

# Beurteilung fester Adsorbentien in offenen Sorptionsystemen für energetische Anwendungen

Vorgelegt von  
Diplom-Physiker  
Andreas Hauer  
aus Königsdorf

Von der Fakultät III – Prozesswissenschaften  
der Technischen Universität Berlin  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
- Dr. rer. nat. –

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. H. Auracher  
Berichter: Prof. Dr.-Ing. F. Ziegler  
Berichter: Prof. Dr. rer. nat. H. Stach

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 11.07.2002

Berlin 2002  
D 83



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>4</b>
1.1	Adsorptionssysteme . . . . .	4
1.2	Feste Adsorbentien . . . . .	7
1.2.1	Silicagel . . . . .	7
1.2.2	Zeolith . . . . .	9
1.3	Anwendungen . . . . .	13
1.4	Problemstellung, Zielsetzung und Vorgehensweise . . . . .	14
<b>2</b>	<b>Theorie der Adsorption</b>	<b>16</b>
2.1	Kräfte bei der Adsorption . . . . .	17
2.2	AdsorptionSENTHALPIE nach Clausius-Clapeyron . . . . .	18
2.3	Theorie von Polanyi und Dubinin . . . . .	20
2.3.1	Theorie vom Ausfüllen des mikroporösen Volumens . . . . .	20
2.3.2	Die charakteristische Kurve . . . . .	22
2.3.3	Näherungen für die charakteristische Kurve . . . . .	24
2.3.4	Dichte der adsorbierten Phase . . . . .	26
2.3.5	Entropie der adsorbierten Phase . . . . .	27
2.3.6	Differentielle AdsorptionSENTHALPIE . . . . .	28
2.3.7	Kapillarkondensation . . . . .	29
2.3.8	Grenzen des Dubinin'schen Ansatzes . . . . .	30
<b>3</b>	<b>Experimentelle Untersuchungen zu den AdsorptionSGLEICHGEWICHTEN fester Ad- sorbentien</b>	<b>32</b>
3.1	Versuchsaufbau und -durchführung . . . . .	32

3.1.1	Versuchsanlage I: Trägergassystem . . . . .	33
3.1.2	Versuchsanlage II: Luftfreies System . . . . .	35
3.2	Charakteristische Kurve: Vergleich zwischen Trägergassystem und luftfreiem System . . . . .	36
3.3	Charakteristische Kurve verschiedener Adsorbentien . . . . .	39
3.4	Isosteren . . . . .	42
3.5	Adsorptionseenthalpie . . . . .	44
<b>4</b>	<b>Energetische Anwendungen von Sorptionsprozessen</b>	<b>47</b>
4.1	Adsorptionswärmepumpe . . . . .	47
4.1.1	Wärmepumpen . . . . .	47
4.1.2	Stand der Forschung und Entwicklung . . . . .	49
4.1.3	Prinzip adsorptiven Heizens . . . . .	50
4.1.4	Grundlegende Experimente . . . . .	51
4.1.5	Das Gesamtsystems "Gasbetriebene Adsorptionswärmepumpe in Verbindung mit Sonnenkollektoren" . . . . .	53
4.2	Thermochemische Wärmespeicherung . . . . .	61
4.2.1	Wärmespeicher . . . . .	61
4.2.2	Stand der Forschung und Entwicklung . . . . .	64
4.2.3	Prinzip adsorptiver Wärmespeicherung . . . . .	65
4.2.4	Grundlegende Experimente . . . . .	66
4.2.5	Das Gesamtsystem "Thermochemischer Speicher zum Lastausgleich im Fernwärmenetz" . . . . .	66
4.3	Sorptive Klimatisierung . . . . .	74
4.3.1	Kältemaschinen . . . . .	74
4.3.2	Prinzip adsorptiver Klimatisierung und Stand der Forschung und Entwicklung . . . . .	75
4.3.3	Grundlegende Experimente . . . . .	77
4.3.4	Das Gesamtsystem "Thermochemischer Speicher zur Klimatisierung von Veranstaltungsräumen" . . . . .	77
4.4	Anforderungen an das Adsorbens . . . . .	80
<b>5</b>	<b>Beurteilung fester Adsorbentien auf der Basis der Adsorptionsgleichgewichte</b>	<b>82</b>

5.1	Temperaturhub und Dampfdruckerniedrigung . . . . .	84
5.2	Durchbruchskurve . . . . .	92
5.3	Wärmeverhältnis . . . . .	96
5.3.1	Theoretisch erreichbares Wärmeverhältnis einzelner Anwendungen . . . . .	100
5.3.2	Vergleich mit experimentellen Ergebnissen . . . . .	103
5.4	Energiespeicherdichte . . . . .	108
5.4.1	Vergleich mit experimentellen Ergebnissen . . . . .	110
<b>6</b>	<b>Experimentelle Untersuchungen zur Stabilität fester Adsorbentien</b>	<b>111</b>
6.1	Stabilität von Kieselgel . . . . .	111
6.2	Stabilität von Zeolith . . . . .	112
6.2.1	Versuchsaufbau und -durchführung . . . . .	112
6.2.2	Untersuchte Zeolithe . . . . .	114
6.2.3	Veränderung des Adsorbens bei hydrothormaler Belastung . . . . .	114
6.2.4	Veränderung des Adsorbens bei Schadgasexposition . . . . .	117
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>123</b>
	<b>Anhang</b>	<b>126</b>
	<b>Liste der verwendeten Symbole</b>	<b>129</b>
	<b>Literatur</b>	<b>131</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Anlagerung gasförmiger Komponenten an Oberflächen wird als Adsorption bezeichnet. Das Material, das die Oberfläche bereitstellt, wird Adsorbens (oder Sorbens) genannt. Die zu adsorbierende Substanz heißt in der gasförmigen Phase Adsorptiv, im adsorbierten Zustand Adsorbat. Gegenstand dieser Arbeit ist die physikalische Adsorption (auch Physisorption genannt). Diese Art der Anlagerung von Molekülen oder Atomen stellt im Gegensatz zur Chemisorption einen umkehrbaren Prozeß dar. Die an der Oberfläche adsorbierten Teilchen behalten ihre chemische Identität und können wieder entfernt werden. Dieser Prozeß, der Adsorption entgegengesetzt, wird Desorption genannt.

Die physikalische Adsorption beruht auf Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorbens. Der Vorgang der Adsorption ist ein exothermer Prozeß, bei dem die frei werdende Energie in der Größenordnung der Kondensationsenthalpie des Adsorptivs liegt [1]. Diese Energie wird in Form von Wärme meßbar.

### 1.1 Adsorptionssysteme

#### Offene und geschlossene Adsorptionssysteme

In einem offenen Adsorptionssystem steht das Adsorbens mit der Umgebung in direktem Kontakt. Es wird daher bei Umgebungsdruck betrieben. Bei den in dieser Arbeit behandelten Systemen wird Umgebungsluft an das Adsorbens gebracht. Das Adsorbens liegt in den hier diskutierten Systemen als Schüttung kugelförmiger Pellets vor. Diese Form des Sorptionsreaktors wird als Festbett bezeichnet.

Als Adsorptiv können in offenen Systemen nur in der Umgebung vorkommende Substanzen eingesetzt werden. Wasserdampf wurde als Adsorptiv für energetische Anwendungen gewählt, weil er zum einen im Vergleich zu anderen adsorbierbaren Gasen in der Umgebung in hohen Konzentrationen vorkommt und zum anderen aufgrund der zusätzlich wirkenden elektrostatischen Kräfte der dominante Adsorptionsprozeß mit vergleichsweise hohen Energieumsätzen ist. Darüber hinaus läßt sich der Wassergehalt der Luft verfahrenstechnisch einfach regulieren, was für konkrete Anwendungen wichtig ist. In dieser Arbeit wird ausschließlich Wasserdampfadsorption behandelt.

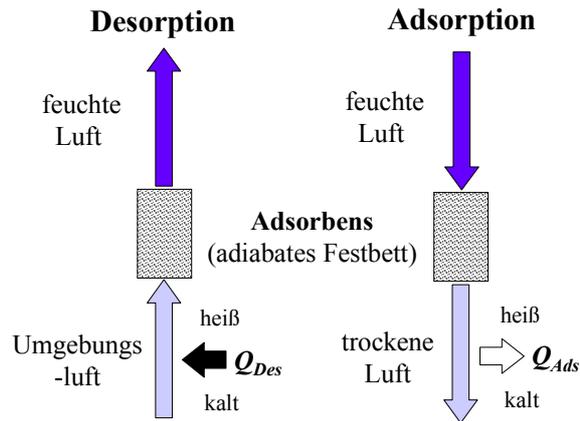


Abbildung 1.1: Offenes Adsorptionssystem (adiabates Festbett)

In Abbildung 1.1 sind schematisch De- und Adsorption in einem offenen System dargestellt. Wird die Wärme vom Trägergasstrom durch das Festbett abgeführt bzw. zugeführt, spricht man von "adiabater" Ad- oder Desorption im Festbett [2]. In dieser Arbeit wird ausschließlich von adiabater Prozeßführung ausgegangen. Bei einem adiabaten Festbett transportiert der Luftstrom aber auch den Wasserdampf in und aus der Adsorbensschüttung. Somit werden die Lufttemperatur und gleichzeitig der Wasserdampfpartialdruck des Luftstroms durch den Sorptionsprozeß beeinflusst. Die umgesetzten Stoff- und Wärmemengen sind in Abbildung 1.1 angedeutet.

Bei der Desorption wird der Luftstrom durch eine von außen eingebrachte Wärmemenge ( $Q_{Des}$ ) erhitzt. Diese Wärme löst das gebundene Adsorbat (Wasser) im Adsorbens und verdampft es. Der Wasserdampf wird mit der nun abgekühlten Luft aus der Schüttung gebracht. Bei der Adsorption befördert der Luftstrom gasförmiges Adsorptiv (Wasserdampf) in die Adsorbensschüttung. Dort wird es adsorbiert und die Adsorptionswärme ( $Q_{Ads}$ ) wird freigesetzt und an die Luft abgegeben. Die Luft verläßt die Schüttung nun trocken und heiß.

Ein geschlossenes Adsorptionssystem ist in Abbildung 1.2 dargestellt. Obwohl es auf den gleichen physikalischen Vorgängen basiert, unterscheidet es sich deutlich in der Verfahrenstechnik. Geschlossene Systeme sind eigentlich als evakuierte bzw. luftfreie Systeme zu bezeichnen. Der Betriebsdruck kann in ihnen frei eingestellt werden. In einem geschlossenen System können auch nicht in der Atmosphäre vorkommende Substanzen als Adsorptiv zum Einsatz kommen, da keine Verbindung mit der Umgebung besteht.

Abbildung 1.2 zeigt ein geschlossenes Sorptionssystem mit Wasserdampf als Adsorptiv. Wärme muß über Wärmeträger in und aus dem Adsorbens gebracht werden. Ebenso muss Wärme in und aus dem Verdampfer/Kondensator gebracht werden können. Um den Wasserdampfstrom während Desorption vom Adsorber zum Kondensator aufrecht zu erhalten, muß dem Adsorber die Desorptionswärme  $Q_{Des}$  zugeführt und dem Adsorptivbehälter ("Kondensator" bei der Desorption) die Kondensationswärme  $Q_{Kond}$  entzogen werden. Bei der Adsorption muss dem Adsorber die Adsorptionswärme  $Q_{Ads}$  entzogen und dem Verdampfer die Verdampfungswärme

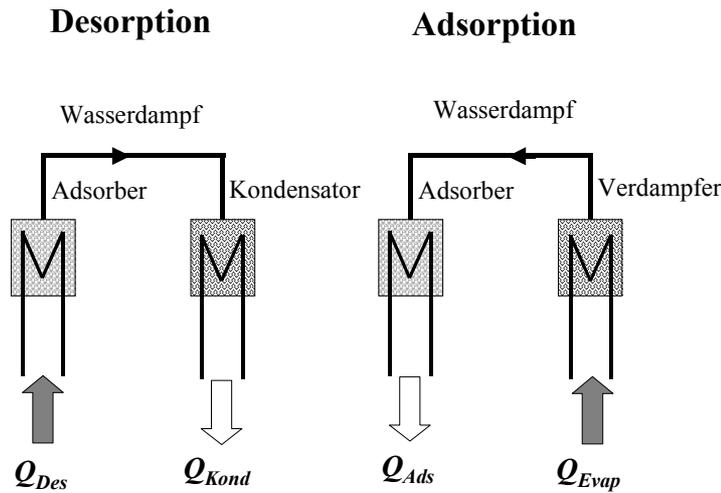


Abbildung 1.2: Geschlossenes Adsorptionssystem

$Q_{Evap}$  zugeführt werden. Geschieht dies nicht, kommen die Prozesse schnell ins thermodynamische Gleichgewicht und damit zum Stillstand.

Im offenen System wird das Adsorbens durch den Luftstrom gekühlt, so daß die Adsorption bis zum Gleichgewicht, das durch Temperatur und Feuchtigkeit der Eintrittsluft bedingt ist, abläuft. Vollständige Adsorption, d.h. maximale Wasseraufnahme des Adsorbens wird bei offenen Systemen durch mit Wasserdampf gesättigte Eintrittsluft, bei geschlossenen Systemen durch gleiche Temperatur in Adsorber und Verdampfer erreicht.

### Trägergassystem Luft/Wasserdampf

Der Gleichgewichtszustand einer Reaktion Adsorptiv-Adsorbens wird durch eine Funktion

$$F(C, P_i, T) = 0 \quad (1.1)$$

beschrieben. Dabei ist  $C$  die Adsorbatbeladung des Adsorbens,  $P_i$  sind die Partialdrücke der Adsorptivkomponenten und  $T$  ist die Reaktionstemperatur. Im allgemeinen beinhaltet der Ausdruck  $P_i$  die Partialdrücke sämtlicher in der Gasphase vorhandener Komponenten. Hierbei wird auch das Trägergas - in dieser Arbeit Luft - berücksichtigt. Bei der Betrachtung von Trägergassystemen sollte der Einfluß des Trägergases auf die Sorptionsgleichgewichte allerdings vernachlässigbar sein. Trägergas sollte schwer sorbierbar sein. In offenen Systemen bei Normaldruck mit Luft als Trägergas und Wasserdampf als Adsorptiv ist eine Beeinflussung der Adsorptionsgleichgewichte nicht zu erwarten, wie in Kapitel 3 gezeigt wird. Damit hängt das Sorptionsgleichgewicht nur mehr von drei Größen ab:

$$F(C, P, T) = 0 \quad (1.2)$$

wobei  $P$  jetzt der Wasserdampfpartialdruck ist.

Eine der drei Veränderlichen läßt sich somit als Funktion der anderen darstellen (z.B.  $C = f(P, T)$ ). In experimentellen Untersuchungen wird meistens eine der Größen konstant gehalten. Dementsprechend erhält man z.B. eine Isotherme: Für  $T = \text{const}$  lautet die Gleichung  $C = f(P)_T$ . Auf die Darstellung der Adsorptionsgleichgewichte wird in Kapitel 2.3 ausführlich eingegangen.

## 1.2 Feste Adsorbentien

Physikalische Adsorption findet aufgrund von Van-der-Waals- und elektrostatischen Kräften zwischen den Adsorbatmolekülen und den Atomen, aus denen sich die Oberfläche des Adsorbens zusammensetzt, statt. Folglich lassen sich Adsorbentien durch ihre *spezifische Oberfläche* und deren *Polarität*, beschreiben. Die Polarität der Oberfläche entspricht der Affinität zu Dipolmolekülen, wie z.B. Wasser. Polare Adsorbentien werden daher "hydrophil" genannt. Zu ihnen gehören vor allem Kieselgele und Zeolithe. Hydrophobe Adsorbentien, wie z.B. Aktivkohlen, werden in dieser Arbeit nicht behandelt.

Eine große spezifische Oberfläche ermöglicht eine große Adsorptionskapazität. Dies läßt sich in einem begrenzten Volumen nur durch hohe Porosität erreichen. Die Poren des Adsorbens können verschiedene Größen aufweisen. Poren, deren Größe in der Größenordnung der adsorbierten Moleküle liegen, werden Mikroporen genannt. Die Größe dieser Mikroporen kann den Zugang für bestimmte Moleküle zur Adsorptionsoberfläche versperren. Damit ist die *Porengröße* oder *Porengrößenverteilung* ein weiterer Parameter zur Charakterisierung fester Adsorbentien.

Manche Adsorbentien weisen neben den Mikroporen auch größere Poren auf, die bei der Granulation des feinen Pulvers zu Pellets durch Bindemittel entstanden sind. Diese Poren werden Makroporen genannt und können bis zu einigen Mikrometern groß sein [3]. Über den Anteil dieser Strukturen in einem Adsorbens ist in der Regel wenig bekannt, was dazu führt, daß von der chemischen und physikalischen Zusammensetzung her gleiche Materialien durchaus unterschiedliche Adsorptionseigenschaften haben können. Die Größen der verschiedenen Poren werden in Kapitel 2.1 erläutert.

In diesem Kapitel werden lediglich der chemische und physikalische Aufbau der untersuchten Adsorbentien beschrieben. Die Adsorptionseigenschaften werden in den folgenden Kapiteln ausführlich diskutiert.

### 1.2.1 Silicagel

Das Adsorbens Silicagel, oft auch unter dem Namen Kieselgel bekannt, besteht zu 99 % aus Siliziumdioxid [2]. In  $\text{SiO}_2$ -Kristallen ist jedes Si-Atom an vier Sauerstoff-Atome gebunden, und jedes Sauerstoff-Atom verbindet zwei Silizium-Atome. Man kann es als Gerüst von  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern beschreiben, wobei jede Tetraederecke zwei Tetraedern gemeinsam gehört. Siliziumdioxid ist in sehr geringem Maße in Wasser löslich. Die Lösung enthält Monokieselsäure  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . Liegt diese in größeren Konzentrationen vor, bildet sich durch intermolekulare Abspaltung (über die Dikieselsäure und Polykieselsäuren) das Kieselgel, welches sich als gallertartige Masse ausscheidet [4]. Abbildung 1.3 zeigt diesen Vorgang.

Getrocknetes Silicagel ist eine amorphe Form von Siliziumdioxid mit einem ungeordnet verknäul-ten Netzwerk, bei dem noch einzelne OH-Gruppen vorhanden sind und wechselnde Mengen von Wasser eingelagert sind (siehe Abbildung 1.3).

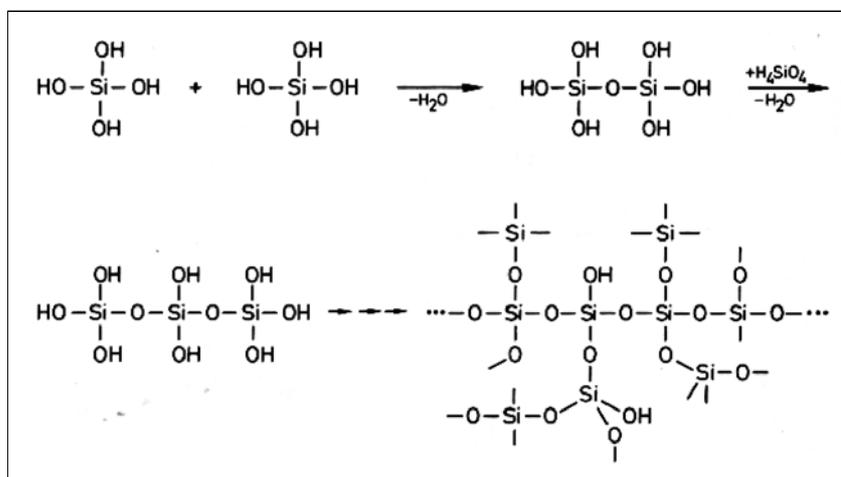


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung der Entstehung von Silicagel

Durch unterschiedliche Herstellungsverfahren, d.h. Unterschiede bei Waschung (sauer oder alkalisch) und Trocknung (Temperaturen zwischen 100 °C und 400 °C), kann die Porenstruktur beeinflusst werden. Grob lassen sich weit- und engporige Silicagele unterscheiden. Tabelle 1.1 führt einige Daten dieser Adsorbentien auf.

Charakteristische Größen	weitporig	engporig
innere Oberfläche	300-500 m <sup>2</sup> /g	600-800 m <sup>2</sup> /g
mittlerer Porenradius	25-50 Å	10-15 Å
spezifische Wärmekapazität	0,92-1,0 kJ/kg K	0,92-1,0 kJ/kg K
Wärmeleitfähigkeit	0,14-0,2 W/m K	0,14-0,2 W/m K
Schüttdichte	450 kg/m <sup>3</sup>	750 kg/m <sup>3</sup>

Tabelle 1.1: Daten für Silicagele nach [2]

Silicagel hat keine festgelegte Porengröße, sondern die Porenradien variieren über einen bestimmten Bereich. Abbildung 1.4 zeigt die Porengrößenverteilung eines eng- und eines weitporigen Kieselgels [3].

Silicagele finden aufgrund ihrer hohen Wasseraufnahme vor allem in der Gastrocknung ihre Anwendung, z.B. bei der Erdgasaufbereitung, der Trocknung von Sauerstoff, Schutzgasen und anderen technischen Gasen. In dieser Arbeit wird ausschließlich engporiges Silicagel betrachtet.

In den letzten Jahren wurde ein modifiziertes Kieselgel unter dem Namen Selective Water Sorbens SWS extra für den Einsatz in energetischen Anwendungen entwickelt [5]. Dabei wurde speziell an den Einsatz zur Wärmespeicherung gedacht. Das Material verfügt über eine 2-3mal höhere Wasseraufnahme als herkömmliche Silicagele. Bei diesem Material handelt es sich um

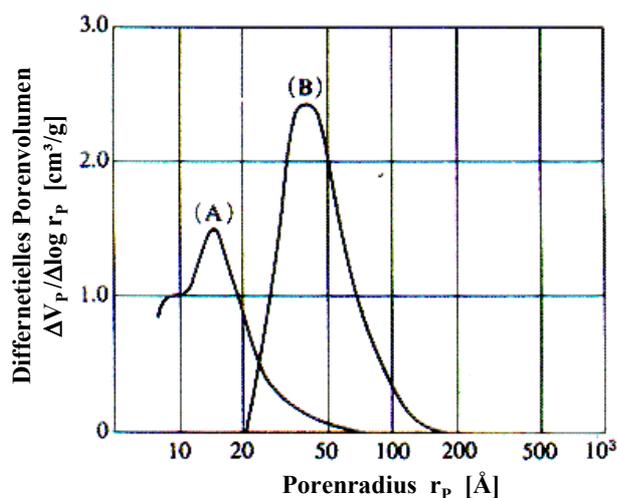


Abbildung 1.4: Porenverteilung engporigen (A) und weitporigen (B) Kieselgels

eine Silicagelmatrix, in die Calciumchlorid eingebunden ist. Es wurde ein Kieselgel mit einer inneren Oberfläche von  $350 \text{ m}^2/\text{g}$  (weitporig) z.B. mit Calciumchloridhexahydrat ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) dotiert. Es konnte eine Wasseraufnahme von 80 % des Trockengewichts erreicht werden. Es dürfte allerdings schwierig sein, zwischen den Adsorptionseigenschaften des flüssigen Adsorbens Calciumchlorid und denen des Kieselgels im konkreten Anwendungsfall zu unterscheiden. Damit läßt sich dieses Material nicht eindeutig den festen Adsorbentien zuordnen.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein weiteres Adsorbens untersucht, das unter dem Handelsnamen SIZEO entwickelt wurde. SIZEO 2748 der Firma KaliChemie, Hannover, ist eine nahezu molekulardisperse Mischung von engporigem Kieselgel und Zeolith. Das Adsorbens ist auch im getrockneten Zustand wasserbeständig. Über die genaue Zusammensetzung des Materials konnten keine weiteren Informationen eingeholt werden. Das Adsorptionsverhalten von SIZEO ist allerdings stark durch den Kieselgelanteil dominiert (siehe Kapitel 3.3).

## 1.2.2 Zeolith

Für den Begriff Zeolith gibt es verschiedene Definitionen, die nicht grundlegend voneinander abweichen. Hier soll Brecks [6] Definition gelten: "Zeolithe sind kristalline, hydratisierte Alumosilikate mit Elementen der I. und II. Gruppe, vor allem Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium, die in der Natur vorkommen oder synthetisch hergestellt werden. Zeolith besteht aus einem Alumosilikatgerüst, das aus einer dreidimensionalen Folge von  $\text{AlO}_4$  und  $\text{SiO}_4$  Tetraedern besteht, die durch all ihre Sauerstoffatome verbunden sind." Sie können durch die folgende empirische Formel dargestellt werden [7]:



wobei  $x \geq 2$  gilt,  $n$  die Ladung der Kationen M und  $y$  die Anzahl der adsorbierten Wassermoleküle angibt.

In der Natur kommen ca. 40 verschiedene Zeolithe vor. Davon sind acht in ausreichender Menge für die kommerzielle Nutzung vorhanden. Allerdings ist ihre Reinheit in den meisten Fällen nicht zufriedenstellend [8]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das natürliche Zeolith ZEOBRU [9] untersucht. Dabei handelt es sich um 85 % Klinoptilolith mit der Zusammensetzung  $(\text{Na},\text{K},\text{Ca},\text{Mg})_6(\text{Si},\text{Al})_{36}\text{O}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ . Das Adsorbens erwies sich als nicht geeignet für energetische Anwendungen.

Synthetisch hergestellte Zeolithe verfügen über keinerlei Verunreinigungen, und ihre Zusammensetzung und Struktur lassen sich reproduzierbar festlegen. In Tabelle 1.2 sind die chemischen Formeln der zwei wichtigsten industriell hergestellten und für die Wasserdampfadsorption geeigneten Zeolithtypen aufgeführt.

Zeolith	Zusammensetzung	Porendurchmesser [Å]	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Zeolith A	$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	4,1	2,0 - 2,5
Zeolith X	$\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$	7,4	2,0 - 3,0

Tabelle 1.2: Zusammensetzung der Zeolithe vom Typ A und X

Wird das in der vierten Spalte angegebene Si/Al-Verhältnis erhöht, wird der Zeolith thermisch sehr stabil und säureunempfindlich, aber im allgemeinen bei sehr hohen Si/Al-Verhältnissen auch hydrophob. Aus einem Zeolith X entsteht auf diese Weise ein Zeolith Y. Die beiden Typen X und Y werden auch als Faujasite bezeichnet. Ihnen liegt die gleiche Kristallstruktur zugrunde, die sich vom Typ A unterscheidet, was zu den unterschiedlichen Porendurchmesser in Tabelle 1.2 führt. Der kinetische Durchmesser eines Wassermoleküls liegt zum Vergleich bei 2,6 Å.

Wie sich die Kristallstruktur der einzelnen Zeolithe ergibt, wird ausführlich im Buch von Barrer behandelt [10]. Abbildung 1.5 zeigt jeweils eine Einheitszelle Zeolith A und X, wobei der Zugang zum Inneren der Zelle (der sogenannte  $\alpha$ -Käfig) hervorgehoben ist. Beim Typ A handelt es sich um einen 8-atomigen, beim Typ X um einen 12-atomigen Ring, was dem Unterschied im Porendurchmesser entspricht.

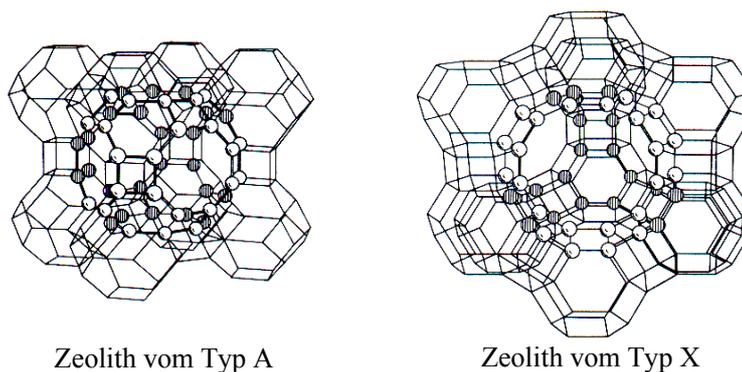


Abbildung 1.5: Kristallstruktur der Zeolithe A und X nach [3]

Tabelle 1.3 führt einige Daten der Zeolithtypen A und X auf.

Charakteristische Größen	Typ A	Typ X
innere Oberfläche	800-1000 m <sup>2</sup> /g	800-1000 m <sup>2</sup> /g
Porendurchmesser	4,1 Å	7,4 - 10 Å
spezifische Wärmekapazität	0,8-0,9 kJ/kg K	0,8-0,9 kJ/kg K
Wärmeleitfähigkeit	0,58 W/m K	0,58 W/m K
Schüttdichte	750 kg/m <sup>3</sup>	700 kg/m <sup>3</sup>

Tabelle 1.3: Daten für Zeolithe nach [2]

Außer von den unterschiedlichen Kristallstrukturen hängt die Porengröße auch von den eingebauten Kationen ab. Diese, in Gleichung 1.3 als M bezeichnet, können ausgetauscht werden. Die Größe und Ladung der getauschten Ionen beeinflusst die Porengröße. So ergibt z.B. bei Zeolith mit der Kristallstruktur A, der in der Grundform Na-Ionen besitzt und aufgrund der Porengröße von ca. 4 Å auch als Zeolith 4A bezeichnet wird, in der Kalium-getauschten Form einen Porendurchmesser von ca. 3 Å und in der Ca-Form von ca. 5 Å. Werden mehrwertige Kationen wie z.B. Ca<sup>2+</sup> eingebaut, verringert sich die gesamte Kationenzahl entsprechend. Damit können blockierte Öffnungen frei werden. Diese Modifikationen werden dann als Zeolith 3A bzw. 5A bezeichnet. Beim Austausch mit Mg-Ionen ergibt sich ebenfalls ein Zeolith 5A. Die Natriumform des Zeolith X wird mit Zeolith 13X bezeichnet [3].

Der Ionenaustausch muß nicht vollständig durchgeführt werden. Wie sich unterschiedliche Austauschgrade auf die Eigenschaften eines Mg-getauschten Zeolith A auswirken, wurde von Siegel et al. untersucht [11]. Wie sich die verschiedenen Möglichkeiten der Zeolithmodifikation speziell auf die thermische Eigenschaften auswirken, wird momentan von der Firma ZeoSys [12] untersucht.

Tißler und Unger [13] beschreiben den industriellen Herstellungsprozeß synthetischer Zeolithe als empirisch und deshalb bei der Erzielung bestimmter Sorptionseigenschaften als zufällig. Die entstehenden Zeolithe sind im allgemeinen metastabile Substanzen. Ihre Bildung und ihr Zerfall zu thermodynamisch stabileren Phasen, wie Cristobalit oder Quarz, wird bei der Synthese kinetisch kontrolliert [13]. Die Wahl der Synthesebedingungen soll Produkte mit vorhersagbaren und reproduzierbaren Eigenschaften hervorbringen. Dies führt in der Praxis dazu, daß Zeolithe des gleichen Typs und der gleichen Modifikation aufgrund unterschiedlicher Herstellungsprozesse abweichende Adsorptionseigenschaften aufweisen können.

Die in dieser Arbeit untersuchten Zeolithe lagen in pelletierter Form vor, um in Festbettschüttungen eingesetzt werden zu können. Bei der Pelletierung werden Bindemittel eingesetzt, über deren Beschaffenheit von den Herstellern wenig Informationen zu erhalten sind.

In Tabelle 1.6 werden alle untersuchten Zeolithe aufgeführt. Die interne Bezeichnung wird bei den Stabilitätsuntersuchungen in Kapitel 6 benutzt. Der Austauschgrad, der angibt welcher Anteil der ursprünglichen Natriumionen ausgetauscht wurde, ist, soweit bekannt, in Klammern nach den ausgetauschten Kationen aufgeführt. Der Bindemittelanteil wird als Gewichtsanteil am Trockengewicht des Zeoliths in Klammern nach dem Bindemittel angegeben.

Hersteller	Produkt	Interne Bez.	Typ	Kationen	Bindemittel
ZEOBRU			Klinoptilolith	Na, K, Ca, Mg	Nat. Zeolith
IBS	E-91		4A (47%/Y(53%))	Na	
Bayer AG	Baylith W894	Na-X I	13X	Na	A-Zeolith
Bayer AG	Baylith	Mg-A II	5A	Mg (40%)	
Bayer AG	Baylith S 134	K-A II	3A	K (35%)	
Bayer AG	Baylith	Mg-X	13X	Mg	
Leuna Katalysatoren	ZeoSorb		13X	Na	
DEGUSSA	Wessalith MS 330	Ca-A II	3A	Ca	
DEGUSSA	Wessalith MS 540	Mg-A I	5A	Mg (20%)	Wasserglas (11%)
DEGUSSA	Wessalith MS 540		5A	Mg (40%)	Wasserglas (11%)
Grace	MS 564	K-A I	3A	K	
Grace	MS 522	Ca-A I	5A	ca	
CECA	Siliporit 4A	Na-A	4A	Na	Attapulгите (15-20%)
CECA	Siliporit 10A	Na-X II	13x	Na	Attapulгите (15-20%)

Abbildung 1.6: Liste der untersuchten Zeolithe

## 1.3 Anwendungen

### Überblick

Adsorptionsverfahren werden hauptsächlich für die Trennung, Reinigung und Trocknung von Gasen eingesetzt. Diesen Anwendungen liegt die Fähigkeit von Adsorbentien zugrunde, verschiedene Moleküle voneinander trennen zu können. Diese Trennung kann durch Unterschiede der Molekülgröße erfolgen. Dabei arbeitet das Adsorbens wie ein Sieb. Dieser Vorgang wird als sterischer Effekt bezeichnet. Wird eine Komponente eines Gasgemisches stärker im Adsorbens gebunden als die andere, spricht man von Trennung durch den Gleichgewichtseffekt. Als dritter Trenneffekt kann die unterschiedliche Geschwindigkeit der Adsorption verschiedener Komponenten genutzt werden. Dies wird als kinetischer Effekt bezeichnet [2].

Typische Beispiele für Gastrennung und Gasanreicherung sind die Abtrennung von Wasserstoff aus wasserstoffhaltigen Gasen, die Zerlegung von Luft in Stickstoff und Sauerstoff oder die Abtrennung von Methan aus Gasgemischen. Bei der Gasreinigung spielen vor allem die Entschwefelung von Abgasen und die Lösungsmittel-Rückgewinnung eine wichtige Rolle.

Verfahrenstechnisch werden, neben den auch in dieser Arbeit beschriebenen Festbetten, Wanderbetten oder Wirbelschicht-Reaktoren eingesetzt. Eine Zusammenstellung verschiedener Verfahren wird in dem Buch von Kast [2] gegeben.

### Energetische Anwendungen

Allgemein können Anwendungen offener Sorptionssysteme, bei denen die Zustandsänderung des Trägergases aufgrund der umgesetzten Energie genutzt wird, als "energetische Anwendungen" bezeichnet werden. Die Veränderungen des Luftzustands durch einen Sorptionsprozeß – Erwärmen, Abkühlen, Befeuchten und Entfeuchten – können für verschiedene Anwendungen genutzt werden.

Aufgrund der freiwerdenden Adsorptionswärme liegt der Einsatz als Heizsystem nahe. In der Literatur wird diese Anwendung als Adsorptionswärmepumpe bezeichnet (siehe Kapitel 4.1). Da die Luft nach dem Adsorptionsprozeß gleichzeitig sehr trocken ist, können, nach einer Abkühlung, durch Wiederbefeuchtung tiefe Temperaturen erreicht werden. Dies ermöglicht die Entwicklung sorptiver Klimatisierungssysteme zur Raumkühlung (siehe Kapitel 4.3). Sind De- und Adsorptionsvorgang zeitlich von einander getrennt, wird die eingebrachte Desorptionswärme über diesen Zeitraum "gespeichert". Die dabei erreichbaren Energiespeicherdichten lassen eine Anwendung als Wärmespeicher interessant erscheinen (siehe Kapitel 4.2).

Sorptionsprozesse bieten die Möglichkeit, mit geringerem Primärenergieaufwand Gebäude zu heizen und zu klimatisieren und Wärme zu speichern als mit konventionellen Systemen. Die in dieser Arbeit vorgestellten energetischen Anwendungen sind nicht vollständig voneinander zu trennen; so wird z.B. eine Adsorptionswärmepumpe zur Gebäudeheizung immer auch gleichzeitig Wärme zwischen De- und Adsorption speichern. Die einzelnen Anwendungen unterscheiden sich nur dadurch, daß ein bestimmter Effekt – die Trocknung oder Erwärmung der Luft oder die Speicherfähigkeit des Adsorbens – im Vordergrund steht und somit die Systemauslegung bestimmt.

## 1.4 Problemstellung, Zielsetzung und Vorgehensweise

Der Verlauf eines Sorptionsprozesses hängt ganz entscheidend von den Eigenschaften des gewählten Adsorbens ab. Da sich aber auch die verschiedenen energetischen Anwendungen in ihren Anforderungen an den Sorptionsprozeß voneinander unterscheiden, sollte die Auswahl des Adsorbens im Hinblick auf den gewünschten Einsatz stattfinden. Verschiedene Untersuchungen ([12] und [5]) sind durchgeführt worden, um Adsorbentien speziell für energetische Anwendungen zu modifizieren oder zu entwickeln. Dabei wurden allerdings oft die von der Anwenderseite gegebenen Bedingungen nicht klar genug formuliert. Ziel dieser Arbeit ist es, die Kriterien für den Einsatz fester Adsorbentien zu bestimmen und eine Beurteilung der Adsorbentien im Hinblick auf die angesprochenen Anwendungsgebiete zu ermöglichen.

Damit soll erreicht werden, daß die untersuchten Anwendungen nur mit optimal geeigneten Adsorbentien geplant, ausgelegt und durchgeführt werden, weil dies für die energetische und nicht zuletzt wirtschaftliche Effizienz dieser Systeme entscheidend ist und für deren Markteinführung ausschlaggebend sein wird.

Darüber hinaus können aus der präzisen Kenntnis der Sorptionseigenschaften des Materials und ihrer Auswirkung auf offene Sorptionssysteme neue Einsatzgebiete erschlossen werden. Dabei ist insbesondere an Systeme zu denken, die mehrere der vorgestellten Anwendungen vereinen, wie z.B. Wärme- und Kälteerzeugung mit dem selben System oder Nutzung der Speicherfähigkeit des Systems durch eine Wärmepumpe.

Nachdem die untersuchten Adsorptionssysteme, deren Anwendung und die für den Einsatz in Frage kommenden Adsorbentien identifiziert sind, werden im folgenden Kapitel 2 die Grundlagen der in der Arbeit benutzten Adsorptionstheorie zusammengefaßt. In Kapitel 3 werden die auf der Grundlage der vorgestellten Adsorptionstheorie durchgeführten Experimente zu Adsorptionsgleichgewichten und -enthalpie dargelegt. Danach werden die untersuchten Anwendungen erläutert und ihre Anforderungen an das Adsorbens auf der Grundlage konkreter Systemauslegungen festgestellt (siehe Kapitel 4). Schließlich wird in Kapitel 5 die Beurteilung fester Adsorbentien für den Einsatz in energetischen Anwendungen durchgeführt. Zum Abschluß wird in Kapitel 6 die Stabilität der betrachteten Adsorbentien untersucht. Abbildung 1.7 soll die eben beschriebene Vorgehensweise veranschaulichen.

Aus den konkreten Systemauslegungen energetischer Anwendungen werden die Randbedingungen sorptiver Prozesse gewonnen. Zusammen mit experimentell erhobenen Daten über die Adsorbentien, ihre Adsorptionsgleichgewichte und Stabilität werden daraus die Kriterien zur Beurteilung abgeleitet. Mit Hilfe dieser Kriterien soll schnell, einfach und zuverlässig das optimale Adsorbens für eine spezielle Anwendung identifiziert werden können. Dabei ist entscheidend den Zusammenhang zwischen den Adsorptionsgleichgewichten eines Sorbens und seinem Verhalten in einer konkreten Anwendung zu verstehen.

Der Beurteilung der Adsorbentien werden die folgenden Kriterien zugrunde gelegt:

- Der Temperaturhub beschreibt die mögliche Temperaturerhöhung (und gleichzeitige Entfeuchtung) des Trägergasstroms während der Adsorption. Er ist entscheidend für die Heizanwendungen (bzw. Kühlanwendungen) offener Sorptionssysteme.
- Die Durchbruchkurven beschreiben das dynamische Verhalten von Temperatur und Wassergahl des Trägergasstroms am Austritt des adiabaten Festbetts.

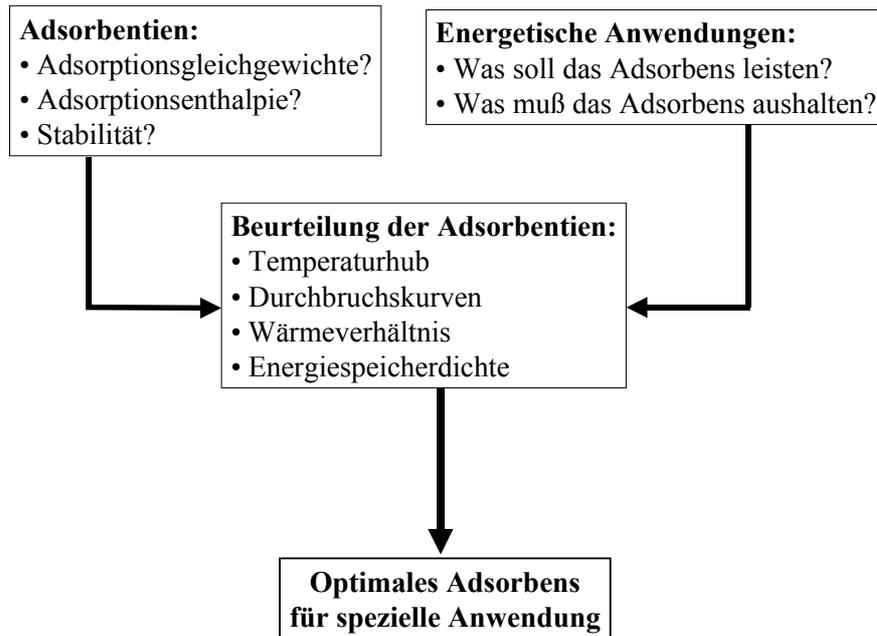


Abbildung 1.7: Schematische Darstellung der Vorgehensweise dieser Arbeit

- Das Wärmeverhältnis gibt Auskunft über das Verhältnis der nutzbaren Wärme zur aufgewandten Wärme für die jeweiligen Anwendungen.
- Die Energiespeicherdichte ist von großer Bedeutung bei der Auslegung sorptiver Wärmespeichersysteme.

Für die experimentellen Untersuchungen der Adsorptionsgleichgewichte wurden zwei verschiedene Versuchsanlagen aufgebaut: Die eine für Messungen im luftfreien, geschlossenen System (siehe Versuchsanlage II in Kapitel 7), die andere für Messungen im Trägergassystem (siehe Versuchsanlage I in Kapitel 7). Letztere wurde auch für die experimentelle Untersuchung des dynamischen Verhaltens verschiedener Adsorbentien eingesetzt.

Die experimentellen Untersuchungen zur Stabilität verschiedener Adsorbentien wurden an einem vollautomatisierten Versuchsstand durchgeführt (siehe Versuchsanlage IV in Kapitel 7).

Für die Untersuchung spezieller Anwendungen wurde eine Laboranlage für Versuche zur gasbetriebenen Adsorptionswärmepumpe (siehe Versuchsanlage III in Kapitel 7) ausgelegt, aufgebaut und in Betrieb genommen. Eine Pilotanlage zur Vermessung eines Sorptionswärmespeichers wurde in einem Schulgebäude aufgebaut und in Betrieb genommen. Details zu dieser Anlage finden sich in [14].

Parallel zu den Experimenten wurden Simulationsrechnungen durchgeführt. Das eingesetzte Simulationsprogramm FBS [15] zur dynamischen Berechnung von Sorptionsprozessen im Festbett wurde ausführlich validiert [16], [17], [18].

## Kapitel 2

# Theorie der Adsorption

Zur Vorhersage der Gleichgewichtszustände bei der Adsorption wurde eine Vielzahl von Theorien entwickelt. Die der Adsorption zugrunde liegenden physikalischen Vorgänge sind relativ gut verstanden, eine darauf aufbauende Vorhersage der Adsorptionsgleichgewichte ist jedoch im Einzelfall sehr aufwendig und oft mit hohen Fehlern behaftet. Die in diesem Kapitel vorgestellten theoretischen Grundlagen sollen daher lediglich als Instrument einer physikalischen Beschreibung der Adsorptionsgleichgewichte verstanden werden, mit dem über die in Kapitel 5 vorgestellten Methoden Vorhersagen über das makroskopische Verhalten eines Sorptionssystems gemacht werden können.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen Adsorbentien auf der Basis ihrer Adsorptionsgleichgewichte beurteilt werden. Nach Gleichung 1.2 stellen die Adsorptionsgleichgewichte ein dreidimensionales Problem dar: Wasserbeladung des Sorbens, Temperatur und Wasserdampfpartialdruck befinden sich zueinander im Gleichgewicht. Die Theorie der Adsorption, die von Dubinin nach einer ursprünglichen Idee von Polanyi entwickelt wurde, reduziert das Problem auf zwei Größen: Die Freie Energie (oder das "Adsorptionspotential") und die Beladung (oder das "Adsorptionsvolumen"). Für ein gegebenes Adsorbens-Adsorptiv-Paar gibt es genau eine temperaturunabhängige Beziehung zwischen dem Adsorptionspotential, in das sowohl Temperatur als auch Wasserdampfpartialdruck eingehen, und dem Volumen der adsorbierten Phase [19]. Diese Beziehung wird die "Charakteristische Kurve" genannt. Die charakteristische Kurve ist eine näherungsweise Darstellung der Adsorptionsgleichgewichte. Die Grenzen der Gültigkeit dieses Ansatzes werden diskutiert.

Entscheidend für die Beurteilung verschiedener Adsorbentien für den Einsatz in energetischen Anwendungen ist die Bestimmung der Adsorptionenthalpie. Diese kann nach dem Ansatz von Clausius-Clapeyron abgeleitet werden [20]. Die so gewonnene "isosterische Adsorptionswärme" [2] ist eine differentielle von der Beladung des Sorbens abhängige Größe. Für Adsorptionstemperaturen unterhalb der kritischen Temperatur kann diese in Verdampfungs- (oder Kondensationsenergie) und die sogenannte Bindungsenergie zerlegt werden [2]. Das Verhältnis dieser beiden Bestandteile wird in Kapitel 5 eine entscheidende Rolle bei der Beurteilung der Adsorbentien spielen.

## 2.1 Kräfte bei der Adsorption

Ursache für die physikalische Adsorption sind Van-der-Waals-Dispersionskräfte und elektrostatische Wechselwirkungen, wie Polarisierung, Dipol- und Quadrupolwechselwirkungen zwischen dem Adsorbens und den Molekülen des Adsorptivs.

Im Vergleich zu den durch das Lennard-Jones-Potential [21] beschriebenen Van-der-Waals-Kräften sind die elektrostatischen Wechselwirkungen in viel stärkerem Maße temperaturabhängig, da sich die adsorbierten Moleküle infolge ihrer thermischen Bewegung unterschiedlich stark ausrichten. Darüber hinaus treten elektrostatische Wechselwirkungen unter den einzelnen adsorbierten Molekülen auf.

Für die Fälle, in denen Adsorbentien mit regelmäßiger Kristallstruktur (wie Zeolith) zusammen mit schwach wechselwirkenden Adsorptiven, wie Edelgasen, untersucht werden, kann das Potential dieser Kräfte innerhalb der Kristallstruktur theoretisch berechnet werden [22]. Dies gilt nicht für die Adsorption von Wassermolekülen.

Bei porösen Adsorbentien beobachtet man mit zunehmender Beladung einen kontinuierlichen Übergang von der Adsorption zur Kapillarkondensation. Dieser Effekt tritt auf, da der Dampfdruck in einer Pore aufgrund der Oberflächenspannung des Adsorbats reduziert wird, so daß auch bei relativen Drücken  $P/P_s < 1$  (wobei  $P$  der Partialdruck und  $P_s$  der Druck des vollständig gesättigten Dampfes gleicher Temperatur ist) eine Kondensation des Adsorptivs im Adsorbens eintritt.

Auf der Grundlage einer Analyse von Adsorptions- und Kapillarerscheinungen kann man nach Dubinin [23], [24] die Porenstruktur nach ihrem mittleren Durchmesser  $\bar{d}$  unterscheiden und dementsprechend einteilen:

**Makroporen:** ( $\bar{d} > 200 \text{ nm}$ ) Bei diesen Poren ist der Krümmungsradius der Oberfläche so groß, daß erst bei relativen Drücken  $P/P_s \approx 1$  Kapillarkondensation einsetzen kann. Zudem verfügen diese Poren über eine geringe spezifische Oberfläche ( $< 200 \text{ m}^2/\text{g}$ ), so daß in ihnen vergleichsweise wenig adsorbiert wird.

**Mesoporen:** ( $3 < \bar{d} < 200 \text{ nm}$ ) Darin findet Kapillarkondensation bereits bei deutlich geringeren relativen Drücken statt. Sie tragen maßgeblich zur nutzbaren Adsorptionskapazität bei.

**Mikroporen:** ( $\bar{d} < 3 \text{ nm}$ ) Die Porenradien liegen in der gleichen Größenordnung wie die zu adsorbierenden Moleküle. Das Adsorptionsverhalten wird durch die Adsorptionskräfte bestimmt.

Mit Adsorption werden zumeist beide Vorgänge – Kapillarkondensation und Adsorption durch Adsorptionskräfte – bezeichnet. Falls eine Trennung der Begriffe notwendig ist, so wird letztere mit Mikroporenadsorption bezeichnet.

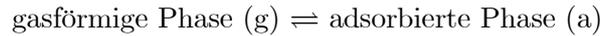
## 2.2 Adsorptionsenthalpie nach Clausius-Clapeyron

Für die Berechnung der Adsorptionswärme aus den Grundlagen der Gleichgewichtsthermodynamik wird die Adsorption als ein Phasenübergang - von der gasförmigen in die "adsorbierte" Phase - betrachtet. Da die adsorbierten Moleküle sowohl in ihrer Translations- als auch in ihrer Rotationsbewegung eingeschränkt sind, muß bei einer Adsorption aus der Gasphase die Änderung der molaren Entropie negativ sein:  $\Delta S = S_a - S_g$ , wobei  $S_a$  die molare Entropie der adsorbierten Phase und  $S_g$  die der gasförmigen Phase darstellt. Im Gleichgewicht gilt für die molare freie Enthalpie  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S \equiv 0$ . Damit folgt  $\Delta H = T\Delta S < 0$ , d.h. die Adsorption ist ein exothermer Vorgang.

Da man in der Literatur die Verdampfungsenthalpie meist positiv wählt, also den umgekehrten Vorgang betrachtet, ist im Folgenden  $\Delta H$  definiert als:

$$\Delta H = H_g - H_a > 0 \quad (2.1)$$

Der Phasenübergang bei der Adsorption von (Wasser-)Dampf an porösen Festkörpern wird durch die Reaktion



beschrieben. Für einen reversiblen Phasenübergang bei einer Temperatur  $T$  und einem Druck  $P$  sind die molaren freien Enthalpien, bzw. die chemischen Potentiale, gleich [20]:

$$G_g = G_a \iff \Delta G = \mu_g - \mu_a = 0 \quad (2.2)$$

wobei  $\mu = \frac{\partial G}{\partial n}$  das chemische Potential ist. Für einen Phasenübergang bei  $T + dT$  und  $P + dP$  gilt analog:

$$G_g + dG_g = G_a + dG_a \quad (2.3)$$

und damit:

$$dG_g = dG_a \quad (2.4)$$

Betrachtet man  $G_g$  und  $G_a$  als Funktion von  $T$  und  $P$ , so folgt:

$$\left. \frac{\partial G_g}{\partial P} \right|_T dP + \left. \frac{\partial G_g}{\partial T} \right|_P dT = \left. \frac{\partial G_a}{\partial P} \right|_T dP + \left. \frac{\partial G_a}{\partial T} \right|_P dT \quad (2.5)$$

$$v_g dP - S_g dT = v_a dP - S_a dT \quad (2.6)$$

Die Größen  $v_g$ ,  $S_g$ ,  $v_a$  und  $S_a$  stellen das molare Volumen und die molare Entropie von gasförmiger und adsorbierter Phase dar. Man erhält im Gleichgewicht unter Beachtung  $0 = \Delta G = \Delta H - T\Delta S$ :

$$\left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_C = \frac{S_g - S_a}{v_g - v_a} = \frac{H_g - H_a}{T(v_g - v_a)} = \frac{\Delta H_d}{T\Delta v} \quad (2.7)$$

Die differentielle (molare) Adsorptionseenthalpie  $\Delta H_d$  stellt die Wärme dar, die an die Umgebung abgegeben wird bei einem Übergang des Adsorptivs aus der Gasphase in die adsorbierte Phase, bezogen auf die umgesetzte Menge Adsorptiv.

Vernachlässigt man  $v_a$  gegenüber  $v_g$  und betrachtet das Gas als ideal ( $v_g = RT/P$ ), so erhält man

$$\left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_C = \frac{\Delta H_d}{RT^2} \cdot P \quad (2.8)$$

und somit für die differentielle Adsorptionseenthalpie:

$$\Delta H_d = -R \left. \frac{\partial \ln P}{\partial 1/T} \right|_C \quad (2.9)$$

Diese kann somit aus der Tangentensteigung der Kurven gleicher Beladung (Isothermen) in einem  $\ln P - \frac{1}{T}$ -Diagramm bestimmt werden.

Sofern  $\Delta H_d$  bei konstanter Beladung  $C$  in einem Bereich  $\Delta T$  temperaturunabhängig ist, kann die Gleichung (2.8) sofort integriert werden und man erhält:

$$\ln P = -\frac{\Delta H_d}{R} \frac{1}{T} + \text{const} \quad (2.10)$$

Bei einer Integration über die Beladung  $C$  erhält man

$$\Delta H_i = \int_0^C \Delta H_d(C') dC' \quad (2.11)$$

die auf die Adsorbensmenge bezogene integrale Adsorptionseenthalpie  $\Delta H_i$ . Sie stellt die gesamte Adsorptionseenthalpie dar, die bei einem Adsorptionsvorgang von  $C' = 0$  bis  $C' = C$  umgesetzt wird.

## 2.3 Theorie von Polanyi und Dubinin

Aufgrund dieser Überlegungen und molekularer Betrachtungen lassen sich unter verschiedenen vereinfachenden Voraussetzungen bzw. in bestimmten Grenzfällen eine Reihe von Adsorptionsmodellen herleiten. Diese geben zumeist den Verlauf einzelner Adsorptionsisothermen in einem bestimmten Druckbereich wieder. Die Isothermen müssen jeweils mit empirisch zu bestimmenden temperaturabhängigen Parametern festgelegt werden. Bei Verwendung polarer Adsorptive, wie Wasser, gestaltet sich dies besonders schwierig, da die Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorbat sowie innerhalb des Adsorbats stark temperaturabhängig sind. Beispiele sind die BET- und Langmuir-Isothermen-Gleichungen. Eine umfassende Darstellung findet sich in dem Büchern von Ruthven [19] und Kast [2].

### 2.3.1 Theorie vom Ausfüllen des mikroporösen Volumens

Goldmann und Polanyi [25] veröffentlichten 1916 ihre "Potenzialtheorie der Adsorption". Sie gingen dabei von der Ähnlichkeit der Adsorption von Dämpfen zur Benetzung durch Flüssigkeiten aus. Polanyi definiert eine "Benetzungsaffinität" bei einer bestimmten Belegung  $x$  als treibendes Potenzial der Benetzung bzw. Adsorption. Gehorcht der gesättigte Dampf, der benetzt, dem idealen Gasgesetz, was in den hier untersuchten Fällen mit genügender Annäherung zutrifft, gilt:

$$A_x = RT \ln \frac{P_s}{P_x} \quad (2.12)$$

wobei  $P_x$  der Gleichgewichtsdruck über dem Adsorbens bei der Belegung  $x$ ,  $P_s$  der Sättigungsdruck, beide für die Temperatur  $T$ , und  $R$  die Gaskonstante sind. Polanyi schreibt, dass sich mit dieser Gleichung eine Kurve berechnen lässt, die  $x$  als Funktion der Benetzungsaffinität  $A_x$  darstellt. In Abbildung 2.1 sind drei Isothermen für Schwefelkohlenstoff an Kohle und ihre entsprechende Darstellung als  $A_x = f(x)$  aus dem Artikel von Goldmann und Polanyi abgebildet [25]. Während die Adsorptionsisothermen weit auseinanderliegen, ergibt die Affinitätsfunktion beinahe aufeinanderliegende Kurven, die "durch einfache Gesetzmässigkeiten" verbunden scheinen [25].

Bei der Formulierung des Adsorptionspotenzials wird angenommen, dass die adsorbierenden Kräfte innerhalb eines zusammenhängenden Raumes, des Adsorptionsraumes, wirken, der auf der einen Seite an die Oberfläche des Adsorbens, auf der anderen an den Gasraum, oder beim Sättigungsdruck auch an das flüssige freie Adsorptiv angrenzt [25]. Das Adsorptionspotenzial eines Punktes im Adsorptionsraum entspricht der pro Mol berechneten Arbeit, die von den adsorbierenden Kraft geleistet wird, wenn das flüssige Adsorptiv aus dem Gasraum in den betrachteten Punkt gebracht wird. Das Potenzial nimmt in der Richtung von der Oberfläche des Adsorbens zum Gasraum hin ab und verschwindet an der Grenze beider Räume.

Bei einer bestimmten Beladung des Adsorbens füllt das Adsorbat ein bestimmtes Volumen, das Adsorptionsvolumen, das von der Sorbensoberfläche und einer Fläche konstanten Adsorptionspotenzials eingeschlossen wird. Eine wesentliche Forderung der Potenzialtheorie besteht in der Unabhängigkeit des Potentialfeldes von der Temperatur. Hiernach muss das Adsorptionsvolumen bei Temperaturänderungen konstant bleiben. Die Änderung der adsorbierten Menge mit der Temperatur kann danach bei konstanter "Benetzungsaffinität" (bzw. Adsorptionspotenzial)

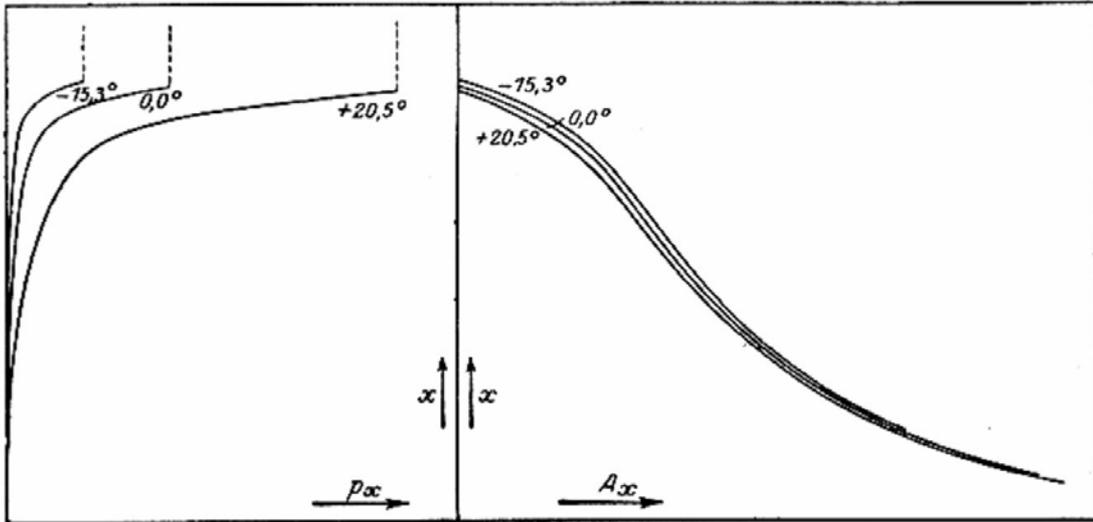


Abbildung 2.1: Links Adsorptionsisothermen von Schefelkohlenstoff an Kohle, rechts die entsprechenden Affinitätskurven ( $x$  benetzende Menge,  $p_x$  Gleichgewichtsdruck,  $A_x$  Benetzungsaффinität) nach [25]

und Adsorptionsvolumen nur durch eine temperaturabhängige Änderung der Dichte der adsorbierten Phase bedingt sein. Diese temperaturabhängige Änderung der Dichte ist die gesuchte "einfache Gesetzmäßigkeit", um die Affinitätskurven in Abbildung 2.1 zur Deckung zu bringen.

Dubinín [24][26] führt die Potenzialtheorie bezüglich dieser temperaturabhängigen Dichtefunktion weiter und betrachtet die adsorbierte Phase (a) als Flüssigkeit. Jedoch können sich ihre Eigenschaften von denen einer freien Flüssigkeit (fl) unterscheiden. Mit *freier Flüssigkeit* sei die ohne Anwesenheit des Adsorbens kondensierte Phase des Adsorptivs bezeichnet. Die Adsorption in Mikroporen erfolgt nach Dubinín ebenfalls in der Auffüllung eines begrenzten Adsorptionsraumes, der durch den Wirkungsbereich der Adsorptionskräfte definiert ist. Dieser Raum entspricht bei mikroporösen Adsorbentien dem spezifischen Porenvolumen  $W_0$ , das in  $\text{cm}^3/\text{g}$  angegeben wird. Der Grad der Auffüllung dieses Volumens wird durch die Größe  $\frac{C}{C_{\max}}$  beschrieben. Das Porenvolumen  $W_0$  ist mit der maximalen Beladung  $C_{\max}$  über die Dichte der adsorbierten Phase  $\varrho$  verbunden. Dubinín nimmt an, dass  $\varrho = \varrho(T)$ . Damit gilt:

$$C_{\max} = \varrho(T) W_0 \quad (2.13)$$

Diese Dichte ist der Messung nicht zugänglich. Sie muß für ein gegebenes Adsorptionssystem so bestimmt werden, daß sich ein, wie oben gefordertes, temperaturunabhängiges maximales Adsorptionsvolumen ergibt. Man betrachtet das Adsorbens als thermodynamisch inert. So ergibt sich eine temperaturabhängige Dichtefunktion, die bis auf einen konstanten Faktor bestimmt ist.

Das adsorbierte Volumen  $W$  wird definiert als:

$$W = \frac{C}{C_{\max}} W_0 = \frac{C}{\varrho(T)} \quad (2.14)$$

Dieses Adsorptionsvolumen  $W$  ist als eine Rechengröße zu betrachten, die den Grad der Volumenausfüllung beschreibt.

Stellt man nun das Adsorptionspotential  $A$  als Funktion des Adsorptionsvolumens  $W$  dar verschwinden die in Abbildung 2.1 auftretenden Unterschiede der verschiedenen Isothermen. Es entsteht die temperaturunabhängige Darstellung der "Charakteristischen Kurve". Abbildung 2.2 zeigt die von Dubinin vorgestellte charakteristische Kurve für Wasser an Zeolith vom Typ X [26]. Die Kurve wurde aus experimentell ermittelten Adsorptionsisothermen berechnet. Die Punkte aller Isothermen von  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$  liegen jetzt auf *einer* Kurve.

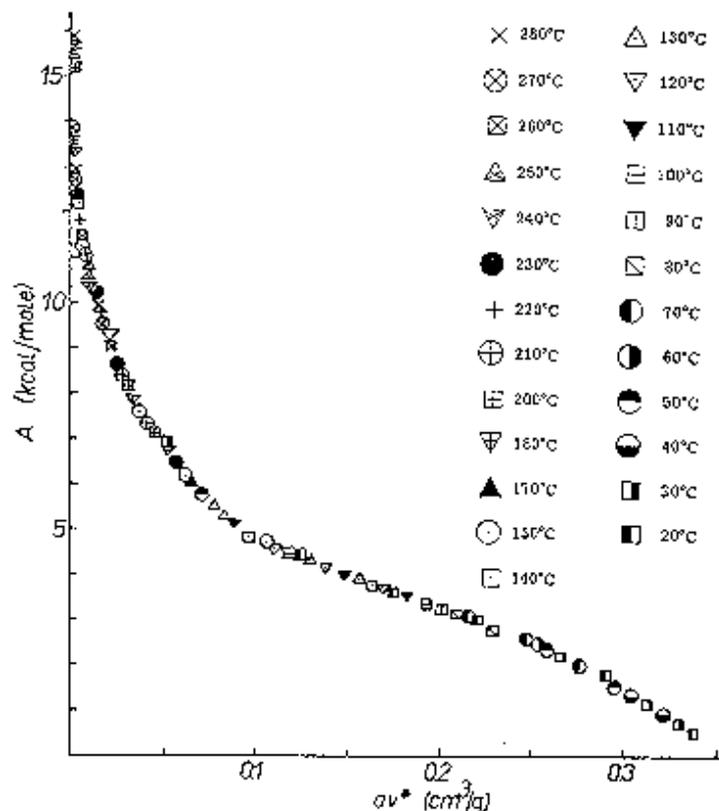


Abbildung 2.2: Charakteristische Kurve der Wasserdampfadsorption an Zeolith 13 X nach Dubinin [26] ( $A$  Adsorptionspotential entspricht der freien Energie  $\Delta F$  und  $av$  Adsorptionsvolumen  $W$ )

### 2.3.2 Die charakteristische Kurve

Zunächst wird gezeigt, dass die Änderung der freien Energie  $\Delta F$  dem von Polanyi eingeführten Adsorptionspotential  $A_x$  entspricht. Dazu wird die Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G$  bei einem isothermen Übergang von der freien Flüssigkeit in die adsorbierte Phase betrachtet. Die molare freie Enthalpie des Adsorbats und die der freien Flüssigkeit werden aufeinander bezogen und ihre Differenz untersucht.

$$\Delta G = G_a - G_{fl} \quad (2.15)$$

Im Zustand maximaler Beladung ( $P = P_s$  und  $W = W_0$ ) besitzt das Adsorbat die gleiche molare freie Enthalpie wie die freie Flüssigkeit. Die freie Flüssigkeit steht im Gleichgewicht mit dem gasförmigen Adsorptiv bei seinem Sättigungsdampfdruck  $P_s$ . Die adsorbierte Phase steht im Gleichgewicht mit dem Adsorptiv bei einem Druck  $P$ . Damit ergibt sich für die Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G$ :

$$\Delta G = G_{\text{adsorptiv}}(P) - G_{\text{adsorptiv}}(P_s) \quad (2.16)$$

Für die molare freie Enthalpie  $G = H - TS$  eines idealen Gases gilt bei einer isothermen Zustandsänderung:

$$\left. \frac{dG}{dP} \right|_T = T \left. \frac{dS}{dP} \right|_T \quad (2.17)$$

Mit der Maxwell-Relation  $\left. \frac{dS}{dP} \right|_T = - \left. \frac{dV}{dT} \right|_P$  ergibt sich für ein ideales Gas:

$$dG = -RT \frac{dP}{P} \quad (2.18)$$

Nach Integration ergibt sich so für die Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G$  nach Gleichung 2.16:

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_s}{P} \quad (2.19)$$

Mit der Änderung der freien Energie  $\Delta F$  (analog aus  $F(V, T) = U(T) - TS(V, T)$  bestimmt) gilt:

$$\Delta F = RT \ln \frac{P_s}{P} = \Delta G \quad (2.20)$$

$\Delta F$ , die molare Änderung der freien Energie, entspricht dem von Polanyi [25] eingeführten Adsorptionspotential  $A_x$  (siehe Gleichung 2.12).  $\Delta F$  ist die Änderung der freien Energie bei einem isothermen und reversiblen Übergang des Adsorptivs aus der freien Flüssigkeit in die adsorbierte Phase beschreibt.

Da bei einer isothermen Veränderung des Druckes  $P$  sich durch die Adsorption sowohl der Anteil des ausgefüllten Volumens  $\frac{W}{W_0}$  als auch die Änderung der freien Energie  $\Delta F$  ändert, läßt sich  $\Delta F$  als Funktion von  $W$  auffassen und graphisch darstellen:

$$\Delta F = \Delta F_T(W) \quad (2.21)$$

wobei  $\Delta F_T$  die freie Energie bei konstanter Temperatur  $T$  bedeutet. Betrachtet man diese Funktion  $\Delta F_T(W)$  bei unterschiedlichen Temperaturen, so stellt man bei vielen Adsorptionssystemen fest, daß diese Abhängigkeit zwischen  $\Delta F$  und  $W$  weitgehend unabhängig von der Temperatur  $T$  ist, sich also das dreidimensionale Feld der Gleichgewichtszustände ( $C, P, T$ ) auf ein zweidimensionales Problem reduzieren läßt:

$$\Delta F = \Delta F(W) \quad (2.22)$$

Diese Beziehung wird als charakteristische Kurve bezeichnet.

Ruthven weist in seinem Buch darauf hin, dass der Ansatz der charakteristische Kurve zur Darstellung der Adsorptionsgleichgewichte drei Nachteile beinhaltet:

1. Aus der charakteristischen Kurve ergibt sich im Bereich geringer Beladungen nicht das Henry Gesetz [2], was bei allen isothermen Darstellungen der Adsorptionsgleichgewichte der Fall ist.
2. Die Methoden das (molare) Volumen der adsorbierten Phase zu bestimmen führen zu Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Adsorptionsgleichgewichte.
3. Die Annahme der Temperaturunabhängigkeit der charakteristischen Kurve kann für bestimmte Adsorptionspaare nicht mit ausreichender Genauigkeit zutreffen.

Es bleibt somit zu prüfen, wie groß der Fehler bei der Vernachlässigung des Temperatureinflusses des betrachteten Systems ist. Dieser Fehler wird beschrieben durch den Term:

$$\left. \frac{\partial \Delta F(W)}{\partial T} \right|_W \quad (2.23)$$

Es läßt sich zeigen, daß dieser Term für kleine und große Werten von  $\Delta F$  nicht verschwindet (siehe Kapitel 2.3.8).

### 2.3.3 Näherungen für die charakteristische Kurve

In einem Beladungsbereich, in dem die Temperaturabhängigkeit von  $\Delta F$  bei konstantem Adsorptionsvolumen vernachlässigbar ist, kann man eine Beziehung zwischen  $\Delta F$  und  $W$  aufstellen, eben die charakteristische Kurve:

$$\Delta F = \Delta F(W), \quad \text{mit } W = \frac{C}{\varrho}. \quad (2.24)$$

Aus Stabilitätsgründen folgt, daß das Adsorptionsvolumen  $W$  monoton mit abnehmenden Druck fällt, also Gleichung (2.24) umkehrbar ist:

$$W = W(\Delta F), \quad \text{mit } \Delta F = RT \ln \frac{P_s}{P}. \quad (2.25)$$

Für die charakteristische Kurve (2.25) wurde von Dubinin und Radushkevich [27] eine empirisch hergeleitete Gleichung aufgestellt, die für eine Reihe von Aktivkohlen mit verschiedenen Adsorptiven geprüft wurde und deren Adsorptionsverhalten im Bereich der Mikroporen (unter Vernachlässigung der Kapillarkondensation) wiedergibt [28]. Diese Gleichung wurde später von Dubinin und Astachov [29] für die Beschreibung der mikroporösen Adsorption bei Zeolithen erweitert:

$$W = W_0 \cdot e^{-\left(\frac{\Delta F}{E}\right)^n} \quad (2.26)$$

mit  $n$  : Ordnung der Verteilung  
 $E$  : charakteristische Adsorptionsenergie

Abbildung 2.3 zeigt so berechnete charakteristische Kurven. Dabei wurde sowohl die Ordnung  $n$  als auch die charakteristische Energie verändert. Der Exponent  $n$  liegt im Bereich  $1 < n < 3$ .

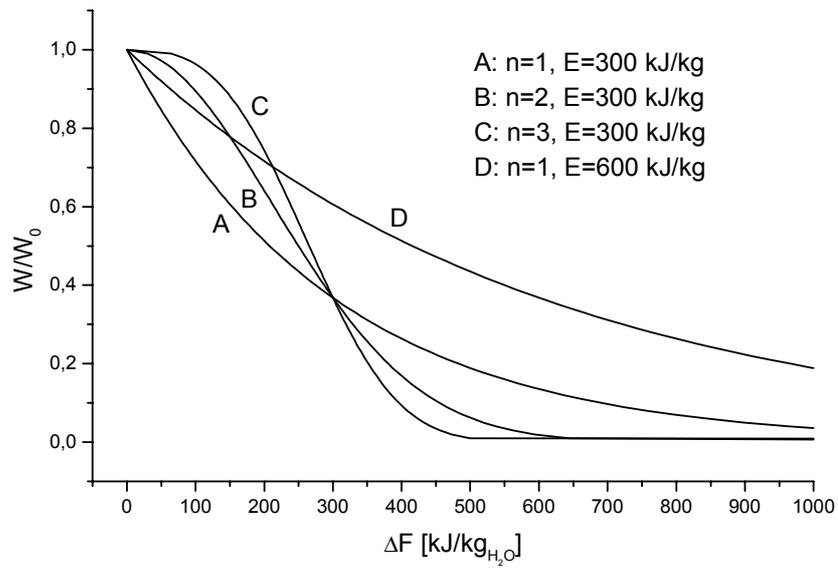


Abbildung 2.3: Charakteristische Kurven nach der Dubinin-Astakov-Gleichung berechnet

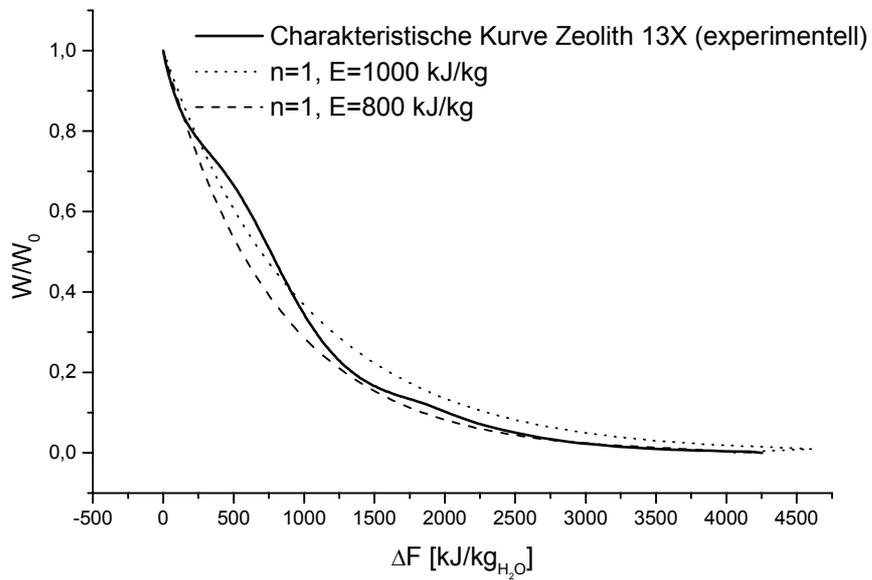


Abbildung 2.4: Vergleich experimentell und theoretisch gewonnener charakteristischer Kurven für Zeolith

In der ursprünglichen Ableitung von Dubinin und Radushkevich wurde der Exponent  $n = 2$  angegeben, der für kohlenstoffhaltige Adsorbentien wiederholt bestätigt wurde. Die charakteristische Energie  $E$  drückt die Affinität zwischen Adsorbens und Adsorptiv dar. An der Stelle von  $E$  wird das unterschiedliche Verhalten verschiedener Adsorbentien häufig durch den Affinitätskoeffizienten  $\beta = E/E_0$  beschrieben [2], wobei sich  $\beta$  auf das Vergleichsadsorbens Aktivkohle und das Adsorptiv Benzol mit  $\beta(C_6H_6) = 1$  bezieht [28].

Es zeigte sich allerdings, daß die charakteristischen Kurven der untersuchten Adsorptionssysteme mit Gleichung (2.26) nur mit deutlichen Fehlern dargestellt werden können. Ein Grund dafür ist, daß man den Anteil der Kapillarkondensation nur schwer von dem der mikroporösen Adsorption trennen kann. So weist die charakteristische Kurve, wie sie sich aus den Meßwerten ergibt, oftmals mehr als einen Wendepunkt auf. Abbildung 2.4 zeigt eine experimentell gemessene Kurve für Zeolith 13X im Vergleich mit nach der Dubinin-Astakov-Gleichung berechneten Kurven. Es ist deutlich zu sehen, dass eine exakte Darstellung der experimentellen Ergebnisse nicht möglich ist (vergleiche Kapitel 3).

### 2.3.4 Dichte der adsorbierten Phase

Die Dichte des Adsorbats ist als eine temperaturabhängige Funktion so definiert, daß sie die maximale Beladung in ein temperaturunabhängiges Volumen des Adsorptionsraumes abbildet:

$$W_0 = \frac{C_{\max}(T)}{\varrho(T)} \quad (2.27)$$

Sie ist demnach bis auf einen konstanten Faktor bestimmt.

Dubinin [24] zeigt, daß bei Experimenten mit unterschiedlichen Adsorptiven ein konstantes Volumen des Adsorptionsraumes  $W_0$  für ein gegebenes mikroporöses Adsorbens ermittelt wird, sofern man die Dichte des Adsorbats jeweils der der freien Flüssigkeit gleichsetzt. Dieses Volumen  $W_0$  stimmt bei Zeolithen mit dem aus der Kristallstruktur errechneten Volumen weitgehend überein. Für die Übereinstimmung der Dichte von Adsorbat und freier Flüssigkeit muss die Größe der adsorbierten Moleküle kleiner sein als die Dimension der Poren bzw. Porenzugänge, da sonst keine Adsorption stattfinden kann. Die Temperaturen, für die diese Übereinstimmung gilt, müssen weit unterhalb der kritischen Temperatur des Adsorptivs liegen, denn bei höheren Temperaturen muß die größere Kompressibilität der freien Flüssigkeit berücksichtigt werden, so daß die Dichte der adsorbierten Phase aufgrund der Kompression durch die Adsorptionskräfte mit steigender Temperatur mehr und mehr über der der freien Flüssigkeit liegt.

Bei den untersuchten Adsorptionssystemen treten jedoch Schwierigkeiten bei der Bestimmung von  $C_{\max}$  und somit von  $\varrho(T)$  auf. Die mikroporöse Adsorption im hohen Beladungsbereich wird durch die Kapillarkondensation überdeckt, so daß die maximale Füllung der Poren schwer ermittelbar ist.

Dubinin [30] gibt ein vereinfachtes Verfahren an: Für Temperaturen unterhalb des Siedepunkts der freien Flüssigkeit bei Normaldruck wird die Dichte des Adsorbats der der freien Flüssigkeit gleichgesetzt. Oberhalb extrapoliert man linear die temperaturabhängige Dichte der freien Flüssigkeit im Siedepunkt.

In dieser Arbeit wurde die Dichte des Adsorbats allerdings wie folgt genähert (siehe [31]):

$$\varrho = \varrho_0(1 - \alpha(T - T_0)), \quad (2.28)$$

mit  $\varrho_0$  : Dichte bei  $T_0$   
 $\alpha$  : thermischer Ausdehnungskoeffizient

Mit einer Verlängerung dieser Funktion bis zu Temperaturen von 250 °C konnte eine verbesserte Temperaturunabhängigkeit bei der Darstellung der charakteristischen Kurve erreicht werden.

Abbildung 2.5 zeigt exemplarisch die Dichte der freien Flüssigkeit, die Näherung nach Dubinin und die in dieser Arbeit benutzte lineare Extrapolation der Dichte des Adsorbats. Bei der Betrachtung der Adsorption an Zeolith 13X zeigte es sich, daß im hohen Temperaturbereich der Dubinin'sche Ansatz die Dichte zu klein werden ließ.

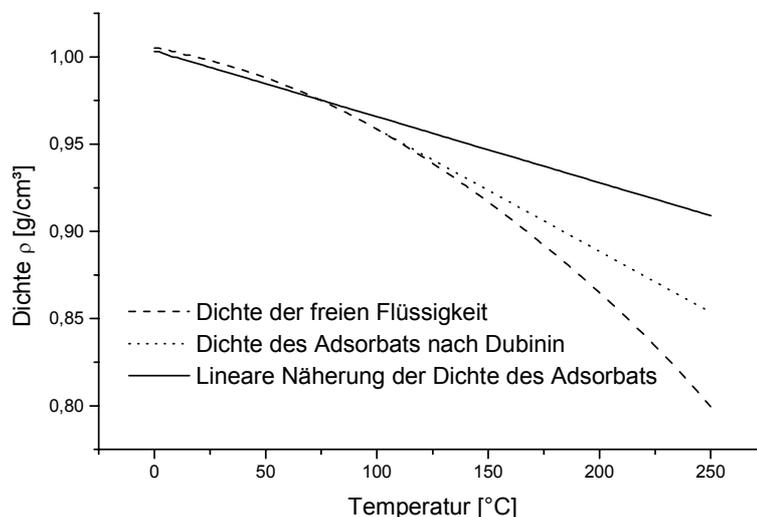


Abbildung 2.5: Ansätze zur Bestimmung der Dichte der adsorbierten Phase

### 2.3.5 Entropie der adsorbierten Phase

Subtrahiert man die Entropie des Adsorbats von der der freien Flüssigkeit gleicher Temperatur, so erhält man:

$$\Delta S(C, T) = S_a - S_{fl} = \left. \frac{\partial \Delta F(W)}{\partial T} \right|_C \quad (2.29)$$

Die Ableitung  $(\partial \Delta F / \partial T)_C$  ist eng verknüpft mit der Beziehung für die Temperaturunabhängigkeit  $(\partial \Delta F / \partial T)_W$ , wie im Folgenden gezeigt wird.

Falls man einerseits die Beladung  $C$  als Funktion von  $\Delta F$  und  $T$ , andererseits das Adsorptionsvolumen  $W$  als Funktion der selben unabhängigen Variablen betrachtet [24], so erhält man unter Verwendung der Regeln für Funktionaldeterminanten:

$$\left. \frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right|_W = \left. \frac{\partial W}{\partial C} \right|_{\Delta F} \cdot \left. \frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right|_C \cdot \left. \frac{\partial C}{\partial W} \right|_T$$

Setzt man für das Adsorptionsvolumen  $W = \frac{1}{\varrho(T)} C$  an, so erhält man:

$$\left. \frac{\partial C}{\partial W} \right|_T = \varrho \quad \text{und} \quad \left. \frac{\partial W}{\partial C} \right|_{\Delta F} = \frac{1}{\varrho} - \frac{W}{\varrho} \left. \frac{\partial \varrho}{\partial C} \right|_{\Delta F}$$

Damit erhält man nach weiteren Umformungen [32]:

$$\left. \frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right|_W = \left. \frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right|_C + \frac{1}{\varrho} \left. \frac{\partial \varrho}{\partial T} \right|_{\Delta F} \cdot W \left. \frac{\partial \Delta F}{\partial W} \right|_T \quad (2.30)$$

Der Faktor  $-\frac{1}{\varrho} \left( \frac{\partial \varrho}{\partial T} \right)_{\Delta F}$  entspricht dem thermischen Ausdehnungskoeffizient  $\alpha'$  der adsorbierten Phase, der i. a. positiv ist:

$$-\frac{1}{\varrho} \left. \frac{\partial \varrho}{\partial T} \right|_{\Delta F} = \frac{1}{v} \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_{\Delta F} = \alpha' > 0 \quad (2.31)$$

Somit erhält man für die Entropie:

$$\Delta S = \left. \frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right|_C = \left. \frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right|_W + \alpha' W \left. \frac{\partial \Delta F}{\partial W} \right|_T \quad (2.32)$$

In dem Bereich der charakteristischen Kurve, in dem die Temperaturabhängigkeit (2.23) vernachlässigbar ist, vereinfacht sich Gleichung (2.32) zu:

$$\Delta S = \alpha' W \left. \frac{\partial \Delta F}{\partial W} \right|_T < 0 \quad (2.33)$$

Da  $\Delta F$  mit wachsendem Adsorptionsvolumen abnimmt, sollte in diesem Falle die Entropie des Adsorbats kleiner sein als die der freien Flüssigkeit.

In die Entropie geht die Differentiation der empirisch gewonnenen charakteristischen Kurve ein, und somit bekommen kleine Fehler großen Einfluß. Dieser Ansatz setzt somit eine genaue und aufwendige Näherung der charakteristischen Kurve voraus. Ferner muß für eine Genauigkeitsabschätzung der Temperaturabhängigkeitsterm (2.23) analysiert werden.

Die so berechnete Änderung der Entropie geht in die Berechnung der differentiellen Adsorptionenthalpie, die im folgenden Kapitel behandelt wird, ein.

### 2.3.6 Differentielle Adsorptionenthalpie

Wie die Entropie so ist auch die differentielle Adsorptionenthalpie durch den Verlauf der charakteristischen Kurve festgelegt. Löst man die charakteristische Kurve (2.25) nach dem Druck

$P$  auf, so erhält man:

$$\ln P = \ln P_s - \frac{1}{RT} \Delta F(W) \quad (2.34)$$

Nach Clausius-Clapeyron (3.3) gilt:

$$\Delta H_d = -R \left. \frac{\partial \ln P}{\partial 1/T} \right|_C$$

und somit:

$$\Delta H_d = -R \left. \frac{\partial \ln P_s}{\partial 1/T} \right|_C - R \left. \frac{\partial \left( -\frac{\Delta F}{RT} \right)}{\partial 1/T} \right|_C \quad (2.35)$$

Der erste Summand entspricht der Verdampfungswärme der freien Flüssigkeit  $L = L(T)$ .

Damit folgt für die differentielle Adsorptionsenthalpie:

$$\begin{aligned} \Delta H_d &= L + \Delta F - T \left. \frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right|_C \\ &= L + \Delta F - T \Delta S \end{aligned} \quad (2.36)$$

und unter Verwendung von Gleichung (2.32):

$$\Delta H_d = L + \Delta F - T \left. \frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right|_W - T \alpha' W \left. \frac{\partial \Delta F}{\partial W} \right|_T \quad (2.37)$$

Im Bereich der Temperaturunabhängigkeit der charakteristischen Kurve erhält man:

$$\Delta H_d = L + \Delta F - T \alpha' W \left. \frac{\partial \Delta F}{\partial W} \right|_T \quad (2.38)$$

Diese Darstellung der Adsorptionsenthalpie ist wichtig für die spätere Beurteilung verschiedener Adsorbentien. Sie zeigt, dass die Adsorptionsenthalpie sich aus drei Teilen zusammensetzt: Der Verdampfungswärme  $L$ , der freien Energie  $\Delta F$  und einem Term  $T \alpha' W \left. \frac{\partial \Delta F}{\partial W} \right|_T$  der anschaulich gesprochen der festeren "Bindung" der adsorbierten Phase (im Vergleich zur freien Flüssigkeit) Rechnung trägt. Die beiden rechten Terme werden im Folgenden häufig zur sogenannten "Bindungsenthalpie" zusammengefasst. Der Anteil dieser "Bindungsenthalpie" an der Gesamtenthalpie ist ausschlaggebend für das Verhalten der Adsorbentien in den energetischen Anwendungen.

### 2.3.7 Kapillarkondensation

Für die Kapillarkondensation kann man die Änderung der freien Energie  $\Delta F$  genauer analysieren, sofern man auch die geometrische Struktur der Poren betrachtet. Eine Dampfdruckerniedrigung erfolgt, wenn der Meniskus einer mit Adsorbat gefüllten Pore konkav gegen den Gasraum gewölbt ist. Diese Erscheinung wird durch die Kelvingleichung beschrieben [33]:

$$\Delta F = RT \ln \frac{P_s}{P} = \frac{dA}{dV} \frac{\sigma \cos \theta}{\rho} \quad (2.39)$$

wobei  $\frac{dA}{dV}$  die Änderung der benetzten Fläche mit dem Volumen,  $\sigma$  die Oberflächenspannung und  $\rho$  die Dichte der adsorbierten Phase und  $\theta$  der Benetzungswinkel sind.

Kapillarkondensation tritt auf, wenn genügend Moleküle in einer Pore adsorbiert sind, um eine Oberfläche zu bilden, d.h. ab einem bestimmten Porenradius im Bereich von ca. 1,5 nm [24]. In diesem Adsorptionsbereich beobachtet man häufig, daß sich eine geringere Beladung bei einem Adsorptionsvorgang zu einem bestimmten Gleichgewichtszustand  $P$  und  $T$  einstellt als bei einem Desorptionsvorgang zu dem selben Gleichgewichtszustand. Dieser Effekt wird als *Adsorptionshysterese* bezeichnet.

Eine Erklärung für diesen Effekt beruht darauf, daß die Poren zumeist eine Flaschenhalsform besitzen, d.h. daß der Innendurchmesser der Pore größer ist als der des Porenzugangs. Für die Adsorption ist der Innendurchmesser bestimmend, während bei einem Desorptionsvorgang aus der vollständig gefüllten Pore der Flüssigkeitsmeniskus am engeren Porenzugang auch bei niedrigeren Drücken noch stabil bleibt und sich die Pore erst dann weiter entleert, wenn diese Barriere überwunden ist [2].

### 2.3.8 Grenzen des Dubinin'schen Ansatzes

Liegt die Temperaturabhängigkeit der charakteristischen Kurve unter der Meßgenauigkeit, dann lassen sich die Gleichgewichtszustände mit der selben Genauigkeit vorhersagen, mit der die charakteristische Kurve genähert wurde, da sich die Unsicherheiten in der Bestimmung der Dichte des Adsorbats bei dem Erstellen der Kurve bei ihrer Anwendung wieder ausgleichen.

Bei der Bestimmung der Entropie und der Adsorptionenthalpie ist allerdings mit systematischen Fehlern zu rechnen, da der die Temperaturabhängigkeit von  $\Delta F(W)$  repräsentierende Term  $(\partial\Delta F/\partial T)_W$  direkt in die Entropie und somit auch in die Enthalpie eingeht.

$$\Delta S = \left. \frac{\partial\Delta F}{\partial T} \right|_W + \alpha' \left. \frac{\partial\Delta F}{\partial \ln W} \right|_T \quad (2.40)$$

Beide Terme dieser Entropiedarstellung können nicht als unabhängig voneinander betrachtet werden. Nähert man die Dichte des Adsorbats nach Gleichung (2.28), so wird einerseits die Temperaturunabhängigkeit der charakteristischen Kurve verbessert, andererseits verändern sich der Ausdehnungskoeffizient  $\alpha'$  und die Steigung der charakteristischen Kurve.

Für eine Fehlerabschätzung der Entropie- und Enthalpieberechnung ist es notwendig, den Term  $(\partial\Delta F/\partial T)_W$  näher zu untersuchen. Dies ist möglich zum einen für den Grenzfall verschwindender Beladung, zum anderen im Bereich der Kapillarkondensation, also sehr hoher Beladung:

- Für die Adsorption bei sehr geringen Beladungen, d.h. bei  $\Delta F \rightarrow \infty$ , also bei  $P \rightarrow 0$  und  $C \rightarrow 0$ , reduziert sich der Dubinin'sche Ansatz nicht unmittelbar auf Gleichungen, die für diesen Grenzfall gültig sind, nämlich das Henry'sche Gesetz [19]. Dubinin [24] zeigt, daß in diesem Grenzfall auch die Temperaturunabhängigkeit der charakteristischen Kurve nicht gewahrt bleiben kann. Um eine endliche differentielle Adsorptionenthalpie  $\Delta H_d = L + \Delta F - T\Delta S$  für  $\Delta F \rightarrow \infty$  zu erhalten, muss auch die Entropieänderung  $\Delta S$  des Adsorbats in diesem Fall größer Null sein:

$$\Delta S = \left. \frac{\partial\Delta F}{\partial T} \right|_W + \alpha' \left. \frac{\partial\Delta F}{\partial \ln W} \right|_T > 0 \quad (2.41)$$

Nach den Ausführungen in Kapitel 2.3.5 auf Seite 28 ist der rechte Term dieser Gleichung negativ (bei einem positiven Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha'$ ), d.h. daß  $(\partial\Delta F/\partial T)_W$  positiv werden muß und nicht verschwinden kann. Damit kann das Temperaturunabhängigkeit in diesem Bereich sehr geringer Beladung nicht mehr gewährleistet werden .

- Für den hohen Beladungsbereich (bei Kapillarkondensation) läßt sich unter Berücksichtigung der Kelvingleichung 2.39 [33] eine ähnliche Argumentation aufstellen [24].

$$\Delta F = RT \ln \frac{P_s}{P} = \frac{dA}{dV} \frac{\sigma \cos \theta}{\rho}$$

Bei konstantem Adsorptionsvolumen ( $W = \text{const}$ ) ist auch der Faktor  $\frac{\cos \theta dA}{dV}$  konstant, und man erhält:

$$\left. \frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right|_W = \frac{\cos \theta dA}{dV} \left. \frac{\partial \frac{\sigma}{\rho}}{\partial T} \right|_W = \Delta F \left. \frac{\partial \ln \frac{\sigma}{\rho}}{\partial T} \right|_W \quad (2.42)$$

Da  $\frac{\sigma}{\rho}$  im allgemeinen eine abnehmende Funktion mit der Temperatur ist [?], erhält man für den Temperaturunabhängigkeitsterm:

$$\left. \frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right|_W < 0 \quad (2.43)$$

Auch im Bereich hoher Beladungen ist also die charakteristische Kurve nicht temperaturunabhängig. Der Term  $\left. \frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right|_W$  fällt proportional mit steigendem  $\Delta F$  (also mit abnehmender Beladung), bis er nach Dubinin [24] am Übergang von Kapillarkondensation zur mikroporösen Adsorption verschwindet.

Aus den festgestellten Unzulänglichkeiten des Ansatzes der charakteristischen Kurve als Darstellung der Adsorptionsgleichgewichte ergibt sich für die aus ihm berechnete Adsorptionsenthalpie die folgende Tendenz: Im Bereich niedriger Beladungen wird die Adsorptionsenthalpie zu hoch, für die hohen Beladungen zu niedrig im Vergleich zur tatsächlich auftretenden Enthalpien ausfallen.

Als Alternative zur Bestimmung der (integralen) Adsorptionsenthalpie bieten sich kalorimetrische Messungen und die Berechnung aus Isotherenmessungen an. Falls nur Isobaren oder Isothermen zur Verfügung stehen, kann die Ermittlung von  $\Delta H_d$  nur dann genauer sein, wenn genügend Meßpunkte aufgenommen sind, um die einzelnen Isobaren und Isothermen unabhängig voneinander konstruieren zu können.

Für die Beurteilung fester Adsorbentien in offenen Sorptionssystemen für energetische Anwendungen ist die zweidimensionale Darstellung der Adsorptionsgleichgewichte in Form der charakteristischen Kurve bezüglich ihrer Genauigkeit ausreichend, weil bei den diskutierten Anwendungen nicht in den beschriebenen Grenzgebieten gearbeitet wird. Auch die daraus berechnete Adsorptionsenthalpie läßt eine hinreichend genaue Vorhersage des makroskopischen Verhaltens der in Kapitel 4 beschriebenen Adsorptionssysteme zu.

## Kapitel 3

# Experimentelle Untersuchungen zu den Adsorptionsgleichgewichten fester Adsorbentien

Der Gleichgewichtszustand einer Reaktion Wasserdampf-Adsorbens wird allgemein durch Gleichung 1.2 beschrieben. Sie beschreibt das Gleichgewicht der drei Größen Temperatur  $T$ , Wasserdampfpartialdruck  $P$  und der Wasserbeladung des Adsorbens  $C$ . In experimentellen Untersuchungen wird, wie bereits erwähnt, meistens eine Größe konstant gehalten. Dementsprechend erhält man:

$$\begin{array}{lll} \text{für } T = \text{const.} & C = f(P)_T & \text{Isothermen} \\ \text{für } P = \text{const.} & C = f(T)_P & \text{Isobaren und} \\ \text{für } C = \text{const.} & P = f(T)_C & \text{Isosteren} \end{array}$$

Diese Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichts ist nicht notwendigerweise ausreichend und eindeutig, denn der Gleichgewichtszustand kann durch weitere Faktoren beeinflusst werden. Es können z.B. Hystereseeffekte zwischen Adsorption und Desorption auftreten (siehe Kapitel 3.3) oder chemische und physikalische Veränderungen des Adsorbens (siehe Kapitel 6) im Laufe der Zeit das Gleichgewicht verschieben.

Die Einstellung der Gleichgewichtsbeladung bei bestimmter Temperatur und Dampfdruck benötigt viel Zeit. Je nach Beladungsdifferenz kann ein Ad- bzw., Desorptionsprozeß bis zum Gleichgewicht bis zu 24 Stunden dauern. Es wird auch von Gleichgewichtsversuchen bei Dubinin [34] und Toda [35] mit einer Dauer von mehr als einem Monat berichtet. Um solche Experimente durchführen zu können, müssen Temperatur und Dampfdruck über die gesamte Versuchsdauer konstant gehalten werden.

### 3.1 Versuchsaufbau und -durchführung

Die Adsorptionsgleichgewichte wurden experimentell auf zwei verschiedene Arten ermittelt: Zum einen in einem offenen System mit Luft als Trägergas, und zum anderen in einem geschlossenen,

luftfreien System. Dazu wurden zwei Versuchsanlagen aufgebaut.

### 3.1.1 Versuchsanlage I: Trägergassystem

Von entscheidender Bedeutung für die Bestimmung der Adsorptionsgleichgewichte in einem offenen System ist die Bereitstellung eines exakt festgelegten Wasserdampfpartialdrucks (oder Taupunkts) im Trägergas. Deshalb wurde bei der Konstruktion der Anlage auf diesen Punkt besonders geachtet. Abbildung 3.1 zeigt schematisch den Aufbau der Versuchsanlage I.

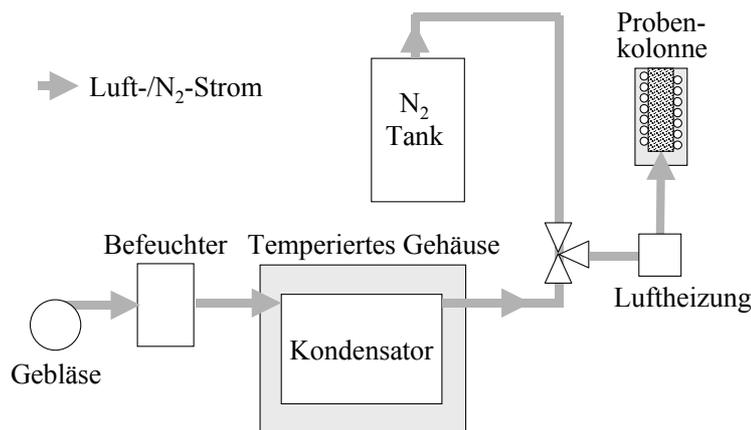


Abbildung 3.1: Versuchsanlage I für Adsorptionsgleichgewichte in Trägergassystemen

Die Versuchsanlage I läßt sich in die Luftaufbereitung und die eigentliche Adsorptionskolonne, die das Adsorbens enthält, unterteilen. Dabei besteht die Luftaufbereitung aus einer Befeuchtereinheit, dem Kondensator zur Erzeugung eines bestimmten Taupunkts und einer Stickstoffzumischung für sehr niedrige Taupunkte. Umgebungsluft wird von einem Gebläse durch einen Sprühbefeuchter geblasen. Dieser arbeitet mit hohem Wasserüberschuss, sodass der erreichbare Taupunkt der Luft durch die Wassertemperatur auf ca. 0,5 K genau eingestellt werden kann. Zur exakten Einstellung der Luftfeuchtigkeit wird die befeuchtete Luft im sogenannten "Kondensator" auf eine Temperatur unterhalb ihres Taupunkts abgekühlt, diese Temperatur wird gemessen und definiert den neuen Taupunkt der Luft. Danach muß die Luft sofort wieder erwärmt werden, um eine weitere Kondensation zu vermeiden. Zwei Bedingungen müssen eingehalten werden, damit die im Kondensator gemessene Temperatur tatsächlich dem Taupunkt der Luft entspricht.

- Die Temperatur muß an der Stelle gemessen werden, die mit Sicherheit die kälteste im ganzen Luftstrom ist.
- Es dürfen keine Tröpfchen des bereits kondensierten Wassers wieder in den Luftstrom geraten. Es darf kein Nebel entstehen.

Die Taupunkte können in einem Bereich von -10 °C bis 40 °C eingestellt werden. Der im Kondensator generierte Taupunkt wurde durch Ausfrieren und Wiegen des nach definierter Befeuchtung

in der Luft vorhandenen Wassers überprüft [36]. Die relative Abweichung zwischen der aus dem Taupunkt berechneten und der tatsächlich gewogenen Wassermenge lag bei  $\pm 1$  %. Zudem konnte der Taupunkt durch den Kondensator mit einer Konstanz von  $\pm 0,1$  K zur Verfügung gestellt werden. Details zur verwendeten Meßtechnik finden sich im Anhang.

Der Stickstofftank enthält flüssigen Stickstoff. Die Verdampfungsrate kann durch eine elektrische Verdampfungsheizung geregelt werden. Damit wird wasserfreies Trägergas zur Verfügung gestellt. So können niedrigste Taupunkte realisiert werden. Luft- und Stickstoffvolumenstrom können in der Anlage maximal  $6 \text{ m}^3/\text{h}$  betragen.

Die Luft wird nach der Einstellung ihrer Feuchtigkeit direkt vor dem Eintritt in das Adsorbens mit einer Luftheizung auf die gewünschte Temperatur gebracht. Es können Temperaturen bis  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  erreicht werden.

Die eigentliche Adsorptionskolonne ist zur Vermeidung von Wärmeverlusten mit einem geregelt heizbaren Metallmantel versehen. Damit wird die gewünschte Gleichgewichtstemperatur über die gesamte Adsorbenschüttung gehalten. Die Probenmasse der einzelnen Adsorbentien lag zwischen 75 und 100 g.

Die Gleichgewichtsversuche wurden auf Isobaren durchgeführt, d.h. es wurde ein bestimmter Taupunkt eingestellt und die Lufttemperatur variiert. Dies geschah in Adsorption mit fallender Temperatur, in Desorption mit steigender Temperatur. Die sich einstellende Gleichgewichtseladung wurde gravimetrisch gemessen. Dafür mußte die Probe aus der Kolonne genommen werden. Dieser Vorgang verhinderte eine Automatisierung der Messungen. Um den gesamten Beladungsbereich in einem hinreichend großen Bereich von Temperatur und Dampfdruck abzudecken, wurden mindestens zwei verschiedene Isobaren gemessen. Nach jedem Gleichgewichtsversuch wurde das Gewicht der Probe bestimmt. Für ein Adsorbens wurden mindestens 20 Gleichgewichtspunkte in Adsorption und 10 Gleichgewichtspunkte in Desorption gemessen.

Um sicher zu sein, daß sich bei den Versuchen das Adsorptionsgleichgewicht eingestellt hat, wurden Experimente zur zeitlichen Massenaufnahme einer Adsorbensprobe durchgeführt [36]. Bei diesen Versuchen wurde durch Temperaturänderung bei einem fest eingestellten Taupunkt eine Beladungsänderung verursacht. Dabei hing eine ca. 10 g schwere Adsorbensprobe in einem heizbaren Zylinder an einer momentenfreien Waage. Der Auftrieb konnte gut reproduzierbar gemessen werden und wurde jeweils bei der Auswertung berücksichtigt. Die durchgeführten Experimente ergaben nach jeweils 5 Stunden im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Massenänderung der Probe mehr. Die Versuchsdauer der Gleichgewichtsversuche wurde mit 12-16 Stunden angesetzt, womit das Gleichgewicht also zuverlässig erreicht ist.

Die Bestimmung der Maximalbeladung ist in offenen Systemen problematisch. Der Luftstrom kann nie vollständig mit Wasserdampf gesättigt sein, da sonst Kondensation und damit eine Veränderung des Lufttaupunkts stattfindet. Deshalb wurden die maximale Wasseraufnahme in einem gesonderten Versuch bestimmt. Zunächst wurde das Trockengewicht der Probe durch eine Desorption mit reinem Stickstoff (durch Verdampfung aus flüssigem Stickstoff, garantiert wasserfrei bereitgestellt) über 24 Stunden mit einer Temperatur je nach Adsorbens bis  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  festgestellt [36]. Danach wurde die Maximalbeladung bei Adsorption in reiner Wasserdampf-atmosphäre über ebenfalls 24 Stunden in einem Exsikkator ermittelt.

### 3.1.2 Versuchsanlage II: Luftfreies System

Üblicherweise werden die Adsorptionsgleichgewichte in geschlossenen und evakuierten Systemen bestimmt [37], [38]. Bei der Wasserdampfadsorption wird davon ausgegangen, daß aufgrund der starken Bindungskräfte bei der Wasserdampfadsorption die Adsorptionsgleichgewichte in luftfreien, geschlossenen Anlagen von denen in Trägergassystemen kaum abweichen. Um dies experimentell zu bestätigen, wurde eine evakuierbare Anlage aufgebaut und in Betrieb genommen [32].

Um den Einfluß von Fremdgasen auszuschließen und um die Diffusionsprozesse zu beschleunigen, findet die Reaktion in dieser Anlage in reiner Wasserdampf Atmosphäre statt. Dies bedingt, daß der Versuchsstand evakuierbar sein muß. Die Anforderungen an das Vakuum sind zwar gering (ca. 1 Pa minimal), jedoch ist ein längerer Betrieb der Apparatur ohne zwischenzeitliches Evakuieren nötig, so daß Leckraten realisiert werden müssen, die im Bereich des Hochvakuums liegen. Der angestrebte und verwirklichte Anstieg des Drucks lag bei 2 hPa/Monat  $\approx 10^{-5}$  hPa/s.

Der Dampfdruck der Wasserdampf Atmosphäre kann in dieser Anlage einfach über einen Wasserbehälter eingestellt werden, dessen Flüssigkeit mit dem Dampf im thermischen Gleichgewicht steht. Der gewünschte Dampfdruck ergibt sich aus der Temperatur der Flüssigkeit über die Dampfdruckkurve. Daraus folgt für den Betrieb des thermostatisierten Behälters ein Temperaturbereich von 0 bis 70 °C. Abbildung 3.2 zeigt schematisch den Aufbau der Versuchsanlage II.

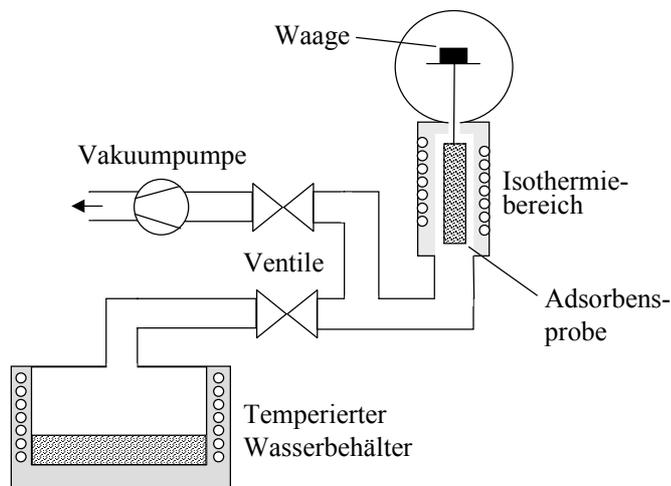


Abbildung 3.2: Versuchsanlage für Adsorptionsgleichgewichte in luftfreien Systemen

Neben dem Dampfdruck muß aber auch die Probentemperatur einstellbar sein. Im sogenannten "Isothermiebereich" wird durch Temperierung der Probe die Reaktionstemperatur festgelegt. Mit einer Waage wird dann die adsorbierte Wassermenge in der Probe gemessen. Für die Bestimmung des Probengewichts wurde eine elektromagnetisch kompensierte Translationswaage eingesetzt [39]. Eine solche Waage konnte in offenen Systemen nicht eingesetzt werden, da die Verfälschung der Messwerte durch die Trägergasströmung nicht vernachlässigbar gewesen wäre. Darüber hinaus ist das Entnehmen der Probe zur Wägung in einem offenen System kein Problem,

da es mit vergleichbar geringem Aufwand verbunden ist.

Die Vermessung der Beladungsfelder wurde wie folgt durchgeführt:

Der Adsorbatbehälter wurde mit destilliertem und durch Kochen entgastem Wasser befüllt. Die Luft wurde aus dem Wasserbehälter abgepumpt. Mit dem Ventil wurde der Adsorbatbehälter von der restlichen Anlage getrennt. Der Isothermiebereich wurde auf die entsprechende Versuchstemperatur hochgeheizt.

In einem Ofen wurde die Adsorbensprobe ebenfalls ausgeheizt und eine Menge von ca. 27 g Trockengewicht in den Probenbecher gefüllt. Dieser wurde nun an die Waage gehängt, und die Apparatur wurde evakuiert, bis ein Restdruck von  $10^{-2}$  Pa erreicht war und sich das Probengewicht nicht mehr änderte. Auf diese Weise wurde sichergestellt, daß alle aus Probe und Anlage entfernbaren Gase abgepumpt waren und somit das Leergewicht der Probe bestimmt werden konnte.

Nach Abtrennen der Pumpe und Öffnen des Ventils zum Adsorbatbehälter konnten nun die Adsorptionsgleichgewichte vermessen werden. Dazu wurden Beladungsgleichgewichte auf Ad- und Desorptionsisobaren, aber auch Isothermen aufgenommen. Die bei der Adsorption freiwerdende Adsorptionsenthalpie wurde über eine Kühlschlange abgeführt.

Da die Versuchsanlage II im Vergleich zum Versuchsstand I für offene Trägergassysteme die Möglichkeit bietet, den zeitlichen Verlauf der Massenzunahme des Adsorbens aufzunehmen, konnte die Anlage automatisch betrieben werden. Es wurde ein Abbruchkriterium nach der Methode der wandernden Mittelwerte definiert. Hierzu wurde über die jeweils letzten 90 Minutenwerte gemittelt und die Standardabweichung berechnet. Betrachtete Meßgrößen sind die Temperaturen von Probe und Isothermimantel, der Taupunkt sowie das Probengewicht. Liegen alle Standardabweichungen unter den geforderten Sollwerten, wird der nächste Gleichgewichtspunkt angefahren.

### 3.2 Charakteristische Kurve: Vergleich zwischen Trägergassystem und luftfreiem System

Zum Vergleich der Messungen im Trägergas und im luftfreien System wurde an beiden Anlagen Zeolith 13X (Baylith W 894) vermessen. Aus den gemessenen Werten für Temperatur, Taupunkt und Beladung werden die Änderung der freien Energie  $\Delta F$  und das Adsorptionsvolumen  $W$  berechnet. Damit lassen sich die Adsorptionsgleichgewichte in Form der charakteristischen Kurve beschreiben (siehe Kapitel 2). Bei der Bestimmung der Änderung der freien Energie  $\Delta F = RT \ln \frac{P_s}{P}$  wird mit der speziellen Gaskonstante von Wasser gerechnet:

$$R = \frac{8,314 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}}{18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,4619 \frac{\text{J}}{\text{g K}} \quad (3.1)$$

Somit sind alle Energien nicht mehr molare, sondern spezifische Größen, bezogen auf das Adsorptiv Wasser.

Für die Ermittlung der Adsorptionsvolumens  $W = \frac{1}{\rho} \cdot C$  wurde die Dichte der adsorbierten

Phase nach Gleichung 2.28 angesetzt. Man erhält also für die Dichte:

$$\rho = 0,9997(1 - 3,781 \cdot 10^{-4}(T - 283,15)) \quad (3.2)$$

mit  $T$  in [K] und  $\rho$  in  $[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}]$ .

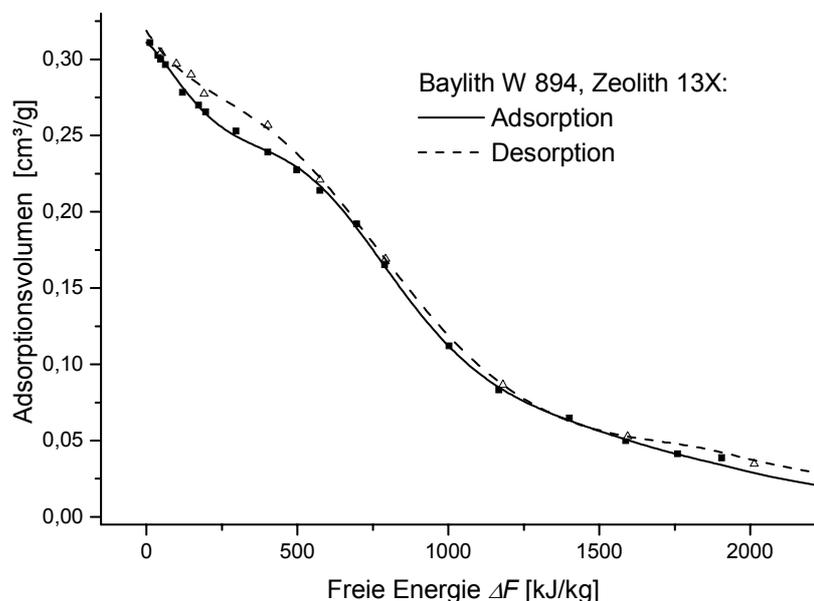


Abbildung 3.3: Charakteristische Kurve im Trägergassystem gemessen

Die Abbildungen 3.3 und 3.4 zeigen die experimentell gewonnenen charakteristischen Kurven für Zeolith 13X im offenen und geschlossenen System in Ad- und Desorption. Abbildung 3.3 ergibt sich aus der Vermessung von zwei Isobaren bei den Lufttaupunkten 0 °C und 20 °C. Der Fehler der freien Energie kann aus der Ungenauigkeit der Temperaturmessung oder aus der Schwankung der Luftfeuchtigkeit resultieren. Die absoluten Fehler liegen im Mittel bei ca. 1,5 kJ/kg und die relativen (außer bei freien Energien unter 50 kJ/kg) immer unter 1 %. Der Messfehler für die Bestimmung des Adsorptionsvolumens  $W$  ist abhängig von der Bestimmung der Beladung und damit der Masse der Probe. Der relative Fehler liegt durchweg im Promille-Bereich [36]. Die Kurve wurde im Bereich hoher Adsorptionsvolumina ( $>ca. 15 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$ ) mit einem Polynom fünften Grades angenähert. Im übrigen Beladungsbereich wurde sie mit interpolierenden Splines beschrieben.

Zusätzlich wurden im Trägergassystem Versuche durchgeführt, um die Temperaturunabhängigkeit der charakteristischen Kurve zu überprüfen. Dazu wurde die gleiche freie Energie mit verschiedenen Temperatur/Taupunkt-Paaren angefahren. Die Ergebnisse zeigen relative Abweichungen zwischen 2-4 % in  $\Delta F$  von der charakteristischen Kurve [36].

Die experimentellen Werte, die Abbildung 3.4 zugrunde liegen, wurden aus der Vermessung von 5 verschiedenen Isobaren berechnet. Die Darstellung der Kurve wurde wie für das Trägergassystem mit einem Polynom fünften Grades angenähert. Aufgrund der Ungenauigkeiten der Messungen

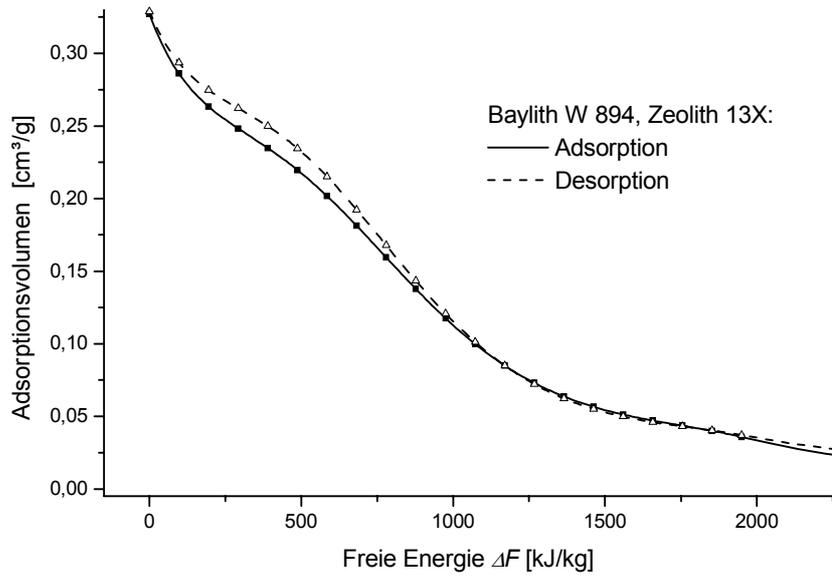


Abbildung 3.4: Charakteristische Kurve im luftfreien System gemessen

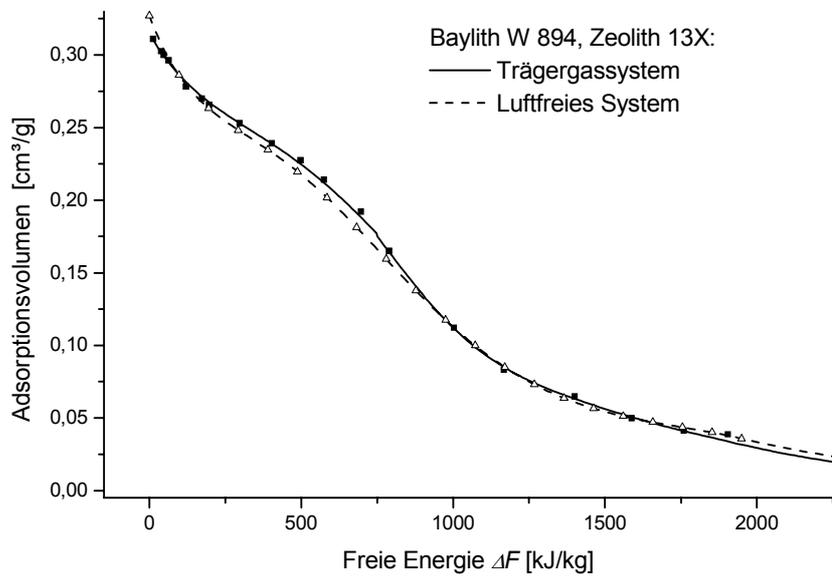


Abbildung 3.5: Vergleich der charakteristische Kurven im luftfreien und im Trägergassystem

wurden relative Fehler von 0,6 % berechnet. Die relative Abweichung der Meßwerte von der berechneten Kurve lag in einem Bereich von 1-3 % [32].

In beiden Abbildungen 3.3 und 3.4 sind im Bereich hoher Beladungen, d.h. hoher Adsorptionsvolumina ( $>20 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$ ) deutliche Abweichungen der Kurven in Ad- und Desorption festzustellen. Diese Hystereseerscheinung wird auch bei Barrer [10] für das System Wasser Zeolith 13X beschrieben (siehe auch Kapitel 2). Im Trägergassystem scheint die Sorptionshysteresis bis zu freien Energien von ca. 600 kJ/kg aufzutreten, während im luftfreien System bis zu  $\Delta F = 750$  kJ/kg mit ihr zu rechnen ist.

Abbildung 3.5 zeigt die in beiden Versuchsanlagen gemessenen charakteristischen Kurven in Adsorption. Im direkten Vergleich fällt auf, daß, wie zu erwarten, im geschlossenen System eine höhere Maximalbeladung erreicht werden kann, im weiteren Verlauf der Kurve, von  $\Delta F = 350$  kJ/kg bis zu  $\Delta F = 800$  kJ/kg, liegen die Beladungswerte für das offene System leicht über der Kurve des geschlossenen. Insgesamt stimmen aber beide Kurven im Rahmen der durch die Näherung der charakteristischen Kurve ohnehin gegebenen Ungenauigkeit gut überein. Damit lassen sich die im geschlossenen System gewonnenen Gleichgewichtsdaten für die Anwendungen in offenen Systemen nutzen, und ein Vergleich verschiedener Adsorbentien, deren Adsorptionsgleichgewichte an verschiedenen Versuchsanlagen bestimmt wurden, ist möglich. Dies war zu erwarten, da die Wasserdampfadsorption der eindeutig dominierende Adsorptionsprozess ist und das Vorhandensein eines Trägergases lediglich die Dynamik aber nicht die Gleichgewichte der Adsorption beeinflusst.

Zusätzlich wurden die an den beschriebenen Versuchsanlagen vermessenen Adsorptionsgleichgewichte mit in der Literatur zugänglichen und von den Adsorbentherstellern angegebenen Werten (meist die maximale Beladung und ein Referenzwert bei  $20^\circ\text{C}$  und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 %) verglichen und Übereinstimmung im Rahmen der Messgenauigkeit festgestellt [40], [37], [41], [42].

### 3.3 Charakteristische Kurve verschiedener Adsorbentien

Die Adsorptionsgleichgewichte verschiedener Adsorbentien lassen sich anhand der Darstellung der charakteristischen Kurve miteinander vergleichen. Die erreichbaren Maximalbeladungen sind das auffallendste Kriterium. Im weiteren Verlauf der Kurve kann der Wert des Adsorptionsvolumens verglichen werden. Einen Vergleich der energetischen Eigenschaften ermöglicht die Steigung der Kurven: Eine flache Steigung bedeutet, daß sich die adsorbierte Menge Wasser bei Erhöhung der freien Energie aufgrund starker Bindungen nur wenig ändert, wohingegen bei einem steilen Verlauf der Kurve eine große Beladungsänderung bei kleiner Änderung der freien Energie, also ein Übergang in diesem Bereich schwach gebundener Wassermoleküle, stattfindet.

An den beschriebenen Versuchsanlagen wurden verschiedene feste Adsorbentien vermessen. Die Abbildungen 3.6 und 3.7 zeigen die ermittelten charakteristischen Kurven für verschiedene Silicagele und Zeolithe. In Abbildung 3.6 ist zusätzlich noch die charakteristische Kurve des Adsorbens SWS (siehe Kapitel 1.2.1) dargestellt. Die Adsorptionsgleichgewichte dieser Materials wurden am Institut für Solare Energiesysteme ISE, Freiburg, an einer evakuierten Versuchsanlage vermessen [37].

Der Vergleich der untersuchten Silicagele Trockenperlen N und SIZEO 2748 zeigt, daß SIZEO

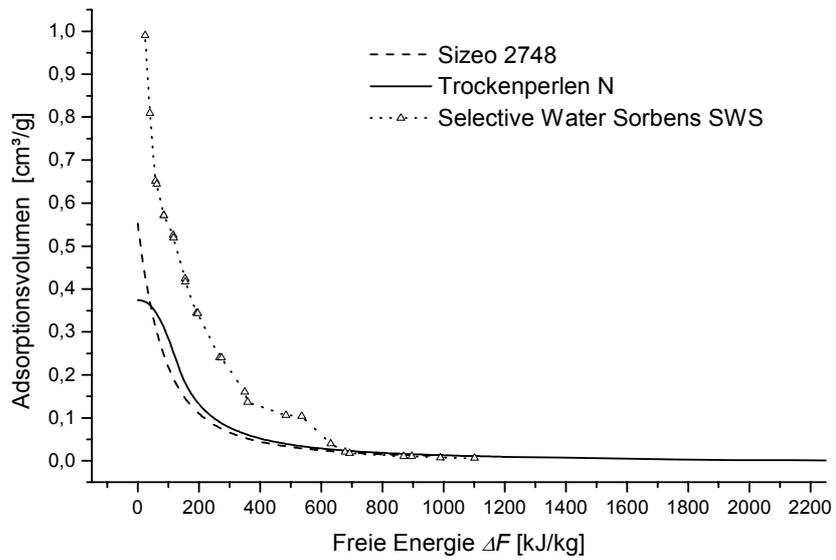


Abbildung 3.6: Charakteristische Kurven verschiedener Silicagele

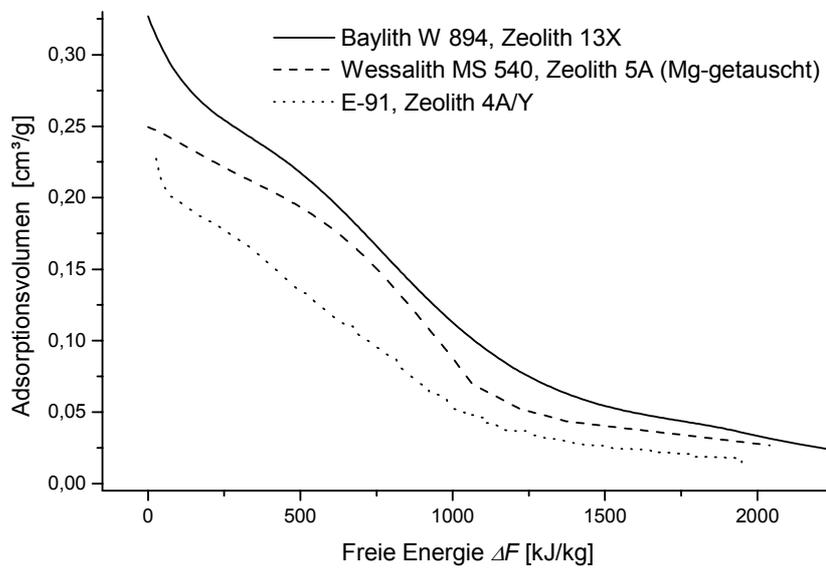


Abbildung 3.7: Charakteristische Kurven verschiedener Zeolithe

eine deutlich höhere Maximalbeladung hat, die für zunehmende freie Energie  $\Delta F$  allerdings schneller abfällt als die Beladung der Trockenperlen. Ab einem Wert von  $\Delta F \approx 70$  kJ/kg ist die Beladung von Trockenperlen größer. Das Adsorbens SWS zeigt noch deutlich höhere Beladungen (bis zu Adsorptionsvolumen über  $1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). Das Adsorptionsvolumen fällt aber bei  $\Delta F \approx 600$  kJ/kg sprunghaft ab und liegt dann unter den Werten der anderen Materialien. Dies kann mit dem Einsetzen der chemischen Reaktion des CaCl, die Aristov [5] als die Bildung des kristallinen Salzhydrats  $\text{CaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  identifiziert, zusammenhängen. D.h. nur für freie Energien  $\Delta F < 600$  kJ/kg spielt die Wasserdampfadsorption an Calciumchlorid eine Rolle und dominiert dann die Adsorptionsgleichgewichte.

Beim Vergleich der untersuchten Zeolithe zeigt sich, daß der Zeolith Baylith WE 894 vom Typ 13X eine höhere Maximalbeladung und über den gesamten vermessenen Bereich der freien Energie die höhere Beladung aufweist. Das Adsorptionsvolumen des Adsorbens Mg-5A fällt im Bereich von  $\Delta F$  zwischen 700 und 1000 kJ/kg relativ schnell ab und verflacht dann stark im Vergleich zu Zeolith 13X. Die Beladung des Zeoliths E-91 liegt über den gesamten Bereich vermessener  $\Delta F$  unter den Werten der beiden anderen Zeolithe. Die Kurve von E-91 ähnelt der von Zeolith 13X, nur daß sie zu niedrigeren freien Energien  $\Delta F$  verschoben ist. Dies kann mit dem Anteil an hydrophoben Y-Zeolith zusammenhängen (siehe Tabelle in Abbildung 1.6).

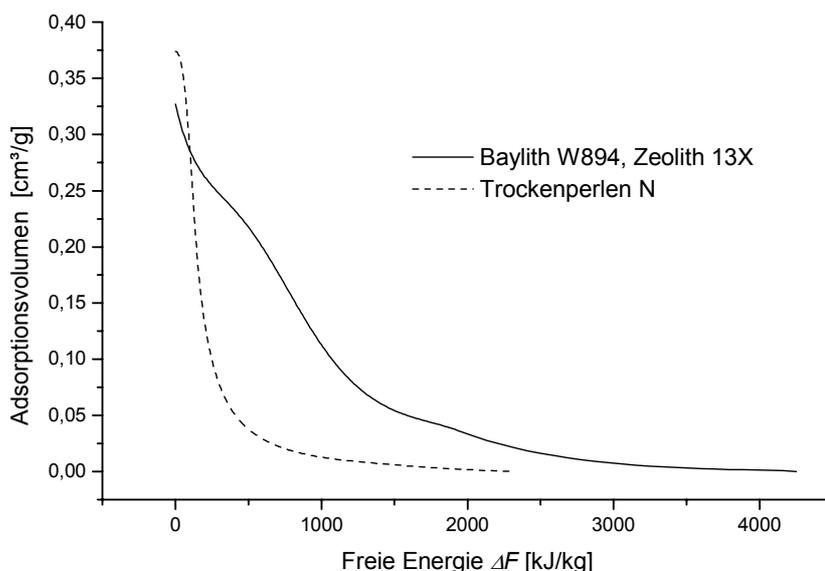


Abbildung 3.8: Vergleich der charakteristischen Kurven von Silicagel und Zeolith

In Abbildung 3.8 wird nun Silicagel mit Zeolith verglichen. Dafür wurden exemplarisch Trockenperlen N als engporiges Silicagel und Baylith WE 894 als Zeolith vom Typ 13X ausgewählt. Diese beiden Adsorbentien zeigen die typischen Adsorptionseigenschaften ihrer Adsorbensgruppe. Beide Adsorbentien werden auch im weiteren Verlauf dieser Arbeit als Stellvertreter für Zeolithe und Silicagele im allgemeinen betrachtet.

Silicagel verfügt mit einem Adsorptionsvolumen von  $W_{\max} = 0,373 \text{ cm}^3/\text{g}$  über eine höhere Maximalbeladung als Zeolith mit  $W_{\max} = 0,321 \text{ cm}^3/\text{g}$ . In den meisten der betrachteten An-

wendungen in Kapitel 4 wird die Beladungsbreite  $\Delta C$  zwischen adsorbiertem und desorbiertem Zustand auf  $C_{\max}$  bezogen, womit die Kenntnis von  $C_{\max}$  von großer Bedeutung ist. Silicagel ist bei einer freien Energie von  $\Delta F \approx 2000$  kJ/kg praktisch wasserfrei, Zeolith hingegen erst bei  $\Delta F \approx 4000$  kJ/kg. Ab  $\Delta F = 120$  kJ/kg liegt das Adsorptionsvolumen von Zeolith zum Teil sehr deutlich über den Werten für Silicagel. Der extrem steile Abfall der Beladung von Silicagel mit steigender freien Energie deutet schon auf allgemein schwächere Bindungen der Wassermoleküle im Adsorbens hin.

### 3.4 Isosteren

Isosteren sind Kurven gleicher Beladung. Sie stellen die Adsorptionsgleichgewichte in einem Druck-Temperatur-Diagramm dar. Die Abbildungen 3.9 und 3.10 zeigen die Isosteren von Silicagel (Trockenperlen N) und Zeolith (Baylith WE 894) im  $\ln P - \frac{1}{T}$ -Diagramm. Sie wurden aus den gemessenen charakteristischen Kurven berechnet. In dieser Darstellung sind die Isosteren nahezu Geraden. Beim Vergleich der beiden Abbildungen ist zu beachten, daß der Temperaturbereich für Zeolith 13X bis 300 °C, der von Silicagel aber nur bis 120 °C reicht. Dies hängt damit zusammen, daß Silicagel bei deutlich niedrigeren Temperaturen als Zeolith in dem für die Anwendungen relevanten Taupunktbereich (siehe Kapitel 4) bereits völlig desorbiert ist. Diese Diagramme sind sehr hilfreich bei der schnellen Vorhersage der Gleichgewichtsbeladung bzw. bei der Einstellung von Temperatur und Wasserdampfpartialdruck für eine bestimmte Beladung. Die Kurven der Maximalbeladung von 37 % bzw. 32 % entsprechen annähernd der Kurve für reines Wasser, da das Sorbens hier vollständig mit Wasser gefüllt ist.

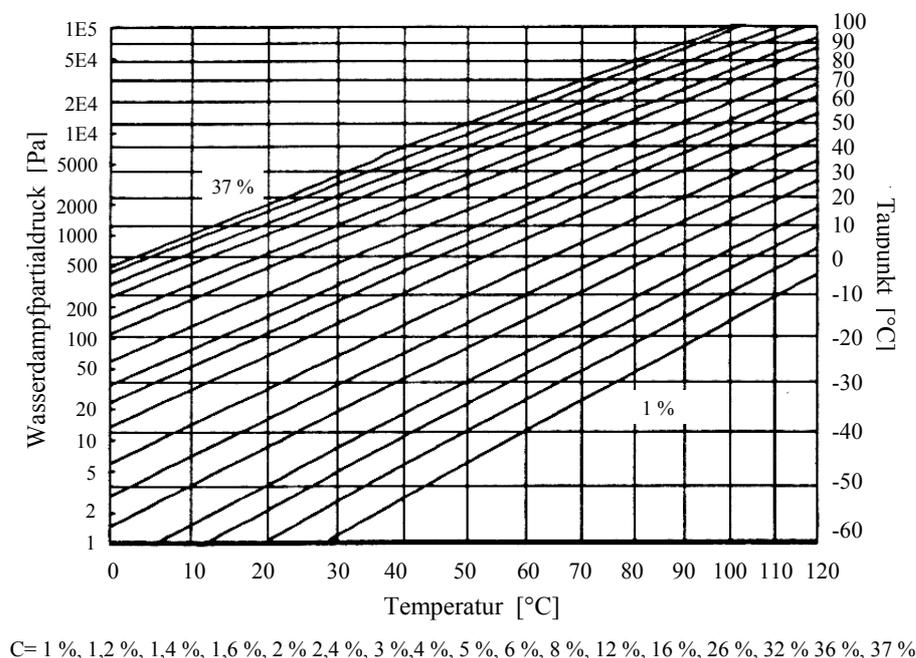


Abbildung 3.9: Isosterendiagramm für Silicagel

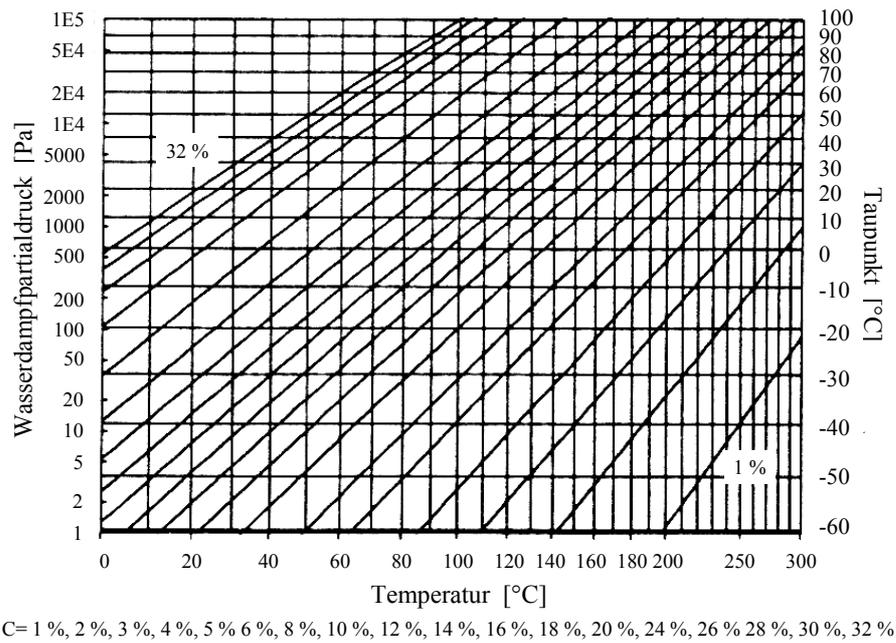


Abbildung 3.10: Isotherendiagramm für Zeolith

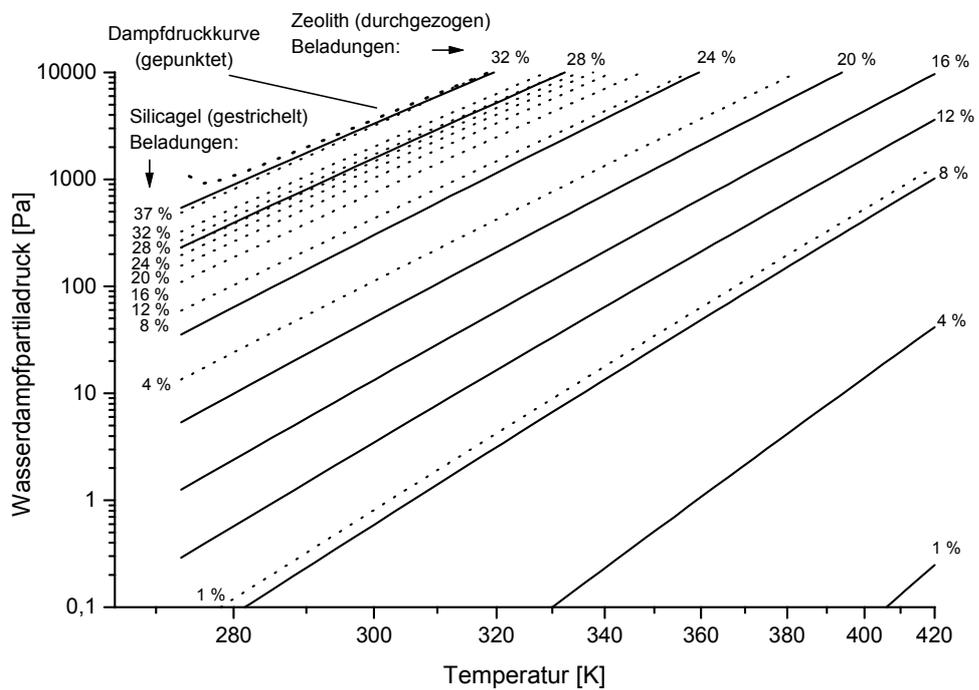


Abbildung 3.11: Vergleich ausgewählter Isothermen von Silicagel und Zeolith in einem Temperaturbereich bis 150 °C

Um die Isothermen der beiden Adsorbentien vergleichen zu können, werden sie in Abbildung 3.11 gemeinsam gezeigt. Die Kurven der jeweils höchsten Beladung (37 % bei Silicagel und 32 % bei Zeolith) liegen praktisch aufeinander. Sie nähern sich der Dampfdruckkurve für Wasser ab Temperaturen um  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$  (ca.  $280\text{ K}$ ) nach anfänglich starker Abweichung an. Die Kurven der jeweils niedrigsten gezeigten Beladung von 1% liegen hingegen weit auseinander. Für Silicagel kann diese Beladung schon bei einer Temperatur von ca.  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  (ca.  $283\text{ K}$ ) und einem Dampfdruck von  $0,1\text{ Pa}$  erreicht werden, wohingegen für Zeolith bei gleichem Druck schon ca.  $135\text{ }^{\circ}\text{C}$  (ca.  $408\text{ K}$ ) aufgewandt werden müssen.

Auffallend an Abbildung 3.11 ist, dass die Isothermen für Silicagel bei höheren Beladungen (37%-20%) im Vergleich zu denen von Zeolith sehr eng beisammen liegen. Das ist der Bereich, in dem ihre charakteristische Kurve steil mit wachsender freier Energie  $\Delta F$  abfällt (siehe Abbildung 3.8). D.h. kleine Änderungen in Temperatur und Dampfdruck verursachen eine relativ große Beladungsänderung. Im Bereich niedriger Beladungen liegen sie deutlich weiter auseinander, als die Kurven bei Zeolith. Hier zeigt die charakteristische Kurve von Silicagel einen sehr flachen Verlauf. Die Beladung ändert sich wenig mit Temperatur und Druck

### 3.5 Adsorptionseenthalpie

Die differentielle Adsorptionseenthalpie lässt sich nach den Ausführungen in Kapitel 2 auf zwei verschiedene Methoden berechnen. Zum einen nach Clausius-Clapeyron aus der Steigung der Isothermen im  $\ln P - \frac{1}{T}$ -Diagramm. Dabei ergibt sich die Adsorptionseenthalpie aus der Steigung der Isothermen nach folgender Formel:

$$\Delta H_d = -R \left. \frac{\partial \ln P}{\partial 1/T} \right|_C \quad (3.3)$$

Die Darstellung der Adsorptionsegleichgewichte als Isothermen wurde in Kapitel 3.4 diskutiert. Die Isothermen in den Abbildungen 3.9 und 3.10 für Zeolith und Silicagel wurden aus der jeweils experimentell gewonnenen charakteristischen Kurve berechnet. Für die Bestimmung der differentiiellen Adsorptionseenthalpie ist es daher sinnvoller, sie direkt aus der charakteristischen Kurve zu berechnen. Die folgende Gleichung wurde dazu in Kapitel 2.3.6 abgeleitet:

$$\Delta H_d = L + \Delta F - T\alpha'W \left. \frac{\partial \Delta F}{\partial W} \right|_T \quad (3.4)$$

wobei  $L$  die Verdampfungswärme von Wasser,  $\Delta F$  die freie Energie und  $T\alpha'W \left. \frac{\partial \Delta F}{\partial W} \right|_T$  die festere "Bindung" des adsorbierten Wassers (im Vergleich zu flüssigem Wasser) beschreibt. Fast man die beiden letzteren Terme zur sogenannten "Bindungseenthalpie"  $H_{Bind}$  zusammen, ergibt sich

$$\Delta H_d = L(T) + H_{Bind} \quad (3.5)$$

Die "Bindungseenthalpie"  $H_{Bind}$  lässt sich direkt aus der charakteristischen Kurve berechnen und ist daher temperaturunabhängig. Die Verdampfungswärme  $L(T)$  ist allerdings sehr wohl temperaturabhängig und damit auch die differentielle Adsorptionseenthalpie. Diese ist für Silicagel und

Zeolith in Abbildung 3.12 für 20 °C dargestellt. Die Adsorptionseenthalpie ist gegen die Wasserbeladung des Adsorbens aufgetragen. Es ist zu beachten, daß der Nullpunkt in Abbildung 3.12 unterdrückt ist.

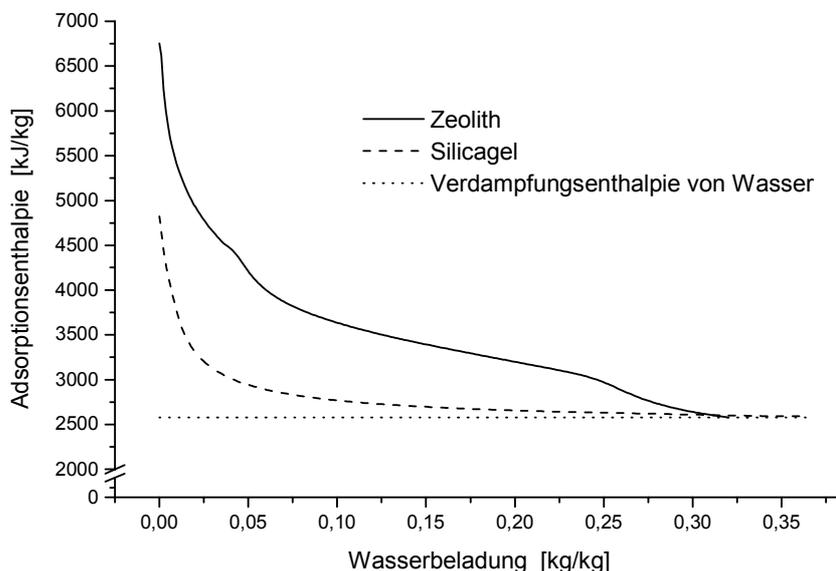


Abbildung 3.12: Differentielle Adsorptionseenthalpie von Silicagel und Zeolith

Zeolith 13X hat eine deutlich höhere maximale Adsorptionseenthalpie  $\Delta H_{d \max} \approx 6800 \text{ kJ/kg}$  als Silicagel bei  $\Delta H_{d \max} \approx 4900 \text{ kJ/kg}$ . Mit steigender Beladung nähert sich die Kurve für Silicagel schnell der ebenfalls eingezeichneten Linie für die Verdampfungseenthalpie von Wasser bei 20 °C. Diese wird von beiden Adsorbentien bei ihrer jeweiligen Maximalbeladung ( $C_{\max \text{ zeo}} = 0,32$  und  $C_{\max \text{ sil}} = 0,37$ ) erreicht. Der Verlauf der differentiellen Adsorptionseenthalpie von Zeolith 13X zeigt bei einer Beladung von ca. 0,04 kg/kg und 0,26 kg/kg Wendepunkte in der Krümmung. Sie resultieren aus den Wendepunkten in der gemessenen charakteristischen Kurve. Dies ist gut aus einem Vergleich mit Abbildung 3.8 zu sehen.

Abbildung 3.13 zeigt verschiedene Adsorptionseenthalpien von Zeolith für Temperaturen von 0 °C bis 300 °C. Auch in dieser Darstellung ist der Nullpunkt unterdrückt. Bei der Maximalbeladung von 0,32 wird die jeweilige Verdampfungseenthalpie erreicht. Bei hohen Beladungen über 25 %, die in offenen Systemen im Allgemeinen nicht bei Temperaturen über 50 °C erreicht werden, liegt die Änderung der Adsorptionseenthalpie bei ca. 4 % (für  $T < 50^\circ\text{C}$ ). Das Verhältnis von Bindungs- zu Verdampfungseenthalpie  $H_{\text{Bind}}/L(T)$  ist kleiner 15 %. Bei niedrigen Beladungen ( $< 5\%$ ), d.h. in offenen Systemen bei Temperaturen über 200 °C, beträgt die relative Änderung schon über 14 %. Bei einer Beladung von 0 %, also bei Temperaturen um die 300 °C, ist die Abweichung 17 %. Sie liegt nicht höher, weil in diesem Bereich das Verhältnis der temperaturunabhängigen Bindungs- zur Verdampfungseenthalpie  $H_{\text{Bind}}/L(T)$  bei 63 % liegt.

Die Darstellung der differentiellen Adsorptionseenthalpie verdeutlicht zwei wichtige Kriterien für die Beurteilung eines Adsorbens für energetische Anwendungen. Das erste ist die integrale Adsorptionseenthalpie über den tatsächlich genutzten Beladungsbereich. Es wird dabei die Fläche

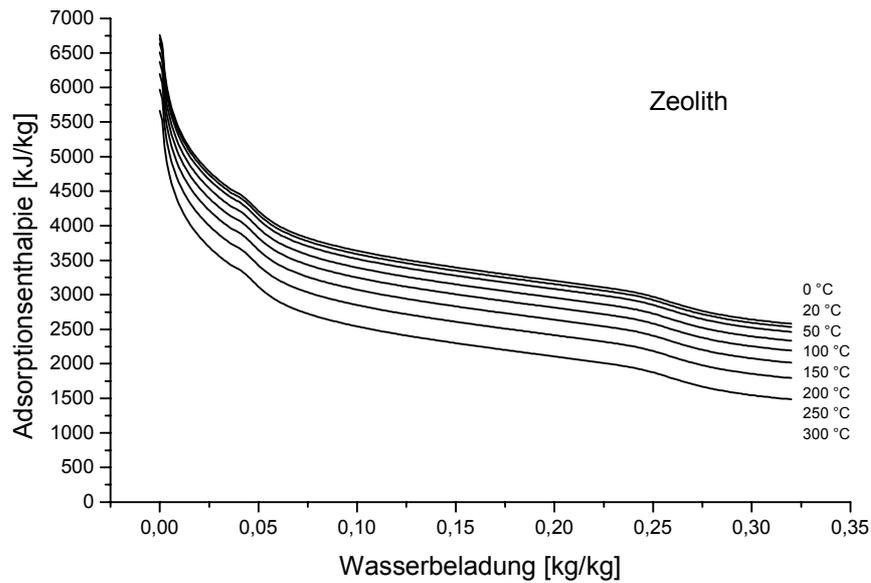


Abbildung 3.13: Variation der Adsorptionseenthalpie mit der Temperaturabhängigkeit der Verdampfungseenthalpie nach [43]

unter den Kurven in Abbildung 3.12 berechnet, die, auch wenn sie nahe der Verdampfungseenthalpie verläuft, mit der Beladungsbreite wächst. Dabei kann ein Adsorbens wie Silicagel mit höherer Maximalbeladung im Bereich hoher Beladungen eine größere intergrale Adsorptionseenthalpie erreichen, obwohl es fast im gesamten Beladungsbereich unter der Zeolithkurve liegt. Dies gilt im verstärkten Maße für Adsorbentien wie SIZEO oder SWS, die beide über extrem hohe Maximalbeladungen verfügen.

Das zweite Kriterium ist die energetische Qualität des Adsorptionsprozesses, d.h. das Wärmeverhältnis (Nutzwärme zu Antriebswärme) bzw. der erreichbare Temperaturhub und die erreichbare Dampfdruckabsenkung im Luftstrom, die aus dem Verhältnis bzw. der Differenz der differentiellen Adsorptionseenthalpie und der Verdampfungswärme von Wasser bestimmt werden können. Sie geben Auskunft über die Stärke der Bindungen im Adsorbens und sind in starkem Maße für das Sorptionsverhalten offener Sorptionssysteme verantwortlich (siehe Kapitel 5).

## Kapitel 4

# Energetische Anwendungen von Sorptionsprozessen

In diesem Kapitel werden Anwendungsgebiete - Heizen, Speichern von Wärme und Kühlen - offener Adsorptionsysteme vorgestellt. Nach einer allgemeinen Einführung in die jeweilige Anwendung wird über den Stand der Forschung und Entwicklung auf diesen Gebiet berichtet. Es wird das prinzipielle Verfahren der Nutzung der Wasserdampfadsorption für die angesprochenen Anwendungen aufgezeigt. An grundlegenden Versuchen wird gezeigt, welche Veränderung des Luftzustands für die Anwendung im Vordergrund steht und wie diese beim Einsatz verschiedener Adsorbentien aussieht. Schließlich wird für jede Anwendung eine konkrete Auslegung eines Gesamtsystems vorgestellt, um eine vollständige Berücksichtigung der Randbedingungen des Adsorptionsprozesses zu gewährleisten. Die dargestellten Gesamtsysteme sind Beispiele, die belegen, daß die Auswahl eines geeigneten Adsorbens nur mit detaillierter Kenntnis der geplanten Anwendung möglich ist. Die Anforderungen an das Adsorbens werden am Ende des Kapitel zusammenfassend formuliert.

### 4.1 Adsorptionswärmepumpe

Betrachtet man den Energieverbrauch deutscher Haushalte, zeigt sich, dass fast 90% der insgesamt aufgewandten Energie für die Bereitstellung von Heizwärme und Warmwasser eingesetzt werden. Zwei Drittel dieser Wärme entstehen durch die Verbrennung von Gas und Öl. Da anthropogene CO<sub>2</sub>-Emissionen hauptsächlich auf der Verbrennung fossiler Energieträger zurückzuführen sind, müssen effizientere Energiewandlungsverfahren als bisher gefunden werden. Das bedeutet, dass energiesparende Heiztechniken zukünftig von großer ökonomischer und ökologischer Bedeutung sind. Wärmepumpen werden hier eine große Rolle spielen.

#### 4.1.1 Wärmepumpen

Wärmepumpen sind Systeme zur Energieumwandlung, die den thermodynamischen Grundgesetzen gehorchen. Sie transportieren Wärmemengen zwischen verschiedenen Temperaturniveaus. Damit ist neben dem ausgetauschten Wärmestrom auch ein Entropiestrom verbunden. Dieser

ist umso kleiner je höher das Temperaturniveau ist. Im Grenzfall unendlich hoher Temperatur ist kein Entropiestrom mehr mit dem Wärmestrom verbunden. In diesem Fall kann die ausgetauschte Wärmemenge als Arbeit  $W$  betrachtet werden [44].

Es ist bekannt (z.B. nach Ziegler [44]), dass für eine reversibel arbeitende Wärmepumpe drei Temperaturniveaus notwendig sind. Abbildung 4.1 zeigt schematisch ein solches System zur Energieumwandlung. In der Vertikalen ist eine Temperaturachse mit nach oben steigender Temperatur gezeichnet. Die Wärmemengen  $Q_0$  und  $Q_2$  werden dem Wandler/Wärmepumpe zugeführt, die Wärmemenge  $Q_1$  wird dem System entnommen.

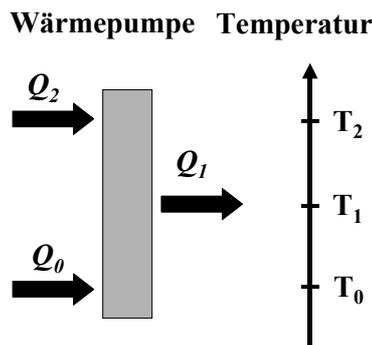


Abbildung 4.1: Energiewandlung einer Wärmepumpe zwischen drei Wärmebädern nach [44]

Kompressionswärmepumpen stellen die überwiegende Mehrzahl eingesetzter Wärmepumpensysteme. Eine Kompressionswärmepumpe entspricht dem in Abbildung 4.1 dargestellten Schema, wobei das Temperaturniveau  $T_2$  unendlich hoch liegt. Damit gilt  $Q_2 = W$  [44]. Die thermodynamische Leistungszahl (engl. Coefficient of Performance, COP) ist definiert als [45]:

$$COP = \frac{Q_{Heiz}}{W} \quad (4.1)$$

wobei  $Q_{Heiz}$  die nutzbare Heizwärme (entsprechend  $Q_1$ ) und  $W$  die eingesetzte Arbeit angibt. Maximal kann die Leistungszahl den Wert

$$COP_{\max} = 1 + \frac{T_0}{T_1 - T_0} \quad (4.2)$$

annehmen. Je kleiner der Temperaturhub  $T_1 - T_0$  ist, desto effektiver kann mit Hilfe der eingesetzten Arbeit  $W$  Wärme der gewünschten Temperatur  $Q_{Heiz}$  geliefert werden.

Gleichung 4.2 gibt nach Carnot das theoretische Maximum aller möglichen Wärmepumpensysteme an. Reale Systeme liegen in ihren Wirkungsgraden aufgrund verschiedener Irreversibilitäten deutlich unter diesem Maximum. Es können für typische Randbedingungen einer Heizanwendung Leistungszahlen zwischen 3 und 5 erreicht werden. Bezieht man jedoch die Heizwärme auf die eingesetzte Primärenergie (Primärenergieverhältnis, engl. Primary Energy Ratio PER), verringern sich die Werte auf 1,2 bis 3. Eine Beschreibung der Funktionsweise verschiedener Kompressionswärmepumpen und ihrer energetischen Bewertung findet sich bei [45] und [46].

Neben der Kompressionswärmepumpe gewinnen Ab- und Adsorptionswärmepumpen immer mehr an Bedeutung. Sie sind thermisch angetriebene Wärmepumpen, wobei das Temperaturniveau  $T_2$  jetzt einen endlichen Wert hat und der Antrieb durch die Wärme  $Q_2$  erfolgt. Der Wirkungsgrad einer wärmegetriebenen Wärmepumpe wird Wärmeverhältnis oder thermischer COP ( $COP_{th}$ ) genannt. Es gilt:

$$COP_{th} = \frac{Q_{Heiz}}{Q_{Antrieb}} \quad (4.3)$$

wobei  $Q_{Heiz}$  der Wärme  $Q_1$  und  $Q_{Antrieb}$  der Wärme  $Q_0$  aus Abbildung 4.1 entsprechen.

Um das Primärenergieverhältnis zu erhalten, muß der Wirkungsgrad der Wärmebereitstellung für den Antrieb der Wärmepumpe berücksichtigt werden. Üblicherweise werden für den PER Werte zwischen 1,2 und 1,6 erreicht [47], [44]. Als Stoffpaare für Absorptionswärmepumpen werden meist Ammoniak/Wasser eingesetzt [45]. Eine detaillierte Darstellung der Funktionsweise von Absorptionswärmepumpen wird in den Büchern von [44], [45] und [46] gegeben.

#### 4.1.2 Stand der Forschung und Entwicklung

Untersuchungen über geschlossene, luftfreie Adsorptionssysteme in ihrer Anwendung als Wärmepumpe sind weitaus öfter zu finden als über offene Systeme. Geschlossene Systeme, die mit Wasser als Arbeitsmittel betrieben werden, stellen wiederum nur einen Teil der untersuchten Konfigurationen dar.

Shelton [48] und Meunier [49] geben einen Überblick über die Möglichkeiten geschlossener Adsorptionswärmepumpen. Shelton gibt erreichbare Wärmeverhältnisse zwischen 1,1 und 1,4 an. Damit sind Adsorptionswärmepumpen bezüglich ihres Primärenergieverbrauchs gegenüber konventionellen Kompressionswärmepumpen u.U. konkurrenzfähig. Meunier gibt für das in Abbildung 1.2 dargestellte Grundschema einer geschlossenen Adsorptionswärmepumpe Wärmeverhältnisse zwischen 1,2 und 1,4 an. Er weist allerdings darauf hin, dass durch kaskadierte Wärmenutzung in mehreren Adsorbermodulen oder durch Wärmerückgewinnung zwischen De- und Adsorptionsschritt effizientere Systeme entwickelt werden. Dabei können nicht nur höhere Wärmeverhältnisse über 1,5 erreicht, sondern auch eine kontinuierliche Wärmebereitstellung ermöglicht werden.

Eine geschlossene Adsorptionswärmepumpe mit dem Stoffpaar Zeolith/Wasser wurde von Maier-Laxhuber [50] untersucht. Eine Testanlage mit 860 kg Zeolith wurde aufgebaut. Es wurde eine Nutzwärmeabgabe zwischen 10 kW und 30 kW bei einem Wärmeverhältnis von 1,38 (bei einer Nutzwärmetemperatur von 60 °C) erreicht. Vorteile durch die Bereitstellung der Antriebsenergie durch fossile Verbrennung wurden aufgezeigt.

Restuccia et al. [51] beschreiben eine geschlossene Zeolith/Wasser Adsorptionswärmepumpe. Dabei zeigt sich, dass der Wärmeübergang zwischen Wärmetauscherfluid und Adsorbens das Hauptproblem darstellt (siehe Abbildung 1.2). Es wird festgestellt, dass Masse und Volumen des benötigten Wärmetauschers im Vergleich zur eingesetzten Zeolithmenge zu groß ist. Cacciola et al. [52] stellt die Möglichkeit vor, Zeolith direkt auf dünne Metallrippen zu synthetisieren. Mit einem Massenverhältnis von 1,57 (Zeolithmasse zu Metall) und guten Wärmetransporteigenschaften lassen sich auf diese Weise effektive Adsorptionswärmepumpen konstruieren. Parallel

wurden bezüglich der Wärmetauschergestaltung Untersuchungen durchgeführt, die zum Teil in der Klimatisierung bereits im kommerziellen Einsatz sind [53].

Exemplarisch für die Aktivitäten auf dem Gebiet modularer Adsorptionswärmepumpen sei die Arbeit von Lang et al. [54] erwähnt. In experimentellen Untersuchungen wurden zwei Wärmepumpen phasenverschoben in den Betriebszuständen De- und Adsorption gefahren. Beide Module waren wärmeträgerseitig miteinander verschaltet. Je nach Umgebungstemperatur (zwischen 2 °C und 14 °C) konnten Wärmeverhältnisse von 1,17 bis 1,4 bei einer Nutztemperatur von 40 °C erreicht werden. In einer neueren Veröffentlichung [55] werden die Wärmeverhältnisse einer aus acht Modulen bestehenden Wärmepumpe berechnet. Dabei ergeben sich ab einer Umgebungstemperatur von ca. -4 °C höhere Wärmeverhältnisse als bei der 2-komponentigen Konfiguration. Bei einer Umgebungstemperatur von 14 °C wird ein Wert von 2,0 berechnet. Zu dem dargestellten System liegen noch keine experimentellen Ergebnisse vor.

In der Literatur konnte nur ein offenes Sorptionssystem zur Raumheizung gefunden werden. Lazzarin et al. [56] untersuchten eine offene Absorptionswärmepumpe mit Lithiumbromid als flüssigem Sorbens. Simulationsrechnungen ergaben ein Wärmeverhältnis von 1,3 bei einer Nutztemperatur von 40 °C. Die Wärmepumpe wird mit einem Gasbrenner angetrieben, wobei darauf hingewiesen wird, dass im offenen System die latente Wärme aus der Gasverbrennung mitgenutzt werden kann. Lazzarin schlägt in einer neueren Veröffentlichung [57] den Einsatz dieser Systems in einem Universitätsgebäude in Norditalien vor. Das System soll im Winter als Wärmepumpe für die Heizung und im Sommer als Klimatisierungssystem für die Deckung der latenten Kühllasten eingesetzt werden. In beiden Betriebszuständen wird eine mögliche Primärenergieeinsparung von ca. 30% vorhergesagt. Die Angaben beruhen auf Simulationsrechnungen.

### 4.1.3 Prinzip adsorptiven Heizens

Adsorptionswärmepumpen kennen grundsätzlich zwei verschiedene Betriebszustände: Die Desorption und die Adsorption. Wie erwähnt, kann während der Adsorption die frei werdende Adsorptionseenthalpie zu Heizzwecken genutzt werden. Dazu muß sie auf dem geforderten Temperaturniveau bereitgestellt werden. Um dies zu gewährleisten, muß während der Adsorption die Eintrittsluft befeuchtet werden. Für ein maximales Wärmeverhältnis der Adsorptionswärmepumpe, muß auch während des Desorptionsprozesses Wärme auf nutzbarem Temperaturniveau abgegeben werden können. Abbildung 4.2 zeigt die Wärmeströme einer Adsorptionswärmepumpe schematisch. Die Wärmemengen  $Q$  sind als spezifische Energien bezogen auf die Masse des Adsorbens definiert.

Das thermische Wärmeverhältnis  $COP_{th}$  wird danach definiert als:

$$COP_{th} = \frac{Q_{NutzDes} + Q_{NutzAds}}{Q_{Des} + Q_{NT}} \quad (4.4)$$

wobei  $Q_{NutzDes}$  und  $Q_{NutzAds}$  die nutzbare Heizwärme bei De- und Adsorption,  $Q_{Des}$  die aufgewandte Antriebswärme während der Desorption und  $Q_{NT}$  die Niedertemperaturwärme, die zur Befeuchtung der Luft bei der Adsorption notwendig ist, sind.

Der Antrieb der Adsorptionswärmepumpe erfolgt thermisch z.B. mit einem Gasbrenner. Das nutzbare Temperaturniveau liegt je nach Heizungssystem zwischen 45 °C und 70 °C. Ist die Prozeßluft auf Heiztemperatur gebracht, kann sie in einem Wärmeträger ihre Wärme an

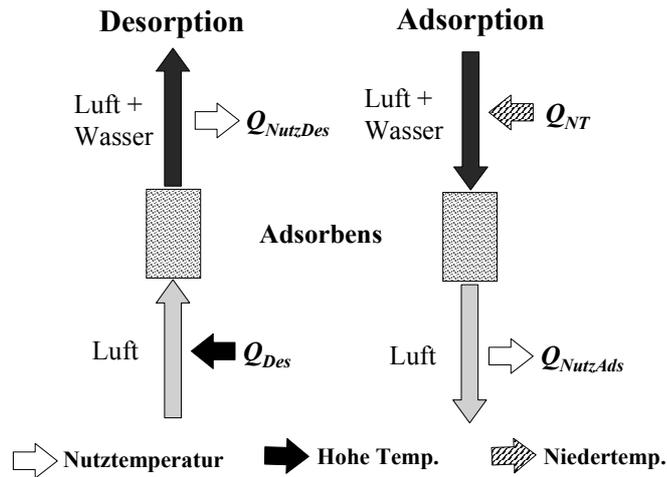


Abbildung 4.2: Wärmeströme einer offenen Adsorptionswärmepumpe

ein konventionelles Radiator-Heizsystem oder an eine Fußbodenheizung abgeben. Sie könnte auch direkt in die zu beheizenden Räume geblasen werden. Ist dies geplant, muß allerdings auch die Luftfeuchtigkeit den Behaglichkeitsanforderungen entsprechen. Vorteil einer solchen Luftheizung wäre die Möglichkeit die Innenluftqualität (engl. Indoor Air Quality IAQ) aktiv steuern zu können, zum Beispiel durch eine Luftentfeuchtung.

Folgen De- und Adsorption nicht unmittelbar aufeinander, geht die sensible Erwärmung des Adsorbens verloren. Die Adsorptionsenthalpie bleibt aber im Adsorbens gespeichert. Sie kann beliebige Zeit nach der Desorption entnommen werden. In diesem Sinne verfügt eine offene Adsorptionswärmepumpe über einen integrierten Wärmespeicher.

#### 4.1.4 Grundlegende Experimente

An der Versuchsanlage III (siehe Anhang 7) wurden grundlegende Versuche mit Silicagel und Zeolith durchgeführt. Abbildung 4.3 zeigt den zeitlichen Temperaturverlauf der Austrittsluft für diese beiden Adsorbentien bei De- und Adsorption.

Die De- und Adsorption mit Zeolith 13X wurde mit einer Adsorbensmasse von 21,83 kg durchgeführt. Der Luftmassenstrom durch die Schüttung betrug während der De- und Adsorption 40 kg/h [17]. Bei den Versuchen mit Silicagel bestand die Schüttung aus 39,13 kg trockenen Adsorbens und der Luftmassenstrom lag während der Desorption bei 107 kg/h und während der Adsorption bei 130 kg/h [16]. Bei beiden Adsorptionen wurde mit Wasserdampf gesättigte Luft eingeblasen (bei Zeolith mit über 30 °C und bei Silicagel mit ca. 25 °C). Die Lufttemperatur mußte dazu ca. 2-3 K über dem Taupunkt der Luft gehalten werden, um Kondensation im System zu vermeiden.

Die Desorptionstemperatur lag für Zeolith 13X bei 300 °C, für Silicagel bei ca. 80 °C. Unter diesen Bedingungen können beide Adsorbentien bis auf ca. 3 % Wasserbeladung getrocknet werden. Für die Desorption von Zeolith müssen also deutlich höhere Temperaturen eingesetzt werden, als für Silicagel. Eine quantitative Behandlung dieser Zusammenhänge wurde in Kapitel

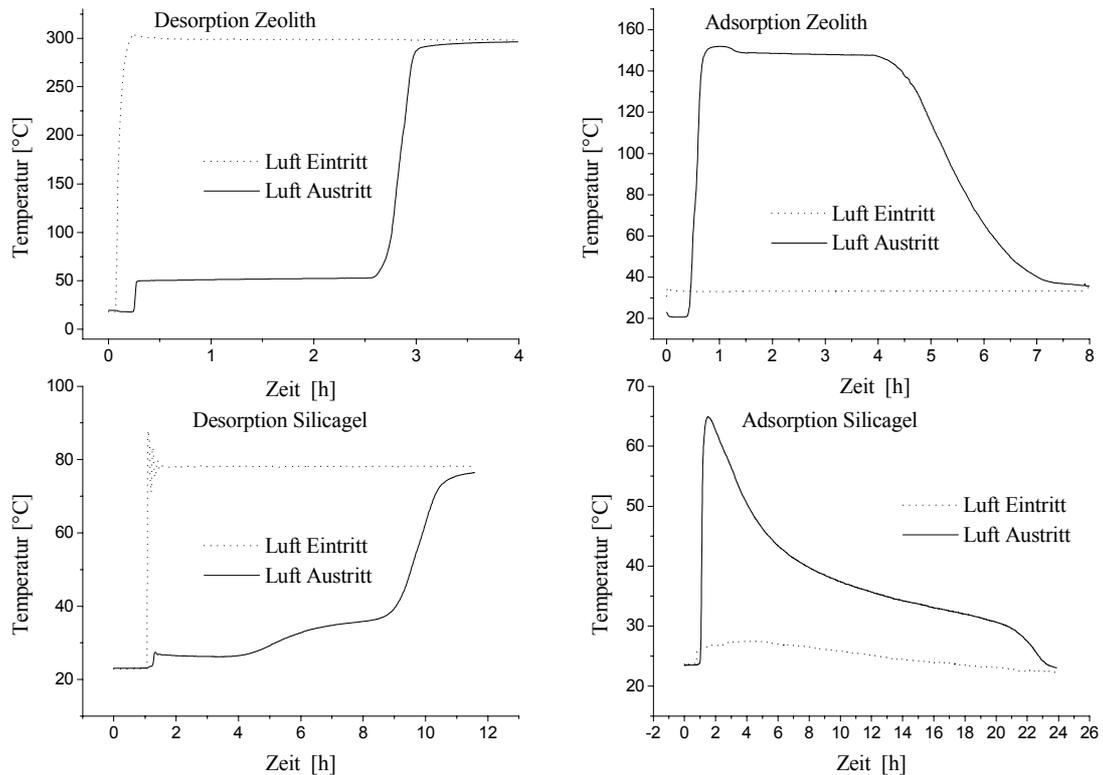


Abbildung 4.3: Ein- und Austrittslufttemperaturen bei De- und Adsorption für Zeolith und Silicagel

3 gegeben.

Die in Abbildung 4.3 dargestellten Versuche zeigen, dass verschiedene Adsorbentien völlig unterschiedliche dynamische Verhalten aufweisen können. In Adsorptionsversuchen ist der Unterschied besonders deutlich. Während der Zeolith ein Temperaturniveau über einen längeren Zeitraum hält, fällt die Temperatur bei Silicagel nach Erreichen der Maximaltemperatur über einen sehr langen Zeitraum ab. Ebenfalls klar zu erkennen ist, dass der Zeolith eine höhere Austrittstemperatur bei der Adsorption erreicht als das Silicagel. Diese qualitativen Aussagen sind durch eine Reihe von experimentellen Ergebnissen unter einer breiten Variation der Versuchsbedingungen bestätigt worden [58], [17]. Dabei war festzustellen, dass die Veränderung der Geometrie des Festbetts keinen Einfluss auf das dynamische Verhalten hatte, solange nicht die Länge der Adsorbensschüttung in Strömungsrichtung extrem (d.h. auf die Größenordnung der Pellettdurchmesser) reduziert wurde. Ebenso konnte der Luftvolumenstrom durch das Festbett stark variiert werden, ohne dass sich signifikante Änderungen ergaben. Hierbei war Bedingung, dass die Verweildauer der Luft in der Schüttung genügend lang für den Stoff- und Wärmeaustausch sein muss. Diese Bedingung wird aber aus zwei Gründen in den betrachteten System ohnehin genügt: Bei zu hohen Luftdurchsätzen steigt der Druckverlust über der Schüttung und damit der Energiebedarf des Gebläses stark an und die Adsorbenspellets geraten in Bewegung,

werden durch mechanische Bewegung aneinander zerrieben und möglicherweise aus dem Festbett geblasen.

Aufgrund des raschen Abfalls der Lufttemperatur am Schüttungsaustritt bei der Adsorption mit Silicagel treten Schwierigkeiten bei der Integration derartiger Sorptionssysteme in Heizungsanlagen auf. Es wurde deshalb versucht, durch stetige Erhöhung des Eintrittstaupunkts eine konstante Austrittslufttemperatur während der Adsorption zu erreichen.

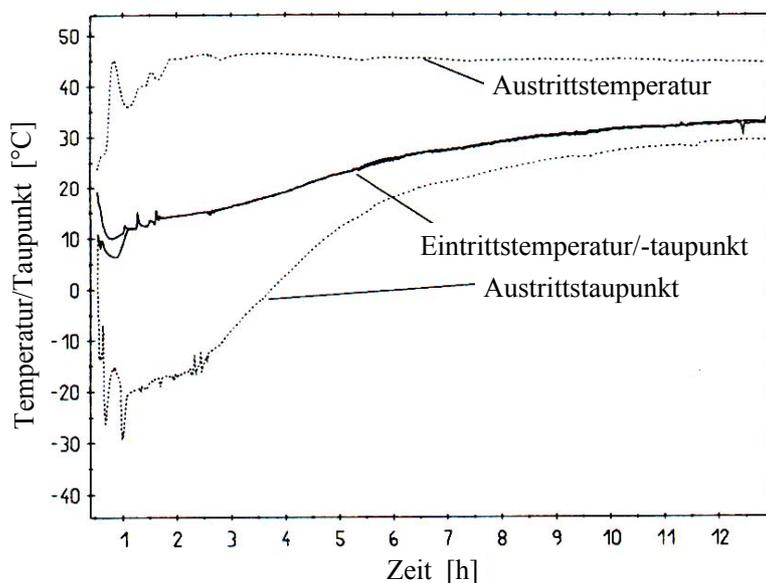


Abbildung 4.4: Taupunkterhöhung der Eintrittsluft bei der Adsorption

Abbildung 4.4 zeigt einen Versuch an Versuchsanlage III, auf diese Weise die Austrittsluft konstant bei ca. 45 °C zu halten. In diesem Fall wurde das Adsorbens SIZEO eingesetzt (siehe Kapitel 1.2), das sich ähnlich wie Silicagel verhält. Der Versuch zeigt, dass es möglich ist konstante Austrittstemperaturen auch mit dieser Art Adsorbentien zu realisieren. Bei dieser Prozeßführung nimmt der Temperaturhub zwischen Ein- und Austrittsluft mit der Zeit ab. Dies führt zu einer Abnahme der Nutzwärme und damit zu einer Verringerung des COP. Gleichzeitig erhöht der steigende Taupunkt die Enthalpie der Abluft und damit den Verlustwärmestrom.

#### 4.1.5 Das Gesamtsystems "Gasbetriebene Adsorptionswärmepumpe in Verbindung mit Sonnenkollektoren"

In der folgenden Anwendung wird Zeolith 13X benutzt, weil durch einen Gasbrenner hohe Desorptionstemperaturen bereitgestellt werden können und aufgrund der höheren und konstanten Temperaturen bei der Adsorption der Betrieb eines konventionelles Heizungssystems unproblematisch ist. Für die Bereitstellung der benötigten Niedertemperaturwärme wird eine Solaranlage eingesetzt. Damit muss die Niedertemperaturwärme bei der Berechnung des Wärmeverhältnisses berücksichtigt werden.

## Beschreibung des Gesamtsystems

Das Gesamtsystem besteht aus der Adsorptionswärmepumpe, dem Gebäude, dem Heizungssystem und der Solaranlage. Die Solaranlage, bestehend aus den Kollektoren und einem Warmwasserspeicher, soll in der Heizperiode Niedertemperaturwärme auf einem Temperaturniveau von 25 °C für die Befeuchtung während der Adsorption zur Verfügung stellen.

Das zu beheizende Gebäude ist ein Einfamilienhaus. Der Heizbedarf wurde für die meteorologischen Bedingungen von München berechnet. Daten über das Gebäude und die Heizungsanlage sind in Tabelle 4.1 angegeben.

Gebäude	
Geheizte Gebäudefläche	135 m <sup>2</sup>
Luftwechselrate	0,5 (ca. 140 m <sup>3</sup> /h)
Maximaler Heizbedarf	
Transmissionsverluste	25 W/m <sup>2</sup>
Ventilationsverluste	16 W/m <sup>2</sup>
Heizungssystem	
Vor-/Rücklauftemperatur	50-60 °C/ 40 °C
Maximale Heizleistung	5,5 kW

Tabelle 4.1: Daten von Gebäude und Heizungssystem

Die Adsorptionswärmepumpe mit ihren Komponenten ist in Abbildung 4.5 dargestellt.

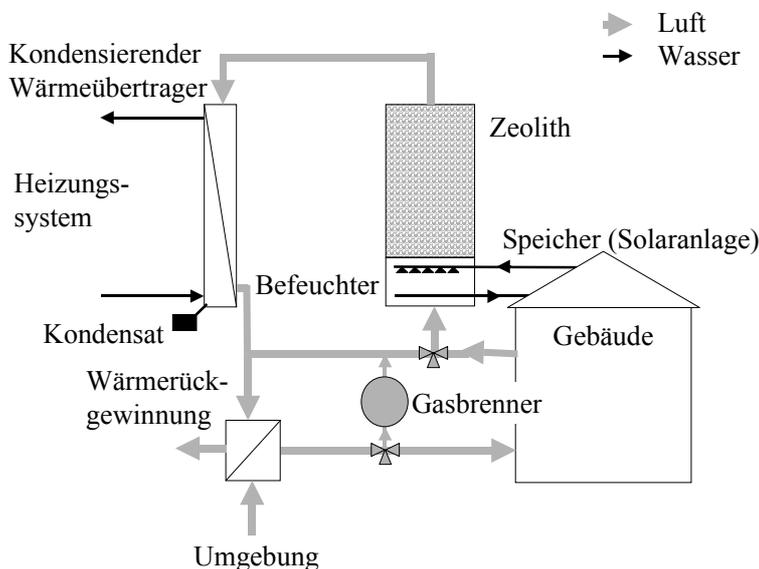


Abbildung 4.5: Die Komponenten der Adsorptionswärmepumpe

Mit 20 kg Zeolith 13X wurde experimentell eine Heizleistung von 1 kW erzielt [16]. Damit ergibt sich für die maximale Heizleistung von 5,5 kW eine Sorbensmasse von 110 kg. Die Schüttung

befindet sich in einer doppelwandigen Edelstahlkolonne, deren Zwischenraum – mit Faserbord versteift – evakuiert ist. Damit lassen sich die Wärmeverluste um einen Faktor 10 bei gleicher Dämmstärke reduzieren, gleichzeitig nimmt die Wärmekapazität um den Faktor vier gegenüber herkömmlichen Dämmstoffen ab [14]. Eine geringere Wärmekapazität reduziert die pro Zyklus zu erwärmende (und abzukühlende) thermische Masse.

Abbildung 4.5 zeigt die Komponenten des Gesamtsystems. Der kondensierende Wärmeträger liefert Heizenergie an das Heizungssystem. Während der Desorption wird aus der nahezu gesättigten Luft Wasserdampf auf nutzbarem Temperaturniveau kondensiert. Die Luft wird bis auf die Rücklauftemperatur der Heizung abgekühlt. Dabei kann die Kondensationswärme genutzt werden (siehe Kapitel 5.3). Dieser Gegenstrom-Wärmeträger ist so konstruiert, dass das Kondensat in einen Behälter oder gleich in den Wasserspeicher der Solaranlage ablaufen kann, wo es für die Befeuchtung wiederverwendet werden kann.

Der Gasbrenner hat eine Leistung von 10 kW. Die Verbrennungstemperatur liegt bei einem Luftdurchsatz vom 10 m<sup>3</sup>/h bei 1900 °C. In diesem Fall liegt der Taupunkt der Verbrennungsgase bei 62 °C. Der Brenner wird im Luftüberschuß gefahren mit einem Luftvolumenstrom von 20 m<sup>3</sup>/h, was zu einer Abgastemperatur von 1000 °C und einem Abgastaupunkt von 45 °C führt.

Der Befeuchter ist ein Sprühdüsenbefeuchter, der Wasser auf eine Schüttung von Raschig-Ringen verteilt, was zu einer Austauschfläche von ca. 20 m<sup>2</sup> und zu einer über 95%igen Befeuchtung der Luft führt.

## Vorteile des Systems

Eine gasbetriebene Adsorptionswärmepumpe mit integriertem Speicher bietet eine Reihe von Vorteilen. Aufgrund des erreichbaren Wärmeverhältnisses führt sie zu einer günstigen Primärenergienutzung. In den Übergangszeiten bei stark schwankendem Heizbedarf kann durch ihre Speicherfähigkeit der Gasbrenner während der Desorption kontinuierlich laufen, womit seine Ein- und Ausschaltvorgänge reduziert werden können. Dies trägt auch zu einer Verminderung des Schadstoffausstoßes bei.

Ein weiterer Vorteil ist die Möglichkeit, die Heizleistung über einen weiten Bereich variieren zu können, was mit einem einfachen Gasbrenner nicht möglich ist. Abbildung 4.6 zeigt qualitativ einen möglichen Leistungsverlauf. Die Wärmepumpe kann dem Leistungsbedarf folgen. Die eingebrachte Leistung des Gasbrenners ist im Zeolith "gespeichert" und kann sehr variabel wieder abgegeben werden.

Die Leistung der Adsorptionswärmepumpe wird einfach durch den Luftdurchsatz geregelt. Durch den Einsatz der Wärmepumpe können auch Heizungssysteme mit sehr kleinen Leistungen (<5 kW) bedient werden. Im Falle der Adsorptionswärmepumpe kann ein konventioneller Gasbrenner mit 10 kW Leistung eine Wärmepumpe antreiben, die ohne energetische Verluste deutlich kleinere Leistungen bereitstellen kann. Dieser Vorteil gewinnt insbesondere vor dem Hintergrund besser werdender Dämmstandards moderner Gebäude und sinkenden Heizbedarfs an Bedeutung.

Die letzten beiden Punkte lassen sich unter dem Begriff "integrierte Wärmespeicherfähigkeit" zusammenfassen. Abbildung 4.6 zeigt qualitativ wie sich der Einsatz einer Adsorptionswärmepumpe auf zeitliche Verteilung der Brenner- bzw. Heizleistung auswirkt. Der Brenner wird für die Desorption mit voller Leistung eingesetzt. Danach kann je nach Bedarf die Heizleistung

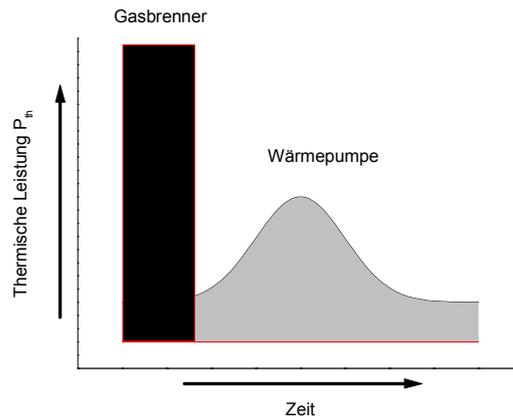


Abbildung 4.6: Exemplarische Leistungsverläufe eines Gasbrenners und der Adsorptionswärmepumpe

während der Adsorption entnommen werden.

Alle Komponenten sind wegen ihrer einfachen Technik kostengünstig verfügbar oder leicht zu konstruieren. Für das hier vorgestellte System mit 5,5 kW Leistung werden 110 kg Zeolith 13X benötigt. Es besteht die Möglichkeit das System mit geringem Aufwand auszubauen, um damit im Sommer auch das Gebäude zu kühlen [59].

### Der Wärmepumpenzyklus

Die De- und Adsorption wurde als Sorptionszyklus unmittelbar nacheinander gefahren. Die Versuche wurden an der Versuchsanlage III (siehe Anhang 7) mit 21,83 kg Zeolith 13X so durchgeführt, dass über den kompletten Zyklus durchgehend 1000 W auf einem Temperaturniveau von mindestens 55 °C an das Heizungssystem abgegeben werden konnten. Um dies zu gewährleisten, wurde der Massenstrom entsprechend geregelt.

In den Experimenten wird die Desorptionsenergie elektrisch eingebracht. Der Gasbrenner und die Wärmerückgewinnung wurden rechnerisch in das System integriert. Als Umgebungsbedingungen werden Lufttemperatur und -taupunkt mit -5 °C angenommen.

Während der Desorption liegt die Eintrittstemperatur konstant bei 300 °C und die Austrittstemperatur nach einer kurzen Anlaufphase bei ca. 55 °C. Diese Austrittsluft ist nahezu gesättigt (mit Taupunkten um 54 °C). Damit kann zum größten Teil die Kondensationsenthalpie des desorbierten Wassers genutzt werden. Die Desorption wird abgebrochen, sobald die Austrittstemperatur ansteigt (siehe Abbildung 4.3, Desorption Zeolith 13X), da dann auch der Taupunkt unter die Heizungsvorlauftemperatur sinkt und somit die Kondensationswärme nicht mehr genutzt werden kann.

Abbildung 4.7 zeigt schematisch die Luftvolumenströme, Wassertemperaturen und die Temperaturen und Taupunkte des Luftstroms während der Desorption nach dem Anfahren, wenn sich konstante Werte eingestellt haben (siehe Abbildung 4.3). Die Desorption wird praktisch im ge-



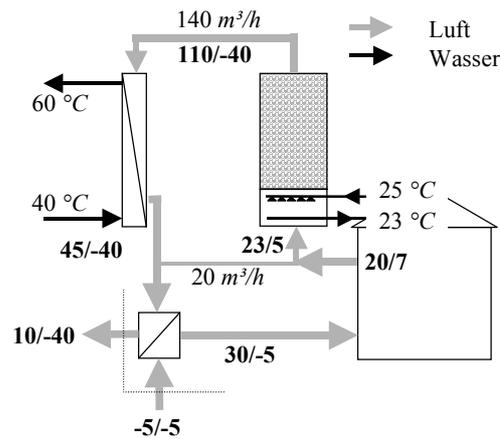


Abbildung 4.8: Adsorption der Wärmepumpe: Luftvolumenströme, Wassertemperaturen und Lufttemperaturen/-taupunkte (110/-40: 110 °C Temperatur, -40 °C Taupunkt)

der Solaranlage bis zu einem Taupunkt von 25 °C durchgeführt werden. Da 140 m<sup>3</sup>/h des Luftstroms durch die Adsorptionswärmepumpe als Frischluft in das Gebäude geblasen werden, wird im Adsorptionsmodus nur ein kleiner Teil des Luftvolumenstroms (20 m<sup>3</sup>/h) im Kreis gefahren (siehe Abbildung 4.8). 140 m<sup>3</sup>/h Luft verlassen das System nach der Wärmerückgewinnung. Für eine solche Betriebsführung muß das Gebäude mit einer zentralen Lüftungsanlage ausgestattet sein. Ist dies nicht der Fall, müsste die nötige Luftmenge von aussen angesaugt und nach der Wärmerückgewinnung befeuchtet werden. Die Frischluft für das Gebäude müsste extra erwärmt werden.

Bei einer Zyklusdauer von 8-9 Stunden (siehe Abbildung 4.7 und 4.8) muß pro Jahr mit ca. 150 De- und Adsorptionszyklen gerechnet werden. Damit muß das Adsorbens bei einer Nutzung von 5-10 Jahren, über 750-1500 Zyklen hinreichend stabil bezüglich seiner Adsorptionseigenschaften sein. Da bei dieser Anwendung mit 110 kg eine vergleichsweise geringe Adsorbensmenge zum Einsatz kommt, kann ein Austausch des Adsorbens auch früher in Betracht gezogen werden.

### Das Wärmeverhältnis

Durch die detaillierte Auslegung des Wärmepumpenzyklus lassen sich sämtliche Wärmeströme berechnen. Der Berechnung liegen die experimentell erreichten Temperaturen und Taupunkte zugrunde.

Unter der Annahme dass die aufgewandte Antriebswärme  $Q_{Antrieb}$  aus der Erwärmung der Schüttung  $Q_{Sens}$  und der Desorptionsenergie  $Q_{Des}$  besteht, gilt:

$$Q_{Antrieb} = Q_{Des} + Q_{Sens} \quad (4.5)$$

Damit folgt unter der Voraussetzung, dass die Niedertemperaturwärme nicht als Aufwand zählt,

für das Wärmeverhältnis:

$$COP_{th} = \frac{Q_{NutzDes} + Q_{NutzAds}}{Q_{Antrieb}} = 1,92 \quad (4.6)$$

In der oben beschriebenen Konfiguration wird die Niedertemperaturwärme  $Q_{NT}$  durch eine Solaranlage bereitgestellt. Damit ist sie nicht immer verfügbar. Für den Fall, dass die Niedertemperaturwärme vollständig durch den Gasbrenner bereitgestellt werden muss, verschlechtert sich das Wärmeverhältnis wie folgt:

$$COP_{th} = \frac{Q_{NutzDes} + Q_{NutzAds}}{Q_{Antrieb} + (Q_{NT} - Q_{Kondensat})} = 1,04 \quad (4.7)$$

Dabei kann das während der Desorption gewonnene Kondensat einen kleinen Teil  $Q_{Kondensat}$  der notwendigen Niedertemperaturwärme besteuern. Abbildung 4.9 zeigt, wie der  $COP_{th}$  von der Verfügbarkeit der Niedertemperaturwärme abhängt.

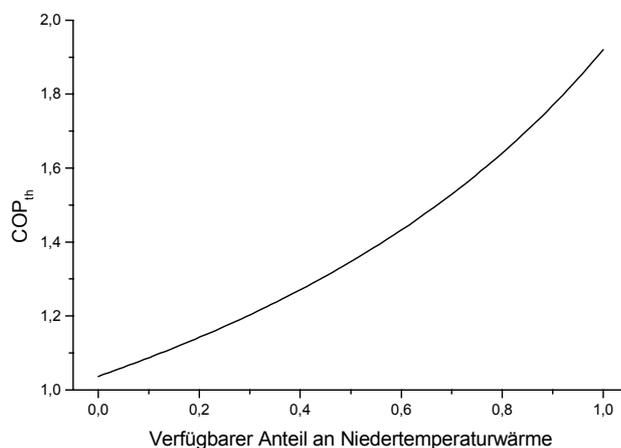


Abbildung 4.9: Abhängigkeit des  $COP_{th}$  von der Verfügbarkeit der Niedertemperaturwärme

Für die beschriebene Adsorptionswärmepumpe kann maximal ein Wärmeverhältnis von 1,92 erwartet werden. Steht keine Niedertemperaturwärme zur Verfügung liegt das erreichbare Wärmeverhältnis bei 1,04. Dieser Wert liegt über 1,0, da während der Desorption Wasserdampf aus der Gasverbrennung ("Brennwerteffekt") und das während der Desorption gewonnene Kondensat ( $Q_{Kondensat}$ ) in jedem Fall genutzt werden können.

Die durchgeführten Experimente lieferten einen thermischen  $COP$  von 1,48. Dabei wurde die gesamte Desorptionsenergie sowie die benötigte Niedertemperaturwärme elektrisch bereitgestellt.  $Q_{NT}$  wurde dennoch nicht als Aufwand gezählt. Allerdings konnte auch der "Brennwerteffekt" während der Desorption nicht genutzt werden.

Für das konkret beschriebene System wird die Niedertemperaturwärme - wenn möglich - von der Solaranlage zur Verfügung gestellt. Berechnungen der solaren Erträge während der Heizperiode basierend auf monatlichen Mittelwerten ergaben einen über die Heizperiode gemittelten

$COP_{th}$  von 1,51 [60]. Ungefähr 65 % der benötigten  $Q_{NT}$  konnten solar bereit gestellt werden (siehe Abbildung 4.9). Den Rechnungen für die meteorologischen Bedingungen Münchens wurde eine Solaranlage zugrunde gelegt, die mit einer Kollektorfläche von  $10 \text{ m}^2$  und einem Warmwasserspeicher von  $1 \text{ m}^3$  für die Warmwasserbereitung im Sommer ausgelegt ist.

## 4.2 Thermochemische Wärmespeicherung

Eine effiziente Speichertechnik verbessert den rationellen Umgang mit Wärme und reduziert die einzusetzende Primärenergie. Ein Wärmespeicher ist natürlich keine Energiequelle. Er ist jedoch einer Energiequelle in mehrfachem Sinn äquivalent:

1. Mit ihm läßt sich das Energieangebot räumlich und zeitlich an den Bedarf anpassen und so ein stochastisch oder systematisch schwankendes Energieangebot, z.B. aus regenerativen Energiequellen, erst der Nutzung erschliessen.
2. Durch Vergleichmäßigung der angeforderten Leistung wird der Wirkungsgrad des Konversionsprozesses nachhaltig verbessert und Primärenergie eingespart. Voraussetzung dafür ist, dass der Speicher keine hohen Verluste über die Speicherdauer hat.
3. Bezogen auf die benötigte thermische Leistung, hilft der Speicher Leistungsspitzen abbauen und Leistungstäler auffüllen. Damit kann der Speicher bei gleichbleibenden Erzeugungs- und Leistungskapazitäten mehr Nutzer bedienen und zu einer Verbesserung der Wirtschaftlichkeit energiesparender Techniken beitragen.

Als Quasi-Energiequellen stehen Wärmespeicher in direkter Konkurrenz zu fossilen Brennstoffen: Erdöl, Erdgas und Kohle. Diese konventionellen Energieträger haben in hohem Maße auch die Qualitäten eines Energiespeichers, können aber nicht regeneriert werden. Sie können ohne Verlust nahezu beliebig gelagert werden, besitzen hohe Energiedichten, z.B. Erdöl und Kohle  $40 \text{ GJ/m}^3$ , Erdgas (bei einem Druck von  $0,1 \text{ MPa}$ )  $40 \text{ MJ/m}^3$ , und mit ihnen kann Wärme für jeden Bedarfsfall bis zu sehr hohen Temperaturen ( $< 1000^\circ\text{C}$ ) bereitgestellt werden. Vor diesem Hintergrund müssen Wärmespeicher, um konkurrenzfähig zu sein, ähnliche Eigenschaften besitzen oder wirtschaftliche oder ökologische Vorteile aufweisen können.

Beim Einsatz von Wärmespeichern muß die Wirtschaftlichkeit eines solchen Systems bereits in einem sehr frühen Entwicklungsstadium in Betracht gezogen werden. Die Kosten für einen Wärmespeicher - Investitions- und Betriebskosten - sind zusätzliche Kosten, die sich zu den Kosten für die Energieerzeugung addieren. Der Preis pro gespeicherte Nutzwärme darf nicht über dem für erzeugte Nutzwärme liegen. Die umgesetzte Energie bzw. die Zyklenzahl ist also ein entscheidender Faktor. Werden wie bei saisonaler Speicherung nur 1-2 Speicherzyklen pro Jahr gefahren, sind die Kosten eines Speichers bezogen auf die bereitgestellte Energie pro Jahr sehr hoch. Wird der Speicher jedoch als Tagesspeicher eingesetzt (mit ca. 100-150 Zyklen pro Jahr) verringern sich die spezifischen Kosten entsprechend.

### 4.2.1 Wärmespeicher

Zur Charakterisierung von Energiespeichern gibt Adä [61] die folgenden vier Kenngrößen an:

1. **Energiespeicherdichte:** Die Energiespeicherdichte beschreibt die maximal ladbare Energie (Speicherkapazität) eines Speichers bezogen auf sein Volumen (oder auf seine Masse) unter gegebenen Bedingungen.

2. **Nutzungsgrad:** Der Nutzungsgrad eines Speichers wird aus dem Verhältnis zwischen der gespeicherten nutzbaren Energie und der Summe der dem Speicher zugeführten Energie gebildet. Bei sorptiver Speicherung entspricht der Nutzungsgrad dem Wärmeverhältnis.
3. **Durchführbare Speicherzyklen:** Der Zeitraum zwischen dem Be- und Entladevorgang wird als Speicherperiode bezeichnet. Die Summe aus Beladungs-, Stillstands- und Entladungszeit (und u.U. noch einer Stillstandszeit) stellt die Dauer eines Speicherzyklus dar. Finden bei diesen Vorgängen irreversible Prozesse statt, die die Speicherkapazität beeinträchtigen, so ist die Anzahl der ausführbaren Speicherzyklen begrenzt. Bei Sorptionsspeichern bezieht sich diese Forderung im Wesentlichen auf die Stabilität der Adsorbentien.
4. **Be- und Entladungsleistung:** Darunter wird der zuführbare bzw. entnehmbare Energiestrom pro Zeit bei Be- und Entladung verstanden.

Thermische Energiespeicher lassen sich prinzipiell in direkte Wärmespeicher sensibler und latenter Wärme und indirekte Wärmespeicher einteilen. Ein direkter Speicher ist schematisch in Abbildung 4.10 dargestellt [62]. Bei direkten Wärmespeichern liefert eine Wärmequelle Energie  $Q$  und Entropie  $S$  an den Speicher. Der Speicherinhalt nimmt dabei um beide Mengen  $Q$  und  $S$  zu und zwar im Verhältnis  $Q/S = T$ .

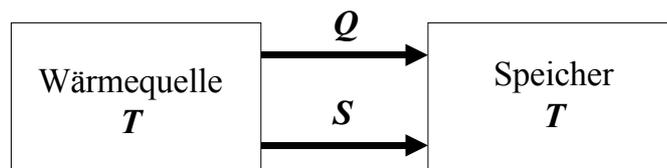


Abbildung 4.10: Energieflüsse eines direkten Wärmespeichers

Sizmann zeigt, dass das Fassungsvermögen für thermische Energie eines direkten Wärmespeichers durch die Kapazität für die Entropieaufnahme bei vorgegebener Temperaturerhöhung beschränkt ist [62]. Dies gilt auch für den Fall, dass zusätzlich zur Speicherung von sensibler Wärme die latente Wärme einer Phasenumwandlung genutzt wird. Durch die zusätzliche Entropieänderung des Phasentübergangs kann die Speicherkapazität erhöht werden [62]. Damit würde z.B. ein Verdampfungsprozess aufgrund seiner hohen Entropieänderung theoretisch die Kapazität eines Wärmespeichers bei vorgegebener Temperaturerhöhung deutlich verbessern können.

Um die prinzipielle Beschränkung durch die Entropieaufnahme bei direkten Wärmespeichern zu umgehen, muss die mit der dem Speicher zugeführten Wärme gekoppelte Entropie abgetrennt werden. Ziel eines solchen indirekten Wärmespeichers ist es reine Arbeit zu speichern. Das Schema eines indirekten Energiespeichers ist in Abbildung 4.11 dargestellt [62].

Aus der Wärmequelle mit der Temperatur  $T$  fließt die Wärme  $Q$  und die Entropie  $S$  in den Konverter. Dort wird die Entropie abgetrennt und, vermehrt um die innere Entropieproduktion (Irreversibilitäten)  $S_i$  mittels des Wärmeflusses  $Q'$  (Abwärme) als  $S' = S + S_i$  bei der niedrigeren Umgebungstemperatur  $T_a$  abgeführt. Nur die entropiefreie Arbeit  $W$  wird gespeichert. Dies wird beispielsweise durch den Betrieb einer Wärmekraftmaschine (Konverter) möglich, bei der nun lediglich die entropiefreie Arbeit gespeichert wird. Diese kann als potentielle Energie (z.B. durch

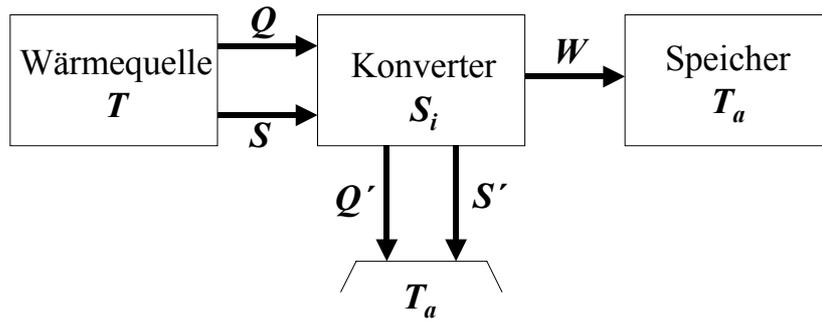


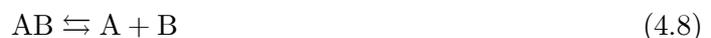
Abbildung 4.11: Energieflüsse eines indirekten Energiespeichers

Hochpumpen von Wasser), als kinetische Energie (z.B. in einem Schwungrad), als elektrische Energie (z.B. in einem Verbundnetz) oder als Freie Enthalpie in einer chemischen Reaktion (z.B. durch elektrochemische Zersetzung von Wasser) gespeichert werden [62]. So können höhere Energiedichten im Speicher erreicht werden.

Allerdings sind indirekte Wärmespeicher beim Entladen im Gegensatz zu direkten, bei denen Energie und Entropie im richtigen Verhältnis zur Verfügung stehen, nicht autark. Bei der Entladung muss eine wärmeleitende Kopplung zur Umgebung gewährleistet sein, da über "Zuwärme" Entropie für die Wärmeabgabe des Speichers zur Verfügung gestellt werden muss [62]. Vorteil solcher Systeme im Vergleich zu direkten Wärmespeichern ist ein Gewinn an Flexibilität bezüglich der Lade- und Entladetemperaturen.

Ein Beispiel für Energiespeicherung in chemischen Reaktionen sind offene Adsorptionsprozesse. Diese werden auch als "thermochemische" Prozesse bezeichnet. Im Gegensatz zu direkten Wärmespeichern lässt sich auch hier die Lade- und Entladetemperatur eines thermochemischen Speichers (im folgenden auch TCS genannt) in Grenzen frei wählen.

Indirekte Wärmespeicherprozesse wie die Adsorption von Wasserdampf an festen Adsorbentien sind umkehrbare thermochemische Reaktionen. Das ideale Reaktionsschema ist die thermische unter Wärmeaufnahme erzwungene (endotherme), reversible Dissoziation einer kondensierten (d.h. einer festen oder flüssigen) Verbindung AB zu einem kondensierten Reaktionsprodukt A und einem gasförmigen Produkt B:



B wird als gasförmige Komponente aus zwei Gründen bevorzugt, da sich eine gasförmige Phase einfach von den kondensierten Phasen A und AB trennen lässt [62]. Damit kann eine verlustfreie Langzeitspeicherung durch Trennung der Reaktanden und somit Verhinderung der Rückreaktion erreicht werden. Die Gasbildung in der Reaktionsrichtung  $AB \rightarrow A+B$ , also beim Laden des Speichers (der Desorption), bewirkt eine starke Zunahme der Entropie. Dies erhöht die Kapazität der Wärmeaufnahme des Speichers.

Die gasförmige Komponente kann nach der Dissoziation separat gespeichert werden. Dafür sind allerdings große Volumina notwendig, was die Energiespeicherdichte stark reduziert. Ein solches

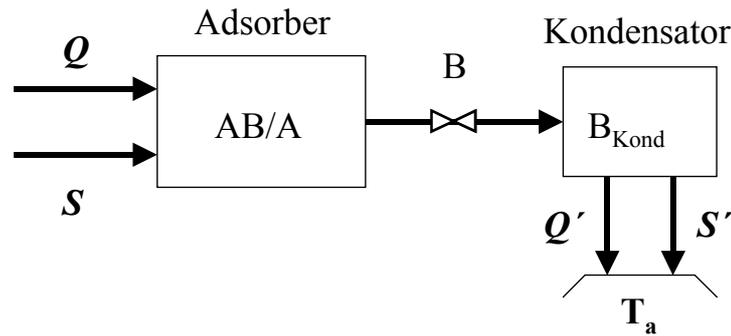


Abbildung 4.12: Indirekter Wärmespeicher über thermochemische Dissoziation von AB und anschließender Kondensation der Gaskomponente B

Speichersystem ist nach der obigen Definition als direkt zu bezeichnen, da kein Entropiestrom das System verlassen hat.

Um die Entropie nicht im thermochemischen Speicher aufnehmen zu müssen, kann die gasförmige Phase in einem geschlossenen Adsorptionssystem (siehe Abbildung 1.2) bei geschickter Wahl der Betriebsbedingungen kondensiert werden. Ein solcher Speicher ist in Abbildung 4.12 schematisch dargestellt. Die gasförmige Phase verlässt den Adsorber und wird im Kondensator kondensiert. Abwärme  $Q'$  und Entropie  $S'$  verlassen das System bei der Kondensation. Bei der Bestimmung der Energiespeicherdichte kann die gespeicherte Wärmemenge jetzt auf das Volumen des Adsorbens plus das Volumen der kondensierten Komponente B bezogen werden.

Offene Adsorptionssysteme bieten eine weitere Möglichkeit: Ist die gasförmige Komponente B ein natürlicher Bestandteil der Atmosphäre, kann sie in der Umgebung zwischengelagert werden und geht in diesem Fall nicht in das Speichervolumen ein. In diesem Fall verlässt die Entropie das Speichersystem mit dem Stoffstrom der gasförmigen Komponente B. Die erreichbare Energiespeicherdichte ist dann definiert als die nutzbare Wärme aus dem Speicher pro Volumen (oder Masse) der kondensierten Komponente A alleine. Im Falle thermochemischer Speicherung ist diese das Adsorbens. Dieser Vorteil macht offene Adsorptionssysteme mit Wasserdampf zur Wärmespeicherung sehr interessant.

Thermochemische Speichersysteme verhalten sich prinzipiell wie Adsorptionswärmepumpen und können somit auch Nutzungsgrade (oder Wärmeverhältnisse, siehe Kapitel 4.1) größer als 1 erreichen, wenn die für die Entladung notwendige Niedertemperaturwärme kostenlos zur Verfügung steht.

#### 4.2.2 Stand der Forschung und Entwicklung

Für den Einsatz als Wärmespeicher wurden sowohl offene als auch geschlossene Sorptionssysteme untersucht. Die Energiespeicherdichte wird üblicherweise auf das Volumen bzw. die Masse des unbeladenen Adsorbens bezogen. In dem Artikel von Selvidge und Miaoulis [63] werden verschiedene Adsorbentien auf ihre Energiespeicherdichte untersucht. Ergebnis ist, dass Zeolithe, als eine Klasse von Adsorbentien, eine ungefähr doppelt so große Energiemenge speichern

können, wie Silicagele.

Alefeld et al. [64] untersuchten geschlossene Zeolith/Wassersysteme. Experimentell wurden Energiespeicherdichten von ca. 250 kWh/t bezogen auf die Masse Zeolith bei einer Beladungsänderung des Zeolithen von 25% festgestellt. Als Anwendungsmöglichkeit wird der Lastausgleich in einem Fernwärmenetz vorgeschlagen. Dies kann zentral am Kraftwerk oder dezentral beim Verbraucher geschehen. Der Einsatz als saisonaler Speicher wird aus wirtschaftlichen Gründen ausgeschlossen.

Von Mittelbach und Henning [65] wird ein geschlossenes Silicagel/Wasser-System für saisonale Wärmespeicherung von Sonnenenergie vorgeschlagen. Danach kann ein Niedrigenergiehaus mit einem spezifischen Heizwärmebedarf von 30-50 kWh/m<sup>2</sup>a mit einer Silicagelmenge von 10 m<sup>3</sup> ganzjährig solar versorgt werden. Unter Einbeziehung der sensiblen Wärme des Adsorbens werden Energiespeicherdichten von 230 kWh/m<sup>3</sup> angegeben, unter der Voraussetzung, dass minimale Temperaturhübe genutzt werden können. In geschlossenen Systemen wird die Energiespeicherdichte reduziert, weil Masse bzw. Volumen des integrierten Wärmetauschers (siehe Abbildung 1.2) berücksichtigt und das ad- und desorbierte Wasser ebenfalls gespeichert werden muß.

Wärmespeicherung solarer Energie in offenen Adsorptionssystemen wurde von Close und Pryor [66], Close und Dunkle [67] und von Pryor und Close [68] untersucht. Dabei wird auf die hohe Speicherdichte im Vergleich zu sensibler Wärmespeicherung und auf die Möglichkeit Trocknungsprozesse zu unterstützen hingewiesen.

Gopal et al. [69] berichten über offene Zeolith/Wasser-Systeme zur Speicherung von Sonnenenergie. Dabei werden Stabilitätsuntersuchungen, die Bestimmung der Adsorptionenthalpie in Abhängigkeit der adsorbierten Wassermenge und die Heizleistung bei der Speicherentladung vorgestellt.

Bis auf den Silicagel-Speicher von Mittelbach und Henning ist kein System bekannt, dessen Entwicklung im Pilotstadium ist. Alle Aktivitäten sind entweder rein theoretischer Natur oder beziehen sich auf grundlegende Laborversuche.

### 4.2.3 Prinzip adsorptiver Wärmespeicherung

Betrachtet man einen Sorptionsprozeß als Speicherzyklus, stellt die Desorption den Speicherladevorgang und die Adsorption den Entladevorgang dar. Die Wärme- und Stoffströme sind im Prinzip gleich der Darstellung in Abbildung 4.2. Unterschiede treten nur bei Langzeitspeicherung (oder saisonaler Speicherung) auf. In diesem Fall ist keine Nutzung der Kondensationswärme während der Desorption möglich, da zu diesem Zeitpunkt kaum Heizbedarf vorliegt.

Mit thermochemischen Wärmespeichern kann prinzipiell eine degradationsfreie Langzeitspeicherung durch die räumliche Trennung von Wasserdampf und Adsorbens durchgeführt werden. Dies bedeutet allerdings nicht, dass auf eine thermische Isolierung des Adsorbensbehälters verzichtet werden kann, da die Wärmeverluste während des Speicherbetriebs nach wie vor minimiert werden müssen. Nutzt man den thermochemische Speicher als Kurzzeitspeicher (von Minuten bis zu einigen Tagen) läßt sich die sensible Erwärmung des Adsorbens nach der Desorption (wie bei der Adsorptionswärmepumpe) nutzen. Die Anzahl der möglichen Speicherzyklen ist durch die Stabilität des Adsorbens begrenzt.

Die maximale Be- und Entladungsleistung eines TCS hängt von der Menge Adsorbens und von der die Schüttung durchströmenden Luftmenge ab.

#### 4.2.4 Grundlegende Experimente

An der Versuchsanlage I (siehe Anhang) wurden grundlegende Versuche mit Silicagel und Zeolith 13X durchgeführt. Abbildungen 4.13 und 4.14 zeigen den zeitlichen Temperaturverlauf der Ein- und Austrittsluft während der Adsorption. Beide Adsorbentien wurden bei drei verschiedenen Desorptionstemperaturen "geladen". Vor Beginn der Adsorption wurde die Adsorbenschüttung abgekühlt. Die Adsorption wurde in allen Versuchen mit einem Taupunkt von 20 °C durchgeführt. Die Eintrittstemperaturen lagen bei konstantem Massenstrom zwischen 22 °C und 24 °C.

Abbildung 4.13 zeigt das schon in Kapitel 4.1 angesprochene Verhalten von Silicagel bei der Adsorption: Das schnelle Erreichen einer Maximaltemperatur mit anschließendem langsamen Abfall der Temperatur über den restlichen Verlauf der Adsorption. Bei einer Desorptionstemperatur von 67 °C wird während der Adsorption eine maximale Temperatur von 47,7 °C erreicht, die dann abfällt, jedoch nach ca. 1 Stunde mit den Temperaturen der beiden anderen Versuche übereinstimmt. Gegen Ende der Adsorption bei ca. 3,5 h, fällt die Austrittstemperatur der mit 160 °C desorbierten Schüttung als erste ab, die Temperaturkurven der beiden anderen liegen praktisch aufeinander. Die Versuche, die nach Desorptionen mit 119 und 160 °C durchgeführt wurden, erreichten eine höhere Maximaltemperatur, von 60,5 und 63,6 °C. Zwischen diesen beiden Versuchen herrscht also bezüglich der Maximaltemperatur kein großer Unterschied mehr.

Wie erwartet zeigt Zeolith 13X (Abbildung 4.14) ein anderes Verhalten: Es wird eine Maximaltemperatur erreicht und über einen großen Teil der Adsorption auch gehalten. Dies ist um so deutlicher, je höher die Desorptionstemperatur liegt. Aber auch bei einer Desorptionstemperatur von 69 °C ist noch ein ausgeprägtes Temperaturplateau auf 52 °C zu beobachten. Bei einer Erhöhung der Desorptionstemperatur von 69 °C auf 120 °C ist ein deutlicher Anstieg der maximalen Temperatur zu sehen. Während bei einer weiteren Erhöhung der Desorptionstemperatur von 120 °C auf 170 °C mehr die Dauer der Adsorption als die Austrittstemperatur verändert wird. Bei der Betrachtung der Kurven nach einer 69 °C und einer 120 °C Desorption fällt auf, dass beide Kurven trotz unterschiedlicher Maximaltemperaturen nach ca. 40 Minuten den gleichen Verlauf haben. Dies legt den Schluß nahe, dass Temperaturhub und dynamisches Verhalten getrennt voneinander untersucht werden sollten, wie es auch in den Kapiteln 5.1 und 5.2 durchgeführt wird.

Im Vergleich zwischen den beiden Adsorbentien fällt, neben dem in Kapitel 4.1 schon festgestellten Unterschied im Temperaturverlauf auf, dass zum einen Silicagel längere Adsorptionsprozesse ermöglicht und zum anderen, dass Zeolith 13X höhere Austrittstemperaturen bereitstellen kann.

#### 4.2.5 Das Gesamtsystem "Thermochemischer Speicher zum Lastausgleich im Fernwärmenetz"

Das folgende System wurde mit Zeolith 13X als Adsorbens aufgebaut, da zahlreiche Vorversuche [58] gezeigt haben, dass die geforderten Nutzttemperaturen nur mit diesem Adsorbens erreicht werden können. Darüber hinaus ist, wie bei der Adsorptionswärmepumpe (siehe Kapitel 4.1.5),

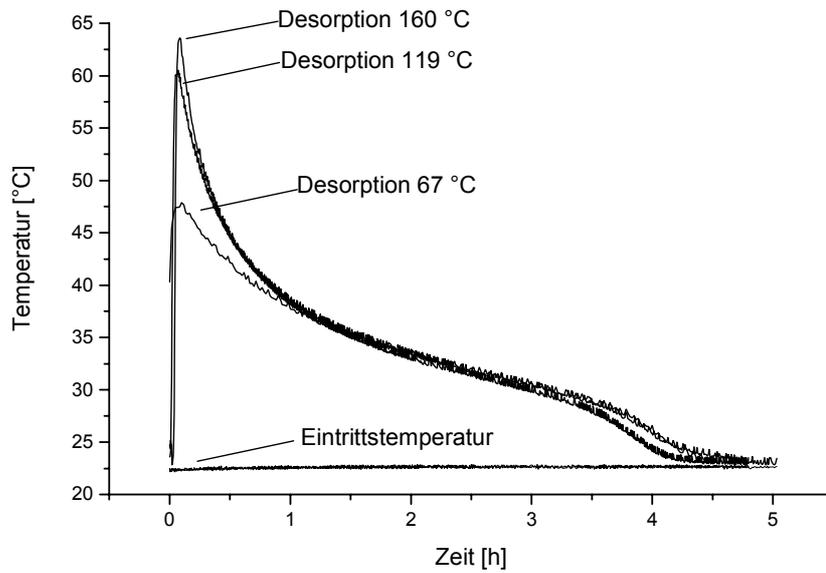


Abbildung 4.13: Austrittstemperaturen für Silicagel während der Adsorption nach verschiedenen Desorptionsbedingungen

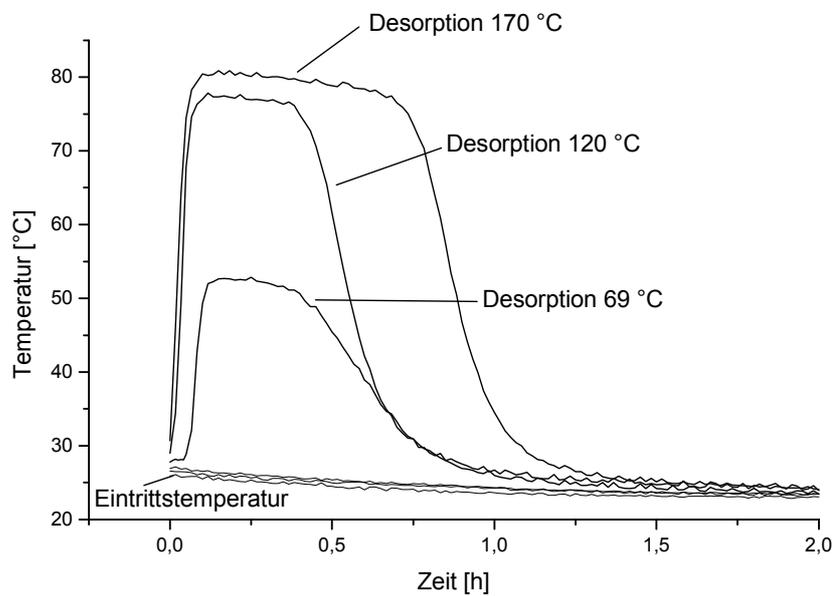


Abbildung 4.14: Austrittstemperaturen für Zeolith während der Adsorption nach verschiedenen Desorptionsbedingungen

die Integration eines thermochemischen Speichers in ein bestehendes Heizungssystem mit Zeolith aufgrund der konstanten Austrittstemperaturen einfacher durchzuführen.

## Vorteile des Systems

Der Einsatz von Fernwärmenetzen mit Kraft-Wärme-Kopplung ist eine Möglichkeit Primärenergie bei der Bereitstellung von Heizwärme einzusparen. Fernwärmenetze arbeiten häufig an der oberen Grenze ihrer Kapazität. Deshalb sind neue Wege gefragt, weitere Verbraucher anschließen zu können, ohne das Netz erweitern zu müssen. Dezentrale Speichereinheiten nahe am Verbraucher wären in der Lage den Heizbedarf aus den Spitzenlastzeiten zu verschieben. Damit kann die Leistungsanforderung an das Fernwärmenetz ausgeglichener gestaltet und zusätzliche Verbraucher angeschlossen werden [70].

Offene Adsorptionssysteme können als effektive Wärmespeicher in diesem Zusammenhang eingesetzt werden. Sie sind in der Lage durch die Nutzung von Niedertemperaturwärme günstige Wärmeverhältnisse (siehe Kapitel 4.1) und im Vergleich zu direkten Wärmespeichern (wie z.B. Wasserspeicher) hohe Energiespeicherdichten zu erreichen. Außerdem können sie höhere Nutztemperaturen im Speicher vorhalten.

## Das Gesamtsystem

Das Gesamtsystem besteht aus den Komponenten Heizkraftwerk/Fernwärmenetz, thermochemischem Speicher, dem Heizungssystem und dem Gebäude. Das Fernwärmenetz liefert die einzuspeichernde Energie. Vom Betreiber des Fernwärmenetzes sind bestimmte Zeiten für die Speicherladung vorgegeben. So findet die Desorption bevorzugt in der Nacht oder am Wochenende statt, die Adsorption dann in den Spitzenlastzeiten, vor allem morgens und tagsüber an Wochentagen. Das System ist eine Mischung aus Tages- und Wochenspeicher.

<b>Gebäude</b>	
Geschoßfläche	2160 m <sup>2</sup>
Frischluftrate	30 m <sup>3</sup> /h Person
Tagesbelegung	130 Lehrer und Schüler
spezifische Heizlast pro Jahr	234 MJ/m <sup>2</sup>
<b>Heizungssystem</b>	
Vor-/Rücklauftemperatur	65 °C / 30-25 °C
Maximale Heizleistung	95 kW
Lüftung-/Luftheizungssystem	6000-10000 m <sup>3</sup> /h
Maximale Zulufttemperatur	30 °C

Tabelle 4.2: Daten von Gebäude und Heizungssystem

Das Fernwärmenetz gibt die Desorptionstemperatur vor. Im vorliegenden Fall handelt es sich um ein Dampffernwärmenetz mit einer garantierten Dampftemperatur von ca. 130 °C. Das Fernwärmenetz stellt ebenfalls die Niedertemperaturwärme zur Luftbefeuchtung bei der Speicherentladung zur Verfügung. Dies geschieht über die Kondensatrücklaufleitung des Netzes. Die Tatsache, dass dieser Rücklauf durch das thermochemische Speichersystem weiter abgekühlt

wird, wirkt sich positiv auf die Leistungskapazität des Fernwärmenetzes und den Wirkungsgrad des Heizkraftwerks aus.

Das zu beheizende Haus ist ein Schulgebäude. Daten über Gebäude, Heizbedarf und Heizungsanlage sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.

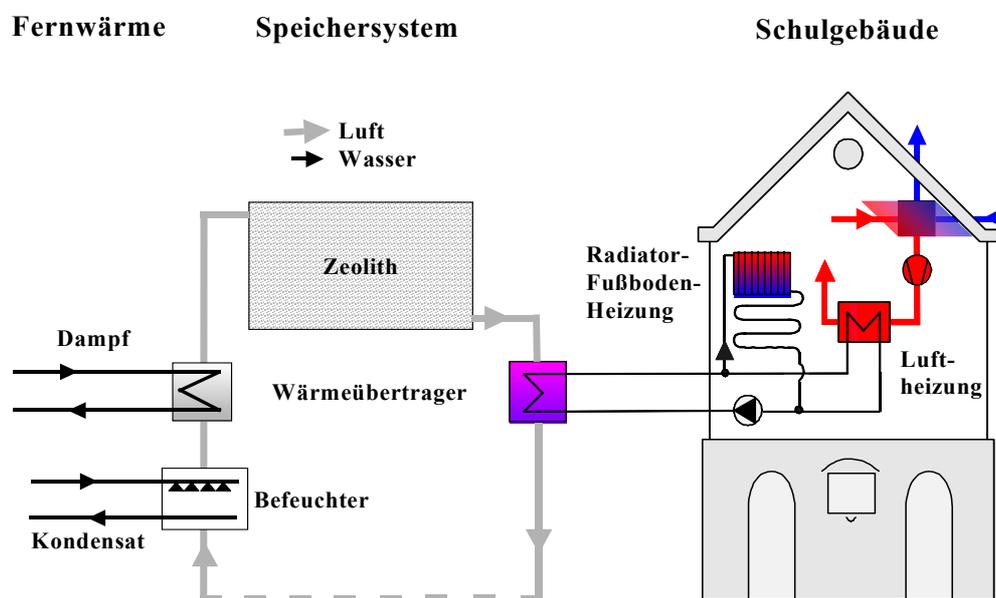


Abbildung 4.15: Die Komponenten eines thermochemischen Speichersystems

Das Heizungssystem ist eine Kombination aus einer Radiatorheizung mit nachgeschalteter Fußbodenheizung und einer Luftheizung mit Wärmerückgewinnung. Ziele dieses Systems sind:

1. Nutzung der Kondensationswärme während der Desorption auf niedrigem Temperaturniveau über die Luftheizung.
2. Geringe Vorlauftemperatur und große Temperaturspreizung während der Adsorption durch die Radiator-/Fußbodenheizung, um zum einen eine größere Energiespeicherdichte als bei höheren Heiztemperaturen zu erreichen (siehe Kapitel 5.4) und zum anderen mit kleinen Wärmeübertragern auszukommen.
3. Vermeidung morgendlicher Anfahrspitzen der Heizleistung durch die Luftheizung während nächtlicher Speicherladung.

Abbildung 4.15 zeigt schematisch das thermochemische Speichersystem. Auf der linken Seite ist die Dampfleitung des Fernwärmenetzes zur Einkopplung der Desorptionswärme und die Kondensatleitung zur Einkopplung der Niedertemperaturwärme für die Befeuchtung der Umgebungsluft während der Adsorption eingezeichnet. Der Luftstrom wird dann durch die Zeolithschüttung geblasen und gibt nach Verlassen des Zeolithspeichers seine Wärme über einen Wärmeübertrager an das Heizungssystem ab. Während der Adsorption wird hauptsächlich die

Radiator/Fußbodenheizung bedient, während der Desorption die Luftheizung. Beide Heizungssysteme sind auf der rechten Seite von Abbildung 4.15 innerhalb des Gebäudes angedeutet. Der Prozeßluftstrom wird während der Desorption die meiste Zeit im geschlossenen Kreislauf gefahren; erst gegen Ende der Desorption wird Umgebungsluft erwärmt, um mit dem niedrigeren Taupunkt eine niedrigere Restbeladung im Adsorbens und damit eine größere Speicherdichte zu erreichen. Während der Adsorption wird, je nach Enthalpie der Austrittsluft, Umgebungsluft angesaugt oder im Kreislauf geblasen.

Der TCS wurde 1995 im Heizungskeller des beschriebenen Gebäudes aufgebaut [71]. Das thermochemische Speichersystem ist für 14 Stunden Vollastbetrieb (95 kW) ausgelegt. Damit kann das Schulgebäude bis zu einer Aussentemperatur von  $-16\text{ °C}$  einen Tag (7-21 Uhr) beheizt werden. Unter diesen Bedingungen werden  $6000\text{ m}^3/\text{h}$  durch die Schüttung geblasen. Das erfordert eine Speichermasse von ca.  $7000\text{ kg}$  Zeolith (trocken), entsprechend einem Volumen von  $10\text{ m}^3$ . Der Gesamtspeicher ist in 3 Module aufgeteilt, die mit Luftklappen voneinander getrennt sind. Damit soll eine bessere Leistungsanpassung realisiert werden. Die Hülle des Speichers ist doppelwandig in Edelstahl ausgeführt. Zur Reduzierung der Wärmeverluste ist der Zwischenraum jeweils evakuiert. Ein Füllmaterial aus Glasfaserboard ist in der Lage, den äußeren Belastungsdruck der umgebenden Atmosphäre und das Eigengewicht der Module aufzunehmen. Die Isolationsdicke beträgt  $2\text{ cm}$  und die Wärmeleitfähigkeit dieser Isolation ca.  $0,002\text{ W/mK}$ .

## Der Speicherzyklus

Das TCS-System ist seit Anfang 1996 in Betrieb. Im folgenden wird exemplarisch an einem Speicherzyklus die Prozeßführung dargestellt. Aufgrund der tatsächlichen Anbindung an das Heizungssystem der Grafikerschule ist es möglich auch die zeitlichen Verläufe der Heizungsvor- und Rücklauftemperaturen aufzunehmen.

Seit dem Beginn des automatischen Betriebs Anfang 1997 konnten die vom Heizungssystem geforderten Vorlauftemperaturen fast immer bereitgestellt werden [14]. Die Erfahrungen aus den bis dahin durchgeführten Versuchen hatten gezeigt, dass bei der Speicherentladung große Verluste durch den offenen Betrieb, d.h. das Ansaugen von Umgebungsluft, auftreten. Besitzt die Luft, deren Taupunkt nach der Adsorption zwischen  $-10$  und  $-15\text{ °C}$  liegt, nach dem Heizungswärmeübertrager eine höhere Enthalpie, als die Umgebungsluft, wird deshalb der Luftkreislauf geschlossen und die Speicherentladung findet im Umluftbetrieb statt. Abbildung 4.16 zeigt einen solchen Entladebetrieb des Speichers (Adsorption) am 10.11.1998.

Die aus dem Speicher austretende trockene Luft wurde im Befeuchter bis zu einer relativen Feuchte von 98-99 % mit Wasserdampf nahezu gesättigt. Zu Beginn des Entladevorgangs wird zusätzlich zur freiwerdenden Adsorptionenthalpie noch sensible Wärme aus der vorangegangenen Speicherbeladung genutzt. Danach wird mit Taupunkten von  $23-26\text{ °C}$  am Speichereintritt eine fast konstante Speicheraustrittstemperatur von  $85-95\text{ °C}$  erreicht. Die Vorlauftemperatur der Heizung beträgt  $42-47\text{ °C}$  (siehe Abbildung 4.16).

Abbildung 4.17 zeigt die Speicherladung. Der Ladeprozess wird abgebrochen, wenn die Temperatur am Speicheraustritt über einen Grenzwert ansteigt. Auffallend bei dem gezeigten Ladevorgang ist, dass bei Desorptionstemperaturen zwischen  $120-130\text{ °C}$  bei Zeolith 13X nur zwischen 22<sup>30</sup> Uhr und 0 Uhr konstant gesättigte Austrittsluft auf nutzbarem Temperaturniveau zur Verfügung steht. Nach dem ersten Drittel der Desorption beginnt die Austrittstem-

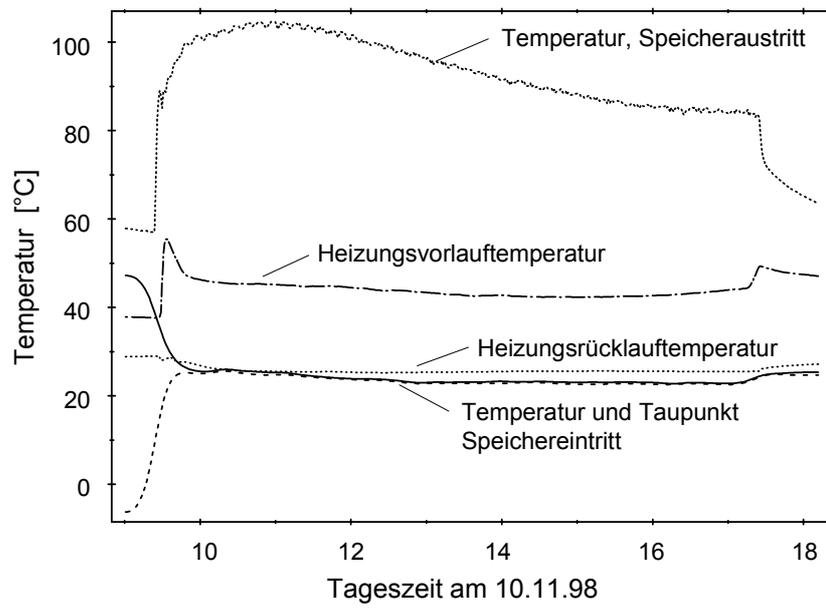


Abbildung 4.16: Entladung (Adsorption) des thermochemischen Speichers

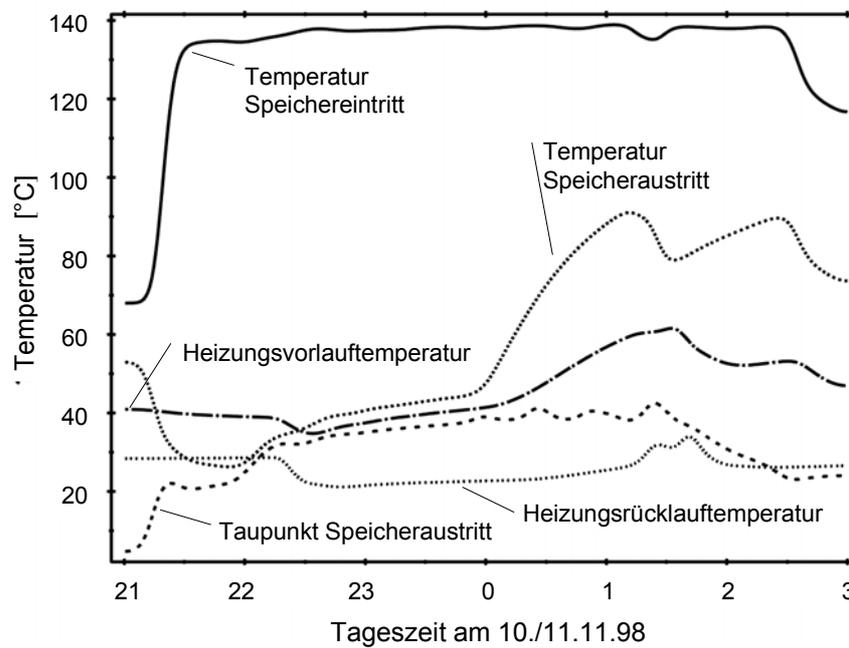


Abbildung 4.17: Ladung (Desorption) des thermochemischen Speichers

peratur zu steigen. Damit ist der Taupunkt nicht mehr auf nutzbarem Temperaturniveau und Kondensationswärme kann nicht mehr zurückgewonnen werden. Dies beeinflusst das erreichbare Wärmeverhältnis negativ (siehe Kapitel 5.3).

Um ca. 1<sup>20</sup> Uhr (vergleiche auch Abbildung 4.18) ist die Austrittstemperatur so hoch ( $>90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), dass die Desorption automatisch abgebrochen wird. Die Fernwärmeleistung fällt ab (siehe Abbildung 4.18, rechtes Bild). Die Klappen zwischen den Modulen werden umgeschaltet, um mit der Desorption des nächsten Moduls zu beginnen. Der Taupunkt der Austrittsluft fällt nun weiter. Dies ist ein Zeichen dafür, dass das nächste Modul bereits desorbiert ist. Die Lufttemperatur am Speicheraustritt steigt nach einem kurzen Abfall (wegen der Abschaltung der Fernwärme) wieder an, bis auch diese Desorption abgebrochen wird (siehe Abbildung 4.17). Durch die Undichtigkeit der Luftklappen zwischen den einzelnen Modulen wurde das angrenzende Modul ungewollt "mitdesorbiert" [14].

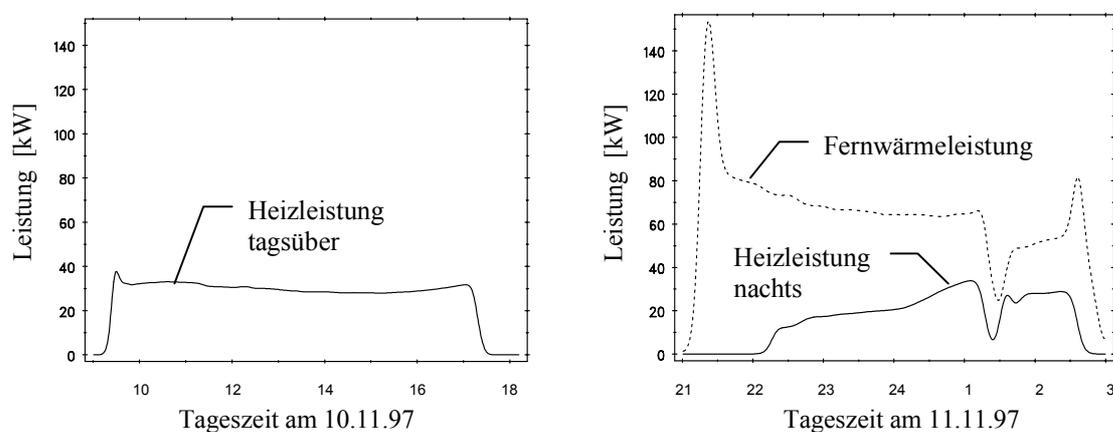


Abbildung 4.18: Heizleistung und Fernwärmeleistung für den Speicherzyklus 10./11. November 1997

Aus den gemessenen Heizungsvor- und Rücklufttemperaturen lassen sich die tatsächlich an das Heizungssystem abgegebene Leistungen berechnen. Für den Speicherzyklus vom 10.-11.11.97 sind die Heizleistungen und die eingebrachte Fernwärmeleistung in Abbildung 4.18 dargestellt. Über den Entladeprozeß tagsüber ist die abgegebene Heizleistung bei einer Außentemperatur von  $7\text{-}12\text{ }^{\circ}\text{C}$  fast konstant bei  $30\text{-}35\text{ kW}$ . Während des Speicherladebetriebs beträgt die Fernwärmeleistung im Mittel zwischen  $60\text{ und }70\text{ kW}$ . Davon werden rund  $25\%$  als Heizwärme in die Schule eingespeist, womit das Absinken der Raumtemperaturen in der Nacht und die Anfahrspitze morgens verhindert wird.

### Das Wärmeverhältnis und die Energiespeicherdichte

Mit den in Abbildung 4.18 dargestellten Daten für den zeitlichen Verlauf von bereitgestellter Heizleistung während Ad- und Desorption, läßt sich das Wärmeverhältnis berechnen. Dabei geht Gleichung 4.4 über in

$$COP_{th} = \frac{Q_{HeizDes} + Q_{HeizAds}}{Q_{FW}} \quad (4.9)$$

wobei  $Q_{HeizDes}$  und  $Q_{HeizAds}$  die tatsächlich an das Heizungssystem abgegebene Wärmen bedeuten, in denen bereits sämtliche Verluste des Speichersystems enthalten sind.  $Q_{FW}$  bezeichnet die vom Fernwärmenetz entnommene Wärme für die Desorption. Die der Kondensatleitung der Fernwärmenetzes entnommene Niedertemperaturwärme wird nicht in die Berechnung einbezogen.

Bei der experimentellen Bestimmung des Wärmeverhältnisses muß der Anfangs- und Endzustand des Speichers bekannt sein. Der Speicher war im vorliegenden Fall am Anfang und Ende energetisch vollständig entladen, d.h. das Adsorbens war vollständig mit Wasser beladen. Für den Speicherzyklus wurden für die Speicherbeladung 1375 MJ Fernwärme eingesetzt und insgesamt 868 MJ während der Entladung und 353 MJ während des Ladevorgangs an das Heizungssystem abgegeben. Damit ergibt sich ein Wärmeverhältnis von  $0,89 \pm 0,06$  für den gesamten Zyklus. Aufgrund von Verbesserungen an der Hardware des Systems und in der Prozeßführung konnten im Frühjahr 1998 Werte für das Wärmeverhältnis bis 0,92 erreicht werden [14].

Die Energiedichte des Speichers ist volumenbezogen definiert als

$$\rho_{Q_V} = \frac{Q_{HeizDes} + Q_{HeizAds}}{V_{Sorb}} \quad (4.10)$$

und massenbezogen als

$$\rho_{Q_m} = \frac{Q_{HeizDes} + Q_{HeizAds}}{m_{Sorb}} \quad (4.11)$$

Experimentell wurde eine Energiespeicherdichte von  $\rho_{Q_V} = 450 \pm 50 \text{ MJ/m}^3$  bzw.  $\rho_{Q_m} = 640 \pm 70 \text{ MJ/t}$  ermittelt. Dabei konnte die sensible Erwärmung nach der Desorption genutzt werden. Zieht man diesen Anteil der Wärme ab und berechnet dann die Energiedichte der rein sorptiven Wärmespeicherung, ergibt sich ein volumenbezogener Wert von  $\rho_{Q_V} = 371 \text{ MJ/m}^3$ . Eine detaillierte Analyse dieser Werte wird in Kapitel 5.4 gegeben.

## 4.3 Sorptive Klimatisierung

Um komfortabel wohnen und effektiv arbeiten zu können, müssen Wohn- und Arbeitsräume ausreichend belüftet, geheizt, gekühlt, befeuchtet oder entfeuchtet werden. Vergleichbare Anforderungen werden auch an komplexe Installationen, wie Computerzentralen, Maschinenräume und Produktionsstätten gestellt. In diesem Kapitel wird der Einsatz offener Adsorptionssysteme zur Kühlung und Entfeuchtung von Raumluft behandelt. Auf die Tatsache, dass in einem Adsorptionsprozess die Luft zum Teil extrem entfeuchtet wird wurde in den Anwendungen Heizen und Speichern bisher nicht eingegangen. Die Entfeuchtung wird in diesem Kapitel die entscheidende Rolle spielen.

### 4.3.1 Kältemaschinen

Kühllasten in einem Raum können durch interne Lasten wie Maschinen, Beleuchtung oder Personen, sowie durch äußere Einflüsse, wie Sonneneinstrahlung oder die Außenluft entstehen. Für die Kühlung und Entfeuchtung von Raumluft wurde früher häufig Eis, Leitungs- oder Brunnenwasser verwendet. Heute sind dafür fast ausschließlich Kältemaschinen in Benutzung. Diese basieren auf einem thermodynamischen Kreisprozeß, in dem der zu kühlenden Luft Wärme durch Zufuhr von Energie entzogen wird [72]. Die Raumluft kann entweder direkt durch die Kältemaschine oder indirekt durch Zwischenschaltung eines, durch die Kältemaschine gekühlten, Kaltwasserkreislaufs abgekühlt werden.

Klimatisierungssysteme mit Kälteerzeugung haben die Aufgabe behagliche Raumluft bereitzustellen. Dafür ist das Wärmeempfinden des Menschen ausschlaggebend. Die Wärmeabgabe von Personen geschieht durch Konvektion, Strahlung und Verdunstung von Wasser an die Umgebung. Aufgrund dieser physikalischen Vorgänge lassen sich die verschiedenen Einflußgrößen auf die thermische Behaglichkeit angeben: Aktivität des Menschen, Bekleidung, Temperatur der Umschließungsflächen, Luftgeschwindigkeit, Lufttemperatur und Luftfeuchtigkeit. Steimle kommt in seinen Untersuchungen zu dem Ergebnis, dass den Personen in einem Raum die Möglichkeit gegeben werden muß, sich durch eine Veränderung der Wasserabgabe dem vorhandenen Raumluftzustand anzupassen. Dies verlangt eine geringe relative Luftfeuchtigkeit [73].

Damit gehört es zu den Aufgaben der Raumklimatisierung die Luft im Gebäude nicht nur abzukühlen sondern auch zu entfeuchten. Die Kühllasten können in sensible Lasten aufgrund erhöhter Raumtemperatur und latente Lasten aufgrund erhöhter Luftfeuchtigkeit unterschieden werden.

Ein Teil der entstehenden Feuchtigkeit geht auf die im Raum befindlichen Personen zurück. Je nach Grad seiner Aktivität gibt der Mensch  $1/3$  bis  $2/3$  seiner produzierten Wärme durch Schwitzen als Latentwärme ab (das sind in der Regel zwischen 40 W und 240 W). Darüber hinaus kann der latente Anteil der Kühllast aufgrund der notwendigen Frischluftzufuhr in Deutschland ca. 75 % betragen [74]. Der Energiebedarf einer Klimaanlage im Sommer wird daher maßgeblich durch die Außenluftentfeuchtung bestimmt [74].

Die notwendige Luftentfeuchtung im Sommer wird derzeit größtenteils von Kältemaschinen durch Taupunktsunterschreitung realisiert. Dabei müssen deutlich niedrigere Temperaturen, als für die sensible Abkühlung der Luft notwendig, erreicht werden. Da sorptive Entfeuchtung in offenen Adsorptionssystemen ohne Taupunktsunterschreitung und damit mit kleineren Tem-

peraturunterschieden  $T_h - T_n$  auskommt, reduzieren sich die thermischen Verluste im Vergleich zu geschlossenen Systemen (Kompressions- oder Absorptionskältemaschinen). Dies gilt allerdings nur für den Fall, dass die latente Kühllast einen nennenswerten Anteil am Gesamtkühlbedarf hat.

Analog zur Definition des Carnot-Wirkungsgrades in Kapitel 4.1 wird der Wirkungsgrad einer Kältemaschine wie folgt angegeben:

$$COP = \frac{Q_{Kühl}}{W} = \frac{T_n}{T_h - T_n} \quad (4.12)$$

Für offene Sorptionssysteme mit festen oder flüssigen Sorbentien gilt wie für die Adsorptionswärmepumpe:

$$COP_{th} = \frac{Q_{Kühl}}{Q_{Aufwand}} \quad (4.13)$$

d.h. die Antriebsenergie wird thermisch zur Verfügung gestellt. Offene Adsorptionssysteme benötigen meist niedrigere Antriebstemperaturen als geschlossene Systeme. Damit besteht die Möglichkeit, durch die Nutzung von Abwärme, Primärenergie einzusparen.

Im folgenden werden nur noch offene Sorptionssysteme behandelt.

### 4.3.2 Prinzip adsorptiver Klimatisierung und Stand der Forschung und Entwicklung

Kühlsysteme, die Luft in offenen Systemen adsorptiv trocknen und durch Verdunsten von Wasser kühlen, werden im englischen Sprachraum als *Desiccant Cooling Systems* bezeichnet. Abbildung 4.19 zeigt schematisch ein solches System. Während der dargestellten Adsorption wird Luft durch die Adsorber geblasen, verläßt diese warm und trocken, wird im folgenden Wärmeübertrager sensibel abgekühlt und schließlich im Befeuchter auf die gewünschte Temperatur für die Raumklimatisierung gebracht. Raumabluft wird in einem zweiten Befeuchter abgekühlt und für die sensible Kühlung der Zuluft genutzt. Zur Regeneration des Adsorbens muss Wärme zugeführt werden.

Zur Lufttrocknung können verschiedene Verfahren eingesetzt werden:

1. Rotierende Trockner mit festen Adsorbentien (engl. *Desiccant Wheels*)
2. Schüttungen fester Adsorbentien, die zwischen Adsorptions- und Desorptionsmodus umgeschaltet werden.
3. Flüssige Adsorbentien in speziellen Sorptionsreaktoren.

Rotierende Trockner sind in der Vergangenheit ausführlich untersucht worden und bereits auf dem Markt vertreten. Sie können z.B. durch Gasverbrennung oder mit Sonnenenergie betrieben werden. Slayzak [75] zeigt einen experimentellen Vergleich kommerzieller *Desiccant Wheels*. Zu Beginn der Entwicklung wurden hauptsächlich Silicagelschüttungen eingesetzt. Wegen des

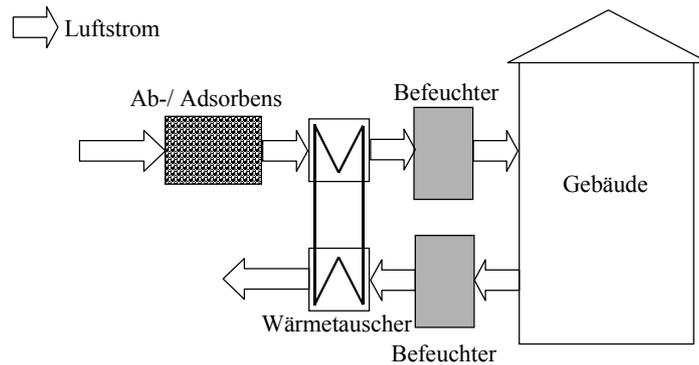


Abbildung 4.19: Offenes Adsorptionssystem zur Raumklimatisierung während der Adsorption

zu hohen Druckverlustes, wurden sie durch Trocknungsräder ersetzt, bei denen die Luft durch eine Wabenstruktur geblasen wird, die in ersten Versuchen mit Lithiumchlorid oder Zeolith beschichtet war. Später wurden auch mit Silicagel beschichtete Räder gebaut. Die Sorbentien wurden auf poröses Papier oder in letzter Zeit auf eine keramische Matrix aufgebracht [75]. Meistens wird jedoch eine Metallmatrix eingesetzt.

Abdallah [76] berichtet über die Vorteile des Einsatzes einer Klimaanlage mit Trocknungsrad in feucht-warmem Klima. Ergebnisse der Simulationsrechnungen zeigen für den Sommer in Ottawa, Kanada deutliche Energieeinsparungen gegenüber konventionelle Kompressionskältemaschinen. Zu dem gleichen Ergebnis kommt Henning [77]. Er stellt ein Pilotprojekt zur solaren Klimatisierung mit einem Silicageltrocknungsrad vor. Es konnte ein COP von 0,6 gemessen werden. Die Kombination eines Sorptionssystem zur Deckung der latenten Kühllast mit einer konventionellen Kältemaschine wird vorgeschlagen.

Gut geeignet erscheint der Einsatz flüssiger Absorbentien. Sie erreichen mit gekühlten Absorbentien niedrigere Kühltemperaturen aufgrund effektiver Luftentfeuchtung und bieten Vorteile, wie niedrige Antriebstemperaturen, kontinuierliche Kältebereitstellung durch einfachen Transport zwischen De- und Absorber und eine hohe Speicherfähigkeit im regenerierten Absorbens [78], [79], [74], [57].

Beim Einsatz von rotierenden Trocknern wird meist nur eine kleine Änderung in der Beladung des Adsorbens während der Desorption erreicht. Bei Schüttungen fester Adsorbentien für die Klimatisierung kann jedoch oft eine große Änderung der Beladung bei der Desorption stattfinden. Dann bereiten die hohen Temperaturen bei der Adsorption, begründet durch die hohe Bindungswärme, Probleme. D.h. die trockene und heiße Luft muß erst abgekühlt werden, bevor die Verdunstung von Wasser eine Raumklimatisierung ermöglicht. Vorteil dieses Verfahrens sind die niedrigen Luftfeuchtigkeiten, die bei der Adsorption erreicht werden. Schneewind [80] berichtet über ein Silicagel-System. Bei einer Umgebungstemperatur von 30 °C und einem Taupunkt von 19 °C konnte ein COP von 0,52 erreicht werden. Zur Desorption standen Temperaturen von 80 °C zur Verfügung. Dies läßt einen solaren Betrieb des System zu.

Die auch in dieser Arbeit betrachteten Schüttungen fester Adsorbentien erlauben nur im Adsorptionsmodus die Bereitstellung kalter Luft.

Es gibt auch bei offenen Sorptionssystemen zwei Möglichkeiten Klimatisierung durchzuführen:

1. Das direkte Einblasen der sorptiv getrockneten und u.U. befeuchteten, kühlen Luft in den Raum
2. Die nutzbare Kälte der maximal abgekühlten Luft über einen Wärmetauscher zu entziehen und indirekt dem Raum über ein Kühlfluid zur Verfügung zu stellen

Bei der ersten Methode muß der Befeuchtungsprozeß zuverlässig regelbar sein, da beim Einblasen zu feuchter kalter Luft dem Raum nicht Feuchtigkeit zugeführt werden darf. D.h. die Luft darf in der Regel nicht bis zur Sättigung befeuchtet werden. Im zweiten Fall sind der apparative Aufwand und die zusätzlichen thermischen Verluste des Wärmetauschers problematisch. Eine Möglichkeit der sinnvollen Anwendung scheint zu sein, sich auf die latente Kühllast zu konzentrieren und mit dem direkten Einblasen der trockenen Luft sehr effektiv Entfeuchtung durchzuführen. Dabei kann ein offenes Adsorptionssystem durch eine konventionelles Klimagerät für die sensible Kühlung ergänzt werden.

### 4.3.3 Grundlegende Experimente

Entscheidend für die erreichbare Entfeuchtung und die Temperaturen für die Klimatisierung sind Temperatur und Wassergehalt der Luft bei Verlassen der Adsorbensschüttung während der Adsorption. Es wurden Desorptionen bei einer Temperatur von 70 °C und einem Wassergehalt von 12 g/kg über 3,1 Stunden durchgeführt. Diese niedrige Desorptionstemperatur läßt die Möglichkeit des Einsatzes solarer Energie oder Abwärme aus industriellen Prozessen offen und vermeidet große Temperaturhübe während der Adsorption.

Abbildung 4.20 zeigt das Verhalten von Zeolith und Silicagel. Im Diagramm ist der zeitliche Verlauf des Wassergehalts der Austrittsluft aufgetragen. Die Adsorptionen wurden mit einer Temperatur von 32 °C und einem Wassergehalt von ebenfalls 12 g/kg durchgeführt. Diese Bedingungen entsprechen dem Auslegungsfall für Klimaanlage in Deutschland. Es ist deutlich zu sehen, dass Silicagel bei den niedrigen Desorptionstemperaturen einen größeren Wasserumsatz aufweist und die Eintrittsluft besser entfeuchten kann als Zeolith. Der üblicherweise geforderte Wassergehalt von 8 g/kg<sub>Luft</sub> kann mit Silicagel mehr als doppelt so lange bereit gestellt werden wie mit Zeolith.

### 4.3.4 Das Gesamtsystem "Thermochemischer Speicher zur Klimatisierung von Veranstaltungsräumen"

Als konkreter Anwendungsfall wird die Nutzung des in Kapitel 4.2.5 beschriebenen thermochemischen Speichers zur Raumklimatisierung betrachtet. Eine solche Doppelnutzung ist vor allem aus wirtschaftlichen Gründen interessant. Der thermochemische Speicher kann damit auch im Sommer genutzt werden. Die trockene Luft aus dem Speicher im Adsorptionsbetrieb kann aber auch in der Heizperiode, nachdem sie ihre sensible Wärme an das Heizungssystem abgegeben hat (siehe Abbildung 4.15) zur teilweisen Deckung der latenten Kühllast eingesetzt werden.

Zu klimatisieren sind Veranstaltungsräume für Theater- und Musikvorführungen, die aufgrund der hohen Personenzahl eine große latente Kühllast haben. Um die Vorteile der sorptiv getrock-

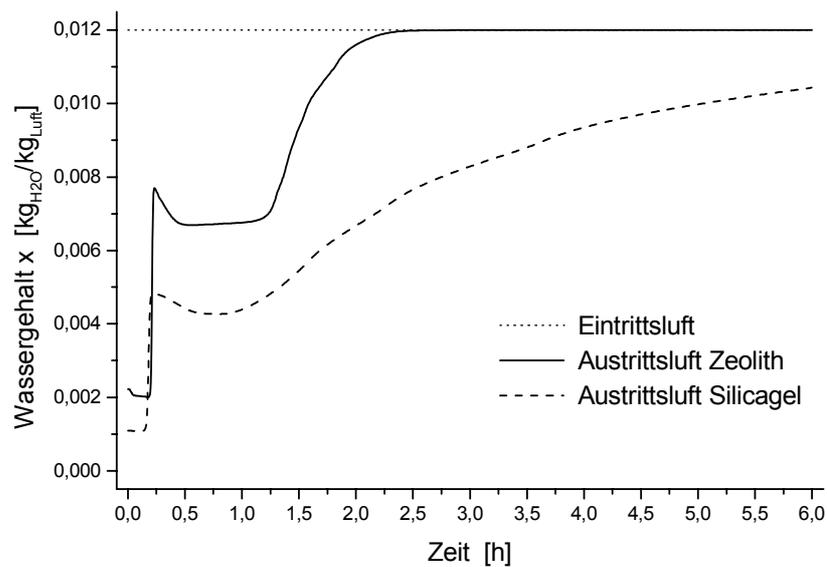


Abbildung 4.20: Wassergehalt der Austrittsluft während der Adsorption für Zeolith und Silicagel

neten Luft nutzen zu können wird die Luft direkt in die Räume eingeblasen. Dabei können zwei Ziele verfolgt werden:

1. Vorwiegend sensible Kühlung durch möglichst geringe Lufttemperatur (bei maximal zulässigem Wassergehalt der Luft).
2. Vorwiegend latente Kühlung durch möglichst trockene Luft (bei maximal zulässiger Lufttemperatur).

Da das untersuchte System in erster Linie thermochemischer Wärmespeicher ist, muß es auch für die Klimatisierung mit dem bereits vorhandenen Zeolith 13X betrieben werden. Mit den in Laborversuchen gefundenen Werten für Austrittstemperatur und -Taupunkt aus dem Speicher (siehe Abbildung 4.20) wurden die Eintrittsbedingungen der Luft in die zu klimatisierenden Räume berechnet. Abbildung 4.21 zeigt die Ergebnisse. Im Vergleich zu Abbildung 4.19 ist der Befeuchter und Wärmetauscher der Raumabluft zu einem indirekten Verdunstungskühler [81] zusammengefaßt. Dieser sorgt für eine sensible Abkühlung der Raumzuluft.

Die Raumtemperatur soll bei  $T_{soll} = 26 \text{ °C}$  liegen, ihr Wassergehalt bei  $x_{soll} = 10,7 \text{ g/kg}$ . Im Fall vorwiegend sensibler Kühlung muß der Eintrittswassergehalt unter  $x_{soll}$  liegen, da sonst eine Befeuchtung des Raumes stattfindet. Im Fall vorwiegend latenter Kühlung darf die Temperatur der Eintrittsluft nicht über  $T_{soll}$  liegen. In Abbildung 4.21 sind beide Fälle eingezeichnet. Bei rein latenter Kühlung wäre unter den vorliegenden Bedingungen keine Befeuchtung der Zuluft nötig. Für diesen Fall ist anzumerken, dass nichtsorptive Systeme die Luft auf  $10 \text{ °C}$  abkühlen müßten um den gleichen Wassergehalt zu erreichen. Dieser Vorteil offener Sorptionssysteme sollte in der praktischen Anwendung dargestellt werden.

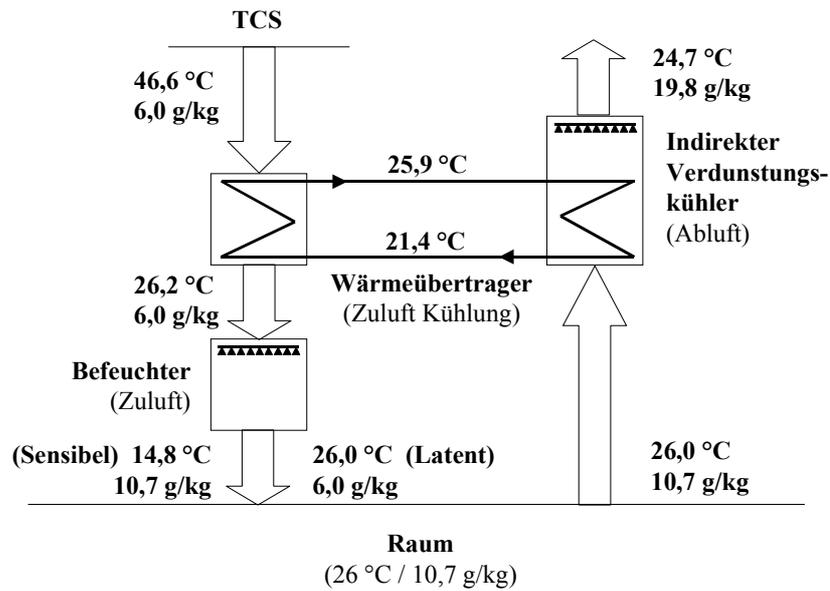


Abbildung 4.21: Lufttemperaturen und -wassergehalte während der Klimatisierung mit dem TCS

Das erreichbare Wärmeverhältnis des TCS für die Klimatisierung liegt zwischen 0,2 und 0,3. Die Klimatisierung sollte als Zusatzaufgabe eines bestehenden Systems verstanden werden, das durch geringe Investitionskosten erweitert werden kann und bei dessen Betrieb nicht weiter nutzbare Abwärme eingesetzt werden kann und somit geringe oder gar keine Betriebskosten anfallen.

## 4.4 Anforderungen an das Adsorbens

Aus den Randbedingungen der beschriebenen Anwendungen lassen sich Anforderungen an ein optimales Adsorbens formulieren. Dass die geforderten Eigenschaften sich tatsächlich auf das Adsorbens, d.h. auf seine Adsorptionseigenschaften, und nicht auf das System oder die Betriebsführung beziehen wird in Kapitel 5 gezeigt.

Die Forderungen betreffen den Temperaturhub bzw. die Entfeuchtung im Luftstrom zwischen Ein- und Austritt aus der Sorbensschüttung, auf das dynamische Verhalten von Austrittstemperatur und -taupunkt (d.h. die Durchbruchskurve), auf das erreichbare Wärmeverhältnis unter gegebenen Randbedingungen bzw. die erreichbare Energiespeicherdichte im Falle der thermochemischen Speicherung und letztlich auf die Stabilität des Adsorbens.

- Temperaturhub: Bei den Heizanwendungen Adsorptionswärmepumpe und thermochemischer Speicher muß der Luftstrom bei der Adsorption zwischen Ein- und Austritt aus dem Adsorbens mindestens auf die vom Heizungssystem geforderte Vorlauftemperatur erhitzt werden. Während der Desorption muss das Taupunktniveau mindestens die Vorlauftemperatur erreichen um die Kondensationswärme nutzen zu können. Im konkreten Anwendungsfall des thermochemischen Speichers in der Grafikerschule liegen die geforderten Temperaturen bei der Desorption niedriger (Nachtabsenkung) als bei der Adsorption und in beiden Fällen aufgrund des speziell ausgelegten Heizungssystem unter denen für die Wärmepumpenanwendung. Der Zusammenhang zwischen Temperaturhub bei festgelegten Bedingungen und den Adsorptionsgleichgewichten wird in Kapitel 5.1 behandelt.
- Entfeuchtung: Für die Raumklimatisierung ist eine möglichst starke Entfeuchtung der Luft während der Adsorption gefordert. Andererseits wäre ein möglichst geringer Temperaturhub von Vorteil für die Raumkühlung. In wie weit diese beiden Forderungen erfüllt werden können wird in Kapitel 5.1 gezeigt.
- Durchbruchskurve: Für die Heizanwendungen sollte bei De- und Adsorption die Austrittstemperatur möglichst konstant über den Prozeß gehalten werden, um einen Anschluß an ein Heizungssystem zu erleichtern. Dies ist beim thermochemischen Speichersystem aufgrund der im Vergleich zur Wärmepumpe niedrigeren Desorptionstemperaturen bei einem für hohe Desorptionstemperaturen geeigneten Adsorbens nicht unbedingt gegeben (siehe Abbildung 4.17). Für die Kühlanwendung ist ein konstanter Verlauf des Wassergehalts der Luft wünschenswert. Wie die Durchbruchkurven der verschiedenen Adsorbentien verlaufen wird in Kapitel 5.2 gezeigt.
- Wärmeverhältnis: Unter Berücksichtigung aller Randbedingungen sollte ein möglichst hohes Wärmeverhältnis erreicht werden. Dazu muss die Nutzenergie während De- und Adsorption maximiert werden. Letzteres kann bei den Anwendungen zur Gebäudeheizung während der Desorption durch konstant gesättigte Luft auf Nutztemperaturniveau und durch hohe Adsorptionseenthalpie während der Adsorption erreicht werden. Beim thermochemischen Speicher hängt das erreichbare Wärmeverhältnis vor allem von der Form der Durchbruchskurve während der Desorption ab. Das Adsorbens sollte auch hier in der Lage sein, konstant gesättigte Luft auf Nutztemperaturniveau während der Desorption zu Verfügung zu stellen. Das Wärmeverhältnis für die Raumklimatisierung hängt in erster Linie von der umgesetzten Wassermenge ab. Je mehr Wasser der Luft entzogen werden

kann, um so mehr Kühlenergie kann an den Raum abgegeben werden. Die theoretische Berechnung der erreichbaren Wärmeverhältnisse wird in Kapitel 5.3 durchgeführt.

- **Energiespeicherdichte:** Die Energiespeicherdichte des thermochemischen Speichers sollte aus energetischen und wirtschaftlichen Gründen möglichst hoch sein. Vor allem muß ihre Abhängigkeit von der geforderten Nutztemperatur während der Adsorption berücksichtigt werden (siehe Kapitel 4.2.4). Ihre Abhängigkeit vom Adsorptionsverhalten verschiedener Adsorbentien wird in Kapitel 5.4 erläutert.
- **Stabilität:** Die Adsorbentien sind in einer Adsorptionswärmepumpe Desorptionstemperaturen bis 300 °C und Taupunkten bis 40 °C ausgesetzt. Um bei der Desorption die Austrittsluft auf Nutztemperaturniveau abliefern zu können, müssen Taupunkte von 30-45 °C bei gleichzeitig hohen Temperaturen eingesetzt werden. Dies und möglicherweise die direkte Einleitung der Verbrennungsgase muß über eine große Zahl von Zyklen (mindestens 500, da aufgrund der relativ kleinen Adsorbensmenge in der Wärmepumpenanwendung das Sorbens nach 2-3 Jahren ausgewechselt werden kann) ohne wesentliche Veränderung der Adsorptionseigenschaften überstanden werden. Bei den untersuchten thermochemischen Speicherprozessen sind die Adsorbentien Desorptionstemperaturen bis 130 °C und Taupunkten bis 30 °C ausgesetzt. Die Stabilität ist aufgrund der niedrigeren Desorptionstemperatur, geringerer Luftfeuchtigkeit und Zyklenzahl nicht so kritisch wie bei der Wärmepumpe. Bei den untersuchten Anwendungen zur Raumklimatisierung sind die Adsorbentien niedrigen Desorptionstemperaturen unter 100 °C und Taupunkten der Umgebungsluft bis 17 °C ausgesetzt. Die Stabilität ist aufgrund der niedrigeren Desorptionstemperatur ebenfalls nicht so kritisch wie bei der Wärmepumpe. Untersuchungen zur Stabilität von Zeolith werden in Kapitel 6 vorgestellt.

## Kapitel 5

# Beurteilung fester Adsorbentien auf der Basis der Adsorptionsgleichgewichte

In diesem Kapitel sollen einfache Verfahren angegeben werden, mit denen sich verschiedene Adsorbentien auf der Grundlage ihrer Adsorptionsgleichgewichte für bestimmte Anwendungen auswählen lassen. Mit Hilfe der vorgeschlagenen Verfahren sind Vorhersagen bezüglich der einzelnen Kriterien, die in Kapitel 4 entwickelt wurden - Temperaturhub und Dampfdruckerniedrigung, Durchbruchskurve, Wärmeverhältnis und Energiespeicherdichte - in einem offenen Sorptionssystem möglich.

Voraussetzung für die in diesem Kapitel vorgestellten Methoden ist, daß der Gleichgewichtszustand innerhalb der Adsorbenschüttung erreicht wird. Bei in Strömungsrichtung sehr kurzer Adsorbenschüttung kann dies nicht gegeben sein. Um die Voraussetzung zu erfüllen, muß die Schüttung hinreichend lang oder der Luftdurchsatz entsprechend niedrig sein. Dies ist bei den in Kapitel 4 vorgestellten Anwendungen der Fall.

In diesem Kapitel werden die Luftzustände beim Austreten aus der Adsorbenschüttung betrachtet. Abbildung 5.1 zeigt schematisch die Adsorptionsvorgänge bei Adsorption und Desorption.

Bei der Adsorption wird kühle und feuchte Luft in die Schüttung geblasen. In einer hier als dünn angenommenen Schicht des Adsorbens wird der Wasserdampf aus dem Luftstrom adsorbiert. Die Adsorptionswärme wird frei und erwärmt das Sorbens und damit die Luft. Diese ist nun trocken und heiss und strömt durch den Rest der Schüttung. Da jetzt kein Wasserdampf mehr in der Luft ist wird die Schüttung lediglich erwärmt. Es findet keine weitere Adsorption mehr statt. Der Bereich in dem die Adsorption geschieht wird Massenübergangszone, englisch *Mass Transfer Zone MTZ* genannt. Dieser Bereich wandert nun durch die Schüttung.

Das Sorbens, durch das die MTZ bereits gewandert ist, ist voll beladen und kalt. Das Sorbens vor der MTZ ist heiß aber noch desorbiert. Hier wird angenommen, dass die heiße Schüttung erst abgekühlt wird und dann der Adsorptionsvorgang wie bei der ersten Schicht vor sich geht. Es wird davon ausgegangen, dass die Kondensationswärme bei der kühlen Temperatur umgesetzt wird und damit der temperaturabhängige Teil der Adsorptionswärme bestimmt ist (siehe Kapitel 3.5). Tatsächlich aber werden Abkühlung und Adsorption sich überlagern. Im Folgenden werden

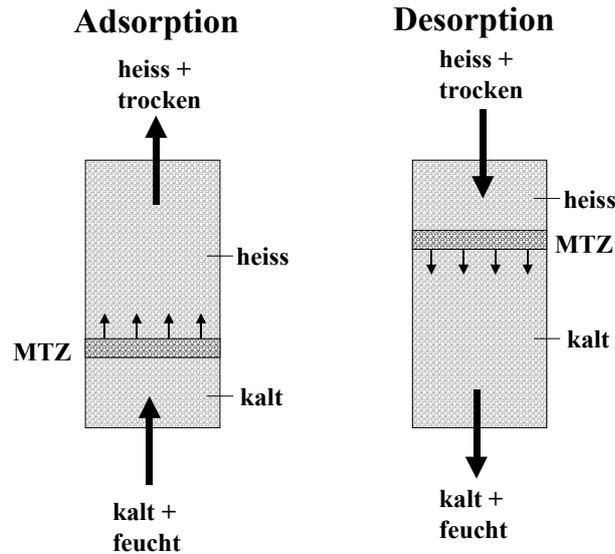


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Adsorption und Desorption im Festbett

die Zustände von Luft und Adsorbens vor und nach der MTZ betrachtet.

Wenn die MTZ beginnt die Schüttung zu verlassen, nimmt die Menge des adsorbierten Wasserdampf ab. Damit steigt der Wassergehalt der Austrittsluft an. Zu diesem Zeitpunkt wird die Temperatur- und Feuchteverteilung innerhalb der MTZ sichtbar. Die Adsorption ist dann beendet. Die Schüttung hat die Temperatur der Eintrittsluft erreicht und ist mit Wasser beladen.

Bei der Desorption trifft heisse und trockene Luft auf die kühle Schüttung. Diese wird aufgeheizt, wobei das adsorbierte Wasser "gelöst" und verdampft wird. Die Verdampfungswärme muss bei der (niedrigen) Temperatur der Schüttung aufgebracht werden. Die Luft nimmt den desorbierten Wasserdampf auf. Sie verlässt kühl und feucht (fast gesättigt) die MTZ. Da die Schüttung beladen ist, durchläuft die Luft ohne weitere Sorptionsprozesse das Festbett und verlässt dieses. Verlässt die MTZ die Adsorbensschüttung, nimmt der Wassergehalt der Austrittsluft ab. Die Desorption ist beendet.

Die MTZ selber kann ihre Größe im Verlauf der Adsorption ändern (siehe Kapitel 5.2). Dies ist vor allem dann der Fall, wenn nicht der gesamte Wasserdampf in der ersten Schicht adsorbiert wurde. Dann wird Wasserdampf, allerdings in reduzierter Menge, weiter in die Schüttung transportiert und die MTZ weitet sich aus.

Auch bei der Desorption kann sich die MTZ vergrößern, falls nicht das gesamte adsorbierte Wasser ausgetrieben wird. Dann ist die Luft nicht mit Wasserdampf gesättigt und abgekühlt. Die Desorption wird mit niedrigeren Temperaturen in der nächsten Schicht schon begonnen. Die Auswirkungen eines solchen Verhaltens werden in Kapitel 5.2 diskutiert.

## 5.1 Temperaturhub und Dampfdruckerniedrigung

Für die Auslegung offener Sorptionssysteme für energetische Anwendungen ist der erreichbare Temperaturhub zwischen Luftein- und Luftaustrittstemperatur während der Adsorption von entscheidender Bedeutung. Bei gleichen De- und Adsorptionsbedingungen kann dieser von Adsorbens zu Adsorbens stark variieren. Die Temperaturerhöhung eines Luftstroms hängt von der zur Verfügung stehenden Energie für die Erwärmung der Luft  $Q_{\Delta T}$ , von der zu erwärmenden Luftmasse und von der spezifischen Wärmekapazität der Luft ab. Letztere wird in den folgenden Überlegungen als konstant angenommen. In den betrachteten Anwendungen kann die Wärmekapazität der Luft um ca. 3 % variieren. Im folgenden wird mit  $\Delta T$  die Temperaturdifferenz zwischen Lufteintritt und Austritt  $\Delta T = T_{\text{Luft aus}} - T_{\text{Luft ein}}$  bezeichnet. Damit ist der erreichbare Temperaturhub definiert. Prinzipiell gilt der folgende Zusammenhang:

$$\Delta T = \frac{Q_{\Delta T}}{m_{\text{Luft}} \cdot c_p \text{ Luft}} \quad (5.1)$$

$\Delta T$  wird nach einer Aufheizphase der Adsorbensschüttung zu Beginn der Adsorption erreicht. Die Dauer der Aufheizphase hängt von der Wärmekapazität der Schüttung ab. Diese Phase ist kurz im Vergleich zur Dauer der gesamten Adsorption. Sie wird im Folgenden nicht mehr betrachtet. Die Frage wie lange die Austrittstemperatur der Luft auf dem erreichten Temperaturniveau gehalten werden kann, und die Abnahme der Austrittstemperatur im Verlauf der Adsorption werden in Kapitel 5.2 diskutiert.

Die Energie  $Q_{\Delta T}$ , die für die Erwärmung der Luft zur Verfügung steht, hängt von der während der Adsorption freiwerdenden Adsorptionsenthalpie  $\Delta H_{Ads}$  und der umgesetzten Wassermenge ab.

Bei der Betrachtung eines konkreten Sorptionsprozesses wird ein bestimmter Bereich der differentiellen Adsorptionsenthalpie  $\Delta H_d(C)$  genutzt, der durch die erreichte Beladungsdifferenz  $\Delta C = C_{Ads} - C_{Des}$  bestimmt ist. Die mögliche Temperaturerhöhung wird durch die integrale Adsorptionsenthalpie  $\Delta H_{Ads}$  über diesen Bereich bestimmt.

$$\Delta H_{Ads} = \frac{\int_{C_{Des}}^{C_{Ads}} \Delta H_d(C) \cdot dC}{(C_{Ads} - C_{Des})} \quad (5.2)$$

wobei  $C_{Ads}$  und  $C_{Des}$  die Anfangs- und Endbeladung einer Adsorption sind.

Abbildung 5.2 zeigt die integrale Adsorptionsenthalpie über die Anfangsbeladungen  $C_{Des}$  einer Adsorption aufgetragen. Sie wurde unter der Annahme berechnet, daß die Adsorption mit gesättigter Luft bis zum Erreichen der Maximalbeladung  $C_{Ads} = C_{\max}$  des jeweiligen Adsorbens (32 % bei Zeolith und 37 % bei Silicagel) stattfindet. Deshalb liegt die integrale Adsorptionsenthalpie auch für den Fall  $C_{Des} = C_{\max}$  bei dem Wert der Verdampfungsenthalpie (hier bei 20 °C) für beide Adsorbentien. Der höchste Wert wird für eine Adsorption erreicht, die nach einer vollständigen Desorption  $C_{Des} = 0$  stattfindet. Die integrale Adsorptionsenthalpie  $\Delta H_{Ads}$  variiert (im Vergleich zur differentiellen) nicht so stark über der Beladung.

Die freigesetzte Wärme  $Q_{\Delta T}$  hängt aber auch stark von der Masse des adsorbierten Wassers ab. In einem ersten Versuch zur Berechnung des Temperaturhubs wurde vereinfachend die

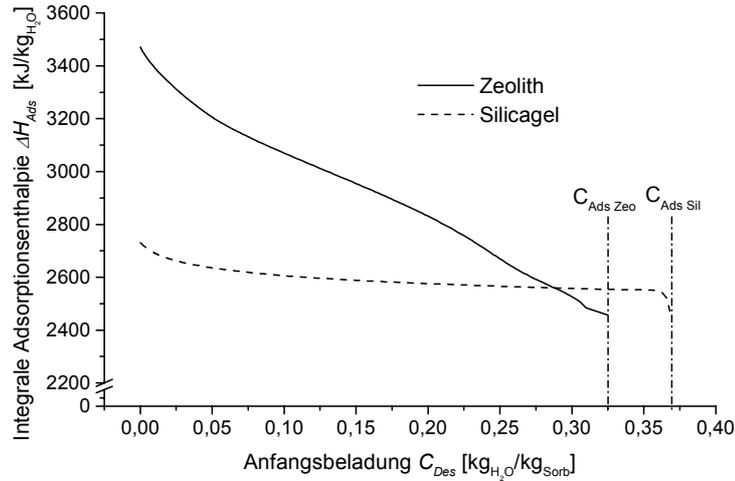


Abbildung 5.2: Integrale Adsorptionseenthalpie  $\Delta H_{Ads}$  über Anfangsbeladung  $C_{Des}$  einer Adsorption

Schüttung und ihre sich während des Prozesses ändernde Wärmekapazität nicht berücksichtigt. Damit ergibt sich für den Temperaturhub der folgende Zusammenhang:

$$\Delta T \sim \frac{(m_{H_2O \text{ ein}} - m_{H_2O \text{ aus}}) \cdot \Delta H_{Ads}}{m_{Luft} \cdot c_p \text{ Luft}} = \Delta x \cdot \frac{\Delta H_{Ads}}{c_p \text{ Luft}} \quad (5.3)$$

wobei  $\Delta x = \frac{(m_{H_2O \text{ ein}} - m_{H_2O \text{ aus}})}{m_{Luft}}$  die Änderung des Wassergehalts der Luft beschreibt.

Experimentelle Untersuchungen zeigen für den Zusammenhang zwischen Temperatur der Austrittsluft  $T_{aus}$  und Wassergehalt der Austrittsluft  $x_{aus}$  einen nahezu linearen Zusammenhang bei einer festen Adsorptionsbedingung, d.h.  $\Delta T/\Delta x \approx const.$  Abbildung 5.3 zeigt diesen experimentell gefundenen Zusammenhang. Die verbundenen Werte entsprechen verschiedenen Desorptionen und damit verschiedenen Bereichen der differentiellen Adsorptionseenthalpie. Bei den Desorptionsexperimenten wurde Luft mit konstantem Wassergehalt von Versuch zu Versuch auf eine höhere Temperatur gebracht und zwar so, dass ihre freie Energie  $\Delta F$  jeweils in Schritten von ca. 200 kJ/kg zunahm. Der Luftmassenstrom wurde konstant gehalten. Die Temperatur der vorangegangenen Desorption nimmt nach rechts zu. Damit werden bei der Adsorption höhere Austrittstemperaturen und niedrigere Wassergehalte erreicht. Die Adsorptionsbedingungen sind im Diagramm angegeben und wurden konstant gehalten.

Dieser nahezu lineare Zusammenhang von  $T_{aus}$  und  $x_{aus}$  und damit von  $\Delta T$  und  $\Delta x$  bei konstanten Luft Eintrittsbedingungen zeigt schon, dass Gleichung 5.3 für Zeolith keine befriedigenden Ergebnisse liefern kann, da  $\Delta H_{Ads}$  nach Abbildung 5.2 Zeolith nicht konstant ist. Abbildung 5.4 zeigt die Experimente für Zeolith und Silicagel bei  $T_{ein} = 20^\circ C$  und  $x_{ein} = 14,88 \text{ g/kg}$  zusammen mit den berechneten Werten nach Gleichung 5.3. Da  $\Delta H_{Ads}$  für Silicagel aber fast konstant ist (siehe Abbildung 5.2), liefert diese einfache Berechnung des Temperaturhubs für Silicagel schon eine recht gute Übereinstimmung von Experiment und Vorhersage (siehe Abbildung 5.4).

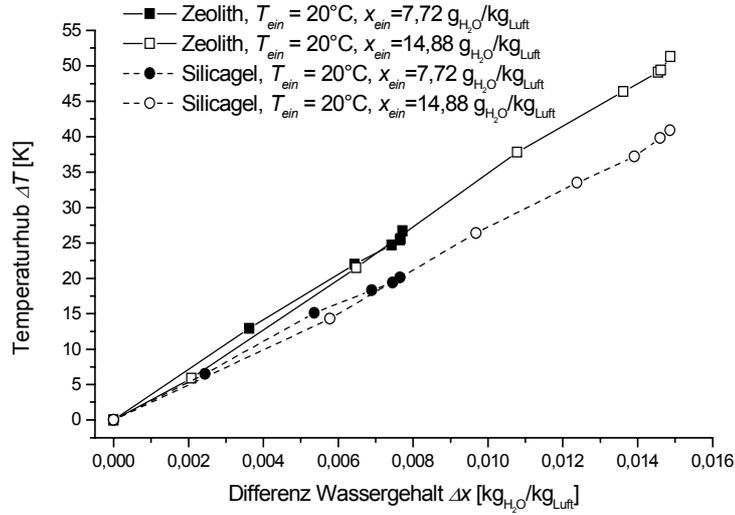


Abbildung 5.3: Experimenteller Zusammenhang zwischen Temperaturhub und Veränderung des Wassergehalts der Luft während der Adsorption (Luft Eintrittstemperatur und -wassergehalt sind angegeben)

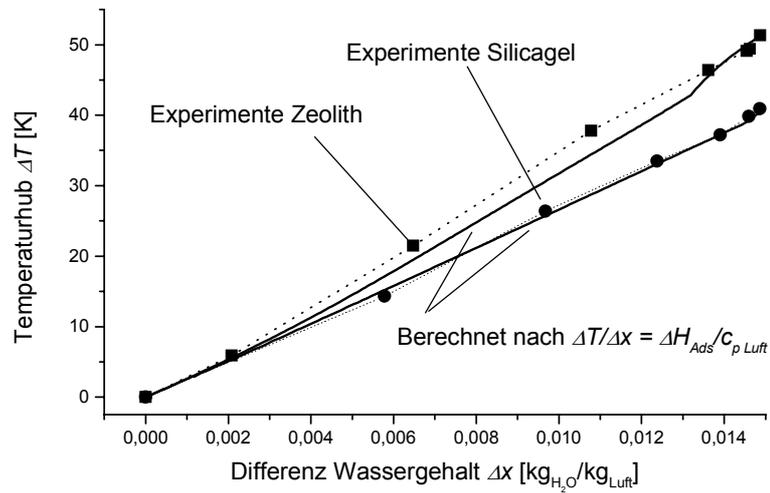


Abbildung 5.4: Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den nach Gleichung 5.3 berechneten Werte

Um detailliertere Aussagen über das beobachtete Verhalten im T-x-Diagramm treffen zu können, wird die Energiebilanz eines Adsorptionsvorgangs aufgestellt. Dabei wird davon ausgegangen, daß die Temperaturerhöhung des Sorbens der Temperaturerhöhung der Luft entspricht, was in einer Adsorbenschüttung bei realistischen Luftdurchsätzen der Fall ist. Damit gilt:

$$T_{\text{Luft aus}} - T_{\text{Luft ein}} = \Delta T_{\text{Luft}} = \Delta T_{\text{Sorb}} = T_{\text{Sorb ein}} - T_{\text{Sorb aus}} \quad (5.4)$$

Eine Energiebilanz für die Adsorption nach der Aufheizphase kann aufgestellt werden, wenn man das Festbett wie einen Sorptionsreaktor betrachtet in dem Luft und Adsorbens als Stoffströme gegeneinander laufen. Dies gilt in einem Festbett für den Bereich der MTZ. Im Reaktor wird während der Adsorption der Wärmestrom  $\dot{Q}_{\Delta T} = \Delta H_{\text{Ads}} \cdot \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}$  freigesetzt. Dieser erwärmt die Schüttung des Adsorbens und den Luftstrom um  $\Delta T$ . Der Wassermassenstrom  $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}$  wird mit dem Eintrittsmassenstrom der Luft  $\dot{m}_{\text{Luft}}$  in den Reaktor gebracht und verläßt diesen mit dem Sorbensmassenstrom  $\dot{m}_{\text{Sorb}}$ . Der Luftmassenstrom ist konstant, was auch im tatsächlichen Betrieb meist der Fall ist.

Damit ergibt sich:

$$0 = \dot{m}_{\text{Sorb}} \cdot c_{\text{Sorb eff}} \cdot \Delta T + \dot{m}_{\text{Luft}} \cdot c_{p \text{ Luft}} \cdot \Delta T - \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta H_{\text{Ads}} \quad (5.5)$$

wobei  $c_{\text{Sorb eff}} = c_{\text{Sorb}} + (C \cdot c_{\text{H}_2\text{O}})$  die effektive spezifische Wärmekapazität des Adsorbens ist und von der Beladung des Adsorbens, die sich während des Adsorptionsprozesses verändert, abhängt. Dabei wird  $c_{\text{H}_2\text{O}}$  als Wärmekapazität der sorbierten Phase mit dem Wert der flüssigen Phase genähert.

Damit folgt:

$$\frac{\Delta T}{\Delta x} = \frac{\dot{m}_{\text{Luft}} \cdot \Delta H_{\text{Ads}}}{\dot{m}_{\text{Luft}} \cdot c_{p \text{ Luft}} - \dot{m}_{\text{Sorb}} \cdot c_{\text{Sorb eff}}} \quad (5.6)$$

Mit  $\Delta C = \frac{\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}}{\dot{m}_{\text{Sorb}}}$  als der Veränderung der Sorbensbeladung und  $\Delta x = \frac{\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}}{\dot{m}_{\text{Luft}}}$  als Veränderung des Wassergehalts der Luft erhält man:

$$\frac{\Delta T}{\Delta x} = \frac{\Delta H_{\text{Ads}}}{c_{p \text{ Luft}} - \frac{\Delta x}{\Delta C} \cdot c_{\text{Sorb eff}}} \quad (5.7)$$

Aufgrund der experimentellen Ergebnisse kann angenommen werden, daß in erster Näherung für ein Adsorbens bei verschiedenen Randbedingungen gilt:

$$\frac{\Delta T}{\Delta x} = \text{const.} \quad (5.8)$$

Für die Konstruktion dieser Gerade im T-x-Diagramm werden zwei Fälle betrachtet. Für den ersten Fall wird angenommen, daß das Adsorbens im Gleichgewicht mit den Adsorptionsbedingungen vorliegt. Damit findet keine Adsorption statt, und es gilt  $T_{\text{ein}} = T_{\text{aus}}$  und  $x_{\text{ein}} = x_{\text{aus}}$ . Dieser Fall beschreibt einen Punkt im T-x-Diagramm. Dieser Punkt ist in den Diagrammen 5.6 und 5.7 für je zwei Eintrittsbedingungen ( $T_{\text{ein}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $x_{\text{ein}} = 0,00772 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{Luft}}$  bzw.  $0,01488 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{Luft}}$ ) eingezeichnet.

Für den zweiten Fall wird angenommen, daß das Adsorbens vollständig desorbiert vorliegt. Die effektive spezifische Wärmekapazität  $c_{\text{Sor}b \text{ eff}}$  des Adsorbens, das nach Abbildung 5.1 oberhalb (oder "vor") der MTZ liegend erwärmt werden muss, reduziert sich auf die des trockenen Materials  $c_{\text{Sor}b}$ . So ist  $\Delta C = C_{\text{max}}$  die Maximalbeladung und  $\Delta H_{\text{Ads}} = (\Delta H_{\text{Ads}})_{C_{\text{max}}}$  die Adsorptionsenthalpie über den maximalen Beladungsbereich. Der Wert kann in Abbildung 5.2 für  $C_{\text{Des}} = 0$  abgelesen werden. In diesem Fall kann bei den betrachteten Adsorbentien und unter den in den Anwendungen vorkommenden Eintrittswassergehalten davon ausgegangen werden, daß die Luft vollständig entfeuchtet wird. Es gilt  $x_{\text{aus}} = 0 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{Luft}}$  und daraus folgt  $\Delta x = x_{\text{ein}}$ . Unter diesen Annahmen läßt sich der maximale Temperaturhub berechnen:

$$\Delta T_{\text{max}} = x_{\text{in}} \cdot \frac{(\Delta H_{\text{Ads}})_{C_{\text{max}}}}{c_p \text{ Luft} - \frac{x_{\text{in}}}{C_{\text{max}}} \cdot c_{\text{Sor}b}} \quad (5.9)$$

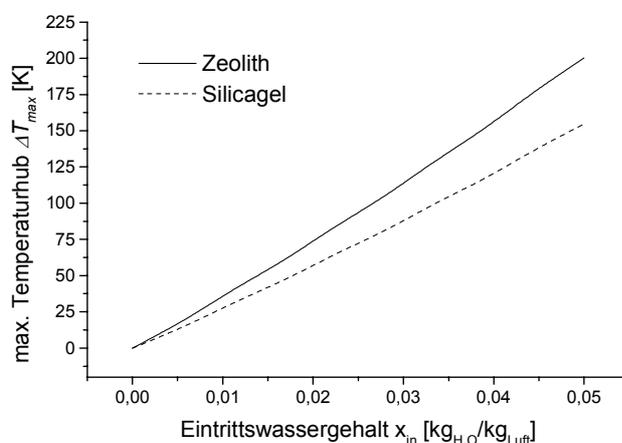


Abbildung 5.5: Maximaler Temperaturhub für Zeolith und Silicagel

Die Höhe des maximalen Temperaturhubs  $\Delta T_{\text{max}}$  hängt für ein Adsorbens nur noch von seiner Maximalbeladung, seiner maximalen integralen Adsorptionsenthalpie und dem Wassergehalt der Eintrittsluft ab. Abbildung 5.5 zeigt die maximalen Temperaturhübe in Abhängigkeit des Eintrittswassergehalts für Zeolith und Silicagel. Die Werte liegen für Zeolith wegen der höheren integralen Adsorptionsenthalpie immer höher als für Silicagel.

Mit dem minimalen Temperaturhub  $\Delta T_{\text{min}} = 0$  bei minimaler Änderung des Wassergehalts  $\Delta x_{\text{min}} = 0$  und dem maximalen Temperaturhub -  $\Delta T_{\text{max}}$  - läßt sich für Wassergehalt und Temperatur der Austrittsluft eine Gerade für jedes Adsorbens konstruieren. Diese Geraden sind für die in Abbildung 5.3 gezeigten Versuchsreihen berechnet worden und sind in den Abbildungen 5.6 und 5.7 eingezeichnet. Sie geben sehr gut den experimentell gefundenen Zusammenhang zwischen Temperaturhub und Luftentfeuchtung wieder.

Zusätzlich sind die Isosteren für das betreffende Adsorbens eingezeichnet. Dies soll verdeutlichen, daß jeder Punkt auf den dargestellten Geraden einer bestimmten Beladung und damit über die Adsorptionsgleichgewichte einer bestimmten freien Energie entspricht. Die Isosteren hoher Beladung liegen nahe an der Linie für gesättigte Luft. Je weiter sie links oben bei niedrigeren Wassergehalten und höheren Temperaturen liegen, desto niedrigere Beladungen repräsentieren

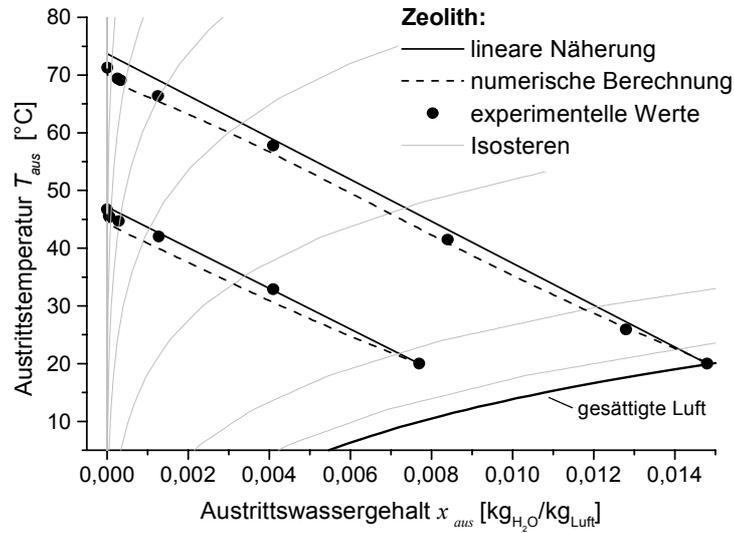


Abbildung 5.6: Lineare Näherung, numerische Berechnung und experimentelle Werte zweier Adsorptionen für Zeolith

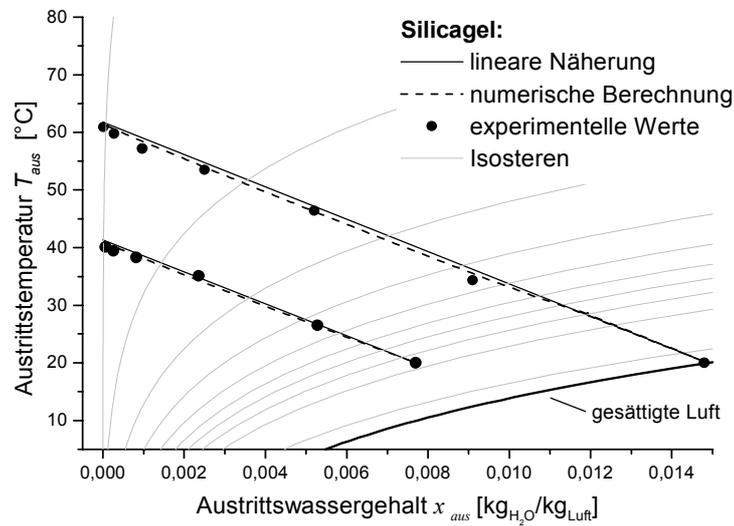


Abbildung 5.7: Lineare Näherung, numerische Berechnung und experimentelle Werte zweier Adsorptionen für Silicagel

sie. Für beide Adsorbentien werden die Isothermen niedrigerer Beladung in T-x-Diagramm zunehmend steiler.

Der Zusammenhang aus Gleichung 5.7 läßt sich auch iterativ berechnen. Dazu nimmt Gleichung 5.7 die Form an:

$$\frac{T_i - T_f}{x_i - x_f} = \frac{\Delta H_{Ads}}{c_{p \text{ Luft}} - \frac{x_i - x_f}{C_i - C_f} \cdot c_{\text{Sorbeff}}(C_i)} \quad (5.10a)$$

Die Anfangsbedingungen  $C_i, T_i$  und  $x_i$  sind konstant angenommen. Die Gleichgewichtsbeladung  $C_f$  am Ende der Adsorption ist eine Funktion von  $T_i$  und  $x_i$ . Die gesuchten Größen  $T_f$  und  $x_f$  können durch ihre Verknüpfung über die Adsorptionsgleichgewichte berechnet werden:

$$\Delta F(C_i) = R \cdot T_f \cdot \ln \frac{P_s(T_f)}{P_f} \quad (5.11)$$

wobei sich der Austrittswassergehalt  $x_f$  aus dem Wasserdampfpartialdruck  $P_f$  bestimmen läßt.

Die so numerisch berechneten Kurven sind im T-x-Diagramm zusammen mit den experimentellen Daten und der linearen Näherung in Abbildung 5.6 und 5.7 dargestellt. Die Abweichung zur linearen Näherung ist klein und die Experimente sind nicht besser getroffen. Dies wurde bis zu Eintrittswassergehalten von  $x_{ein} = 0,027 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{Luft}}$  überprüft. Somit ist die lineare Näherung eine einfache und hinreichend genaue Methode, sowohl den Temperaturhub als auch die Luftentfeuchtung vorherzusagen.

Die Steigung  $\frac{\Delta T}{\Delta x}$  der linearen Näherung hängt nach Gleichung 5.9 von dem Term

$$(\Delta H_{Ads})_{C_{\max}} / c_{p \text{ Luft}} - \frac{x_{in}}{C_{\max}} \cdot c_{\text{Sorbeff}}$$

ab. Dieser ist für jedes Adsorbens festgelegt. Die linearen Näherungen in Abbildungen 5.6 und 5.7 sind für verschiedene Adsorptionsbedingungen parallel. D.h. die Steigung  $\frac{\Delta T}{\Delta x}$  der linearen Näherung ist eine Materialkonstante des Adsorbens.

Gleichung 5.9 zeigt, daß für Adsorbentien mit verschiedenen Adsorptionsenthalpien und Maximalbeladungen (bei annähernd gleichen Wärmekapazitäten) verschiedene Steigungen im T-x-Diagramm zu erwarten sind. Eine höhere integrale Adsorptionsenthalpie  $\Delta H_{Ads}$  und eine kleinere maximale Beladung  $C_{\max}$  führen zu einer steiler abfallenden Gerade.

Abbildung 5.8 zeigt das Verhältnis  $\frac{\Delta T}{\Delta x}$  linear genähert für Zeolith und Silicagel im Vergleich. Die Adsorption fand mit 20 °C gesättigter Luft statt. Die Gerade für Silicagel liegt mit geringerer Steigung abfallend unter der für Zeolith. Für eine Abschätzung, wie flach und wie weit unter der Zeolith-Kurve Geraden eines Adsorbens im T-x-Diagramm liegen können, ist die Isenthalpe für den Luftzustand 20 °C gesättigter Luft ( $H_{\text{Luft}} = 57,6 \text{ kJ/kg}$ ) eingezeichnet. Sie stellt den hypothetischen Extremfall dar, in dem gar keine Adsorption stattfindet. Sie entspricht einem reinen Verdampfungs- bzw. Kondensationsvorgang. Es ist zu erkennen, dass Silicagel aufgrund der geringeren Adsorptionsenthalpie schon sehr nahe an diesem Fall liegt.

Für die Auswahl eines geeigneten Adsorbens für eine bestimmte Anwendung ist es wichtig, den möglichen Temperaturhub unter gegebenen Desorptionsbedingungen zu bestimmen. Die

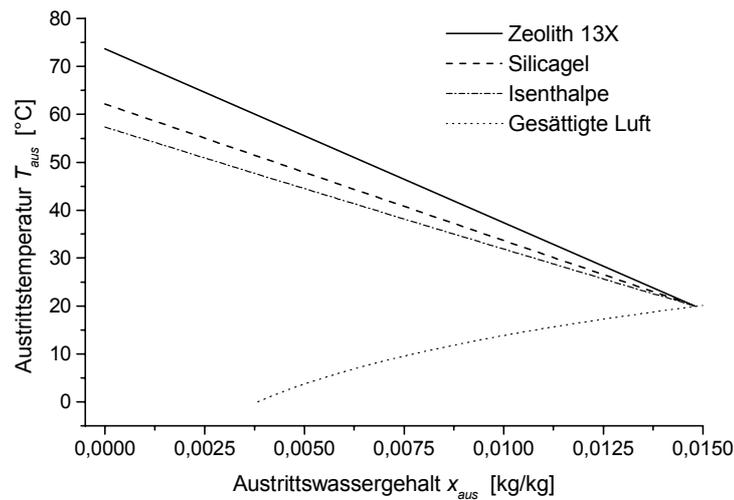


Abbildung 5.8: Vergleich der linearen Näherung im T-x-Diagramm für Zeolith und Silicagel

Desorptionsbedingungen - Temperatur und Feuchte - gehen beide in die freie Energie  $\Delta F$  ein. Die lineare Näherung im T-x-Diagramm kann in eine Darstellung des Temperaturhubs über der freien Energie transformiert werden. Abbildung 5.9 zeigt diesen Zusammenhang für Adsorptionsbedingungen von 20 °C gesättigter Luft.

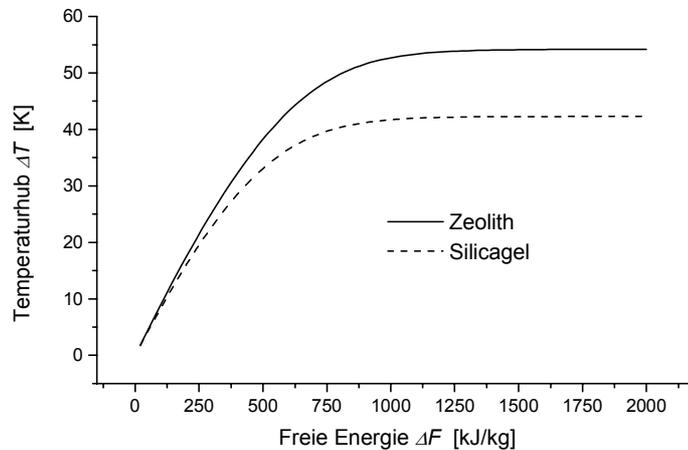


Abbildung 5.9: Temperaturhub in Abhängigkeit der freien Energie  $\Delta F$

Der erreichbare Temperaturhub steigt mit der freien Energie zunächst steil an. Die Temperaturen liegen für Zeolith über denen für Silicagel. Die Maximalhub für Zeolith liegt bei 54 K, für Silicagel bei 42 K. Geforderte Temperaturhübe werden also bei Zeolith mit niedrigeren Desorptionstemperaturen erreicht als bei Silicagel. Temperaturhübe  $\Delta T > 42$  K können nur noch von Zeolith erreicht werden. Bei beiden Adsorbentien wird mit weiter steigenden freien

Energien keine weitere Erhöhung des Temperaturhubs bewirkt. Dieser maximale Temperaturhub wird bei Silicagel bei  $\Delta F \approx 1100$  kJ/kg, bei Zeolith bei  $\Delta F \approx 1400$  kJ/kg erreicht. Dieses Ergebnis zeigt, daß eine Desorption bei höherer freier Energie  $\Delta F$  keine weitere Erhöhung der Lufttemperatur bewirkt.

Neben dem Temperaturhub und dem Austrittswassergehalt während der Adsorption läßt sich mit der angegebenen Methode auch die Desorption beschreiben. In den Heizanwendungen (siehe Kapitel 4.1 und 4.2) sollte die gesättigte Austrittsluft während der Desorption auf Nutztemperaturniveau liegen. Dies hängt bei vorgegebener Desorptionstemperatur von dem Eintrittswassergehalt während der Desorption ab. Dieser läßt sich nach Gleichung 5.10a und 5.11 berechnen.

Die lineare Näherung im T-x-Diagramm kann in diesem Fall nicht angewendet werden, da die Abweichungen zu den iterativ berechneten und experimentellen Ergebnissen bei hohen Wassergehalten groß werden. Im Fall der Adsorptionswärmepumpe wurden Experimente mit einer Nutztemperatur von 50 °C durchgeführt. Dazu wurde bei einer Desorptionstemperatur von 300 °C ein Eintrittswassergehalt von  $x_i = 0,027$  kg<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/kg<sub>Luft</sub> benötigt. Dieser Wert wird numerisch zu  $x_i = 0,0262$  kg<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/kg<sub>Luft</sub> berechnet werden. Die lineare Näherung ergibt  $x_i = 0,0324$  kg<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/kg. Bei einer Nutztemperatur von 60 °C beträgt die Abweichung zwischen der numerischen Berechnung und der linearen Näherung schon 10%.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der erreichbare maximale Temperaturhub eines Adsorbens von der Höhe der integralen Adsorptionsenthalpie  $\Delta H_{Ads}$ , bzw. der freien Energie  $\Delta F$  abhängt. Damit läßt sich aus der Form der charakteristischen Kurve und des Verlaufs der differentiellen Adsorptionsenthalpie bereits eine belastbare qualitative Aussage über die Eignung eines bestimmten Adsorbens für einen technischen Prozeß treffen. Für Adsorptionen unter den beschriebenen Anwendungsbedingungen lassen sich mit der linearen Näherung im T-x-Diagramm einfach Luftaustrittstemperatur und -wassergehalt vorhersagen. Für die Bestimmung der Luftfeuchtigkeit während der Desorption zum Erreichen einer festgelegten Nutztemperatur muß diese iterativ berechnet werden.

## 5.2 Durchbruchskurve

Die zeitliche Veränderung des Luftzustands am Austritt einer Festbettschüttung während der Adsorption wird als Durchbruchskurve bezeichnet. In den meisten praktischen Anwendungen, wie z.B. Gastrocknung oder -reinigung, bezieht sich dieser Ausdruck auf den zeitlichen Verlauf des Wassergehalts bzw. der Konzentration anderer Gaskomponenten. In dieser Arbeit wird zusätzlich der zeitliche Verlauf der Austrittstemperatur betrachtet. In Kapitel 4 sind einige Beispiele für Konzentrations- bzw. Temperaturdurchbruchskurven aufgeführt.

Die Durchbruchskurve ist entscheidend für die geometrische Auslegung eines Adsorbens. Zu diesem Zweck muß u.a. der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit des Gases im Festbett, der Wärme- und Stoffübergangskoeffizienten, der Diffusion im Korn, der Verlauf der Adsorptionsgleichgewichte und die Höhe der freigesetzten Adsorptionswärme auf diese Durchbruchskurve bekannt sein [2]. Für die meisten Anwendungen wird die Abhängigkeit der Durchbruchskurve von der Form der Adsorptionsisothermen zu deren Berechnung herangezogen. Da die untersuchten Anwendungen aber nichtisotherme Prozesse sind, ist dies nicht direkt möglich.

Nichtisotherme oder adiabate [2] Prozesse verlaufen auf einem sogenannten Sorptionspfad. Bei

dieser Modellvorstellung wird davon ausgegangen, dass lokal im Sorptionsbett thermodynamische Gleichgewicht zwischen Gasphase und Adsorbatphase besteht [40]. Der Sorptionspfad entspricht einer adiabaten Gleichgewichtskurve im Sorptionsisothermenfeld [82]. Durch die Berechnung des Sorptionspfads läßt sich die Form der Durchbruchskurve bei nicht isothermen Sorptionsprozessen im Festbett vorhersagen. Nach [19] und [2] kann die Form der Durchbruchskurve näherungsweise berechnet werden, indem die Wärme- und Stoffübergangswiderstände vernachlässigt werden. Unter Vernachlässigung der Wärmekapazität der Luft in einem Volumenelement des Festbettes gegenüber der des Sorbens können Wassermassen- (Gleichung 5.12) und Energiebilanz (Gleichung 5.13) wie folgt geschrieben werden [18]:

$$0 = v_s \cdot \frac{\partial x}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} \quad (5.12)$$

$$0 = \frac{\partial}{\partial t} (C \cdot \Delta H_{Ads} - c_{\text{Sorbeff}} \cdot (T - T_0)) - v_s \cdot \overline{c_{p \text{Luft}}} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \quad (5.13)$$

wobei  $C$  die Beladung des Adsorbens,  $x$  der Wassergehalt der Luft,  $z$  die Ortskoordinate in Strömungsrichtung und  $\overline{c_{p \text{Luft}}}$  die mittlere spezifische Wärmekapazität der Luft ist und es gilt:

$$v_s = \dot{m}_{\text{Luft}} / (A_{Kol} \cdot \rho_{\text{Sorbe}}) = v_{\text{Luft}} \cdot \frac{\rho_{\text{Luft}}}{\rho_{\text{Sorbe}}} \quad (5.14)$$

mit dem Luftmassenstrom  $\dot{m}_{\text{Luft}}$ , der Querschnittsfläche der Kolonne  $A_{Kol}$ , der Schüttdichte des Sorbens  $\rho_{\text{Sorbe}}$ , der Dichte der Luft  $\rho_{\text{Luft}}$  und der Leerrohrgeschwindigkeit der Luft  $v_{\text{Luft}}$  in Richtung  $z$ . Wird  $\partial z / \partial t$  in Gleichung 5.12 und 5.13 eliminiert, erhält man nach längerer Umformung [18]:

$$\frac{dC}{dx} = \frac{c_{\text{Sorbeff}}}{\overline{c_{p \text{Luft}}}} - \frac{\Delta H_d}{\overline{c_{p \text{Luft}}}} \cdot \frac{dT}{dT} \quad (5.15)$$

In integrierter Form entspricht Gleichung 5.15 dem Sorptionspfad durch das Feld der Sorptionsisothermen. Adsorbens und Luft sind lokal im thermodynamischen Gleichgewicht. Die Abbildungen 5.10 und 5.11 zeigen berechnete Sorptionspfade für Silicagel und Zeolith. Dabei ist die Beladung  $C$  des Adsorbens innerhalb der MTZ gegen den Wasserdampfpartialdruck  $P$  der Luft aufgetragen. Die Temperatur von Adsorbens und Luft an dieser Stelle ist durch die eingezeichneten Isothermen dargestellt. Die drei Größen sind einander über die Adsorptionsgleichgewichte eindeutig zugeordnet. Die Desorptionen verlaufen von oben nach unten, die Adsorptionen von unten nach oben. Die Kurven wurden auf der Basis der jeweiligen Adsorptionsgleichgewichte mit dem Simulationsprogramm FBS [15] berechnet.

Die Isothermen in den Abbildungen 5.10 und 5.11 beginnen links im Diagramm mit der  $0^\circ\text{C}$ -Isothermen. Sie erreicht bei Wasserdampfpartialdruck von ca. 700 Pa bereits die maximale Beladung. Die Isothermen höherer Temperaturen erreichen die Maximalbeladung bei entsprechend höheren Drücken.

Betrachten wir die Adsorption mit gesättigter Luft bei  $20^\circ\text{C}$  von Silicagel (durchgezogene Linie in Abbildung 5.10). Sie beginnt nach einer vollständigen Desorption bei niedrigen Beladungen ( $C \rightarrow 0$ ). Aufgrund der hohen differentiellen Adsorptionsenthalpie in diesem Bereich wird die Luft hier maximal entfeuchtet und erwärmt. Der Sorptionspfad liegt auf der  $60^\circ\text{C}$ -Isothermen bei einem Druck von ca. 100 Pa, was einem Taupunkt von ungefähr  $-20^\circ\text{C}$  entspricht. Folgt

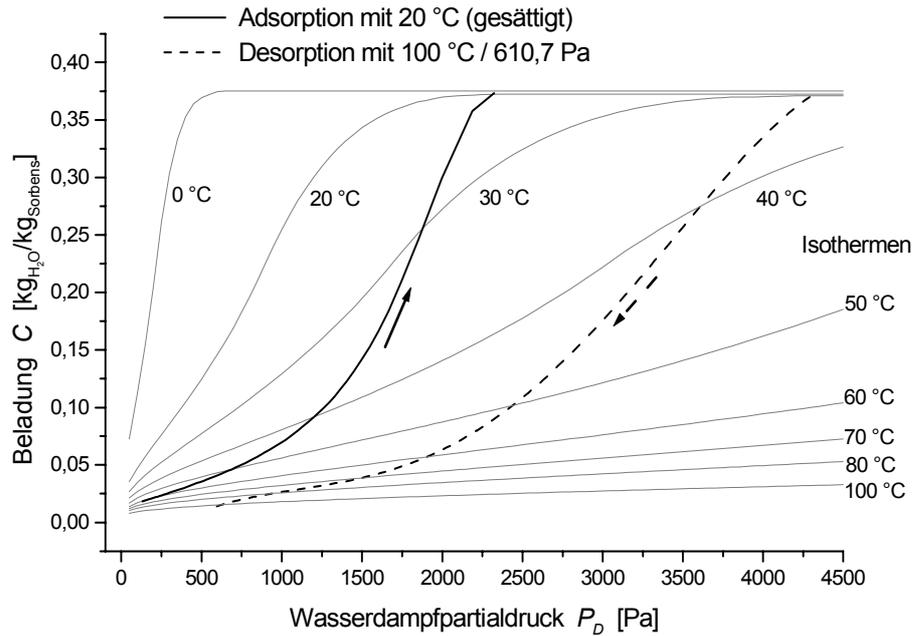


Abbildung 5.10: Sorptionspfad einer De- und Adsorption mit Silicagel

man dem Sorptionspfad, steigt dieser ab ca. 1500 Pa bzw. einer Beladung von ca. 10 % bis zur Maximalbeladung stärker an. In diesem Bereich ist die Adsorptionenthalpie deutlich reduziert (siehe Abbildung 3.12). Die Luft wird weniger erwärmt. Der Sorptionspfad schneidet nacheinander die Isothermen von 50 °C bis 20 °C. Zum Ende der Adsorption wird die maximale Beladung erreicht. Nun wird die Luft nicht mehr entfeuchtet und erwärmt. Die 20 °C-Isotherme ist erreicht und bei einem Partialdruck von ca. 2300 Pa ist die Luft, wie die Eintrittsluft praktisch gesättigt.

Die Desorption (gestrichelt in Abbildung 5.10) mit einer Lufttemperatur von 100 °C und einem Taupunkt von 0 °C beginnt, wegen der vorangegangenen vollständigen Adsorption mit gesättigter Luft bei 20 °C, bei der maximalen Beladung des Silicagels. Es wird hier der höchste Wasserdampfpartialdruck und damit die stärkste Abkühlung der Luft während der Desorption erreicht. Die Luft ist auf der 30 °C-Isothermen nahezu gesättigt bei einem Druck von ca. 4250 Pa. Mit abnehmender Beladung steigt die Temperatur (die Isothermen von 40 °C bis 100 °C werden vom Sorptionspfad geschnitten). Dabei wird weniger Wasserdampf aufgenommen und der Partialdruck sinkt. Bis schließlich bei einer Beladung von  $C \rightarrow 0$  die Bedingungen der Eintrittsluft (100 °C und 610,7 Pa) vorliegen. Die Luft nimmt jetzt kein Wasser mehr auf und wird daher nicht mehr abgekühlt.

Aus Gleichung 5.12 und dem totalen Differential  $dC(z, t) = \frac{\partial C}{\partial t} dt + \frac{\partial C}{\partial z} dz$  kann die Geschwindigkeit  $v_C$ , mit der eine Zone konstanter Beladung  $C$  ( $dC = 0$ ) durch das Festbett wandert,

berechnet werden.

$$v_C = \left( \frac{dz}{dt} \right)_C = v_s / \left( \frac{dC}{dx} \right)_C \quad (5.16)$$

Analog dazu erhält man die Geschwindigkeit, mit der eine Zone konstanter Temperatur durch die Schüttung wandert, aus Gleichung 5.13 :

$$v_T = \left( \frac{dz}{dt} \right)_T = v_s / \left( \frac{c_{\text{Sorbed eff}}}{c_p \text{ Luft}} - \frac{dC}{dT} \cdot \frac{\Delta H_{\text{Ads}}}{c_p \text{ Luft}} \right) \quad (5.17)$$

Die Geschwindigkeit  $v_C$  ist umgekehrt proportional zur Steigung des Sorptionspfads  $\left( \frac{dC}{dx} \right)_C$  bzw.  $\left( \frac{dC}{dP} \right)_C$ . D.h. bei der Adsorption in Abbildung 5.10 laufen die Fronten kleiner Beladung aufgrund der in diesem Bereich geringeren Steigung schneller als die folgenden Fronten höherer Beladung. Rupprecht spricht in seiner Arbeit von einem sogenannten "Ziehharmonika-Effekt" [83]. Die MTZ, der Bereich in dem die Adsorption stattfindet, läuft insgesamt auseinander: Niedrige Beladungen laufen bereits aus der Schüttung, während höhere Beladungen noch im Festbett sind. Dadurch steigt der Wassergehalt am Austritt an, und die Austrittstemperatur fällt ab. Dieses Verhalten zeigt sich z.B. in der Durchbruchkurve in Abbildung 4.20 in Kapitel 4.3 und als Temperaturdurchbruchkurve in Abbildung 4.13 in Kapitel 4.2.4. Man spricht in diesem Fall von einer "ungünstigen" Form des Sorptionspfades.

Für die in Abbildung 5.10 gestrichelt dargestellte Desorption gilt das Gegenteil: Auch hier laufen die Fronten hoher Beladung langsamer, aber sie können nicht von denen niedriger Beladung "überholt" werden. Dies führt dazu, daß sich die Fronten verschiedener Beladung zusammenschieben und eine sogenannte Stoßfront (engl. shockfront [19]) bilden.

Damit läßt sich sagen, daß für den Fall einer positiven Krümmung des Sorptionspfades ( $\partial^2 C / \partial^2 x < 0$ ) die Adsorption eine dispergierende Sorptionsfront aufweist, die Desorption hingegen eine Stoßfront. Im Fall einer negativen Krümmung des Sorptionspfades ( $\partial^2 C / \partial^2 x \geq 0$ ) ist eine Stoßfront für die Adsorption und eine auseinanderlaufende Front für die Desorption zu erwarten. Bei linearem Sorptionspfad läuft der Bereich, in dem De- oder Adsorption stattfindet, ohne sich in seiner Ausdehnung zu verändern durch das Bett, wenn Wärme- und Stoffübergänge ideal gedacht sind. Dieser Fall wäre energetisch optimal.

Für die in Abbildung 5.11 gezeigten Adsorptionen mit Zeolith ist dies annähernd der Fall. Es sind zwei De- und Adsorptionszyklen mit einer Desorptionstemperatur von 300 °C und von 100 °C eingezeichnet. Der Sorptionspfad bei der Adsorption ist in beiden Fällen nahezu linear. Die Desorption bei 100 °C weist eher eine negative Krümmung auf und ist damit "ungünstig" für den Verlauf der Durchbruchkurve. Bei 300 °C verläuft die Desorption "günstiger". Diese Fälle sind aus den Experimenten zur Energiespeicherung in Kapitel 4.2 bzw. zur Adsorptionswärmepumpe in Kapitel 4.1 bekannt. Wie sich eine "ungünstige" Form des Sorptionspfades auf das Wärmeverhältnis einer Anwendung auswirkt, wird in Kapitel 5.3 diskutiert. Die aus der 300 °C Desorption resultierenden Durchbruchkurven sind in Kapitel 4.1 Abbildung 4.3 dargestellt.

Eine zuverlässige Aussage über den Verlauf des Sorptionspfades und damit über die zu erwartende Durchbruchkurve ist aus der Form der Charakteristischen Kurve oder dem Verlauf der differentiellen Adsorptionenthalpie nicht unmittelbar abzuleiten. Eine detaillierte Beschreibung numerischer Verfahren zur Berechnung von Sorptionspfaden und Durchbruchkurven ist in den Büchern von Ruthven [19] und Kast [2] zu finden.

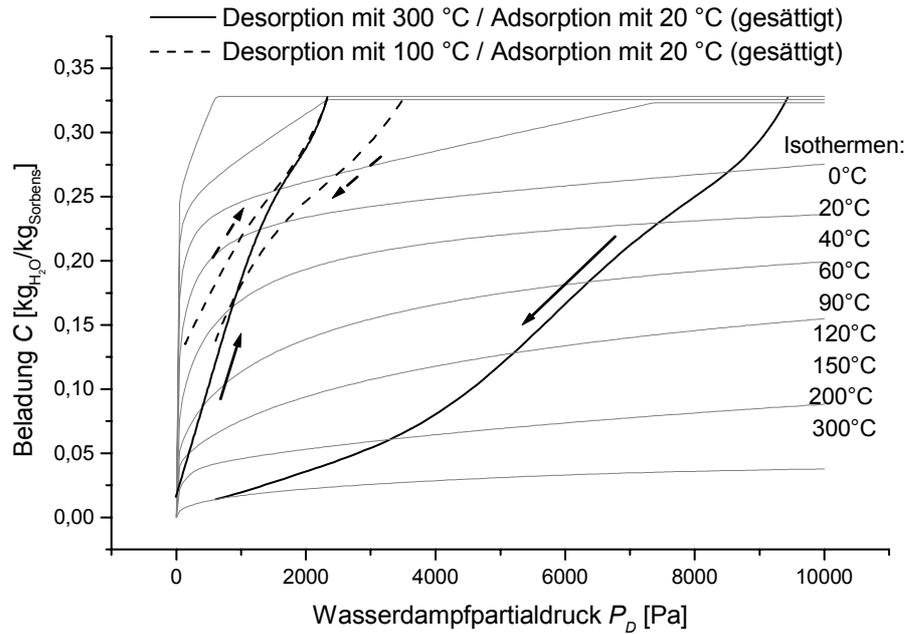


Abbildung 5.11: Sorptionspfad zweier De- und Adsorptionszyklen mit Zeolith

### 5.3 Wärmeverhältnis

In diesem Kapitel sollen die Abhängigkeiten des theoretisch erreichbaren Wärmeverhältnisses  $COP_{th}$  für die in Kapitel 4 vorgestellten Anwendungen untersucht werden. Die behandelten Wärmemengen sind als spezifische Größen, bezogen auf die Masse Adsorbens, zu verstehen. Dabei wird von der allgemeinen Definition:

$$COP_{th} = \frac{Q_{Nutz}}{Q_{Aufwand}} \quad (5.18)$$

ausgegangen. Diese gilt für alle thermischen Systeme und läßt sich für Sorptionssysteme mit den Betriebszuständen Desorption und Adsorption erweitern zu:

$$COP_{th} = \frac{Q_{Nutz\ Des} + Q_{Nutz\ Ads}}{Q_{Aufwand}} \quad (5.19)$$

Wobei  $Q_{Nutz\ Des}$  die während der Desorption und  $Q_{Nutz\ Ads}$  die während der Adsorption nutzbare Wärmemenge ist. Da ein offenes Adsorptionssystem immer auch eine thermisch angetriebene Wärmepumpe darstellt, ist das Wärmeverhältnis analog definiert. Wie in Kapitel 4.1.1 erläutert, wird die Niedertemperaturwärme nicht berücksichtigt. Es wird davon ausgegangen, daß es sich um Abwärme handelt, die sonst keiner Nutzung zugänglich gemacht werden kann.

Für die Definition von  $Q_{Aufwand}$  wird für die Desorption folgende Prozeßführung festgelegt:

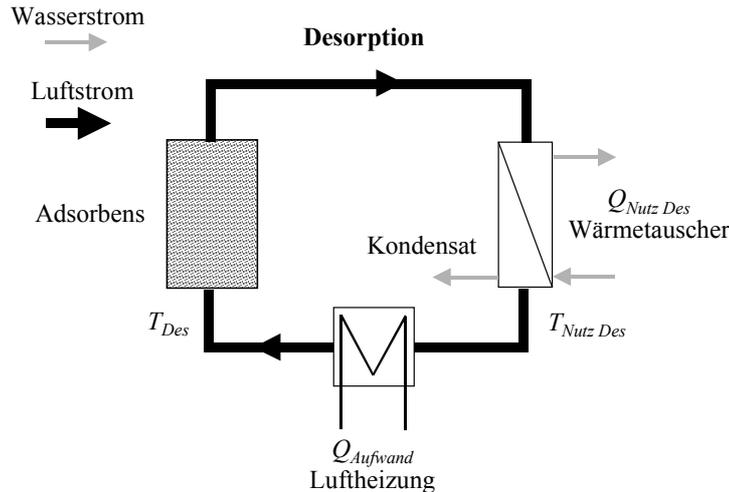


Abbildung 5.12: Prozeßführung während der Desorption

Abbildung 5.12 zeigt, daß der Luftstrom im Kreislauf geführt wird. Dabei kann die Verdampfungsenthalpie durch Kondensation zurückgewonnen werden. Damit dies auf einem nutzbaren Temperaturniveau geschieht, muss die Eintrittsfeuchte der Luft entsprechend eingestellt werden (siehe z.B. Kapitel 4.1.5). Der Luftstrom muß nicht von u.U. tieferen Umgebungstemperaturen auf die Desorptionstemperatur erwärmt werden.

Während der Desorption muß die eingebrachte Wärme  $Q_{Aufwand}$  verschiedene Aufgaben erfüllen:

$$Q_{Aufwand} = Q_{Des} + Q_{Sens} \quad (5.20)$$

wobei  $Q_{Des}$  für den eigentlichen Desorptionsprozeß nötig ist und  $Q_{Sens}$  für die Erwärmung des Adsorbens und im realen Fall aller am Prozeß beteiligten Kapazitäten (z.B. der Festbettbehälter, Wärmeübertrager, Befeuchter usw.) eingesetzt wird. Im folgenden bezieht sich  $Q_{Sens}$  nur auf das Adsorbens.

$Q_{Aufwand}$  wird über den Luftstrom  $\dot{m}_{Luft}$  in die Sorbensschüttung gebracht. Damit ergibt sich:

$$Q_{Aufwand} = \dot{m}_{Luft} \cdot c_{p, Luft} \cdot (T_{Des, ein} - T_{Nutz, Des}) \quad (5.21)$$

wobei  $c_{p, Luft}$  die spezifische Wärmekapazität der Eintrittsluft,  $\dot{m}_{Luft}$  die gesamte Luftmasse während der Desorption,  $T_{Des, ein}$  die Eintrittstemperatur und  $T_{Nutz, Des}$  die Temperatur, auf der die Verdampfungsenthalpie zurückgewonnen werden kann, ist.

Während der Desorption muß die gleiche Energie ( $Q_{Des} = Q_{Ads}$ ) aufgewandt werden, die während der Adsorption freigesetzt werden kann (unter Vernachlässigung eventueller Irreversibilitäten). Die Desorptionswärme  $Q_{Des}$  hängt von der differentiellen Adsorptionsenthalpie  $\Delta H_d(C)$  über den aktuellen Beladungsbereich  $\Delta C$  ab. Nach Gleichung 2.36 in Kapitel 2.3.6 läßt diese sich wie folgt beschreiben:

$$\Delta H_d = L + \Delta F - T\Delta S$$

Diese Größen sind auf die Masse des Adsorpts (in diesem Fall Wasser) bezogen. Die Wärmemenge, auf die Masse des Adsorbens bezogen, ergibt sich zu:

$$Q_{Des} = \int_{C_{Des}}^{C_{Ads}} \Delta H_d(C) \cdot dC \quad (5.22)$$

wobei  $C_{Ads}$  und  $C_{Des}$  die Gleichgewichtsbeladungen nach De- und Adsorption sind.  $Q_{Des}$  wird ähnlich wie die differentielle Adsorptionenthalpie aufgeteilt in:

$$Q_{Des} = Q_{Kond} + Q_{Bind} \quad (5.23)$$

wobei die Verdampfungswärme von Wasser jetzt mit  $Q_{Kond}$  beschrieben wird und  $Q_{Bind}$  als Bindungswärme die beiden Terme  $\Delta F$  und  $T\Delta S$  zusammenfaßt. Diese Unterteilung der Adsorptionenthalpie ist sinnvoll, da sich die Kondensationswärme  $Q_{Kond}$  zum Teil in den Prozessen zurückgewinnen läßt und sich somit das Wärmeverhältnis verbessern läßt. Die Bindungsenergie  $Q_{Bind}$  ist eine Eigenschaft des Adsorbens und hängt von dessen Adsorptiongleichgewichten ab. Der Zusammenhang beider Größen läßt sich in Abbildung 5.13 graphisch einfach darstellen.

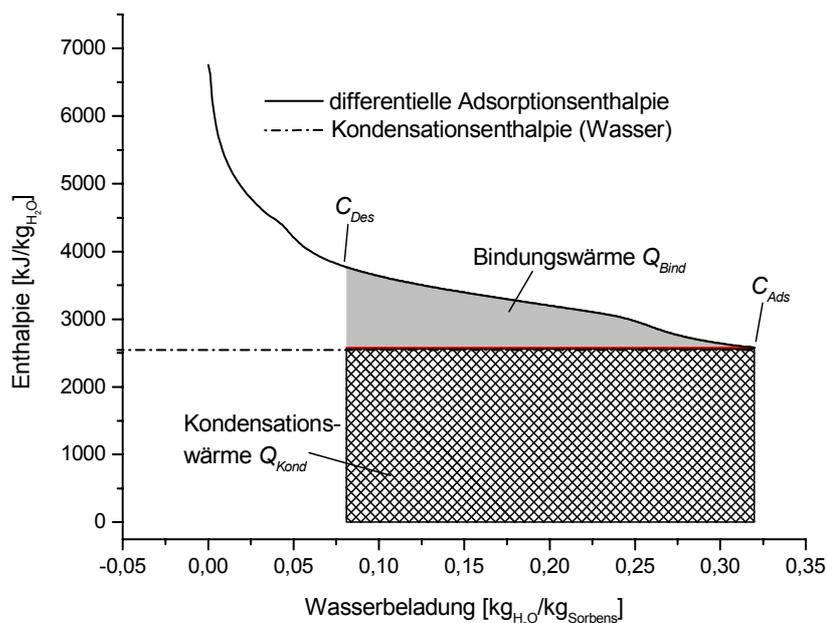


Abbildung 5.13: Bindungsenergie und Kondensationswärme exemplarisch dargestellt an Zeolith

Abbildung 5.13 zeigt die differentielle Adsorptionenthalpie von Zeolith 13X. In dem gezeigten Fall wird mit einer freien Energie  $\Delta F \approx 1100 \text{ kJ/kg}_{H_2O}$  bei der Desorption eine Endbeladung  $C_{Des}$  von ca. 8-9 % erreicht. Die Adsorption findet mit gesättigter Luft (freien Energie  $\Delta F = 0$ ) bis zur Maximalbeladung  $C_{Ads} = C_{max}$  statt. Die grau gekennzeichnete Fläche zwischen Adsorptionenthalpie und Kondensationsenthalpie entspricht der Bindungsenergie  $Q_{Bind}$ . Die schraffierte Fläche stellt die Kondensationswärme  $Q_{Kond}$  dar.

Allgemein lassen sich die beiden Größen wie folgt beschreiben:

$$Q_{Kond} = (C_{Ads} - C_{Des}) \cdot L(T) \quad (5.24)$$

$$Q_{Bind} = \int_{C_{Des}}^{C_{Ads}} (\Delta F + T \Delta S) \cdot dC \quad (5.25)$$

Auch die Erwärmung des Adsorbens bei der Desorption  $Q_{Sens}$  ist für die einzelnen Adsorbentien unterschiedlich. Allgemein gilt:

$$Q_{Sens} = \Delta T_{Sorb} \cdot c_{Sorb \text{ eff}} \quad (5.26)$$

mit  $\Delta T_{Sorb} = T_{Des} - T_{Ads}$  und  $c_{Sorb \text{ eff}} = c_{Sorb} + (c_p \text{ H}_2\text{O} \cdot C_{Des}(\Delta F))$ . Die spezifischen Wärmekapazitäten  $c_{Sorb}$  von Silicagel und Zeolith wurden experimentell ermittelt. In die effektive Wärmekapazität  $c_{Sorb \text{ eff}}$  gehen zusätzlich noch die Adsorptionsgleichgewichte (in Form des Terms  $C_{Des}(\Delta F)$ ) ein. Damit lassen sich die Abhängigkeiten der Erwärmung zusammenfassen:

$$Q_{Sens} = f(T_{Des}, T_{Ads}, C_{Des}) \quad (5.27)$$

$$= f(\Delta F, T_{Ads}) \quad (5.28)$$

wobei die Größen  $T_{Des}$  und  $C_{Des}(\Delta F)$  in der freien Energie  $\Delta F_{Des}$  zusammengefaßt wurden. Damit ist  $Q_{Sens}$  ebenfalls abhängig von den De- und Adsorptionsbedingungen, allerdings nicht vom Wassergehalt der Eintrittsluft bei der Adsorption.

Damit gilt nun für die gesamte während der Desorption aufzubringende Wärme:

$$Q_{Aufwand} = Q_{Kond} + Q_{Bind} + Q_{Sens} \quad (5.29)$$

Die Nutzwärme  $Q_{Nutz}$  hängt von der jeweiligen Anwendung ab. In Heiz- oder thermochemischen Speicheranwendungen können maximal die in Abbildung 5.14 benannten Wärmemengen genutzt werden.

Faßt man die mit dem weißen Pfeil in Abbildung 5.14 gekennzeichneten Nutzwärmen zusammen, ergibt sich für den  $COP_{th}$ , unter der Voraussetzung, daß  $Q_{Kond}$  vollständig während der Desorption genutzt werden kann:

$$COP_{th} = \frac{(Q_{Kond})_{Des} + (Q_{Kond} + Q_{Bind} + Q_{Sens})_{Ads}}{(Q_{Kond} + Q_{Bind} + Q_{Sens})_{Des}} \quad (5.30)$$

Damit ist offensichtlich, daß  $(Q_{Kond})_{Des}$  entscheidend für ein Wärmeverhältnis über 1 ist. Mit Einführung der Verhältnisse

$$\eta = \frac{Q_{Bind}}{Q_{Kond}} \quad \text{und} \quad \zeta = \frac{Q_{Sens}}{Q_{Kond}} \quad (5.31)$$

werden die Bindungsenergie  $Q_{Bind}$  und die sensible Erwärmung des Adsorbens  $Q_{Sens}$  auf die Kondensationswärme  $Q_{Kond}$  bezogen. Es folgt

$$COP_{th} = \frac{2 + \eta + \zeta}{1 + \eta + \zeta} \quad (5.32)$$

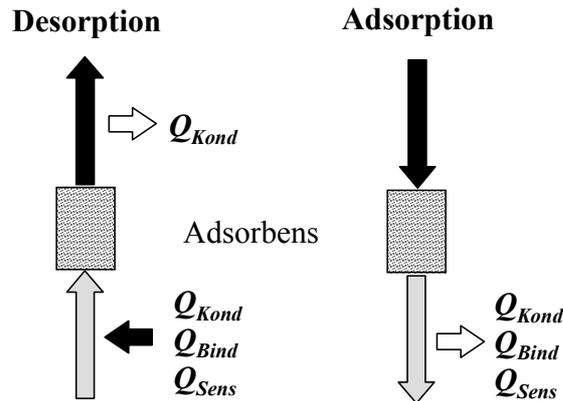


Abbildung 5.14: Wärmemengen bei Heiz- und Speicheranwendungen offener Sorptionssysteme

In dem Bereich freier Energie  $1000 \text{ kJ/kg} > \Delta F > 2500 \text{ kJ/kg}$ , der für die beschriebenen Anwendungen relevant ist, liegen die Werte für  $\eta$  bei Zeolith ca. zwischen 0,1 und 0,3, bei Silicagel ca. zwischen 0,08 und 0,1. Die Werte für  $\zeta$  betragen für beide Adsorbentien je nach Prozeßführung zwischen 0,2 und 0,4. Damit liegen die Werte für den thermischen COP für Zeolith zwischen 1,59 und 1,77 und für Silicagel zwischen 1,67 und 1,78.

### 5.3.1 Theoretisch erreichbares Wärmeverhältnis einzelner Anwendungen

Das Wärmeverhältnis einer offenen Adsorptionswärmepumpe (WP) und eines thermochemischen Speichersystems (TCS) ist bereits in Gleichung 5.32 definiert. Beide Anwendungen entsprechen sich in dieser Beziehung, falls die Dauer eines Speicherzyklus des TCS die Nutzung der sensiblen Wärme des Sorbens (während des Ladevorgangs) bei der Entladung zuläßt. Der thermochemische Speicher wird als Kurzzeitspeicher (KZS) eingesetzt. Es gilt:

$$COP_{WP/KZS} = \frac{2 + \eta + \zeta}{1 + \eta + \zeta}$$

Wird der thermochemische Speicher als Langzeit- oder saisonaler Wärmespeicher (LZS) eingesetzt, verringert sich das erreichbare Wärmeverhältnis des Speichers. Die sensible Erwärmung kann nicht genutzt werden. Somit ist im Zähler  $\zeta = 0$  zu setzen. Für diesen Einsatz, muß außerdem in der Regel auf eine Nutzung der Kondensationswärme während der Desorption verzichtet werden, da zu diesem Zeitpunkt kein Heizbedarf vorliegt. Damit ergibt sich ein Wärmeverhältnis von:

$$COP_{LZS} = \frac{Q_{Kond} + Q_{Bind}}{Q_{Kond} + Q_{Bind} + Q_{Sens}} \quad (5.33)$$

$$= \frac{1 + \eta}{1 + \eta + \zeta} \quad (5.34)$$

Da bei saisonaler Wärmespeicherung große Mengen Adsorbens desorbiert werden müssen, muß die Schüttung u.U. mehrfach erwärmt werden, weil die einzuspeichernde Wärme nicht auf einmal

zur Verfügung steht. Dies gilt insbesondere für solare Desorption. Damit kommt es zu einer weiteren Abnahme des Wärmeverhältnisses.

Bei der Nutzung eines offenen Sorptionssystems zur Klimatisierung kann während der Desorption keine Nutzenergie entnommen werden. Während der Adsorption ist nur die Kondensationswärme nutzbar. Die Bindungsenergie ist, wie in Kapitel 4.3 gezeigt, sogar von Nachteil. Damit ergibt sich für die Klimatisierung folgendes Wärmeverhältnis ( $COP_{K\lim a}$ ):

$$COP_{K\lim a} = \frac{Q_{Kond}}{Q_{Kond} + Q_{Bind} + Q_{Sens}} \quad (5.35)$$

$$= \frac{1}{1 + \eta + \zeta} \quad (5.36)$$

Betrachtet man die Gleichungen 5.32, 5.34 und 5.36, so ist der höchste  $COP_{th}$  zu erreichen, wenn Bindungsenergie und Erwärmung des Adsorbens gleich Null sind, was dem reinen Verdampfen und Kondensieren von Wasser entspricht. Folgende Forderungen an die Prozeßführung stehen dem entgegen:

1. Der notwendige Temperaturhub bzw. die damit einhergehende Wasserdampfpartialdruckabsenkung während der Adsorption.
2. Das Erreichen der Nutztemperatur für das Auskoppeln der Kondensationswärme während der Desorption (gilt nicht für Klimatisierung).

Es ist sinnvoll, das Wärmeverhältnis als Funktion der Freien Energie anzugeben, der Darstellung des theoretischen Temperaturhubs in Kapitel 5.1 entsprechend. Abbildung 5.15 zeigt die theoretischen Wärmeverhältnisse für die Anwendungen Heizen, Speichern und Klimatisieren für Zeolith. Das Verhältnis  $\zeta$  wurde für diese Anwendungen mit einer Adsorption bei  $T_{Ads} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  berechnet.

Die für die Adsorptionswärmepumpe und den TCS berechnete Kurve liegt über der der beiden anderen Anwendungen. Maximal ist ein  $COP_{th}$  von 2 erreichbar. Die Kurven für Langzeitspeicherung und Klimatisierung haben gemeinsam einen Maximalwert von 1, wobei die Werte für Klimatisierung deutlich schneller mit steigender freier Energie sinken. Das lokale Minimum bei der Langzeitspeicherung kommt von der sensiblen Erwärmung  $Q_{Sens}$  während der Desorption. Diese ist bei geringen freien Energien (also niedrigen Desorptionstemperaturen) wegen der hohen Wasserbeladung ( $c_{Sorb\ eff} = f(C)$ ) unverhältnismäßig groß.

Das dargestellte Wärmeverhältnis wird als theoretisches Maximum bezeichnet, da seine Berechnung auf der Annahme beruht, daß die Antriebswärme  $Q_{Aufwand}$  verlustfrei eingebracht und die Nutzwärme  $Q_{Nutz}$  vollständig genutzt werden kann. Dies ist im realen Betrieb nicht der Fall.

## Prinzipielle Verluste

Im praktischen Betrieb treten Effekte auf, die zu einer prinzipiellen Verringerung des Wärmeverhältnisses führen. Es kann sowohl die aufzuwendende Wärme  $Q_{Aufwand}$  vergrößert, als auch die Nutzwärme  $Q_{Nutz}$  verringert werden. Im ersten Fall kann es bei der Einkopplung der Desorptionswärme zu Verlusten kommen. Bei der Verringerung der Nutzwärme können verschiedene Verluste auftreten:

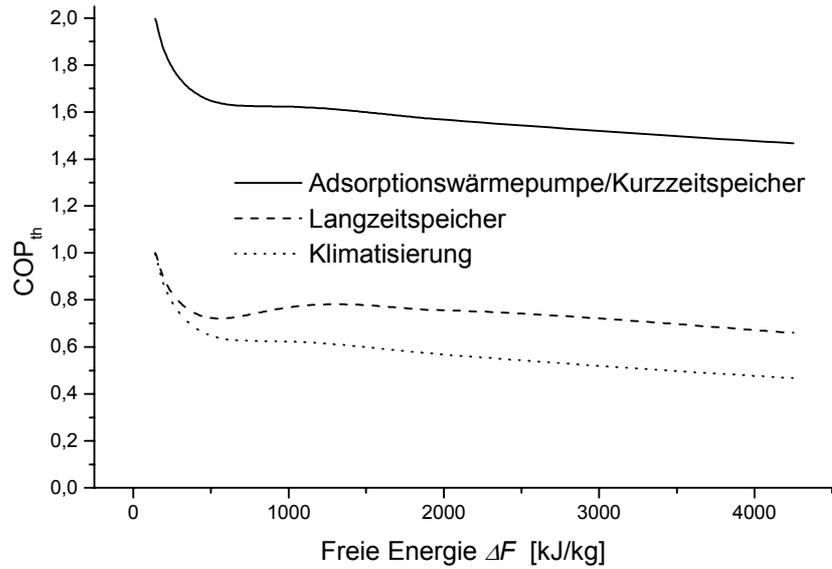


Abbildung 5.15: Abhängigkeit der maximalen theoretischen Wärmeverhältnisse von der freien Energie  $\Delta F$  für Zeolith

- Die eigentlich nutzbare Erwärmung des Adsorbens kann tatsächlich nicht vollständig genutzt werden, falls die Adsorption nicht unmittelbar nach der Desorption durchgeführt wird. In diesem Fall kommt es zu thermischen Verlusten, die vom Zeitversatz zwischen De- und Adsorption, der Temperaturüberhöhung des Prozesses und der Güte der thermischen Isolierung des Adsorbens abhängen.
- Die nutzbare Kondensationsenthalpie und Bindungswärme während der Adsorption ( $Q_{Kond} + Q_{Bind}$ )<sub>Ads</sub> kann nicht vollständig genutzt werden, weil die geforderte Nutztemperatur  $T_{Nutz}$  nicht über die gesamte Dauer der Adsorption erreicht werden kann. Dies hängt von der Durchbruchkurve während der Adsorption ab (siehe Kapitel 5.2).
- Die während der Desorption nutzbare Kondensationsenthalpie  $Q_{Kond Des}$  kann nicht vollständig genutzt werden, da der Taupunkt nicht über die gesamte Dauer der Desorption über der Nutztemperatur  $T_{Nutz}$  liegt. Dies hängt von der Durchbruchkurve während der Desorption ab (siehe Kapitel 5.2).

Die beiden letzten Verlustmechanismen haben den größten Einfluß auf das real erreichbare Wärmeverhältnis. Sie können die Nutzwärme  $Q_{Nutz}$  stark reduzieren.  $Q_{Nutz}$  wird in Abhängigkeit des zeitlichen Verlaufs des Temperaturhubs wie folgt definiert:

$$Q_{Nutz} = \frac{c_p \text{Luft}}{m_{\text{Sor}}b} \cdot \dot{m}_{\text{Luft}} \cdot \int_{t_0}^{t_1} \Delta T(t) \cdot dt \quad (5.37)$$

Die spezifische Wärmekapazität der trockenen Luft  $c_p \text{Luft}$ , der Luftmassenstrom  $\dot{m}_{\text{Luft}}$  und die Masse des trockenen Adsorbens  $m_{\text{Sor}}b$  seien in Gleichung 5.37 zeitlich konstant. Der Tempe-

raturhub  $\Delta T$  ist zeitlich variabel. Sind alle Temperaturhübe  $\Delta T(t) > 0$  nutzbar, d.h.  $t_0$  ist der Anfang und  $t_1$  das Ende eines Zyklus, wird die maximale Nutzwärme erreicht.

Abbildung 5.16 zeigt, wie die Zeiten  $t_0$  und  $t_1$ , zu denen Wärme auf Nutztemperaturniveau oder höher während der Adsorption zur Verfügung steht, von der Temperaturdurchbruchskurve abhängen. Davon hängt auch der Wert des Integrales in Gleichung 5.37 ab. Dargestellt sind die Adsorptionen bei 25 °C gesättigter Eintrittsluft nach einer Desorption bei einer Temperatur von 130 °C und einem Taupunkt von 0 °C mit Zeolith und Silicagel. Die Nutztemperatur wurde auf 65 °C festgelegt. Diese Bedingungen entsprechen der Anwendung des thermochemischen Speichers in Kapitel 4.2.5. Es wird die gleiche Menge Zeolith und Silicagel betrachtet.

Da bei der Desorption nicht nur die Lufttemperatur, sondern vor allem der Taupunkt über der geforderten Nutztemperatur liegen muß, ist in Abbildung 5.17 der zeitliche Taupunktverlauf einer Desorption für Zeolith und Silicagel dargestellt. Nutzbare Kondensationswärme  $Q_{Kond}$  steht nur dann während der Desorption zur Verfügung, wenn der Taupunkt der Austrittsluft über der Nutztemperatur liegt. Dies ist vom Zeitpunkt  $t_0$  bis  $t_1$  der Fall.

Aus den Abbildungen 5.16 und 5.17 ist zu erkennen, daß ein konstanter Verlauf der Temperatur bzw. des Taupunkts oberhalb der Nutztemperatur zu maximaler Nutzwärme führen würde. Dies ist bei der Adsorption für Zeolith und bei der Desorption für Silicagel annähernd erfüllt.

Daher schlägt Henning [40] ein sogenanntes Sandwich-Verfahren vor, in dem eine Silicagel- und eine Zeolithschüttung nacheinander durchströmt werden. Durch die Änderung der Strömungsrichtung kann die jeweils günstigere Durchbruchskurve genutzt werden.

### 5.3.2 Vergleich mit experimentellen Ergebnissen

An zwei Beispielen, der Adsorptionswärmepumpe und dem thermochemischen Speicher, wird gezeigt, daß durch eine einfache Berechnung des Wärmeverhältnisses die tatsächlichen Werte der Anwendungen gut vorhergesagt werden können und das geeignete Adsorbens identifiziert werden kann.

#### Adsorptionswärmepumpe und thermochemischer Speicher mit Zeolith

Für die Berechnung der Wärmeverhältnisse einer Adsorptionswärmepumpe müssen die Ad- und Desorptionsbedingungen festgelegt werden. Der in Kapitel 4.1.5 durchgeführte Wärmepumpenzyklus wurde mit einer minimalen Nutztemperatur  $T_{Nutz} = 60$  °C betrieben. Im folgenden Fall soll die Nutztemperatur  $T_{Nutz} = 50$  °C festgelegt werden. Um diese Temperatur zu erreichen, müssen Desorptionsbedingungen vorliegen, die nach der Methode aus Kapitel 5.1 berechnet werden können. Die Adsorption findet mit bei 25 °C mit Wasserdampf gesättigter Luft statt. Damit ergibt sich bei Zeolith 13X eine freie Energie  $\Delta F_{Des} = 292$  kJ/kg .

Es muß allerdings während der Desorption noch eine zweite Bedingung erfüllt sein: Der Taupunkt der Austrittsluft muß größer als die Nutztemperatur sein. Für diese Bedingung lassen sich ebenfalls nach Kapitel 5.1 Lufteintrittstemperatur und -wassergehalt und damit die freie Energie  $\Delta F_{Des}$  angeben. Unter der Annahme aus Kapitel 4.1.5, daß eine Desorptionstemperatur von 300 °C zur Verfügung steht, ergibt sich für Zeolith ein Wassergehalt von  $x_{ein} = 0,0262$  kg<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/kg<sub>Luft</sub> der Eintrittsluft, was einer freien Energie von  $\Delta F_{Des} = 1973$  kJ/kg entspricht. Diese zweite

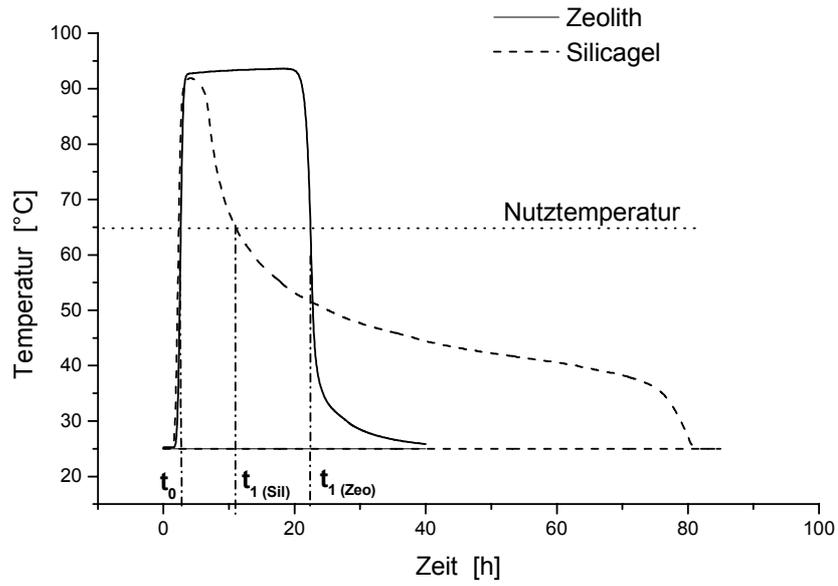


Abbildung 5.16: Abhängigkeit der Nutzwärme  $Q_{Nutz}$  von der Nutztemperatur nach Gleichung 5.37 während der Adsorption

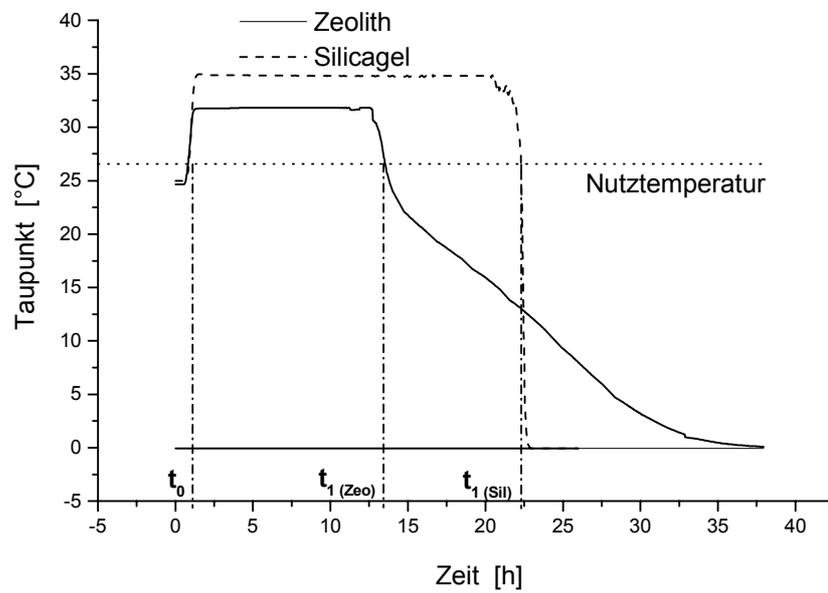


Abbildung 5.17: Abhängigkeit der Nutzwärme  $Q_{Nutz}$  von der Nutztemperatur nach Gleichung 5.37 während der Desorption

Bedingung fordert höhere freie Energien  $\Delta F$  und legt damit die Desorptionsbedingungen fest.

Aus den Betriebsbedingungen lassen sich nun die Wärmemengen und die Verhältnisse aus Gleichung 5.32 bestimmen. Tabelle 5.3 zeigt diese Werte und das berechnete maximale Wärmeverhältnis.

<b>Zeolith Wärmepumpe</b>	
$Q_{Kond} = 682,8 \text{ kJ/kg}$	
$Q_{Bind} = 223,8 \text{ kJ/kg}$	$\implies \eta = 0,328$
$Q_{Sens} = 272,5 \text{ kJ/kg}$	$\implies \zeta = 0,399$
$COP_{max} = 1,58$	

Tabelle 5.1: Berechnung des maximalen Wärmeverhältnisses einer Adsorptionswärmepumpe mit Zeolith

Mit dem experimentell bestimmten Wärmeverhältnis von 1,48 konnten 94% des theoretischen Werts erreicht werden. Neben den Wärmeverlusten im Experiment ist vor allem die nicht ganz ideale Form der Durchbruchskurve während De- und Adsorption (siehe Abbildung 4.3 in Kapitel 4.1) dafür verantwortlich, daß der theoretische Wert nicht erreicht wird. Grund für die nicht ideale Form der Durchbruchskurve sind unvermeidbare kapazitive Effekte, vor allem in der Aufheizphase zu Beginn der Adsorption.

Beim thermochemischen Speicher sind die Betriebsbedingungen durch die Temperaturen des Fernwärmenetzes und das Heizungssystem festgelegt. Die Desorption wird mit einer Temperatur von 130 °C und einem angenommenen Taupunkt (der Umgebungsluft) von 0 °C durchgeführt. Die Nutzttemperatur während der Adsorption liegt bei 65 °C, während der Desorption (für die Luftheizung) bei 30 °C (siehe Tabelle 4.2). Damit ergibt sich eine freie Energie  $\Delta F_{Des} = 1132 \text{ kJ/kg}$ .

Aus diesen Bedingungen lassen sich nun die Wärmemengen und das maximale Wärmeverhältnis bestimmen. Tabelle 5.2 zeigt diese Werte:

<b>Zeolith TCS</b>	
$Q_{Kond} = 575,1 \text{ kJ/kg}$	
$Q_{Bind} = 122,7 \text{ kJ/kg}$	$\implies \eta = 0,213$
$Q_{Sens} = 197,0 \text{ kJ/kg}$	$\implies \zeta = 0,343$
$COP_{max} = 1,64$	

Tabelle 5.2: Berechnung des maximalen Wärmeverhältnisses eines thermochemischen Speichers mit Zeolith

Der thermochemische Speicherprozeß ist in den Abbildungen 5.16 und 5.17 dargestellt. Während der Adsorption können experimentell 96 % der theoretisch maximal bereit stehenden Nutzwärme tatsächlich an das Heizungssystem abgegeben werden. Eine deutliche Verringerung des  $COP_{th}$  wird durch den zeitlichen Verlauf des Austrittstaupunkts während der Desorption verursacht. Abbildung 5.18 zeigt, wie der  $COP_{th}$  mit dem geforderten Nutzttemperaturniveau während der Desorption abnimmt. Bei geforderter Nutzttemperatur  $T_{Nutz} = 30 \text{ °C}$  wird ein Wärmeverhältnis über den gesamten Zyklus von 1,17 erreicht. Das sind 71 % des theoretischen Maximums.

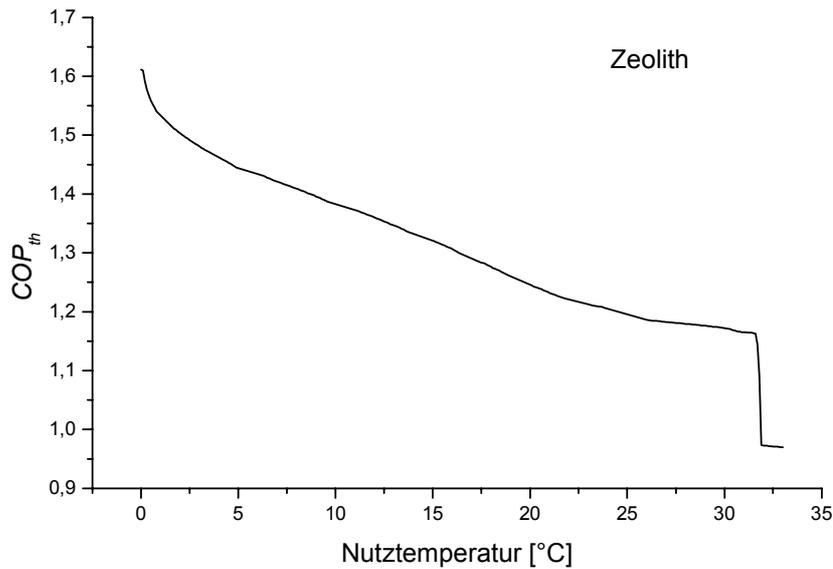


Abbildung 5.18: Abhängigkeit des Wärmeverhältnisses von der Nutztemperatur während der Desorption des TCS

Verluste durch die Wärmeübertragung in und aus dem Speicher sowie Verluste durch Stillstandszeiten zwischen De- und Adsorption müssen für eine Abschätzung des realen  $COP_{th}$  berücksichtigt werden. Experimentell konnten 97 % der von dem Fernwärmenetz bereit gestellten Wärme tatsächlich in den Desorptionsprozess eingebracht werden. Damit muß die aufgebrachte Wärme  $Q_{Aufwand}$  entsprechend erhöht werden. Die Stillstandsverluste zwischen De- und Adsorption betragen 30% der sensiblen Wärme  $Q_{Sens}$ . Damit ergibt sich für den theoretisch erwarteten  $COP_{th}$  des TCS ein Wert von 1,07. Mit dem experimentell ermittelten Wärmeverhältnis von 0,92 konnten damit 86 % des theoretischen Wertes erreicht werden.

### Adsorptionswärmepumpe und thermochemischer Speicher mit Silicagel

Für die Anwendung als Adsorptionswärmepumpe ergibt sich für Silicagel aus der Bedingung, daß während der Desorption ein Taupunkt von 50 °C erreicht werden muß, bei einer Eintrittstemperatur von 300 °C ein Wassergehalt der Luft von  $x_{ein} = 0,0126 \text{ kg}_{H_2O}/\text{kg}_{Luft}$ . Aus diesen Bedingungen lassen sich die Wärmemengen und die Verhältnisse bestimmen. Tabelle 5.3 zeigt die Werte der Wärmemengen und das berechnete maximale Wärmeverhältnis.

Während der Desorption stehen 97 % der maximal möglichen Nutzwärme bei Temperaturen über 50 °C zur Verfügung. Eine Abnahme des Wärmeverhältnisses wird durch den zeitlichen Verlauf der Lufttemperatur während der Adsorption verursacht. Dieser ist ähnlich dem Verlauf

Silicagel Wärmepumpe	
$Q_{Kond} = 901,6 \text{ kJ/kg}$	
$Q_{Bind} = 90,8 \text{ kJ/kg}$	$\implies \eta = 0,101$
$Q_{Sens} = 277,2 \text{ kJ/kg}$	$\implies \zeta = 0,307$
$COP_{max} = 1,71$	

Tabelle 5.3: Berechnung des maximalen Wärmeverhältnisses einer Adsorptionswärmepumpe mit Silicagel

in Abbildung 5.16 für Silicagel. Bei der Berechnung des  $COP_{th}$  in Abhängigkeit des Temperaturhubs beeinflusst der Verlauf der Austrittstemperatur nur  $Q_{Ads} = Q_{Kond} + Q_{Bind}$ , nicht aber  $Q_{Sens}$ . Da  $Q_{Sens}$  auf dem Niveau der Desorptionstemperatur zur Verfügung steht, kann sie vollständig genutzt werden. Dies gilt nur unter der Voraussetzung, daß die Adsorption unmittelbar auf die Desorption folgt.

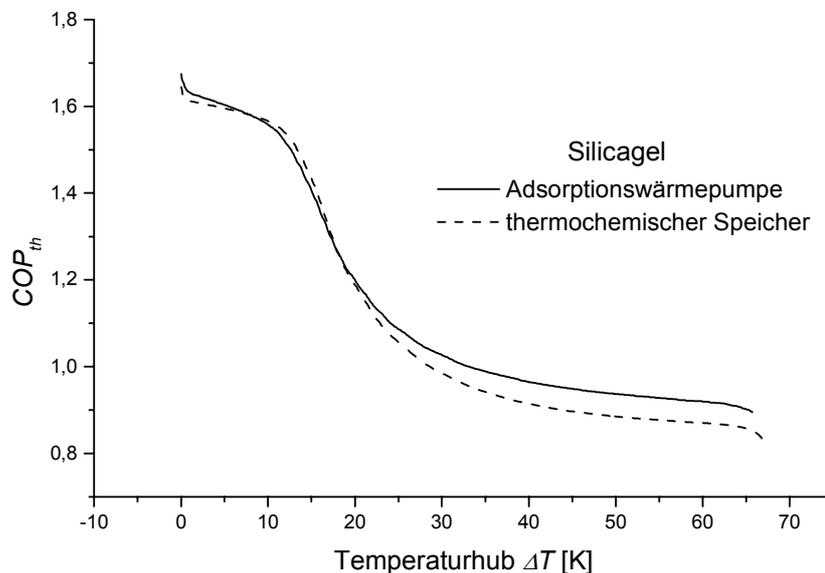


Abbildung 5.19: Abhängigkeit des Wärmeverhältnisses von der Nutztemperatur während der Adsorption

Abbildung 5.19 zeigt wie der  $COP_{th}$  mit steigendem Temperaturhub abnimmt. Bei einem geforderten Temperaturhub von 30 K während der Adsorption liegt der  $COP_{th}$  bei 1,03 und damit deutlich unter dem Wert, der beim Einsatz von Zeolith erreicht werden kann.

Wird der thermochemische Speicher mit Silicagel betrieben, sind, bei gleichen De- und Adsorptionsbedingungen (siehe oben), Werte für die Wärmemengen, die Verhältnisse und den maximalen COP zu erwarten, wie sie in Tabelle 5.4 aufgeführt sind.

Silicagel TCS	
$Q_{Kond} = 884,7 \text{ kJ/kg}$	
$Q_{Bind} = 75,4 \text{ kJ/kg}$	$\implies \eta = 0,085$
$Q_{Sens} = 141,6 \text{ kJ/kg}$	$\implies \zeta = 0,160$
$COP_{max} = 1,80$	

Tabelle 5.4: Berechnung des maximalen Wärmeverhältnisses eines thermochemischen Speichers mit Silicagel

Durch den zeitlichen Verlauf der Austrittstemperatur beim Einsatz von Silicagel während der Adsorption (siehe Abbildung 5.16) wird die Nutzwärme nur über etwa 12% der Dauer der Adsorption auf der geforderten Temperatur von 65 °C bereit gestellt. Die damit verbundene Abnahme des  $COP_{th}$  ist in Abbildung 5.19 dargestellt. Dabei sind die Verluste durch den Wirkungsgrad des Wärmetauschers während der Desorption und die Stillstandsverluste zwischen De- und Adsorption (siehe TCS mit Zeolith) berücksichtigt.

Die Nutzttemperatur von 65 °C entspricht einem Temperaturhub von 40 K. Dabei wird ein  $COP_{th}$  von 0,91 erreicht. Dies sind 51 % des maximalen COPs. Damit liegt das Wärmeverhältnis unter dem für den Einsatz von Zeolith berechneten Wert von 1,17.

Für beide Anwendungen zeigt Silicagel bei der Berechnung des theoretischen Maximums (bei 0 K Temperaturhub) für das Wärmeverhältnis höhere Werte als Zeolith. Nach Berücksichtigung der Temperaturdurchbruchskurven und realistischer Nutzttemperaturen, liegen die Werte allerdings deutlich unter denen für Zeolith. Deshalb wurde in den Versuchsanlagen Zeolith als Adsorbens eingesetzt.

Wie die beiden Beispiele - Adsorptionswärmepumpe und thermochemischer Speicher - zeigen, kann mit der beschriebenen Methode schnell und anwendungsorientiert das geeignete Adsorbens auf der Basis der Adsorptionsgleichgewichte identifiziert werden. Durch den Vergleich mit den experimentell gewonnenen Ergebnissen kann das Verbesserungspotential abgeschätzt werden. Darüber hinaus lassen sich auch die Schwachstellen in der Betriebsführung aufzeigen, z.B. die Desorption beim thermochemischen Speicher mit Zeolith.

## 5.4 Energiespeicherdichte

Die Energiespeicherdichte als Eigenschaft des Adsorbens ist für Speicherprozesse unter energetischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten von größter Wichtigkeit. Allgemein ist die Energiespeicherdichte als die pro Masse oder Volumen Adsorbens gespeicherte Wärme definiert. Da die Wärmemengen in Kapitel 5.3 bereits als Wärme pro Masse Sorbens definiert wurden, können diese Größen verwendet werden. Gespeichert werden kann die Adsorptionswärme  $Q_{Ads}$ , die in Gleichung 5.23 definiert wurde. Theoretisch lassen sich die Energiespeicherdichten aus der differentiellen Adsorptionsenthalpie wie in Abbildung 5.13 gewinnen. Damit folgt:

$$\rho_{Q_m} = Q_{Ads} = Q_{Kond} + Q_{Bind} \quad (5.38)$$

oder auf das Volumen des Adsorbens bezogen

$$\rho_{Q_V} = \frac{(Q_{Kond} + Q_{Bind}) \cdot m_{Sorb}}{V_{Sorb}} = Q_{Ads} \cdot \rho_{Sorb} \quad (5.39)$$

wobei  $\rho_{Q_m}$  die Energiespeicherdichte auf die Masse,  $\rho_{Q_V}$  auf das Volumen bezogen, ist.  $\rho_{Sorb}$  ist die Schüttdichte des Sorbens. Im Folgenden wird nur mehr die volumenbezogenen Speicherdichte  $\rho_{Q_V}$  betrachtet.

Die tatsächlich erreichbare Energiespeicherdichte hängt für eine bestimmte Luftaustrittstemperatur analog zur Nutzwärme in Kapitel 5.3 stark von der Form der Durchbruchkurve ab. Abbildung 5.20 zeigt den Verlauf der Energiespeicherdichte über den Temperaturhub  $\Delta T$  aufgetragen. Dargestellt sind vier der Experimente, die in Kapitel 4.2.4 vorgestellt wurden. Die Kurven der Energiespeicherdichte  $\rho_{Q_V}$  wurden aus experimentellen Daten nach der in Gleichung 5.37 und der Darstellung in Abbildung 5.16 vorgestellten Methode berechnet:

$$\rho_{Q_V} = \frac{c_p \text{Luft}}{V_{Sorb}} \cdot \dot{m}_{\text{Luft}} \cdot \int_{t_0}^{t_1} \Delta T(t) \cdot dt \quad (5.40)$$

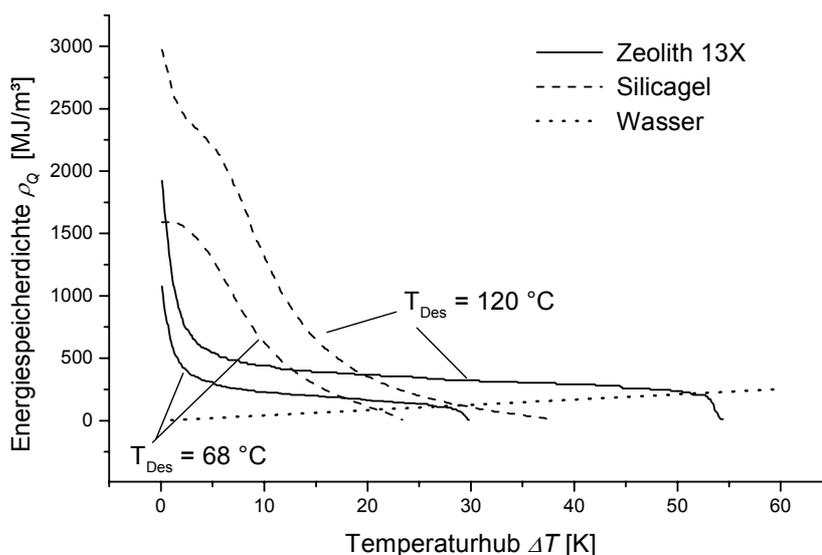


Abbildung 5.20: Vergleich der Energiespeicherdichten von Zeolith und Silicagel in Abhängigkeit des Temperaturhubs

Vergleicht man die in Abbildung 5.20 dargestellten Kurven bietet Silicagel deutlich höhere Speicherdichten im Bereich niedrigerer Temperaturhübe, als Zeolith. Ab einem Temperaturhub von ca. 20 K liegen allerdings die Werte für Zeolith höher. Dabei muß berücksichtigt werden, daß in der praktischen Heizanwendung schon ein Temperaturhub von 20 K kaum für den Betrieb einer Niedertemperaturheizung (einschließlich des Wärmetauschers zum Heizungssystem) ausreicht. Aus diesem Grund wurde in der Anwendung des thermochemischen Speichers in der Grafikerschule Zeolith eingesetzt. Zusätzlich ist in Abbildung 5.20 die Energiespeicherdichte für einen

Warmwasserspeicher gegen den Temperaturhub eingezeichnet. Es ist zu sehen, dass dieser höhere Speicherdichten erreicht, wenn sich der Temperaturhub dem vom Sorptionsspeicher maximal erreichbaren Wert nähert. Im übrigen Bereich weisen die Sorptionsspeicher z.T. deutlich höhere Werte auf.

#### 5.4.1 Vergleich mit experimentellen Ergebnissen

Bei der Betrachtung des Gesamtsystems TCS konnte die Energiespeicherdichte experimentell bestimmt werden. Diese wird nun mit dem theoretischen Wert verglichen. Bei dem eingesetzten Zeolith 13X lassen sich mit der zur Verfügung stehenden Desorptionstemperatur von 130 °C und einem Umgebungstaupunkt von 0 °C (wie in Tabelle 5.2 gezeigt) eine Bindungswärme  $Q_{Bind} = 123 \text{ kJ/kg}$  (bzw. auf das Volumen bezogen  $98 \text{ MJ/m}^3$ ) und eine Kondensationswärme von  $Q_{Kond} = 575 \text{ kJ/kg}$  (bzw.  $460 \text{ MJ/m}^3$ ) im Adsorbens speichern. Dies führt zu einer maximal erreichbaren Energiedichte im Speicher von  $\rho_{Q_V} = 558 \text{ MJ/m}^3$ . Maximale Energiespeicherdichte bedeutet, wie in Kapitel 5.3.1, die vollständige Nutzbarkeit der Adsorptionswärme. Dies ist bei einer geforderten Nutztemperatur von 65 °C nicht der Fall. Durch den nicht idealen Verlauf der Durchbruchkurve (siehe Abbildung 5.16) wird der Wert auf  $\rho_{Q_V} = 491 \text{ MJ/m}^3$  verringert,

Wird der thermochemische Speicher unmittelbar nach einer Desorption im Adsorptionsmodus betrieben, läßt sich darüber hinaus auch die sensible Erwärmung der Zeolithschüttung im angeschlossenen Heizungssystem nutzen. Die spezifische Wärmekapazität von Zeolith 13X liegt zwischen  $0,8 \text{ kJ/kg K}$  und  $2,14 \text{ kJ/kg K}$  je nach Wasserbeladung. Nach der Desorption wird im thermochemischen Speicher eine Restbeladung von ca. 9 % erreicht, was einer spezifischen Wärmekapazität von  $1,18 \text{ kJ/kg K}$  entspricht. Die nutzbare Temperaturdifferenz des Speichermaterials liegt bei den zur Verfügung stehenden Desorptionstemperaturen bei ca. 65 K. Damit ließe sich die theoretisch maximal erreichbare Energiespeicherdichte um  $\rho_{Q_{Sens}} = 61,4 \text{ MJ/m}^3$  auf  $\rho_{Q_V} = 552,3 \text{ MJ/m}^3$  erhöhen. Die Nutzung der sensiblen Erwärmung des Speichermaterials trägt ca. 12 % zum gesamten Energieumsatz bei.

In Kapitel 4.2.5 wurde experimentell eine Energiespeicherdichte von  $\rho_{Q_V} = 446,4 \pm 46,8 \text{ MJ/m}^3$  ermittelt. Es konnten somit im praktischen Betrieb ca. 81 % der theoretisch maximal erreichbaren Energiespeicherdichte realisiert werden.

Für den Einsatz von Silicagel würde sich nach Tabelle 5.4 eine maximale Energiespeicherdichte von  $\rho_{Q_V} = 768 \text{ MJ/m}^3$  ergeben. Da der Verlauf der Durchbruchkurve während der Adsorption äußerst ungünstig ist, reduziert sich die Energiedichte des Speichers auf  $\rho_{Q_V} = 212 \text{ MJ/m}^3$ . Sie liegt damit deutlich unter dem Wert für Zeolith. Damit eignet sich Silicagel nicht für den Einsatz in einem thermochemischen Speicher unter den gegebenen Randbedingungen.

## Kapitel 6

# Experimentelle Untersuchungen zur Stabilität fester Adsorbentien

Adsorbentien verändern im technischen Betrieb ihre Adsorptionseigenschaften mit der Anzahl der durchlaufenen De- und Adsorptionszyklen. Die Anzahl der Zyklen pro Jahr kann je nach Anwendung von 50 Zyklen für den thermochemischen Speicher bis zu 150 für Adsorptionswärmepumpe reichen. Die erwarteten Veränderungen betreffen in erster Linie die Adsorptionsgleichgewichte. Bei den meisten Adsorbentien ist eine Abnahme der Maximalbeladung zu verzeichnen. Wie stark sich die Gleichgewichtsbeladung gegenüber dem unbenutzten Adsorbens verändert, hängt außer von der Zyklenzahl von den De- und Adsorptionsbedingungen, d.h. Temperatur und Feuchtigkeit, und von der chemischen Zusammensetzung des Trägergases ab. Die Abhängigkeit der Stabilität von Temperatur und Feuchtigkeit wird als hydrothermale, die Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Luft als chemische Stabilität bezeichnet.

Die Stabilität von Silicagel ist bereits detailliert untersucht worden [84]. Da Silicagel meist mit deutlich geringeren Desorptionstemperaturen konfrontiert wird als Zeolith, ist auch seine hydrothermale Stabilität nicht in diesem Maße gefährdet. Aufgrund der Tatsache das die meisten der in Kapitel 4 beschriebenen Adsorptionssysteme mit Zeolith betrieben werden, wurden verschiedene Zeolithe im Rahmen dieser Arbeit experimentell auf ihre Stabilität untersucht.

### 6.1 Stabilität von Kieselgel

Es ist bekannt, daß mit der Zyklenzahl die Gleichgewichtsbeladung und die Adsorptionsschwindigkeit von Silicagel abnimmt. Die Ursache dafür ist eine irreversible Veränderung der chemischen Zusammensetzung der inneren Oberfläche des Adsorbens, die zu einer Abnahme der spezifischen Oberfläche und damit zu einer Verminderung der Gleichgewichtsbeladung führt [85], [86], [31].

Dengler hat die Stabilität von Silicagel (Trockenperlen N) ausführlich untersucht [84]. Es wurde dabei gezeigt, daß die Gleichgewichtsbeladung innerhalb der ersten 25 Zyklen stark abnimmt. Es wurde um so mehr Beladungskapazität verloren, je höher die Desorptionstemperatur lag. Die Laboruntersuchungen wurden um die Untersuchung gealterter Adsorbentien aus industriellen Prozessen erweitert. Silicagel zeigte nach 1300 Zyklen mit einer Desorptionstemperatur

von 130 °C eine Abnahme der Gleichgewichtsbeladung von ca. 7 %. Dabei wurde die Ausgangsbeladung des neuen Materials nach 25 Zyklen zugrunde gelegt. Neben der Veränderung der Adsorptionsgleichgewichte wurden auch spezifische Oberfläche und die Porenverteilung untersucht. Der Verlauf der Abnahme der spezifischen Oberfläche war annähernd gleich dem der Beladungsabnahme. Die Porenverteilung änderte sich nur unwesentlich.

Nach Dengler [84] nahm das Trockengewicht von Silicagel (gemessen bei einer Temperatur von 150 °C und einem Druck von  $10^{-5}$  hPa) nach 500 Adsorptions-Desorptionszyklen bei einer Desorptionstemperatur von 150 °C um 1,3 % zu, während die Zunahme bei 185 °C Desorptionstemperatur 5,7 % betrug. Erhitzt man Silicagel auf 850 °C, so werden alle OH-Bindungen zerstört. Das Adsorbens ist dann völlig wasserfrei und hat seine Adsorptionsfähigkeit verloren [87]. Da bei 850 °C die Trockengewichte von gealtertem und frischem Silicagel wieder nahezu übereinstimmen, kann man davon ausgehen, daß die Zunahme des Trockengewichts bei der Alterung auf einer irreversiblen Anlagerung von Wassermolekülen an das Adsorbens beruht [84]. Durch die chemische Veränderung der Oberfläche wird auch die Adsorptionseenthalpie beeinflusst. Es zeigt sich, daß diese vor allem im Bereich geringer Beladungen merklich abnimmt. Dies weist auf eine Belegung der aktivsten Stellen des Adsorbens durch den Einbau von Wassermolekülen in die Gelstruktur hin. Für das Adsorbens Silicagel tragen nur die Anzahl der Ad- und Desorptionszyklen und die verwendeten Desorptionstemperaturen zur Alterung bei, nicht jedoch der Wasserdampfpartialdruck [84].

## 6.2 Stabilität von Zeolith

Die Stabilität verschiedener Zeolithproben bezüglich hydrothormaler und chemischer Belastung wurde experimentell untersucht. Die Untersuchungen wurden an zwei Versuchsanlagen durchgeführt. In der für die Überprüfung der Zyklenfestigkeit konstruierten und aufgebauten Versuchsanlage IV wurden die Proben unter definierten Bedingungen gealtert. In der bereits in Kapitel 3.1 beschriebenen Versuchsanlage I für Trägergassysteme wurden Veränderungen der Beladungskapazität und des Temperaturhubs untersucht. Diese Untersuchungen wurde jeweils nach einer bestimmten Zahl durchlaufener Zyklen durchgeführt.

### 6.2.1 Versuchsaufbau und -durchführung

Die Versuchsanlage IV wurde mit dem Ziel gebaut, mit verschiedenen Zeolithen unter definierten Bedingungen gleichzeitig eine große Zahl von Sorptionszyklen zu fahren. Vorgaben für die Konzeption der Anlage waren:

1. Die De- und Adsorptionen sollen unter Anwendungsbedingungen ablaufen. Untersuchte Anwendungen waren in einem Fall die Adsorptionswärmepumpe (siehe Kapitel 4) bzgl. der hydrothormalen und im anderen Fall eine PKW-Innenraumheizung und Lufttrocknung bzgl. der chemischen Stabilität.
2. Die Anlage muß vollautomatisch im Dauerbetrieb laufen.
3. Die Zeolithproben müssen, ohne geöffnet zu werden, von der einen in die andere Anlage überführt werden können, um eventuelle Veränderungen der Adsorptionseigenschaften feststellen zu können.

Die Anlage läßt sich in zwei Bereiche unterteilen: Die Luftkonditionierung und die Sorptionskolonne mit den Probenpatronen. Abbildung 6.1 zeigt den schematischen Aufbau.

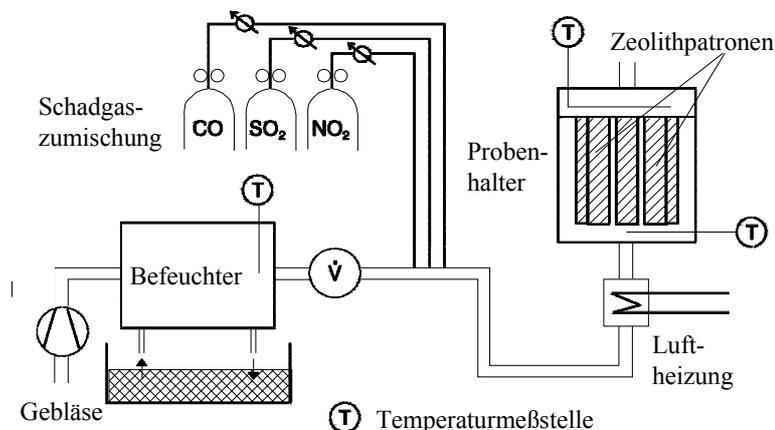


Abbildung 6.1: Aufbau der Versuchsanlage IV zur Zeolithhalterung

Umgebungsluft wird in einem Befeuchter auf den gewünschten Taupunkt zwischen 15 °C und 40 °C gebracht. Dieser wird mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,5$  K und einer Konstanz von  $\pm 0,2$  K bereitgestellt. Nach dem Befeuchter werden der Luftvolumenstrom, Druck und Temperatur gemessen. Der Luftvolumenstrom durch die Zeolithproben beträgt zwischen 19 und 22 m<sup>3</sup>/h. Für den Fall der Schadgasexposition werden dem Luftstrom verschiedene Gase zugemischt. Die Beimischung der Schadstoffe bleibt über den Zyklus konstant auf den festgelegten Werten. Die geforderten Schadstoffkonzentrationen waren z.T. so niedrig (im Bereich von 10<sup>-6</sup>m<sup>3</sup>/h), daß die Gase mit synthetischer Luft bzw. mit Stickstoff verdünnt werden mußten. Über Feinstregulierventile lassen sich die so erreichten Volumenströme zuverlässig regeln.

Die Anlage ist für die gleichzeitige Messung von acht Adsorbensproben konzipiert. Die äußere Sorptionskolonne, sowie die acht Probenpatronen sind aus Edelstahl gefertigt. Die Patronen werden in die Sorptionskolonne eingesetzt und sowohl bei der De- als auch bei der Adsorption von unten nach oben durchströmt. Es besteht keine Möglichkeit dass Stoffe von einer Patrone in eine andere gelangen.

Die verschiedenen Zeolithschüttungen verursachen aufgrund unterschiedlicher Pelletgrößenverteilung einen unterschiedlichen Druckverlust. Um bei den acht Patronen denselben Druckverlust und damit gleiche Durchströmungsverhältnisse zu erhalten, wurde die Füllhöhe der jeweiligen Zeolithprobe individuell eingestellt. Die Füllmenge beträgt 180 – 260 g Zeolith je Patrone. Von einem zur Verfügung stehenden Luftstrom von ca. 20 m<sup>3</sup>/h strömen jeweils 2,5 m<sup>3</sup>/h, mit einer Leerrohrgeschwindigkeit von 0,36 m/s, durch jede Patrone. Für die Aufbewahrung außerhalb der Anlage werden die Patronen oben und unten mit Deckeln verschlossen.

Auf die Sorptionskolonne wird ein abnehmbarer Deckel aufgesetzt. Durch den Deckel sind acht Thermoelemente geführt und über jeder Patrone positioniert. Zur aktiven Kühlung der gesamten Kolonne nach der Desorption, ist eine 25 m lange Kühlschlange um die Sorptionskolonne gewickelt. Durch schnelles Abkühlen der Patronen mit der Wasserkühlung läßt sich die Zyklusdauer verringern. Details zur Meßdatenerfassung der Versuchsanlage IV sind im Anhang angegeben.

### 6.2.2 Untersuchte Zeolithe

Für die Untersuchungen bezüglich hydrothermaler Stabilität oder Stabilität gegenüber Schadgasexposition konnten in der Versuchsanlage maximal acht verschiedenen Zeolithe eingesetzt werden.

In der ersten Versuchsreihe zur hydrothermalen Stabilität wurden sieben verschiedene Proben untersucht. Eine Probe wurde doppelt vermessen, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu überprüfen. Die sieben Zeolithproben waren vom Typ A und X. Darüber hinaus wurden auch Zeolithe untersucht, bei denen die Na-Ionen durch Kalium-, Calcium- und Magnesium-Ionen ausgetauscht worden waren (siehe Kapitel 1.2). Da für die Stabilität auch der Herstellungsprozeß und die verwandten Bindemittel eine Rolle spielen können, wurden die gleichen Zeolithmodifikationen von verschiedenen Herstellern beschafft. Die eingesetzten Zeolithe waren nach Tabelle 1.6 : Na-X I, Mg-A I, Mg-A II, Ca-A I, Ca-A II, K-A I und K-A II.

In der zweiten Versuchsreihe zur Stabilität verschiedener Zeolithproben bei Schadgasexposition wurden acht verschiedene Proben getestet. Zwei davon waren allerdings mechanisch instabil. Eine Bestimmung der Gleichgewichtsbeladung war unmöglich, da die beiden Proben teilweise zu Pulver zerfielen und Sorbensmasse während der Sorptionsprozesse aus den Patronen geblasen wurde. Die verbleibenden sechs Proben waren (nach Tabelle 1.6): Na-X I, Na-X II, Mg-X, Na-A, Ca-A I und K-A I.

### 6.2.3 Veränderung des Adsorbens bei hydrothermaler Belastung

Temperatur und Feuchtigkeit der Eintrittsluft während De- und Adsorption sind ausschlaggebend für den Alterungsprozeß des Adsorbens. Besonders hohe Desorptionstemperaturen können für das Material gefährlich sein. Wolf et al. [88] haben Untersuchungen an durch Ionenaustausch modifiziertem A-Zeolith durchgeführt. Dabei wurden Temperaturen bis 700 °C eingesetzt. Es wurde festgestellt, daß bei diesen Temperaturen eine geringe Wassereinwirkung schon zu deutlichen Zerstörungen der Kristallstruktur führen kann. Bei Piguzova [89] wurden 4A, 5A und 13X Zeolith bei noch höheren Temperaturen bis zu 1000 °C gealtert. Sie stellte fest, daß die Typen 5A und 13X über eine größere Stabilität verfügen. Ruthven berichtet über drastische Veränderungen einiger Zeolithproben bei Desorptionstemperaturen von 260 °C [19]. Wyart und Sabatier [90] beobachteten, daß der Wasserdampf bei Desorptionstemperaturen von 300 °C die Kristallstruktur des Zeolith zerstören kann. Genau diese Bedingungen - hohe Temperaturen und gleichzeitig hohe Feuchtigkeiten - sind in manchen Anwendungen (siehe Kapitel 4) unumgänglich.

Bei der Untersuchung zur hydrothermalen Stabilität wurden De- und Adsorptionen kontinuierlich aufeinanderfolgend durchgeführt. Bei der Desorption wurden die Probepatronen mit einer Lufttemperatur von 300 °C und einem Taupunkt von 30 °C desorbiert. Abbildung 6.2 zeigt Ein- und Austrittstemperatur, sowie den Ein- und Austrittstaupunkt für De- und Adsorption.

Zwei Grenztemperaturen wurden festgelegt um den Prozeß zu regeln. Sie sind im linken Diagramm von Abbildung 6.2 gestrichelt eingezeichnet. Mit der Desorption beginnend wird auf Adsorption umgeschaltet, wenn auch die letzte Probenpatrone eine Austrittstemperatur von 250 °C erreicht hat. Bei den anderen Proben ist bis dahin die Austrittstemperatur weiter angestiegen. Sie liegt maximal für eine Dauer von ca. 20 Minuten ca. 10 K über der Grenztemperatur

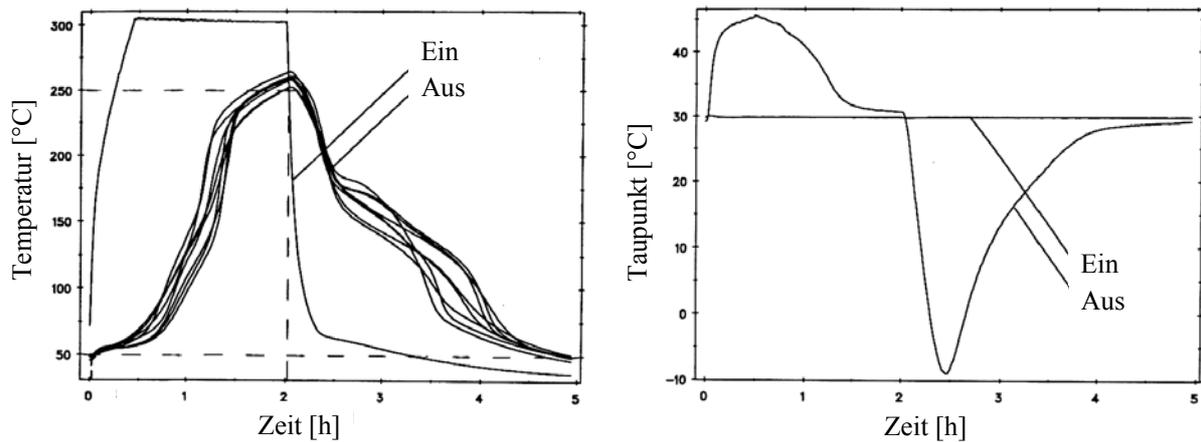


Abbildung 6.2: Temperaturen und Taupunkt bei der Versuchsreihe zur hydrothermalen Stabilität

(siehe Abbildung 6.2). Allerdings ist bei so hohen Austrittstemperaturen die Desorption praktisch beendet und das Adsorbens ist vollständig getrocknet. Es ist davon auszugehen, dass keine Veränderung des Adsorbens auftritt, wenn das Adsorbens mit der Eintrittsluft im Gleichgewicht ist und keine Sorptionsvorgänge mehr stattfinden.

Wenn die letzte Patrone die Grenztemperatur von  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  erreicht hat, wird die Sorptionskolonne aktiv gekühlt um den Adsorptionsvorgang möglichst schnell einzuleiten. Bei der Adsorption tritt die Luft mit  $33\text{ }^{\circ}\text{C}$  ein. Es wird wieder auf Desorption umgeschaltet, wenn die Austrittstemperatur über der letzten Patrone unter  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  fällt. Der Austrittstaupunkt wurde zusätzlich mit einem Taupunktspiegel über dem Probenhalter gemessen. Sein Verlauf ist in Abbildung 6.2 dargestellt. Der Eintrittstaupunkt wird konstant auf  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gehalten. Bei der Desorption werden die verschiedenen Zeolithe auf eine Restbeladung von ca. 2-4 % getrocknet. Durch die Adsorption werden sie auf 80 bis 90 % ihrer Maximalbeladung befeuchtet.

In der Versuchsanlage I zur Vermessung der Gleichgewichte in offenen Systemen wurde die Maximalbeladung und der maximale Temperaturhub zwischen Ein- und Austrittstemperatur der gealterten Zeolithe untersucht. Abbildung 6.3 zeigt die Veränderung der maximalen Beladung über 400 Zyklen.

Die verschiedenen Zeolithproben zeigen höchst unterschiedliche Ergebnisse. Während die meisten Proben eine moderate Beladungsabnahme aufweisen, ist diese bei anderen viel deutlicher. Die Probe Mg-A II verliert in den 400 Zyklen über 50 % ihrer anfänglichen Beladungskapazität, bei Probe K-A I sind dies über 25 %. Die restlichen Proben liegen bei ca. 10 bis 15 % Abnahme ihrer Beladungskapazität. Alle Proben weisen in den ersten 100 Zyklen die stärkste Abnahme auf. Die Maximalbeladung der Probe Na-X liegt absolut gesehen über die gesamte Versuchsreihe über den Werten der anderen Proben. Nach 400 Zyklen beträgt sie immer noch 26,6 %. Es konnte keine Abhängigkeit der Stabilität vom Zeolithtyp oder den Austausch-Ionen festgestellt werden. Gleiche Zeolithtypen verschiedener Hersteller weichen in ihrer Stabilität deutlich von einander ab. Tabelle 6.1 zeigt die gemessenen Beladungswerte der einzelnen Proben. Der relative Fehler bei der Beladungsbestimmung lag bei  $\pm 0,2\text{ }%$ .

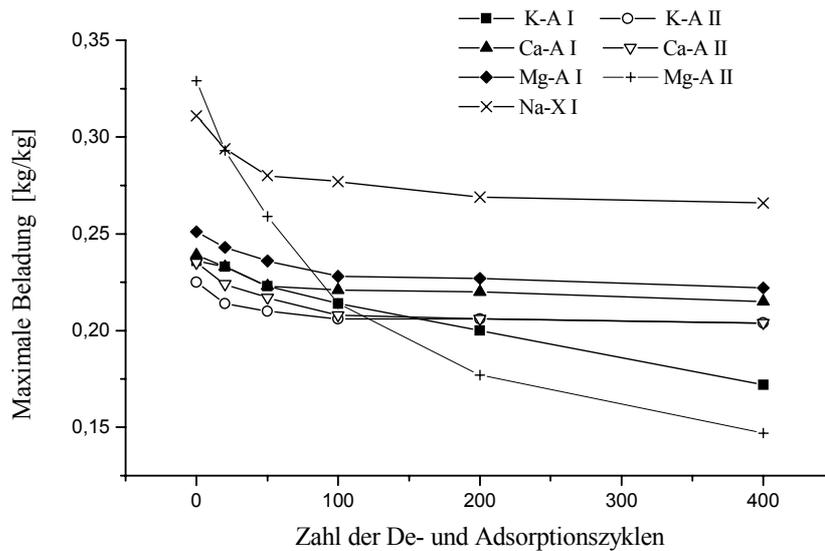


Abbildung 6.3: Veränderung der Maximalbeladung der Zeolithproben über 400 Zyklen

Beladungskapazität in % (bezüglich Trockengewicht)						
Probe	Neu	20 Zyk.	50 Zyk.	100 Zyk.	200 Zyk.	400 Zyk.
K-A I	23,6	23,3	22,3	21,4	20,0	17,2
K-A II	22,5	21,4	21,0	20,6	20,6	20,4
Ca-A I	23,9	23,3	22,3	22,1	22,0	21,5
Ca-A II	23,5	22,4	21,7	20,8	20,6	20,4
Mg-A I	25,1	24,3	23,6	22,8	22,7	22,2
Mg-A II	32,9	29,3	25,9	21,4	17,7	14,7
Na-X I	31,1	29,4	28,0	27,7	26,9	26,6

Tabelle 6.1: Änderung der Beladungskapazität der Zeolithproben über 400 Zyklen

Die Überprüfung des Temperaturhubs bei der Adsorption mit den gealterten Proben ergab keine Veränderung. Alle Proben blieben bezüglich des Temperaturhubs zwischen Ein- und Austrittstemperatur stabil. Als Beispiel zeigt Abbildung 6.4 die Adsorption der Probe Mg-A II, mit der größten Beladungsabnahme. Die Adsorption wurde im Anschluß an eine Desorption mit Stickstoff bei 300 °C mit einer Eintrittstemperatur von 22 °C und einem Taupunkt von 20 °C gefahren. Es ist zu erkennen, daß die maximale Austrittstemperatur von ca. 85 °C über die 400 Zyklen praktisch immer erreicht wird. Lediglich die Zeit, über die hohe Temperaturen gehalten werden können nimmt proportional zur Beladung mit steigender Zyklenzahl ab.

Um die Veränderungen in der Struktur des Adsorbens zu analysieren, wurden die Proben mit Röntgenkleinwinkel-Streuung [91] untersucht. Mit Hilfe dieser Methode können die Porengrößenverteilung und die innere Oberfläche des untersuchten Materials bestimmt werden. Die Experimente zeigten, daß sich die Verteilung der Porengrößen bei instabilen Materialien (wie z.B. Probe Mg-A II) zu größeren Porenradien hin verschiebt [92]. Dies wäre bei Zeolithen äquivalent

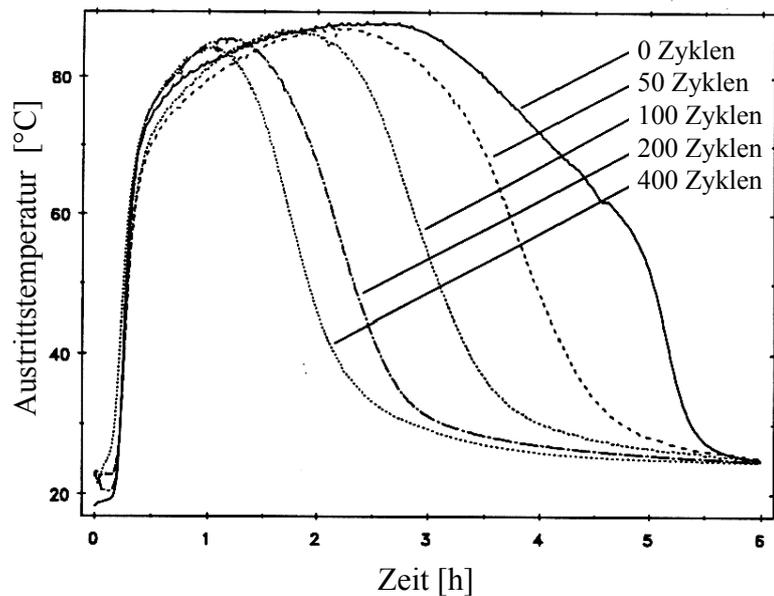


Abbildung 6.4: Austrittstemperatur der Probe Mg-A II über 400 Zyklen

mit einer Abnahme der Zahl der vorhandenen  $\beta$ -Käfige. D.h. die Kristallstruktur der Zeolithe bricht auf. Gleichzeitig wurde eine Abnahme der inneren Oberfläche festgestellt, was mit der beobachteten Abnahme der Gleichgewichtsbeladung übereinstimmt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß bei allen untersuchten Zeolithen eine Abnahme der Beladungskapazität zu verzeichnen war. Es konnten auch die bei Wolf [88] mit dem Debye-Scherrer-Verfahren beobachteten Strukturveränderungen nachvollzogen werden. Allerdings konnte kein Zusammenhang zwischen Zeolithtypen (A oder X) und ihrer hydrothermalen Stabilität gefunden werden. Ebenso wenig war die Modifikation durch Ionenaustausch (Na, K, Ca oder Mg) ausschlaggebend für die Stabilität. Zum Teil unterschieden sich gleiche Typen mit gleichen Kationen verschiedener Hersteller deutlich. Dies macht Vorhersagen bezüglich der hydrothermalen Stabilität eines bestimmten Materials schwierig und unsicher. Auf diesem Gebiet ist eine experimentelle Untersuchung unter Anwendungsbedingungen (falls sie hohe Temperaturen und Feuchten gleichzeitig beinhalten) die verlässlichste Methode die Stabilität zu überprüfen.

#### 6.2.4 Veränderung des Adsorbens bei Schadgasexposition

Die Auswirkungen der chemische Zusammensetzung des Trägergasstroms auf die Adsorbenschüttung wurde ebenfalls untersucht. Nachdem die Adsorbentien einer bestimmten Schadstoffkonzentration über eine große Zahl von Sorptionszyklen ausgesetzt waren, sollten sie in ihren Sorptionseigenschaften keine signifikanten Veränderungen aufweisen. Als Schadgase wurden in dieser Versuchsreihe Kohlenmonoxid CO, Stickstoffdioxid NO<sub>2</sub> und Schwefeldioxid SO<sub>2</sub> eingesetzt. Als Gaskonzentrationen wurden die Werte der Smog-Vorwarnstufe für München gewählt:

Diese Gase sind relevant für jede Anwendung in Fahrzeugen, wie Innenraumtrocknung, Heizung oder Klimatisierung. Darüber hinaus sollte jedes offene Adsorptionssystem in stark verkehrsbe-

CO	30,00 mg/m <sup>3</sup> <sub>Luft</sub>
NO <sub>2</sub>	0,60 mg/m <sup>3</sup> <sub>Luft</sub>
SO <sub>2</sub>	0,60 mg/m <sup>3</sup> <sub>Luft</sub>

lasteten Gebieten die vorgegebenen Bedingungen ohne Schaden überstehen können.

Nach der Literatur scheint Schwefeldioxid von den ausgewählten Schadgasen die Adsorbentien am meisten zu gefährden: Veränderungen in der Zeolithstruktur wurden von Bülow [93] in seinen Untersuchungen zur Entschwefelung von Gasen beobachtet. Kast [2] beschreibt die Adsorption von SO<sub>2</sub> als Adsorptionskatalyse, wobei Schwefeldioxid zusammen mit Wasserdampf an Zeolithen Schwefelsäure H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bildet. Eine Desorption ist im allgemeinen nicht möglich. Dazu müssen bestimmte, säurefeste Zeolithe eingesetzt werden, deren Na-Ionen z.B. mit Zn-Ionen ausgetauscht sind [93].

Die Versuche wurden so durchgeführt, dass realistische De- und Adsorptionen gefahren wurden ohne die Zeolithe durch hydrothermale Belastung stark zu schädigen. Dazu wurde die Eintrittstemperatur und vor allem die Eintrittsfeuchte bei der Desorption gegenüber den Versuchen in Kapitel 6.2.3 gesenkt. Eine vollständige Entkoppelung der beiden Effekte - hydrothermale Belastung und Schadgasexposition - lässt sich nicht realisieren, wenn die Versuche unter Anwendungsbedingungen durchgeführt werden sollen.

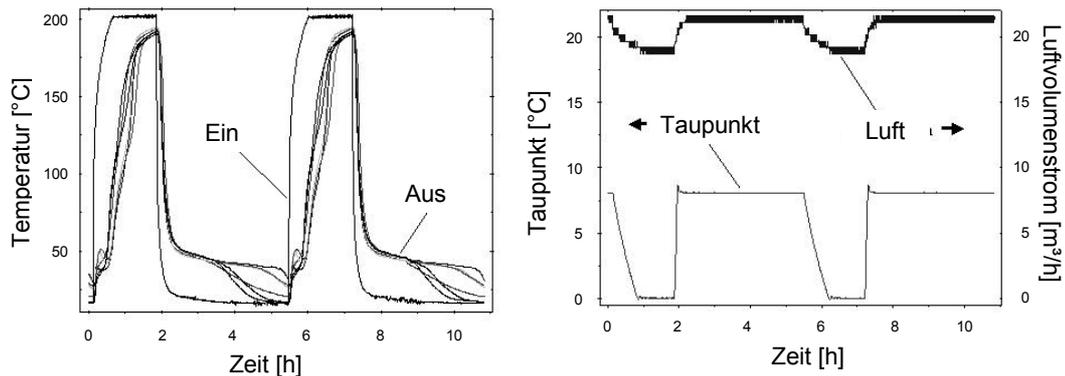


Abbildung 6.5: Temperaturen, Taupunkte und Luftvolumenstrom bei der Versuchsreihe zur chemischen Stabilität

In der beschriebenen Versuchsanlage IV (siehe Abbildung 6.1) wurden die angegebenen Schadgasmengen zugemischt. Die Desorptionsbedingungen lagen bei einer Temperatur von 200 °C und einem Eintrittstaupunkt von 0 °C. Die Adsorption fand bei einer Eintrittstemperatur von 20 °C und einem Taupunkt von 8 °C statt. Die Abbildung 6.5 zeigt über zwei Zyklen die Ein- und Austrittstemperatur, sowie den Eintrittstaupunkt und den Luftvolumenstrom.

Die Zeolithproben wurden den Schadgasen über 1000 De- und Adsorptionen ausgesetzt. Die maximale Beladungskapazität wurde im Neuzustand und dann nach 20, 100, 500 und 1000 Zyklen bestimmt. Die Stabilität der Zeolithproben wurde anhand der Veränderung der maximalen Beladungskapazität überprüft. Abbildung 6.6 zeigt die Maximalbeladung über 1000 Zyklen. Drei Zeolithe sind im Vergleich relativ stabil: Die Proben Na-X I, Na-A und Na-X II. Wobei die Probe Na-X I nach 1000 Zyklen die größte Beladungskapazität aufweist.

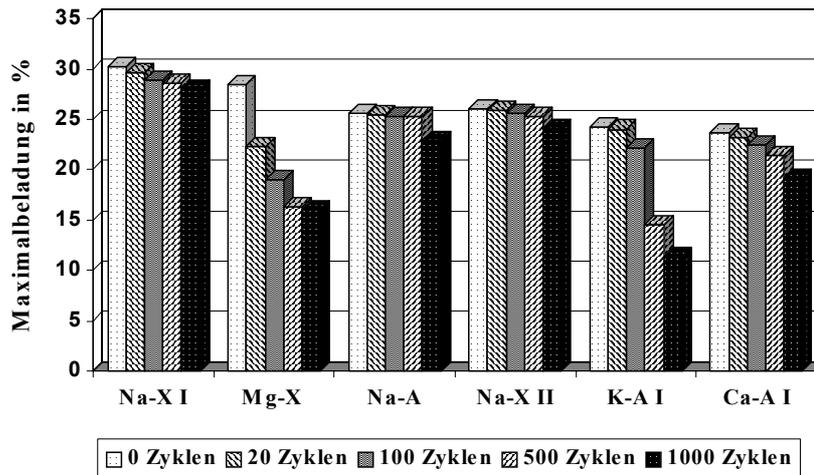


Abbildung 6.6: Veränderung der Maximalbelastung der Zeolithproben über 1000 Zyklen

Bei der Bestimmung der maximalen Beladungskapazitäten wurde ein zweiter Effekt beobachtet: Alle Proben verzeichneten bei der Bestimmung des Trockengewichts eine Massenzunahme. Diese Zunahme des Trockengewichts war nicht direkt mit der Veränderung der Gleichgewichtsbeladung gekoppelt. Nach 1000 Zyklen zeigten alle Adsorbentien eine relative Zunahme in der Trockenmasse von ca. 3 %. Die Zunahme folgte fast linear der Zyklenzahl und damit der Menge an Schadgasen, die durch die Proben geblasen worden waren.

In einer zweiten Testreihe wurden die gealterten Proben über 100 Zyklen einer 10fach höheren Schadgaskonzentration ausgesetzt. Die Konzentrationen lagen jetzt bei  $300 \text{ mg/m}^3_{\text{Luft}}$  für CO, bei  $6,0 \text{ mg/m}^3_{\text{Luft}}$  für SO<sub>2</sub> und bei  $6,0 \text{ mg/m}^3_{\text{Luft}}$  für NO<sub>2</sub>. Das Trockengewicht der Proben wurde nach 25, 50, 75 und 100 Zyklen bestimmt. Abbildung 6.7 zeigt die Zunahme des Trockengewichts aufgetragen gegen die durch die Proben geblasene Schadgasmenge über beide Testreihen. Die erste Testsequenz mit einfacher Schadgaskonzentration über 1000 Zyklen reicht bis zu einer Schadgasmenge von ca.  $3 \text{ m}^3$ , die zweite Testsequenz mit 10facher Konzentration über 100 Zyklen bis zu einer Gasmenge von etwas über  $6 \text{ m}^3$ . Es sind nur die Proben gezeigt, die über eine hinreichende Stabilität nach der ersten Versuchreihe verfügten. Abbildung 6.7 zeigt einen nahezu linearen Anstieg über beide Testreihen hinweg. Dies bedeutet, daß die Massenzunahme der Proben nur von der Schadgasmenge, nicht aber von den durchlaufenen Sorptionszyklen abhängt. Es liegt der Schluß nahe, daß ein Teil der Schadgase irreversibel in den Adsorbentien angelagert wird.

Im Neuzustand und vor und nach der zweiten Reihe von Alterungsversuchen wurden ausgewählte Proben mit dem Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) untersucht. Einzelne Zeolith-Pellets wurden einer Röntgenmikroanalyse unterzogen, um lokale chemische Zusammensetzungen festzustellen. Bei der ersten Untersuchung konnte mit der Apparatur bei der Analyse Natrium als leichtestes Element noch identifiziert werden. Bei der zweiten Untersuchung war mit verbesserter Empfindlichkeit auch Sauerstoff noch zu erkennen. Allerdings sind die Konzentrationen dieser gerade noch detektierbaren Elemente nicht mehr quantitativ zu bestimmen.

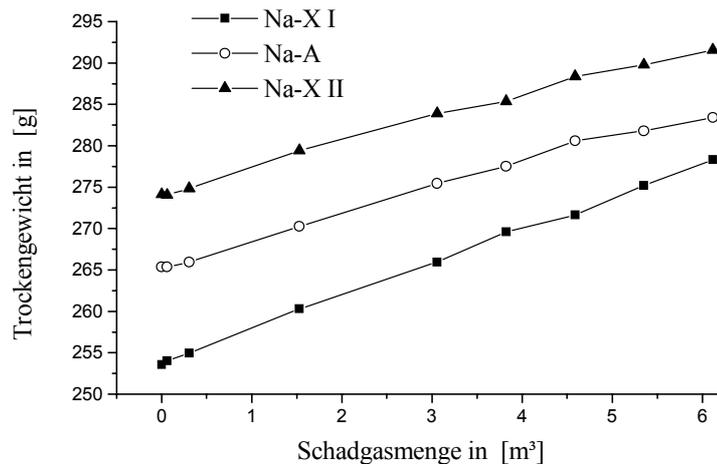


Abbildung 6.7: Zunahme des Trockengewichts in Abhängigkeit der Schadgasmenge

Es wurde die äußere Oberfläche und, nachdem die kugelförmigen Pellets mit einem Skalpell geteilt worden waren, die innere Bruchfläche analysiert. Somit konnten Inhomogenitäten innerhalb einer Kugel festgestellt werden. Im Rahmen der ersten REM-Untersuchung wurden neue und über 1000 Zyklen bei einfacher Schadgaskonzentration gealterte Pellets der Probe Na-X I betrachtet. Nicht gealterte Pellets zeigten bei der Analyse die erwartete Zusammensetzung für Zeolith vom Typ 13X. Bei der Untersuchung des gealterten Materials ergab die Analyse der äußeren Oberfläche das für den Zeolith Typ erwartete Verhältnis zwischen Aluminium und Silicium. Natrium konnte nur qualitativ identifiziert werden. Das Pellet wurde aufgebrochen. Die innere Bruchfläche zeigt zwei verschiedene Strukturen (siehe Abbildung 6.8).

Die Analyse der rauhen Oberfläche auf der rechten unteren Seite der Abbildung 6.8 ergab das gleiche Al/Si-Verhältnis wie an der äußeren Oberfläche, allerdings mit einem erkennbaren Schwefelanteil. Die Analyse der Struktur, die in der Abbildung links oben zu sehen ist, zeigt einen extrem hohen Schwefelanteil. Daneben konnte nur noch Natrium eindeutig nachgewiesen werden. Silizium und Aluminium sind praktisch vollständig verdrängt.

Nach der Alterung der Probe über weitere 100 Zyklen bei 10facher Schadgaskonzentration, wurde Probe Na-X I erneut untersucht. Die Zeolithpellets wurden wie bei der ersten Untersuchung in zwei Halbkugeln zerschnitten. Es wurden die äußere Oberfläche und die innere Bruchfläche analysiert. Abbildung 6.9 zeigt die innere Oberfläche des untersuchten Pellets. Hier entspricht wie in Abbildung 6.8 die rauhe Struktur im Hintergrund der normalen Zeolithoberfläche, hier allerdings mit doppelter Auflösung. Auf der inneren Bruchfläche wurden nun rhombische Kristalle beobachtet. Die Analyse dieser Kristalle ergab, daß sie fast ausschließlich aus Schwefel und Natrium bestehen. Eine Analyse der rauhen Struktur im Hintergrund zeigt die übliche Zeolith-Zusammensetzung mit geringem Schwefelanteil. Es liegt die Vermutung nahe, daß aus der Schwefelphase in Abbildung 6.8 entweder durch weitere Schwefelaufnahme oder einfach im Laufe der Zeit diese Schwefelkristalle entstanden sind.

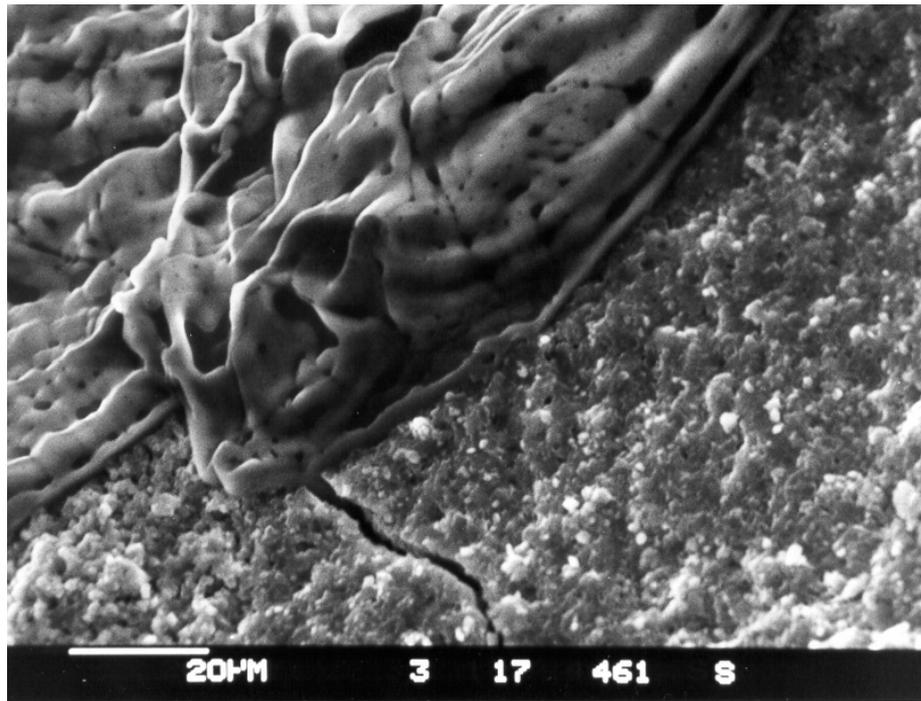


Abbildung 6.8: Innere Oberfläche eines Zeolithpellets nach der ersten Versuchsreihe

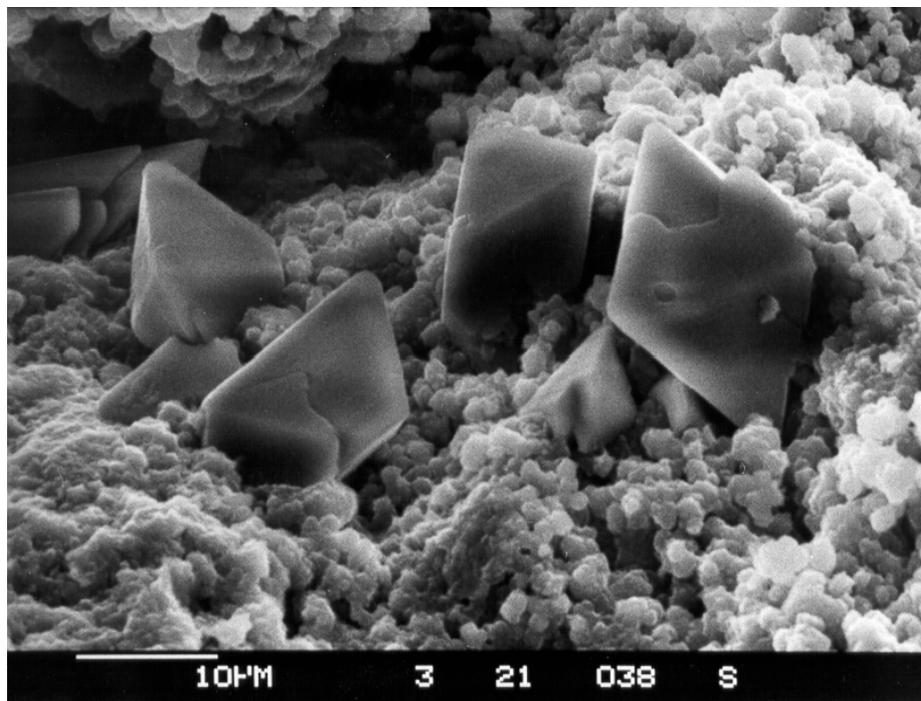
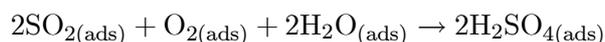


Abbildung 6.9: Innere Oberfläche eines Zeolithpellets nach der zweiten Versuchsreihe

Die Untersuchung von Pellets der Proben Na-A und Na-X II zeigen für beide Proben im wesentlichen dieselben Ergebnisse. Im Gegensatz zu Probe Na-X I werden allerdings erhöhte Schwefelkonzentrationen auf der äußeren Oberfläche und nicht im Inneren des Pellets beobachtet.

Der Luftstrom, in dem die Schadgase enthalten waren, wurde von unten nach oben durch eine Pelletschüttung geblasen. Aus den Probenkolonnen wurden Zeolithpellets der Probe Na-X I jeweils aus dem unteren, dem mittleren und dem oberen Teil der Schüttung entnommen. Damit konnten Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung, die aufgrund der Lage des Pellets in der Schüttung entstanden sind nachgewiesen werden. Pellets aus der Mitte und dem oberen Teil der Schüttung zeigen keinen feststellbaren Schwefelanteil. Bei der zweiten REM-Untersuchung wurden im Gegensatz zur ersten Untersuchung auf der Bruchfläche eines Pellets aus dem mittleren Teil der Schüttung auch Schwefelkristalle detektiert. Das deutet darauf hin, daß der Schwefel nahezu vollständig in den ersten Pelletschichten adsorbiert wird und sich eine "Schwefelfront" innerhalb der Schüttung in Strömungsrichtung bewegt.

Die REM-Untersuchungen haben klar ergeben, daß die Anlagerung von Schwefel für die Zunahme des Trockengewichts verantwortlich ist. Bei der Aufnahme von Schwefeldioxid wird nach Kast [2] aus adsorbiertem SO<sub>2</sub> und Sauerstoff zusammen mit dem adsorbierten Wasser Schwefelsäure nach folgender Reaktionsgleichung gebildet:



Dabei wird zusätzlich zu der aufgenommenen Menge SO<sub>2</sub> noch einmal rund die Hälfte dieser Masse in Form von Sauerstoff und Wasser im Zeolith gebunden. Damit läßt sich die Zunahme des Trockengewichts von rund 12 g bei der Probe Na-X I mit einer durchströmten SO<sub>2</sub>-Masse von rund 8 g erklären.

Die so entstandene Schwefelsäure kann ihrerseits Wasser, ebenfalls unter starker Wärmeabgabe, aufnehmen. Das führt dazu, daß die Zunahme des Trockengewichts nicht direkt eine Abnahme der Beladungskapazität bewirkt. Bei den Proben Na-X I, Na-A und Na-X II bleibt die Beladungskapazität trotz Gewichtszunahme nahezu konstant (siehe Abb. 6.6). In diesen Fällen kann die Menge Wasser, die nicht mehr vom Zeolith adsorbiert werden kann, da Adsorptionsvolumen durch Schwefelsäure versperrt ist, jetzt von der Schwefelsäure aufgenommen werden. Das Verhältnis von Wasseraufnahme durch Zeolith zu Wasseraufnahme durch Schwefelsäure kann sogar, wie bei Probe Mg-X, zu einem leichten Anstieg in der Beladungskapazität führen. Bei den Proben Na-X I und K-A kann die Wasseraufnahme der Schwefelsäure eine Abnahme der Beladungskapazität allerdings nicht aufhalten.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die beobachtete Abnahme der Beladungskapazität bei allen Zeolithen zum einen auf ihre hydrothermale Alterung, auch bei nicht ganz so extremen Bedingungen, und zum anderen auf die irreversible Anlagerung von Schwefel zurückzuführen ist. Eine eindeutige Trennung der beiden Effekte ist nicht möglich. Allerdings ist es ganz allgemein durchaus möglich, chemische Komponenten durch Filter nicht in die Adsorbenschüttung gelangen zu lassen. Die Aufnahme von SO<sub>2</sub> z.B. durch feste Adsorbentien findet in einer Reihe von Entschwefelungsprozessen ihre Anwendung [93]. Dabei kommen allerdings fast ausschließlich Aktivkohlen zum Einsatz. Aktivkohle hat den Vorteil, daß sich der Schwefel wieder desorbieren läßt. Der einzige in diesem Zusammenhang eingesetzte Zeolith ist vom Typ ZSM und hat eine äußerst geringe Affinität zu Wasser.

# Kapitel 7

## Zusammenfassung

Energetische Anwendungen offener Adsorptionssysteme, wie Wärmepumpen, Wärmespeicher und Kältemaschinen, müssen das optimale Adsorbens einsetzen, um gegen konventionelle Systeme bestehen zu können. Die Auswahl des besten Adsorbens bezogen auf die jeweilige Anwendung ist bisher nicht umfassend beschrieben worden. In dieser Arbeit werden physikalisch begründete Methoden zur Beurteilung fester Adsorbentien auf der Basis der Adsorptionsgleichgewichte vorgestellt. Als Adsorbentien wurden in den Experimenten industriell hergestellte Silicagele und Zeolithe untersucht. Es wurde ausschließlich Wasserdampfadsorption an ihnen betrachtet. Dazu wurden die Adsorptionsgleichgewichte vermessen, die Anwendungen an Beispielen z.T. experimentell untersucht und die Anforderungen an das Adsorbens formuliert. Abschließend wurde die Stabilität ausgewählter Adsorbentien unter Anwendungsbedingungen geprüft.

Die Adsorptionsgleichgewichte wurden für zwei Silicagele und drei Zeolithe experimentell ermittelt. Ein Zeolithtyp wird sowohl in einem offenen Trägergassystem, als auch in einem geschlossenen luftfreien System untersucht. Erstmals wurden so gemessene Adsorptionsgleichgewichte verglichen. Die Ergebnisse aus beiden Versuchen stimmen nahezu überein, was den Schluß zuläßt, daß der Einfluß der Trägergases Luft auf die Gleichgewichte vernachlässigbar ist. Damit lassen sich in geschlossenen Systemen gewonnene Daten auf offene Systeme übertragen. Die Ergebnisse wurden in der Form der charakteristischen Kurve nach Dubinin [23] dargestellt. Aus der charakteristischen Kurve wurden die Isosterendiagramme und differentiellen Adsorptionsenthalpien der verschiedenen Adsorbentien berechnet.

Bei energetischen Anwendungen handelt es sich um die Nutzung der Adsorptionseenthalpie bzw. der durch sie hervorgerufenen Änderungen des Luftzustands. In dieser Arbeit werden die Anwendungen Wärmepumpe, Wärmespeicher und Raumklimatisierung vorgestellt. Für jede Anwendung wurden grundlegende Experimente zur Prozeßführung durchgeführt, auf deren Ergebnissen basierend konkrete Systeme ausgelegt werden konnten.

Eine von einem Gasbrenner angetriebene offene Adsorptionswärmepumpe, die ihre Niedertemperaturwärme aus einer Solaranlage bezieht, wird vorgestellt. Experimentell konnte an einer Laboranlage ein Verhältnis von Nutzwärme zu Antriebswärme von 1,48 erreicht werden. Dieses Wärmeverhältnis für ein Gesamtsystem mit einer Heizleistung von 5,5 kW und einer Sorbensmasse von ca. 110 kg zur Beheizung eines Einfamilienhauses wurde in Abhängigkeit der Verfügbarkeit der Niedertemperaturwärme berechnet. Falls die gesamte benötigte Niedertemperaturwärme von der Solaranlage bereit gestellt wird, kann es den Wert von 1,92 erreichen.

Dabei wird die Möglichkeit eines offenen Sorptionssystems die Enthalpie der Umgebungsluft zu nutzen mit berücksichtigt.

Der betrachtete thermochemische Wärmespeicher ist bereits als Pilotanlage in ein Gebäude integriert. Er stellt das bezogen auf die gespeicherte Wärmemenge das größte offene Adsorptionssystem zur Wärmespeicherung und Gebäudeheizung weltweit dar. Der Speicher beinhaltet 7000 kg Zeolith und ist für eine maximale Heizleistung von 95 kW ausgelegt. Experimentell konnte bei einer Desorptionstemperatur aus dem Fernwärmenetz von 130 °C ein Wärmeverhältnis von 0,9 und eine Energiespeicherdichte von 450 MJ/m<sup>3</sup> erreicht werden, was 86 % bzw. 81 % der theoretisch erreichbaren Werte darstellt.

Die Nutzung diese thermochemischen Speichers zur Deckung vorwiegend latenter Kühllasten im Sommer wird als letzte Anwendung untersucht. Für diese Anwendung ist die Entfeuchtung der Luft während der Adsorption entscheidend. Beim Einsatz des oben beschriebenen Zeolithspeichers zur Klimatisierung liegt das erreichbare Wärmeverhältnis zwischen 0,2 und 0,3.

Aufgrund der konkreten Systemauslegungen lassen sich die Anforderungen an das Adsorbens formulieren. Die Kriterien sind der mögliche Temperaturhub zwischen Ein- und Austrittsluft (bzw. im Fall der Klimatisierung auch die Luftentfeuchtung), der zeitliche Verlauf der Austrittstemperatur (d.h. die Durchbruchskurve der Temperatur), das erreichbare Wärmeverhältnis und, im Fall der Wärmespeicherung, die Energiespeicherdichte.

Ergebnis der Arbeit ist die Entwicklung einer einfachen Methode auf der Basis der Adsorptionsgleichgewichte den Temperaturhub und die Verringerung des Wassergehalts der Luft in einem Adsorptionsprozeß vorhersagen zu können. Näherungsweise liegen die Werte der Austrittstemperatur und des Austrittswassergehalts auf einer Geraden im T-x-Diagramm. Die Steigung dieser Geraden ist eine Eigenschaft des Adsorbens. Dies gilt für einen weiten Bereich an Ad- und Desorptionsbedingungen. Bei hohen Eintrittsfeuchten kommt es bei dieser linearen Näherung zu größeren Fehlern. Daher muß für diese Fälle Austrittstemperatur und -feuchtigkeit numerisch berechnet werden. Dafür und für die Berechnung der Temperaturdurchbruchskurve, d.h. den zeitlichen Verlauf der Austrittstemperatur, werden numerische Methoden vorgestellt.

Der Zusammenhang zwischen dem erreichbaren Wärmeverhältnis einer bestimmten Anwendung und den Adsorptionsgleichgewichten wird in der Arbeit geklärt. Die theoretischen Maxima wurden für die jeweiligen Anwendungen bestimmt. Unter Berücksichtigung prinzipieller Verluste, hauptsächlich durch den nicht idealen zeitlichen Verlauf der Austrittstemperatur begründet, wurden Wärmeverhältnisse berechnet. Für die Adsorptionswärmepumpe und den Wärmespeicher konnten experimentell mit Zeolith 94 % und 71 %, mit Silicagel nur 60 % und 51 %, des theoretischen Maximums erreicht werden. Für die Anwendung Adsorptionswärmepumpe und thermochemischer Speicher ist also unter realen Bedingungen Zeolith besser geeignet als Silicagel. Zu dem gleichen Ergebnis kommt der Vergleich der theoretisch berechneten Energiespeicherdichten beider Adsorbentien. Diese Berechnung läßt sich weitgehend analog zur Berechnung der Wärmeverhältnisse durchführen. Die berechnete Energiedichte des Speichers wurde mit dem experimentellen Wert verglichen. Dabei konnten für den eingesetzten Zeolith 81 % des berechneten Wertes erreicht werden.

Abschließend wird in der Arbeit auf die Stabilität fester Adsorbentien eingegangen. Experimentell wurden verschiedene Zeolithproben untersucht. Es wurde die hydrothermale Stabilität, bezüglich des Einflusses von Temperatur und Luftfeuchtigkeit, und die chemische Stabilität, bezüglich erhöhter Schadgaskonzentration (von CO, SO<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub>) in der Luft überprüft. Ver-

änderungen an den Zeolithen wurden mit Röntgenkleinwinkelstreuung und Raster-Elektronen-Mikroskopie untersucht. Dabei wurde nach 400 De- und Adsorptionen bei hohen Temperaturen und hohen Luftfeuchtigkeiten eine zum Teil deutliche Abnahme der maximalen Beladungskapazität festgestellt. Der maximale Temperaturhub blieb annähernd konstant. Bei den Untersuchungen zur chemischen Stabilität wurde eine irreversible Anlagerung von Schwefel in den Zeolithproben gemessen.

Mit den in dieser Arbeit entwickelten Methoden lassen sich Adsorbentien auf der Basis der Adsorptionsgleichgewichte für neue Anwendungen beurteilen. Randbedingungen der konkreten Anwendung wie z.B. Temperaturniveau der zur Verfügung stehenden Wärmequelle oder Nutztemperatur der Gebäudeheizung gehen direkt in die Auswahl des geeigneten Adsorbens ein. Wichtige Kenngrößen der Systeme, wie der Temperaturhub bzw. die Entfeuchtung der Luft, das dynamische Verhalten des Luftzustands, das Wärmeverhältnis und die Energiespeicherdichte können im voraus abgeschätzt werden. In Zukunft kann somit die Auswahl einfach und anwendungsorientiert durchgeführt und gleichzeitig die Entwicklung neuer Adsorbentien für energetische Anwendungen unterstützt werden.

# Anhang

## Versuchsanlage I: Sorptionsgleichgewichte und -dynamik im Trägergassystem

Eine schematische Darstellung der Versuchsanlage I zeigt Abbildung 3.1. In Kapitel 3.1 sind auch die möglichen Variationen der Betriebsbedingungen aufgeführt.

Als physikalische Größen werden Temperaturen, Luftvolumenstrom, Taupunkt der Luft, Druck und die Masse der Adsorbenskolonne gemessen. Die Temperaturen werden mit Pt-100-Widerstandsthermometern und mit NiCr-Ni-Thermoelementen aufgenommen. Pt-100-Meßfühler kommen bei der Bestimmung des Taupunkts (siehe Kapitel 3.1) und bei der Messung der Vergleichsstelle der Thermoelemente zum Einsatz. Alle andere Temperaturen werden mit Thermoelementen gemessen.

Die Volumenstrommessung wird mit zwei Balgengaszählern (für Luft und Stickstoff) durchgeführt. Für die Taupunktmessung wurde ein Taupunktspiegelgerät der Firma MBW eingesetzt. Für die Bestimmung der Massenströme (Luft und Stickstoff) wurden die Drücke vor den Volumenstromzählern mit Absolutdruckaufnehmern der Firma Sensotec aufgenommen. Die Beladungsänderungen des Adsorbens wurden mit einer Präzisionswaage der Firma Mettler bzw. Sartorius gemessen.

Tabelle 1 zeigt Meßbereich und Genauigkeit der verschiedenen Meßwertaufnehmer.

Meßwertaufnehmer	Meßbereich	Genauigkeit
NiCr-Ni-Thermoelemente	-150 °C - 325 °C	± 0,5 K
Pt-100-Widerstandsthermometer	-30 °C - 100 °C	± 0,02 - 0,05 K
Taupunktspiegel	-40 °C - 40 °C	± 0,5 K
Volumenstromzähler	1 m <sup>3</sup> /h - 10 m <sup>3</sup> /h	$\Delta\dot{V}/\dot{V} = 2\%$
Absolutdruckaufnehmer	0 hPa - 1000 hPa	± 1 hPa
Waage (Mettler)	0 g - 1200 g	± 0,05 g
Waage (Sartorius)	0 g - 600 g	± 0,02 g

Tabelle 1: Meßwertaufnehmer der Versuchsanlage I

Weitere Details zur Versuchsanlage und Meßdatenerfassung werden in [36] gegeben.

## Versuchsanlage II: Sorptionsgleichgewichte im luftfreien System

Versuchsanlage II ist in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt. In Kapitel 3.1 werden die Betriebsbedingungen beschrieben.

Als Meßgrößen sind in der evakuierten Anlage nur Temperaturen und die Masse der Adsorbensprobe zu erfassen. Der Wasserdampfpartialdruck wurde aus der Wassertemperatur bestimmt (siehe Kapitel 3.1). Eingesetzte Druckaufnehmer erwiesen sich als zu ungenau. Alle Temperaturen wurden mit Thermoelementen gemessen. Für die Beladungsbestimmung wurde die in Kapitel 3.1 beschriebene elektromagnetisch kompensierte Translationswaage eingesetzt [39].

Tabelle 2 zeigt Meßbereich und Genauigkeit der verschiedenen Meßwertaufnehmer.

Meßwertaufnehmer	Meßbereich	Genauigkeit
NiCr-Ni-Thermoelemente	0 °C - 325 °C	± 0,1 K
Translationswaage	0 g - 30 g	± 0,02 g

Tabelle 2: Meßwertaufnehmer der Versuchsanlage II

Weitere Details zur Versuchsanlage und Meßdatenerfassung werden in [32] gegeben

## Versuchsanlage III: Adsorptionswärmepumpe

Versuchsanlage III entspricht von ihrem prinzipiellen Aufbau Versuchsanlage I. Die Luftfeuchtigkeit wird analog durch Befeuchtung und anschließender Kondensation bis zum gewünschten Taupunkt eingestellt. Damit wird ein Taupunkt von maximal 50 °C mit einer Genauigkeit von ± 0,5 K bereit gestellt. Die Sorptionskolonne mit einer Betthöhe von 53 cm und einem Durchmesser von 30 cm kann ca. 22-25 kg Adsorbens aufnehmen. Die Kolonne kann mit ca. 40 m<sup>3</sup>/h Luft durchströmt werden. Im Vergleich zu Anlage I wurde zusätzlich ein kondensierender Wärmeübertrager an den Luftaustritt der Sorptionskolonne angeschlossen, um die tatsächlich zu nutzende Kondensationswärme während der Desorption zu bestimmen.

Es sind die gleichen physikalischen Größen zu messen wie in Anlage I. Die Temperaturen werden ebenfalls mit Pt-100-Widerstandsthermometern und mit NiCr-Ni-Thermoelementen gemessen. Pt-100-Widerstandsthermometer kommen, wie in Anlage I, bei der Bestimmung des Taupunkts und der Temperatur bei Vor- und Rücklauf des Fluids im kondensierenden Wärmeübertrager zum Einsatz. Alle anderen Temperaturen werden mit Thermoelementen gemessen.

Die Luftvolumenstrommessung wird ebenfalls mit einem Balgengaszähler durchgeführt. Austrittstaupunkt der Luft wird mit einem Taupunktspiegelgerät der Firma General Eastern bestimmt. Drücke (Umgebungsdruck, Luftdruck vor Volumenzähler und Differenzdruck zwischen Volumenzähler und Kolonneneintritt bzw. Kolonneneintritt und -austritt) werden mit je zwei Absolut- und Differenzdruckaufnehmern gemessen. Zur Massenbestimmung wurde eine elektronische Kompensationswaage der Firma Sartorius benutzt.

Tabelle 3 zeigt Meßbereich und Genauigkeit der verschiedenen Meßwertaufnehmer.

Weitere Details zur Versuchsanlage und Meßdatenerfassung werden in [16] gegeben.

Meßwertaufnehmer	Meßbereich	Genauigkeit
NiCr-Ni-Thermoelemente	0 °C - 300 °C	± 0,2 K
Pt-100-Widerstandsthermometer	0 °C - 300 °C	± 0,05 K
Taupunktspiegel	-40 °C - 70 °C	± 0,4 K
Volumenstromzähler	10 m <sup>3</sup> /h - 40 m <sup>3</sup> /h	$\Delta\dot{V}/\dot{V} = 1\%$
Absolutdruckaufnehmer	0 hPa - 1000 hPa	± 1 hPa
Differenzdruckaufnehmer	0 hPa - 100 hPa	± 0,1 hPa
Waage	0 kg - 61 g	± 0,001 kg

Tabelle 3: Meßwertaufnehmer der Versuchsanlage III

## Versuchsanlage IV: Adsorbensstabilität

Die Versuchsanlage IV wurde in Kapitel 6.2.1 bereits beschrieben. Abbildung 6.1 zeigt eine schematische Darstellung der Anlage. In der Anlage kann eine gewünschte Anzahl von De- und Adsorptionen vollautomatisch ohne Unterbrechung gefahren werden. Zur Überprüfung der Sorptionseigenschaften des gealterten Adsorbens müssen die Proben allerdings in Versuchsanlage I untersucht werden.

Versuchsanlage IV läßt folgende physikalische Größen aufnehmen: Temperaturen, Luftfeuchtigkeit, Druck und Luftvolumenstrom. Der Luftdruck wird vor dem Eintritt in die Sorbenskolonnen über ein Differenzmanometer gemessen.

Die Temperaturen werden ebenfalls mit Pt-100-Widerstandsthermometern und mit NiCr-Ni-Thermoelementen gemessen. Pt-100-Widerstandsthermometer kommen, wie in Anlage I, bei der Bestimmung des Taupunkts zum Einsatz. Alle anderen Temperaturen werden mit Thermoelementen gemessen. Die Luftvolumenstrommessung wird ebenfalls mit einem Balgengaszähler durchgeführt. Austrittstaupunkt der Luft kann über jeder einzelnen Sorbensprobe oder über dem Probenhalter im Ganzen mit einem Taupunktspiegelgerät der Firma General Eastern bestimmt werden.

Tabelle 4 zeigt Meßbereich und Genauigkeit der verschiedenen Meßwertaufnehmer.

Meßwertaufnehmer	Meßbereich	Genauigkeit
NiCr-Ni-Thermoelemente	10 °C - 330 °C	± 1,4 K
Pt-100-Widerstandsthermometer	10 °C - 100 °C	± 0,05 K
Taupunktspiegel	-40 °C - 80 °C	± 0,2 K
Volumenstromzähler	1 m <sup>3</sup> /h - 10 m <sup>3</sup> /h	$\Delta\dot{V}/\dot{V} = 2\%$
Differenzdruckaufnehmer	0 hPa - 100 hPa	± 0,1 hPa

Tabelle 4: Meßwertaufnehmer der Versuchsanlage IV

Weitere Details zur Versuchsanlage und Meßdatenerfassung werden in [92] gegeben

# Liste der verwendeten Symbole

$C$	[kg <sub>H<sub>2</sub>O</sub> /kg <sub>Sorb</sub> ]	Wasserbeladung des Adsorbens
$c_p$	[kJ/kg K]	spezifische Wärmekapazität von Gasen bei konst. Druck
$c_{Sorb}$	[kJ/kg K]	spezifische Wärmekapazität des trockenen Adsorbens
$COP$	-	Wärmeverhältnis
$E$	[kJ/kg <sub>H<sub>2</sub>O</sub> ]	charakteristische Adsorptionsenergie
$F$	[kJ]	freie Energie
$F$	[kJ/kg <sub>H<sub>2</sub>O</sub> ]	spezifische freie Energie
$G$	[kJ]	freie Enthalpie
$H$	[kJ]	Enthalpie
$H_{Ads}$	[kJ/kg <sub>H<sub>2</sub>O</sub> ]	spezifische Adsorptionsenthalpie
$H_d$	[kJ/kg <sub>H<sub>2</sub>O</sub> ]	differentielle spezifische Adsorptionsenthalpie
$L$	[kJ/kg <sub>H<sub>2</sub>O</sub> ]	Verdampfungs- / Kondensationswärme
$m$	[kg]	Masse
$n$	-	Ordnung der Verteilung
$P$	[Pa]	Partialdruck der adsorbierten Gaskomponente (Wasserdampfpartialdruck)
$P_s$	[Pa]	Sättigungsdampfdruck (von Wasser)
$Q_{Antrieb}$	[kJ]	Antriebswärme
$Q_{FW}$	[kJ]	Wärme aus dem Fernwärmenetz
$Q_{Heiz}$	[kJ]	Heizwärme
$Q_{Kühl}$	[kJ]	Kühlenergie
$Q_{Ads}$	[kJ/kg <sub>Sorb</sub> ]	spezifische Adsorptionswärme
$Q_{Aufwand}$	[kJ/kg <sub>Sorb</sub> ]	spezifische Antriebswärme
$Q_{Bind}$	[kJ/kg <sub>Sorb</sub> ]	spezifische Bindungsenergie
$Q_{Des}$	[kJ/kg <sub>Sorb</sub> ]	spezifische Desorptionswärme
$Q_{Evap}$	[kJ/kg <sub>Sorb</sub> ]	spezifische Verdampfungswärme für die Luftbefeuchtung
$Q_{Kond}$	[kJ/kg <sub>Sorb</sub> ]	spezifische Kondensationswärme des desorbierten Wasserdampfs
$Q_{Luft}$	[kJ/kg <sub>Sorb</sub> ]	spezifische Erwärmung der Umgebungsluft
$Q_{NutzAds}$	[kJ/kg <sub>Sorb</sub> ]	spezifische Nutzwärme während der Adsorption
$Q_{NutzDes}$	[kJ/kg <sub>Sorb</sub> ]	spezifische Nutzwärme während der Desorption
$Q_{NT}$	[kJ/kg <sub>Sorb</sub> ]	spezifische Niedertemperaturwärme
$Q_{Sens}$	[kJ/kg <sub>Sorb</sub> ]	spezifische sensible Erwärmung des Adsorbens
$Q_{\Delta T}$	[kJ]	Wärme für den Temperaturhub der Luft
$Q_{Verl}$	[kJ/kg <sub>Sorb</sub> ]	spezifische Verlustwärme
$R$	[kJ/kg K]	spezielle Gaskonstante von Wasser

$S$	[kJ/K]	(molare) Entropie
$T$	[°C]	Temperatur
$t$	[s]	Zeit
$V$	[m <sup>3</sup> ]	Volumen
$v$	[m <sup>3</sup> /mol]	molares Volumen
$v_T$	[m/s]	Geschwindigkeit der Temperaturfront
$v_C$	[m/s]	Geschwindigkeit der Konzentrationsfront
$W$	[kJ]	Arbeit
$W$	[cm <sup>3</sup> /g]	Adsorptionsvolumen
$x$	[kg <sub>H<sub>2</sub>O</sub> /kg <sub>Luft</sub> ]	Wassergehalt der Luft

## Griechische Symbole

$\alpha$	[kJ/kg K]	thermischer Ausdehnungskoeffizient
$\alpha'$	[kJ/kg K]	thermischer Ausdehnungskoeffizient der adsorbierten Phase
$\epsilon$	[kJ/kg <sub>H<sub>2</sub>O</sub> ]	Adsorptionspotential
$\zeta$	-	Verhältnis $Q_{Sens}/Q_{Kond}$
$\eta$	-	Verhältnis $Q_{Bind}/Q_{Kond}$
$\mu$	[kJ]	chemisches Potential
$\rho_{Luft}$	[kg/m <sup>3</sup> ]	Dichte der Luft
$\rho_{Q_m}$	[MJ/t]	Energiespeicherdichte auf Masse des Adsorbens bezogen
$\rho_{Q_V}$	[MJ/m <sup>3</sup> ]	Energiespeicherdichte auf Volumen des Adsorbens bezogen
$\rho_{Q_{Sens}}$	[MJ/m <sup>3</sup> ]	Energiespeicherdichte durch sensible Erwärmung des Adsorbens
$\rho_{Sorb}$	[t/m <sup>3</sup> ]	Schüttdichte des Adsorbens
$\varrho$	[kg/m <sup>3</sup> ]	Dichte der adsorbierten Phase

## Indizes

$Ads$	Adsorption	max	Maximalwert
$aus$	Austritt	min	Minimalwert
$Des$	Desorption	$n$	niedrig
eff	effektiv	$KSZ$	Kurzzeitspeicher
$ein$	Eintritt	$LSZ$	Langzeitspeicher
$f$	Endwert	$Sil$	Silicagel
$fl$	flüssig	$Sorb$	Adsorbens
$h$	hoch	$th$	thermisch
$H_2O$	Wasser	$WP$	Wärmepumpe
$i$	Anfangswert	$Zeo$	Zeolith

# Literaturverzeichnis

- [1] P.W. Atkins. *Physikalische Chemie*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 2. Auflage, 1996.
- [2] W. Kast. *Adsorption aus der Gasphase, Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1988.
- [3] M. Suzuki. *Adsorption Engineering*. Chemical Engineering Monographs Elsevier, Amsterdam, Vol.25, 1990.
- [4] C. E. Mortimer. *Chemie-Das Basiswissen der Chemie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 5. Ausgabe, 1987.
- [5] E.A. Levitskij, Yu.I. Aristov, M.M. Tokarev and V.N. Parmon. Chemical Heat Accumulators: A New Approach to Accumulating Low Potential Heat. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 44:219–235, 1996.
- [6] D.W. Breck. *Zeolite Molecular Sieves*. J. Wiley, New York, 1974.
- [7] L. Puppe. Zeolithe - Eigenschaften und praktische Anwendungen. *Chemie in unserer Zeit*, 20(4), 1986.
- [8] D. W. Breck. Advances in Adsorption. *Adsorption and Ion Exchange*, October 1977.
- [9] M. Brunner. Zeolith ZeoBru, Produktinformation, München, 1997.
- [10] R.M. Barrer. *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*. Academic Press, London, 1978.
- [11] H. Siegel, W. Schmitz und R. Schollner. Thermal Analysis of NaMgA Zeolites. *Thermochemica Acta*, 61:329–340, 1983.
- [12] H. Stach. Fa. ZeoSys, persönliche Mitteilung, Berlin, 1998.
- [13] A. Tißler und K.K. Unger. Synthetische Zeolithe und Aluminophosphate. *Nachr. Chem. Techn. Lab.*, 36(6):640, 1988.
- [14] S. Fischer, A. Hauer, M. Schreiner, W. Schölkopf und U. Heinemann. *Thermochemische Speicherung und Wärmetransformation von Fernwärme zum Lastausgleich in einem Fernwärmenetz*. Abschlußbericht BMFT-Forschungsvorhaben Nr. 0329662A, Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V., 1998.
- [15] E. Lävemann. FBS Simulationsprogramm zur Festbett-Adsorption, Turbo Pascal, ZAE Bayern, Abteilung 4, persönliche Mitteilung, München, 1990.

- [16] F. Schloffer. Dynamisches Sorptionsverhalten von Wasserdampf an Zeolith - Anwendung des Systems als Energiespeicher und Wärmepumpe zur Raumheizung. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, Sektion Physik, München, 1993.
- [17] S. Holst. Thermochemische Speicherung mit festen Adsorbentien zur Raumheizung. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, Sektion Physik, München, 1990.
- [18] S. Holst und G. Zavala. *Solarunterstützte Raumheizungsanlagen mit thermochemischem Speichersystem: Simulation von Auslegungsbedingungen*. Abschlußbericht an das Bayerische Staatsministerium für Wirtschaft und Verkehr, Lehrstuhl für Experimentalphysik Prof. Dr. R. Sizmann, Sektion Physik, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2. Juli 1993.
- [19] D.M. Ruthven. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. John Wiley and Sons, New York, 1984.
- [20] M. W. Zemansky and R. H. Dittman. *Heat and Thermodynamics*. International Student Edition, McGraw-Hill International Book Company Japan, Tokyo, 4th printing, 1981.
- [21] J.E. Lennard-Jones. Processes of Adsorption and Diffusion on Solid Surfaces. *Trans. Faraday Soc.*, 28, 1932.
- [22] R.I. Derrah and D.M. Ruthven. *Canadian Journal of Chemistry*, 53, 1975.
- [23] M. M. Dubinin. Porenstruktur von Adsorbentien und Katalysatoren. *Sitzungsberichte der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, 1966.
- [24] B.P. Bering, M.M. Dubinin, V.V. Serpinsky. Theory of Volume Filling for Vapor Adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 21:378–393, 1966.
- [25] M. Polanyi. Adsorption von Gasen (Dämpfen) durch ein festes nichtflüchtiges Adsorbens. *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, 4:55–80, 1916.
- [26] M. M. Dubinin. Adsorption in Micropores. *Journal of Colloid and Interface Science*, 23:487–499, 1967.
- [27] M. M. Dubinin, E.D. Zaverina, L. V. Radushkevich. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 21:1351, 1947.
- [28] F. Stoeckli, A. Lavanchy and D. Hugi-Cleary. Dubinin's Theory: A Versatile Tool in Adsorption Science. In *Proc. of the 6th Fundamentals of Adsorption*, pages 75–80, Giens, France, May 24-28, 1998. F. Meunier, Elsevier, Paris, 1998.
- [29] M. M. Dubinin and V. A. Astakhov. *Description of Adsorption Equilibria of Vapors on Zeolites over Wide Ranges of Temperature and Pressure*, pages 69–85. American Chemical Society, Series 102, 1971.
- [30] M. M. Dubinin. Theory of the Physical Adsorption of Gases and Vapors and Adsorption Properties of Adsorbents of Various Natures and Porous Structures. *Bulletin of the Division of Chemical Sciences*, pages 1072–1078, 1960.
- [31] N. Khelifa. *Das Adsorptionspaar Silicagel-Wasserdampf – Anwendung als solares Klimatisierungssystem*. Dissertation, Fakultät für Physik, Ludwig-Maximilians-Universität München, 1984.

- [32] H. Hessel. Adsorption von Wasserdampf an mikroporösen Adsorbentien. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, Sektion Physik, München, 1988.
- [33] S. J. Gregg and K. S. W. Sing. *Adsorption Surface and Porosity*. Academic Press, London, 1967.
- [34] H. Stach. Fa. ZeoSys, persönliche Mitteilung, Berlin, 1994.
- [35] Y. Toda, M. Hatami, S. Toyoda, Y. Yoshida, H. Honda. *Carbon*, 8:565, 1970.
- [36] A. Hauer. Adsorption von Wasserdampf an Molekularsieb 13X in Trägergassystemen. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, Sektion Physik, München, 1990.
- [37] Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme ISE. Experimentelle Untersuchung einer Probe des Sorptionsmaterials SWS und Abschätzung des Einsatzpotentials. Technischer Bericht, Stiftung für Technologie- und Innovationsförderung Thüringen STIFT, 1998.
- [38] F. Dreisbach, R. Staudt, M. Tomalla, J.U. Keller. Measurement of Adsorption Equilibria of Pure and Mixed Corrosive Gases: The Magnetic Suspension Balance. In *Proceedings of the 5th International Conference on Fundamentals of Adsorption*, pages 259–268. Kluwer Academic Publisher, 1996.
- [39] W. Spirkl, E. Lävemann, H. Ries. An Easy-to-build Balance for Automatic Measurements. *J. Phys. E.: Sci. Instrum.*, 20, 1987.
- [40] H.-M. Henning. *Regenerierung von Adsorbentien mit solar erzeugter Prozeßwärme*. Dissertation, Carl v. Ossietzky Universität Oldenburg, Fachbereich Physik, 1994.
- [41] Fa. BAYER AG. Zeolithe Baylith, Produktinformation, Leverkusen, 1993.
- [42] Fa. Engelhard Process Chemicals. Silicagel Trockenperlen N, Produktinformation, Hannover, 1998.
- [43] E. Schmidt. *Zustandsgrößen von Wasser und Wasserdampf in SI-Einheiten*. Springer-Verlag, Berlin, 1989.
- [44] F. Ziegler. *Sorptionswärmepumpen*. Habilitationsschrift, Forschungsberichte des Deutschen Kälte- und Klimatechnischen Vereins, Nr. 57, Erding, 1997.
- [45] D.A. Reay and D.B.A. MacMichael. *Heat Pumps - Design and Applications*. Pergamon Press, Oxford, 1979.
- [46] J. Fricke und L. Borst. *Energie - Ein Lehrbuch der physikalischen Grundlagen*. R. Oldenbourg Verlag, München, 2. Auflage, 1984.
- [47] B. A. Phillips. Advances in Ammonia-Water Heat Pumps for Residential Use. In *Proc. of the International Sorption Heat Pump Conference*, pages 37–43, Munich, Germany, March 24-26, 1999.
- [48] S.V. Shelton. Residential Space Conditioning with Solid Sorption Technology. In *Proceedings of the Solid Sorption Refrigeration Symposium*. Paris, France, 18.-20. November, 1992.

- [49] F. Meunier. Adsorption Heat Pump Technology: Possibilities and Limits. In *Proc. of the International Sorption Heat Pump Conference*, pages 25–35, Munich, Germany, March 24-26, 1999.
- [50] K. Maier-Laxhuber. *Sorptionswärmepumpen und Sorptionsspeicher mit dem Stoffpaar Zeolith-Wasser*. Dissertation, Technische Universität München, 1983.
- [51] G. Restuccia, V. Recupero, G. Cacciola and M. Rothmeyer. Zeolite Heat Pump for Domestic Heating. *Energy*, 13:333–342, 1988.
- [52] G. Cacciola, G. Restuccia, J.C.M. Muller, J.C. Jamsem and H. van Bekkum. Zeolite Synthesized on Metal for More Efficient Adsorption Machines. In *Proceedings of the Absorption Heat Pump Conference 96*, volume II, pages 609–616, Montreal, Canada, 1996.
- [53] P. Maier-Laxhuber. Fa. ZeoTech, Produktinformation, München, 1997.
- [54] R. Lang, T. Westerfeld, K.F. Knoche. *Entwicklung einer modularen Adsorptionswärmepumpe mit dem Stoffpaar Zeolith-Wasser*. Abschlußbericht BMBF-Forschungsvorhaben Nr. 0326968, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Institut für Thermodynamik, 1996.
- [55] R. Lang, M. Roth, M. Stricker. Development of a Modular Zeolite-Water Heat Pump. In *Proc. of the International Sorption Heat Pump Conference*, pages 611–618, Munich, Germany, March 24-26, 1999.
- [56] R.M. Lazzarin, G.A. Longo, F. Piccininni . Open Cycle Absorption Heat Pump. *Heat Recovery Systems & CHP*, 12(5):391–396, 1992.
- [57] R.M. Lazzarin, A. Gasparella, G.A. Longo. Analysis of an Innovative HVAC Plant Based on an Open Cycle Absorption System. In *Proc. of the International Sorption Heat Pump Conference*, pages 151–156, Munich, Germany, March 24-26, 1999.
- [58] S. Fischer, S. Holst, D. Jung, F. Kössinger und W. Schölkopf. *Aufbau und Erprobung einer Versuchsanlage für die thermochemische Speicherung von Niedertemperaturwärme zur Raumheizung*. Abschlußbericht an die Münchner Gesellschaft für Stadterneuerung MGS, Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V., Juni 1991.
- [59] A. Hauer and W. Dallmayer. Open Gas Fired Adsorption Heat Pump in Conjunction with Solar Collectors. In *Proceedings of the Ab-Sorption Heat Pump Conference 96*, volume II, pages 703–708, Montreal, Canada, 1996.
- [60] A. Hauer, S. Holst, W. Schölkopf, F. Schloffer. Gas Fired Adsorption Heat Pump in Connection with Solar Collectors for Space Heating. In *Proceedings of the ISES Solar World Congress*, volume 4, page 455, Budapest, Hungary, 1993.
- [61] W. Adä. *Energiespeicher - Handbuch Energiesparteknik*. Verlag C. F. Müller, Karlsruhe, 1983.
- [62] R. Sizmann. Speicherung thermischer Energie - Eine Übersicht. Technischer Bericht, BMFT Statusseminar Thermische Energiespeicherung, Stuttgart, 1989.
- [63] M. Selvidge and I. N. Miaoulis. Evaluation of Reversible Hydration Reactions for Use in Thermal Energy Storage. *Solar Energy*, 44(3):173–178, 1990.

- [64] G. Alefeld, P. Maier-Laxhuber, M. Rothmeyer. Thermochemical Heat Storage and Heat Transformation with Zeolites as Adsorbents. In *Proceedings of the IEA Conference on New Energy Conservation Technologies and their Commercialization*, volume 1, pages 796–819. J.P. Millhone & E.H. Willis, Springer Verlag, Berlin, 6.-10. April, 1981.
- [65] W. Mittelbach and H-M. Henning. Seasonal Heat Storage Using Adsorption Processes. In *Proceedings of the IEA Workshop on Advanced Solar Thermal Storage Systems*, Helsinki Finland, September 22-23, 1997.
- [66] D.J. Close and T.L. Pryor. The Behavior of Adsorbent Energy Storage Beds. *Solar Energy*, 18:287–292, 1976.
- [67] D.J. Close and R.V. Dunkle. Use of Adsorbent Beds for Energy Storage in Drying of Heating Systems. *Solar Energy*, 19:233–238, 1977.
- [68] T.L. Pryor and D.J. Close. Measurements of the Behavior of Adsorbent Energy Storage Beds. *Solar Energy*, 20:151–155, 1978.
- [69] R. Gopal, B.R. Hollebone, C.H. Langford and R.A. Shigeishi. The Rates of Solar Energy Storage and Retrieval in a Zeolite Water System. *Solar Energy*, 28:421–424, year = 1982,.
- [70] W. Schölkopf, A. Hauer und S. Fischer. *Wärmespeicherung mit Zeolith für Raumheizung im Verbund mit einem Fernwärmenetz*. VDI Bericht Nr. 1168, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1994.
- [71] S. Fischer, A. Hauer, M. Schreiner, G. Zavala. A Heat Storage System with Zeolite for Space Heating in a School Building. In *Proceedings of the 7th International Conference on Thermal Energy Storage Megastock 97*. Sapporo, Japan, June 1997.
- [72] H. Recknagel, E. Sprenger und E.R. Schramek. *Taschenbuch für Heizung und Klimatechnik*. R. Oldenbourg Verlag, München, 69. Auflage, 1999.
- [73] F. Steimle. Sorptionsgestützte Klimatisierung. In *Dresdner Kolloquium*. Fachinstitut Gebäude-Klima e.V., Bietigheim-Bissingen, 1997.
- [74] F. Steimle und S. Biel. Behagliche Raumluft. *Sonnenenergie*, 1/99:44–46, 1999.
- [75] S.J. Slayzak, A.A. Peseran and C.E. Hancock. Experimental Evaluation of Commercial Desiccant Dehumidifier Wheels. In *Proceedings of the Ab-Sorption Heat Pump Conference 96*, volume II, pages 837–844, Montreal, Canada, 1996.
- [76] N.B. Abdallah, S.L. Kemp, S. Hosatte, M. Stylianou. Development of a Procedure for the Assessment of the Performance of Desiccant-Evaporative Cooling Systems. In *Proc. of the International Sorption Heat Pump Conference*, pages 99–107, Munich, Germany, March 24-26, 1999.
- [77] H-M. Henning, T. Erpenbeck, C. Hindenburg, I.S. Santamaria. The Potential of Solar Energy Use in Desiccant Cooling Cycles. In *Proc. of the International Sorption Heat Pump Conference*, pages 109–115, Munich, Germany, March 24-26, 1999.
- [78] D. B. Knight. House Cooling by the Absorption System. *Refrigerating Engineering*, 49:89–94, 1932.
- [79] W. Keßling. *Luftentfeuchtung und Energiespeicherung mit Salzlösungen in offenen Systemen*. Dissertation, Universität Freiburg, 1997.

- [80] R. Schneewind. Wärmetransformator mit festen Adsorbentien zur Raumklimatisierung. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, Sektion Physik, München, 1988.
- [81] W. Keßling. Analyse der Stoff- und Wärmeströme in einem Adsorptionsspeichersystem. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, Sektion Physik, München, 1990.
- [82] Basmadjian D. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 19:128–144, 1980.
- [83] E. Rupprecht. Exergiegewinnung und Irreversibilitäten bei Adsorptionsprozessen. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, Sektion Physik, München, 1982.
- [84] W. Dengler und H. Blenke. Alterung technischer Adsorbentien. *Verfahrenstechnik*, 8:239–245, 1974.
- [85] W. Dengler. *Untersuchungen über die Kinetik der Adsorption von Wasserdampf an Einzelkörnern technischer Adsorbentien*. Dissertation, Universität Stuttgart, 1971.
- [86] F. Pratsch. *Zur Sorptionskinetik in gasdurchströmten Schüttungen kohlenstoffhaltiger Adsorbentien mit unterschiedlicher Porenstruktur*. Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1977.
- [87] H.P. Böhm. *Advances in Catalysis*, 16:174–274, 1966.
- [88] F. Wolf, H. Fürtig und G. Nemitz. Über die thermische Stabilität von Molekularsieben des Typs A in Gegenwart von Wasserdampf. *Chem. Techn.*, 19. Jg., Heft 2:83–87, Februar, 1967.
- [89] L. I. Piguzova. Thermal Stability of the Structure of Sorbents of the Molecular Sieve Type. *International Chemical Engineering*, 2(2).
- [90] J. Wyart und G. Sabatier. *Zeitschrift für Kristallographie*, 112, 1959.
- [91] O. Glatter and O. Kratky. *Small-angle-X-ray-scattering*. Academic Press, 1982.
- [92] J. Spehr. Energiespeicherung im Adsorptionssystem Zeolith/Wasserdampf - Untersuchungen zur Zyklenstabilität. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, Sektion Physik, München, 1992.
- [93] M. Bülow and A. Micke. Utilization of Zeolites for Processes of Gas Desulphurization. In *Proceedings of the 5th International Conference on Fundamentals of Adsorption*, pages 131–138. Kluwer Academic Publisher, 1996.

# Danksagung

Ich bedanke mich bei allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders danke ich ...

**Herrn Prof. Dr. Felix Ziegler** für die Übernahme der Begutachtung dieser Arbeit und die ausführlichen Diskussionen, die zu einer deutlichen Verbesserung dieser Arbeit beigetragen haben.

**Herrn Prof. Dr. Helmut Stach** für das Vertrauen und die Übernahme der Begutachtung dieser Arbeit.

**Herrn Dipl.-Phys. Wolfgang Schölkopf** für die großzügige Unterstützung in den letzten Jahren und die freundschaftlichen Ratschläge im Verlauf der Arbeit.

**Herrn Dipl.-Ing. Eberhard Lävemann** für die freundschaftliche Unterstützung und die zahlreichen, mit großem Engagement geführten Diskussionen, die diese Arbeit entscheidend geprägt haben.

**Den Kollegen am Bayerischen Zentrum für Angewandte Energieforschung, ZAE Bayern,** für das angenehme Arbeitsklima und den **Herrn Dipl.-Ing. Wolfgang Dallmayer** und **Dipl.-Phys. Peter Kronthaler**, die mir bei praktischen Problemen jeder Art zur Seite standen.

# Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Dissertation in allen Teilen von mir selbstständig angefertigt wurde und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben worden sind.

München den 2.4.2002

Andreas Hauer