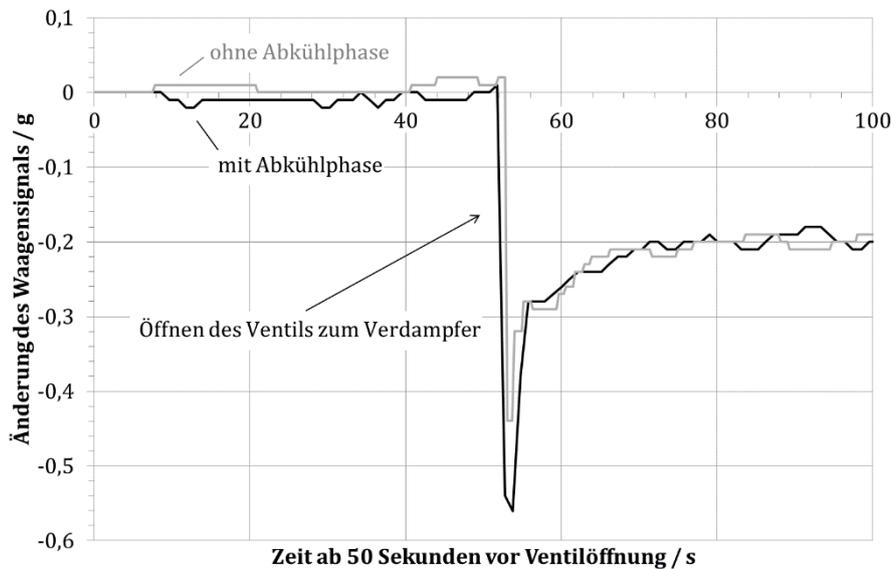


Abbildung 7.3: Zeitlicher Verlauf der Änderung des Waagensignals, bezogen auf den Zeitpunkt 50 s vor dem Drucksprung (= Öffnen des Ventils zum Verdampfer).

Einfluss der Zustandsänderungen im Fluidkreis

Der Zustand des Wärmeträgerfluids ändert sich während der Messungen durch Änderungen der Temperatur und des hydraulischen Drucks im System.

Temperatur. Die insbesondere durch Temperaturänderungen hervorgerufene Änderung der Dichte des Fluids wirkt sich über eine Massenänderung direkt auf das von der Waage erfasste Gewicht des Wärmeübertragers aus. In *Abbildung 7.4* wird die gemessene Änderung des Waagensignals während der Abkühlung von 90 auf 40 °C mit der Massenänderung aufgrund der Dichteänderung des Fluids verglichen. Dazu wurden Abschätzungen zur Fluidmenge gemacht, welche auf die Waage wirksam ist. Ein Auslitern des Wärmeübertragers ergab ein Fluidvolumen von 0,3 l, was die Untergrenze für die Abschätzung darstellt. Wird hierzu das Fluidvolumen der gesamten Anschlussverbindungen (0,5 l) hinzugerechnet, so ergibt sich ein maximal wirksames Volumen von 0,8 l. Die beste Übereinstimmung zwischen gemessenem und berechnetem Verlauf wird mit 0,6 l Fluidvolumen erreicht. Dies erscheint sinnvoll, da durch die Aufhängung und Konstruktion der Anschlüsse nicht die gesamte Fluidmenge von der Waage erfasst wird.

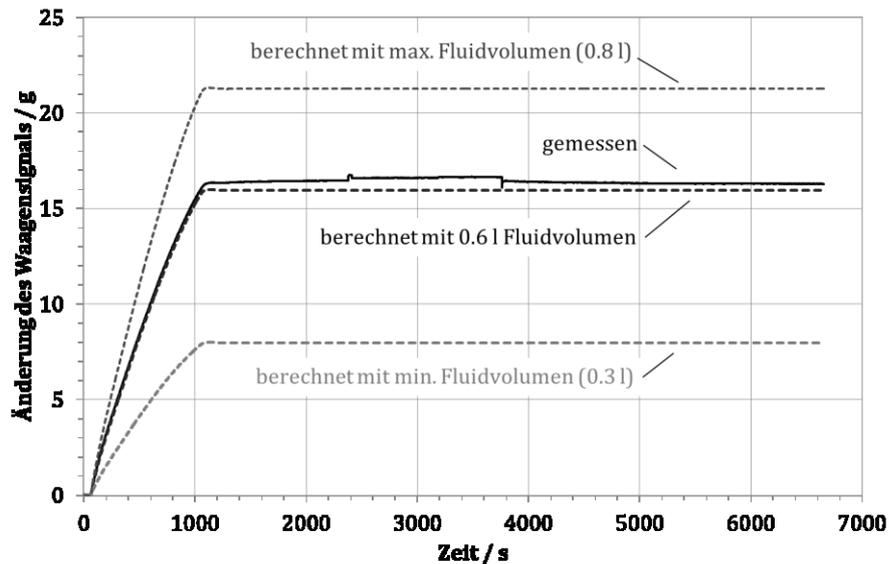


Abbildung 7.4: Vergleich der während der Abkühlung von 90 °C auf 40 °C gemessenen mit der über die Dichteänderung des Fluids berechneten Änderung des Waagensignals.

Da zu Beginn der beiden in *Abbildung 7.2* dargestellten Messungen (Sprung des Dampfdrucks in der Kammer mit und ohne Abkühlphase) der statische Druck im Fluidkreis gleich ist (siehe *Abbildung 7.5*), werden diese Messungen verwendet, um das wirksame Fluidvolumen zu bestimmen, das aufgrund von Änderungen in der Dichte des Wärmeträgerfluids für eine Korrektur des Massensignals vorgenommen werden muss. Mit einem Fluidvolumen von 0,6 l kann der Unterschied im Massensignal zwischen der Messung bei konstanter Temperatur und jener mit Abkühlphase (15,3 g) korrigiert werden: Mit dem Dichteunterschied von Wasser bei 40 °C und 90 °C von 26,6 kg/m³ ergibt sich eine Massendifferenz von 15,9 g, was einer Abweichung von nur + 0,6 g bzw. 4 % entspricht. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Adsorptionsmessungen wird diese Korrektur nicht durchgeführt, da die Temperaturänderungen während einer Messung viel kleiner sind (< 2,1 K, siehe *Abbildung 7.8*).

Statischer Druck. Durch Änderungen des Volumenstroms und der Fluidichte oder sich ändernde Fluidmengen im Kreislauf (bedingt durch Leckagen oder sich unterscheidende Befüllmengen nach Einbau des Wärmeübertragers) ändert sich auch der statische Druck des Wärmeträgerfluids im System aus Rohrleitung, Anschlusschläuchen, Adsorptionswärmeübertrager und offenem Thermostat. Da durch die Waagenaufhängung zwar eine Reduktion der von den Anschlüssen übertragenen Kräfte, jedoch keine vollständige Entkopplung erreicht wird, hat auch dies Einfluss auf das Waagensignal, siehe *Abbildung 7.5*. Bei der Messung ohne Abkühlphase bleibt der statische Druck konstant bei 0,83 bar, mit einer Schwankungsbreite von $\pm 0,015$ bar, während in der Abkühlphase ein deutlicher Anstieg zu erkennen ist. Auch ein Justieren des Volumenstroms (nach ca. 2300 s) wirkt sich in einer Druckerhöhung aus, da der hydraulische Widerstand steigt. Ein steigender Volumenstrom führt zu einem sinkenden statischen Druck. Mit sinkender Temperatur steigt der statische Druck allerdings entgegen der Theorie (Volumenausdehnung). Offenbar ändert er sich hier unvorhergesehen im Laufe der Versuchszeit. Der Fehler ist also nicht systematisch. Damit kann das Waagensignal nicht über den gemessenen statischen Druck korrigiert werden. Übrig bleibt ein zufälliger Fehler.

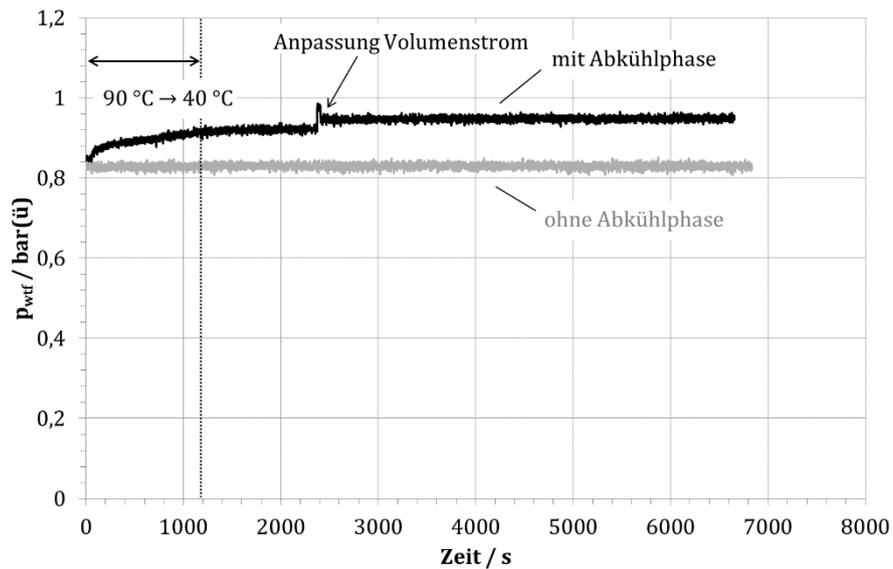


Abbildung 7.5: Zeitlicher Verlauf des statischen Drucks (in bar über Normaldruck).

Betrachtet man die Reaktion des Waagensignals, das um den Einfluss der Dichte des Wärmeträgerfluids korrigiert wurde, auf Änderungen im statischen Druck, so ist eine lineare Korrelation zwischen beiden zu erkennen. Jedoch ist der Einfluss je nach Druckniveau sehr unterschiedlich: Mit steigendem statischen Druck steigt auch der Einfluss auf das Waagensignal deutlich, siehe *Abbildung 7.6*. Die Streubreite wird in der Abschätzung für die Unsicherheit im Waagensignal berücksichtigt.

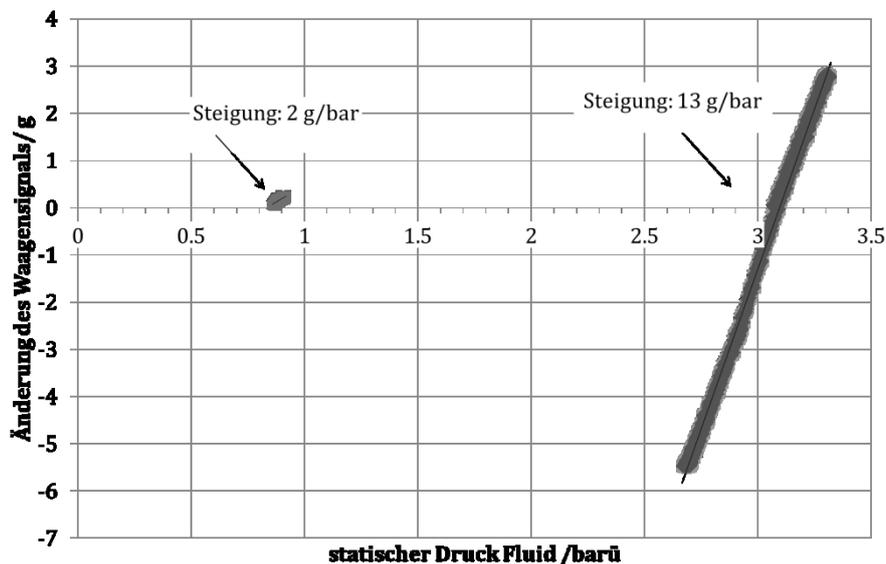


Abbildung 7.6: Einfluss des statischen Drucks auf das Waagensignal nach Dichtekorrektur, beispielhaft für unterschiedliche Druckbereiche.

Vertrauensbereich

Im Folgenden wird das Verhalten der Parameter diskutiert, die das Waagensignal während der Adsorption beeinflussen. Anhand aller durchgeführten Messungen wird dessen Vertrauensbereich anhand der maximal auftretenden Änderung des statischen Drucks und der Temperatur des

Wärmeträgerfluids bestimmt. Diese Zustandsgrößen sind messtechnisch leicht zugänglich und zeigen, in welchem Bereich sie sich im Verlauf einer Messung ändern.

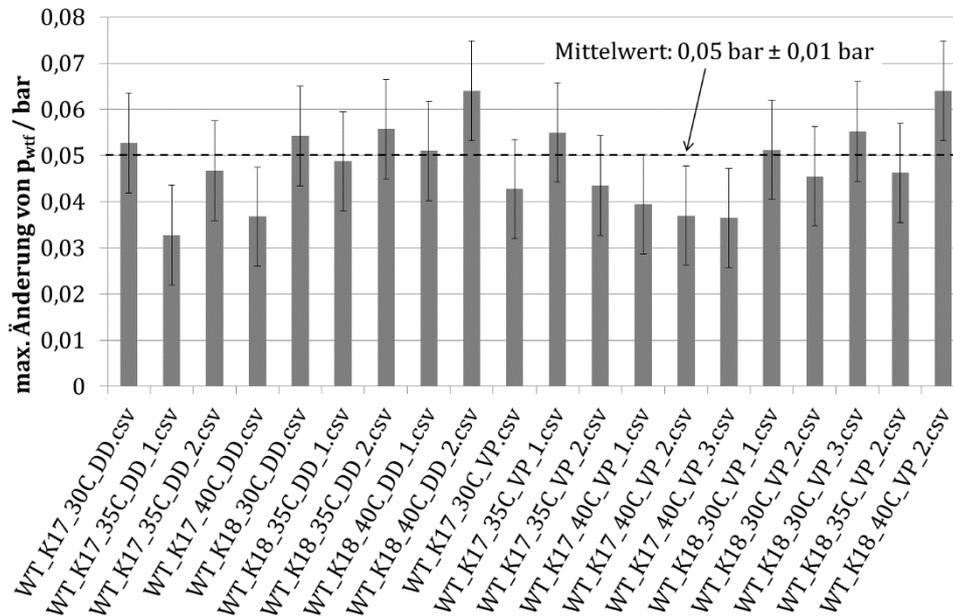


Abbildung 7.7: Maximale Änderung des statischen Drucks der Wärmeträgerfluids am Einlass des Adsorptionswärmeübertragers für alle durchgeführten Messungen der Wasseraufnahme während der Adsorption, unter Berücksichtigung des Fehlers des Drucksensors.

Abbildung 7.7 zeigt die maximale Änderung des hydraulischen Drucks für jede Messung. In Messung „WT_K18_40C_DD_2“ wird der höchste Wert erreicht (76 mbar, mit Berücksichtigung des Fehlers des Drucksensors). Aus der oben beschriebenen Korrelation von Druck und Massensignal von 0,002 – 0,013 g/mbar ergibt sich so ein maximaler Einfluss des Drucks auf das Massensignal von 0,99 g. Im Mittel über alle Messungen werden Abweichungen von 50 mbar erreicht, was einer Änderung des Massensignals um 0,1 – 0,65 g entspricht.

Für die mittlere Temperatur des Wärmeträgerfluids während einer Messung wurde eine maximale Änderung von 2,1 K beobachtet, siehe Messung „WT_K17_30C_VP“ in *Abbildung 7.8*. Bei der Annahme des wirksamen Fluidvolumens von 0,6 l ergibt dies durch die Dichteänderung des Fluids eine maximale Änderung des Massensignals von 0,35 g. Betrachtet man alle durchgeführten Messungen, so ergibt sich eine mittlere Abweichung von 0,27 g \pm 0,04 g.

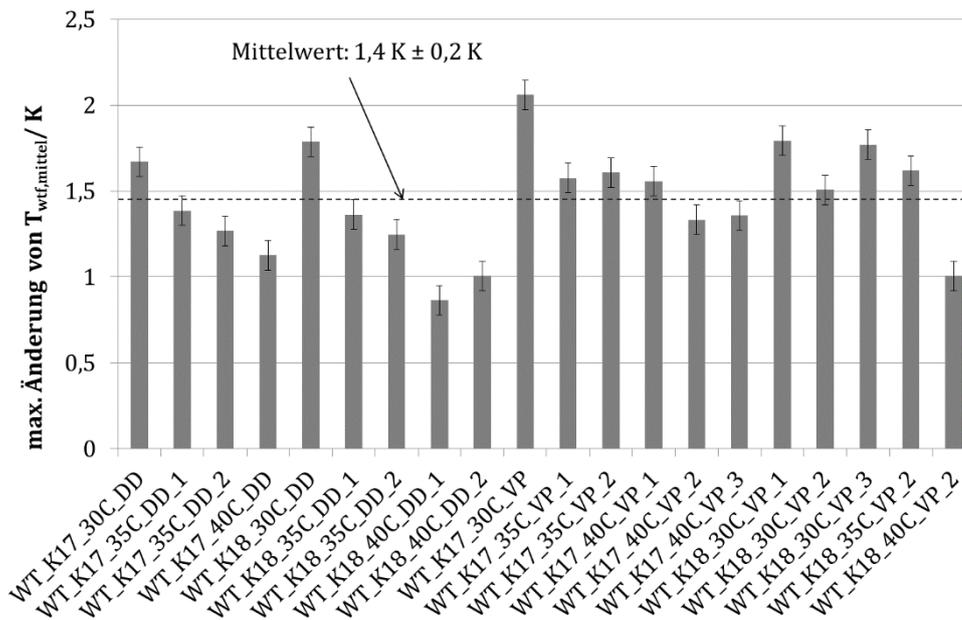


Abbildung 7.8: Maximale Änderung der mittleren Temperatur des Wärmeträgerfluids während der Wasseraufnahme bei einer Adsorptionsmessung mit Fehlerbalken der Temperaturmessung.

Werden diese Unsicherheiten zusammengefasst, so ergibt sich ein maximaler Fehler von 1,65 g für das Waagensignal. Betrachtet man die Mittelwerte der maximalen Abweichungen, so beträgt die Unsicherheit $1 \text{ g} \pm 0,3 \text{ g}$. Dieser Wert wird im Folgenden als Unsicherheit des Waagensignals verwendet.

A.3 Unsicherheit der Energiebilanz im Fluidkreis

Die Energiebilanz über das Wärmeträgerfluid der Komponenten Adsorptionswärmeübertrager und Verdampfer/Kondensatoreinheit wird mit Hilfe der Messsignale der Ein- und Austrittstemperaturen sowie des Volumenstroms berechnet.

$$\dot{Q}_{wtf} = c_{p,wtf} \cdot \rho_{wtf} \cdot \dot{V}_{wtf} \cdot (T_{wtf,aus} - T_{wtf,ein}) \quad (7.1)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Dichte und der Wärmekapazität des Wärmeträgerfluids wird vernachlässigt, da wegen des hohen Volumenstroms nur geringe Temperaturänderungen im Fluid auftreten, siehe *Abbildung 7.8*. Die Unsicherheit bei der Bestimmung der Energiebilanz lässt sich damit wie folgt bestimmen:

$$\delta \dot{Q}_{wtf} = \left(\left| \frac{\partial \dot{Q}_{wtf}}{\partial \dot{V}_{wtf}} \cdot \delta \dot{V}_{wtf} \right| + \left| \frac{\partial \dot{Q}_{wtf}}{\partial T_{wtf,aus}} \delta T_{wtf,aus} \right| + \left| \frac{\partial \dot{Q}_{wtf}}{\partial T_{wtf,ein}} \delta T_{wtf,ein} \right| \right) \quad (7.2)$$

$$\text{mit } \frac{\partial \dot{Q}_{wtf}}{\partial \dot{V}_{wtf}} = c_{p,wtf} \cdot \rho_{wtf} \cdot (T_{wtf,aus} - T_{wtf,ein}) \quad (7.3)$$

$$\frac{\partial \dot{Q}_{wtf}}{\partial T_{wtf,aus}} = c_{p,wtf} \cdot \rho_{wtf} \cdot \dot{V}_{wtf} \quad (7.4)$$

$$\frac{\partial \dot{Q}_{wtf}}{\partial T_{wtf,ein}} = -c_{p,wtf} \cdot \rho_{wtf} \cdot \dot{V}_{wtf} \quad (7.5)$$

Die Messunsicherheiten der Volumenstrom- ($\delta \dot{V}_{wtf}$) und der Temperatursensoren ($\delta T_{wtf,aus}$ und $\delta T_{wtf,ein}$) sind in *Tabelle 7.1* und *Anhang A.1* aufgeführt.

Bei einem Messintervall von 1 s ergibt sich eine Unsicherheit der Energiebilanz über das Fluid von 60 J pro Messpunkt. In *Abbildung 7.9* wird dies beispielhaft am Verlauf der an das Fluid abgegebenen Wärmemenge gezeigt. Für die Dauer einer typischen Messung von 300 s ergibt sich damit ein Fehler in der Energiebilanz von ca. 5 %.

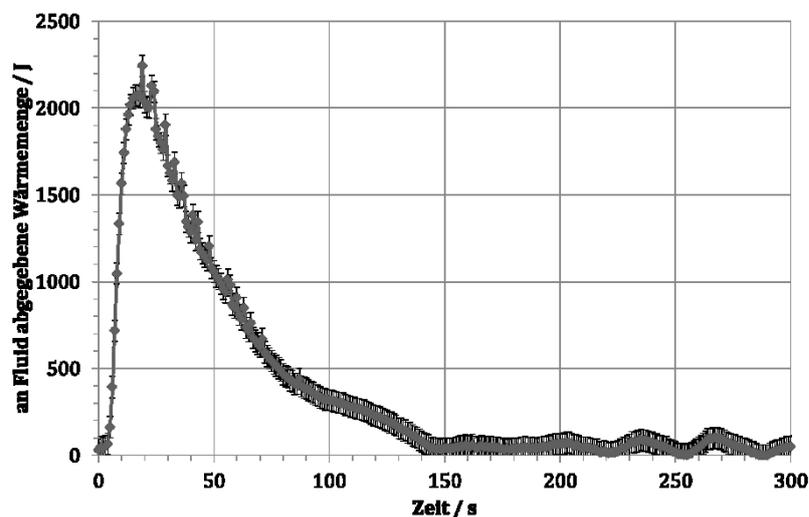


Abbildung 7.9: Typischer Verlauf für die Wärmeabgabe an das Wärmeträgerfluid während der Adsorption. Die Unsicherheiten wurden gemäß Gl. (7.2) berechnet.

A.4 Unsicherheit für die volumetrische Messung von Sorptionsgleichgewichten

In den folgenden Abschnitten werden die Unsicherheiten bei der Bestimmung der Sorptionsgleichgewichte auf Basis des volumetrischen Messverfahrens betrachtet. Dies wird am Beispiel der Anlage „Hydrosorb 1000HT“ durchgeführt, die für die in Kapitel 2 vorgestellten Messungen an SAPO-34 / Wasser verwendet wurde.

A.4.1 Vorgehen bei der Messung und Angaben zur Messgenauigkeit

Unsicherheit bei der Bestimmung der Trockenmasse. Die Pulverprobe wird ausgeheizt, abgekühlt und mit Stickstoff gespült. Dann wird die Trockenmasse mittels Wiegen der Probe auf der Waage Sartorius CPA225D-OCE bestimmt. Die Genauigkeit der Waage ist mit $\delta_{mtr} = \pm 1 \%$ angegeben.

Da aber das Einbringen der Probenmenge deutlich fehlerbehafteter ist als der Wägefehler, wird hier nach subjektiver Einschätzung ein Fehler von 5 % angenommen. Diese Unsicherheit wirkt sich auf jene der Beladung stark aus.

Unsicherheit der Druckmessung. Die Genauigkeit des Drucksensors wird mit

$$\delta_p = \pm \delta_{p0} \cdot p \pm \delta_T \quad (7.6)$$

angegeben. Der Anteil des Temperaturkoeffizienten wird folgendermaßen bestimmt:

$$\delta_{T0} = 0,02 \% * \text{Messbereich} * \text{Abweichung von Umgebungstemperatur}/^\circ\text{C}$$

$$\delta_T = 0,04 \% * \text{Messwert} * \text{Abweichung von Umgebungstemperatur}/^\circ\text{C}$$

Der Messbereich ist 100 torr = 13320 Pa bei einer geschätzten Temperaturabweichung von 5 K. Besonders für Messungen bei niedrigen Drücken bzw. Beladungen ist der Einfluss auf die (prozentuale) Unsicherheit durch die Nullpunktabweichung wegen der Abweichung von der Normtemperatur groß, siehe *Abbildung 7.10*.

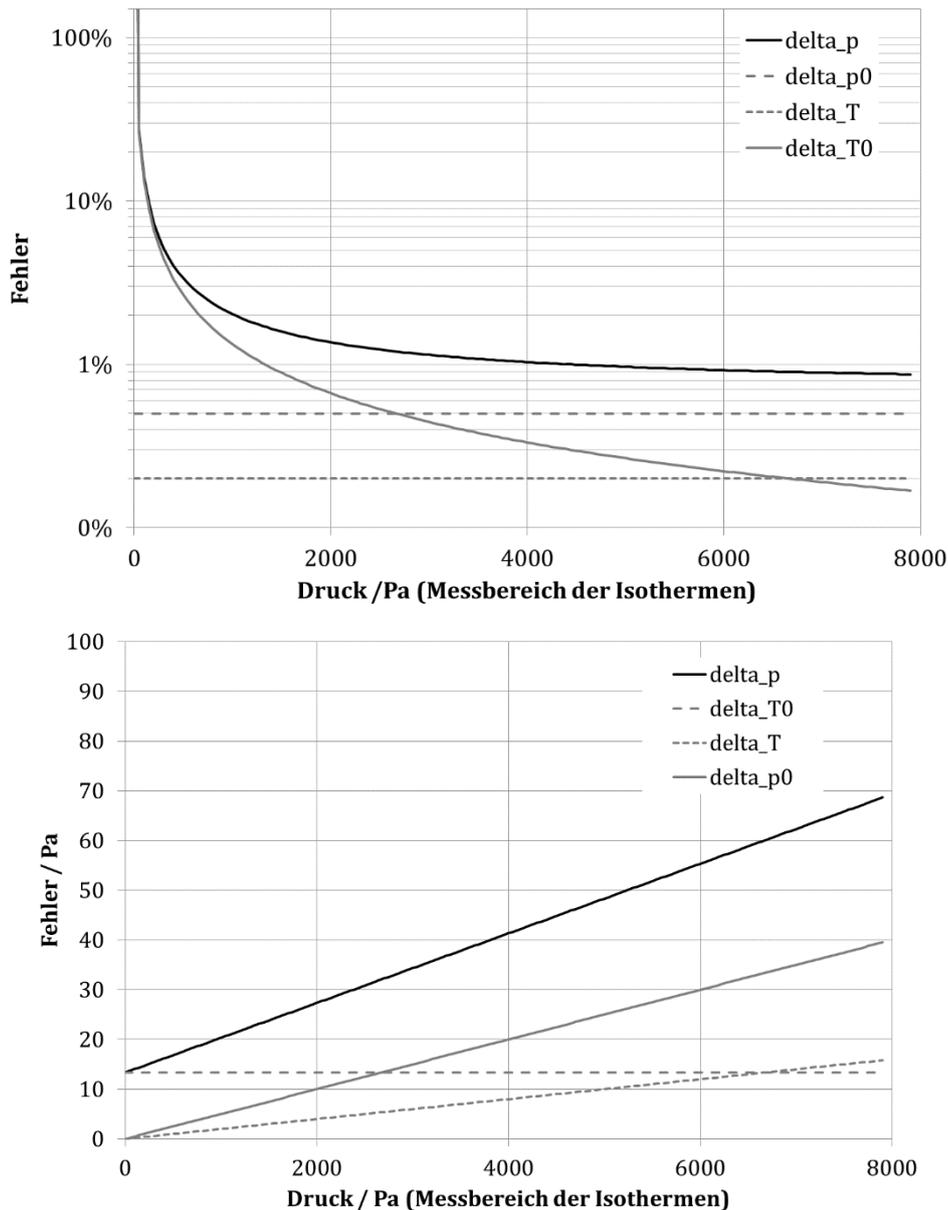


Abbildung 7.10: Prozentuale und absolute Unsicherheit des Drucksensors im Messbereich der Isothermen.

Unsicherheit der Temperaturmessung. Die tatsächliche Temperatur, bei der die Isotherme gemessen wird, wird über einen Thermostat vorgegeben und die Temperatur des Fluids nicht zusätzlich auf die an der Messzelle herrschende Temperatur geregelt. Daher wird die Unsicherheit für die Temperatur mit 0,5 K abgeschätzt.

Die Unsicherheit in der Temperatur wirkt sich auf den Sättigungsdampfdruck und damit auch auf den relativen Druck, auf die Dichte und damit auch auf das adsorbierte Volumen W sowie auf das Adsorptionspotenzial A aus.

A.4.2 Unsicherheit bei der Bestimmung der Wasseraufnahme

Das adsorbierte Volumen pro Trockenmasse (bei Standardbedingungen) wird über die Messung des Druckabfalls bestimmt. Da der temperaturabhängige Fehler des Drucksensors bei den

aufeinanderfolgenden Druckmessungen gleich ist, kann er hier als das Doppelte der Unsicherheit des Sensors angenommen werden, wobei die Temperaturkoeffizienten unberücksichtigt bleiben:

$$\delta_{\Delta p} = \pm 2 \cdot 0,5 \% \cdot p \quad (7.7)$$

A.5 Parametrisierung der Gleichgewichtsdaten für SAPO-34 / Wasser

Nach *Dubinín (1971)* können Sorptionsgleichgewichte mit Hilfe des adsorbierten Volumens W als Funktion des Adsorptionspotenzials A beschrieben werden. *Núñez (2001)* schlägt vor, die Gleichgewichtsdaten in einer generalisierten Form der charakteristischen Kurve zu beschreiben:

$$W(A) = \frac{a + c \cdot A + e \cdot A^2 + g \cdot A^3 + i \cdot A^4 + k \cdot A^5}{1 + b \cdot A + d \cdot A^2 + f \cdot A^3 + h \cdot A^4 + j \cdot A^5} \quad (7.8)$$

Diese Form erlaubt keine physikalische Interpretation. Die in dieser Arbeit verwendeten Parameter sind *Tabelle 7.2* zu entnehmen (Gültigkeitsbereich: $A = 0 \dots 1000 \text{ J/g}$). Der Verlauf der Kurve ist in *Abbildung 2.7* dargestellt.

Tabelle 7.2: Parameter der generalisierten charakteristischen Kurve für SAPO 34/Wasser.

a	0,33657 cm ³ /g	g	-1,26124E-8 (cm ³ ·g ²)/J ³
b	-0,00786 g/J	h	3,86925E-11 g ⁴ /J ⁴
c	-0,00270 cm ³ /J	i	9,22605E-12 (cm ³ ·g ³)/J ⁴
d	2,53508E-5 g ² /J ²	j	-8,10788E-15 g ⁵ /J ⁵
e	8,39344E-6 (cm ³ ·g)/J ²	k	-2,48858E-15 (cm ³ ·g ⁴)/J ⁵
f	-4,35518E-8 g ³ /J ³		

A.6 Daten des Lamellen-Wärmeübertragers

Lamellen

Material	Aluminium
Maße (Breite x Höhe x Tiefe)	176 mm x 50 mm x 0,2 mm
Abstand	1,6 mm (inkl. Lamelle)
Anzahl	160
Masse	0,78 kg
Wärmekapazität	0,7 kJ/K
Volumen (Außenmaße)	2,2 l
Volumen (Material)	0,55 l
Oberfläche	2,77 m ²

Rohre

Material	Kupfer
Maße (Länge x Durchmesser x Wandstärke)	255 mm x 9,5 mm x 0,3 mm
Abstand Rohrreihen (Breite, Höhe)	25 mm, 21,65 mm
Anzahl Pässe	16
Masse	0,34 kg
Wärmekapazität	0,16 kJ/k
Volumen	0,05 l

Umlenkungen

Material	Kupfer
Maße (Länge x Radius)	41 mm x 13 mm
Anzahl	15
Masse	0,05 kg
Wärmekapazität	0,02 kJ/K
Volumen (Material)	0,006 l

Anschlüsse	
Material	Kupfer
Maße (Länge x Durchmesser x W'stärke)	150 mm x 9,5 mm x 0,3 mm
Masse	0,11 kg
Wärmekapazität	0,04 kJ/kg
Volumen (Material)	0,01 l
Gesamter Wärmeübertrager	
Maße (Breite x Höhe x Tiefe)	176 mm x 50 mm x 406 mm
Masse	1,29 kg
Fluidvolumen in Rohren	0,3 l
Volumen (Außenmaße)	5,2 m ³
Volumen (Material)	0,61 m ³
Wärmeübertragerfläche	2,77 m ²

A.7 Berechnung zu den Korrekturen des Massensignals

Im Folgenden werden Berechnungen der in *Kapitel 3.3* dargestellten Korrekturen des Waagensignals sowie die dafür nötigen Abschätzungen detailliert dargestellt.

A.7.1 Berechnung des Auftriebs bei einer Druckänderung

Hängt ein Gewicht an einer Waage, so besteht ein Kräftegleichgewicht aus der Gewichtskraft und der Auftriebskraft. Im hier betrachteten Messaufbau hängt ein Adsorptionswärmeübertrager mit konstantem Volumen an der Waage. Da der ihn umgebende Wasserdampf ein kompressibles Fluid ist, verändert sich bei einem Drucksprung während der Messung die Dichte des Fluids und damit die Auftriebskraft F_A des Adsorptionswärmeübertragers:

$$\Delta F_A = \Delta \rho_{H_2O} \cdot V_{AdW\ddot{U}T} \cdot g \quad (7.9)$$

Dies wird von der Waage als Gewichtsänderung registriert:

$$\Delta m_A = \frac{\Delta F_A}{g} = \Delta \rho_{H_2O} \cdot V_{AdW\ddot{U}T} \quad (7.10)$$

Für den Druck und den Temperaturbereich der durchgeführten Adsorptionsmessungen ist die Dichte von Wasserdampf in *Abbildung 7.11* dargestellt. Die Dichteänderung pro Druckänderung bewegt sich hier zwischen 0,0006 kg/(m³ mbar) bei 90 °C und 0,0008 kg/(m³ mbar) bei 10 °C. Mit dem Volumen des Wärmeübertragers inklusive der Anschlüsse von insgesamt ca. 0,002 m³ müsste

für einen Drucksprung von 20 mbar eine Auftriebskorrektur von 0,02 g bis 0,03 g berücksichtigt werden. Dies liegt jedoch in der Größenordnung der Messgenauigkeit der Waage und wird daher nicht berücksichtigt.

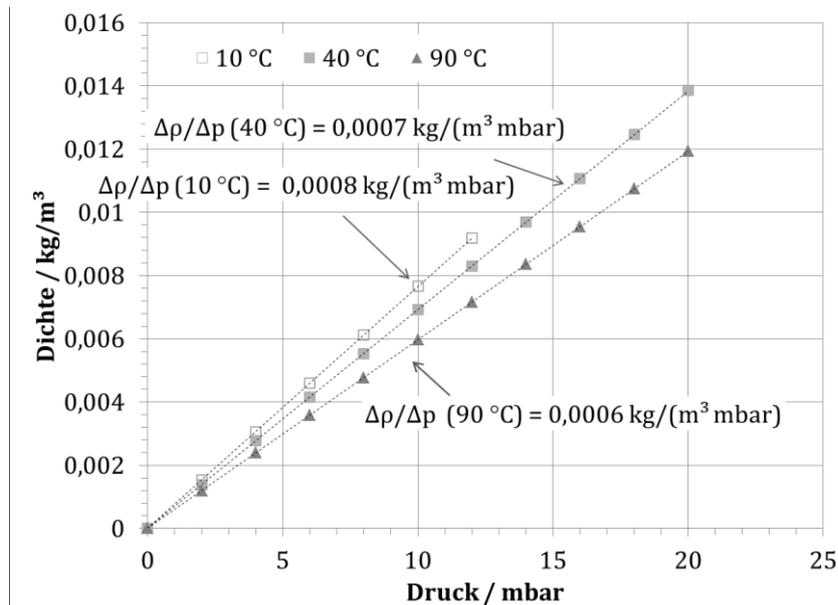


Abbildung 7.11: Dichte von Wasserdampf im Druck- und Temperaturbereich der durchgeführten Messungen zur Abschätzung der nötigen Auftriebskorrektur des Waagensignals.

A.7.2 Änderung des statischen Drucks während der Experimente

Abbildung 7.12 zeigt die maximale Änderung des statischen Drucks am Einlass des (im Messtand eingebauten) Adsorptionswärmeübertragers.

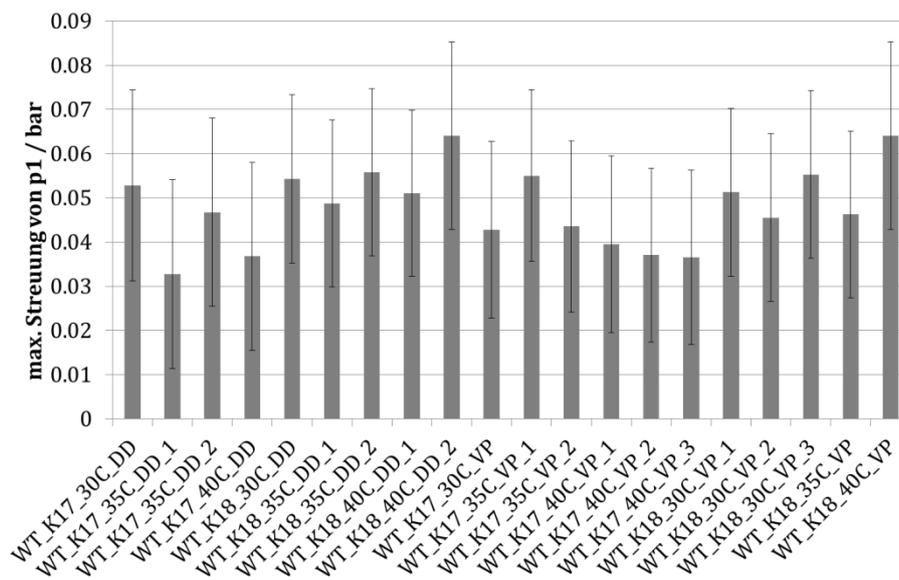


Abbildung 7.12: Maximale Änderung des statischen Drucks am Einlass des Adsorptionswärmeübertragers für alle durchgeführten Messungen der Wasseraufnahme während der Adsorption.

Literaturverzeichnis

Ahamat, M. A. & M. J. Tierney (2010). „Development of the calorimetry method in assessing the performance of coated fin.“ *Innovative Materials for Processes in Energy System*: 74-78.

Alam, K. C. A., B. B. Saha et al. (2000). „Heat exchanger design effect on the system performance of silica gel adsorption refrigeration systems.“ *International Journal of Heat and Mass Transfer* **43**: 4419-4431.

Aristov, Y. I. (2013). „Experimental and numerical study of adsorptive chiller dynamics: Loose grains configuration.“ *Applied Thermal Engineering* **61**(2): 841-847.

Aristov, Y. I., B. Dawoud et al. (2008). „A new methodology of studying the dynamics of water sorption/desorption under real operating conditions of adsorption heat pumps: Experiment.“ *International Journal of Heat and Mass Transfer* **51**(19-20): 4966-4972.

Aristov, Y. I., I. S. Glaznev et al. (2006). „Kinetics of water sorption on sws-1l (calcium chloride confined to mesoporous silica gel): Influence of grain size and temperature.“ *Chemical Engineering Science* **61**(5): 1453-1458.

Aristov, Y. I., I. S. Glaznev et al. (2012). „Optimization of adsorption dynamics in adsorptive chillers: Loose grains configuration.“ *Energy* **46**(1): 484-492.

Atakan, A., G. Fuedner et al. (2013). „Adsorption kinetics and isotherms of zeolite coatings directly crystallized on fibrous plates for heat pump applications.“ *Applied Thermal Engineering* **58**(1-2): 273-280.

Bär, N. K., J. Kärger et al. (1998). „Diffusion anisotropy in natural chabazite.“ *Microporous and Mesoporous Materials* **22**(1-3): 289-295.

Bart, H.-J. & U. von Gemmingen (2000). „Adsorption.“ *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Bathen, D. & M. Breitbach (2001). „Grundlagen der Adsorption.“ *Adsorptionstechnik*. Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg: 49-101.

Bauer, J. (2012). *Entwicklung von Zeolith/Aluminium-Verbundadsorbentien für die Anwendung in Adsorptionskältemaschinen*.

Bauer, J., R. Herrmann et al. (2009). „Zeolite/aluminum composite adsorbents for application in adsorption refrigeration.“ *International Journal of Energy Research* **33**(13): 1233-1249.

Bauer, J., T. Selvam et al. (2007). „Stability of AIPO and SAPO molecular sieves during adsorption-desorption cycles of water vapor investigated by in-situ XRD measurements.“ *15th International Zeolite Conference*, August 12-17. Beijing, China.

Bendix, P., G. Földner et al. (2017). „Optimization of power density and metal-to-adsorbent weight ratio in coated adsorbers for adsorptive heat transformation applications.“ *Applied Thermal Engineering* **124**(Supplement C): 83-90.

BMW (2014). „Erneuerbare Energien in Zahlen.“ Bundesministerium für Wirtschaft und Energie.

Bonaccorsi, L., P. Bruzzaniti et al. (2013a). „Synthesis of SAPO-34 on graphite foams for adsorber heat exchangers.“ *Applied Thermal Engineering* **61**(2): 848-852.

Bonaccorsi, L., L. Calabrese et al. (2013b). „Zeolites direct synthesis on heat exchangers for adsorption heat pumps.“ *Applied Thermal Engineering* **50**(2): 1590-1595.

Bonaccorsi, L., E. Proverbio et al. (2007). „In situ growth of zeolites on metal-foamed supports for adsorption heat pumps.“ *Journal of Chemical Engineering of Japan* **40**(13): 1307-1312.

Bongs, C. (2013). „Experimentelle und mathematisch-numerische Untersuchung von verdunstungsgekühlten, sorptiv beschichteten Wärmeübertragern für die Luftentfeuchtung und -kühlung.“ Technische Universität Berlin.

Bräuer, J. (2007). „Kostenanalyse und Ermittlung des Kostenreduktionspotenzials neu entwickelter Adsorber für den Kältemaschineneinsatz.“ Universität Flensburg/Fachhochschule Flensburg.

Buzanowski, M. A. & R. T. Yang (1989). „Extended linear driving-force approximation for intraparticle diffusion rate including short times.“ *Chemical Engineering Science* **44**(11): 2683-2689.

Buzanowski, M. A. & R. T. Yang (1991). „A nondriving-force approximation for intraparticle diffusion in cyclic adsorption and desorption with short cycle times.“ *Chemical Engineering Communications* **104**: 257-266.

BWP (2011). „Daten zum Wärmepumpenmarkt bis 2010 und Prognosen bis 2030.“ Bundesverband Wärmepumpe e. V.

Cacciola, G. & G. Restuccia (1995). „Reversible adsorption heat pump: a thermodynamic model.“ *International Journal of Refrigeration* **18**(2): 100-106.

Çağlar, A., C. Yamalı et al. (2013). „Two dimensional transient coupled analysis of a finned tube adsorbent bed for a thermal wave cycle.“ *International Journal of Thermal Sciences* **73**(0): 58-68.

Chahbani, M. H., J. Labidi et al. (2002). „Effect of mass transfer kinetics on the performance of adsorptive heat pump systems.“ *Applied Thermal Engineering* **22**(1): 23-40.

Chanajaree, R., P. A. Bopp et al. (2011). „Water dynamics in chabazite.“ *Microporous and Mesoporous Materials* **146**(1-3): 106-118.

Chang, W. S., C. C. Wang et al. (2007). „Experimental study of a solid adsorption cooling system using flat-tube heat exchangers as adsorption bed.“ *Applied Thermal Engineering* **27**(13): 2195-2199.

Chen, H., Q. Cui et al. (2014). „Hydrothermal stability of sapo-34 for refrigeration and air conditioning applications.“ *Materials Research Bulletin* **52**(0): 82-88.

Chua, H., K. Ng et al. (2004). „Transient modeling of a two-bed silica gel-water adsorption chiller.“ *International Journal of Heat and Mass Transfer* **47**(4): 659-669.

Comsol Inc. (2016). „Comsol multiphysics.“ www.comsol.com. Retrieved 26/09/2016.

Critoph, R. E., M. K. Holland et al. (1996). „Contact resistance in air-cooled plate fin-tube air-conditioning condensers.“ *International Journal of Refrigeration* **19**(6): 400-406.

Critoph, R. E. & Y. Zhong (2005). „Review of trends in solid sorption refrigeration and heat pumping technology.“ *Proc. Inst. Mech. Eng. Part E-J. Process Mech. Eng.* **219**: 285-300.

Czeslik, C., H. Seemann et al. (2010). „Basiswissen Physikalische Chemie.“ Springer Vieweg.

Dawoud, B. (2013). „Water vapor adsorption kinetics on small and full scale zeolite coated adsorbents; a comparison.“ *Applied Thermal Engineering* **50**(2): 1645-1651.

Dawoud, B. & Y. Aristov (2003). „Experimental study on the kinetics of water vapor sorption on selective water sorbents, silica gel and alumina under typical operating conditions of sorption heat pumps.“ *International Journal of Heat and Mass Transfer* **46**(2): 273-281.

Dawoud, B., S. Dunne et al. (2002). „Experimental investigation of the kinetics of water vapor adsorption into molsiv DDZ-70 under typical operating conditions of adsorption heat pumps.“ *International Sorption Heat Pump Conference*, September 24-27, Shanghai, China.

Dawoud, B., P. Höfle et al. (2010). „Experimental investigation of the effect of zeolite coating thickness on the performance of a novel zeolite-water adsorption heat pump module.“ *10th International Conference Enhanced Building Operations*, October 26-28, Kuwait.

Dawoud, B., M. I. Sohel et al. (2011). „On the effective thermal conductivity of wetted zeolite under the working conditions of an adsorption chiller.“ *Applied Thermal Engineering* **31**(14-15): 2241-2246.

Dechang, W., W. Jingyi et al. (2005). „Experimental study on the dynamic characteristics of adsorption heat pumps driven by intermittent heat source at heating mode.“ *Applied Thermal Engineering* **25**(5-6): 927-940.

Demir, H., M. Mobedi et al. (2008). „A review on adsorption heat pump: Problems and solutions.“ *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **12**(9): 2381-2403.

Demir, H., M. Mobedi et al. (2010). „The use of metal piece additives to enhance heat transfer rate through an unconsolidated adsorbent bed.“ *International Journal of Refrigeration* **33**(4): 714-720.

Do, D. D. & P. L. J. Mayfield (1987). „New simplified model for adsorption in a single particle.“ *Aiche Journal* **33**(8): 1397-1400.

Do, D. D. & R. G. Rice (1986). „Validity of the parabolic profile assumption in adsorption studies.“ *Aiche Journal* **32**(1): 149-154.

Dubinin, M. M. (1971). „Description of adsorption equilibria of vapors on zeolites over wide ranges of temperature and pressure.“ *Advances in chemistry*. R. F. Gould, American Chemical Society **102**: 69-85.

El-Sharkawy, I. I. (2011). „On the linear driving force approximation for adsorption cooling applications.“ *International Journal of Refrigeration* **34**(3): 667-673.

Frazzica, A., G. Földner et al. (2014). „Experimental and theoretical analysis of the kinetic performance of an adsorbent coating composition for use in adsorption chillers and heat pumps.“ *Applied Thermal Engineering* **73**(1): 1020-1029.

Freni, A., L. Bonaccorsi et al. (2009). „Zeolite synthesised on copper foam for adsorption chillers: A mathematical model.“ *Microporous and Mesoporous Materials* **120**(3): 402-409.

Freni, A., L. Bonaccorsi et al. (2015a). „Sapo-34 coated adsorbent heat exchanger for adsorption chillers.“ *Applied Thermal Engineering* **82**(0): 1-7.

Freni, A., B. Dawoud et al. (2015b). „Characterization of zeolite-based coatings for adsorption heat pumps.“ Springer International Publishing, Cham.

Freni, A., G. Maggio et al. (2012). „Simulation of water sorption dynamics in adsorption chillers: One, two and four layers of loose silica grains.“ *Applied Thermal Engineering* **44**: 69-77.

Freni, A., F. Russo et al. (2007). „An advanced solid sorption chiller using sws-1l.“ *Applied Thermal Engineering* **27**(13): 2200-2204.

Freundlich, H. (1907). „Über die Adsorption in Lösungen.“ *Z. Phys. Chem.* **57**: 86.

Földner, G. (2015). „Stofftransport und Adsorptionskinetik in porösen Adsorbenskompositen für Wärmetransformationsanwendungen.“ Fakultät für Mathematik und Physik. Freiburg, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg.

Földner, G., E. Laurenz et al. (2012). „Simulation of adsorption cycles in adsorption heat pumps: Detailed heat and mass transfer compared to lumped parameter modelling.“ *Heat Powered Cycles 2012*. Alkmaar.

Georgiou, A. (2004). „Asymptotically exact driving force approximation for intraparticle mass transfer rate in diffusion and adsorption processes: Nonlinear isotherm systems with macropore diffusion control.“ *Chemical Engineering Science* **59**(17): 3591-3600.

Glaznev, I. S. & Y. I. Aristov (2010). „The effect of cycle boundary conditions and adsorbent grain size on the water sorption dynamics in adsorption chillers.“ *International Journal of Heat and Mass Transfer* **53**(9-10): 1893-1898.

Glueckauf, E. (1955). „Theory of chromatography: Part 10. - Formulæ for diffusion into spheres and their application to chromatography.“ *Transactions of the Faraday Society* **51**: 1540-1551.

Goldsworthy, M. J. (2014). „Measurements of water vapour sorption isotherms for rd silica gel, aqsoa-z01, aqsoa-z02, aqsoa-z05 and ceca zeolite 3a.“ *Microporous and Mesoporous Materials* **196**(0): 59-67.

Gong, L., Y. Wang et al. (2014). „A novel effective medium theory for modelling the thermal conductivity of porous materials.“ *International Journal of Heat and Mass Transfer* **68**(0): 295-298.

Gong, L. X., R. Z. Wang et al. (2011). „Design and performance prediction of a new generation adsorption chiller using composite adsorbent.“ *Energy Conversion and Management* **52**(6): 2345-2350.

Guilleminot, J. J., A. Choisier et al. (1993). „Heattransfer intensification in fixedbed adsorbers.“ *Heat Recovery Systems and CHP* **13**(4): 4.

Hauer, A. (2002). „Beurteilung fester Adsorbentien in offenen Sorptionssystemen für energetische Anwendungen.“ Fakultät III – Prozesswissenschaften. Berlin, TU Berlin.

Henning, H.-M. & A. Palzer (2014). „A comprehensive model for the german electricity and heat sector in a future energy system with a dominant contribution from renewable energy technologies—part i: Methodology.“ *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **30**: 1003-1018.

Henninger, S. K. (2008). „Untersuchungen von neuen hochporösen Sorptionsmaterialien für Wärmetransformationsanwendungen.“ Fakultät für Mathematik und Physik. Freiburg, University of Freiburg.

Henninger, S. K., A. Freni et al. (2011a). „Unified water adsorption measurements procedure for sorption materials.“ *International Sorption Heat Pump Conference (ISHPC11)*, April 6-8. Padua, Italy: 513-522.

Henninger, S. K., F. Jeremias et al. (2012). „Novel sorption materials for solar heating and cooling.“ *Energy Procedia* **30**(0): 279-288.

Henninger, S. K., G. Munz et al. (2011b). „Cycle stability of sorption materials and composites for the use in heat pumps and cooling machines.“ *Renewable Energy* **36**(11): 3043-3049.

Henninger, S. K., F. P. Schmidt et al. (2010). „Water adsorption characteristics of novel materials for heat transformation applications.“ *Applied Thermal Engineering* **30**(13): 1692-1702.

Herwig, H. (2000). „Wärmeübertragung A-Z.“ Berlin, Heidelberg, New York u. a., Springer Verlag.

Hill, T.L. (1960). „An Introduction to Statistical Thermodynamics.“ Addison-Weasley Series in Chemistry, Addison-Weasley, Reading (Massachusetts).

Hong, S. W., S. H. Ahn et al. (2014). „Validity of intra-particle models of mass transfer kinetics in the analysis of a fin-tube type adsorption bed.“ *Journal of Mechanical Science and Technology* **28**(5): 1985-1993.

Hong, S. W., S. H. Ahn et al. (2015). „Optimization of a fin-tube type adsorption chiller by design of experiment.“ *International Journal of Refrigeration* **49**(0): 49-56.

Hong, S. W., O. K. Kwon et al. (2016). „Application of an embossed plate heat exchanger to adsorption chiller.“ *International Journal of Refrigeration* **65**: 142-153.

Hsu, C. T., P. Cheng et al. (1995). „A lumped-parameter model for stagnant thermal conductivity of spatially periodic porous media.“ *Journal of Heat Transfer* **117**(2): 264-269.

Illis, G. G., M. Mobedi et al. (2011). „A dimensionless analysis of heat and mass transport in an adsorber with thin fins; uniform pressure approach.“ *International Communications in Heat and Mass Transfer* **38**(6): 790-797.

IUPAC (1997). „Compendium of chemical terminology.“ A. D. M. a. A. Wilkinson. Oxford, Blackwell Scientific Publications.

Jahnke, A. (2008). „Konzeption, Aufbau und Funktionsüberprüfung eines Teststandes zur experimentellen Charakterisierung von Adsorptionswärmeübertragern.“ Fakultät für Prozesswissenschaften, Institut für Energietechnik. Berlin, Technische Universität Berlin.

Jänchen, J. and H. Stach (2012). „Adsorption properties of porous materials for solar thermal energy storage and heat pump applications.“ *Energy Procedia* **30**(0): 289-293.

Jeong, J., C. N. Kim et al. (2006). „A study on the thermal contact conductance in fin-tube heat exchangers with 7 mm tube.“ *International Journal of Heat and Mass Transfer* **49**(7-8): 1547-1555.

Jeong, J., C. Nyung Kim et al. (2004). „A study on the correlation between the thermal contact conductance and effective factors in fin-tube heat exchangers with 9.52 mm tube.“ *International Journal of Heat and Fluid Flow* **25**(6): 1006-1014.

Kärger, J., C. Chmelik et al. (2010). „A new view of diffusion in nanoporous materials.“ *Chemie Ingenieur Technik* **82**(6): 779-804.

Kärger, J. und R. Valiullin (2013). „Mass transfer in mesoporous materials: The benefit of microscopic diffusion measurement.“ *Chemical Society Reviews* **42**(9): 4172-4197.

Kast, W. (1988). „Adsorption aus der Gasphase: Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren.“ John Wiley & Sons Australia, Limited.

Kast, W. & F. Jokisch (1972). „Überlegungen zum Verlauf von Sorptionsisothermen und zur Sorptionskinetik an porösen Feststoffen.“ *Chemie Ingenieur Technik* **44**(8): 556-563.

Keller, K. (2012). „Charakterisierung und Vergleich zweier Adsorptionswärmeübertrager (adhex) mit unterschiedlicher Schichtdicke.“ Physik, Freie Universität Berlin.

Kolokathis, P. D., E. Pantatosaki et al. (2015). „Atomistic Modeling of Water Thermodynamics and Kinetics within MIL-100(Fe).“ *The Journal of Physical Chemistry C* **119**(34): 20074-20084.

Kühn, A. (2013). „Thermally driven heat pumps for heating and cooling.“ Universitätsverlag der TU Berlin.

Kwapinski, W. & E. Tsotsas (2004). „Determination of kinetics and equilibria for adsorption of water vapor on single zeolite particles by a magnetic suspension balance.“ *Chemical engineering & technology* **27**(6): 681-686.

Lambert, M. A. & B. J. Jones (2003). „A review of solid-vapor adsorption heat pumps.“ 41st AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, January 6-10, Reno, USA.

Lang, R., T. Westerfeld et al. (1996). „Enhancement of the heat and mass transfer in compact zeolite layers.“ *Adsorption* **2**: 121-132.

Leong, K. C. and Y. Liu (2004). „Numerical modeling of combined heat and mass transfer in the adsorbent bed of a zeolite/water cooling system.“ *Applied Thermal Engineering* **24**(16): 2359-2374.

Llano-Restrepo, M. & M. A. Mosquera (2009). „Accurate correlation, thermochemistry, and structural interpretation of equilibrium adsorption isotherms of water vapor in zeolite 3A by means of a generalized statistical thermodynamic adsorption model.“ *Fluid Phase Equilibria* **283**(1-2): 73-88.

Lutz, W., R. Kurzhals et al. (2010). „Hydrothermal stability of zeolite SAPO-11.“ *Microporous and Mesoporous Materials* **132**(1): 31-36.

Mahdavikhah, M. & H. Niazmand (2013). „Effects of plate finned heat exchanger parameters on the adsorption chiller performance.“ *Applied Thermal Engineering* **50**(1): 939-949.

Marletta, L., G. Maggio et al. (2002). „A non-uniform temperature non-uniform pressure dynamic model of heat and mass transfer in compact adsorbent beds.“ *International Journal of Heat and Mass Transfer* **45**(16): 3321-3330.

Meunier, F. (1998). „Solid sorption heat powered cycles for cooling and heat pumping applications.“ *Applied Thermal Engineering* **18**: 715-729.

Miltkau, T. & B. Dawoud (2002). „Dynamic modeling of the combined heat and mass transfer during the adsorption/desorption of water vapor into/from a zeolite layer of an adsorption heat pump.“ *International Journal of Thermal Sciences* **41**(8): 753-762.

Nieken, U. (2007). „Physikalisch-chemische Verfahren.“ Stuttgart, Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart.

Núñez, T. (2001). „Charakterisierung und Bewertung von Adsorbentien für Wärmetransformationsanwendungen.“ Physikalisches Institut., Freiburg, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg.

Oertel, K. (2001). „Adsorberwärmeübertrager zur Kälteerzeugung mit Niedertemperaturwärme.“ Institut für Technische Thermodynamik. Stuttgart, Universität Stuttgart.

Pesaran, A., H. Lee et al. (2016). „Review article: Numerical simulation of adsorption heat pumps.“ *Energy* **100**: 310-320.

Pino, L., Y. Aristov et al. (1997). „Composite materials based on zeolite 4a for adsorption heat pumps.“ *Adsorption* **3**(1): 33-40.

Polanyi, M. (1929). „Grundlagen der Potentialtheorie der Adsorption.“ *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* **35**(7): 431-432.

Restuccia, G., A. Freni et al. (2002). „A zeolite-coated bed for air conditioning adsorption systems: Parametric study of heat and mass transfer by dynamic simulation.“ *Applied Thermal Engineering* **22**(6): 619-630.

Restuccia, G., A. Freni et al. (2004). „Selective water sorbent for solid sorption chiller: Experimental results and modelling.“ *International Journal of Refrigeration – Revue Internationale Du Froid* **27**(3): 284-293.

Riffel, D. B., U. Wittstadt et al. (2010). „Transient modeling of an adsorber using finned-tube heat exchangers.“ *International Journal of Heat and Mass Transfer* **53**(7-8): 1473-1482.

Ruthven, D. M. (1984). „Principles of adsorption and adsorption processes.“ John Wiley and Sons, Inc.

Saha, B. B., A. Chakraborty et al. (2009). „A new generation cooling device employing CaCl₂-in-silica gel-water system.“ *International Journal of Heat and Mass Transfer* **52**(1-2): 516-524.

Santamaria, S., A. Sapienza et al. (2014). „Water adsorption dynamics on representative pieces of real adsorbers for adsorptive chillers.“ *Applied Energy* **134**: 11-19.

Sapienza, A., S. Santamaria et al. (2014). „Dynamic study of adsorbers by a new gravimetric version of the large temperature jump method.“ *Applied Energy* **113**: 1244-1251.

Sattler, K. (2005). „Adsorption. Thermische Trennverfahren.“ Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 381-431.

Scheffler, F., R. Herrmann et al. (2004). „Preparation and properties of an electrically heatable aluminium foam/zeolite composite.“ *Microporous and Mesoporous Materials* **67**(1): 53-59.

Schnabel, L. (2009). „Experimentelle und numerische Untersuchung der Adsorptionskinetik von Wasser an Adsorbens-Metallverbundstrukturen.“ Fakultät III – Prozesswissenschaften. Berlin, Technische Universität Berlin.

Schwieger, W., Herrmann, R., Thangaray, S., Marthala, R. Scheffler, F., Schmidt, F., Mittelbach, W., Henning, H.-M. (2006). „Verfahren zur Herstellung eines mit einer Zeolith-Schicht beschichteten Substrats“, – Internationales Schutzrecht DE WO 2006/048211 A2, Patentklassifikation C23C 18/12 (2006.01), Int. AZ PCT/EP2005/011610, Pr.: 10 2004 052 976.0 (29.10.2004).

Sharafian, A. & M. Bahrami (2014). „Assessment of adsorber bed designs in waste-heat driven adsorption cooling systems for vehicle air conditioning and refrigeration.“ *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **30**(0): 440-451.

Sircar, S. & J. R. Hufton (2000). „Why does the linear driving force model for adsorption kinetics work?“ *Adsorption* **6**: 10.

Sosnowski, M. (2008). „Entwicklung eines Messkonzepts zur Charakterisierung von Adsorberelementen für hocheffiziente Kältemaschinen.“ Saarbrücken, Hochschule für Technik und Wirtschaft des Saarlandes.

Strauss, R., K. Schallenberg et al. (1992). „Measurement of the kinetics of water vapor adsorption into solid zeolite layers.“ *Int. Symp. Solid Sorption Refrigeration*. Paris: 227-231.

Tamainot-Telto, Z. & R. Critoph (1997). „Adsorption refrigerator using monolithic carbon-ammonia pair.“ *International Journal of Refrigeration* **20**(2): 146-155.

Tatlier, M., G. Munz et al. (2014). „Effect of zeolite A coating thickness on adsorption kinetics for heat pump applications.“ *Microporous and Mesoporous Materials* **193**(0): 115-121.

van Heyden, H., G. Munz et al. (2009). „Kinetics of water adsorption in microporous aluminophosphate layers for regenerative heat exchangers.“ *Applied Thermal Engineering* **29**(8-9): 1514-1522.

VDI (2010). „VDI Wärmearbeitsatlas.“ VDI. Berlin, Heidelberg, Springer Verlag.

Wagner, W. & H.-J. Kretzschmar (2008). „International steam tables.“ Berlin [u. a.], Springer.

Wang, L., D. Zhu et al. (1999). „Heat transfer enhancement of the adsorber of an adsorption heat pump.“ *Adsorption* **5**: 279-286.

Wang, R. Z., J. Y. Wu et al. (1998). „Experiment on a continuous heatregenerative adsorption refrigerator using spiral plate heat exchangers as adsorbers.“ *Applied Thermal Engineering* **18**(1-2): 13-23.

Wang, R. Z., Z. Z. Xia et al. (2011). „Heat transfer design in adsorption refrigeration systems for efficient use of low-grade thermal energy.“ *Energy* **36**(9): 5425-5439.

Westerfeld, T. (1996). „Numerische Untersuchung einer periodisch arbeitenden Adsorptionswärmepumpe.“ Fakultät für Maschinenwesen. Aachen, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen.

Wittstadt, U., G. Fuldner et al. (2015). „A new adsorbent composite material based on metal fiber technology and its application in adsorption heat exchangers.“ *Energies* **8**(8): 8431.

Wittstadt, U., G. Fuldner et al. (2017). „A novel adsorption module with fiber heat exchangers: Performance analysis based on driving temperature differences.“ *Renewable Energy* **110**(Supplement C): 154-161.

Wittstadt, U., A. Jahnke et al. (2008). „Test facility for small-scale adsorbers.“ *International Sorption Heat Pump Conference 2008*. Seoul, Korea.

Wragg, D. S., R. E. Johnsen et al. (2010). „The adsorption of methanol and water on SAPO-34: In-situ and ex-situ X-ray diffraction studies.“ *Microporous and Mesoporous Materials* **134**(1): 210-215.

Yong, L. & K. Sumathy (2002). „Review of mathematical investigations on closed adsorption heat pump and cooling systems.“ *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **6**: 305-337.

Zhang, L. Z. (2000). „Design and testing of an automobile waste heat adsorption cooling system.“ *Applied Thermal Engineering* **20**: 103-114.

Zhang, L. Z. & L. Wang (1999). „Momentum and heat transfer in the adsorbent of a waste-heat adsorption cooling system.“ *Energy* **24**(7): 605-624.

Zhao, Y., Z. Qi et al. (2012). „Effect of corrosion on performance of fin-and-tube heat exchangers with different fin materials.“ *Experimental Thermal and Fluid Science* **37**(0): 98-103.

Zhu, D. & S. Wang (2002). „Experimental investigation of contact resistance in adsorbers of solar adsorption refrigeration.“ *Solar Energy* **73**(3): 177-185.

Ziegler, F. (1997). „Sorptionswärmepumpen.“ Erding, Deutscher Kälte- und Klimatechnikverein e. V. (DKV).